



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Transferencia de carga y electrocatálisis en superficies nanoestructuradas

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Santiago Esteban Herrera

Director de Tesis: Ernesto Julio Calvo

Consejera de Estudios: Mabel Beatriz Tudino

Lugar de trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Fecha de defensa de tesis: 9 de Marzo de 2018

Lugar: Buenos Aires

Dedicado a mis compañeros de laboratorio

Agradecimientos

El hecho de que esta tesis haya sido escrita está relacionado con una sucesión de causalidades, muchas de ellas me tocaron de pasada y otras muy directamente. El origen de todo comenzó cuando realizaba mis estudios primarios y a mi vieja se le ocurrió que, dado que me gustaba mezclar porquerías en mi casa, vaya a un taller de química. Lo que más recuerdo de esa época fue cuando conecté los cables a una serie de limones y un reloj digital se encendió marcando las 12:00. Creo que ese hecho sumado a que mi viejo estuvo rodeado de plaquetas y circuitos electrónicos toda su vida me condujeron a dedicarme como electroquímico. Al finalizar la escuela primaria mis viejos, haciendo un esfuerzo increíble, me anotaron en el instituto Don Zeno donde conocí la química de lleno y sobre todo a los químicos como seres humanos. Todas las grandes pasiones de mi vida están directamente relacionadas con mis viejos: La música, la electroquímica, Argentina y la inmensidad del cerebro humano en sociedad. Por todo esto es que esta tesis representa una parte de ellos en mí. Nada de esto hubiera sido posible si mis viejos no hubieran incentivado la curiosidad y el arte ante todas las cosas. Quiero agradecer profundamente también a mis hermanos Loe y Juano que me acompañaron y me acompañarán en cada paso que dé, los amo.

Cuando empecé la facultad, sin saber muy bien por qué, me anoté en ciencias biológicas. En el primer cuatrimestre caí al laboratorio de inorgánica 1 y los docentes eran Adrián Turjanski y Diego Pallarola. Al cabo de varias charlas de pasillo me habían convencido de que si no me cambiaba de carrera lo podría lamentar mucho en el futuro. Así fue que me anoté en Química y Física. Durante el transcurso de la carrera crecí como ser humano junto a Iani a quién le debo mucho de quién soy hoy en día. Con el paso del tiempo me fui acercando cada vez más electroquímica hasta que un día conocí (también por una casualidad) a Néstor Filiel. El también representa una persona muy importante para mí y de quien estaré profundamente agradecido por siempre ya que prácticamente sin conocerme me presentó a Mario Tagliazucchi e hizo que comenzara mi carrera en ciencia en el mejor lugar del mundo; el INQUIMAE. Mario, otro ex Don Zeno, por ese entonces hacía su doctorado en electroquímica bajo la dirección de Ernesto Calvo. Un par de días después ya estábamos reunidos con Ernesto para planificar el trabajo. Recuerdo que ese

día me dijo: Vos estas trabajando en algún lado? yo le dije que sí, que estaba trabajando con mi viejo. El me respondió: Bueno, acá cuando trabaja alguien le pagamos, así que a vos también te vamos a pagar. Un par de semanas después estaba trabajando en el grupo de Ernesto haciendo electroquímica, con mi ídolo de la secundaria Mario y encima me pagaban. Los gestos desinteresados que Ernesto tuvo conmigo desde ese momento en adelante fueron innumerables. Por eso es que todo el inicio de mi historia como persona de ciencia se la debo a el. Junto a el y a su gente aprendí a trabajar en grupo, a planificar experimentos, a interpretar resultados y en definitiva a amar la electroquímica. Gracias Ernesto por tanto.

Desde el año 2009 hasta la fecha pasé 9 años vinculado con el laboratorio de electroquímica molecular. En todo este tiempo viví desde adentro y con orgullo todo tipo de investigaciones que van desde biocatálisis hasta extracción de litio de salmueras nacionales. A lo largo de todos estos años conocí a mucha gente que dejó marcas en mi y sin competir me ayudaron a ser cada día una persona mejor. Es el día de hoy que sigo en contacto con casi todos ellos a pesar de que hayan migrado a otros laboratorios como demanda la ley de la ciencia. Agradezco entonces a Nestor, por ser un incondicional conmigo y con todos, a Chiche, por su filosofía, a Ale y Edgar, por darle vida al labo, a Mario por confiar y ser un ejemplo, a Franco y WJ, por eliminar la ñoñez del labo aunque sea por un par de años, a Cath y María con las que bebimos mil birras y disfrutamos de la vida y el trabajo a la vez, a Tesio que con una sola mirada me decía todo, a Culini por las mil charlas, a Fede W por transmitir su pasión, a Lucila por tener la posta siempre, a Nati por ser una mezcla perfectamente balanceada de locura y seriedad, a Leo con el que aprendí a abrir un poquito más la cabeza, a Leo Cantoni que es ser humano más perfecto de la galaxia, a Waltor en quien encontré todo lo bueno, a Flor en donde encontré un lugar donde se puede hablar profundo y claro, a Doris quien confió en mi y me dio todo sin pedir nada a cambio, a Adelita que es la mejor de todas, a Fede D que con solo un año compartido trabajamos como un súper equipo, a la cebada de Dani P que en un par de meses se puso la camiseta del labo, a Alberto mi cable a tierra todos los días y con quien festejé innumerables copas internacionales (dale River campeón!), a Ale el ángel de la guarda de todo estudiante de doctorado del departamento y a Andre por todo el cariño y la buena onda de siempre.

Al comenzar esta tesis, en 2013, comenzó también mi historia de amor con Rocío Vera. El trabajo de laboratorio no siempre es tan divertido como parece, muchas veces uno se siente perdido, bajoneado y estresado. Ro no solo hizo que todos esos sentimientos desaparezcan al momento de entrar a casa y verla todos los días sino que hizo que me sienta acompañado y amado durante todo el arduo trayecto. Gracias por tanto amor novia loca, nos esperan muchas historias hermosas más.

Resumen

En los últimos años, el mundo ha entrado en un período de crisis energética. Mientras las tecnologías de almacenamiento de energía se encuentran en una meseta luego del desarrollo de las baterías de Litio-Ion, la demanda continúa en constante aumento debido al crecimiento de la electrónica portátil. Teniendo en cuenta la situación energética actual, el universo científico se encuentra volcado a la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías que permitan en un futuro cercano realizar una transición definitiva hacia energías limpias y sustentables. El trabajo de investigación realizado en esta tesis se enfocó en el estudio de aspectos fundamentales vinculados a los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en dispositivos de producción y almacenamiento energético.

La primera parte (capítulo 3) de la tesis se avocó al estudio de aspectos fundamentales de transferencia electrónica entre superficies metálicas y sondas redox: el primer eslabón en las reacciones electroquímicas catalizadas. Se logró determinar tres tipos de mecanismos de transferencia electrónica para tres tipos de configuraciones autoensambladas en dos dimensiones: transferencia por efecto túnel, transferencia gatillada por potencial de compuerta (transistores moleculares) y transferencia ultra rápida mediada por nanopartículas metálicas.

En la segunda parte (capítulos 4 y 5) de la tesis se estudió el proceso de transferencia electrónica involucrado en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) tanto en sistemas acuosos como en sistemas no acuosos. Se diseñó un catalizador heterogéneo para la ORR formado por una molécula de ftalocianina de hierro (II) coordinada axialmente por mercaptopiridina. Se determinó la cinética de transferencia electrónica en la reacción y se hallaron dos mecanismos distintos dependiendo de la naturaleza del solvente (agua y dimetilsulfoxido). Por otro lado, se estudió la transferencia de carga en la reacción para sistemas no acuosos con agregado de iones Li^+ empleando distintas superficies planas. Se analizó el uso de mediadores redox para la oxidación de depósitos de Li_2O_2 insolubles y se estudió el rol del ion superóxido en el mecanismo de reacción de reducción de oxígeno.

Abstract

In recent years, the world has entered in a period of energy crisis. While energy storage technologies lie on a plateau following the development of Lithium-Ion batteries, demand continues to rise due to the growth of portable electronics. Taking into account the current energy situation, the scientific universe is focused on the research and development of new technologies that will enable to make a definitive transition towards clean and sustainable energies in the near future. The research work carried out in this thesis focused on the study of fundamental aspects related to the physicochemical processes that take place in energy production and storage devices.

The first part of the thesis (chapter 3) was devoted to the study of fundamental aspects of electron transfer between metallic surfaces and redox probes: the first link in the catalyzed electrochemical reactions. Three types of electron transfer mechanisms were identified for three types of self-assembled configurations in 2D: tunneling, gate triggered electron transfer (molecular transistors) and ultra-fast electron transfer facilitated by metallic nanoparticles.

In the second part of the thesis (chapters 4 and 5) the Oxygen Reduction Reaction (ORR) was studied in both aqueous and non-aqueous solvent systems. A heterogeneous catalyst was designed for the ORR formed by an iron (II) phthalocyanine molecule axially coordinated by mercaptopyrindine. The electron transfer kinetics in the reaction was determined and two different mechanisms were found depending on the nature of the solvent (water and dimethylsulfoxide). On the other hand, the ORR charge transfer was studied for non-aqueous systems containing Li^+ ions by using different flat surfaces. The use of redox mediators for the oxidation of insoluble Li_2O_2 deposits was analyzed and the role of the superoxide ion in the oxygen reduction reaction mechanism was studied.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	V
1. Motivación y objetivos	1
2. Métodos y técnicas	5
2.1. Técnicas electroquímicas	5
2.1.1. Electroodos y celdas	8
2.1.2. Cronoamperometría y voltametría cíclica	12
2.1.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)	17
2.1.4. Impedancia electroquímica como técnica de medición de constantes de transferencia electrónica	20
2.1.5. Equipamiento	28
2.2. Microscopía de efecto túnel (STM)	28
2.2.1. Principio del efecto túnel	31
2.2.2. Calibración	34
2.2.3. Preparación de puntas de STM	36
2.2.4. Espectroscopía túnel	41
2.2.5. Microscopía túnel <i>in situ</i> electroquímica	47
2.2.6. Espectroscopía túnel electroquímica	49
2.2.7. Equipamiento	50
2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	50
2.3.1. Modo contacto, no contacto y contacto intermitente	52
2.3.2. Cantilevers y calibración	54
2.3.3. Equipamiento	56
2.4. Preparación de superficies de oro	56

3. Mecanismos de transferencia electrónica	63
3.1. Introducción y marco teórico	64
3.1.1. Autoensamblado de tioles en Au	65
3.1.2. Mecanismos de transferencia electrónica	71
3.1.3. Transferencia electrónica mediada por nanopartículas metálicas	73
3.2. Os(II)/Os(III) como sonda redox	77
3.2.1. Síntesis de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$	79
3.2.2. Modificación de alcanotioles con $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ por acoplamiento con carbodiimida	80
3.3. Caracterización de autoensamblados Au/11-MUA/Os	81
3.3.1. Au(111)-11MUA-Os: Microscopía túnel (STM)	83
3.3.2. Au(111)-11MUA-Os: Electroquímica	86
3.3.3. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía Infrarroja (PMIRRAS)	90
3.3.4. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	92
3.3.5. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)	94
3.3.6. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía túnel (STS)	96
3.4. Transferencia electrónica en monocapas autoensambladas	101
3.5. 11-MUA/Os como transistor molecular	108
3.6. Transferencia electrónica medida por nanopartículas	117
3.7. Conclusiones	135
3.8. Materiales	136
4. FePc: Catálisis de reducción de O₂	139
4.1. Introducción	140
4.1.1. Reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su relevancia en la ge- neración de energías limpias	141
4.1.2. Mecanismos de ORR	143
4.1.3. Ftalocianinas metálicas como catalizadores heterogéneos de ORR	146
4.1.4. Variación del potencial de de FePc en función del ligando axial	148
4.1.5. 4-Mercaptopiridina (4MPy): Estado del conocimiento	150
4.2. Autoensamblados de 4MPy en Au(111)	152
4.2.1. Preparación de autoensamblados de 4MPy	152
4.2.2. Adsorción a tiempos largos: quimisorción irreversible	153
4.2.3. Caracterización por XPS y voltametría de desorción reductiva.	157
4.2.4. Adsorción a tiempos cortos: quimisorción reversible	159
4.2.5. Modelado molecular y discusión	165
4.3. Autoensamblados directos de FePc en Au(111)	169
4.4. 4,4'-Ditiodipiridina y diseño del catalizador	174

4.5.	Formación de PySSPy-FePc por reacción en solución	175
4.6.	ORR de autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111)	178
4.6.1.	Formación de autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111) y caracterización	179
4.6.2.	Reacción de reducción de Oxígeno en H ₂ O/KOH	183
4.6.3.	Reacción de reducción de Oxígeno en DMSO/TBAPF ₆	189
4.7.	Discusión	193
4.7.1.	Bloqueo del sitio activo de la Fe(II)Pc por moléculas de DMSO	194
4.8.	Materiales	197
5.	Mecanismos de generación y remoción de peróxido de litio	199
5.1.	Introducción	200
5.1.1.	Importancia del litio en acumuladores de energía	200
5.1.2.	Baterías de <i>Li</i> – O ₂	201
5.2.	Generación de peróxido de litio	203
5.2.1.	ORR en HOPG/DMSO	203
5.2.2.	ORR en Au(111)/DMSO	207
5.2.3.	Dismutación del ion O ₂ ⁻ en presencia de iones Li ⁺	209
5.2.4.	Mecanismos de formación de Li ₂ O ₂	212
5.3.	Remoción de peróxido de litio	215
5.3.1.	Oxidación de Li ₂ O ₂ en HOPG	215
5.3.2.	Oxidación de Li ₂ O ₂ en Au	217
5.3.3.	TTF como mediador redox para la oxidación química-electroquímica de Li ₂ O ₂	219
5.4.	Conclusiones	224
5.5.	Materiales	225
6.	Conclusiones y perspectivas	227

Capítulo 1

Motivación y objetivos

Al momento de planificar el trabajo a desarrollar en esta tesis el mundo comenzó a transitar un largo camino hacia la transición desde energías basadas en combustible fósil hacia energías limpias a partir de recursos renovables. Existen diversos motivos que empujan a la sociedad a esta transición entre los que pueden encontrarse 1) los niveles preocupantes de dióxido de carbono atmosférico y su impacto en el calentamiento global, 2) la escasez del petróleo y el gas natural, 3) nuevas leyes que regulan las emisiones, y 4) motivos económicos.

Durante los últimos años, tanto gran parte de la comunidad científica como distintos departamentos de investigación y desarrollo técnicos de compañías de capital privado se encuentran avocados a resolver diferentes problemas relacionados a esta transición. El primer problema tecnológico a atacar será reemplazar los combustibles fósiles por energías limpias en lo que respecta al transporte: la primer fuente de consumo de derivados del petróleo. Algunos de los desafíos importantes a sobrepasar serán la generación limpia de hidrógeno como combustible, la fijación de dióxido de carbono de la atmósfera, el desarrollo de celdas de combustible con alta eficiencia y potencia, el desarrollo de nuevos catalizadores eficientes y económicos, el desarrollo de nuevas celdas fotovoltaicas y el desarrollo de nuevas baterías que permitan almacenar y entregar grandes cantidades de energía.

En este contexto, y siguiendo la tradición del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), esta tesis doctoral tiene el objetivo principal de aportar nuevas herramientas a la comunidad en lo que respecta a la fisicoquímica fundamental de los procesos involucrados en dispositivos de generación y almacenamiento de energía. A lo largo de este trabajo se pondrá el foco en el estudio de distintos mecanismos de transferencia electrónica en interfaces sólido-líquido nanoestructuradas desde el punto de vista de ciencia básica. Para ello se utilizarán distintas configuraciones autoensambladas electroactivas en dos dimensiones y se emplearán distintas técnicas de caracterización

entre las que se destacan la electroquímica y la microscopía con resolución atómica (STM y AFM). Para ciertos casos en particular, estas técnicas se utilizarán de forma acoplada de manera tal de estudiar la dinámica de las superficies en tiempo real cuando se varía el potencial en un sistema líquido, alcanzando resolución sub-molecular. Uno de los aspectos más importantes a destacar será el diseño racional de cada sistema y su caracterización paso a paso de forma completa.

El trabajo estará dividido en tres capítulos experimentales estudiando tres fenómenos de transferencia electrónica diferentes interrelacionados entre si. Por ello es que los detalles técnicos de cada área estudiada serán introducidos apropiadamente en cada sección experimental. Las conclusiones alcanzadas en cada uno de los capítulos servirá para echar luz sobre distintos interrogantes académicos. Tomando como base central una superficie conductora que funciona como electrodo en un dispositivo de generación (celda de combustible) o almacenamiento de energía (batería recargable), de forma escalonada, se estudiarán distintos mecanismos de transferencia electrónica. En la primera etapa de transferencia se diseñará un sistema conformado por una molécula redox anclada a un electrodo de oro separada por una distancia dada haciendo uso de autoensamblados de tioles de distinto largo de cadena. Se probará la dependencia de la velocidad de transferencia de carga con la distancia y se analizará el efecto del agregado de nanopartículas de oro sobre el film delgado actuando las mismas como un conducto de transferencia facilitada. En este contexto y para un film de gran espesor, la transferencia mediada por nanopartícula genera, en teoría, un incremento en la velocidad de hasta 10.000 veces su valor inicial. Se buscará entonces realizar mediciones cuantitativas que permitan comprender este mecanismo de transferencia, utilizando configuraciones completamente en superficie.

Pasando al siguiente eslabón de la cadena, se estudiarán los distintos mecanismos de transferencia electrónica para un proceso catalítico donde el electrón se traslada desde el catalizador en superficie hasta el analito en la fase líquida. La reacción a estudiar será la reducción de oxígeno, presente tanto en celdas de combustible como en baterías recargables. En el capítulo 4 se estudiará esta reacción cuando es catalizada por moléculas de Ftalocianina de Hierro (II) coordinadas axialmente por piridinas en una configuración bidimensional, tanto en medio acuoso como en medio no acuoso. Para ello se pretende diseñar un catalizador mediante una reacción en dos etapas: reacción en solución seguida por autoensamblado superficial. Este nuevo método permitirá controlar la identidad química del catalizador de forma precisa así como también el cubrimiento superficial. Se estudiará la cinética de la reacción mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco de oro y se analizarán los distintos productos de reacción calculando el número de electrones intercambiados por molécula de oxígeno mediante modelos fisicoquímicos. Además, se analizará el efecto del solvente sobre el mecanismo de reacción y se evaluará la competencia

entre el analito y las moléculas del solvente con el sitio activo del catalizador.

Por último, en el capítulo 5 se utilizarán superficies planas de oro y carbono para estudiar la formación y remoción electroquímica de depósitos sólidos y masivos. Aquí, a diferencia de los casos anteriores, se analizarán los procesos de transferencia electrónica cuando el electrodo se bloquea por reacción en la interfaz. En particular, se estudiará la reacción de reducción de oxígeno en medio no acuoso para soluciones conteniendo iones Li^+ . En este caso, el producto principal de la reacción es el peróxido de litio, un sólido no conductor e insoluble que se acumula en la superficie del electrodo a medida que transcurre la reacción. Mediante AFM se analizará la morfología de los depósitos para distintos potenciales catódicos aplicados. A partir de las observaciones se planteará un mecanismo completo de formación de peróxido de litio con distintas vías de reacción paralelas incluyendo reacciones electrostáticas en superficie y reacciones químicas en solución. Se analizará también el efecto de las condiciones experimentales (identidad de solvente y sobrepotencial aplicado) sobre la dirección de la reacción. Por último, y partiendo de un electrodo bloqueado con peróxido de litio, se discutirá el empleo de mediadores redox para facilitar la oxidación controlada de los depósitos a bajo sobrepotencial evitando la descomposición electroquímica del solvente. Las conclusiones de este capítulo ayudarán a comprender cuáles son los factores principales que afectan a la formación del peróxido de litio y de esta manera poder controlar los productos de la reacción.

Capítulo 2

Métodos y técnicas

2.1. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son aquellas que utilizan las propiedades de óxido reducción de especies químicas junto con propiedades de electrodos para describir procesos de transferencia de carga. La electroquímica en general posee una descripción fisicoquímica muy detallada que combina fenómenos de transporte, termodinámica, cinética química, mecánica cuántica, electrónica, mecánica estadística, etc. Esto hace que cada sistema a estudiar por el investigador posea un modelo detallado y por lo tanto exista una técnica electroquímica específica para su estudio [1]. Una de las grandes ventajas de la electroquímica es que el equipamiento necesario para realizar las mediciones es de muy bajo costo en comparación con otras técnicas como ser la microscopía electrónica y la espectroscopía en general. La electroquímica es la herramienta fundamental para el diseño y desarrollo de dispositivos de generación y almacenamiento energético, sensores electrónicos, biosensores, celdas fotovoltaicas, etc. Las técnicas electroquímicas analíticas pueden ser divididas en dos grandes grupos: las técnicas amperométricas y las potenciométricas. En cada una de ellas, se esquematiza el sistema estudiado mediante un circuito electrónico cerrado por donde circula una corriente eléctrica.

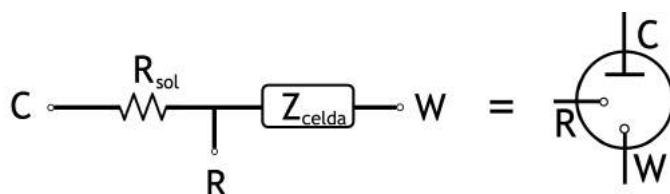


Figura 2.1: Descripción circuital de una celda electroquímica.

En un típico experimento de tres electrodos tendremos un circuito como el de la Figura 2.1. Aquí, W es el electrodo de trabajo donde se realizara la transferencia de carga con las especies electroactivas a estudiar, R será un segundo electrodo llamado electrodo de

referencia que fija el potencial aplicado/medido del electrodo de trabajo, y C el contraelectrodo que cierra el circuito. La corriente circulará entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo mientras que no circulará corriente a través del electrodo de referencia. Los tres electrodos deben estar en contacto con una solución que contenga iones transportadores de carga llamado electrolito soporte. El sistema electroquímico estudiado podrá ser, según el caso, modelado por un circuito equivalente con una impedancia definida como Z_{celda} . La resistencia de la solución R_{sol} estará definida por la conductividad y la concentración del electrolito soporte. Es debido mencionar que se trata de una versión simplificada que excluye la impedancia de los electrodos y que simplifica la resistencia de la solución suponiendo que los electrodos de trabajo y de referencia se encuentran muy próximos. En un esquema más exacto, la resistencia de la solución se divide en dos componentes: la resistencia compensada y la resistencia no compensada.

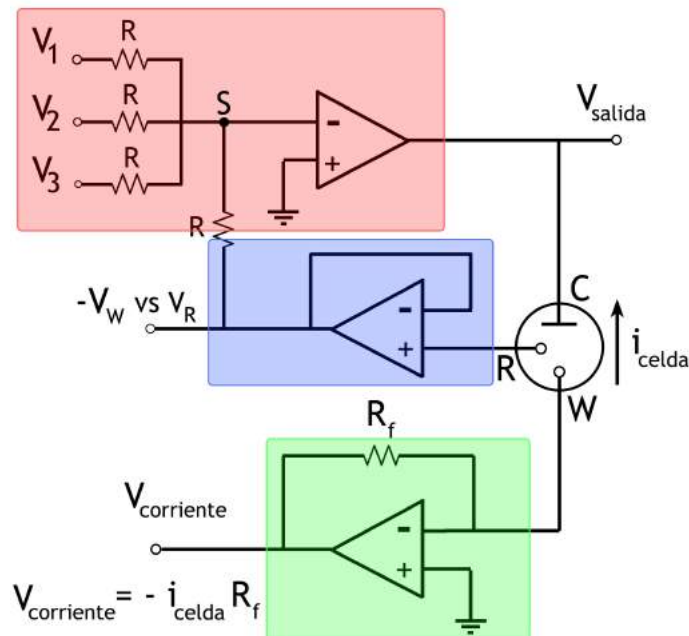


Figura 2.2: Circuito simplificado de un potenciostato. En rojo se esquematiza el controlador de tensión, en azul el seguidor de tensión y en verde el seguidor de corriente.

Las técnicas amperométricas se basan en aplicar una tensión y medir la respuesta en corriente del sistema. El equipo encargado de realizar esta tarea se llama potenciostato y funciona como una fuente de tensión regulable así como también de amperímetro. La figura 2.2 muestra un circuito simplificado de un potenciostato. En este circuito se resaltan tres partes principales. En rojo, se esquematiza el controlador de tensión. Aquí las entradas V_1 , V_2 y V_3 serán tres formas de tensión distintas que confluirán en el punto S sumándose. La Figura 2.3 muestra tres tipos de señales típicas y el producto de la suma de las tres.

El controlador de tensión es comandado por el software y es esencialmente el tipo de señal que se le aplica al sistema. Como se ve en la Figura 2.2, la señal se aplica a la terminal

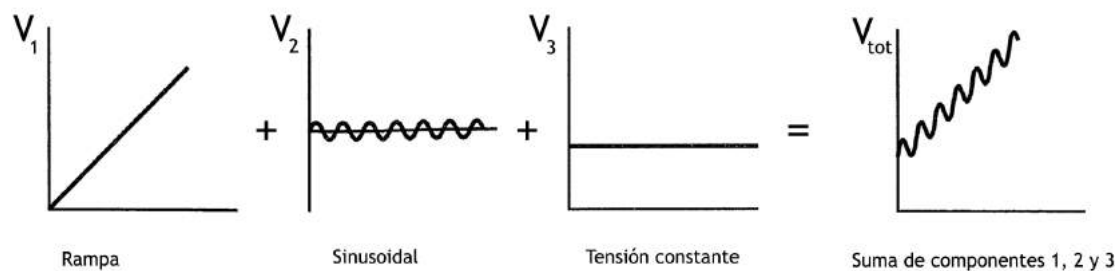


Figura 2.3: Generación de la señal en un potenciostato típico.

C, por lo tanto, el contraelectrodo es el electrodo más importante en el circuito junto con el electrodo de referencia. El segundo recuadro, en azul, indica al seguidor de tensión. Este circuito permite medir el potencial en R a impedancia infinita, es decir, sin extraer corriente. La salida del seguidor de tensión será el potencial del electrodo de trabajo *vs* el potencial del electrodo de referencia (valor constante) cambiado de signo. Por último, la terminal W (electrodo de trabajo) se encuentra conectada a un circuito seguidor de corriente (recuadro verde). Este circuito sencillo tiene como salida a $-i_{celda}R_f$, es decir que la tensión es directamente proporcional a la corriente que circula entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. El factor R_f deberá cambiarse según qué rango de corriente se desee medir debido a que superado cierto umbral, la tensión de salida llegará a un nivel de saturación. El cambio de esta resistencia normalmente está comandado por un relay que no permite que el sistema sature.

Dentro de las técnicas amperométricas se encuentran la cronoamperometría, la voltametría cíclica, la espectroscopía de impedancia, la polarografía y la coulombimetría. Tanto la cronoamperometría como la voltametría cíclica son técnicas muy utilizadas por los electroquímicos. La cronoamperometría consiste en registrar la respuesta electroquímica del sistema en corriente cuando se aplica un salto o cambio de potencial, es decir cuando V_1 y V_2 son cero en la Figura 2.3. La voltametría cíclica en cambio consiste en registrar la corriente cuando la señal de entrada es una rampa de potencial, es decir, cuando V_2 y V_3 con cero. Ambas técnicas serán desarrolladas en la sección 2.1.2.

Las técnicas potenciometricas a diferencia de las amperometricas, consisten en aplicar una corriente mediante una fuente y medir los cambios de potencial en la celda. Estos cambios en el potencial serán el producto de la oxido-reducción de especies químicas en contacto con el electrodo. El equipo encargado de realizar esta tarea se llama galvanostato y esencialmente consiste de una fuente de corriente variable (impedancia muy alta) más un voltímetro. Controlar la corriente a través de una celda electroquímica es más simple que controlar el potencial en un electrodo ya que solo dos elementos de la celda, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, están involucrados en el circuito de control. En los experimentos galvanostaticos, se mide el potencial del electrodo de referencia que

será igual a $-V_W$ vs V_R mediante un seguidor de tensión de la misma manera que en la Figura 2.2. A diferencia del potencióstato, en el galvanostato el electrodo de trabajo y el contraelectrodo están conectados a una fuente de corriente constante diseñada con un amplificador operacional y una resistencia (Figura 2.4) [1]. Como en este caso no es necesario medir la corriente de la celda ni aplicar un potencial al contraelectrodo, una medida galvanostática puede realizarse sin ningún electrodo de referencia simplemente conectando la terminal C y R a un mismo alambre de platino (o carbono) y sumergiéndolo en el electrolito soporte junto con el electrodo de trabajo. El potencial medido será $-V_W$ vs V_R , pero como $V_R = 0$, entonces el potencial medido será directamente $-V_W$.

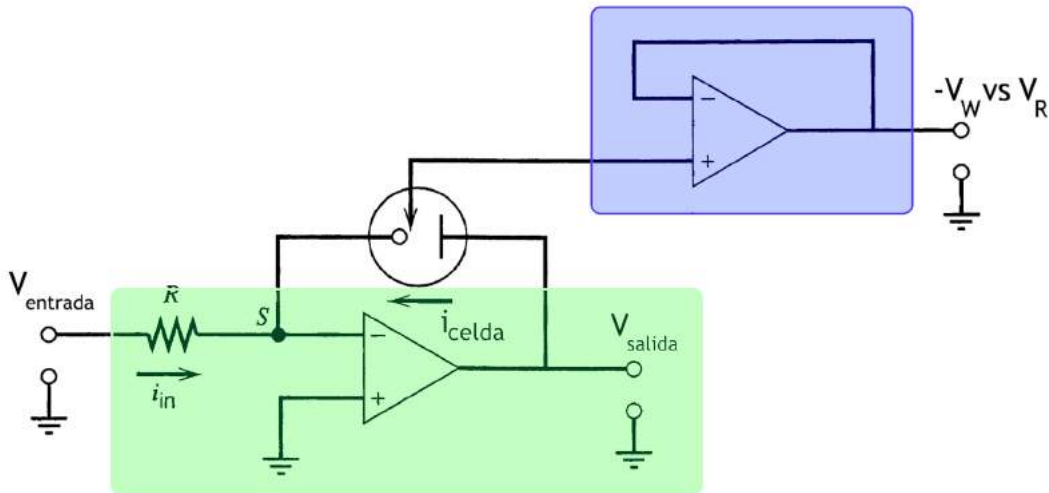


Figura 2.4: Circuito simplificado de un galvanostato. En azul se indica el seguidor de tensión mientras que en verde la fuente de corriente.

En el laboratorio las medidas electroquímicas fueron realizados con un equipo que puede setearse tanto en modo potencióstato como en modo galvanostato. A su vez, el equipo posee un modulo para realizar mediciones de muy baja corriente así como también un modulo de análisis de impedancia y fase $I - V$ para señales de entrada sinusoidales.

2.1.1. Electrodo y celdas

Como fue mencionado, en cada experimento electroquímico se necesita una celda electroquímica y al menos tres electrodos. La celda electroquímica debe contener el electrolito soporte así como también los tres electrodos. Una típica celda electroquímica debe ser de un material inerte que no permita que el electrolito soporte se descomponga ni que las especies electroactivas disueltas reaccionen con las paredes de la celda. Usualmente, se utilizan celdas de vidrio o de teflon y las misma deben estar libres de impurezas en superficie. La forma y tamaño de la celda dependerá del experimento teniendo en cuenta el tipo de electrodo de trabajo así como también el tipo y tamaño de los electrodos de

referencia y contraelectrodo. Para los experimentos en los que debe controlarse la concentración de gases disueltos, será necesario burbujear la solución mediante una cánula y evitar que la interfaz liquido aire esté expuesta a la atmósfera directamente. Para ello se diseñan celdas cerradas o con tapa que permitan la entrada y salida de gases sin que exista contaminación del oxígeno del aire. Por otro lado, el área del electrodo de trabajo expuesta a la solución de electrolito debe estar definida, por lo tanto, el electrodo debe ser diseñado de forma tal de exponer un área conocida. Si el electrodo es simplemente un film metálico de área desconocida, se puede diseñar una celda que contenga al electrodo mediante un o-ring haciendo que solo una parte del film metálico entre en contacto con la solución y de esta manera poder definir el área. La Figura 2.5 muestra distintas celdas empleadas durante el trabajo de esta tesis doctoral.

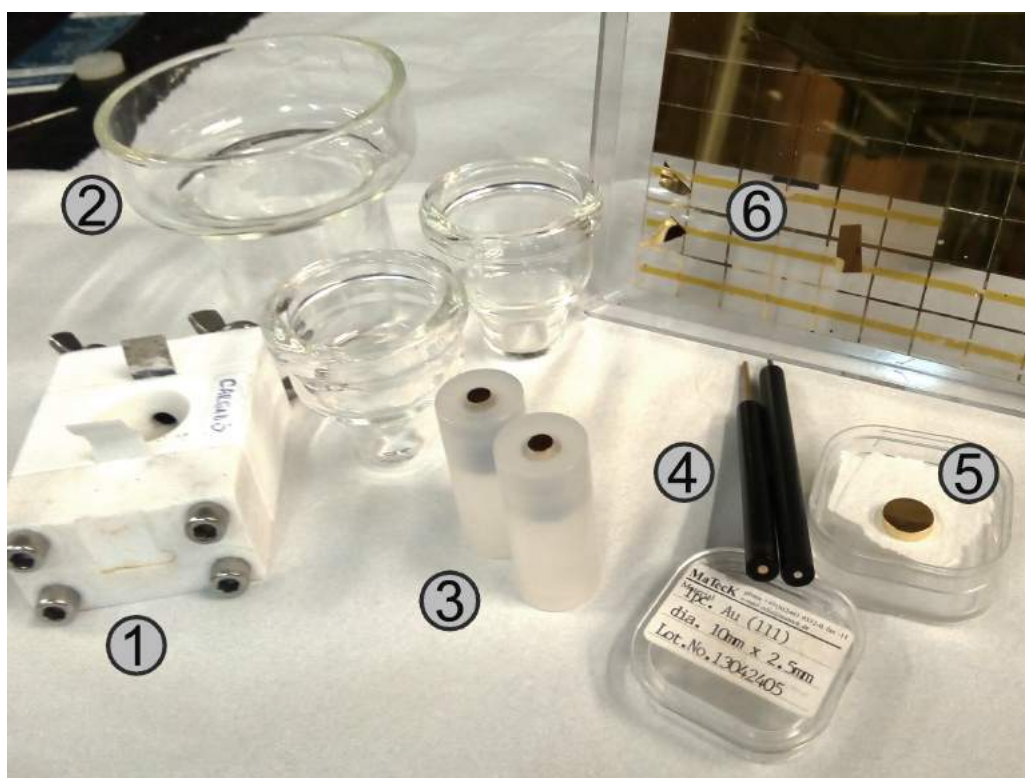


Figura 2.5: Electrodos y celdas electroquímicas. 1) Celda de Teflon; 2) Celdas de vidrio; 3) Electrodo de oro policristalinos de disco rotatorio; 4) Electrodo de oro y platino policristalinos; 5) Monocristal de Au(111); 6) Electrodo de oro evaporados en vidrio.

Las celdas electroquímicas se limpian antes de cada experimento electroquímico. Existen varios métodos para limpiar celdas, uno de ellos consiste en oxidar toda la materia orgánica adherida a las paredes de la celda sumergiendo la misma en una solución concentrada de KMnO_4 en medio ácido durante toda la noche. Luego se limpia con agua y se la sumerge en una solución de H_2O_2 10 % para redissolver todo el MnO_2 formado en las paredes de la celda durante la oxidación con KMnO_4 . Finalmente, la celda se enjuaga con agua Milli-Q y queda lista para realizar los experimentos. Los o-rings también merecen un párrafo a

parte. El material de los o-rings no debe reaccionar con el solvente utilizado dentro de la celda. Si el solvente es agua, se pueden utilizar o-rings de acrílico nitrilo o viton. Si en cambio el solvente ataca a estos materiales, será necesario utilizar o-rings de teflón o de Kalrez (perfluoroelastómero de DuPont) según el caso. Para todos los experimentos realizados con dimetilsulfóxido como solvente, se utilizaron o-rings de Kalrez.

En cuanto a los electrodos, se utilizaron de distintos tipos, tanto de trabajo como de referencia y contraelectrodos. Los electrodos de trabajo fueron elegidos específicamente para cada experimento. En general se emplearon electrodos de oro y de carbono. Para los electrodos utilizados en las microscopías con resolución atómica se dispuso de superficies de oro y carbono planas a nivel atómico, cada uno de estos descritos en las secciones 2.4 y 2.2.2. Los electrodos de trabajo empleados en los experimentos electroquímicos fueron electrodos de oro policristalinos empotrados en un cilindro de Kel-F (policlorotrifluoroetileno) de 1,7 cm de diámetro exponiendo un área de electrodo de $0,196 \text{ cm}^2$. En su terminal contraria a la superficie del electrodo se realizó un contacto con una barra de bronce para realizar las conexiones con el potencióstato/galvanostato. La limpieza de los electrodos policristalinos de oro se detalla en la sección 2.4. El contraelectrodo, como fue mencionado anteriormente, es la terminal del potencióstato/galvanostato por donde circula la corriente eléctrica, y en este electrodo ocurrirán reacciones como generación de hidrógeno u oxígeno (la cinética de las reacciones en el electrodo de trabajo no debe estar limitada por la cinética de las reacciones en el contraelectrodo). En general se utilizaron mallas de platino previamente flameadas con un mechero de gas butano para eliminar cualquier tipo de impureza orgánica en superficie. El contraelectrodo utilizado en la fabricación de puntas para microscopio túnel fue una lámina de acero inoxidable en forma de cilindro hueco.

Los electrodos de referencia deben ser electrodos idealmente no polarizables, es decir, deben mantener su potencial constante e independiente con respecto a los cambios de potencial en los electrodos de trabajo y contraelectrodo. La variación en el potencial de un metal está asociada al cambio en la carga superficial del mismo. En un electrodo idealmente no polarizable (o electrodo no polarizado), no es posible cargar la doble capa de su superficie. En otras palabras, cada vez que se intente inyectar o extraer carga, el electrodo de referencia se reduce o se oxida muy rápidamente de forma tal de balancear los procesos y hacer que el potencial permanezca estable en un valor. El electrodo de referencia utilizado en esta tesis fue el electrodo de Ag/AgCl formado por un alambre de plata recubierto por una fina capa de $\text{AgCl}_{(s)}$ y a su vez embebido en una solución acuosa 3 M en KCl. Todo este sistema se encuentra en un tubo de vidrio de 0,5 cm de diámetro separado del electrolito por una frita de vidrio que permite intercambiar iones (figura 2.6.

El electrodo de Ag/AgCl fue fabricado en el laboratorio. Para ello, se partió de un

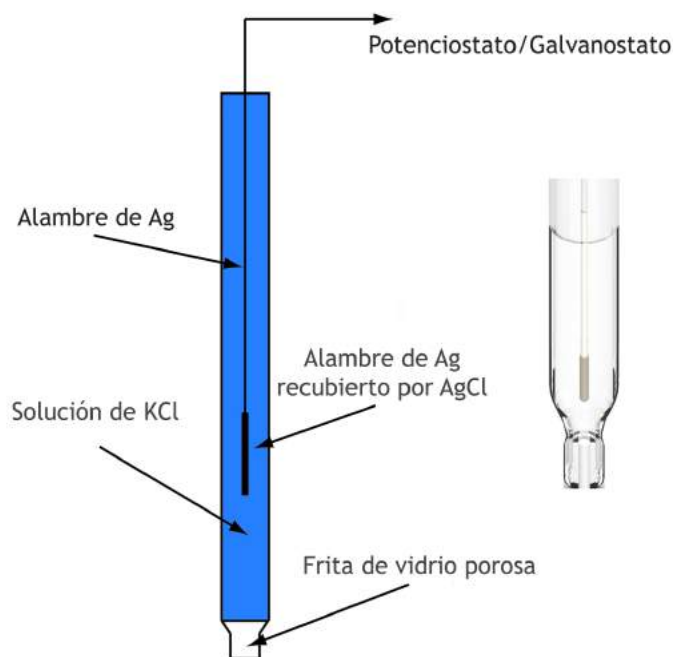


Figura 2.6: Electrodo de referencia de Ag/AgCl.

alambre de Ag de máxima pureza (muy importante), se lo lijó y se lo limpió con una mezcla 1:1 de amoníaco y agua oxigenada 30%. Durante esta etapa, el alambre queda brillante y muy limpio. Luego de enjuagarlo con agua Milli-Q se lo coloca en una celda electroquímica conteniendo HCl 0,1 M y se lo conecta a la terminal *W* de un galvanostato. Las terminales *C* y *R* se conectan entre sí, y a un contraelectrodo cilíndrico de acero inoxidable que se sumerge en la misma solución. El alambre de Ag debe quedar justo en el centro del cilindro de acero inoxidable y debe tenerse cuidado de que no exista conexión entre ellos. Luego, se aplica una corriente de $+50 \mu\text{A}$ al electrodo de trabajo durante aproximadamente 2 horas hasta que se obtenga un recubrimiento uniforme de AgCl sobre todo el electrodo el alambre. Esto se evidencia por una coloración rosada sobre la superficie. Una vez finalizado el proceso, se coloca el alambre recién preparado dentro del tubo de vidrio fritado junto con la solución de KCl 3 M, se cierra con una tapa en el extremo superior y se sumerge en una solución de KCl 3M durante tres días. El electrodo recién preparado posee un potencial estable de $0,210 \text{ V vs NHE}$ (electrodo normal de hidrógeno). En lo que hace al mantenimiento, el electrodo debe permanecer siempre sumergido en una solución de KCl 3M cuando no sea utilizado para evitar que la frita de vidrio se seque por completo. Por otro lado, es necesario chequear periódicamente el potencial del electrodo frente a un electrodo de referencia comercial o de potencial conocido. Si existen variaciones significativas ($> 5 \text{ mV}$) será necesario entonces retirar el alambre de Ag/AgCl, vaciar el tubo de vidrio, lavarlo con abundante agua Milli-Q, rellenarlo nuevamente con KCl 3M fresca y volver a introducir el alambre de Ag/AgCl.

Para el caso de las mediciones electroquímicas en solventes no acuosos conteniendo iones litio, se utilizó como electrodo de referencia un alambre de platino recubierto por una mezcla de $LiMn_2O_4$ y $Li_2Mn_2O_4$ en una solución de $LiPF_6$ en dimetilsulfóxido (DMSO). Esta mezcla de óxidos posee la particularidad de intercambiar iones Li^+ en su estructura de forma reversible funcionando como un electrodo de referencia. El potencial del electrodo fue medido con respecto a un alambre de Li metálico en una solución 0,1 M de $LiPF_6$ en DMSO dentro de una caja seca (2 ppm de H_2O y < de 1 ppm de O_2) y entregó un valor de 3,25 V. La mezcla de óxidos de manganeso y litio se sintetizó de la siguiente forma: En un primer paso, se formó el $LiMn_2O_4$ por reacción de $LiCO_3$ y MnO_2 en relación molar 0,51 : 1 a 350 °C durante 12 hs y luego a 800 °C por 24 hs. Luego se formó el $Li_2Mn_2O_4$ por reacción de $LiMn_2O_4$ y LiI en relación equimolar durante toda la noche a 80 °C en estufa de vacío. Posteriormente se mezclaron los dos óxidos íntimamente en relación equimolar junto con 10% en peso de carbón Vulcan para darle conductividad, 10% de fluoruro de polivinilideno como aglutinante y luego la mezcla fue suspendida en n-metilpirrolidona como solvente. El alambre de platino limpio fue embebido en la mezcla de los óxidos y secado al aire. Este proceso se repitió varias veces hasta obtener un film homogéneo sobre todo el alambre de platino. El alambre con la mezcla de óxidos en superficie se coloca dentro de un tubo de vidrio conteniendo $LiPF_6$ 0,1 M en DMSO cerrado en la punta mediante una frita de vidrio igual que en el caso del electrodo de Ag/AgCl. En los experimentos realizados en la celda del microscopio de fuerza atómica, se utilizó el alambre con la mezcla de óxidos adherida sumergido directamente en la solución, funcionando de esta forma como un pseudo-electrodo de referencia.

2.1.2. Cronoamperometría y voltametría cíclica

Tanto la cronoamperometría como la voltametría cíclica son métodos potencioestáticos en donde se aplica una señal de tensión con el potencioestado y se mide la respuesta del sistema en corriente. La cronoamperometría consiste en aplicar potenciales constantes y saltos de potencial. Normalmente, cuando el sistema está en equilibrio no circula ninguna corriente entre el electrodo W y el electrodo C ; es la situación de circuito abierto. El potencial que mide el equipo cuando el sistema se encuentra en este estado se conoce como potencial de circuito abierto o OCP por sus siglas en inglés (*open circuit potential*). Si partiendo de este estado se varía el potencial de manera brusca a un valor mayor ($V_{noeq} > V_{OCP}$), circulará una corriente desde el electrodo de trabajo hacia el contraelectrodo, o en otras palabras, los electrones circularán desde el contraelectrodo hacia el electrodo de trabajo. Este escenario se traduce (por convención) como una corriente positiva o anódica y el proceso que ocurre en el electrodo de trabajo es una oxidación. Si en cambio el salto de potencial se realiza a potenciales menores al potencial de OCP ($V_{noeq} < V_{OCP}$), se tendrá

una corriente negativa, corriente catódica y el proceso será de reducción sobre el electrodo de trabajo. Estas corrientes generadas luego de la perturbación del sistema se dividen en dos componentes: la componente *faradaica* y la *no faradaica*. Supongamos que el sistema está compuesto por un electrodo de oro limpio y una solución acuosa de electrolito soporte cuyo potencial redox se encuentra muy lejos del potencial de la perturbación. Una vez que se produce el salto de potencial (por ejemplo positivo con respecto a OCP) el único proceso que ocurrirá será la carga de la doble capa del electrodo que puede ser pensada como la carga de un capacitor C_{dc} en un circuito RC a corriente continua. Se dice que la corriente debida a este proceso es 100% corriente no-faradaica (i_{nf}) ya que no existe ningún tipo de reacción redox (ecuación 2.1).

$$i_{nf} = \frac{E_{vsOCP}}{R_{sol}} e^{-\frac{t}{R_{sol}C_{dc}}} \quad (2.1)$$

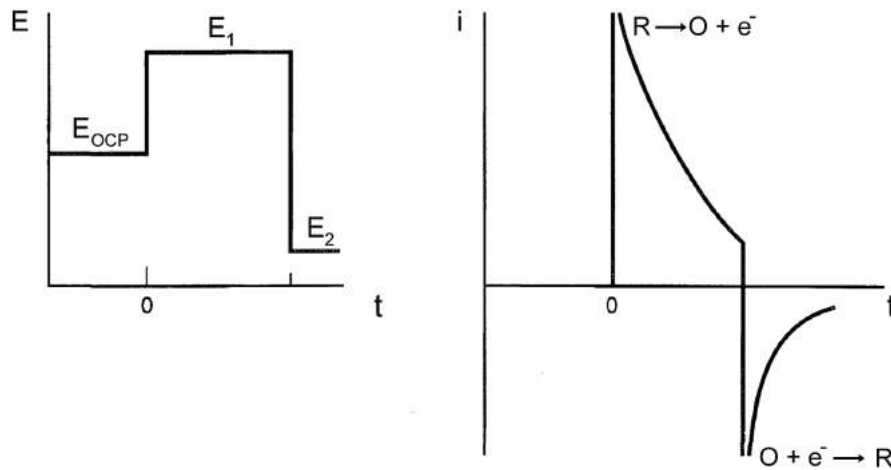


Figura 2.7: Cronoamperometría. A $t < 0$ el sistema se encuentra en equilibrio. A $E = E_1$ ocurre una oxidación y a $E = E_2$ ocurre una reducción.

Si ahora en cambio el salto de potencial es muy alto (por ejemplo 1,5 V), entonces además de registrarse una corriente debida a la carga de la doble capa se tendrá además una corriente debida al proceso de oxidación de agua a oxígeno molecular. En este segundo caso, la corriente faradaica (i_f) será entonces la porción de la corriente debida a este ultimo proceso en donde existe transferencia de electrones neta entre especies en la cercanía del electrodo y el metal. Otro ejemplo de proceso en el que existen ambas componentes es el caso en el que una especie electroactiva se encuentra disuelta en el electrolito con una concentración C_o^* . En este caso la reacción de transferencia electrónica será:



Si el electrodo se simplifica como una superficie plana en forma de disco, resolviendo

las ecuaciones de Fick para el caso particular de una difusión semi-infinita de especies se obtiene entonces la ecuación de Cottrell que vincula la corriente faradaica con la constante difusional D_o de la especie redox en solución:

$$i_f(t) = \frac{nFAD_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.3)$$

Esta ecuación, a diferencia de la ecuación 2.1, es independiente del potencial aplicado. Una típica cronoamperometría en donde se realiza un salto positivo de potencial seguido por un salto negativo se esquematiza en la Figura 2.7. Aquí la corriente total será la suma de la corriente faradaica con la corriente no faradaica (Ec. 2.3 y 2.1 respectivamente).

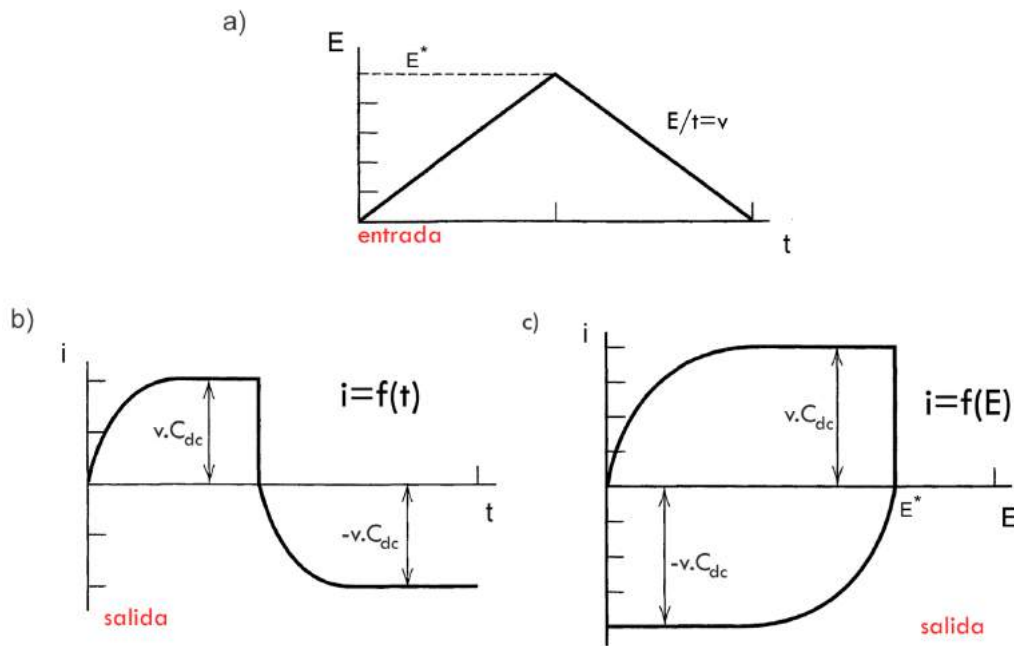


Figura 2.8: Voltametría cíclica para un sistema no faradaico. a) Señal de entrada diente de sierra. b) Corriente de salida en función del tiempo. c) Corriente de salida en función del potencial.

En una voltametría cíclica, la señal de entrada al contraelectrodo es una función diente de sierra, es decir un barrido lineal periódico (V_1 en Figura 2.3). El numero de períodos aplicado será el numero de ciclos de la voltametría cíclica. La pendiente de la función de entrada será constante en módulo e igual a v : la *velocidad de barrido*. De igual forma que en el caso de la cronoamperometría, si inicialmente las especies disueltas no poseen actividad redox en el rango de potenciales aplicados, la corriente que circule por la celda será únicamente corriente no-faradaica y el equivalente circuital de la celda electroquímica será $R_{sol}C_{dc}$. Resolviendo este sistema se obtiene como resultado la ecuación 2.4 que vincula la corriente con los parámetros R_{sol} , C_{dc} y v . Una representación gráfica de la señal de entrada y de la ecuación 2.4 se muestra en la Figura 2.8. Un típico gráfico de voltametría cíclica se expresa como i vs E o como j vs E donde $j = i/A$ la densidad de

corriente.

$$i_{nf} = v C_{dc} (1 - \exp(-\frac{t}{R_{sol}C_{dc}})) \quad (2.4)$$

Si ahora se agrega una especie que pueda reducirse u oxidarse (reacción 2.2) se obtendrá, además de la corriente no-faradaica, una corriente correspondiente al pasaje de electrones entre el metal y las especies en solución (faradaica). Si suponemos que el potencial redox de la molécula es $E^{0'}$ y que solo existe la especie reducida, el gráfico de i vs E presentará un máximo a corrientes positivas y un máximo a corrientes negativas definidos como el pico anódico y el pico catódico respectivamente. La posición de cada pico se señala en el gráfico de la Figura 2.9. El potencial de la cupla redox corresponderá al valor promedio entre $E_{p,an}$ y $E_{p,cat}$.

$$E^{0'} = \frac{E_{p,an} + E_{p,cat}}{2} \quad (2.5)$$

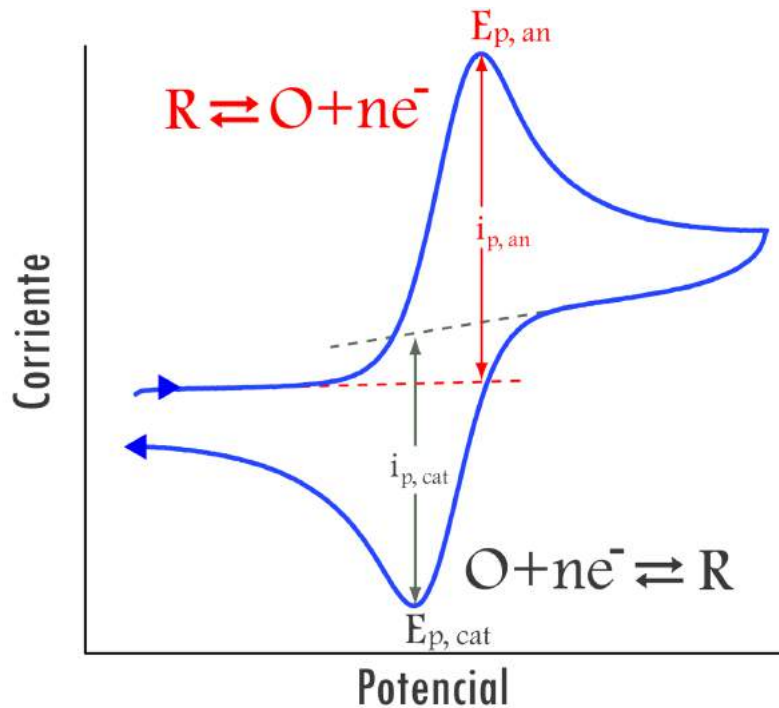


Figura 2.9: Voltagrama representativo para una reacción redox tipo $O + ne^- \rightleftharpoons R$. En el gráfico se señala la posición de los picos anódico y catódico como $i_{p,an}/E_{p,an}$ y $i_{p,cat}/E_{p,cat}$.

Inicialmente, cuando el potencial aplicado está por debajo de $E^{0'}$, la corriente es cercana a cero ya que no existen especies que se reduzcan a ese potencial ($C_O^* = 0$). En esta región la única corriente medida será debido a la carga de la doble capa. A medida que el potencial crece siguiendo la función de la Figura 2.8-a, empieza a subir la corriente indicando que las moléculas de R se están oxidando. Esto ocurre ya que la reacción se hace termodinámicamente espontánea cuando el potencial se encuentra próximo a $E^{0'}$. A

medida que el potencial aplicado sigue creciendo linealmente, las moléculas de R continúan oxidándose hasta que la corriente alcanza el máximo anódico. A partir de este punto, la superficie comienza a saturarse de moléculas oxidadas. Como la difusión de las moléculas no es infinitamente rápida, la concentración local de moléculas de R comienza a decrecer, por lo tanto, la corriente de oxidación también decrece. Cuando la pendiente de la señal de entrada cambia de signo, se observa el mismo comportamiento pero a la inversa. Primero el electrodo se encuentra saturado en moléculas de O y la corriente es pequeña. A medida que el potencial aplicado se acerca a $E^{0'}$ sube la corriente de reducción (se hace más negativa) hasta llegar a un máximo determinado por la difusión de las especies. Cuando el potencial finalmente retorna al punto inicial, la corriente de reducción es muy pequeña ya las cercanías del electrodo se encuentran saturadas con moléculas de R .

De igual forma que en el caso anterior, para un electrodo plano y una difusión lineal semi-infinita es posible resolver las ecuaciones de transporte y obtener expresiones matemáticas para la corriente y el potencial de pico (Ec. 2.6 y 2.7). Es debido mencionar que las expresiones matemáticas son distintas cuando se trata de geometrías de electrodo diferentes tales como electrodos esféricos o ultramicroelectrodos. Por otro lado, todas las ecuaciones informadas en esta sección suponen una cinética de intercambio de electrones infinitamente rápida, es decir que en todo momento las concentraciones se ajustan a las concentraciones nernstianas y no se consideran limitaciones por cinética. En el caso de que la cupla redox posea una cinética muy lenta, la posición de los picos así como la corriente se verán afectados.

$$i_p = 0,4463 nFAC^* \left(\frac{nFDv}{RT} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$E_{p,an} - E_{p,cat} = \frac{60 mV}{n} \quad \text{a } 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2.7)$$

Analizando la ecuacion 2.6 se ve que la corriente de pico aumenta linealmente con $v^{1/2}$ y que el factor incremental crece tanto con la constante de difusión como con la concentración. Esto quiere decir que conociendo la concentración y graficando i_p vs $v^{1/2}$ para distintas velocidades de barrido puede obtenerse el coeficiente de difusión a partir de la pendiente. Aquí es necesario tener especial cuidado ya que para altas velocidades de barrido, los efectos cinéticos comienzan a pesar y las ecuaciones dejan de tener validez.

La separación de picos (Ec. 2.7) a diferencia con la ecuación anterior no depende ni de la velocidad de barrido, ni de la concentración, ni del coeficiente de difusión, sino que es un valor constante. Midiendo la separación de picos a baja velocidad de barrido es posible determinar entonces si el proceso es reversible o no.

2.1.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Las técnicas electroquímicas en las cuáles el electrodo de trabajo se mueve con respecto a la solución se denominan técnicas hidrodinámicas. Aquí, al plantear las ecuaciones para hallar a la dependencia de la corriente con el potencial (métodos potencioestáticos), deben ser considerados los efectos convectivos producidos por el movimiento de las especies en solución producto del movimiento del electrodo. El electrodo de disco rotatorio, o *RDE*, es un electrodo con simetría cilíndrica conectado a un rotor por el cuál puede controlarse la velocidad de rotación de manera precisa. El sistema estará compuesto entonces por una celda electroquímica de tres electrodos en la cuál el electrodo de trabajo rota sobre su eje con una velocidad angular ω ($\omega = 2\pi f$) como indica la Figura 2.10. Al encender el rotor, el movimiento del electrodo genera que la solución comience a moverse. Luego de un tiempo dado, el sistema llega a un equilibrio hidrodinámico donde se establece un perfil vectorial de velocidades en el seno del líquido. El perfil de velocidades puede obtenerse matemáticamente combinando las ecuaciones de convección y difusión con las ecuaciones de la hidrodinámica de fluidos no compresibles (Figura 2.10-c).

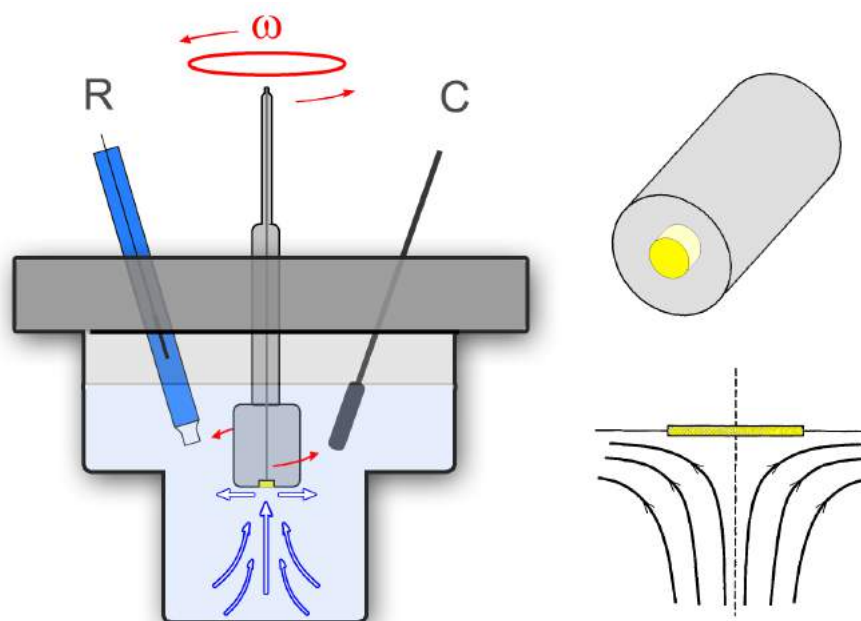


Figura 2.10: Electrodo de disco rotatorio. Perfil de velocidades del fluido.

Si ahora consideramos un sistema electroquímico tal que $O + ne^- \rightleftharpoons R$ y en el que la concentración de la especie oxidada en solución es nula, cuando el sistema alcance el equilibrio hidrodinámico habrá un flujo constante de moléculas R en dirección al electrodo de trabajo. Si en estas condiciones se realiza un barrido lineal potencioestático desde un valor E_i hasta un valor E_f , a diferencia del gráfico de la Figura 2.9, la corriente no pasará por un máximo sino que alcanzará una corriente anódica límite constante. Esto se debe

a que, a diferencia con el análogo sin rotar, a medida que se generan especies oxidadas, estas son expulsadas al seno de la solución y son reemplazadas por moléculas R según el perfil de velocidades de la Figura 2.10. Para el caso particular de un electrodo plano y velocidades de barrido pequeñas (algunos mV) es posible resolver el sistema obteniéndose una expresión matemática que vincula la corriente límite con $\omega^{1/2}$ (Figura 2.11). Esta relación se conoce como la ecuación de Levich y muestra que esta corriente se alcanza en el límite en el que el proceso se encuentra controlado por transferencia de masa (Ec. 2.8). En esta ecuación, ν es la viscosidad cinemática de la solución.

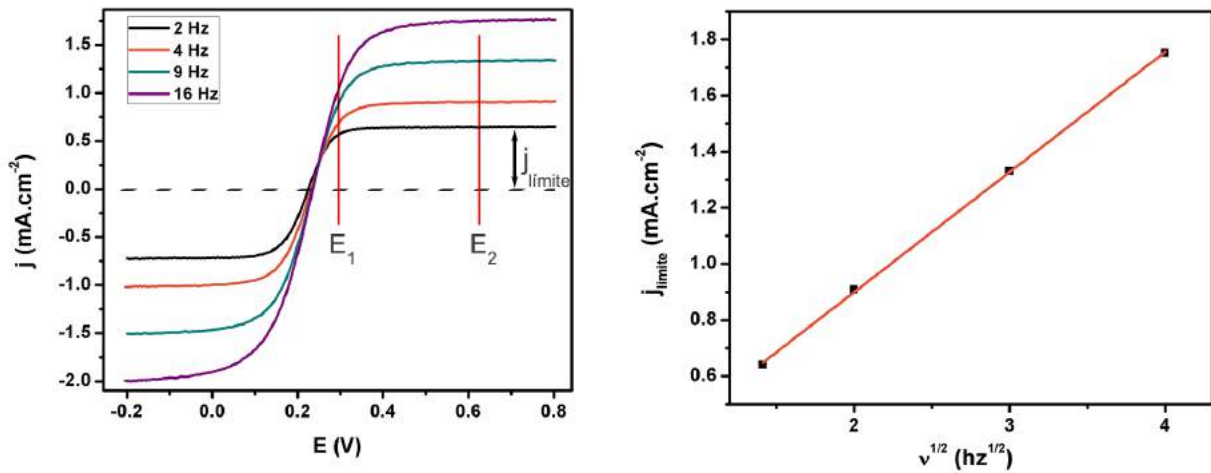


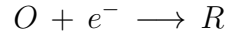
Figura 2.11: *Izquierda:* Electroquímica de una mezcla de Ferricianuro de Potasio 0,05 M / Ferrocianuro de Potasio 0,05 M en KNO_3 0,1 M empleando un electrodo de disco de oro rotatorio a distinta velocidad de rotación. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} . *Derecha:* Gráfico de Levich - densidad de corriente límite (j_{lim}) vs $v^{1/2}$. Se indican además dos potenciales E_1 y E_2 para zonas con control cinético y control difusional respectivamente.

$$i_{\text{limite}} = 0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^* \quad (2.8)$$

Esta expresión es muy utilizada en electroquímica para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno. Dependiendo del catalizador empleado para esta reacción heterogénea, el producto será H_2O o H_2O_2 . Realizando barridos potencioestáticos a diferente velocidad de rotación y conociendo la solubilidad del oxígeno, la viscosidad y el coeficiente de difusión, es posible obtener el número de electrones intercambiados n y de esta forma plantear el mecanismo de la reacción.

Como se observa en la Figura 2.11 cuando el potencial es alto el proceso se encuentra gobernado enteramente por transferencia de masa, por ende, la corriente límite correspondería a una corriente que podemos llamarla i_m de transferencia de masa y responde a la ecuación de Levich. En la zona de potenciales pequeños (relativo a $E^{0'}$) se ve un

incremento lineal en la corriente. En esta región, el proceso se encuentra controlado por cinética y entonces la corriente la llamaremos i_K . Esta corriente se puede pensar como la resultante de un proceso en el cuál no existen limitaciones de transporte de masa, es decir, la concentración de las especies se mantiene constante e igual a la concentración en el seno de la solución. Si consideramos el caso particular de una reacción totalmente irreversible, es decir:



la expresión de i_K se relaciona con el potencial aplicado según:

$$i_K = F A k_f C^* \quad (2.9)$$

donde

$$k_f = k^0 \exp(-\alpha f(E - E^{0'})) \quad (2.10)$$

con k_f la constante cinética de la reacción de reducción de O , k^0 la constante de transferencia electrónica, α el coeficiente de transferencia y $f = F/RT$. En esta ecuación, la irreversibilidad del proceso se expresa matemáticamente haciendo $k_f \gg k_b$, con k_b la constante cinética para la reacción de vuelta, es decir de R a O . Si ahora planteamos un problema general sin suponer ningún límite ni cinético ni de transferencia de masa, la corriente sigue la ecuación de *Koutecký-Levich* (Ec. 2.12).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_m} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^*}$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + B_L \omega^{-1/2} \quad (2.12)$$

En esta ecuación, a cada potencial, el valor de i_K será constante (según la Ec. 2.9), por lo tanto el gráfico de i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ será una recta con una pendiente igual a B_L (el factor de Levich) y una ordenada al origen igual a i_K^{-1} . De la pendiente de este gráfico puede calcularse el número de electrones intercambiados mientras que de la ordenada al origen puede obtenerse la constante de transferencia electrónica de la reacción. Según si la cinética es rápida o lenta, la transición entre el límite cinético y el límite difusional tendrá menor o mayor costo energético respectivamente. Esta ecuación, a diferencia que la ecuación de Levich, se cumple en todo el intervalo de potenciales tanto para las zonas donde existe control cinético como para las zonas en las que hay control difusional. Si el potencial aplicado es muy alto, k_f será muy alta entonces i_K será muy alta también. En

esta situación, la ordenada al origen en el gráfico de i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ será muy cercana a cero y la ecuación de Koutecký-Levich tenderá al límite de Levich (Figura 2.12).

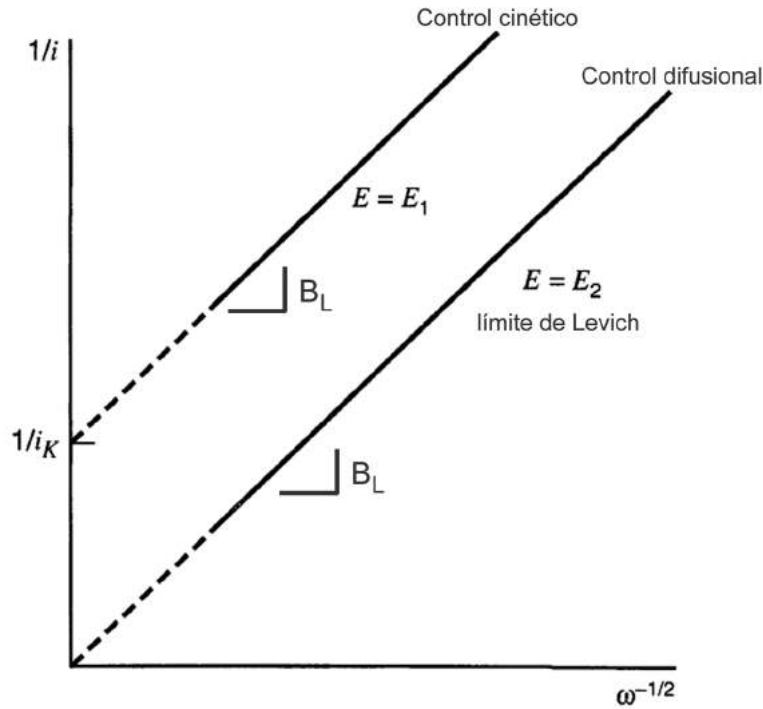
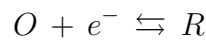


Figura 2.12: Gráfico de Koutecký-Levich. A potenciales altos la corriente sigue la ecuación de Levich (control difusional).

Si ahora la reacción no es totalmente irreversible (proceso cuasi-reversible), la reacción será del tipo



donde la constante de vuelta ya no es despreciable, es decir $k_f \gg k_b$ no se cumple. En este otro caso, las expresiones tanto de i_K como de i_m comienzan a depender de la concentración de las especies O y R en las cercanías del electrodo. Esto hace que cuando el sobrepotencial no es tan alto, las pendientes de las rectas de Koutecký-Levich dejan de ser independientes del potencial. Como resultado, se tienen rectas que no son paralelas.

2.1.4. Impedancia electroquímica como técnica de medición de constantes de transferencia electrónica

En la introducción de la sección 2.1 se hizo referencia a que un sistema electroquímico se puede representar electrónicamente mediante un circuito equivalente con una impedancia total Z_{celda} (Figura 2.1). En una descripción más detallada, este circuito estará compuesto por capacitores, resistencias y elementos de fase constante. Cada uno de estos elementos

circuitales representará un proceso electroquímico determinado ya sea en la interfaz del electrodo como en fase solución. En esta sección se desarrollarán las ecuaciones correspondientes al caso particular de una monocapa electroactiva depositada sobre el electrodo de trabajo.

Si nos limitamos al caso de una capa electroactiva, no existirán fenómenos de transferencia de masa pues las especies con actividad redox no pueden difundir al seno de la solución ya que se hallan ancladas a la superficie del electrodo. Este sistema electroquímico se representa electrónicamente mediante el circuito equivalente de *Randles* en donde C_{dc} es la capacidad de la doble capa del electrodo de trabajo, R_{TC} es la resistencia de transferencia de carga asociada al proceso electroquímico de las especies adsorbidas y C_{AD} es la capacidad redox debida a que al inyectar o sacar carga en la monocapa electroactiva se carga o se descarga el capacitor equivalente. Este circuito se esquematiza en la Figura 2.13.

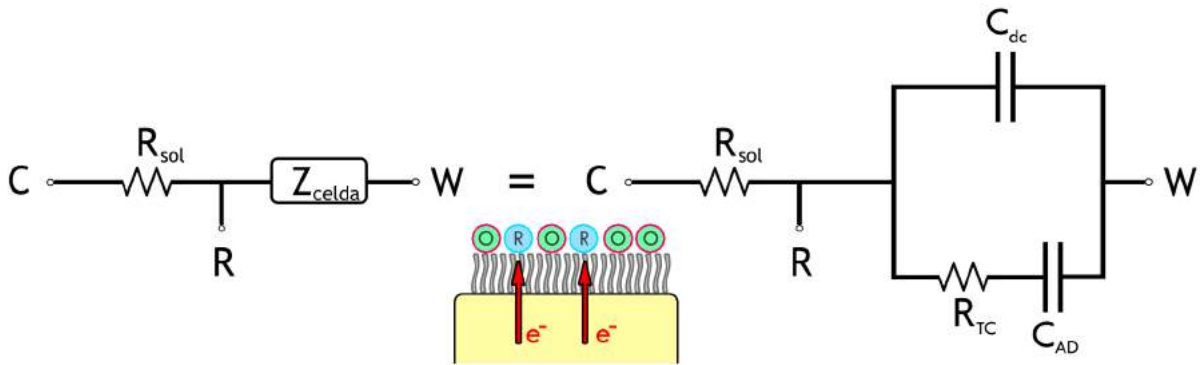


Figura 2.13: Circuito equivalente de Randles para monocapas electroactivas.

Aquí, la capacidad de la doble capa es igual a

$$C_{dc} = \frac{\epsilon A}{d}$$

con ϵ la constante dieléctrica del medio, A el área del electrodo y d el espesor de la doble capa eléctrica. La capacidad redox es igual a

$$C_{AD} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT}$$

con Γ el cubrimiento superficial de moléculas redox. Por último, la resistencia de transferencia de carga puede escribirse como

$$R_{TC} = \frac{2RT}{F^2 A \Gamma k_{TC}}$$

donde k_{TC} es la constante de transferencia de carga. Reordenando las expresiones,

$$R_{TC} = \frac{1}{2 C_{AD} k_{TC}} \quad (2.13)$$

De esta manera, cada componente del circuito se vincula con cada uno de los parámetros relevantes del sistema. Si ahora en vez de aplicar una señal continua en la entrada se aplica una tensión alterna con una frecuencia ω , el circuito responderá de forma diferente para cada valor de ω , es decir $Z_{celda} = Z_{celda}(\omega)$. Para un típico circuito en alterna se tiene que:

$$E_{entrada} = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

$$Z = \frac{E}{I} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{Z}_\omega = Z_{Re} + j Z_{Im} \quad (2.16)$$

$$|Z|^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \quad (2.17)$$

$$Z_R = R \quad (2.18)$$

$$Z_C = -\frac{j}{\omega C} \quad (2.19)$$

En la Figura 2.14 se indica la dependencia del módulo de la impedancia con la frecuencia para distintos circuitos sencillos. En un circuito RC en serie, $Z = Z_C + Z_R$. Si la frecuencia es muy alta, la impedancia del capacitor será prácticamente cero y este funcionará como un cortocircuito. Aquí entonces el módulo de la impedancia total será igual a R , la corriente y la tensión estarán en fase y no habrá componente imaginaria en la impedancia. Si ahora la frecuencia se hace muy baja (cercana a cero), entonces la impedancia del capacitor será muy alta y no circulará corriente.

En un circuito RC en paralelo, se tendrá que $Z^{-1} = Z_C^{-1} + Z_R^{-1}$. Reordenando las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.17, se obtiene la siguiente expresión:

$$Z = \frac{R}{(\omega C)^2 (R^2 + (\omega C)^{-2})} - j \frac{R^2}{\omega C (R^2 + (\omega C)^{-2})}$$

$$|Z|^2 = \left(\frac{R}{(\omega C)^2 (R^2 + (\omega C)^{-2})} \right)^2 + \left(\frac{R^2}{\omega C (R^2 + (\omega C)^{-2})} \right)^2 \quad (2.20)$$

Según la ecuación 2.20, si la frecuencia tiende a cero, la impedancia real se hace igual a R y la impedancia imaginaria tiende a $R^2 \omega C$, con lo cuál el módulo de la impedancia se hace igual a R . En esta situación el capacitor se carga y actúa como un cable cortado

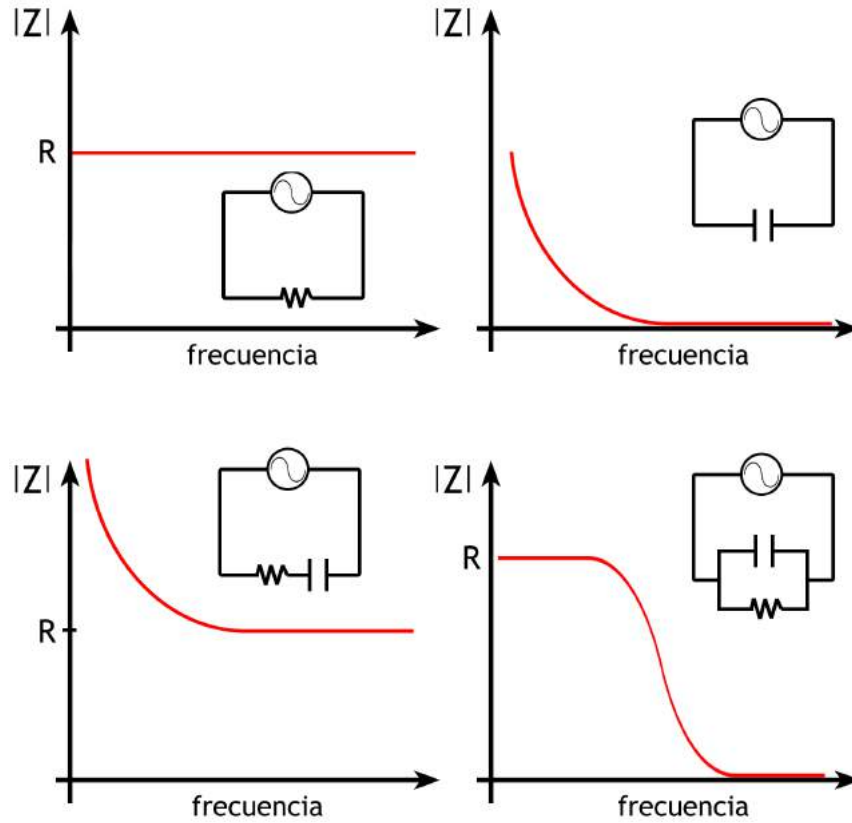


Figura 2.14: Gráficos $|Z|$ vs ω para una resistencia, un capacitor, RC serie y RC paralelo.

entonces la corriente circula a través de la resistencia. Si ahora en cambio la frecuencia es muy alta, entonces la impedancia real tenderá a cero y la imaginaria también, por lo tanto el módulo de la impedancia será cercano a cero. En este nuevo caso, la corriente circulará a través del capacitor puenteando la resistencia.

Si ahora en vez de calcular la impedancia de un circuito típico intentamos calcular la impedancia de un sistema electroquímico conformado por una monocapa electroactiva adherida al electrodo debemos considerar al circuito de Randles (Figura 2.13). Para calcular la impedancia total será necesario separar cada elemento en serie y en paralelo:

$$Z = Z_{R_{sol}} + (Z_{C_{dc}}^{-1} + (Z_{R_{TC}} + Z_{C_{AD}})^{-1})^{-1}$$

Aquí, se usó que para un paralelo con Z_1 y Z_2 , $Z_{\parallel}^{-1} = Z_1^{-1} + Z_2^{-1}$ y que la impedancia de dos impedancias en serie es igual a la suma. Utilizando las expresiones 2.19 y 2.18 y llamando $X_{C_i} = \frac{1}{\omega C_i}$ se tiene que:

$$Z = R_{sol} + (jX_{C_{dc}}^{-1} + (R_{TC} - jX_{C_{AD}})^{-1})^{-1}$$

$$Z = R_{sol} + \frac{X_{C_{dc}}(R_{TC} - jX_{C_{AD}})}{jR_{TC} + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})} \quad (2.21)$$

Si ahora el experimento se realiza utilizando una concentración de electrolito soporte muy elevada y a su vez se coloca el electrodo de referencia muy próximo al electrodo de trabajo, entonces, la resistencia de la solución será muy cercana a cero y podrá ser despreciada en la ecuación 2.21. Una concentración 1 M o mayor en el electrolito soporte hará que este desprecio sea válido. Con esto,

$$Z = \frac{X_{C_{dc}}(R_{TC} - jX_{C_{AD}})}{jR_{TC} + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})} \quad (2.22)$$

Ahora, analizando esta expresión, podremos ver que si la resistencia de transferencia de carga se hace infinita, la impedancia se hace igual a $-jX_{C_{dc}}$. Esto quiere decir que si por algún motivo no hay transferencia electrónica entre el electrodo y las moléculas redox, el sistema se comportará como un capacitor. En un experimento electroquímico la señal alterna de entrada estará montada sobre un voltaje constante. Dependiendo de cuál sea ese valor podrá haber o no transferencia electrónica. Si el potencial aplicado se encuentra lejos de $E^{0'}$, no habrá transferencia electrónica ya que termodinámicamente el sistema será no espontáneo frente a la reacción redox. En este caso ($E \neq E^{0'}$), la resistencia de transferencia de carga será infinita pues existe una dependencia entre la constante de transferencia electrónica y el potencial aplicado (Figura 2.15).

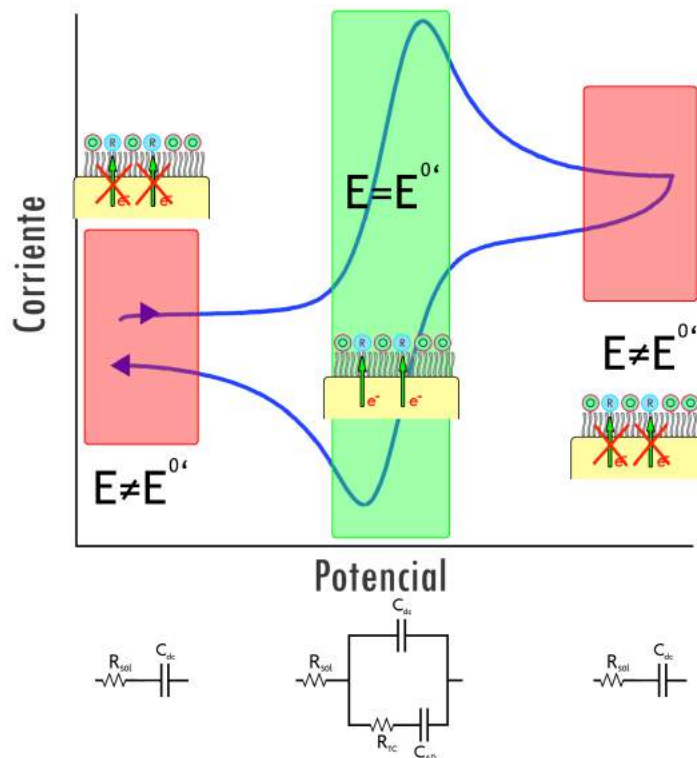


Figura 2.15: Circuitos equivalentes para distintas zonas de potencial aplicado.

En el caso de que $E = E^{0'}$, la constante de transferencia electrónica será máxima y por lo tanto, la resistencia R_{TC} tendrá un valor mínimo según 2.13. Teniendo en cuenta esto,

$$Z_{E=E^{0'}} = \frac{X_{C_{dc}}(R_{TC} - jX_{C_{AD}})}{jR_{TC} + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})} \quad (2.23)$$

$$Z_{E \neq E^{0'}} = -jX_{C_{dc}} \quad (2.24)$$

Ahora, de igual forma que en el caso del circuito RC en paralelo, podemos reorganizar la ecuación 2.23 para separar la impedancia en su parte real y su parte imaginaria. Para ello, multiplicamos y dividimos por el denominador cambiado de signo, realizamos las distributivas y reordenamos las expresiones:

$$Z_{E=E^{0'}} = \frac{X_{C_{dc}}(R_{TC} - jX_{C_{AD}})(jR_{TC} - (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}}))}{(jR_{TC} + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}}))(jR_{TC} - (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}}))}$$

$$Z_{E=E^{0'}} = \frac{jR_{TC}^2 X_{C_{dc}} - R_{TC} X_{C_{dc}}(X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}}) + R_{TC} X_{C_{dc}} X_{C_{AD}} + jX_{C_{dc}} X_{C_{AD}}(X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})}{-R_{TC}^2 - (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})^2}$$

$$Z_{E=E^{0'}}^{Im} = \frac{R_{TC}^2 X_{C_{dc}} + X_{C_{dc}} X_{C_{AD}}(X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})}{-(R_{TC}^2 + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})^2)} \quad (2.25)$$

$$Z_{E \neq E^{0'}}^{Im} = -X_{C_{dc}} \quad (2.26)$$

Si ahora hacemos el cociente entre $Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}$ y $Z_{E=E^{0'}}^{Im}$, se obtiene:

$$\frac{Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}}{Z_{E=E^{0'}}^{Im}} = \frac{-X_{C_{dc}}(-1)(R_{TC}^2 + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})^2)}{X_{C_{dc}}(R_{TC}^2 + X_{C_{AD}}(X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}}))}$$

$$\frac{Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}}{Z_{E=E^{0'}}^{Im}} = \frac{R_{TC}^2 + (X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})^2}{R_{TC}^2 + X_{C_{AD}}(X_{C_{AD}} + X_{C_{dc}})}$$

Si ahora reemplazamos las X_{C_i} y utilizamos la ecuación 2.13, podemos reordenar la expresión obteniendo:

$$\frac{Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}}{Z_{E=E^{0'}}^{Im}} = \frac{\frac{\omega^2}{4k_{TE}^2} + (1 + C)^2}{\frac{\omega^2}{4k_{TE}^2} + (1 + C)} \quad (2.27)$$

donde $C = C_{AD}/C_{dc}$.

La ecuación 2.27 vincula el cociente de las impedancias imaginarias con la frecuencia de entrada y la constante de transferencia. Si se diseña un experimento de forma adecuada, la ecuación permite ajustar los datos experimentales y obtener un valor para la constante de transferencia electrónica del sistema estudiado. La dependencia de la constante de transferencia de carga con la frecuencia se indica en la Figura 2.16 para un caso en que $C = 1$ y $k_{ET} = 1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

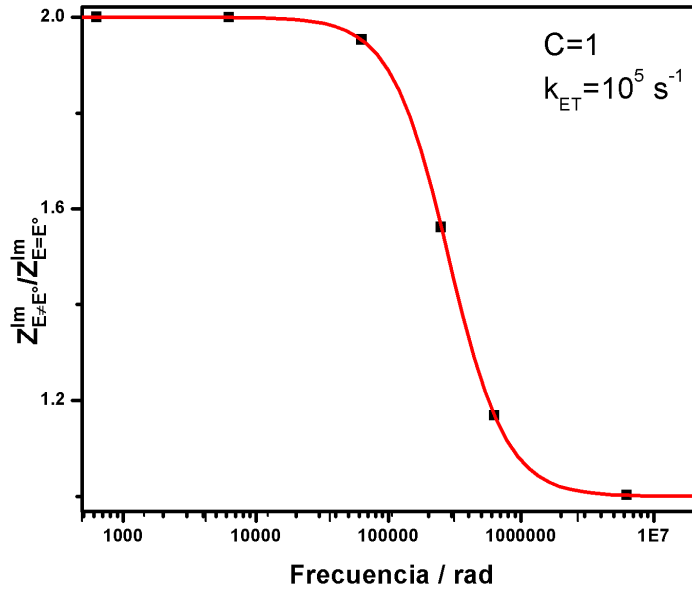


Figura 2.16: Ajuste de la ecuación 2.27. A frecuencias bajas, los valores tienden a C mientras que a frecuencias altas los valores tienden a 1.

Como se observa en la Figura, cuando la frecuencia de entrada es muy alta, la corriente no circula a través de la monocapa electroactiva mientras que si la frecuencia es baja se produce la transferencia. La frecuencia de corte estará directamente relacionada con la constante de transferencia electrónica mientras que el valor a frecuencias bajas estará relacionada con el parámetro C . Con este método, es posible medir constantes de transferencia de hasta 10^5 s^{-1} o mayores dependiendo de la capacidad del potenciostato de entregar frecuencias del orden de los MHz.

La técnica fue propuesta por Stephen Creager y permite calcular la constante de transferencia electrónica de una monocapa autoensamblada de moléculas redox mediante un experimento de impedancia electroquímica [2]. El experimento consiste en adherir la monocapa electroactiva a una superficie de oro utilizando un microelectrodo esférico de aproximadamente $400 \mu\text{m}$ de diámetro. El electrodo se obtiene flameando suavemente un alambre muy fino de oro con un mechero bunsen. Este se funde y por tensión superficial se genera una esfera en la punta (Figura 2.17). Esta esfera, una vez que se le adhiere la monocapa electroactiva, se suspende en una solución 1 M de HClO_4 en una celda de tres electrodos. Luego se realizan sucesivas voltametrías en corriente alterna a distinta frecuencia cada una. Cada una de las voltametrías presentará un pico de máxima corriente (o mínima impedancia) al potencial redox de la molécula. Una vez que se tienen todas las voltametrías a diferente frecuencia, se obtiene $\frac{Z_{E \neq E^0}^{Im}}{Z_{E=E^0}^{Im}}$ para cada valor de ω . El valor de $Z_{E \neq E^0}^{Im}$ se obtiene de la línea de base de la voltametría mientras que $Z_{E=E^0}^{Im}$ se obtiene del pico de la misma. Finalmente se utiliza la ecuación 2.27 para así obtener el valor de

la constante de transferencia electrónica. Si bien existen otros métodos para obtener k_{ET} , este método ofrece varias ventajas. Una de ellas es que como se realiza sobre un microelectrodo, la capacidad de la doble capa es muy pequeña. Por otro lado, permite medir constantes muy altas, comparables con las que se pueden obtener mediante el método de voltametría cíclica ultra-rápida. Por último, este método no depende del cubrimiento superficial de las moléculas redox. En una típica determinación electroquímica de constantes de transferencia electrónica es necesario realizar voltametrías cíclicas del electrodo y no siempre es posible detectar una señal de oxido-reducción de las moléculas redox ya que al tener un cubrimiento tan bajo, el pico en la voltametría queda por debajo de la capacidad de la doble capa. En la técnica propuesta por Creager se realizan voltametrías en alterna lo que hace que una mínima cantidad de especies ancladas al electrodo puedan ser detectadas sin problemas. Este fenómeno reside en que el sistema responde de manera diferente si la señal de entrada es una señal periódica como se mencionó anteriormente en los ejemplos.

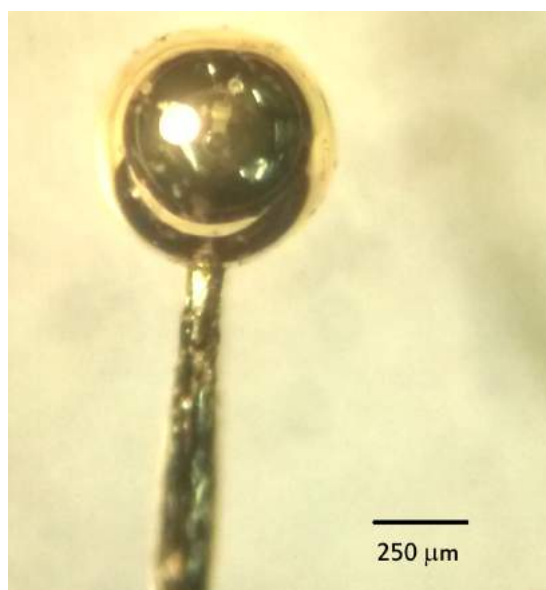


Figura 2.17: Microelectrodo esférico de oro para medición de constantes de transferencia de carga por impedancia electroquímica.

En esta tesis, se realizó una variación del método de Creager para calcular constantes de transferencia electrónica. Para cada microelectrodo modificado se realizó un espectro de impedancia para cada potencial barriendo toda la ventana de potenciales de trabajo. Es decir, a un potencial lejos de $E^{0'}$ se mide la impedancia real e imaginaria a distintas frecuencias comenzando desde frecuencias altas y llegando hasta frecuencias bajas. En cada medida, el potenciostato aplica una frecuencia dada al potencial indicado y una vez que el sistema se estabiliza mide la impedancia un número dado de veces y hace un promedio. Una vez que se midió la impedancia a todas las frecuencias, se repite el proceso

pero moviendo el potencial un paso hacia adelante. El experimento finaliza una vez que se realizaron todas las medidas para todos los potenciales especificados barriendo toda la ventana de potenciales incluyendo $E = E^0$. Durante la etapa de análisis de datos se calcula para cada una de las frecuencias los valores de Z de línea de base (Z_b^{Im}) y Z de pico (Z_p^{Im}). Finalmente se obtiene un gráfico como el de la Figura 2.16 y se ajustan los datos con la ecuación 2.27 para obtener así el valor de la constante de transferencia electrónica.

2.1.5. Equipamiento

Todas las medidas electroquímicas fueron realizadas con equipos que funcionan tanto de potenciostato como de galvanostato. Dependiendo de la técnica, el circuito interno cambia para funcionar como fuente de corriente o de tensión según el caso. Se utilizaron dos tipos de potenciostato/galvanostato: Autolab PGSTAT 30 con booster de alta corriente y bi-potenciostato para experimentos de 4 electrodos con 2 electrodos de trabajo independientes. Autolab PGSTAT 302 con módulo de baja corriente y módulo de medición de impedancia. Además se realizaron experimentos en la celda del microscopio de efecto túnel (próxima sección). El microscopio posee un potenciostato/galvanostato en la controladora que permite realizar técnicas electroquímicas básicas como voltametrías y cronoamperometrías.

2.2. Microscopía de efecto túnel (STM)

El principio de operación del microscopio de efecto túnel (STM) resulta ser muy sencillo y a su vez permite obtener resultados muy interesantes. En STM se aplica una tensión de algunos mV entre una punta metálica muy fina y una muestra conductora. Mediante un motor micrométrico se acerca la punta hacia la superficie hasta que la separación con la muestra sea de algunos Angströms de distancia ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). Una vez que esto ocurre comienza a circular un flujo de electrones desde la punta hacia la muestra o desde la muestra a la punta (dependiendo de la tensión aplicada) debido a la diferencia de voltaje aplicada. Este flujo de electrones ocurre debido a que el efecto cuántico de tuneléo permite que exista una corriente eléctrica entre los dos metales sin que llegue a producirse un contacto entre los dos (Figura 2.18). Esta corriente de efecto túnel es del orden de los pA y se puede utilizar para testear propiedades físicas locales en la superficie, así como también para controlar la separación entre la punta y la superficie de la muestra.

La corriente túnel es extremadamente sensible a los cambios de distancia entre la punta y la muestra como será demostrado más adelante, es por ello que un pequeño cambio en la distancia de separación conlleva una variación muy grande en la corriente túnel. Los equipos de STM están equipados con un sistema electrónico de retroalimentación que varía

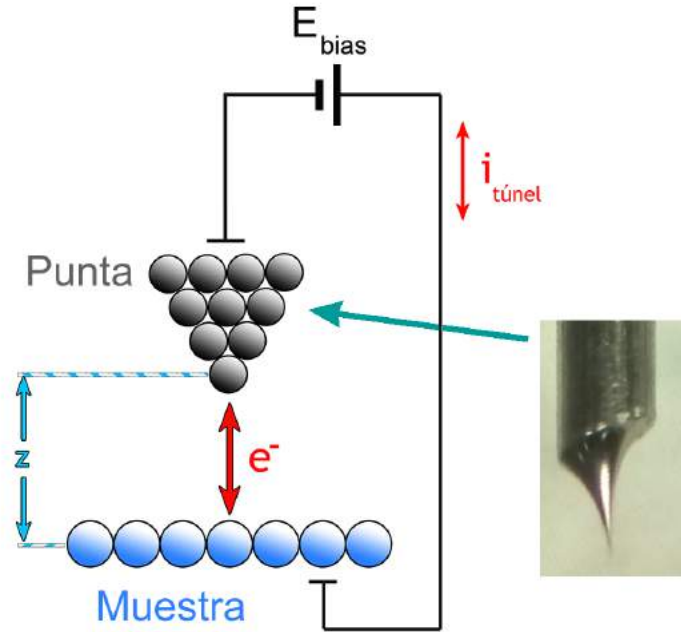


Figura 2.18: Esquema básico de funcionamiento del microscopio de efecto túnel.

la distancia entre la muestra y la punta de forma tal de mantener la corriente túnel en un valor constante. Es decir, si por alguna razón la distancia decrece levemente, la corriente aumentará instantáneamente; luego, el sistema de retroalimentación retrotraerá la punta aumentando la distancia y por ende bajando el valor de la corriente túnel para mantenerla constante. La velocidad de respuesta del circuito electrónico reside en un amplificador operacional especial que es muy rápido, por lo tanto, el equipo no se encuentra limitado por el tiempo de reacción de la punta. Una vez actuando el sistema de retroalimentación, la punta se mueve en el plano xy barriando un área específica y entregando como resultado un mapa topográfico tridimensional donde el eje z se representa por una escala de colores como se indica en la Figura 2.19 para el caso de una muestra de Au(111) plana. Uno de los puntos cruciales para realizar la medición es la supresión de las vibraciones mecánicas que pueden añadir ruido a la señal de salida. Para ello se debe realizar un desacoplamiento mecánico perfecto entre la unidad de efecto túnel y su entorno. Esto se logra mediante la suspensión suave de la unidad mediante resortes y suspensores con aire. En algunos laboratorios los equipos se colocan directamente sobre pisos flotantes. El movimiento de la punta tanto lateral como verticalmente con respecto a la superficie se realiza con precisión subatómica mediante el accionar de piezoeléctricos controlados por la electrónica. El microscopio túnel fue diseñado y construido en la década de los años 80 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer galardonados posteriormente con el premio Nobel de física (1986) [3].

El microscopio túnel no utiliza lentes ópticas por lo que no existe fenómeno de aberración. Los electrones en STM tienen una energía de no más de unos pocos electronvoltios

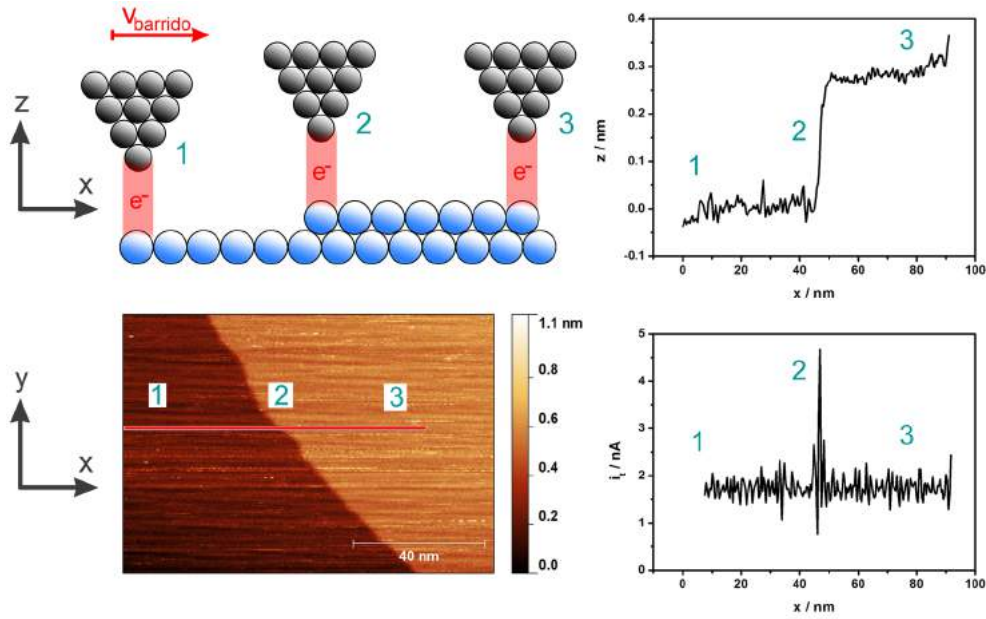


Figura 2.19: Funcionamiento de STM en modo corriente constante. El circuito de retroalimentación mantiene una corriente constante variando la distancia entre la punta y la muestra. En la Figura se indican tres puntos de la muestra y los gráficos de i_t vs z y z vs x .

(eV) en contraste con los microscopios electrónicos de alta resolución donde los electrones tienen energías de varios keV y hasta de MeV, lo que hace que las muestras se vean afectadas provocando cambios en su morfología. En STM, las energías de los electrones son incluso más pequeñas que las energías típicas de los enlaces químicos, lo que permite obtener imágenes de resolución atómica no destructivas. A diferencia de otros microscopios electrónicos y técnicas analíticas de superficie que usan electrones, el STM puede operarse en el aire, en líquidos y en vacío ya que no hay electrones libres involucrados en el experimento STM. Es por eso que la aplicación de la microscopía STM no se limita solo a la ciencia de las superficies sino que tiene un potencial particularmente grande para estudios electroquímicos *in situ* e investigaciones *in vivo* de muestras biológicas. Desde la invención del STM hasta el día de hoy se han construido variantes del equipo original con estaciones de bajas temperaturas (mili-Kelvin) y campos magnéticos.

El componente más importante del microscopio y el que añade mayor variabilidad a la hora de realizar las mediciones es la punta. Existen diversos materiales que pueden ser empleados como punta de STM. Los más comunes son el tungsteno, el oro y aleaciones de platino-iridio. Cada material posee sus ventajas y desventajas. Por ejemplo, el tungsteno se oxida fácilmente al aire por lo tanto es ideal para microscopios que funcionan en ultra-alto vacío. El oro no se oxida pero es un metal muy blando lo que hace que a la hora de fabricar puntas y manipularlas estas sean muy frágiles. Las puntas de oro se utilizan mucho para realizar experimentos de conductividad en donde una molécula con dos terminales tiol se une covalentemente tanto a una superficie de oro como a una punta de oro. Por último,

las puntas de Pt/Ir no se oxidan y además son muy resistentes por lo cuál son ideales para trabajar con STM. En el apartado 2.2.3 se hará referencia a la preparación y limpieza de puntas para STM. Una punta que no presente una buena terminación puede producir imágenes dobles o hasta incluso puede ser imposible medir. El ruido del equipo, traducido en ruido en las imágenes, proviene en gran parte de la terminación de la punta. Si la punta es de calidad, sin duda se podrá obtener imágenes con resolución atómica. Si la punta no es de excelente calidad, el microscopio no podrá alcanzar su máxima resolución. Cada laboratorio de investigación posee su propio método para desarrollar puntas de STM. A lo largo de esta tesis, y empleando una dedicación constante, se diseñó un método reproducible para obtener puntas de STM con resolución atómica. La microscopía de efecto túnel permite obtener información a nivel molecular de forma muy precisa. Para ello es necesario un trabajo muy ordenado y de mucha paciencia.

2.2.1. Principio del efecto túnel

En esta sección se pretende plantear la transferencia de electrones por efecto túnel desde un punto de vista teórico desarrollando las ecuaciones correspondientes.

Una transferencia por efecto túnel puede ser elástica o inelástica. Si la energía del electrón se conserva durante el proceso de transferencia, es decir, la energía inicial y final coinciden, se dice que el electrón ha tuneado elásticamente. Si en cambio el electrón gana o pierde energía debido a un acoplamiento con un fonón o plasmón, entonces se transfiere inelásticamente. En este desarrollo consideraremos una barrera túnel unidimensional de altura V_0 y un proceso de transferencia elástico. La barrera túnel se esquematiza en la Figura 2.20-a.

La altura V_0 corresponde a la diferencia entre las funciones trabajo Φ_i de la punta y la muestra. Considerando una barrera igual a V_0 podremos expresar las ecuaciones correspondientes a las zonas 1, 2 y 3 indicadas en la Figura 2.20 y con una energía del electrón igual a E .

Región 1:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dz^2} = E\psi_1$$

$$\psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz}$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Región 2:

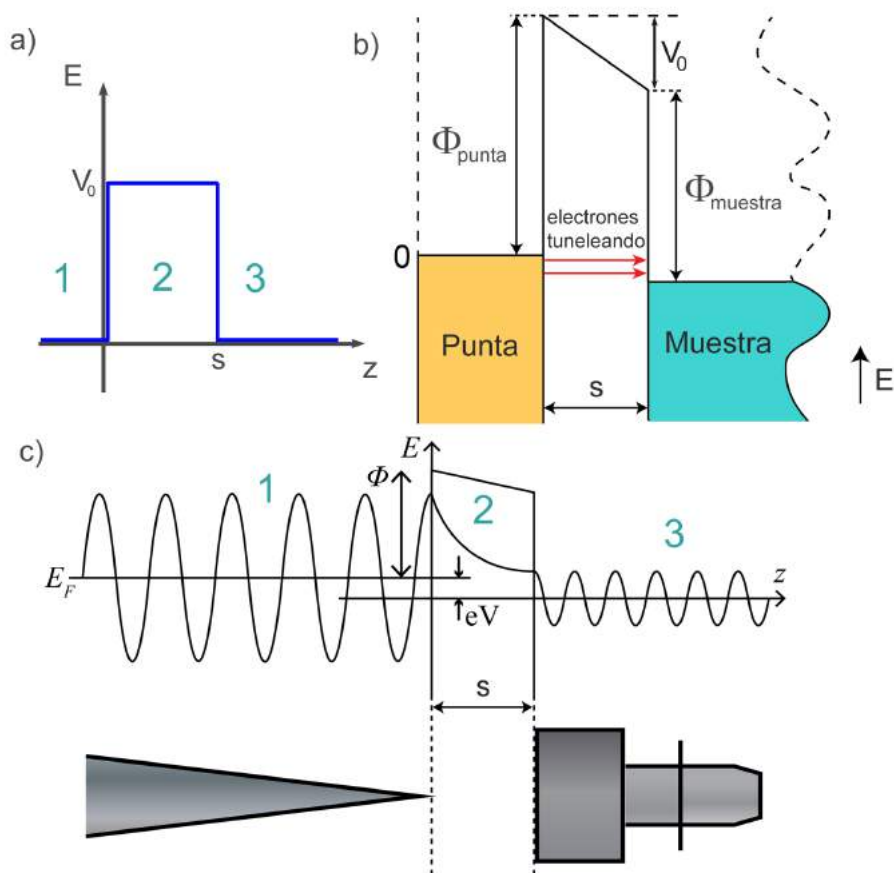


Figura 2.20: Efecto túnel entre una superficie y una punta metálica. a) Gráfico de energía en función de distancia indicando una barrera túnel energética igual a V_0 . b) Proceso de transferencia túnel en un diagrama de bandas. c) Forma de la onda incidente y transmitida. Zonas 1, 2 y 3 antes durante y luego de la barrera.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dz^2} + V_0\psi_2 = E\psi_2$$

$$\psi_2 = B'e^{ik'z} + C'e^{-ik'z} = Be^{-\chi z} + Ce^{\chi z}$$

$$\chi^2 = -k'^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

Región 3:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} = E\psi_3$$

$$\psi_3 = De^{ikz}$$

con m la masa del electrón y ψ_i las funciones de onda del electrón en cada región i . Como indica la Figura 2.20 la región 2 es una función exponencial decreciente y tiende a cero para valores de separación z muy grandes. El coeficiente de transmisión T será nuestra relación de interés pues indica la magnitud de la transmisión. Este coeficiente es igual a la relación de las densidades de corriente incidente j_i y transmitida j_t :

$$T = \frac{j_t}{j_i}$$

con

$$j_t = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi_{3(z)}^* \frac{d\psi_3}{dz} - \psi_{3(z)} \frac{d\psi_{3(z)}^*}{dz} \right)$$

$$j_t = \frac{\hbar k}{m} |D|^2$$

$$T = |D|^2$$

Ahora, agregando las condiciones de borde para ψ_u y $\frac{d\psi_3}{dz}$ en los casos en que $z = 0$ y $z = s$,

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \chi^2)^2}{4k^2\chi^2 \sinh^2(\chi s)}}$$

Si suponemos que $\chi s \gg 1$ (barrera fuertemente atenuante), entonces

$$T = \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi s} \quad (2.28)$$

$$\chi = \frac{(2m(V_0 - E))^{1/2}}{\hbar} \quad (2.29)$$

La ecuación 2.28 muestra una dependencia exponencial del coeficiente de transmisión de efecto túnel con la distancia de la barrera s . El factor de decaimiento de efecto túnel se conoce como β donde $\beta = 2\chi$. Para una barrera efectiva de $(V_0 - E)^{1/2} = 4 \text{ eV}$ y una distancia $s = 5 \text{ \AA}$ se obtiene un coeficiente de transmisión de 10^{-5} . Si ahora cambiamos la distancia s a 1 \AA el coeficiente de transmisión aumenta un orden de magnitud, de aquí la gran sensibilidad del fenómeno con respecto a pequeño cambios en topografía y en este hecho reside la gran resolución del STM. Para hallar una expresión matemática para la corriente túnel en un experimento real de STM será necesario resolver las ecuaciones de Schrödinger dependientes del tiempo así como también asumir una densidad de estados local para cada una de las terminales metálicas. Este desarrollo matemático se detallará en la sección 2.2.4. La corriente túnel tendrá una dependencia similar al coeficiente de transmisión para el caso de una barrera unidimensional, es decir, una dependencia de tipo exponencial con la distancia entre la punta y la muestra. Si suponemos que $\Phi_{muestra} + \Phi_{punta} \gg e \cdot E_{bias}$ con E_{bias} la tensión aplicada por el STM en Volts, entonces se tendrá que

$$I_{tunel} \propto E_{bias} \rho_{muestra} e^{-2s \sqrt{\frac{m}{\hbar^2} (\phi_{punta} + \phi_{muestra})}} \quad (2.30)$$

$$E_{bias} = V_{punta} - V_{muestra} \quad (2.31)$$

Aquí la suposición será válida ya que por ejemplo para el caso de una punta de tungsteno y una muestra de oro, $\rho_{Au} = 4,8 \text{ eV}$, $\rho_W = 4,8 \text{ eV}$ y en un típico experimento E_{bias} está en el orden de los mV. En la ecuación 2.38 la corriente túnel depende de la distancia s , de el potencial de bias, de las funciones trabajo y también depende de $\rho_{muestra}$ la densidad local de estados de la muestra. Esto significa que para una corriente dada, la distancia s se fijará según estos valores para cada muestra. A su vez, en un experimento de STM la punta barre la muestra, por lo tanto, los valores de $\rho_{muestra}$ cambiarán punto a punto, lo que generará diferencias en el contraste de la imagen según donde se coloque la punta.

2.2.2. Calibración

Con el microscopio de efecto túnel es posible medir distancias del orden de unos pocos \AA tanto lateralmente como en dirección z . Esto permite formular arreglos periódicos bidimensionales para monocapas adsorbidas o definir distancias típicas de reconstrucción de superficies en metales y óxidos. Para informar con precisión las distancias medidas es necesario calibrar los piezoeléctricos mediante mediciones de distancias sistemáticas

con muestras de referencia cuyas distancias se encuentren bien definidas en literatura. Se dispondrá de dos muestras planas distintas para la calibración lateral y en z . Para la calibración lateral se utilizará carbono pirolítico altamente orientado (HOPG) que se conforma por capas de grafeno una encima de la otra levemente desfasadas como indica la Figura 2.21. Este sustrato se limpia muy fácilmente ya que las capas pueden removerse con una cinta adhesiva. Esta muestra permite medir las distancias $C-C$ mediante perfiles en la dirección x . Es muy importante que los perfiles sean realizados en la dirección x y no en la dirección y ya que la velocidad de barrido de la punta en la dirección x es muchísimo mayor que en y lo que hace que los efectos de desplazamiento térmico se reduzcan al mínimo. En el experimento se toma una imagen de alta resolución de HOPG y se realiza un perfil en x tomando muchas unidades de C . En el perfil se obtendrá una cantidad de picos equivalente al número de carbonos medidos y luego se obtendrá la distancia $C-C$ mediante un promedio entre la distancia total dividido la cantidad de uniones. Este número se compara con el valor de literatura y luego se corrige el factor de calibración del eje x en el software de imágenes, es decir, si el valor medido es 0,8 veces el valor de literatura, se multiplica el factor de calibración del piezo por 1,2. Luego, se repite el proceso una y otra vez hasta que la distancia entre carbonos medida coincida con el valor de literatura. Una vez logrado esto, el microscopio estará calibrado lateralmente.

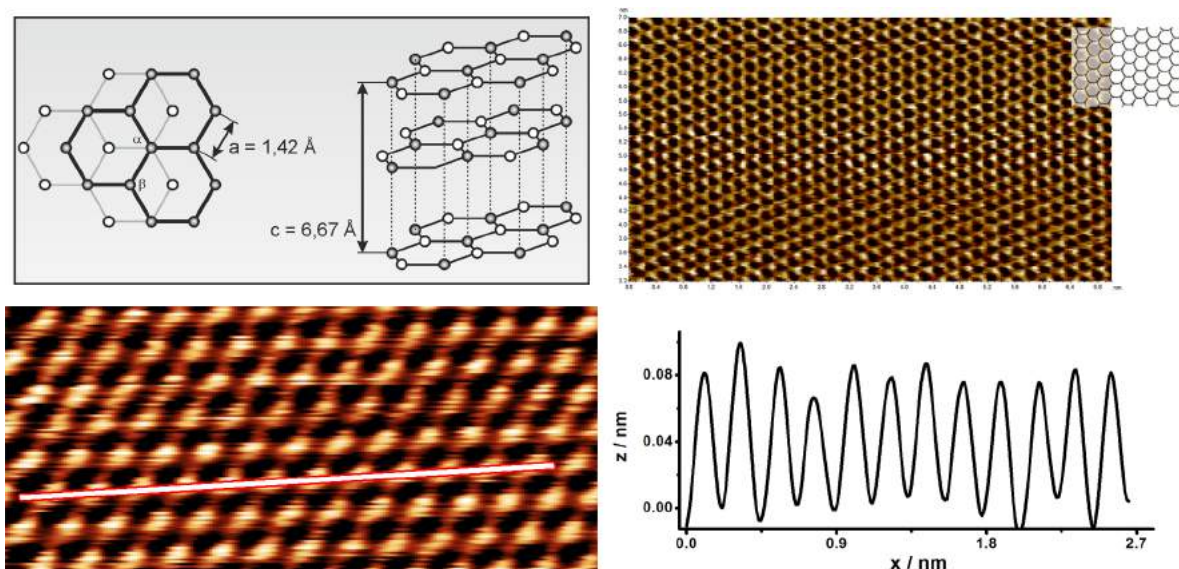


Figura 2.21: Calibración lateral de STM utilizando HOPG. En el panel inferior se muestra un perfil en la dirección x de una imagen de HOPG

Para la calibración de STM en el eje z se utiliza una muestra de Au(111) plana. La preparación y limpieza de estas superficies se detalla en la sección 2.4. Esta superficie presenta regiones planas a nivel atómico llamadas terrazas de oro. Las terrazas de oro se encuentran unidas a otras terrazas mediante escalones y la distancia en z entre una terraza

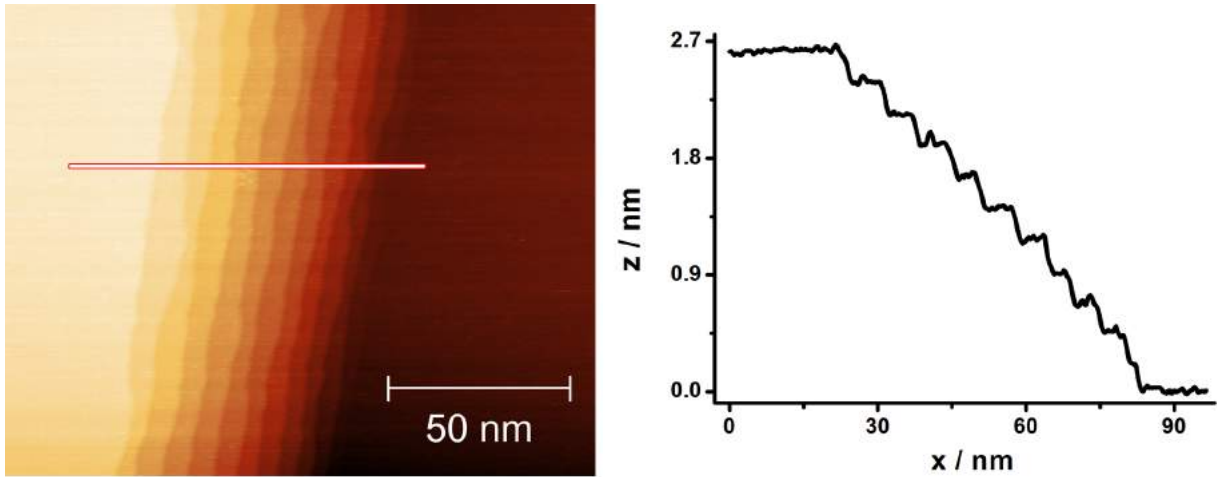


Figura 2.22: Calibración en z de STM utilizando Au(111). En la imagen se muestra un perfil con once escalones monoatómicos.

y otra se encuentra bien definida en literatura (0,24 nm). De esta forma, para calibrar el STM se realiza un perfil topográfico en dirección x en un sector de la muestra que presente un gran número de escalones. Luego, mediante una planilla de cálculos se realiza un promedio entre las separaciones medidas. Una vez obtenido el valor experimental de un escalón monoatómico de oro se compara este con el de literatura y se corrige el factor de calibración del piezo en z . El proceso se repite cuantas veces sea necesario hasta que el valor medido coincida con el valor de literatura. En la calibración en z el factor más importante es el aplanado computacional de la imagen. Debido a que microscópicamente la muestra siempre se encuentra inclinada con respecto a la normal a la punta, las imágenes de STM también son inclinadas. Es decir, en un sector de la muestra la imagen será muy oscura y en otro sector será muy clara. Esto puede corregirse a través de softwares de procesamiento de imagen para contrarrestar el efecto de la inclinación de la muestra. A la hora de realizar la calibración en z , la corrección de la inclinación de la muestra debe ser perfecta para así medir la altura de escalón de forma correcta.

2.2.3. Preparación de puntas de STM

A lo largo de esta tesis se utilizaron dos tipos de metales para puntas de STM: Tungsteno (0,25 mm de diámetro) y aleación Platino/Iridio 80:20 (0,25 mm de diámetro). Las puntas de Pt/Ir fueron preparadas a partir del alambre cortando cuidadosamente una sección del alambre en forma inclinada con un alicate con buen filo. Se probaron distintas marcas de alicates obteniéndose distintos resultados. El mejor resultado se obtuvo con los alicates Knipex de corte diagonal 180 mm modelo 70-180. Este método resultó ser poco reproducible ya que no siempre se obtienen puntas con resolución atómica. Mediante esta

técnica de corte se desperdicia mucho material y se emplea mucho tiempo para la preparación de cada punta. Como el Pt/Ir no se oxida al contacto con el oxígeno se puede preparar un stock de puntas con resolución atómica para utilizar en otro momento. Para saber si la punta tiene o no resolución atómica se realizan imágenes de HOPG: si se resuelven bien los átomos de carbono, la punta está en condiciones de ser utilizada en el futuro. Para trabajar en STM *in situ* (sección 2.2.5) las puntas deben ser recubiertas manualmente por un material aislante a excepción de la última porción de la punta. Este recubrimiento se realiza normalmente o con esmalte de uñas o con cera de vacío Apiezon. Como las puntas de Pt/Ir son cortadas con un alicate, la terminación suele ser muy irregular, por lo tanto el proceso de recubrimiento posterior se torna muy dificultoso, añadiendo entonces mayor variabilidad y por ende menor reproducibilidad. Por estos motivos se trabajó en el diseño de un método reproducible para la obtención de puntas de STM tanto desnudas como recubiertas utilizando Tungsteno (W) como material de base.

Como fue mencionado en la sección 2.2, el W se oxida fácilmente al contacto con el oxígeno del aire. Es por ello que una punta de W recién preparada debe utilizarse en el término de alrededor de tres días. Luego, la punta perderá resolución y deberá ser descartada o re-afinada. Las puntas de W son excelentes entonces para trabajar en ultra alto vacío debido a que no sufren ningún tipo de deterioro. A su vez, si la punta sufre algún daño por contacto directo con la superficie a estudiar, esta puede ser restaurada mediante el paso de una corriente eléctrica o pulso de tensión que hace que la punta se modifique microscópicamente y de esta forma volver a tener resolución atómica. En los experimentos realizados en aire o en líquido también pueden utilizarse puntas de W a pesar de su facilidad para oxidarse. Estas puntas poseen dos grandes ventajas frente a las de Pt/Ir: Por un lado son muy estables frente a la deformación mecánica y por otro lado es posible prepararlas electroquímicamente mediante oxidación/disolución controlada y de esta forma ganar en reproducibilidad.

Con el objetivo de obtener un método reproducible para la preparación de puntas de STM se diseñó un dispositivo electrónico para afinar alambres de W . El diseño del circuito del equipo se basó en el circuito de un equipo utilizado con el mismo fin, perteneciente al grupo de Klaus Kern en el instituto Max Planck de estado sólido (Stuttgart). Durante el proceso de afinado de punta, se coloca un alambre de W en una celda de dos electrodos como se muestra en la Figura 2.23.

Uno de los extremos se sumerge en una solución de KOH 2 M de forma tal de que solo quede sumergida una porción de 2 mm aproximadamente. El alambre se conecta al equipo y este aplica una tensión CC de aproximadamente +10 V entre la punta y un contraelectrodo cilíndrico de acero inoxidable que se encuentra a una distancia de unos 2 cm. Con el paso de los minutos, la porción de alambre sumergida en la solución comienza

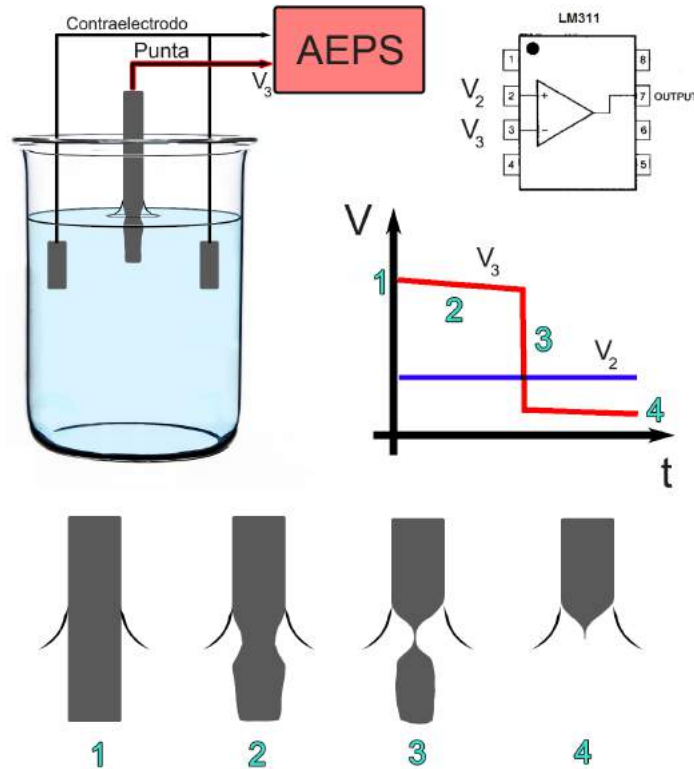


Figura 2.23: Esquema de preparación de puntas de STM.

a oxidarse y por complejación con los iones hidróxido se disuelve lentamente. En la interfaz líquido-aire se produce un menisco por donde circula una corriente mayor que en el resto de la porción sumergida. Es en la zona del menisco donde se produce la mayor disolución electroquímica del W . A medida que se corroe el metal, la resistencia entre los dos electrodos comienza a subir hasta que en un punto dado el metal se corta definitivamente y la resistencia sube a un valor muy alto de forma abrupta. En este momento, el circuito del equipo reacciona muy rápidamente dejando de aplicar potencial a la celda y finalizando el proceso. El proceso de corte está comandado por un comparador LM-311 de respuesta rápida como se indica en la Figura 2.24. El punto de corte puede ajustarse manualmente desde el panel frontal mientras que la tensión aplicada puede ser seguida en todo momento. El display frontal LCD muestra la tensión de seguimiento o de corte dependiendo de si la llave selectora se encuentra en una posición o la otra. Experimentalmente se observó que la posición de corte varía notablemente con la concentración de KOH así como también si la solución de electrorolito está recién preparada o fue reutilizada. Este equipo fue de gran utilidad durante la tesis ya que a través este método se obtienen puntas de manera muy sencilla y de forma reproducible. El equipo se nombró *AEPS*: Afinador electroquímico de puntas de STM.

Una vez obtenida la punta de STM es necesario realizar una limpieza exhaustiva del metal ya que se encuentra recubierto por una capa de óxido de W e hidróxido de potasio



Figura 2.25: Afinador electroquímico de puntas para STM.

estar totalmente recubierta por el material aislante a excepción de los últimos átomos que estarán próximos a la superficie una vez que se alcance la corriente túnel. Esto debe ser así ya que, por un lado, si la punta se cubre totalmente, el film a tunelear será tan espeso que no se obtendrá corriente túnel y por ende la punta chocará contra la superficie intentando llegar a la corriente de setpoint. Por otro lado, si la punta se encuentra descubierta, fluirá corriente (túnel) tanto desde la punta hacia la muestra como de la punta hacia el contraelectrodo y entonces será imposible realizar el experimento. Existen diversos materiales para aislar la punta, en este trabajo se probaron varios tipos: Cera de vacío Apiezon, pintura electroforética, polietileno, etc. El material con el que se obtuvieron los mejores resultados fue el esmalte de uñas. Básicamente se coloca una gota de esmalte sintético en un anillo de cobre paralelo al suelo. El esmalte queda adherido por tensión superficial cubriendo todo el anillo. Luego se pasa la punta recién preparada mirando hacia arriba con mucha precaución a través del centro del anillo de forma tal de recubrirla con el esmalte. Se repite el proceso unas 3 veces hasta que quede una gruesa capa sobre la punta. El punto justo en el cuál la punta se encuentra recubierta correctamente, ni muy cubierta ni muy poco cubierta, se obtiene mediante prueba y error durante varias semanas de trabajo. Como el material escurre lentamente la última porción de la punta quedará microscópicamente descubierta. Se chequea la terminación con un microscopio óptico paso a paso hasta que la punta queda perfectamente cubierta. Luego se deja secar la punta boca arriba durante toda la noche y de esta manera queda lista para realizar experimentos de STM *in situ*.



Figura 2.26: Imágenes de microscopio óptico del proceso de limpieza y recubrimiento de una punta de STM para barrer en líquido.

2.2.4. Espectroscopía túnel

En un típico experimento de STM, la distancia entre la punta y la muestra depende tanto de la corriente túnel como de la tensión aplicada entre las dos terminales. Como se mencionó anteriormente, la dependencia de la corriente con la distancia es de tipo exponencial con un factor de decaimiento proporcional a la barrera túnel. En cuanto a la dependencia de la distancia con el potencial de bias E_{bias} , podemos diferenciar entre dos límites: la región de potenciales pequeños (milivolts) y la región de potenciales altos (volts). En el límite de potenciales pequeños existe una relación de tipo lineal entre la distancia y E_{bias} mientras que en el límite de potenciales altos la respuesta deja de ser ohmica y entonces las imágenes de STM comienzan a depender de manera crítica del valor de E_{bias} . El estudio en detalle de la dependencia con el potencial de bias permite extraer información espectroscópica de las superficies. La capacidad de medición espectroscópica del STM combinada con su alta resolución espacial es quizás la herramienta más importante del equipo, particularmente en el estudio de superficies semiconductoras, metales y films aislantes. El conjunto de técnicas que, acopladas al STM, permiten obtener información sobre la estructura electrónica del sustrato se conoce como espectroscopía túnel o *STS*.

Existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas de efecto túnel como ser la espectroscopía $I - z$ en donde se fija la punta en una posición en el plano y se varia la componente z registrando simultáneamente la variación en la corriente túnel. Esta técnica permite extraer información relacionada con la función trabajo de la muestra analizando el factor de decaimiento de las curvas I vs z . Otra técnica es la conocida como espectroscopía túnel resuelta en el tiempo, o *TR-STs*, en donde es posible registrar movimientos de reorganización de moléculas o rotación de dímeros (procesos dinámicos). Esta técnica puede ser realizada tanto con el circuito de retroalimentación activado como desactivado.

Si es realizada con la retroalimentación activada, se posiciona la punta en un lugar del espacio y se registra la traza del voltaje del piezoeléctrico z en función del tiempo [4]. Si en cambio se usa con la retroalimentación desactivada, lo que se registra es la corriente túnel en función del tiempo [5]. De una u otra forma, analizando los gráficos de tiempo de residencia en función del número de eventos, se puede extraer información sobre la dinámica de los procesos en superficie. Otro tipo de espectroscopía es la conocida como espectroscopía túnel de electrones inelásticos, o *IETS*. Esta técnica fue presentada por Jacklevic y Lambe en los años 60 y se basa en que los electrones que tuneléan pueden excitar modos vibracionales de moléculas. Típicamente, solo una fracción muy pequeña de electrones se canaliza inelásticamente (la sección transversal para dicha excitación es muy pequeña porque el tiempo de recorrido del electrón es mucho más pequeño que el período del oscilador), y así un paso de conductancia de IETS es a menudo demasiado pequeño para ser detectado convenientemente. En la práctica, los investigadores usan una técnica de detección sensible a la fase para medir directamente los picos de la segunda derivada de $I(V)$. La señal IETS, que es proporcional a la segunda derivada de $I(V)$, generalmente se mide mediante un método de modulación de corriente alterna. Teóricamente, la señal también puede determinarse mediante el enfoque matemático diferencial que calcula las derivadas de las curvas $I(V)$ numéricamente. Sin embargo, esto generalmente no es factible en la práctica debido a que la relación señal ruido es muy alta. Por el contrario, la técnica de detección de segundo armónico de bloqueo mide una cantidad directamente proporcional a d^2I/dV^2 . Durante la medición, se aplica una pequeña señal sinusoidal para modular el voltaje a través del dispositivo y se estudia la respuesta de la corriente. Esta técnica es una poderosa herramienta para diversas aplicaciones como identificación química, estudio de enlaces, detección de sustancias traza, etc [6].

La Figura 2.27 muestra un esquema de bandas unidimensional simplificado a $T = 0 K$ para un sistema que consiste en una punta de STM (electrodo de la izquierda) y una muestra (electrodo de la derecha) separados por una pequeña distancia. La diferencia entre los niveles de Fermi es igual al potencial de bias aplicado por el microscopio. En la Figura también se indican los valores de Φ , o función trabajo, para cada uno de los electrodos. Para el caso de la muestra, se indica también un diagrama de bandas unidimensional en donde se destacan los estados ocupados o llenos y los desocupados o vacíos. Para el caso particular en que $E_{bias} = 0$ (fig. 2.27-b), el sistema se halla en equilibrio y los niveles de Fermi coinciden. Cuando se aplica un potencial distinto de cero, ocurre un desplazamiento rígido de los niveles energéticos hacia arriba o hacia abajo en una cantidad $|eE_{bias}|$ dependiendo de si la polaridad es positiva o negativa. Si el potencial aplicado es positivo, la corriente túnel neta proviene de los electrones fluyendo desde los estados energéticos ocupados de la punta hacia los estados desocupados de la muestra mientras que para

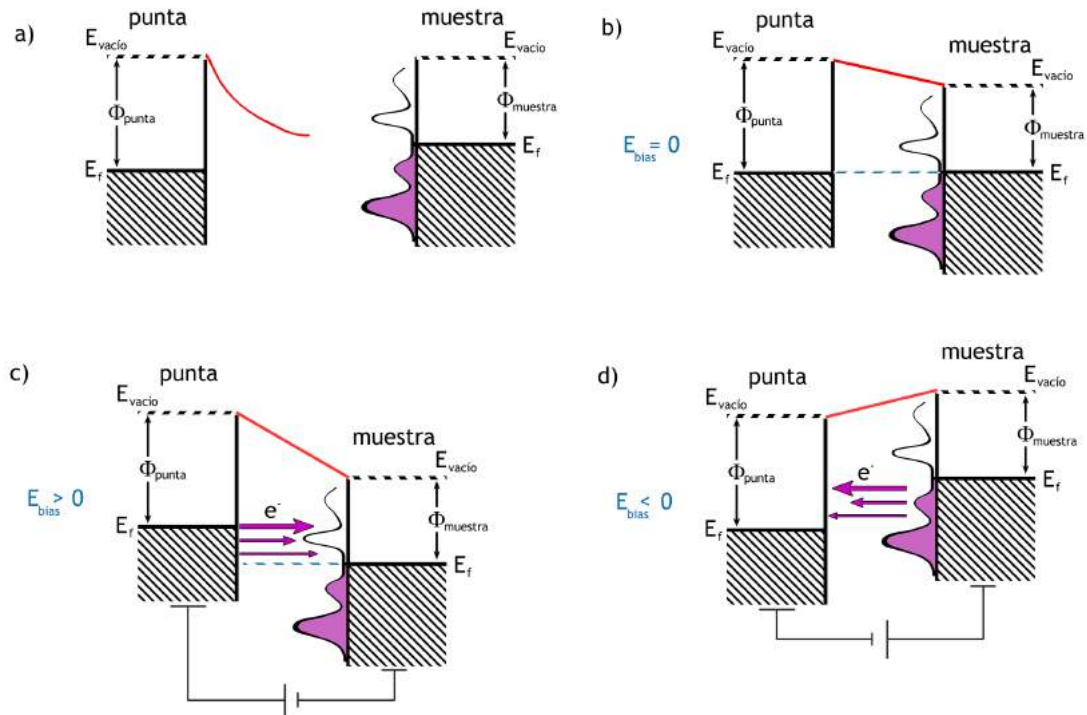


Figura 2.27: Diagramas de niveles de energía para la muestra y la punta de STM. a) Muestra y punta a distancia infinita. b) Muestra y punta en equilibrio. c) $E_{bias} > 0$: electrones fluyendo desde la punta hacia los estados desocupados de la muestra. d) $E_{bias} < 0$: electrones fluyendo desde los estados ocupados de la muestra hacia la punta.

potenciales negativos, los electrones tunelúan desde los estados ocupados de la muestra hasta los estados desocupados de la punta. De esta forma, la polaridad del potencial aplicado determina qué tipo de estados energéticos será medido.

Variando el E_{bias} es posible seleccionar qué tipo de estados serán los que contribuyan a la corriente túnel, y de esta forma, medir la densidad de estados electrónicos local de la muestra. Por ejemplo, si el potencial aplicado hace que el nivel de Fermi de la punta coincida con una cresta en el diagrama de densidad de estados de la muestra, entonces se obtendrá como resultado un máximo local en la corriente túnel ya que los electrones en un máximo de energía ven una barrera túnel efectiva menor. Teniendo esto en cuenta, la derivada de la corriente túnel con respecto al potencial de bias dI/dE_{bias} será una medida de la densidad local de estados en una primera aproximación.

Existen diversas formas experimentales de extraer información espectroscópica de una superficie a través de la variación de E_{bias} . Una de ellas es realizar mapas topográficos a distinto E_{bias} en donde simplemente se adquieren imágenes en modo corriente constante de forma repetitiva cambiando el potencial en cada imagen. Esta técnica requiere que durante la adquisición de cada imagen la punta del microscopio no sufra ningún tipo de alteración física así como también un desplazamiento térmico mínimo. Una variante más confiable de este método es mediante la variación de E_{bias} línea por línea en la adquisición

y de esta forma obtener varias imágenes a diferente potencial en un único barrido del área seleccionada. El problema principal de esta técnica es que la imagen entrega tanto información de Δz como información relacionada con la estructura electrónica de la muestra y al ser parte de la misma imagen, no es posible separar las dos contribuciones. Un ejemplo clásico de este modo de operación son los cambios observados en la reconstrucción de superficies monocristalinas de silicio tomadas a diferentes potenciales en donde la red cambia completamente al alterar la polaridad de E_{bias} mapeando orbitales llenos y vacíos según el caso [7] [8].

Espectroscopía túnel I-V

La técnica túnel espectroscópica más utilizada es la medición de perfiles I vs E_{bias} a distancia punta-muestra fija o STS-IV. La primer descripción teórica detallada de STM fue desarrollada por Tersoff y Hamann en los 80 [9] [10]. En el modelo de Tersoff-Hamman las funciones de onda del sustrato y de la punta son tratadas independientemente y como sistemas no perturbados. Tersoff y Hamman calcularon la función de onda que describe todo el sistema considerando el potencial de la punta como una perturbación en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo según:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{sus} + V_{punta}(t) \right] \psi_n, \quad (2.32)$$

donde V_{sus} es el potencial de la muestra (o sustrato), ψ_n es la función de onda del estado n -ésimo, y V_{punta} el potencial de la punta con $E_{bias} = V_{punta} - V_{sus}$. La función de onda se asume como $\psi_n(x, t) = \psi_x e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$. La probabilidad de la transición electrónica desde un estado n a un estado m por efecto túnel w_{nm} puede escribirse como

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 \delta(E_m - E_n) \quad (2.33)$$

donde $|M_{nm}|$ es el elemento de matriz de la probabilidad de la transición. Este elemento de matriz puede escribirse en términos de una integral de superficie:

$$|M_{nm}| = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_m^* \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_m^*) dS \quad (2.34)$$

La corriente túnel se calcula haciendo la suma sobre todos los estados electrónicos posibles. Si la densidad de estados de la punta y la muestra se escriben como ρ_{punta} y $\rho_{muestra}$ respectivamente, entonces

$$I_{túnel} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} E_{bias} \rho_{sus}(E_F) \rho_{punta}(E_F) |M|^2 \quad (2.35)$$

La densidad de estados de la punta alrededor del nivel de Fermi puede ser descrita mediante la ecuación 2.36 asumiendo que la función de onda es de tipo s y que la punta posee un radio R .

$$\rho_{punta}(E_F) \propto |\psi_n|^2 \propto e^{-2\kappa(R+z)} \quad (2.36)$$

donde z es la distancia punta - sustrato y κ es el factor de decaimiento dado por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_{punta} + \phi_{sus}}{2} - E - \frac{eV}{2} \right)} \quad (2.37)$$

Con esto, asumiendo $T = 0$ y pequeños potenciales de bias (κ independiente de E), el desarrollo se simplifica a la siguiente expresión de corriente túnel en función del potencial de bias:

$$I(V) \propto T_{(z)} \int_0^{eV} \rho_{sus}(E) \rho_{punta}(E - eE_{bias}) dE \quad (2.38)$$

con $T_{(z)} = e^{-2z\sqrt{\frac{m}{\hbar^2}(\phi_{punta} + \phi_{sus})}}$ la probabilidad de la transmisión electrónica. Por último, si consideramos que la densidad de estados de la punta de STM no depende del potencial de bias, o en otras palabras, que se considera suave, entonces la primer derivada de la corriente túnel con respecto al potencial de bias será directamente proporcional a la densidad de estados electrónicos local de la muestra según:

$$\frac{dI}{dE_{bias}} \propto \rho_{sus}(eE_{bias}) \rho_{punta}(0) \quad (2.39)$$

La ecuación 2.39 permite entonces medir la densidad de estados de la muestra simplemente midiendo la derivada de la corriente túnel con respecto al potencial bias en un experimento de STM a z constante. Es necesario mencionar que esta ecuación solo es válida para el límite de potenciales pequeños y bajas temperaturas. Elevar la temperatura en una medición de STS-IV da como resultado un ensanchamiento en los picos de la densidad de estados local, y este ensanchamiento se hace cada vez mayor a medida que la temperatura es más grande. Es por esta razón que las espectroscopías I-V se realizan siempre a bajas temperaturas al rededor de unos pocos Kelvin donde el ensanchamiento de los picos es de algunos meV . Por otro lado, un aumento en el potencial de bias produce que la probabilidad de transmisión $T_{(z)}$ comience a depender del potencial, por lo tanto, la ecuación 2.39 deja de ser válida y se producen distorsiones en la curva de densidad de estados.

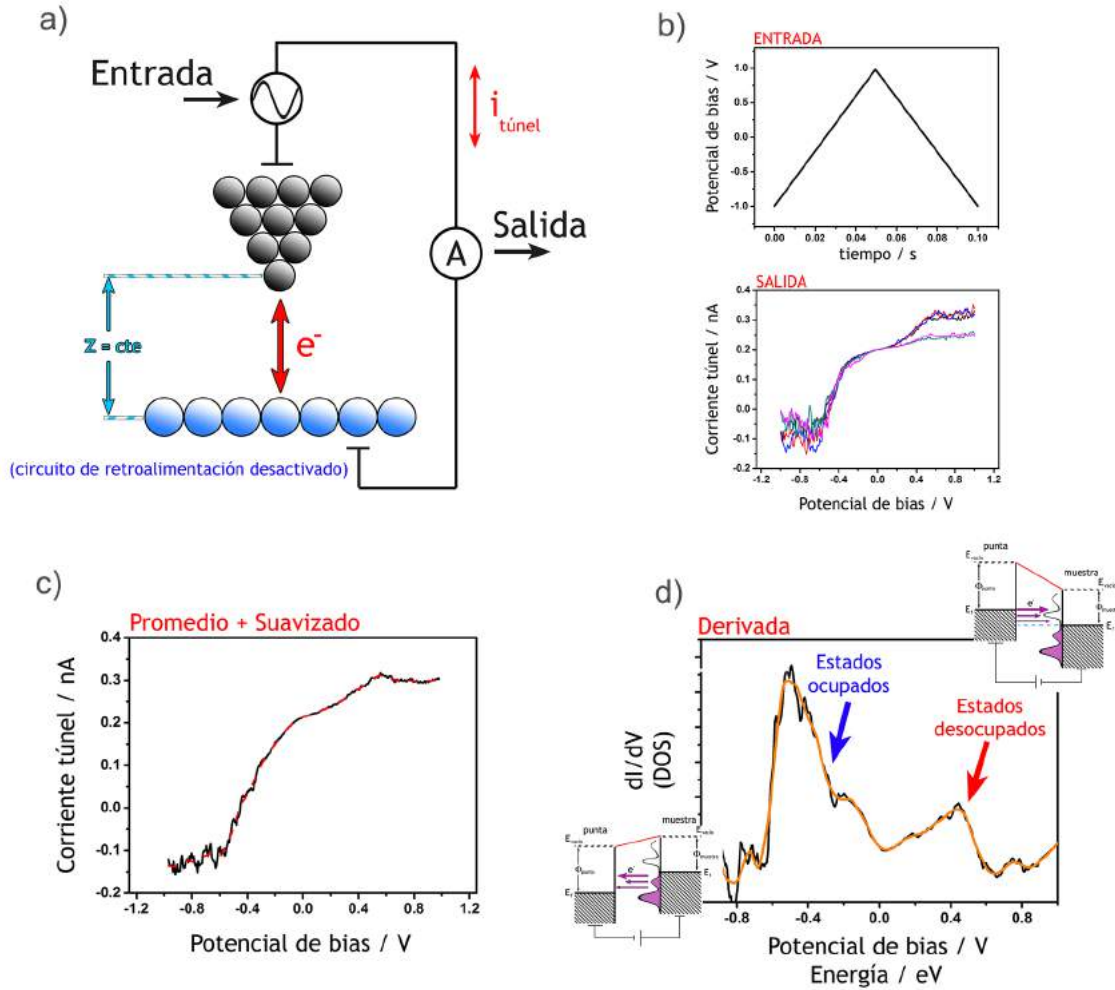


Figura 2.28: Espectroscopía túnel $I - V$. a) Modo de operación, b) rampa de entrada y colección de datos crudos, c) promedio y suavizado de datos crudos, d) gráfico de dI/dV vs E_{bias} : densidad local de estados electrónicos de la muestra.

En un típico experimento de STS-IV (Figura 2.28), se coloca la punta de STM en una posición fija en el plano xy . Luego, se desactiva el circuito de retroalimentación por una fracción de tiempo y de esta manera la punta queda fijada a una distancia z ajustada previamente por el último valor de corriente túnel o setpoint (aproximadamente 1 nm). A través del software, se realiza una rampa de potencial bias y se registra la variación en la corriente túnel. Las velocidades de barrido de la rampa normalmente son de entre 10 y 30 V s^{-1} para que no exista variación apreciable en z durante la medición por desplazamiento térmico de la muestra. En el lapso en que el circuito de retroalimentación se encuentra abierto, se realiza un número dado de medidas (rampas) que luego serán promediados computacionalmente debido a que: 1) las medidas son ruidosas y 2) la punta debe posicionarse exactamente arriba de una molécula para registrarse una curva exitosa. Una vez colectadas las curvas I vs V , mediante un software de análisis de datos se promedian todas las medidas, se suavizan, y se les calcula la derivada para obtener una

curva de $\frac{dI}{dE_{bias}}$ vs E_{bias} . Los valores E_{bias} en Volts se transforman directamente en valores de energía en eV .

2.2.5. Microscopía túnel *in situ* electroquímica

La microscopía túnel electroquímica (EC-STM), STM *in situ*, o STM en líquido, es una variante de la técnica de STM tradicional. Esta técnica permite barrer la muestra, obtener imágenes de STM de alta resolución y a su vez observar los cambios en superficie al cambiar el potencial electroquímico de la muestra y de las moléculas adheridas a la superficie. En EC-STM la punta se encuentra inmersa en una celda electroquímica conteniendo electrolito, por ende, debe estar recubierta con un material aislante. En un típico experimento de EC-STM el equipo puede controlar tanto el potencial de la muestra como el potencial de la punta, todo referido a un electrodo de referencia. A su vez se registra la corriente que circula por la punta (corriente túnel) y la corriente que circula por la muestra (corriente electroquímica) de forma separada. De esta manera, es posible hacer saltos de potencial, voltametrías y diversas técnicas electroquímicas sobre el electrodo de trabajo (muestra) y al mismo tiempo utilizar la punta como una sonda *in situ* para obtener imágenes de alta resolución y espectroscopías.

En esta técnica la muestra forma parte de una celda electroquímica de cuatro electrodos. Como las muestras para STM suelen ser pequeñas, la celda de EC-STM tiene un volumen de apenas 200 μL . Aquí se utilizan normalmente dos alambres de platino que funcionan como pseudo electrodo de referencia y contraelectrodo conectados a un potencióstato junto con la muestra como indica la Figura 2.29. El potencióstato utilizado puede ser un equipo conectado de manera externa como así también puede utilizarse un potencióstato incluido dentro de la electrónica del STM. En los trabajos realizados en esta tesis se utilizó el potencióstato/galvanostato del STM. El electrolito soporte puede variar utilizándose normalmente buffers de pH menores a 7 y ácidos (sulfúrico y perclórico). Se evitan soluciones basicas ya que pHs muy altos pueden disolver parcialmente las puntas de tungsteno. En todas las mediciones de esta tesis se utilizaron soluciones acuosas de ácido perclórico como electrolito soporte debido a la poca interacción de los iones con muestras de oro. La celda utilizada en estos experimentos fue diseñada en el laboratorio y se compone de una pieza de teflon rectangular con un agujero en el centro y un o-ring en uno de los extremos del orificio. La celda se coloca directamente sobre la muestra haciendo presión contra el o-ring y ajustando todo mediante tornillos. El contacto de la muestra con el potencióstato se realiza por debajo mediante un film de aluminio en la parte posterior de la muestra. El contraelectrodo se coloca en forma circular y plano a la muestra mientras que el electrodo de referencia se sumerge uno o dos milímetros dentro de la celda. Luego se coloca el electrolito soporte chequeando que no hayan pérdidas.

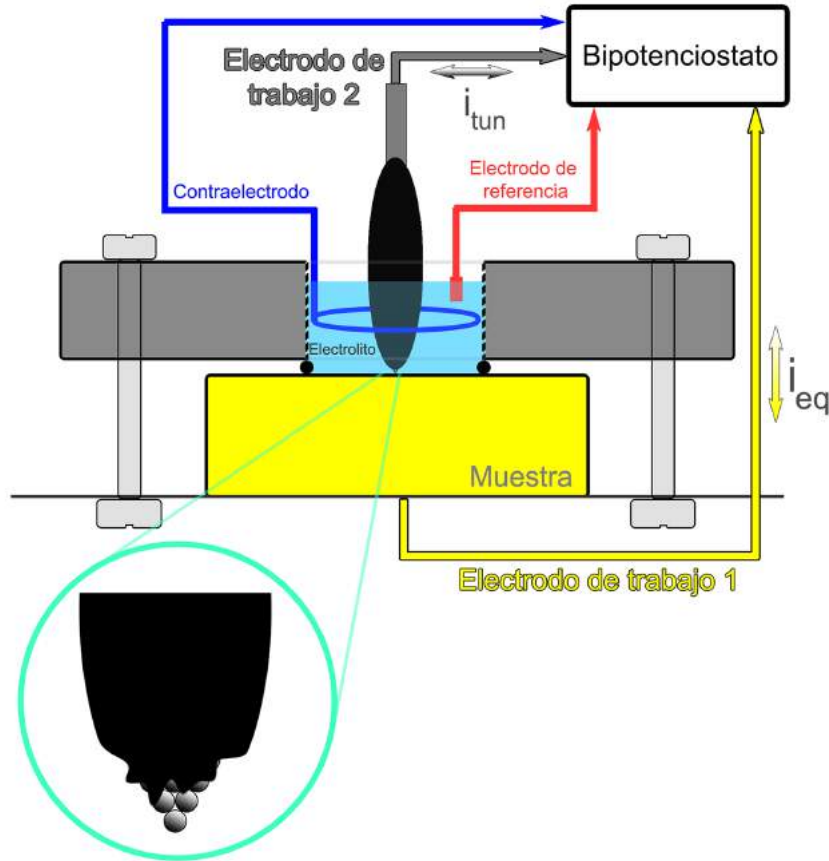


Figura 2.29: Esquema del microscopio túnel electroquímico. Celda y punta EC-STM recubierta.

En un experimento de EC-STM, inicialmente se fija el potencial de la muestra en el potencial de circuito abierto. Aquí entonces la corriente electroquímica será nula. Luego se aplica un potencial dado a la punta de manera tal que $E_{punta} - E_{muestra} = E_{bias}$. Es decir, si el potencial de reposo de la muestra es -200 mV vs Pt , el potencial de la punta será de $+100 \text{ mV vs Pt}$ para un potencial de bias de $+300 \text{ mV}$. En un segundo paso, se coloca la punta dentro de la celda conteniendo electrolito de manera tal de que quede inmersa en la solución pero lejos de la superficie de la muestra. En este punto si la punta se encuentra desnuda, como $+100 \text{ mV}$ no corresponde con el potencial de reposo del tungsteno, se registrará una corriente en la punta muy elevada. Como la electrónica del STM solo admite valores entre 1 pA y 10 nA , la corriente en la punta se encontrará saturada en 10 nA . Si ahora en cambio la punta se encuentra recubierta por un material aislante a excepción de los últimos átomos, la corriente registrada entre el tungsteno y el contraelectrodo será de unos pocos pA . Una punta correctamente aislada marcará una corriente de entre 10 pA a 200 pA (corriente de fuga). Este paso resulta ser el más crítico en la técnica pues la corriente debe ser adecuada y a la vez la punta debe tener resolución atómica. En un experimento típico de dos días se preparan alrededor de 10 puntas recubiertas y se van colocando una por una anotando la corriente de fuga de cada

una y obteniéndose al final un batch más reducido de puntas aptas para EC-STM. En un tercer paso, se acerca la punta mediante los motores del equipo hasta que se alcance una corriente sobre la punta de unos 500 pA (setpoint). El potencióstato no discrimina entre la corriente túnel punta-muestra de la corriente punta-contraelectrodo, es por ello que un aislado incorrecto de la punta hará que no haya estabilidad en la corriente túnel y por ende, agregará ruido en las imágenes de STM. Una vez que la punta se encuentra cerca de la superficie y el sistema de retroalimentación del STM se activa, se podrán tomar imágenes de la superficie y a su vez variar el potencial de la superficie. Esta técnica resulta ser muy poderosa ya que las imágenes obtenidas son de mayor resolución que las equivalentes en aire debido a que no existen partículas que puedan depositarse sobre la muestra desde el aire. Además, el hecho de poder barrer la muestra y a su vez cambiar los potenciales de la muestra permite observar los cambios producidos en la superficie en tiempo real lo que le da a la técnica una característica temporal además de espacial.

2.2.6. Espectroscopía túnel electroquímica

La espectroscopía túnel electroquímica resulta ser una combinación entre STS y EC-STM. El setup de esta técnica es el mismo de EC-STM, es decir, un sistema electroquímico de cuatro electrodos donde la muestra es uno de los electrodos de trabajo mientras que la punta de STM funciona como sonda *in situ* y segundo electrodo de trabajo. En esta técnica, una vez que la punta se encuentra haciendo túnel y la muestra está a un potencial dado, se desactiva el sistema de retroalimentación durante algunos segundos haciendo que la posición en z de la punta permanezca fija. Durante este intervalo de tiempo, el potencial de bias se mantiene fijo mientras que el potencial de la muestra se barre (como en una voltametría cíclica) a su vez que se miden los cambios en la corriente túnel. A diferencia de la espectroscopía $I-V$, en este experimento el tiempo en el que el lazo de retroalimentación se encuentra abierto es mucho mayor, llegando a permanecer abierto hasta 10 segundos. Es por ello que para realizar el experimento el sistema debe permanecer muy estable en términos del desplazamiento térmico de la muestra. Un desplazamiento de la muestra muy elevado hará que durante el tiempo que dure el experimento se registre un cambio en la corriente debido al acercamiento o alejamiento relativo de la punta y no a procesos electroquímicos.

Si la muestra a analizar corresponde por ejemplo a moléculas electroactivas ancladas a la superficie del electrodo, una variación en el potencial producirá la oxidación-reducción de las moléculas. Si la punta se coloca justo encima de una molécula electroactiva al tiempo que se produce el cambio en el estado redox de la molécula, puede producirse una alteración en el mecanismo de transferencia electrónica y de esta manera obtenerse una variación en la corriente túnel producida por el cambio energético del sistema. Es

así que esta técnica permite estudiar el fenómeno de transistores y diodos rectificadores unimoleculares, es por ello que resulta ser una técnica electroquímica espectroscópica con resolución atómica. En este experimento, a diferencia de la espectroscopía túnel $I - V$ y el STM, es muy fácil romper puntas ya que durante el lapso en el que la retroalimentación está abierta la punta puede sufrir choques directos con la superficie. Por eso, antes de comenzar cada experimento de espectroscopía electroquímica será necesario contar con un batch elevado de puntas para EC-STM.

2.2.7. Equipamiento

El equipo utilizado para STM, EC-STM y espectroscopías túnel fue un Agilent SPM 5500 equipado con un scanner N9501-A con $1 \mu m$ de ventana.



Figura 2.30: Scanner de STM.

2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para dos cuerpos eléctricamente neutros y no magnéticos mantenidos a una distancia de una a varias decenas de nanómetros, las fuerzas de Van der Waals (VdW) generalmente dominan la fuerza de interacción entre ellas. Las fuerzas de VdW que actúan entre dos átomos o moléculas se pueden separar en fuerzas de dipolo-dipolo, inducción y dispersión. Las fuerzas de dipolo-dipolo resultan de la interacción entre dos moléculas polares que tienen momentos multipolares permanentes, mientras que las fuerzas de inducción se deben a la interacción de una molécula polar y otra neutra, donde la molécula polar induce la polaridad en el molécula neutra cercana. Las moléculas no polares poseen un dipolo fluctuante finito y momentos multipolares superiores a intervalos de tiempo muy cortos, que también interactúan dando lugar a fuerzas de dispersión entre ellos. Las fuerzas de dispersión generalmente dominan sobre las demás fuerzas, excepto en el caso de las moléculas fuertemente polares. La dispersión, o en general, las fuerzas de VdW suelen ser atractivas y aumentan rápidamente a medida que átomos, moléculas o cuerpos se aproximan entre sí. La dependencia de la fuerza con la distancia r es de tipo $(6r^2)^{-1}$

El microscopio de fuerza atómica (AFM), inventado por Binnig *et al.*, consiste en una punta que actúa de sonda de barrido montada en un muelle tipo voladizo (cantilever).

La fuerza de interacción entre la muestra y la punta luego de acercarse entre sí hace que el cantilever se desvíe de acuerdo con la ley de Hooke. Estas deflexiones pueden detectarse con alta sensibilidad mediante métodos de detección de capacitancia u ópticos. En los microscopios de fuerza atómica actuales, un láser impacta sobre la cabecera del cantilever y mediante una celda CCD se colecta el haz reflejado. De esta forma, se siguen las deformaciones de la viga a su vez que se traducen a una señal digital. Mediante piezoeléctricos, el microscopio hace que el cantilever barra la muestra de la misma forma que en el caso de STM. Los cambios en z provienen ahora de mantener la fuerza entre la punta y la muestra constante (setpoint en AFM) mientras se explora la muestra con respecto a la punta. Como resultado de este proceso se obtiene un mapa topográfico de la superficie de la muestra con una resolución en z que puede llegar a ser hasta sub-atómica. El AFM se puede operar en régimen de contacto, similar a un perfilómetro del lápiz pero con fuerzas considerablemente menores ($10^{-6} - 10^{-10}$ N), en el régimen no contacto (microscopía de fuerza dinámica) donde se obtiene información de las fuerzas atractivas, y en régimen de contacto intermitente o *tapping* en donde el cantilever oscila a la frecuencia de resonancia tocando la superficie una vez por ciclo. La Figura 2.31 muestra un esquema simplificado de un AFM y los modos de operación contacto y tapping.

El componente más crítico en AFM es sin duda el cantilever. Para lograr una sensibilidad alta, se necesitará una deflexión razonablemente grande para una fuerza dada. Por lo tanto, el resorte debe ser lo más suave posible (baja constante de fuerza). Por otro lado, se necesita una frecuencia de resonancia alta para minimizar la sensibilidad a las vibraciones mecánicas, particularmente durante el escaneo. Estas consideraciones conducen directamente a la idea de utilizar técnicas de microfabricación para la producción de cantilevers. El desarrollo de sensores microfabricados de fuerza ha llevado a esta microscopía a alcanzar resolución atómica tanto para conductores como para aisladores.

La aplicabilidad de AFM a muestras no conductoras es particularmente importante debido a que estudios de microscopía electrónica y espectroscopía han demostrado ser dificultosos en estas muestras por efectos de carga. El AFM permite testear una variedad de fuerzas atractivas y repulsivas, incluidas las fuerzas de Van der Waals, fuerzas de repulsión de iones, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, fuerzas capilares, adherencia y fuerzas de fricción, por mencionar solo algunas. El objetivo de testear determinados tipos de fuerzas ha llevado al desarrollo de microscopios de fuerza especializados que pueden operar en diversos entornos, incluido el aire ambiente, líquidos y en ultra alto vacío. El AFM ha ampliado considerablemente la aplicabilidad de los estudios de sondeo locales con respecto a los materiales, así como a los tipos de interacción punta-muestra. Por lo tanto, la invención del AFM se puede considerar tan importante como la invención del STM, particularmente en vista del hecho de que la mayoría de los materiales que nos

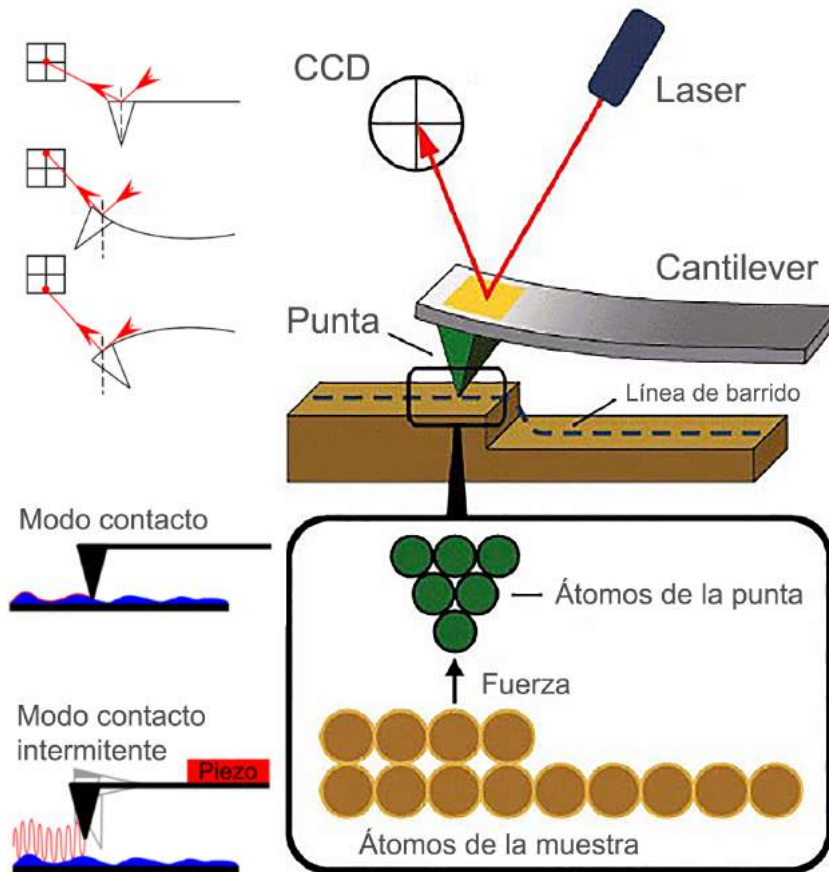


Figura 2.31: Microscopio de fuerza atómica (AFM). Esquema de funcionamiento y modos de operación.

rodean son aislantes.

2.3.1. Modo contacto, no contacto y contacto intermitente

Existen varios modos de operación en AFM entre los que se pueden encontrar el modo contacto, el modo no contacto, el modo contacto intermitente (tapping) y las variantes de microscopía de fuerza magnética, fuerza lateral, contacto intermitente suave, fuerza electrostática y espectroscopías de fuerza atómica. Si se coloca el cantilever a una distancia lejana de la superficie tal que no existan interacciones apreciables y luego se acerca la punta lentamente registrando las fuerzas mediante un sensor de fuerza, se obtiene la curva de la Figura 2.33. Esta curva se puede separar en dos regiones: la primera, a distancias grandes, en donde las fuerzas entre la punta y la muestra son de tipo atractivas, y la segunda a distancias cortas donde las fuerzas son de tipo repulsivas. En la figura se indican qué tipo de fuerzas son las que intervienen en los distintos tipos de operación del AFM.

En el modo contacto, la punta del cantilever se posa directamente sobre la superficie de la muestra. Haciendo contacto directo, se barre la muestra a fuerza constante mediante

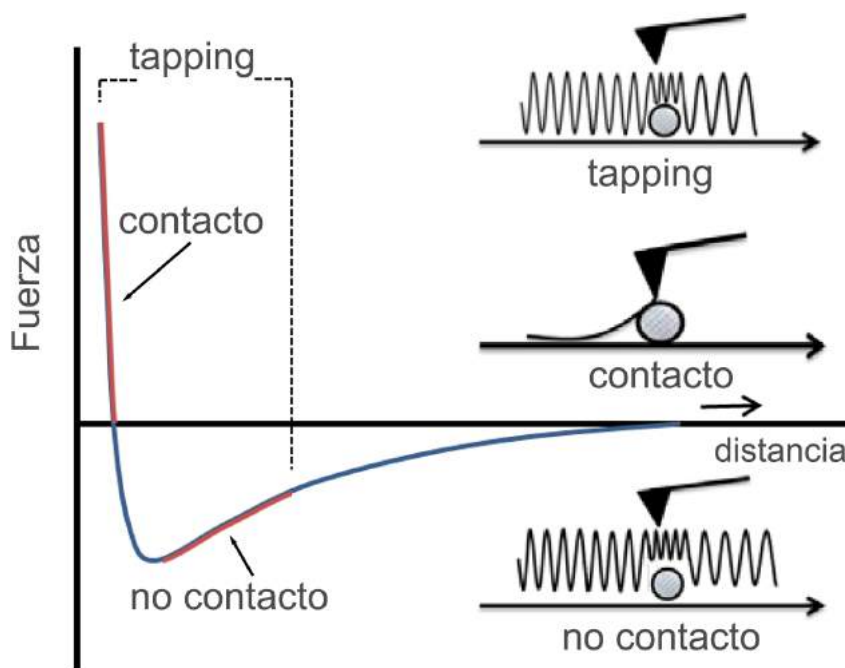


Figura 2.32: Curva de Fuerza en función de distancia para un acercamiento de la punta a la muestra en una configuración tipo AFM. Fuerzas negativas corresponden a fuerzas atractivas mientras que fuerzas positivas corresponden a repulsivas. Se indican los tres modos de operación y las zonas de trabajo.

un sistema de retroalimentación que ajusta z de acuerdo al setpoint de fuerza especificado. Las fuerzas que intervienen en el modo contacto son de tipo repulsivas como indica la figura. Esta técnica se utiliza principalmente para muestras duras empleando puntas blandas o con baja constante de fuerza para no dañar la superficie. El modo contacto también se emplea para realizar rasgaduras en la superficie y medir espesor de películas depositadas. Aquí se ajusta un área pequeña de barrido y se aplica una fuerza muy alta. Si la muestra se encuentra recubierta por una película delgada polimérica, la punta penetra en la película y produce una erosión en el área seleccionada. Luego, barriendo en un área mayor y con una fuerza pequeña, la punta ahora se coloca por encima del film y se obtiene un mapa topográfico donde se observa una depresión en donde se realizó la erosión controlada en primera instancia. Luego, mediante un perfil topográfico puede obtenerse el espesor del film depositado con gran precisión. El modo contacto es también utilizado para realizar mapas topográficos *in situ* en una celda conteniendo líquido de igual forma que en EC-STM. Sumergiendo la viga por completo en el líquido y corrigiendo la deflexión del haz por la difracción en la interfaz liquido-aire, es posible barrer la muestra cuando esta se encuentra formando parte de una celda. Así se pueden observar en tiempo real los efectos producidos sobre las moléculas adsorbidas al cambiar la fuerza iónica del medio, el pH, o incluso alterando el potencial electroquímico de la muestra (para el caso de muestras conductoras). Debido a que la punta se encuentra en contacto permanente

con la muestra, el AFM en modo contacto posee una baja resolución lateral. Las puntas de AFM por lo general no son tan finas como las puntas de STM por lo que los efectos laterales se exacerban notablemente. Sin embargo, de contar con cantilevers especiales super-finos, es posible lograr gran resolución lateral en el modo contacto.

Los modos no-contacto y contacto intermitente (o tapping), son dos modos de operación llamados de tipo acústico. Esto es así ya que en ambos casos la punta está acoplada a un oscilador que hace que la viga oscile con una frecuencia de vibración cercana a la frecuencia natural de oscilación (fenómeno de resonancia). Mediante el software del equipo, se barre la frecuencia de entrada al cantilever y se registra la amplitud de oscilación de salida. El máximo en la amplitud de salida corresponde a la frecuencia de resonancia del cantilever, y por ende, a la frecuencia natural de oscilación. En el modo no-contacto, la punta oscila a la frecuencia natural de vibración (máxima amplitud) y se coloca muy cerca de la muestra sin llegar a tocarla. Luego, barriendo la muestra se registran los cambios producidos por la muestra y se traducen las señales en un mapa topográfico. El modo tapping, es similar a excepción de que la punta entra en contacto intermitente con la muestra además de oscilar. En este modo, se aplica una fuerza constante mediante el lazo de retroalimentación y se registran los cambios en z para generar un mapa topográfico. En el modo tapping, las fuerzas intervinientes son tanto las atractivas como las repulsivas y a diferencia del modo contacto, pueden mapearse muestras tanto blandas como duras. Por otro lado, la resolución lateral es mucho mejor que en el caso de modo contacto obteniéndose por lo general mejores imágenes. A medida que la punta barre la superficie, el equipo colecta cambios en z (topografía), cambios en la amplitud (bordes) y cambios en la fase de vibración (cambios en la dureza de cada elemento escaneado). Estas tres salidas combinadas permiten obtener mucha información sobre la superficie, es por ello que este modo de operación es el modo más utilizado en AFM por su gran versatilidad y resolución. En esta tesis se utilizó principalmente el modo tapping para obtener imágenes de AFM.

2.3.2. Cantilevers y calibración

A diferencia con el microscopio de defecto túnel, los cantilevers no pueden fabricarse manualmente en el laboratorio ya que requieren de máquinas especiales de microfabricación. Las puntas de AFM se adquieren de distintas empresas que ofrecen una gran variedad de catálogos de puntas con cualidades específicas para cada medición. Típicamente los cantilevers utilizados en AFM poseen constantes de fuerza muy variables y son fabricados sobre un chip de silicio (Figura 2.33). El largo de la viga también es variable: Vigas largas conducirán a frecuencias naturales de oscilación pequeñas mientras que vigas cortas a frecuencias altas. Las puntas de modo contacto tienen una constante de fuerza de resorte

de aproximadamente $0,2 N/m$, es decir baja constante de fuerza. Las puntas de tapping y mono no-contacto, por el contrario, poseen una constante de fuerza de resorte más elevada de alrededor de $40-50 N/m$. Los típicos valores de frecuencia natural de oscilación de la viga se encuentran entre 160 y $350 kHz$. En modos intermedios de operación entre contacto y tapping como ser microscopía de fuerza modulada, las constantes de fuerza son del orden de los $5 N/m$.

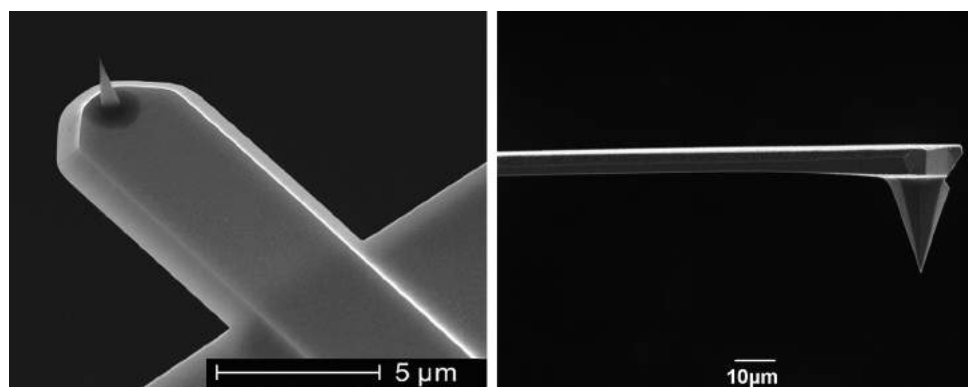


Figura 2.33: Cantilever de AFM de silicio. Micrográficas de barrido electrónico para el chip visto desde abajo (izquierda) y del cantilever visto lateralmente (derecha).

Para obtener máxima resolución, se pueden adquirir puntas especiales muy finas con un radio de punta de menos de $10 nm$. A su vez, existen puntas recubiertas con metales como oro y platino para realizar mediciones de conductividad y mapas de carga superficial así como también puntas con recubrimientos magnéticos que permiten sensar muestras con propiedades magnéticas. Existen varias empresas que comercializan puntas de AFM, especializándose cada una en un tipo particular de puntas. Las dos empresas al día de la fecha de mejor performance en la fabricación de puntas son Nanosensors y Budget Sensors (ambas tipos de puntas utilizadas en esta tesis).

En cuanto a la calibración del equipo, de igual forma que en la calibración del STM, se discrimina entre la calibración en z y la calibración en el plano xy . La calibración en z se realiza de la misma manera que en STM utilizando muestras de Au(111) y promediando distancias de escalones (sección 2.2.2). Como no es posible resolver los átomos de una muestra de HOPG, la calibración lateral del AFM se realiza mediante grillas microscópicas rectangulares de tipo comercial. Estas grillas son fabricadas mediante nanolitografía y poseen distancias típicas de algunos cientos de nm. Cada grilla posee una especificación técnica donde indica la distancia exacta entre los laterales de la cuadrícula, por lo tanto, al barrer la muestra con el cantilever, se miden estas distancias y se corrigen los factores de calibración del software hasta que las distancias medidas coincidan con las especificadas por la empresa proveedora de las grillas de calibración.

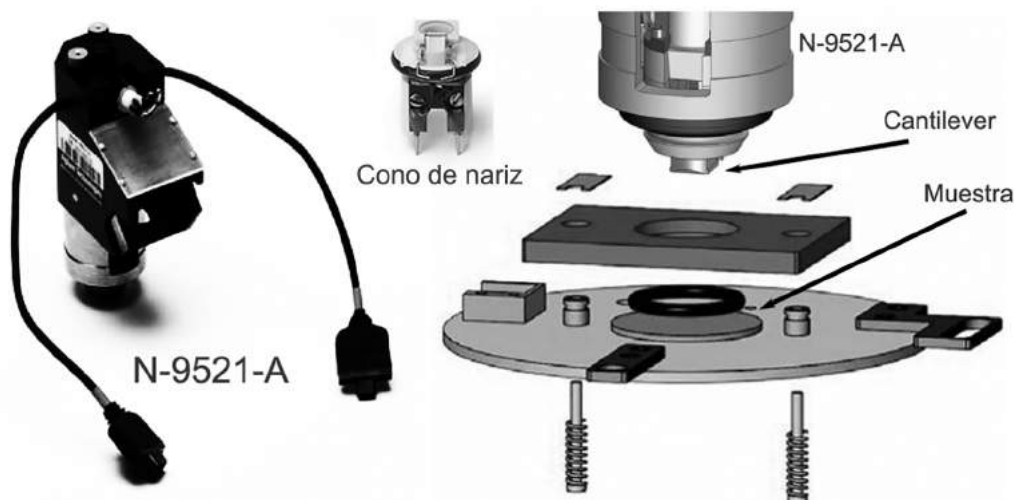


Figura 2.34: Izquierda: Scanner de AFM. Derecha: Configuración de AFM Agilent 5500.

2.3.3. Equipamiento

El equipo utilizado para AFM fue un Agilent SPM 5500 equipado con un scanner multipropósito N9521-A con láser incluido, un cono de nariz estandar para colocar puntas de modo contacto, un cono de nariz de 12° de inclinación para modos acústicos y un modulo MAC para control de oscilación del cantilever. La Figura 2.34 muestra la celda utilizada para escanear en AFM. Es una configuración similar a la utilizada en STM en donde la muestra se encuentra presionada a través de una celda rectangular con un orificio en el centro y un o-ring. El cantilever se coloca en el cono de nariz y luego este se coloca en el extremo del scanner de AFM.

2.4. Preparación, limpieza y caracterización de superficies de oro

A lo largo del trabajo de esta tesis se utilizaron dos tipos de superficies de oro. Por un lado se emplearon electrodos de oro policristalinos para hacer experimentos electroquímicos en general (Figura 2.5) mientras que se usaron electrodos de Au(111) para realizar microscopías AFM y STM. Los electrodos policristalinos de oro exponen en su superficie tres tipos de caras cristalinas: la (111), la (100) y la (110). La Figura 2.35 muestra un esquema de las tres caras mediante la visualización de la celda unidad y de un corte superficial de un monocristal de cada tipo.

Cada cara cristalográfica posee una electroquímica definida y esta se destaca por la posición de los picos de oxidación y reducción del oro en la voltametría cíclica en medio ácido. Mediante la realización de voltametrías en ácido sulfúrico o ácido perclorico

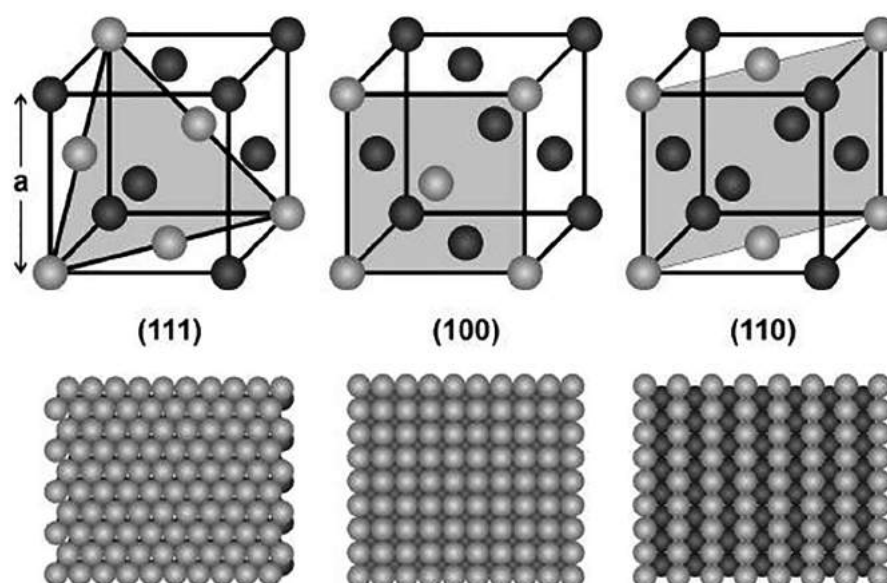


Figura 2.35: Caras cristalinas 111, 100 y 110. Corte superficial de cada tipo de monocristal.

es posible determinar qué tipo de cara cristalina expone el electrodo. En el caso de un electrodo que expone las tres caras de manera aleatoria como es el caso de un electrodo policristalino de oro, la voltametría cíclica quedará determinada por la suma de las corrientes de oxidación y reducción producidas por cada una de las caras cristalinas. De esta forma se obtendrán picos más anchos y de posición menos definida en comparación con las voltametrías de monocristales (Figura 2.36).

Un electrodo de oro policristalino que contenga contaminantes en superficie como por ejemplo materia orgánica adherida o moléculas adsorbidas, presentará alteraciones notables en la voltametría en medio ácido. Es así que la electroquímica del metal puede utilizarse como un parámetro de limpieza del electrodo. Si la voltametría exhibe los picos característicos en las posiciones correctas, el electrodo estará limpio (a nivel electroquímico) mientras que si se observa una corriente de doble capa muy elevada, corrientes altas en la zona anódica (producto de oxidación de materia orgánica) o picos deformados, el electrodo estará contaminado en superficie. El mejor método para limpiar un electrodo de oro es erosionar la superficie mediante el bombardeo de Ar en una cama de ultra alto vacío. Este método remueve cualquier contaminante sin agregar ningún tipo de especie reactiva a la superficie. Otro método de limpieza es someter el electrodo a altas temperaturas para quemar toda la materia orgánica y removerla como dióxido de carbono. Tanto el primer método como el segundo resultan inviables para la limpieza de los típicos electrodos policristalinos de oro utilizados en electroquímica ya que estos se encuentran empotrados en una resina plástica que hace que sea imposible llevarla a altas temperaturas sin fundirla. Por otro lado, el método de bombardeo con Ar también resulta inviable debido a que

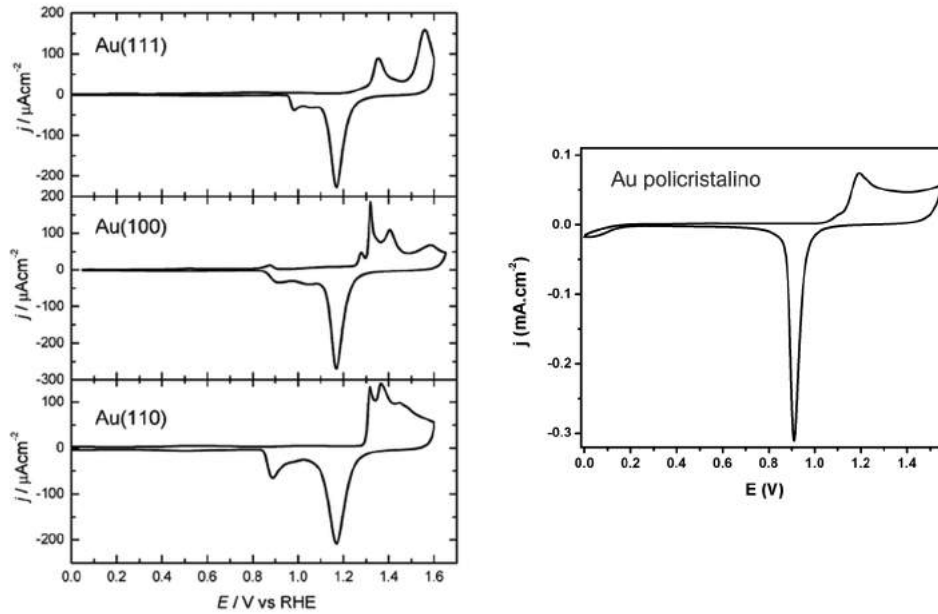


Figura 2.36: Voltametrías cíclicas de Au(111), Au(100), Au(110) y Au policristalino en HClO_4 0,1 M a 20 mV s^{-1} .

no es posible introducir este tipo de electrodos en la cámara de preparaciones de ultra alto vacío sin mencionar el gasto de tiempo y dinero. Es por ello que para la limpieza de los electrodos policristalinos se siguió la siguiente receta: En un primer paso se realiza un pulido mecánico de la superficie comenzando por un pulido grueso con una lija 1200 pasando por una serie de pulidos con alúmina de distinto tamaño de partícula comenzando por $5 \mu\text{m}$ seguido por $1 \mu\text{m}$, $0,3 \mu\text{m}$ y finalizando con $0,05 \mu\text{m}$. Cabe mencionar que luego de cada etapa de pulido, las partículas de alúmina quedan enterradas en la superficie del electrodo debido a que el oro es un metal extremadamente blando. Entre cada paso de pulido, el electrodo se sumerge en una solución 1:1 de agua Milli-Q/etanol y se realiza el desprendimiento de las partículas de alúmina mediante ultra-sonicado durante 10 minutos. Una vez que el electrodo fué pulido, este se verá como una superficie espejada, indicando que ahora el electrodo es plano a nivel microscópico. El pulido mecánico reduce el área superficial real del electrodo a un valor de aproximadamente 1,2 veces el área geométrica del disco. El siguiente y último paso en la limpieza del electrodo será la limpieza electroquímica de la superficie para remover toda la materia orgánica. Esta limpieza se realiza ciclando el electrodo en una celda electroquímica de tres electrodos utilizando ácido perclórico 2 M como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 1 V s^{-1} y un número de ciclos de aproximadamente 200 ajustando los potenciales de los extremos entre $-0,2 \text{ V}$ y $1,6 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Este proceso hace que la superficie se oxide y se reduzca muchas veces expulsando todo tipo de impurezas de la superficie. Una vez realizada la limpieza del electrodo, se cambia la solución por una solución fresca de ácido

perclórico 0,1 M y se realiza una voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} entre 0 y 1,55 V. Si la voltametría resultante corresponde con la voltametría de un electrodo de oro limpio, el proceso de limpieza habrá finalizado. Cabe destacar que en la literatura existen numerosas variantes de esta técnica de limpieza electroquímica, por lo tanto, ningún método asegura que la superficie final corresponda a una superficie de oro perfectamente limpia. Debe tenerse especial cuidado con el oxígeno presente en la solución a la hora de realizar los ciclos electroquímicos. Si hay oxígeno disuelto, se producirá H_2O_2 en el extremo catódico de la voltametría y luego este reaccionará con las especies en superficie produciendo impurezas que pueden adsorberse. Este fenómeno se evidencia por la aparición de un pico cada vez más creciente en la zona de 1 V a medida que se cicla el electrodo. Para evitar esto, la limpieza electroquímica debe realizarse siempre en una solución libre de oxígeno burbujeando Ar continuamente. Otro factor que puede afectar seriamente al proceso de limpieza del electrodo es la presencia de cloruros en la solución provenientes del electrodo de referencia, por ello, es necesario asegurar que la frita de vidrio del electrodo de referencia sea de buena calidad y no produzca pérdidas apreciables de iones cloruros a la solución.

Existen diversos métodos para obtener superficies monocristalinas de Au(111). Estas superficies son ideales para trabajar en microscopías de resolución atómica como STM y AFM debido a que presentan áreas planas donde se pueden depositar moléculas de forma controlada. El método más utilizado para la preparación de superficies de Au(111) fue propuesto por Clavilier y consta en formar una esfera de oro mediante fusión de un alambre de oro policristalino. En este proceso, la esfera presentará áreas en donde se exponga únicamente la cara 111 del cristal. En un segundo paso, y haciendo uso de un goniómetro, se pule el electrodo en la cara 111 hasta conseguir una superficie monocristalina. Luego esta superficie se caracteriza mediante voltametría cíclica obteniéndose los picos de oxidación-reducción característicos de Au(111). Otra forma de preparar superficies de Au(111) es mediante la deposición controlada de átomos o crecimiento controlado del metal mediante un método sintético. Los encargados de realizar esta tarea son en general empresas que comercializan los monocristales de distinto tamaño asegurando el grado de pureza y planaridad del material. Por último, otro método para la obtención de superficies de Au(111) consiste en evaporar oro sobre un sustrato de vidrio y luego calentarlo a unos $600 \text{ }^\circ\text{C}$ con una llama de hidrógeno en presencia del oxígeno del aire. Este calentamiento produce la fusión controlada de los átomos en superficie que durante el proceso se reorganizan de forma tal de formar zonas monocristalinas de Au(111) y zonas policristalinas. Por supuesto, este método no garantiza obtener la típica voltametría de Au(111) pero sí garantiza tener zonas planas monocristalinas a la hora de realizar experimentos de STM. En el laboratorio se emplearon los últimos dos métodos para la obtención de Au(111) en

tanto que la mayor porción de las mediciones fueron realizadas con un monocristal comercial MaTeK en forma de medalla circular de 1 cm de diámetro orientado en la cara 111 y pulido con un ángulo de 2° con respecto a una superficie perfectamente plana. Una vez utilizado el monocristal para el estudio de moléculas adsorbidas, este queda cubierto de impurezas. Para remover las impurezas se lo flaméa con una llama de hidrógeno durante 2-5 minutos y de esta forma se quema toda la materia orgánica adherida. La limpieza se corrobora mediante STM por la obtención del típico patrón de la reconstrucción del Au(111) ($22 \times \sqrt{3}$) o reconstrucción de *herringbone* (Figura 2.37).

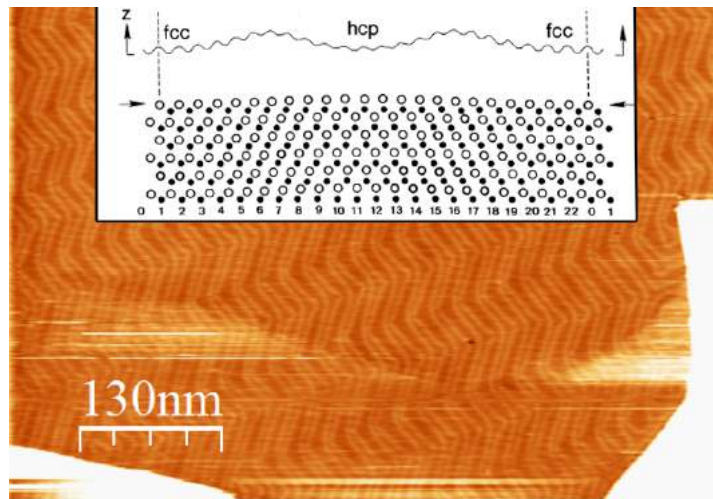


Figura 2.37: Reconstrucción superficial Au(111)-($22 \times \sqrt{3}$). Imagen de STM en ultra alto vacío y esquema de la relajación de las últimas capas atómicas de la superficie.

La gran ventaja del uso de monocristales comerciales es que puede ser reutilizado una y otra vez sin perder las características intrínsecas del material. Luego de que el monocristal es usado durante largos períodos de tiempo, este fue sometido a manipulaciones, numerosos ciclos de flaméo con llama de hidrógeno y ciclos de oxidación-reducción electroquímica. Esto hace que su superficie se vuelva cada vez más rugosa hasta el punto en el que la superficie ya no expone áreas planas en el microscopio STM y queda parcialmente inutilizable. Para restaurar el electrodo, normalmente se realiza un re-pulido de la superficie para lo cuál es necesario enviar el monocristal a la empresa que lo fabricó en una primera instancia. Dependiendo del uso que se le dé al monocristal, este proceso puede ser muy engorroso y costoso. A lo largo de esta tesis se diseñó a un método para restaurar electrodos monocristalinos de Au(111) comerciales en el laboratorio sin tener la necesidad de enviar el material a la empresa. A continuación se detalla el experimento: Primeramente se pule mecánicamente el electrodo de igual forma que en el caso de los electrodos policristalinos teniendo extremo cuidado de posicionar el electrodo de forma paralela a la superficie de pulido. Posteriormente a este tratamiento, la superficie presentará un gran número de partículas de alúmina incrustadas en la superficie que no serán

posibles de retirar mediante sonicado suave del electrodo. Si el electrodo se somete a un sonicado prolongado se remueven las partículas, pero como consecuencia final, se obtiene una superficie totalmente rugosa. En un segundo paso, se sumerge el electrodo en ácido fluorhídrico (HF) concentrado a 60° C de temperatura durante 2 hs. El ácido disuelve las partículas de alúmina dejando al electrodo cubierto de agujeros en donde estaban alojadas las partículas de alúmina. Luego se flaméa el electrodo con hidrógeno para suavizar la superficie y se lo vuelve a sumergir en HF caliente otras 2 hs más. Este proceso se repite cuantas veces sea necesario hasta que la superficie quede restaurada completamente. Luego de cada paso, el monocristal se chequea mediante STM y AFM para corroborar que no existan partículas de alúmina en superficie y que el electrodo posea una superficie lo más plana posible (Figura 2.38). Si bien el método no garantiza que la superficie del electrodo se componga en un 100 % por Au(111) permite trabajar perfectamente bien con las microscopías AFM y STM durante meses.

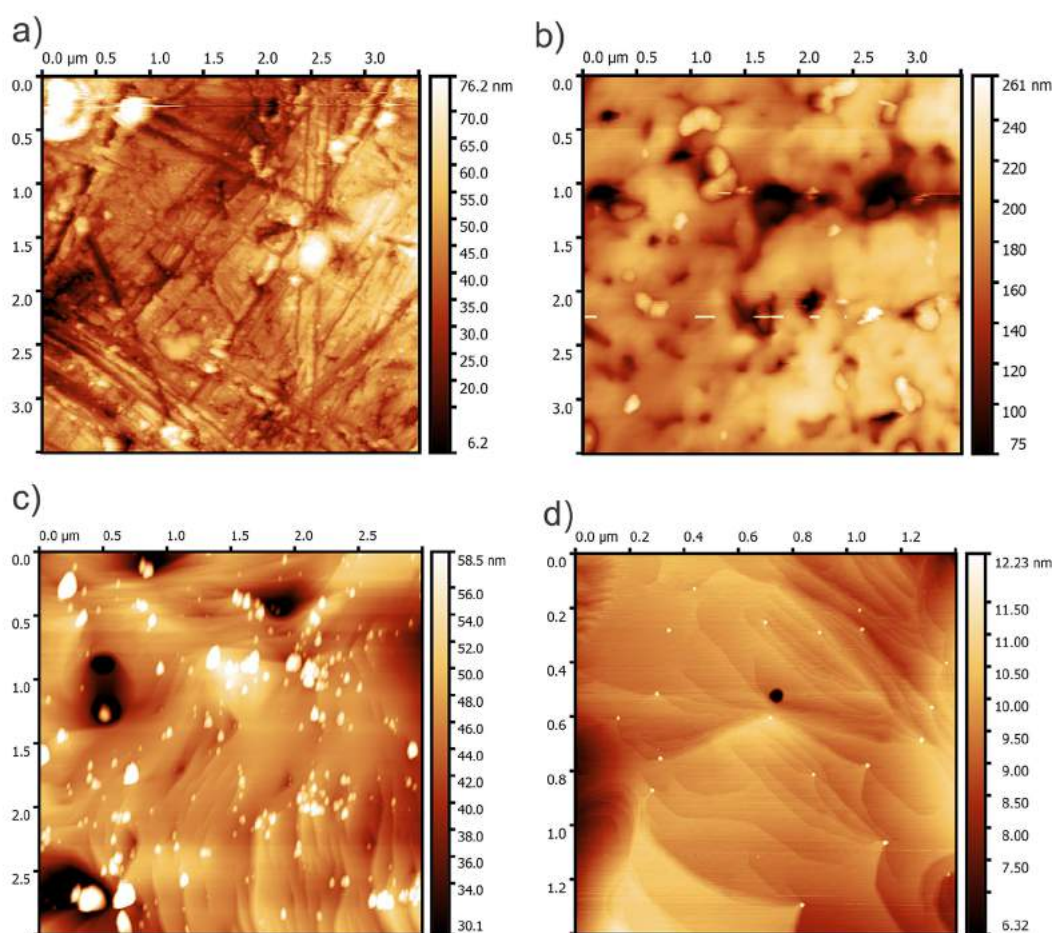
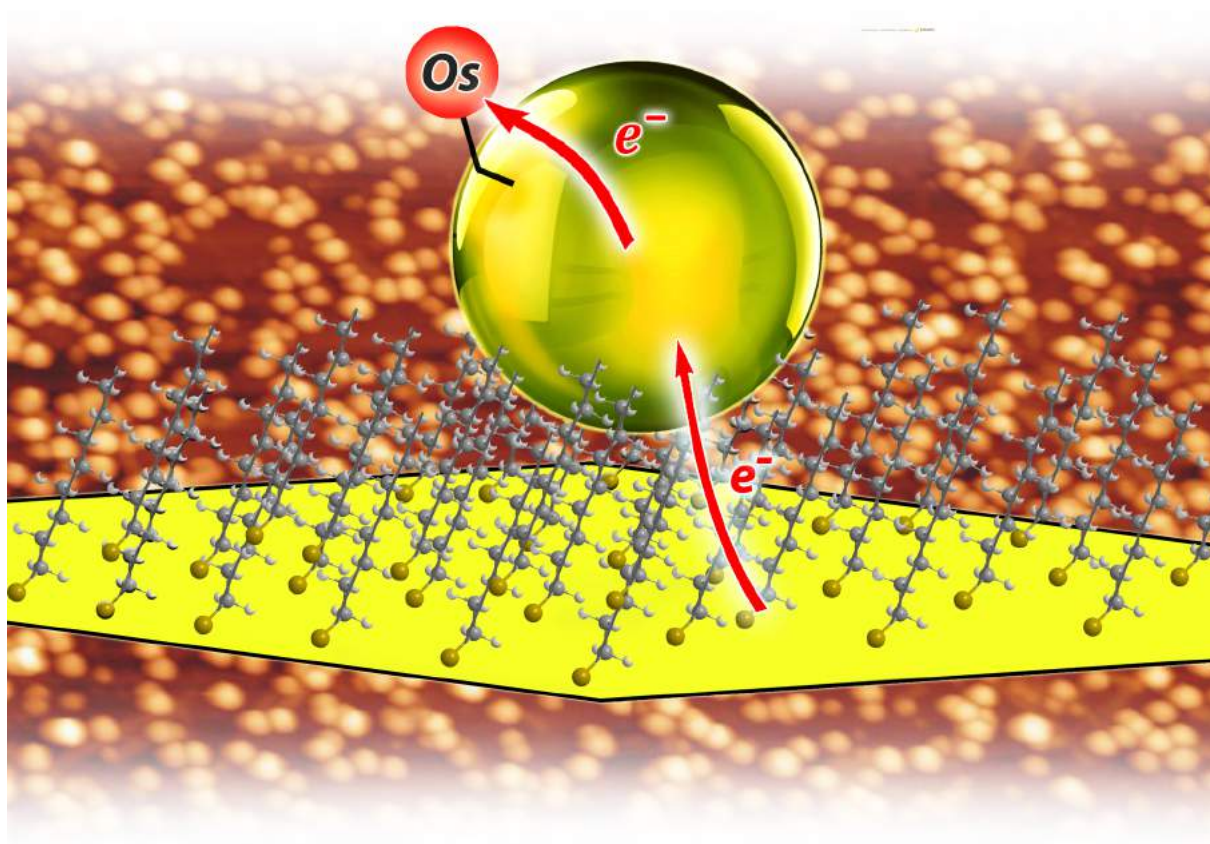


Figura 2.38: Proceso de restauración de un monocristal comercial de Au(111). Imágenes de AFM en modo tapping para: a) Electrodo recién pulido con alumina; b) Electrodo con un ciclo de HF y flameado con H₂; c) Electrodo con dos ciclos de HF y flameado con H₂; d) Electrodo con tres ciclos de HF y flameado con H₂.

Capítulo 3

Mecanismos de transferencia electrónica a través de monocapas autoensambladas de tioles



3.1. Introducción y marco teórico

A partir de mediados del siglo pasado, los avances en la electrónica han crecido en forma exponencial. Cada uno de estos avances tecnológicos se ha fundado a partir de estudios teóricos y experimentales nacidos en el mundo académico. Es así que, en paralelo al crecimiento del desarrollo de dispositivos electrónicos, baterías, sensores, etc, existe una constante dedicación de la comunidad científica hacia el estudio y comprensión de procesos fisicoquímicos desde un punto de vista fundamental. La ciencia básica de los materiales y la fisicoquímica de los sistemas nanoestructurados resulta ser entonces un área de estudio muy importante para el desarrollo de nuevas tecnologías futuras. Orientado en este aspecto, el presente capítulo presenta resultados experimentales en relación a los distintos tipos de mecanismos de transferencia electrónica que pueden ocurrir entre un electrodo metálico y un centro redox separados por un film orgánico aislante. Para ello, se diseñó un sistema básico que se centra en un complejo de Os^{2+} funcionando como cupla o sonda redox con un potencial estándar de alrededor de 0,3 V vs Ag/AgCl. Este complejo posee una terminal $-NH_2$ que por reacción con ácidos carboxílicos puede acoplarse mediante formación de uniones covalentes. Utilizando electrodos de oro se formaron monocapas autoensambladas de tioles de distinto largo de cadena para formar películas homogéneas de espesor variable y luego mediante reacción con el complejo de Os^{2+} formar un sistema tipo *Au-film aislante- Os^{2+}* . La separación entre la superficie del electrodo de oro y la cupla redox puede ser calculada a partir de la longitud de la cadena carbonada del tiol y se estima en el orden de entre 0,4 y 2 nm. El modelo para el estudio de la transferencia electrónica fue caracterizado mediante micrografía *in situ* con resolución atómica y espectroscopías de tipo superficial.

Utilizando técnicas de sensado electroquímicas basadas en impedancia faradaica, se realizaron mediciones directas de constante de transferencia electrónica y cubrimiento superficial para los sistemas con distinto espesor de película orgánica. Por otro lado, se empleó este mismo sistema para investigar la dependencia del mecanismo de transferencia electrónica entre dos metales cuando se coloca una molécula redox entremedio y se altera el potencial electroquímico de la especie, es decir, cuando se varía el nivel de Fermi de la molécula y de esta manera se altera la población parcial de Os^{2+} y Os^{3+} . Cuando se colocan dos terminales metálicas separadas por una molécula redox se obtienen dos mecanismos de transferencia electrónica posibles dependiendo del estado redox de la molécula. Uno referido al pasaje de electrones directo entre los dos metales sin mediar a través de la molécula y otro mediado por la cupla redox. En este segundo mecanismo, se produce un incremento notable en la transferencia y por ende un incremento en la corriente, un fenómeno similar al encontrado en los típicos transistores de efecto de campo. De esta manera en este capítulo, y haciendo uso de técnicas espectroscópicas con resolución atómica,

se estudia el fenómeno de apertura y clausura de canales transistorizados unimoleculares mediante alteración en el mecanismo de transferencia electrónica.

Por último, y empleando el mismo sistema modelo, se avanzó hacia un sistema más complejo en el que se investiga el mecanismo de transferencia electrónica entre un electrodo plano de oro y una sonda redox pero esta vez separados por una película aislante de gran espesor. Mediante la adsorción controlada de nanopartículas de oro sobre esta película espesa, es posible sobrepasar la barrera aislante (efecto *bypass*) mediante la alteración del mecanismo de un paso a un mecanismo de dos pasos en el que el electrón sobrepasa la barrera aislante y llega a la nanopartícula metálica de manera muy eficiente (paso rápido) y luego se transfiere a la cupla redox en un segundo paso lento. De esta manera, y comparando el sistema equivalente sin nanopartículas, se obtiene un incremento en la constante de transferencia electrónica de hasta 10000 veces su valor inicial. Se presentarán además, algunos interrogantes referidos al fenómeno de *bypass*, haciendo la distinción entre moléculas adsorbidas sobre nanopartículas *vs* moléculas en solución.

3.1.1. Autoensamblado de tioles en Au

Las moléculas con grupo tiol terminal han sido extensamente estudiadas debido a su capacidad de formar uniones covalentes con átomos de oro [11]. En esta reacción heterogénea, la unión entre el azufre y el hidrógeno se rompe para formar una nueva unión estable entre los átomos de oro en la superficie metálica y el azufre terminal de la molécula. Debido a este fenómeno, al exponer una superficie de oro a una solución de tiol se produce el fenómeno conocido como autoensamblado molecular en donde los tioles se unen a la superficie y se organizan de forma tal de minimizar la energía de interacciones laterales [12]. El resultado final de este proceso es una estructura o red bidimensional característica de moléculas ordenadas con un patrón de simetría definido. La fuerte interacción tiolato permite que la monocapa sea estable frente a cambios de pH, fuerza iónica, cambios de temperatura, etc. Además al favorecerse la unión $S - Au$ frente a otras, si la superficie se encuentra previamente modificada con alguna especie débilmente adsorbida, el tiol funciona desplazando las especies adsorbidas para luego formar la monocapa.

Entre las variables que afectan la simetría de la red se encuentran la naturaleza del solvente, la reconstrucción superficial del sustrato de oro, la concentración de tiol, el tiempo de incubación, el potencial electrostático del sustrato, la presencia y naturaleza de grupos funcionales en la molécula de tiol, el largo/ramificación de la cadena hidrocarbonada del tiol y la presencia de anillos aromáticos en el esqueleto de la molécula.

Se ha determinado experimentalmente que el proceso de autoensamblado se da en tres etapas sucesivas (Figura 3.1): La primera etapa es la más rápida y corresponde a la fisisorción de las moléculas sobre el electrodo en donde una unión débil se establece entre

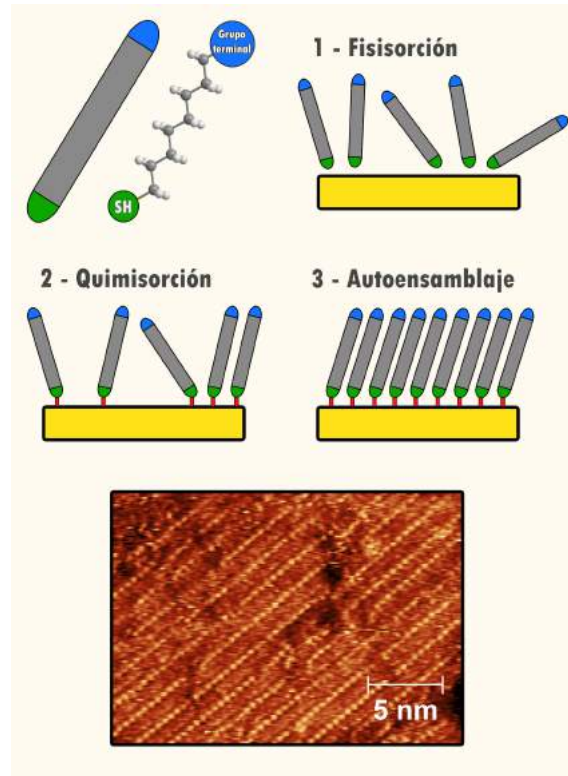
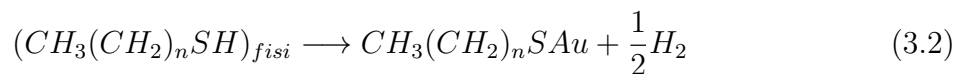


Figura 3.1: Esquema del proceso de autoensamblado de tioles en superficies de oro. Imagen de STM en aire de hexanotiol autoensamblado en Au(111). $E_{bias} = 0,5 nA$

el tío y los átomos de la superficie de oro (Ec. 3.1). En una segunda etapa, se produce la quimisorción de la molécula y se forma la unión covalente entre el azufre y el oro (Ec. 3.2).



En este punto, la superficie se encuentra cubierta por tioles unidos covalentemente a la superficie. En una tercera y última etapa, las moléculas se reorganizan sobre la superficie de forma tal de establecer uniones laterales débiles entre las cadenas carbonadas, que dependiendo de la naturaleza química del tío, podrán ser de tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, interacciones de tipo $\pi - \pi$ stacking, etc. El resultado final se conoce como monocapa autoensamblada de tioles (SAM). Este proceso posee una cinética que depende fuertemente del largo de cadena del tío y los tiempos en los cuales se establece el equilibrio pueden variar desde pocos segundos (tioles de cadena muy corta) hasta días (tioles de cadena larga) [13]. Las energías relacionadas con cada tipo de interacción difieren en ordenes de magnitud: $50 kcal mol^{-1}$ para la unión tiolato (S-Au); $1 - 2 kcal mol^{-1}$ por metileno para las interacciones laterales entre cadenas alquílicas; y unos pocos kT para las energías entre los grupos terminales [14]. Si bien, las energías involucradas en los tres

tipos de interacciones son muy distintas, las tres contribuyen en la estructura final y en las propiedades fisicoquímicas del autoensamblado.

Defectos en SAMs de tioles

Observando detenidamente la Figura 3.1, una vez concluida la etapa final del autoensamblado (Fig. 3.1-3) se obtiene una monocapa perfectamente ordenada de moléculas sobre la superficie. Sin embargo, en la imagen de STM debajo pueden percibirse defectos en la superficie en forma de zonas oscuras o depresiones. Estos defectos pueden ser de diversa naturaleza y se observan comúnmente en todas las SAMs de tioles. A modo de clasificación, se observan mayormente tres tipos de defectos en la monocapa. La primera es la falta o vacancia de moléculas en una fila autoensamblada y se origina por la movilidad de los tioles en superficie o por un autoensamblado deficiente o no completo. Dentro de este tipo de defectos podemos mencionar también que pueden existir regiones de la superficie en donde los tioles se hallen totalmente desordenados en una disposición aleatoria sin una estructura definida. Por otro lado, y debido a que las moléculas se disponen formando una red bidimensional sobre el sustrato de oro, se observan dominios de cristalinidad en 2D que van desde los pocos nanómetros hasta las decenas de nanómetros. Estos típicos dominios de orden se encuentran separados por regiones desordenadas o bordes de red en donde no existe un patrón de simetría definido e incluso donde pueden existir vacancia de moléculas. Por último, en una típica imagen de STM de una SAM de tioles es común observar una distribución homogénea de agujeros oscuros de diámetro variable. La profundidad de estas regiones o defectos corresponde con el diámetro de un átomo oro ($0,24\text{ nm}$) es decir que una vez finalizado el autoensamblado, una cantidad sustancial de átomos de oro fueron removidos de la superficie y desplazados hacia otros sectores de la muestra. Este fenómeno de erosión o "*etching*" superficial ocurre en todos los autoensamblados de tioles alifáticos. Sondag-Huethorst y colaboradores observaron experimentalmente mediante microscopía túnel que, para el caso de alquiltioles, la densidad de islas de vacancias aumenta con la concentración de tiol y decrece con al largo de cadena [15]. El origen de este tipo de defectos fue explicado por Gregory E. Poirier y reside en la estructura atómica del sustrato de oro. Una superficie limpia de Au(111) normalmente exhibe una reconstrucción ($22 \times \sqrt{3}$) y su densidad superficial de átomos es mayor que la del plano (111) ideal (un átomo de oro extra por celda unidad o una compresión de 4,4%). La adsorción de tioles en la superficie levanta la reconstrucción e induce un cambio en la densidad de átomos. La relajación del sistema se logra a través de la formación de vacancias monoatómicas de oro; estos defectos posteriormente nucleán y crecen para formar las típicas islas de vacancias [16] [17].

Un estudio más detallado y extensivo a tioles aromáticos fue llevado a cabo por Guohua

Yang [18] mediante mediciones de microscopía túnel en ultra alto vacío extendiendo el modelo de Poirier. En el modelo de Yang, se diferencia claramente el efecto producido por alquiltioles del efecto producido por tioles aromáticos. En el primer caso (alquiltioles), durante el proceso de quimisorción, los tioles se unen a la superficie levantando la reconstrucción del oro y produciendo la descompresión mediante la formación de adatomos móviles (adatom: átomo que se encuentra en la superficie de un cristal y se puede pensar como el opuesto a una vacancia atómica). Estos adatomos móviles migran hasta llegar a los bordes de escalón y es por ello que en las imágenes de STM no es posible observarlos libremente sobre terrazas planas. Para el caso de tioles aromáticos, se da un proceso similar en donde la unión tiolato descomprime la superficie y libera adatomos a la superficie, con excepción de que la movilidad de estos adatomos es mucho menor que en el caso de alquiltioles. Esto se ve evidenciado por el hecho de que las típicas imágenes de monocapas autoensambladas de tioles aromáticos muestran una menor densidad de islas de vacancias y que a su vez se observan islas de oro que corresponden a aglomeraciones de adatomos en las terrazas de oro. La diferencia en la movilidad de los adatomos fue demostrada realizando alteraciones en la temperatura y observando que a temperaturas de aproximadamente 60 °C las superficies autoensambladas de alquiltioles se reorganizan eliminando los defectos mientras que para el caso de tioles aromáticos es necesario elevar aun más la temperatura para lograr el mismo resultado.

Autoensamblados de alquiltioles

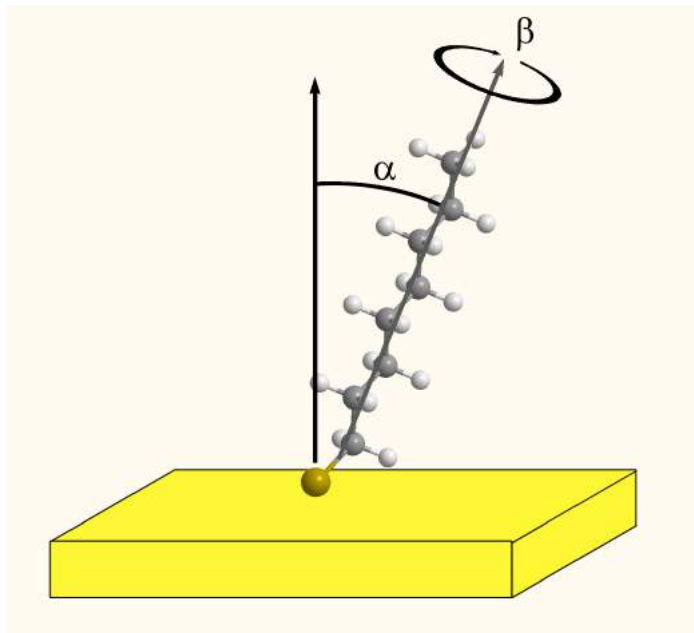


Figura 3.2: Modelo de disposición geométrica en superficie para monocapas autoensambladas de alcanotioles.

Centrando la atención en el caso particular de alquiltioles, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para determinar la simetría de las redes formadas y la disposición espacial de las moléculas en superficie. Tanto la disposición geométrica de las unidades de azufre en superficie como las distancias de los vecinos más cercanos son considerados como factores que determinan el límite superior en la densidad superficial de moléculas. Si solo se tienen en cuenta estas dos variantes, se obtendría un valor de cubrimiento excesivo que no permitiría maximizar las interacciones entre las cadenas laterales. Para minimizar la energía libre de la monocapa orgánica, las moléculas adoptan conformaciones espaciales que generan un alto grado de interacción de van der Waals con moléculas vecinas. Estos arreglos producen lo que se conoce como nivel secundario organización y determinan en gran medida la propiedades fisicoquímicas macroscópicas de la monocapa.

A través de mediciones de espectroscopía infrarroja de reflectancia, Laibinis y colaboradores [19] demostraron que las moléculas de alquiltioles en una monocapa autoensamblada se encuentran inclinadas formando un ángulo α de 27° con la normal a la superficie y con un ángulo intrínseco de rotación β de 53° (Figura 3.2). A su vez han demostrado que las cadenas se encuentran completamente extendidas en una disposición zig zag tipo trans.

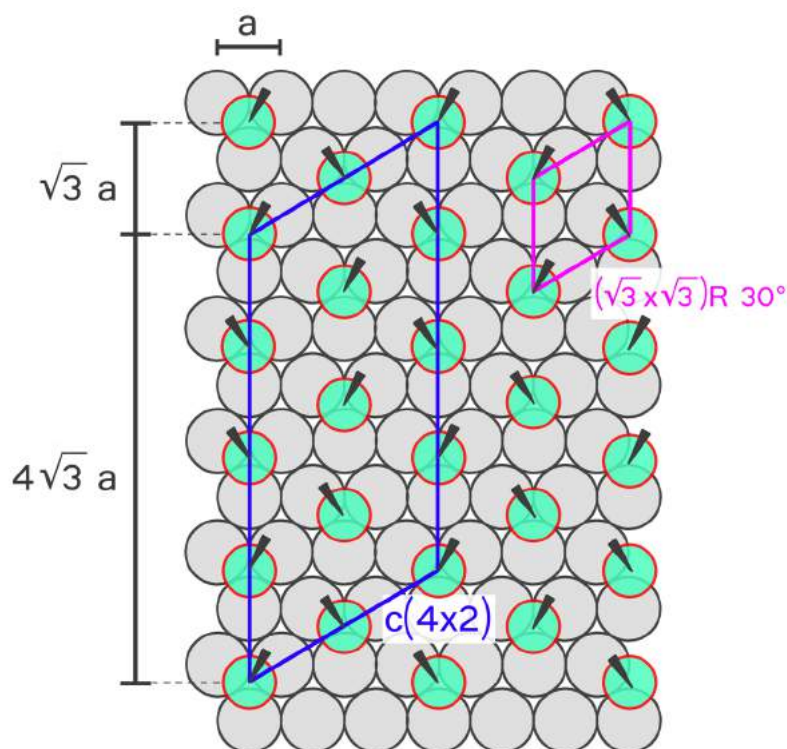


Figura 3.3: Modelo de red para autoensamblados de alcanotioles en Au(111). En línea rosa se indica la celda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y en línea azul la celda $c(4 \times 2)$. Los círculos grises representan los átomos de oro de la superficie de Au(111). Los círculos verdes corresponden a los átomos de azufre unidos a la superficie. Las cunias sobre los átomos de azufre corresponden a la inclinación de la proyección de las cadenas carbonadas alquílicas (β) sobre la superficie.

Por otra parte, se han reportado dos redes diferentes para el caso de monocapas completas (saturadas) de alcanotioles. La red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de simetría hexagonal y la super red ortorombica $c(4 \times 2)$ [20] [21]. Ambas estructuras poseen un cubrimiento de $\theta = \frac{1}{3}$ y distancias intermoleculares de 0,5 nm, es decir, $\sqrt{3}a$ donde a es la distancia entre dos átomos de oro (0,2884 nm). En esencia, ambas redes son parte de una única estructura representada en la Figura 3.3. Si se considera solamente la posición de los átomos de azufre y se refiere a estos como motivos en una red bidimensional infinita, es posible definir una red de tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Fig. 3.3 línea rosa) commensurada de acuerdo al sustrato de Au(111). Por otro lado, si además se tiene en cuenta la orientación de los planos formados por las cadenas alquílicas (ángulo β), se obtiene la red $c(4 \times 2)$ (Fig. 3.3 línea azul). Dependiendo de la técnica empleada será posible entonces obtener un patrón tanto para una estructura como para la otra.

Espesor de monocapas autoensambladas de alquiltioles

Una SAM de alcanotioles puede verse como una barrera túnel frente a la transferencia electrónica entre una especie en solución (o adherida a la parte terminal de la monocapa) y la superficie. Teniendo en cuenta que una SAM de alcanotioles es una estructura supramolecular 2D compacta y que las cadenas alifáticas no presentan conjugación, los electrones deben tunear un espacio del ancho del film para llegar hasta una eventual molécula rédox. Teniendo en cuenta el largo de cadena y el ángulo con el que se disponen las moléculas frente a la superficie puede estimarse una distancia superficie-grupo terminal.

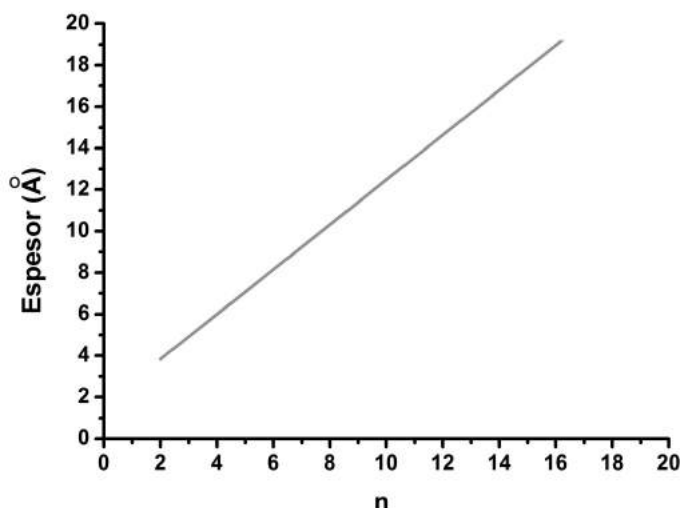


Figura 3.4: Variación del espesor de monocapas de alcanotioles con el número n de unidades metileno.

Según estudios elipsométricos realizados por Hans Biebuyck en 1994 [13], tanto el espesor de las monocapas de alcanotioles como las de alcanoditioles escalan linealmente con el número de unidades metileno con una pendiente de $1,08 \text{ \AA} n$ (Figura 3.4, ecuación 3.3).

La ordenada al origen del gráfico corresponde al espesor de una monocapa de grupos tioles Au-SH de 1,19 Å.

$$1,94\text{Å} + 1,08\text{Å}n \quad (3.3)$$

3.1.2. Mecanismos de transferencia electrónica

A principios de la década del 50, y en el contexto de su postdoctorado, Rudolph A. Marcus extiende la teoría de Rice, Ramsperger y Kassel a una formulación definitiva que explica el mecanismo de disociación unimolecular y describe las expresiones para las constantes de los pasos elementales considerando modos vibracionales fijos y libres de la molécula [22]. Esta teoría (luego conocida como la teoría RRKM) representa el primer paso en la carrera de Marcus y en el posterior desarrollo de las ecuaciones que describen la transferencia electrónica entre especies aceptoras y donoras de electrones en reacciones de esfera externa (transferencia inter-molecular).

A partir de la formulación de la teoría de Marcus, han sido formuladas numerosas variaciones de la misma para límites específicos como ser formalismos clásicos, semi-clásicos y mecano-estadísticos [23] [24] [25] [26] [27] [28]. En esencia, la mayor contribución de Marcus en el campo de la fisicoquímica reside en la introducción de un parámetro llamado *energía de reorganización* λ . Este valor corresponde a la energía necesaria para reorganizar las configuraciones moleculares al producirse la transferencia electrónica entre el aceptor y el donador. Aquí se hace la distinción entre la energía de reorganización de las moléculas intervinientes en la reacción así como también de las moléculas de solvente que se encuentren formando parte de la esfera de solvatación. En una reacción de esfera externa, la configuración de las moléculas intervinientes en la reacción no cambiará mucho mientras que la configuración de las moléculas de solvente deberán reorganizarse en gran medida considerando que el estado de cargas eléctricas del sistema se ve alterado luego de ocurrida la transferencia. La teoría asume el principio de Frank-Condon que establece que en el intervalo de tiempo que ocurre la transferencia electrónica no existe desplazamiento de átomos. Es por ello que la transferencia electrónica solo se dará si la configuración de las moléculas y del solvente son las adecuadas al momento en el que ocurra el salto electrónico. Para que esto ocurra, las moléculas de solvente requiere de energía. Estas energías pueden ser proporcionadas por la energía térmica del solvente y entonces las fluctuaciones térmicas pueden producir el estado de polarización correcto. Una vez que esto ha sido alcanzado, el electrón puede saltar. La creación de la disposición de solvente correcta y el salto de electrones están desacoplados y no ocurren en un proceso sincrónico. Por lo tanto, la energía del estado de transición proviene principalmente de la polarización del solvente. Esta energía de reorganización λ , según el modelo de Marcus,

es la que determina en última instancia cuál será la barrera de potencial a superar para que se produzca la transferencia electrónica, es decir la energía de activación ΔG^\ddagger .

La teoría de Marcus establece que para una reacción de transferencia electrónica con una variación de entalpía libre de Gibbs ΔG^0 , la energía de activación está dada por:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad (3.4)$$

Luego, utilizando la ecuación de Arrhenius se llega a una expresión microscópica de la constante de transferencia electrónica k^0 :

$$k^0 = A e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}} \quad (3.5)$$

Si ahora se extiende la teoría al caso particular de una reacción de transferencia electrónica entre un electrodo y una monocapa electroactiva separada por una distancia d , se obtiene la ecuación de Gerischer-Marcus-Levich-Dogonadze-Kuznetsov:

$$k^0 = Z_{el} \kappa_{el} e^{-\beta d} e^{\frac{(\lambda + F(E - E^{0r}))^2}{4\lambda k_b T}} \quad (3.6)$$

donde $Z_{el} \sim 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, κ_{el} es el coeficiente de transmisión y β el factor de decaimiento túnel de aproximadamente 1 \AA^{-1} . En esta ecuación se describe el factor pre-exponencial en términos de cantidades microscópicas de acuerdo con la teoría. Esta ecuación ha sido verificada experimentalmente por Chidsey en 1991 utilizando monocapas autoensambladas de alcanotioles aislantes modificadas con ferroceno terminales [29].

Se han propuesto tres mecanismos para describir la transferencia electrónica de largo alcance (más de 10 \AA) entre un donador y un aceptor de electrones que se están entre sí a través de un puente molecular. El donador y el aceptor pueden formar parte de la misma molécula o el donador puede ser un electrodo al cual se ha unido una especie capaz de aceptar electrones. Los electrodos modificados con monocapas que poseen centros electroactivos en su estructura corresponden a este último caso. En ellos, el puente molecular está formado por las moléculas que separan dichos centros de la superficie del electrodo. Estos mecanismos son el salto electrónico o *electron hopping*, superintercambio (tuneléo a través del enlace) y tuneléo directo.

El primer mecanismo (hopping) supone pasos secuenciales de transferencia electrónica entre sitios vecinos pertenecientes al puente molecular, con relajación de energía total en cada paso elemental. Los estados electrónicos del separador o puente están cerca del nivel de Fermi del electrodo donador y la ocupación de los mismos está asistida por fluctuaciones vibracionales [30].

El término superintercambio (para el segundo mecanismo) implica que en este caso, la transferencia se da por tuneléo a través de un puente molecular con niveles energéticos

vacantes más altos que la energía del electrón que se transfiere, es decir que están por encima del nivel de Fermi del donador. Estos niveles favorecen la transferencia por el solapamiento entre primeros vecinos. En este caso el tuneléo es no resonante y la interacción con el entorno es más débil que en el caso anterior [31].

Finalmente, en el tercer mecanismo el puente molecular representa simplemente una barrera de potencial a través de la cual el electrón se transfiere por tuneléo simple. Esta barrera, sin embargo, es menor que la que existe en ausencia del puente debido a las interacciones electrostáticas de largo alcance o interacciones de corto alcance del electrón con el puente, es decir, con la polarización del mismo. Este mecanismo prevalece cuando los niveles de energía del separador están muy por encima del nivel de Fermi del donador. El mecanismo que gobierna un determinado sistema depende de la estructura electrónica del puente, del entorno y del electrodo y no siempre se puede determinar unívocamente de cuál se trata [32].

3.1.3. Transferencia electrónica mediada por nanopartículas metálicas

Si se deposita un film orgánico aislante sobre un electrodo metálico, la transferencia electrónica entre la superficie y una cupla redox disuelta en solución se ve dificultada a medida que el espesor del film aumenta. Este hecho se evidencia por el decrecimiento en los picos de oxidación y reducción de la voltametría cíclica de la cupla. Se han realizado experimentos que demuestran este comportamiento utilizando electrodos de oro modificados con SAMs de tioles de distinto largo de cadena, distintos grupos terminales con carga positiva, negativa y neutra así como también para distintas cuplas redox como por ejemplo complejos de rutenio (carga positiva), ferroceno (carga neutra) y ferricianuro (carga negativa). Los resultados se pueden dividir en tres casos: SAM y cupla con mismo signo de carga, SAM y cupla con distinto signo de carga y SAM y cupla neutras. En el primer caso (SAM y cupla con mismo signo de carga) se observa una rápida caída en la transferencia a medida que el espesor de la monocapa se hace más grande. Para una monocapa de 11 carbonos las señales de oxido-reducción de la cupla se hacen cero y no existe transferencia de carga apreciable. Para el caso SAM y cupla con distinto signo de carga, un aumento en el espesor de la monocapa afecta a la transferencia en menor medida, mientras que para el caso SAM y cupla neutras se obtiene un comportamiento intermedio. Estos fenómenos pueden ser explicados en términos de la concentración superficial de moléculas redox. Esta concentración superficial estará relacionada con la corriente de los picos de oxido-reducción, es decir, a mayor concentración superficial, más parecidas serán las corrientes de pico al equivalente de utilizar un electrodo desnudo (ecuación 2.6). Si se

utiliza una monocapa positiva y una cupla redox positiva, la repulsión electrostática hará que la concentración superficial sea muy pequeña. Si sumamos este efecto más el efecto de la caída en la transferencia con la distancia (efecto túnel), la voltametría cíclica no presentará picos apreciables de oxido-reducción. Si ahora en cambio utilizamos monocapas positivas y cuplas negativas, la concentración local de moléculas en las cercanías de la superficie aumentará por efectos electrostáticos y por ende el efecto de la caída en la corriente con la distancia se verá disminuido explicando el comportamiento voltamétrico del caso SAM y cupla con distinto signo de carga [33] [34] [35].

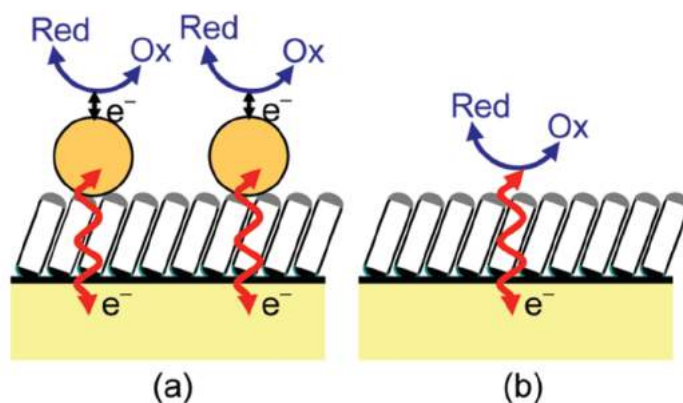


Figura 3.5: Esquema de transferencia electrónica medida por nanopartículas metálicas. a)

Transferencia activada: La transferencia ocurre en dos pasos mediada por AuNP. La corriente es independiente del espesor de la monocapa. b) **Transferencia desactivada:** La transferencia ocurre en un paso sin ser mediada por AuNP. La corriente depende negativamente con el espesor de la monocapa.

Durante la década del 2000 fueron publicados una serie de trabajos en los cuáles, partiendo de sistemas análogos al anteriormente mencionado (Au/SAM), y depositando una monocapa de nanopartículas metálicas sobre la SAM, se logra de alguna manera reactivar la transferencia entre la superficie y la cupla en solución. De esta forma, la adsorción de nanopartículas sobre la superficie funciona como una suerte de relay, o llave, que activa la transferencia. Lo interesante de este fenómeno es que para el caso de SAM y cupla con mismo signo de carga la transferencia electrónica se vuelve independiente del espesor de la monocapa, es decir, ocurre un bypass entre la superficie y la cupla en solución por el agregado de nanopartículas. A lo largo del tiempo, surgieron distintas interpretaciones y modelos para dar una explicación al fenómeno hasta que más tarde, en el año 2011, Jean-Noel Chazalviel y Philippe Allongue publicaron un artículo donde describen de forma teórica el mecanismo de la transferencia [36]. Las conclusiones generales indican que si la monocapa de tiol es lo suficientemente gruesa y no hay nanopartículas adsorbidas, la transferencia electrónica es prácticamente nula o se ve dificultada por la barrera túnel mientras que al adsorber nanopartículas la transferencia electrónica desde la superficie a la molécula redox se ve facilitada al punto en que se compara con el análogo en el cual

no existe gap aislante. Se argumenta que la transferencia entre el electrodo y la nanopartícula es mucho más rápida que la transferencia entre el electrodo y la molécula redox. Es entonces que se propone un modelo de dos pasos en los que, en una primera etapa rápida, los electrones pasan de la superficie a la nanopartícula a través de la monocapa y luego en una segunda etapa lenta (que es la que define la velocidad del proceso total) los electrones pasan desde la nanopartícula a la molécula redox (Figura 3.5). El paso rápido de transferencia entre la superficie del electrodo y la nanopartícula puede ser explicado teniendo en cuenta que la densidad de estados electrónicos es mucho mayor para la nanopartícula en comparación con la molécula redox. Es así que la densidad de corriente entre la superficie y la nanopartícula aumenta notablemente con el tamaño de la nanopartícula ya que la densidad de estados de la misma aumenta con el tamaño. Los autores proponen entonces que para casos límite en el que el tamaño de la nanopartícula se vuelve muy chico, la transferencia facilitada deja de observarse.

Si se aplica una diferencia de potencial pequeña V entre dos electrodos metálicos M muy cercanos uno con el otro la densidad de corriente puede ser estimada analizando el número de electrones que son capaces de saltar desde los estados ocupados del metal polarizado negativamente hacia los estados vacíos del otro metal (con energía de Fermi E_f):

$$j_{M-M} = j_1 \frac{qV}{k_b T}$$

$$j_1 = \rho(E_f) k_b T \frac{qv_f}{4} = \frac{k_b T q k_f^2}{4\pi^2 \hbar} \sim 10^9 - 10^{10} \text{ A cm}^{-2}$$

con q la carga elemental del electrón. Una densidad de corriente de 10^9 A cm^{-2} resulta ser consistente con el factor pre-exponencial hallado experimentalmente en curvas corriente-potencial para sistemas de tipo Au-SAM-gota de mercurio (10^8 A cm^{-2}). Por otro lado, para el caso de la transferencia entre una cupla redox y un electrodo metálico se tiene,

$$j_{M-\text{redox}} = j_0 (e^{qV/2k_b T} + e^{-qV/2k_b T})$$

con j_0 la densidad de corriente de intercambio, del orden de $1 - 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Si ahora se considera un sistema tipo M-SAM o M-SAM-M, será necesario multiplicar a las densidades de corriente por el factor exponencial de efecto túnel $e^{-\beta d}$, con d el espesor de la SAM. La dependencia de la densidad de corriente j con el potencial V en el caso de una transferencia entre un sistema **M-SAM** y una cupla redox se puede escribir como:

$$V = \frac{2k_b T}{q} \sinh^{-1} \frac{j}{2j_0 e^{-\beta d}} \quad (3.7)$$

Luego, si se agrega una capa metálica encima se tendrá un sistema tipo **M-SAM-M** y la correspondiente relación entre el potencial y la densidad de corriente se describirá de la siguiente manera:

$$V = \frac{k_b T}{q} \left[2 \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0} \right) + \frac{j}{j_1 e^{-\beta d}} \right] \quad (3.8)$$

Aquí, el efecto de la monocapa se encuentra en el término $\frac{j}{j_1 e^{-\beta d}}$. Como j_1 es tan grande, este término se hace cero sin importar el valor de β y d , es decir, la corriente se vuelve independiente de la distancia. Este resultado indica que no existe caída de potencial entre el electrodo y la monocapa, con lo cual el potencial encima de la monocapa es exactamente igual que el potencial en la superficie. En el caso nanopartículas (NP) sobre SAM se tiene el mismo caso solo que existe un tamaño de NP limite en el cual la transferencia se verá afectada. Cuando se utilizan NP en un medio electrolítico se agrega un término de activación según la teoría de Marcus. Esto afecta el valor de j_1 que ahora debe ser multiplicado por un factor $\exp -\lambda/4k_b T$. Cuando el valor de j_1 se hace muy pequeño y de valor comparado a j_0 la transferencia electrónica se ve afectada. Desarrollando las ecuaciones para una configuración **Au/SAM/AuNP** se obtienen dos regímenes:

1) Transferencia activada:

$$j_1 e^{-\frac{\lambda}{4k_b T} e^{-\beta d}} > j_0 \quad (3.9)$$

2) Transferencia desactivada:

$$j_1 e^{-\frac{\lambda}{4k_b T} e^{-\beta d}} < j_0 \quad (3.10)$$

con $\lambda = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a}$ donde a es el radio de nanopartícula. Estos resultados teóricos pueden ser condensados en un gráfico de espesor de monocapa en función de diámetro de nanopartícula (Figura 3.6). En este gráfico, la zona blanca representa las condiciones de espesor y diámetro de nanopartícula para las cuáles la transferencia se encuentra activada, mientras que la zona gris cuando la transferencia está desactivada.

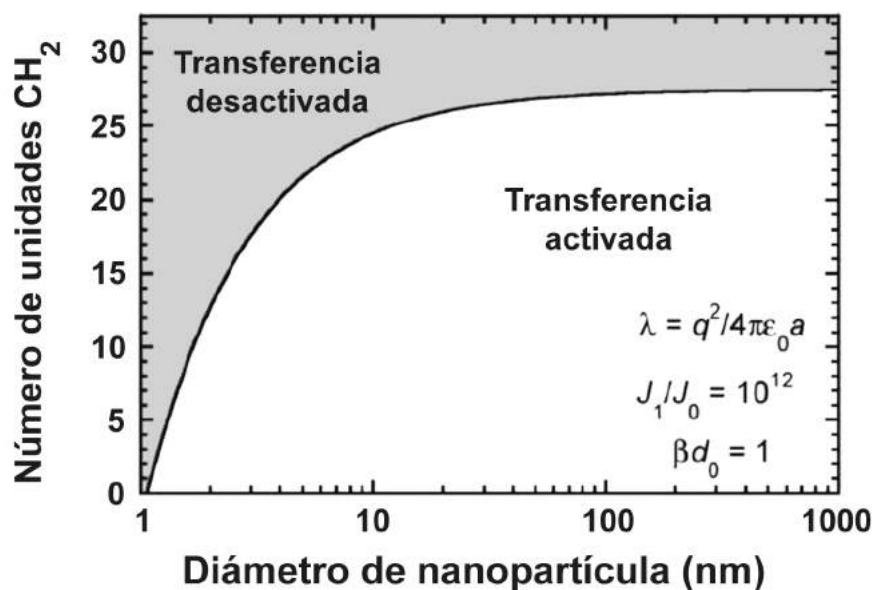


Figura 3.6: Modelo de transferencia facilitada por nanopartículas metálicas.

3.2. $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ como sonda redox para el estudio de transferencia electrónica

El presente capítulo se dedicará exclusivamente al estudio de los distintos mecanismos de transferencia electrónica entre electrodos metálicos y cuplas redox. Para ello, es necesario contar con un sistema o configuración modelo que permita conocer con exactitud cada uno de los parámetros para el correcto análisis de los experimentos. Teniendo en cuenta la experiencia previa del grupo (Tesis Alejandra Ricci), se decidió emplear la cupla $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ como sonda redox para el estudio de la transferencia electrónica (Figura 3.7)[37]. Los complejos de Os han sido estudiados en electrónica molecular como mediador redox para la transferencia electrónica entre electrodos y enzimas como Glucosa Oxidasa (sensores de glucemia) y Laccasa (catálisis de reducción de oxígeno). La modificación de los ligandos que estabilizan el complejo permite sintetizar híbridos entre el complejo y polielectrolitos (tanto aniónicos como catiónicos). De esta forma, y mediante la técnica de capa por capa, introducida por Gero Decher [38] es posible fabricar multicapas autoensambladas conteniendo enzimas cableadas mediante $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ y derivados [39] [40] [41] [42]. Más recientemente J. Ulstrup y T. Albrecht utilizaron estos complejos para el desarrollo de transistores moleculares debido a que presentan los que se conoce como “*acoplamiento fuerte*” en el marco de la teoría de Ulstrup-Kusnetzov (sección 3.5).

Los complejos de Osmio son muy atractivos ya que poseen una alta estabilidad en distintos disolventes y electrolitos, poseen una cinética redox muy alta ($k_{ET}^o > 10^6 s^{-1}$) [43]

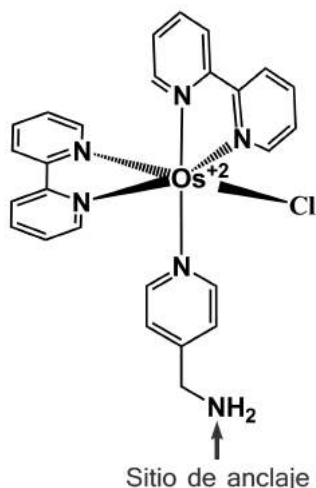
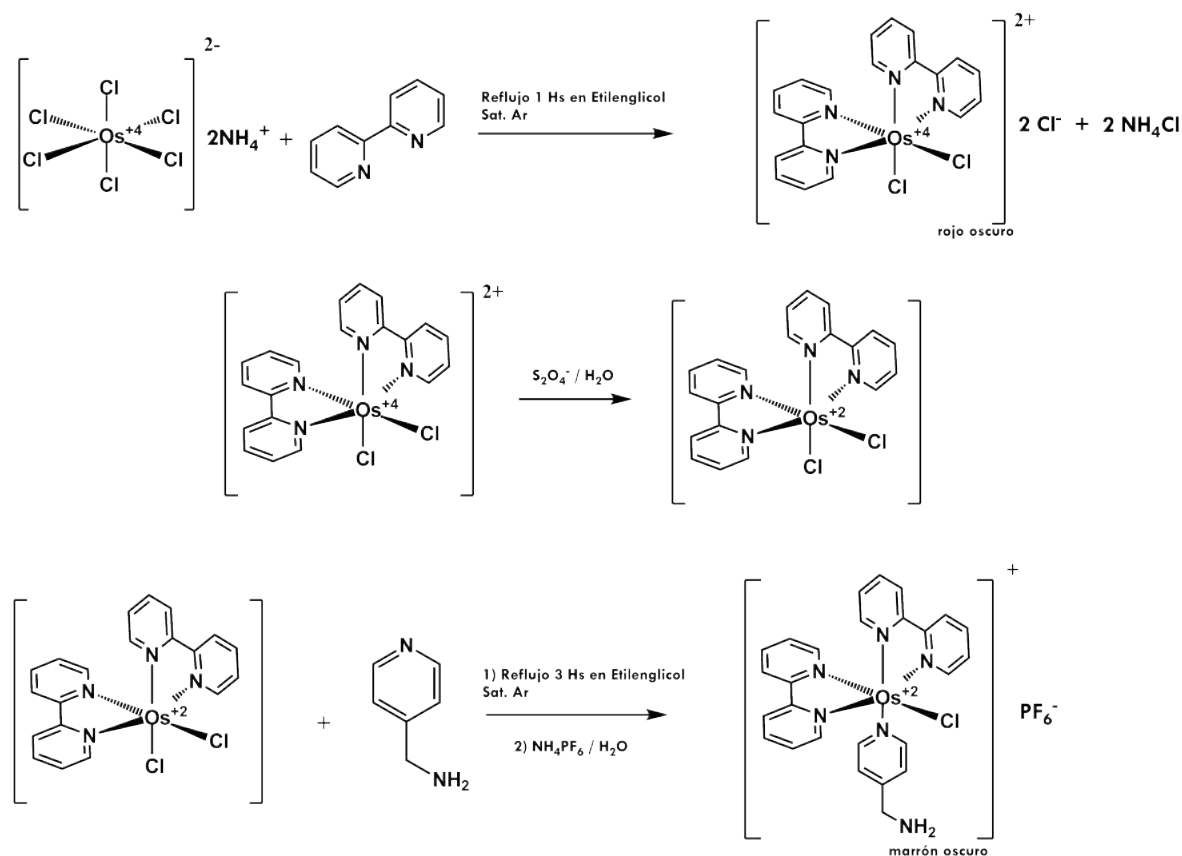


Figura 3.7: $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$. Complejo utilizado para el estudio de los mecanismos de transferencia electrónica.

y pueden derivatizarse químicamente añadiendo grupos funcionales de interés mediante intercambio de ligandos. La identidad y naturaleza electrónica de los ligandos que estabilizan el complejo octaédrico influyen en el potencial redox estándar de la molécula como fue demostrado por Lever en 1990 [44]. Con un potencial estándar de reducción $E_{Os(III)/Os(II)}^o$ de aproximadamente 0,3 V vs Ag/AgCl, el complejo $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ resulta un excelente candidato para el estudio de la transferencia electrónica entre cuplas redox y superficies metálicas. En particular, las superficies de oro presentan una ventana de potencial capacitiva entre 0 y 1 V sin corrientes de oxido-reducción propias del metal (sección 2.4) y son ideales para el análisis de la electroquímica del complejo de Os. Con el objetivo de anclar la molécula a superficies, se diseñó la estructura del complejo de manera tal que posea un grupo 4-picolilamina como ligando. Este grupo es esencialmente es una piridina con una cadena CH_2NH_2 en posición *para* lo que permite realizar acoplamientos con grupos carboxilato mediante unión amida (Figura 3.7). Esta reacción puede llevarse a cabo tanto en solución acuosa (*EDC*) como en disolvente orgánico (*DCC*) empleando reactivos de acoplamiento de tipo carbodiimidas (sección 3.9). Mediante este método, cualquier molécula que contenga grupos carboxilato podrá ser funcionalizada con el complejo de Os y funcionar como sonda redox para estudios electroquímicos.

A continuación se describirá detalladamente la ruta sintética para la obtención del complejo $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ así como también un método para anclar la molécula a superficies de oro de manera controlada y de forma tal de generar un sistema base para el estudio de los distintos mecanismos de transferencia electrónica.


 Figura 3.8: Ruta de síntesis de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$.

3.2.1. Síntesis de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$

La Figura 3.2.1 muestra el esquema de síntesis utilizado para obtener el complejo de Os para su posterior anclaje a moléculas con carboxilato. En un primer paso, se llevan 500 mg de hexacloroosmato (IV) a un balon Schlenk y se agregan 370 mg de 2,2'-bipiridina en etilenglicol. Se desoxigena el sistema mediante ciclos de congelamiento con N_2 líquido y posterior descongelamiento en línea de vacío. Entre ciclo y ciclo, se evacuan los gases liberados con argón. Luego de varios ciclos de desoxigenación, se realiza la reacción calentando a reflujo durante una hora en atmosfera de argón. El producto se trata posteriormente con ditionito de sodio como agente reductor para llevar al Os al estado de oxidación +2. Esta reacción se realiza a 4°C durante una noche. El producto corresponde a $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ de color rojizo. Este complejo base puede modificarse fácilmente para obtener derivados tales como $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCHO})\text{Cl}]^+$, $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{Pyacetal})\text{Cl}]^+$, $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCOOH})\text{Cl}]^+$, etc (Fig. 3.7).

En una segunda reacción, se hace reaccionar todo el $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ con una cantidad equimolar de 4-aminometilpiridina (4-picolilamina) en eltilen glicol. La reacción se lleva a cabo realizando nuevamente ciclos de desgase con N_2 líquido, argón y vacío seguidos de calentamiento a reflujo por tres horas. Una vez que la solución llega a temperatura

ambiente, se añade 1 mL de una solución acuosa saturada en hexafluorofosfato de amonio. Se añaden luego 5 mL de agua y se agita el producto durante 30 minutos. Finalmente se filtra el precipitado de color marrón oscuro con una membrana de 0,45 μm de diámetro de poro y se lava con agua.

El producto final se seca en una estufa al vacío y se purifica disolviendo el precipitado en acetonitrilo, re-precipitándolo con agregado de agua y realizando lavados con metanol y agua.

3.2.2. Modificación de alcanotioles con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ por acoplamiento con carbodiimida

Con el objetivo de anclar el complejo de Os a superficies metálicas y controlar la distancia entre la cupla redox y el electrodo, se propuso establecer una unión amida entre la terminal amino de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Figura 3.7) y el grupo carboxílico de autoensamblados de tioles ácido-terminales. De esta manera, variando el largo de la cadena de los tioles, y de acuerdo con la Figura 3.4, es posible controlar la distancia entre el electrodo y la cupla redox. Para establecer la unión amida y formar el autoensamblado electroactivo se siguen los pasos indicados en la Figura 3.9.

El primer paso consiste en formar la monocapa autoensamblada de tioles terminados en ácido carboxílico. Como fue mencionado en el apartado 3.1.1, al poner en contacto una superficie de oro en una solución de tioles, se establece la unión tiolato y se forma una monocapa autoensamblada de tioles. En el caso particular de los alquiltioles terminados en ácido, se prepara una solución 1 mM en etanol del tiol de largo de cadena seleccionado y se sumerge el electrodo de oro limpio. El autoensamblado se establece luego de 24 hs. Cabe destacar que para el caso de tioles de cadena corta como ácido mercaptopropionico, el equilibrio se establece en un intervalo de tiempo menor y solo es necesario incubar por 30 minutos. A modo de estandarización de los tiempos de adsorción, todas las reacciones de formación de autoensamblados fueron llevadas a cabo utilizando un tiempo de incubación de 24 hs. Una vez formada la monocapa autoensamblada, el electrodo estará funcionalizado con grupos carboxilo, y a su vez, estos estarán separados de la superficie de acuerdo a la ecuación 3.3 que indica la relación entre el espesor de la monocapa y el numero de carbonos de la cadena. Los carboxi-tioles utilizados para el análisis de transferencia electrónica fueron **ácido 3-mercaptopropionico (3-MPA)**, **ácido 6-mercaptohexanoico (6-MHA)**, **ácido 8-mercaptopoctanoico (8-MOA)**, **ácido 11-mercaptoundecanoico (11-MUA)** y **ácido 16-mercaptohexadecanoico (16-MHDA)**. La Figura 3.9 muestra la ruta de reacción para el caso particular de 6-MHA.

El segundo paso en la formación de la monocapa electroactiva es la activación de los

grupos carboxílicos mediante reacción con 1 etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida y N-hidroxisuccinimida (**EDC/NHS**). Esta reacción se da en un lapso de 30 minutos sumergiendo el electrodo autoensamblado en una solución acuosa de EDC/NHS 20 mM en relación 1:1. Luego se lava con abundante agua y se seca con una corriente de nitrógeno. Este paso es crucial ya que el eter de sulfo-hidrosuccinimida formado puede hidrolizarse y hacer que la reacción se desplace a reactivos obteniéndose nuevamente el grupo ácido sin modificar. Si se remueve el agua luego de los 30 minutos, el eter de sulfo-hidrosuccinimida permanece estable en aire por varias horas.

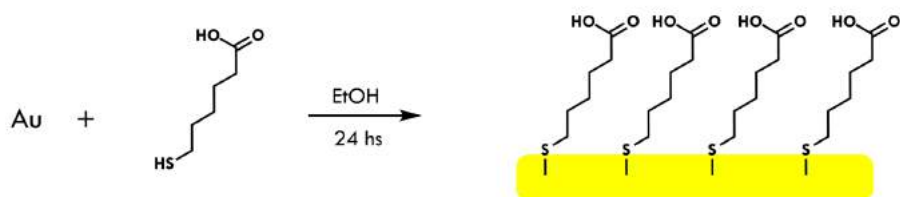
Luego de la activación, el electrodo modificado con EDC/NHS se sumerge en una solución acuosa conteniendo 0,1 M de KNO_3 , 10 mM de buffer HEPES de $pH = 7,5$ y 0,5 mM de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ sintetizado previamente (Figura 3.2.1) y se deja reaccionando durante toda la noche. En este paso, la terminal amina del complejo de osmio desplaza el grupo NHS y se forma la unión amida entre el carboxilo de la monocapa autoensamblada y la amina del complejo. El resultado final es una monocapa autoensamblada de moléculas electroactivas que será el sistema modelo para los estudios posteriores.

3.3. Caracterización de autoensamblados electroactivos: Au/11-MUA/Os

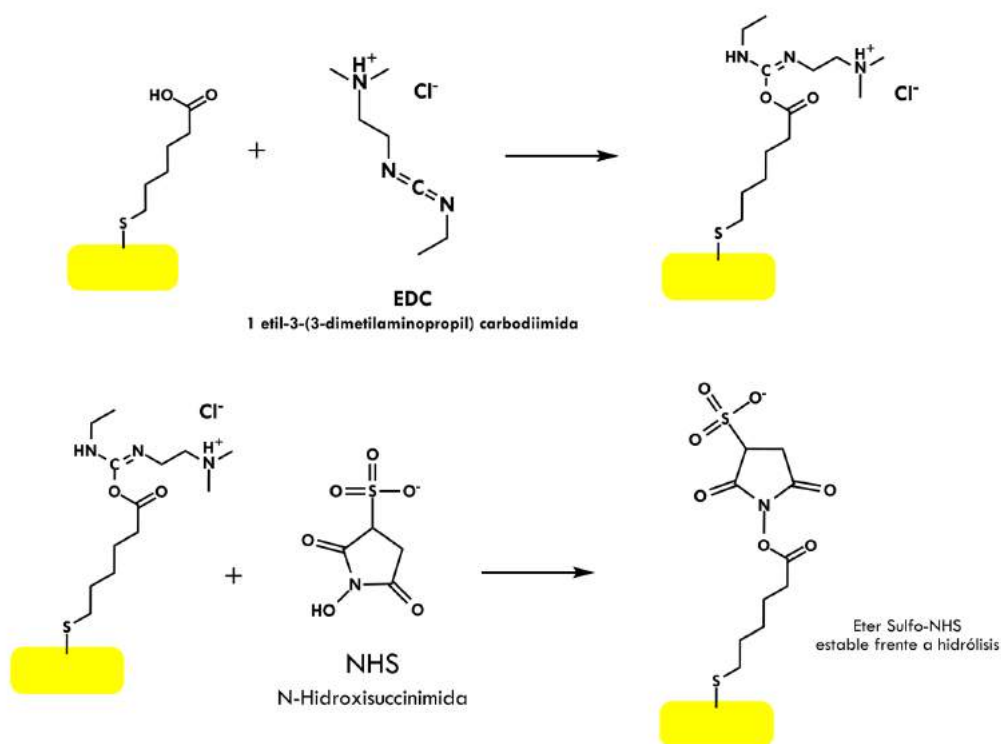
Como paso previo a la utilización de las monocapas electroactivas como sondas para el estudio de transferencia electrónica, se realizó una caracterización integral del sistema base (descrito en la Figura 3.9) empleando uno de los tioles mencionados anteriormente: ácido 11-mercaptoundecanoico (Figura 3.10). Una vez generada la monocapa, esta fue sometida a diversas técnicas de tipo superficial bajo la colaboración del Dr. Federico J. Williams, Dra. Lucila Méndez de Leo, Dr. Ezequiel de la Llave y Dra. Catherine Adams [45].

Las técnicas utilizadas fueron voltametría cíclica (CV), microscopía y espectroscopía túnel (STM, STS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y UV (XPS, UPS), espectroscopía infrarroja superficial (PMIRRAS), y además se realizaron cálculos computacionales mediante la teoría del funcional densidad (DFT). Estas técnicas resultan ser complementarias y dan una descripción detallada de la monocapa electroactiva que abarca aspectos físicos, estructurales, electroquímicos y energéticos. A continuación se detalla cada uno de los resultados para una muestra obtenida utilizando un sustrato de Au(111). El sustrato empleado fue Au evaporado en vidrio posteriormente flameado con llama de hidrógeno (ver sección 2.4).

1) Autoensamblado de carboxi-tiol



2) Activación del grupo carboxilo con EDC/NHS



3) Acoplamiento con complejo de Os

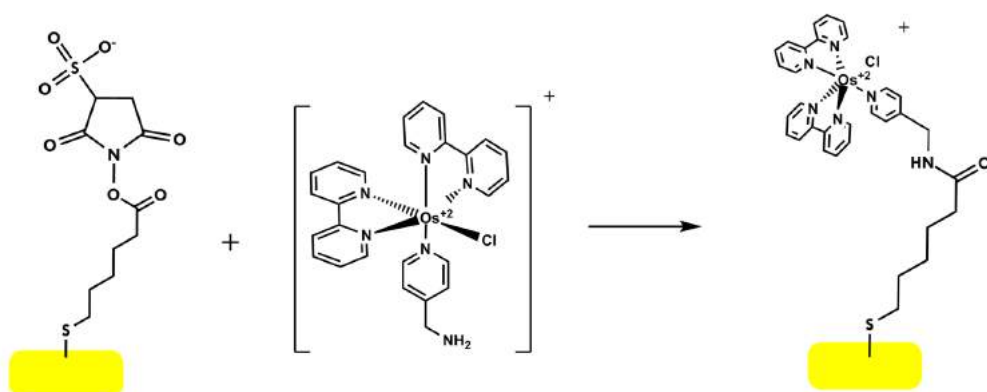


Figura 3.9: Esquema de reacción para la formación de monocapas autoensambladas electroactivas

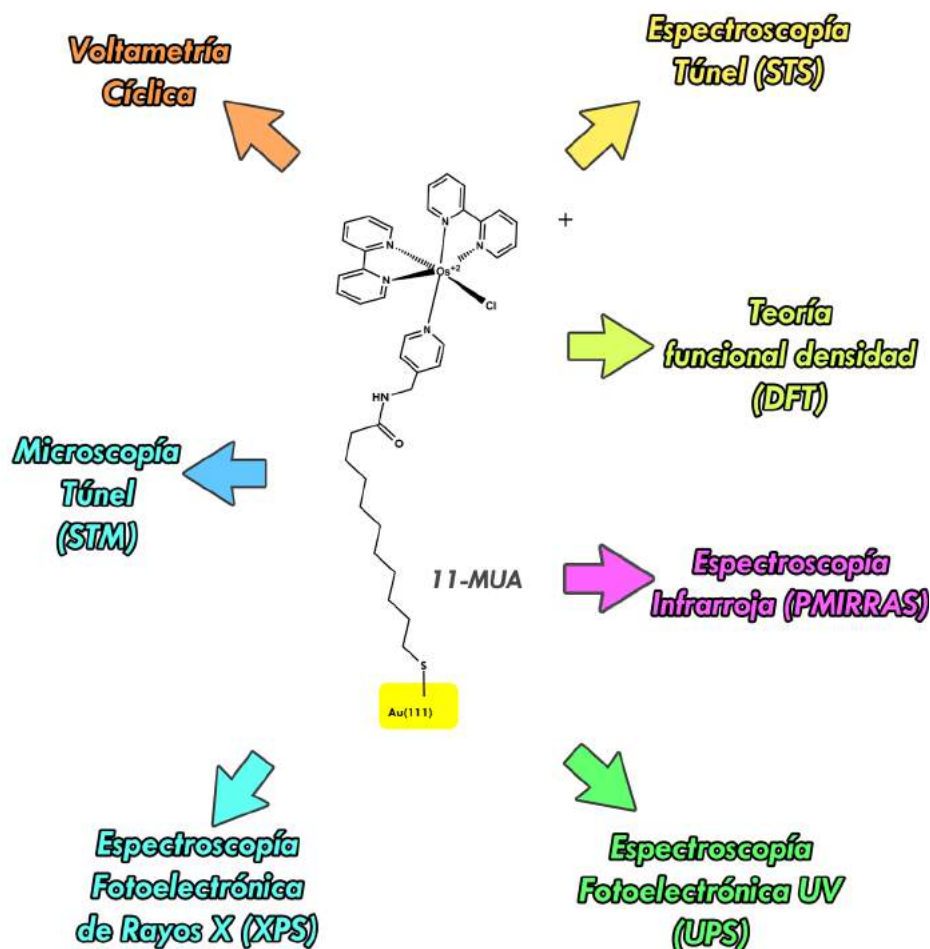


Figura 3.10: Sistema Au(111)-11MUA-[Os(bpy)₂(PyCH₂NH₂)Cl]PF₆. Caracterización por diversas técnicas superficiales

3.3.1. Au(111)-11MUA-Os: Microscopía túnel (STM)

La Figura 3.11 muestra la topografía de la superficie paso a paso desde la superficie de Au(111) limpia hasta la monocapa electroactiva mediante medidas de microscopía túnel en aire. Inicialmente, se observan las típicas terrazas o zonas planas del sustrato. La diferencia de altura en un escalón de la superficie puede ser medida por STM con precisión dando como resultado 2,5 Å, magnitud que corresponde al valor de literatura de una monocapa de átomos de oro (2,4 Å). Es importante mencionar que para poder afirmar que el sustrato de oro expone efectivamente la cara cristalográfica (111), es necesario trabajar con un monocristal de oro o en su defecto mostrar por STM la típica reconstrucción ($22 \times \sqrt{3}$). Otra forma de identificar una superficie de Au(111) es realizar una voltametría cíclica utilizando ácido sulfúrico como electrolito y señalar debidamente las señales anódicas y catódicas típicas de la adsorción de sulfatos en la superficie. En el caso de utilizar sustratos de oro evaporados en vidrio, no es posible obtener las señales características de la voltametría ya que la superficie está compuesta por una mezcla de zonas planas

que exponen la cara (111) y zonas policristalinas. Este hecho hace que las corrientes de adsorción y desorción de sulfatos no se detecte y los picos en la zona de la oxidación de oro no estén tan bien definidos (sección de materiales y métodos). En la Figura 3.11-**A**, no es posible definir las líneas de la reconstrucción de la superficie debido a que la punta de STM en el experimento mostrado no fue lo suficientemente aguda como para detectar diferencias de altura en el nivel subatómico. Como se ha mencionado anteriormente, la microscopía túnel es una técnica muy dependiente de la calidad de la punta y no existe un método para obtener puntas con resolución subatómica que sea 100 % reproducible. Se han tomado imágenes de sustratos de oro evaporado en vidrio (posteriormente flameados con hidrógeno) utilizando distintas puntas y se han resuelto las líneas de la reconstrucción de Au(111) en varias ocasiones. Es por ello que se puede afirmar que la superficie de Au de la Figura 3.11-**A** corresponde a una zona en la que se expone la cara (111) del oro.

La imagen de la Figura 3.11-**B** muestra la topografía de la superficie una vez que se completó el autoensamblado de 11-MUA. Como fue discutido en el apartado 3.1.1, durante el proceso de formación de la monocapa, los tioles producen una erosión en la superficie dejando como resultado una distribución homogénea de islas de vacancia de átomos de oro en la superficie. Se observa claramente a través del perfil topográfico que las zonas oscuras en la imagen corresponden a pozos de unos 10 nm de diámetro con una profundidad de 2,5 Å, coincidente con el espesor de una monocapa de oro. En la esquina superior derecha de la Figura 3.11-**B** se muestra una imagen de alta resolución de un dominio ordenado de 8 nm × 8 nm donde se observa la típica red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de alquil-tioles autoensamblados (ver sección 3.1.1). Estos resultados indican que luego de 24 hs de reacción, se ha establecido la monocapa autoensamblada de ácido 11-mercaptoundecanoico.

La Figura 3.11-**C** y la Figura 3.12 muestran imágenes de STM de la monocapa de 11-MUA modificada con $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ a través de EDC/NHS. Para obtener las imágenes, tuvo que elevarse el potencial de *bias* hasta 1 V y ajustar una corriente de túnel menor a 50 pA. Para potenciales menores a 1 V, no lograron definirse las moléculas en superficie; probablemente debido a que es necesario superar un umbral de potencial al cuál se alcanza la energía del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) de la molécula y de esta forma inyectar electrones en la muestra para obtener así un contraste adecuado. En la imagen puede observarse una distribución homogénea desordenada de puntos brillantes que corresponden a los complejos de Osmio unidos a la monocapa a través de uniones amida. Debajo de estos puntos brillantes pueden observarse escalones del sustrato de oro así como también islas de vacancias indicando que tanto la superficie como la monocapa de tioles no fueron alteradas de manera significativa durante la reacción de acoplamiento. Puede observarse además que algunos de los bordes de escalón fueron erosionados, probablemente por que hubo cierta movilidad de los tioles en superficie

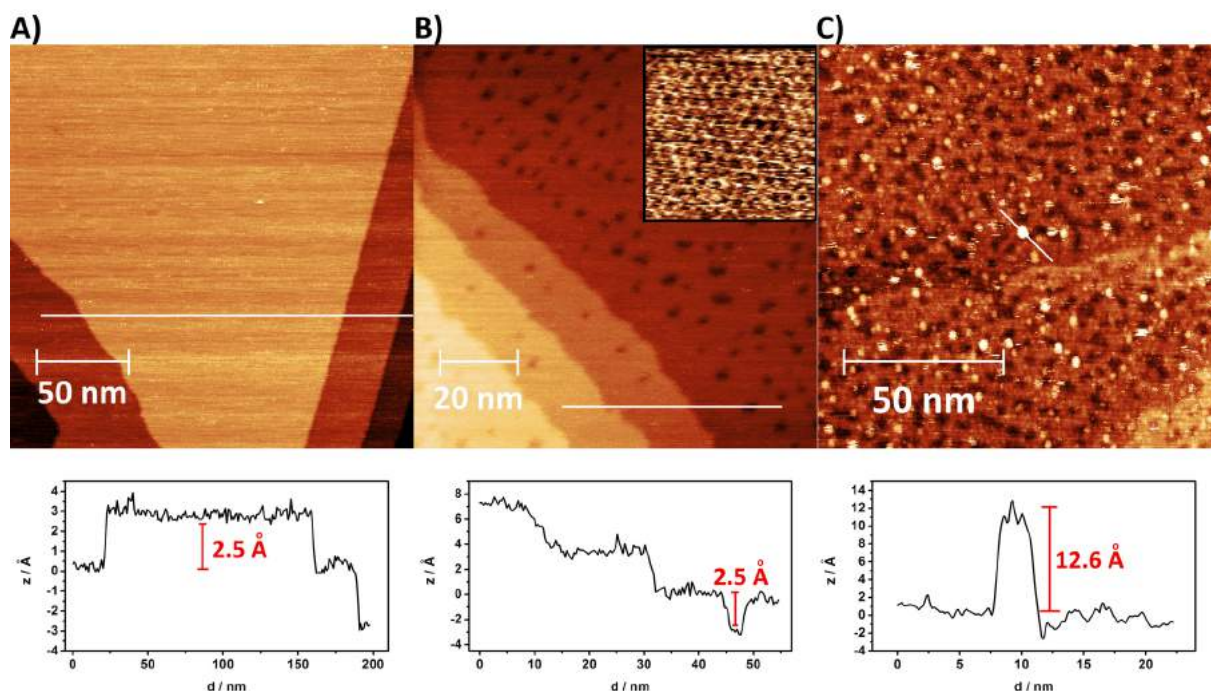


Figura 3.11: Imágenes de STM en aire correspondientes a (A) electrodo de Au(111) limpio ($i_{tun} = 0,5 nA$ y $E_{bias} = 0,3 V$); (B) autoensamblado de ácido 11-mercaptoundecanoico ($i_{tun} = 0,5 nA$ y $E_{bias} = 0,3 V$); y (C) $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ acoplado a la monocapa mediante reacción con EDC y NHS ($i_{tun} = 40 pA$ y $E_{bias} = 1 V$). Las imágenes fueron adquiridas en modo corriente constante. Por debajo de cada imagen se muestra un perfil topográfico.

durante la reacción. Un perfil sobre una de las moléculas indica una altura aparente de $12,6 \text{ \AA}$, sin embargo, se puede ver que la intensidad (traducida en altura por el STM) de los puntos brillantes no es siempre la misma, si no que hay algunos más brillantes que otros. Esto puede deberse en principio a dos factores: por un lado puede deberse a diferencias de altura debido a las distintas disposiciones espaciales de las moléculas en superficie y por otro lado, como la microscopía túnel es en realidad una muestra de la densidad local de electrones y no de altura real (como el caso de AFM), las intensidades variables pueden indicar que no todas las moléculas se encuentran en el mismo entorno molecular.

Un análisis estadístico de las imágenes de la monocapa electroactiva arroja una densidad superficial de moléculas de $1,6 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$. Como fue indicado anteriormente, y como se observa en la imagen, es difícil identificar cada uno de los complejos de Os en la superficie debido a que no todos se observan por STM y algunos se observan más brillantes que otros. Suponiendo un diámetro aparente de molécula de $0,62 \text{ nm}$ (calculado por DFT), una monocapa completa de complejos de osmio daría como resultado un valor de $1,3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, es decir un valor 80 veces mayor. Este caso corresponde a una

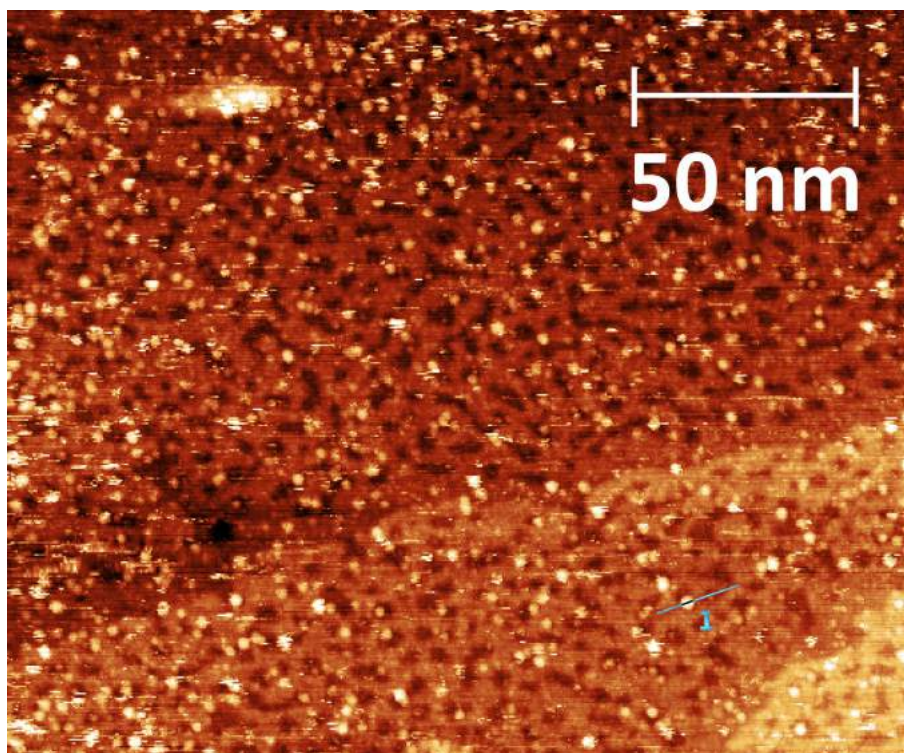


Figura 3.12: Imagen de STM en aire del sistema $Au(111)/11MUA/[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$.
 $i_{tun} = 40 pA$ y $E_{bias} = 1 V$

situación hipotética en la que todas las moléculas se encuentran empaquetadas de manera compacta en la superficie. Pueden encontrarse en literatura valores de entre 30 y $40 \times 10^{-12} mol cm^{-2}$ para complejos de Os anclados directamente a superficies de Au [46]. En nuestro sistema, podemos decir que las moléculas de Os se encuentran diluidas en la superficie probablemente debido a la repulsión intermolecular sufrida en el proceso de acoplamiento por EDC/NHS. Si se calcula el diámetro de la molécula a través de las imágenes de STM, se obtiene un valor de aproximadamente $2,5 nm$, que comparándolo con el valor teórico da 4 veces mayor. Esta diferencia puede ser explicada argumentando que al no existir restricciones laterales, el complejo de Os puede rotar libremente dando como resultado un diámetro aparente mayor.

3.3.2. Au(111)-11MUA-Os: Electroquímica

La siguiente etapa en la caracterización del sistema es la electroquímica de la cupla Os^{3+}/Os^{2+} . Si consideramos al sistema $Au(111) - 11MUA - Os$ como una capa de moléculas redox adsorbidas sobre la superficie (esquema 3.1) se esperará que, según el potencial aplicado, se obtenga una corriente de oxidación o de reducción como si fuera el comportamiento de un capacitor redox. Si no ocurre desorción alguna de las moléculas en el intervalo de potenciales aplicados, podemos plantear:

$$-\frac{\partial \Gamma_{O(t)}}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_{R(t)}}{\partial t} = \frac{i}{nFA}$$

y

$$\Gamma_{O(t)} + \Gamma_{R(t)} = \Gamma_O^*$$

con Γ_O el cubrimiento superficial de la especie oxidada, Γ_R el cubrimiento superficial de la especie reducida, Γ_O^* el cubrimiento superficial total, i la corriente, F la carga de un mol de electrones, A el área del electrodo y n el número de electrones intercambiados por la cupla redox en el proceso $O \rightleftharpoons R$. Si además la reacción cumple con la ley de Nernst y se asume que la adsorción de las especies electroactivas sigue la isoterma de Langmuir, entonces

$$\frac{C_{O(0,t)}}{C_{R(0,t)}} = \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^{0'}) \right]$$

y

$$\frac{\Gamma_{O(t)}}{\Gamma_{R(t)}} = \left(\frac{b_O}{b_R} \right) \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^{0'}) \right]$$

con b_O y b_R parámetros relacionados con el cubrimiento de saturación de las especies O/R y con la energía de adsorción de la isoterma de Langmuir. Combinando las ecuaciones se obtiene entonces una relación entre la corriente y el potencial en la voltametría cíclica (Ec. 3.11) así como también una expresión para la corriente de pico (Ec. 3.12), es decir, la corriente para el caso particular en que $E = E^{0'}$:

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{v A \Gamma_O^* \left(\frac{b_O}{b_R} \right) \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right]}{1 + \left(\frac{b_O}{b_R} \right) \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right]} \quad (3.11)$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_O^* \quad (3.12)$$

La ecuación 3.11 representa la electroquímica de una monocapa de moléculas redox con un cubrimiento total de Γ_O^* que cumple con los enunciados de la isoterma de Langmuir.

También es importante mencionar que este resultado no contempla limitaciones cinéticas, es decir, supone que la velocidad de la reacción redox es mucho más grande que la velocidad de barrido. Si se grafica i en función de E se obtendrá una gaussiana en espejo

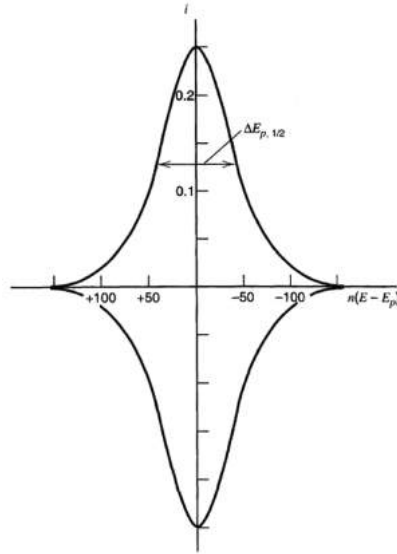


Figura 3.13: Voltametría cíclica típica de una monocapa electroactiva fijada a la superficie del electrodo según Ec. 3.11.

centrada en $E^{0'}$ en donde el potencial de los picos anódico y catódico coinciden y en donde las corrientes de los picos anódico y catódico son iguales pero de signo contrario. El ancho de pico a media altura $\Delta E_{p, 1/2}$ puede ser derivado de la ecuación 3.11 dando como resultado un valor de $90,6 \text{ mV}$ para un proceso de un electrón (Figura 3.13).

$$\Delta E_{p, 1/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} \text{ mV} \quad (3.13)$$

La Figura 3.14 muestra voltametrías cíclicas del sistema Au(111)-11MUA-Os a diferentes velocidades de barrido utilizando HClO_4 0,1 M como electrolito soporte. Como puede observarse, se obtienen dos picos de oxido-reducción centrados en 0,31 V vs Ag/AgCl indicando el potencial redox del sistema. La carga de los picos de oxidación y reducción fue calculada y se obtuvo una relación cercana a uno para bajas velocidades de barrido, indicando que el complejo de Os unido a la superficie puede oxidarse y reducirse por completo. Por otro lado, las corrientes de los picos anódico y catódico difieren solamente en un 10 % lo que indicaría que el sistema se comporta de manera reversible. Además, la corriente de pico aumenta en valor absoluto con la velocidad de barrido, tal como indica la teoría.

Si se grafica la densidad de corriente de pico en función de la velocidad de barrido, se obtiene una relación lineal con una pendiente de $1,8 \times 10^{-5} \text{ s A V}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ tal como indica la 3.12. Conociendo la temperatura de trabajo ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) y la cantidad de electrones intercambiados en el proceso de oxido-reducción se obtiene un cubrimiento superficial total de moléculas redox de $\Gamma_{\text{O}}^* = 1,7 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. El valor obtenido del análisis

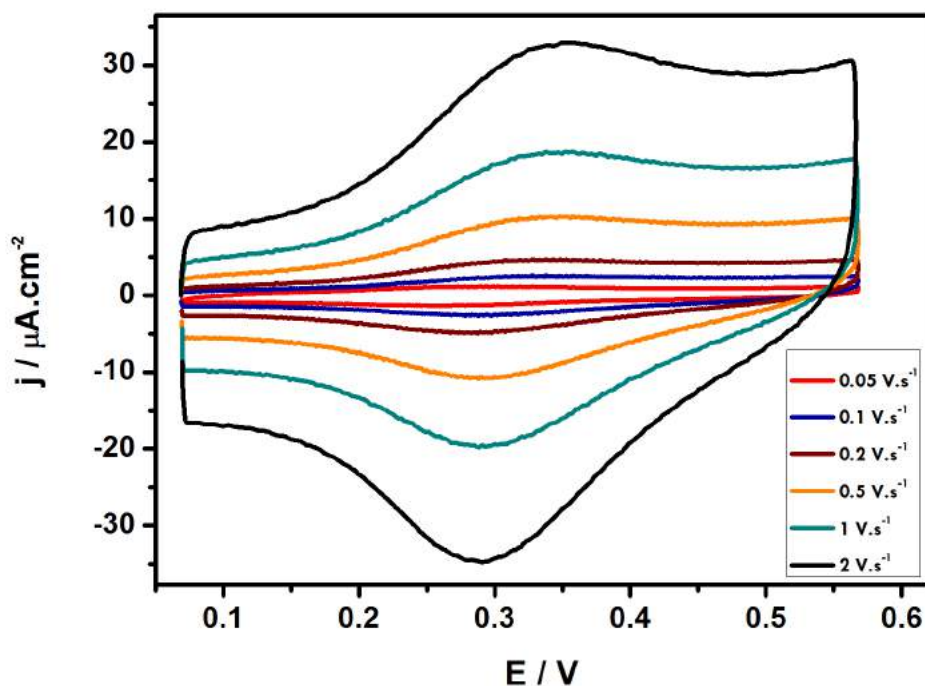


Figura 3.14: Voltametría cíclica de Au(111)/11MUA/[Os(bpy)₂(PyCH₂NH₂)Cl]PF₆ a diferentes velocidades de barrido. HClO₄ 0,1 M.

de la electroquímica es aproximadamente 10 veces mayor que el calculado a partir de la estadística de imágenes de STM indicando que solo una fracción de las moléculas electroactivas pueden ser resueltas por el microscopio en las condiciones experimentales indicadas en la Figura 3.12. Otra forma de obtener un valor para el cubrimiento superficial es calcular la carga de los procesos redox a partir de los picos de oxido-reducción en la voltametría restando la componente capacitiva de la doble capa eléctrica. Teniendo en cuenta la velocidad de barrido y la cantidad de electrones intercambiados se obtiene un valor de $\Gamma_{\text{O}}^* = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ coincidente con el cubrimiento calculado a partir de la ecuación 3.12.

Analizando ahora el ancho y la separación de los picos, se observa que estos difieren de la idealidad ya que existe una separación de pico mayor a cero (incluso para velocidades de barrido muy bajas) y un ancho a mitad de pico de 0,135 V, es decir un valor mayor al esperado para un proceso redox de un electrón ideal (90,6 mV). Un análisis detallado indica que la separación de los picos se hace cada vez mayor a medida que la velocidad de barrido aumenta indicando que la velocidad de transferencia electrónica del proceso comienza a ser comparable con la velocidad de la rampa de potencial, tal como lo predice Laviron en sus desarrollos [47]. El ancho a mitad de pico, tal como fue demostrado anteriormente, está relacionado con las interacciones intermoleculares de las especies elec-

troactivas en superficie. Si estas son nulas, la separación responde a la ecuación 3.13. Si la separación es mayor al valor predicho por la ecuación, como es el caso analizado, podemos afirmar que existen interacciones de tipo repulsivas entre los complejos de Os y a su vez existen interacciones entre y con los contra-iones del electrolito soporte. Una predicción más adecuada de los anchos de pico a media altura puede ser realizada asumiendo una adsorción tipo isoterma de Frumkin teniendo en cuenta interacciones atractivas o repulsivas laterales.

3.3.3. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía Infrarroja (PMIRRAS)

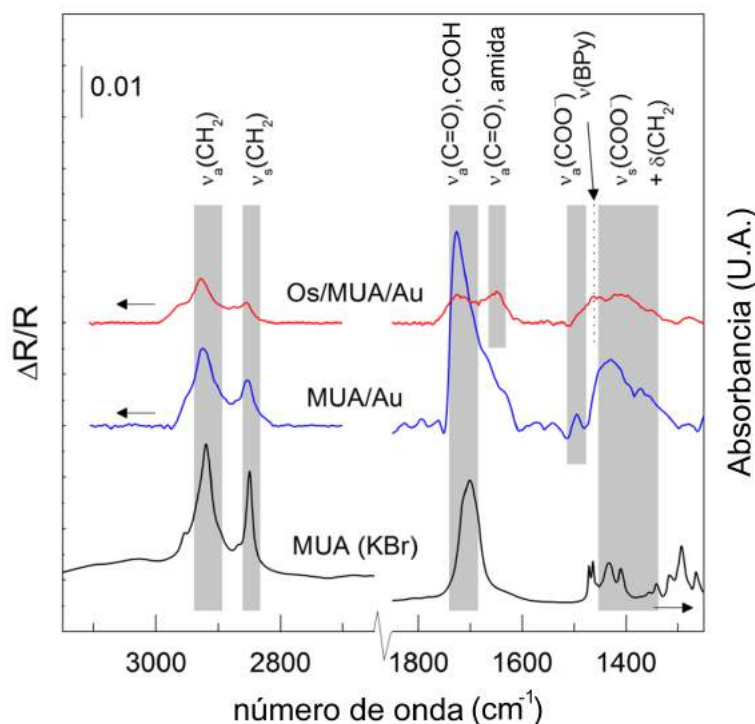


Figura 3.15: Espectros PMIRRAS de sustratos de oro modificados con ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA/Au) y luego de la post-funcionalización con el complejo de Os (Os/MUA/Au). Espectro FTIR de transmisión de 11-MUA en pastilla de KBr (ejes de la derecha). La resolución se fijó en 4 cm^{-1} y se realizaron 200 barridos.

Se utilizó la espectroscopía de absorción de reflexión infrarroja por modulación de polarización (PMIRRAS) [48] [49] para realizar el seguimiento de la funcionalización del sustrato de Au(111) desde la superficie limpia hasta la adsorción del complejo de Os [45]. Esta técnica permite realizar espectros de absorción IR de tipo superficial para electrodos modificados con monocapas de compuestos orgánicos. La Figura 3.15 muestra los espectros del sustrato funcionalizado con 11-MUA (MUA/Au) y luego de realizar la reacción de acoplamiento con $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ (Os/MUA/Au). Adicionalmente, se midió un espectro de transmisión FTIR de 11-MUA en bromuro de potasio para estimar

Señales asignadas	MUA/Au	Os/MUA/Au	MUA (KBr)
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2925	2927	2919
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2852	2854	2850
$\nu_a(\text{C}=\text{O})$, ácido carboxílico	1726	1726	1701
$\nu_a(\text{C}=\text{O})$, amida		1651	
$\nu_a(\text{COO}^-)$	1495		
$\nu(\text{bpy})$		1462	
$\delta(\text{CH}_2)+\nu_s(\text{COO}^-)$ (ancha)	1430-1350	1430-1350	1464-1190

Tabla 3.1: Asignación de señales PMIRRAS para la monocapa Au(111)-11MUA-Os. Frecuencias expresadas en cm^{-1}

el ángulo de inclinación de las cadenas alquílicas. La asignación de cada señal se condensa en la tabla 3.1.

A frecuencias altas, los tres espectros muestran picos correspondientes al estiramiento simétrico y antisimétrico de CH_2 de las cadenas alquílicas. A 2919 y 2850 cm^{-1} se encuentran las vibraciones para el pellet de MUA en KBr mientras que para el autoensamblado de 11-MUA en oro se encuentran alrededor de 2926 y 2853 cm^{-1} (antes y después de la post-funcionalización con Os). Estos valores son los típicos para autoensamblados alquílicos de cadena larga e indican que las colas alifáticas se encuentran empaquetadas y en configuración *trans* [50]. El pico para el estiramiento CH_2 antisimétrico en la muestra Os/MUA/Au (2927 cm^{-1}) se corre levemente hacia altas frecuencias con respecto a su análogo sin Os, indicando que luego de la reacción de acoplamiento con Os se produce algo de desorden en las cadenas de la monocapa autoensamblada.

Alrededor de 1700 cm^{-1} se registran señales correspondientes al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ para las tres muestras indicando la presencia de grupos carboxílicos. Si se comparan estas señales para los casos MUA/Au y MUA-KBr se ve que la primera está desplazada a frecuencias altas con respecto a la segunda. Un valor de 1701 cm^{-1} (caso MUA-KBr) corresponde a una configuración de $\text{C}=\text{O}$ en las que las moléculas se encuentran formando dímeros estabilizados por enlaces hidrógeno mientras que un valor de 1740 cm^{-1} corresponde a una en la que los $\text{C}=\text{O}$ no participan de ningún enlace. La señal correspondiente a la muestra MUA/Au, de 1726 cm^{-1} , se encuentra en una posición intermedia entre 1701 y 1740 cm^{-1} . Como las moléculas están autoensambladas en la superficie en una configuración bidimensional, no tienen posibilidad de formar dímeros explicando por qué la señal es mayor a 1701 cm^{-1} . Por otra parte, al encontrarse los grupos carboxílicos próximos unos a otros, pueden establecerse enlaces hidrógeno entre moléculas vecinas explicando por qué la señal es menor a 1740 cm^{-1} . En el espectro de la muestra Os/MUA/Au, en vez de aparecer una única señal para el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ se observan dos señales a 1726 y 1651 cm^{-1} .

La primera corresponde a los grupos carboxílicos libres que forman parte de la monocapa 11-MUA mientras que la segunda está asociada al estiramiento C=O de los grupos amida formados en la reacción de acoplamiento entre 11-MUA y $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$. Este resultado indica que la reacción de funcionalización de la monocapa se dió como era esperado. Además muestra que existen moléculas de 11-MUA que no reaccionaron con el complejo de Os (probablemente por efectos estéricos) y que las interacciones de enlace hidrógeno persisten luego de la funcionalización. Un pequeño pico alrededor de 1500 cm^{-1} en el espectro de MUA/Au puede ser atribuido al estiramiento antisimétrico del ion carboxilato probablemente presente en pequeñas proporciones en la muestra, mientras que un pico ancho alrededor de $1440\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir a estiramientos simétricos de los modos de deformación de los grupos COO^- y CH_2 . Finalmente, se observa un pequeño pico a 1456 cm^{-1} únicamente en la muestra Os/MUA/Au. Este pico se puede atribuir al estiramiento del anillo de bipyridina que coordina el ion Os^{2+} , confirmando el correcto acoplamiento.

El ángulo de inclinación α de las moléculas de 11-MUA en los autoensamblados puede ser calculado mediante los espectros PMIRRAS. Para hacerlo, se calcula el área de los picos de estiramiento CH_2 y C=O en los autoensamblados (MUA/Au y Os/MUA/Au) y se las divide por el área de los mismos en la muestra de 11-MUA en KBr (moléculas no autoensambladas). El resultado que se obtiene de esta relación de áreas da un ángulo de inclinación de 38° para la muestra MUA/Au y un ángulo de 42° para la muestra Os/MUA/Au. Como fue mencionado en el apartado 3.1.1, el ángulo estimado para monocapas autoensambladas de alcanotioles sin funcionalizar es de 27° , es decir que se produce una inclinación mayor para alcanotioles ácido-terminales y una inclinación aun mayor luego de la post-funcionalización con $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$. Cabe destacar que para el cálculo del ángulo de inclinación de 11-MUA en la muestra Os/MUA/Au, la absorptividad molar de los estiramientos C=O de los grupos carboxilo y amida fueron considerados iguales.

3.3.4. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 3.16 muestra los espectros de XPS [51] [52] correspondientes a los sistemas Au limpio, MUA/Au y Os/MUA/Au [45]. Para cada caso se muestran las contribuciones electrónicas de los orbitales Os 4*f*, N 1*s*, Cl 2*p*, O 1*s*, C 1*s* y Au 4*f*. Haciendo foco en el espectro de Au previo a la funcionalización (líneas color negro), se observa que no existen contribuciones apreciables provenientes de Os, N, Cl, O y C indicando que el sustrato se encuentra libre de impurezas a nivel superficial. La Figura 3.16-A muestra una señal

ancha para Au(111) en la zona de 56 - 57 eV correspondiente a los electrones *d* del oro. Luego de la funcionalización del Au(111) con 11-MUA (líneas color azul), aparecen señales provenientes de O y C mientras que no se observa absorción en la zona de Os, N y Cl. Además, puede apreciarse que la señal de los orbitales 4*f* del oro se ve levemente atenuada luego de la formación de la monocapa. Analizando ahora el espectro con detalle, la señal ancha de C 1*s* se compone por tres señales convolucionadas: una centrada en 285 eV, otra a 286,5 eV y una tercera a 289 eV. La primera corresponde a los átomos de carbono de los grupos CH₂ que forman parte de la cadena alquílica en 11-MUA, la segunda a los carbonos de CH₂ que se encuentran próximos a los grupos tiolato y carboxílico, y la tercera a los carbonos de los grupos COOH. La relación carbono a oxígeno (*C* : *O*) calculada a partir de los espectros de XPS es de 9,2 a 2 en línea con el valor estequiométrico esperado de 11 : 2 y considerando que la señal de carbono se encuentra levemente atenuada por los grupos carboxílicos.

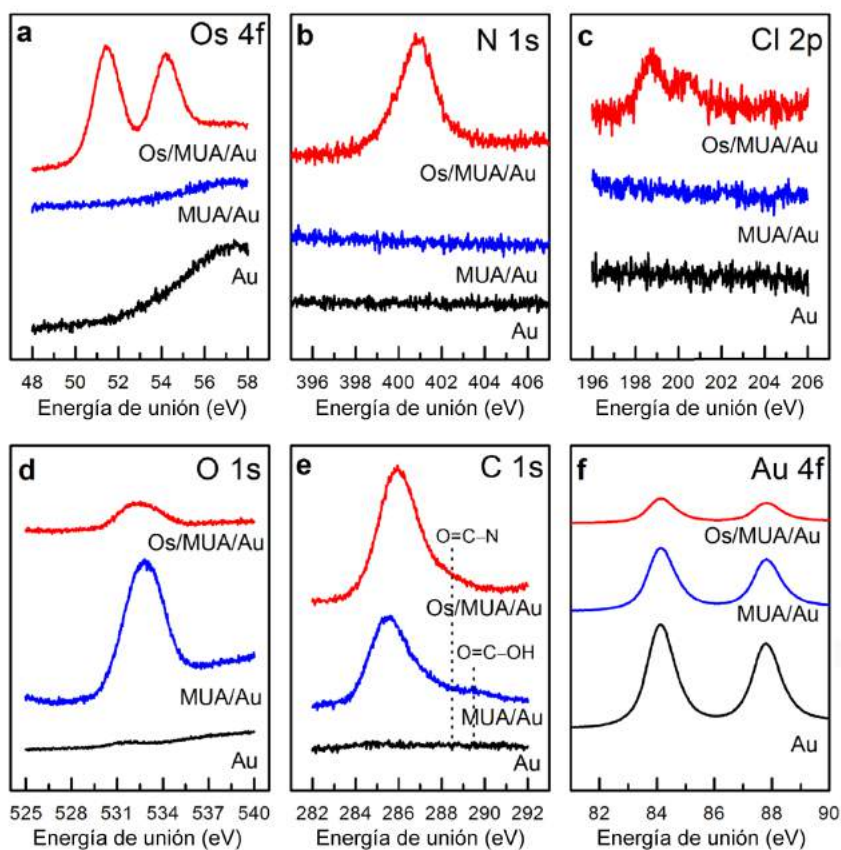


Figura 3.16: Espectros de XPS correspondientes a Au limpio (línea negra), MUA/Au (línea azul) y Os/MUA/Au (línea roja). Regiones de (a) Os 4*f*, (b) N 1*s*, (c) Cl 2*p*, (d) O 1*s*, (e) C 1*s*, (f) Au 4*f*.

El espectro de Au 4*f* muestra el típico el doblete Au 4*f*_{7/2} (84 eV) - Au 4*f*_{5/2} (87,7 eV) esperado, con una relación de intensidades de 4 : 3. Además esta señal se ve atenuada por la presencia del autoensamblado de 11-MUA sobre la superficie de oro. A partir de la atenuación, se puede estimar un espesor de monocapa de 1,5 nm en línea con el espesor

MUA SAM esperado de 1,44 calculado a partir de la ecuación 3.4.

Las curvas rojas en la Figura 3.16 muestran las señales correspondientes al sistema Os/MUA/Au. El acoplamiento del complejo de Os a través de la unión amida con las moléculas de 11-MUA en el autoensamblado se ve reflejado en la aparición de las señales de Os, N y Cl en el espectro de XPS. En la ventana de Cl $2p$ se registra un doblete de Cl $2p_{3/2}$ (198,8 eV) - Cl $2p_{1/2}$ (200,4 eV) mientras que para el caso de N $1s$ se observa una única señal a 400,8 eV. Estas señales se atribuyen a los átomos de Cl unidos al metal y a los átomos de N de las bipyridinas de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$ respectivamente. El espectro de Os $4f$ muestra un doblete Os $4f_{7/2}$ (51,4 eV) - Os $4f_{5/2}$ (54,2 eV) con un acoplamiento spin-orbita de 2,8 eV correspondiente a Os en su estado de oxidación reducido +2 [53]. La relación $Os : N : Cl$ calculada por XPS de 1 : 6,7 : 0,97 se encuentra en concordancia con la relación esperada de 1 : 6 : 1 (Figura 3.7) y demostrando que luego de la reacción de acoplamiento no se produce la descomposición del complejo permaneciendo este intacto. Los espectros de XPS confirman el esquema de reacciones y demuestran que el protocolo de formación de la monocapa electroactiva no introduce impurezas adicionales.

3.3.5. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)

Continuando con la caracterización de la monocapa electroactiva, se realizó un espectro de UPS [51] [52] para los sistemas Au, MUA/Au y Os/MUA/Au. A partir del mismo es posible calcular la función trabajo Φ de cada superficie, es decir la energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío [45]. En la parte izquierda de la Figura 3.17 se muestra la región de corte del espectro de fotoelectrones secundarios (UPS). La posición del corte de absorción W está relacionada con la función trabajo mediante la ecuación 3.14:

$$\Phi = hf_o = h\nu - W \quad (3.14)$$

Teniendo en cuenta que la energía de la fuente UV empleada ($h\nu$) fue de 21,2 eV se obtiene un valor de función trabajo para el sustrato Au(111) limpio de 5,2 eV. Luego de la formación de la monocapa de 11-MUA (línea azul en Fig. 3.17 - panel izquierdo), se observa un decrecimiento de 1,8 eV en la función trabajo con respecto al sustrato limpio. Este resultado indica que las moléculas forman una capa de dipolos y producen un decaimiento en el potencial superficial total. En otros términos, la presencia del autoensamblado bidimensional de 11-MUA hace que sea más fácil extraer electrones de la superficie en comparación con el sustrato de Au(111) limpio. Los cambios en Φ causa-

dos por monocapas autoensambladas con grupos cabeza $-\text{SCH}_2$ y grupos cola $-\text{COOH}$ se definen mediante la suma de los mismos. Los dipolos del grupo cabeza disminuyen Φ mientras que los dipolos del grupo cola producen un aumento. Estos dipolos además son una función de la longitud de la cadena alquílica y se sabe que las monocapas terminadas en ácido carboxílico con hasta 15 grupos alquilo causan una disminución de Φ comparable a la observada en la Figura 3.17 ya que la presencia de defectos en la estructura conduce a variaciones significativas en la función trabajo.

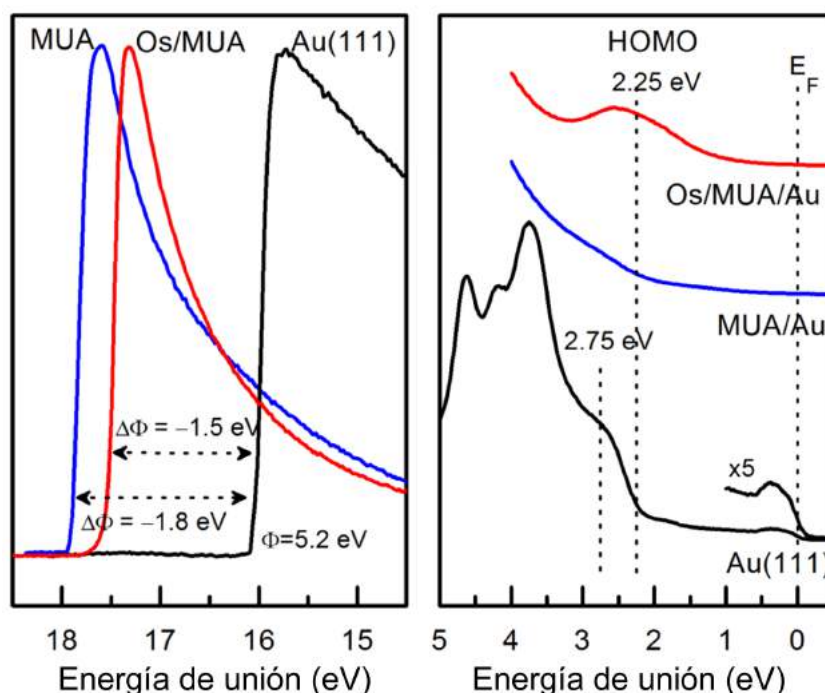


Figura 3.17: Espectros de UPS correspondientes a Au limpio (línea negra), MUA/Au (línea azul) y Os/MUA/Au (línea roja). *Izquierda*: Electrones secundarios en la zona de corte del espectro. *Derecha*: Electrones secundarios por debajo del nivel de Fermi.

Luego de la post-funcionalización del autoensamblado con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]^+$, el valor de Φ decrece $1,5$ eV con respecto al sustrato limpio (línea roja en Fig. 3.17 - panel izquierdo). Esto significa que el cambio en la función de onda para el sistema Os/MUA/Au es menor que el cambio producido por el sistema MUA/Au. El resultado obtenido indica que el número de defectos en la monocapa aumenta luego de la post-funcionalización en concordancia con un aumento promedio del ángulo de inclinación de las cadenas alquílicas (PMIRRAS). Por otra parte, la unión covalente de los complejos de Os produce una variación positiva en el momento dipolar superficial y por ende un crecimiento en Φ con respecto al análogo sin Os. Cabe destacar que el hecho de formar uniones amida entre las moléculas de 11-MUA y el complejo de Os produce una disminución en el número de enlaces hidrógeno entre grupos carboxílicos superficiales produciendo un incremento en el número de defectos en la monocapa.

El gráfico de la derecha en la Figura 3.17 muestra el espectro de UPS en una región alrededor del nivel de Fermi a energías mayores a cero, es decir, estados ocupados de la muestra. El espectro correspondiente a Au(111) muestra las bandas características de los orbitales $5d$ a energías por debajo de $2,75 \text{ eV}$ y una señal muy cercana al nivel de Fermi asignada a un estado superficial de Shockley [54]. La formación del autoensamblado (línea azul en fig. 3.17 - panel derecho) atenúa por completo la intensidad de la banda $5d$ de Au y despobla el estado superficial de Shockley. La unión covalente del complejo de Os a la monocapa da como resultado una señal ancha centrada en $2,25 \text{ eV}$ por debajo del nivel de Fermi en el espectro de UPS (línea roja en fig. 3.17 - panel derecho). Recientes estudios experimentales de fotoemisión y cálculos teóricos de películas moleculares de $[Os(bpy)_3]^{2+}$ muestran que el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) corresponde a un nivel de tipo $t2g$ del metal en una configuración $d6$ de bajo espín y una energía de enlace 2 eV inferior al nivel de Fermi [55]. Sobre esta base, podemos asignar la banda observada a $2,25 \text{ eV}$ con la fotoemisión del orbital HOMO de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$.

3.3.6. Au(111)-11MUA-Os: Espectroscopía túnel (STS)

Tal como fue desarrollado en la sección 2.2.4, el STM permite realizar distintos tipos de espectroscopías a nivel molecular. En particular, a través de la espectroscopía túnel $I - V$ (sección 2.2.4) es posible medir de forma directa la densidad electrónica local de estados (DOS) de la muestra. En este experimento, se coloca la punta de STM muy cerca de la muestra como en un típico experimento de STM a corriente constante. Fijando una corriente túnel y un E_{bias} , la punta se coloca a una distancia z de la superficie de acuerdo con la ecuación 2.38. Una vez que el sistema se encuentra estabilizado, mediante el software del STM se desactiva el circuito de retroalimentación por un lapso pequeño de tiempo. Durante este instante, cualquier variación en el potencial entre la punta y la muestra no se traduce en ningún movimiento en z de la punta, es decir que está fija en el espacio. En estas condiciones, se realiza un barrido de potencial bias desde valores positivos hasta valores negativos y se registran los cambios en la corriente túnel que responden, en principio, a la ecuación 2.39. Como la medida es de tipo estocástica y con un alto ruido, se registran 5 curvas I_t vs E_{bias} a una velocidad de 10 V s^{-1} en el lapso en que el circuito de retroalimentación de STM se encuentra abierto. Este proceso se repite automáticamente en distintos puntos de la muestra. Para ello, se divide un área seleccionada (típicamente de $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) en 16 puntos equiespaciados y se corre la medición obteniéndose 5 curvas de $I - V$ en cada uno de los 16 puntos de la muestra. Para lograr esto el equipo se posiciona en el primer punto, abre el bucle de retroalimentación, realiza las 5 mediciones a distancia fija. Luego activa nuevamente el bucle y se mueve (a corriente constante) hasta un punto contiguo y repite el proceso hasta terminar de barrer todo el área. Durante el

lapso en el cual se registran las curvas $I - V$ puede existir desplazamiento térmico de la muestra lo que se traduce en un acercamiento o alejamiento de la punta, es decir una variación en z . Esto produce un aumento o disminución en la corriente túnel neta, por lo cual las curvas deben ser normalizadas posteriormente. En este experimento no todas las curvas medidas corresponderán situaciones en las que la punta se encuentre exactamente por encima de una molécula (complejo de Os) sino que en algunos puntos se tendrá esta situación mientras que en otros se tendrá la situación en la cual la punta se encuentre en una región en donde no hay moléculas ya que la muestra no es una monocapa perfecta de moléculas (Figura 3.11). Una vez colectadas todas las curvas exitosas, se realiza un promedio y un suavizado mediante un software de análisis de datos y luego se calcula la derivada de la curva con respecto al potencial aplicado para obtener finalmente el perfil de DOS de la muestra según la ecuación 2.39 y la Figura 2.28.

Como se introdujo en la sección 2.2.4, estas mediciones se realizan comúnmente a temperaturas cercanas al cero Kelvin donde la ecuación 2.39 resulta válida. En una situación tal, el desplazamiento térmico es prácticamente nulo y resulta sencillo colocar la punta justo por encima de una molécula y realizar la espectroscopía. En el caso de realizar la medida a temperatura ambiente (300 K), se obtienen curvas irreproducibles con un nivel de ruido muy alto que corresponden a la colección de electrones desde el sustrato de oro como se indica en la Figura 3.18.

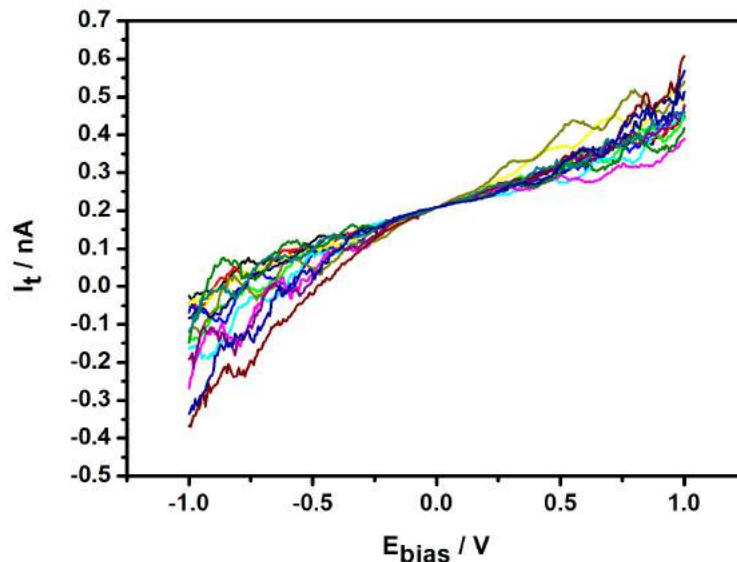


Figura 3.18: Espectroscopía túnel del sistema Au/MUA/Os. Curvas $I - V$ a temperatura ambiente.

Para solucionar este problema y poder obtener curvas reproducibles, se partió de un sustrato de oro limpio y se formó una multicapa de complejos de Os por deposición de una gota ($30\ \mu\text{L}$) de una solución $1\ \mu\text{m}$ de complejo de Os en acetonitrilo y posterior

evaporación. Como resultado, se obtiene una capa de varios nanómetros de espesor de complejos de Os. Al realizar el acercamiento de la punta de STM al sustrato, esta penetra la multicapa y se coloca en una posición fija muy cercana a la superficie. En esta situación existe un contacto directo entre la punta, los complejos de Os y la superficie de oro. Experimentos similares han sido reportados utilizando puntas conductoras de AFM [56]. Si se realiza el experimento en estas condiciones se obtienen curvas $I - V$ reproducibles tal como se indica en el gráfico de la Figura 3.19.

Promediando las curvas, suavizando la gráfica de $I - V$ y diferenciando con respecto al potencial se obtiene el gráfico de la Figura 3.20-b. El gráfico presenta divergencia a valores positivos en los extremos de potenciales positivos y negativos producto de la colección de electrones desde las bandas del metal. En la región intermedia, a potenciales positivos, se observa un pico ancho centrado en 1,28 V mientras que a potenciales negativos se aprecia un pico solapado con la asíntota centrado en aproximadamente -2,5 V.

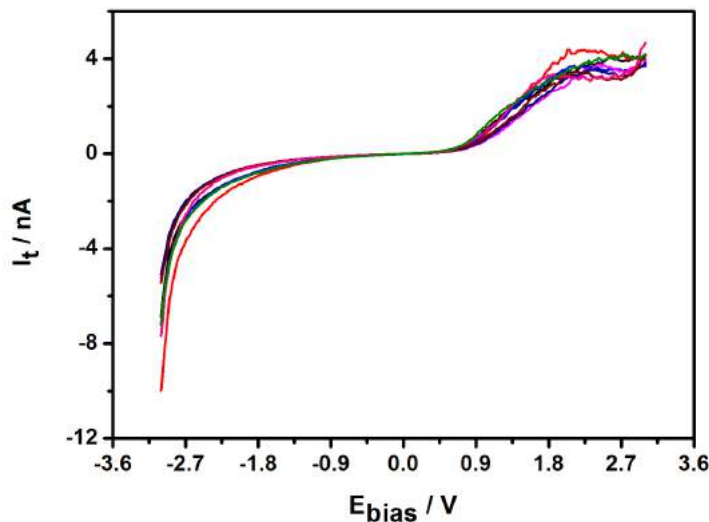


Figura 3.19: Espectroscopía túnel $I - V$ de multicapa de complejos de Os en Au(111)

Si consideramos la ecuación 2.39, en una primera aproximación, la curva de la Figura 3.20-b representa la curva de densidad local de estados electrónicos del complejo de Os en donde se pueden diferenciar los picos correspondientes al orbital lleno de máxima energía (HOMO) y al orbital vacío de mínima energía (LUMO). En este gráfico, una unidad de energía en eV corresponde a una unidad de tensión en V , por lo que los valores de la posición de los picos pueden ser comparadas directamente con otras técnicas como ser UPS (para el caso de los orbitales ocupados) y DFT. Si se compara el resultado del espectro de UPS (Figura 3.17-derecha) con la curva dI_t/dE_{bias} vs E_{bias} a valores negativos de potencial, se obtiene un valor promedio para la energía del orbital HOMO de aproximadamente 2,5 eV con respecto al nivel de Fermi. En este punto es necesario

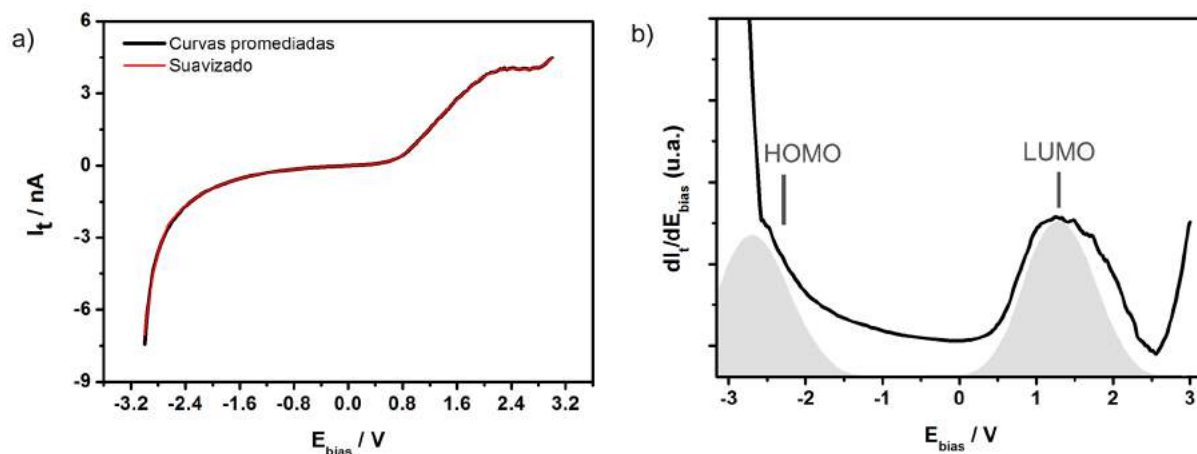


Figura 3.20: Espectroscopía túnel de multicapa de complejo de Os en Au(111). a) Curvas $I - V$ promediadas y suavizadas. b) Curva $\frac{dI_t}{dE_{bias}}$ vs E_{bias} .

destacar que, tal como fue mencionado en el apartado 2.2.4, el experimento de STS debe llevarse a cabo a temperaturas cercanas al cero Kelvin y medir en intervalos de potenciales pequeños. En el caso de la medida de STS de la Figura 3.20, la temperatura de trabajo fue de 298 K y la ventana de potenciales de trabajo fue de -3 V a +3 V además de que se trabajó con una multicapa de moléculas y no con moléculas únicas. Habiendo mencionado esto, es necesario decir que no es posible aseverar que el gráfico de la Figura 3.20-b represente el diagrama de DOS, pero sí en una primera aproximación tal como se confirma por los resultados de UPS. Con esto podemos afirmar también entonces que el orbital LUMO se hallaría a una energía de aproximadamente 1,28 eV con respecto al nivel de Fermi y que el *band gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) de la molécula tendría un valor de aproximadamente 3,78 eV. Minna Jakonen y colaboradores realizaron mediciones de DFT para el complejo $[Os(bpy)(CO)_2Cl_2]$ obteniendo una energía de *band gap* de 3,42 eV [57] que coincide con los valores experimentales de STS y UPS.

La Figura 3.21-izquierda muestra la estructura molecular optimizada del complejo de osmio sobre el sustrato de Au(111) calculado por DFT. El espesor total de la SAM, resultante de la relajación de la estructura, da un valor de 26 Å. Utilizando la ecuación 3.3 se obtiene un valor para el espesor de una monocapa de tioles de 11 carbonos de 13,82 Å. Si ahora se analiza el perfil de la Figura 3.11-c, se tiene un valor de tamaño del complejo de osmio de 12,6 Å medido por STM. Luego, sumando estas dos cantidades se tiene la distancia total del sistema conformado por el complejo de Os más el tiol autoensamblado dando un valor de 26,42 Å, coincidente con el calculado por DFT. El ángulo de inclinación de la cadena hidrocarbonada con respecto a la superficie fue también calculado por DFT obteniéndose un valor de 30°, en concordancia con los ángulos de inclinación calculados por PMIRRAS (sección 3.3.3).

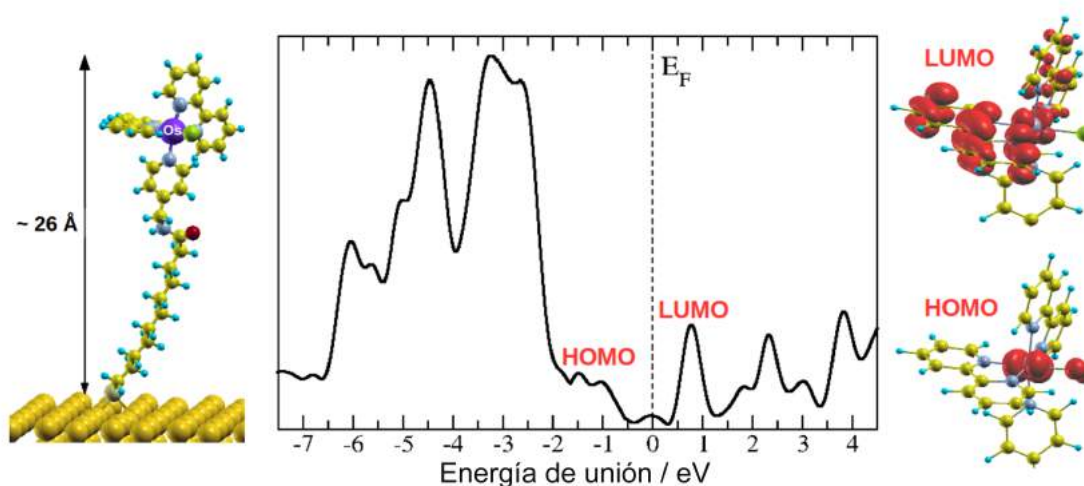


Figura 3.21: Curva de densidad de estados calculados con DFT para el complejo Os unido covalentemente al sustrato MUA/Au(111). Los gráficos ilustrados muestran la densidad electrónica para los estados HOMO y LUMO (derecha) y la disposición geométrica de la molécula en el autoensamblado (izquierda).

En el panel central de la Figura 3.21 se muestra la curva de densidad de estados del sistema Au/MUA/Os calculado por DFT. Las señales anchas a $-2,5 \text{ eV}$ y $-4,4 \text{ eV}$ corresponden a los estados $5d$ del Au(111) como se observa en el espectro UPS mostrado de la Figura 3.17. El pico centrado alrededor de $1,5 \text{ eV}$ por debajo del nivel de Fermi corresponde al estado HOMO del complejo de Os, mientras que el pico centrado a alrededor de $0,75 \text{ eV}$ por encima del nivel de Fermi corresponde al estado LUMO del complejo Os. Las energías HOMO y LUMO calculadas con DFT son valores aproximados y se encuentran desplazados en aproximadamente $0,7 \text{ eV}$ con respecto a los valores extraídos de los espectros de UPS y STS discutidos anteriormente. La calidad de la aproximación depende en gran medida de la naturaleza del funcional de correlación-intercambio y también se ve afectada por el hecho de que los efectos de estado final y la interacción con los contraiones no fueron tenidas en cuenta en el cálculo. Además, los efectos sobre el valor HOMO y LUMO de los campos eléctricos en la superficie no pueden ser descartados como una explicación del cambio observado.

La Figura 3.21 también muestra en color rojo una superficie que representa los estados HOMO y LUMO del complejo Os. La figura muestra claramente que el estado molecular HOMO se basa principalmente en el metal con una contribución menor del anión cloruro. La proyección de la densidad de estados en las diferentes componentes d muestra que la señal $5d$ del Os tiene contribuciones significativas de todos los estados d que se encuentran ligeramente subgenerados debido al entorno octaédrico distorsionado en el que se coloca el centro metálico. Estas observaciones también explican la forma ancha del pico de Os en los espectros de UPS. El estado molecular LUMO se basa principalmente en los ligandos

de bipyridina donde se encuentra la mayor parte de la densidad electrónica.

3.4. Mecanismo de transferencia electrónica a través de monocapas autoensambladas de alcanotioles

Utilizando el mismo método para la obtención del sistema autoensamblado Au/11-MUA/Os, se emplearon tioles ácido terminales de distinto largo de cadena para generar los análogos Au/3-MPA/Os, Au/6-MHA/Os, Au/8-MOA/Os y Au/16-MHDA/Os. Tanto la formación de los autoensamblados como la reacción de acoplamiento entre el complejo de Os y los grupos carboxílicos de los tioles fueron descritas en la sección 3.9. La Figura 3.22 muestra cada uno de los sistemas a estudiar así como también la distancia entre la superficie del electrodo y la cupla redox según la ecuación 3.4. A medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del tiol, las monocapas autoensambladas resultantes serán cada vez más espesas. Según lo discutido en la introducción de este capítulo (3.1.1), una SAM de tioles podrá ser pensada como una película orgánica compacta. Al variar el espesor de las monocapas estaremos entonces generando películas orgánicas compactas de espesor variable. Como indica la figura, mediante este protocolo de síntesis es posible variar la distancia entre la superficie y el centro redox de manera controlada.

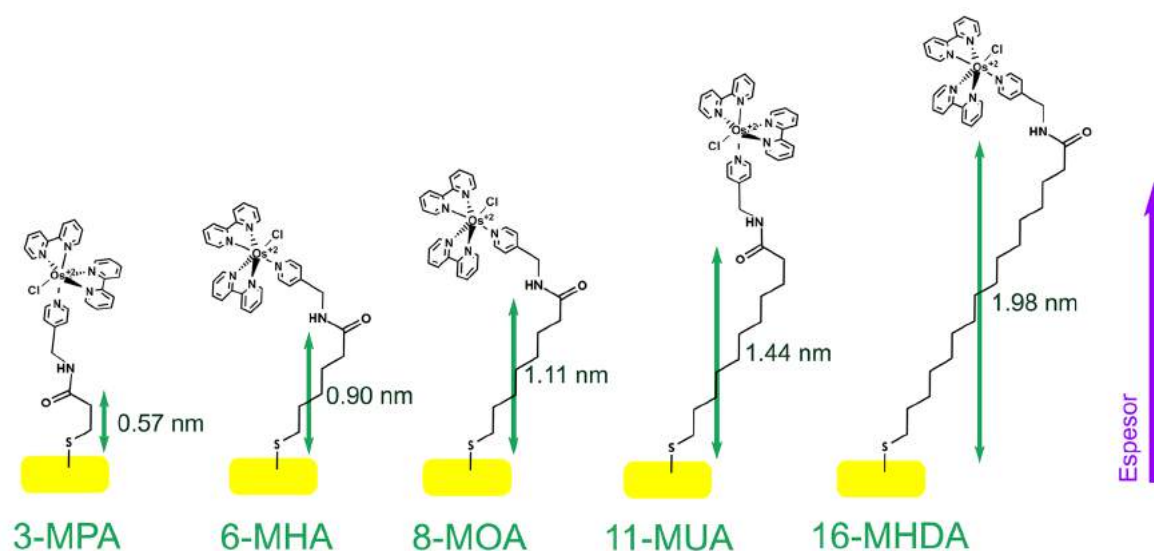


Figura 3.22: Sistemas Au/tiol/Os para distinto largo de cadena carbonada. Espesores de monocapa autoensamblada.

Estos cinco sistemas electroactivos autoensamblados fueron preparados sobre un microelectrodo esférico de oro obtenido según el protocolo descrito en la sección 2.1.4 (Figura 2.17). Luego, utilizando este microelectrodo, se realizaron medidas de impedancia electroquímica para obtener los valores de la constante de transferencia electrónica entre la

superficie del electrodo y la cupla redox para cada uno de los sistemas. El procedimiento experimental para obtener el valor de k_{TE} se detalla en la sección 2.1.4 y consta de medir espectros de impedancia faradaica de las monocapas electroactivas a distintos valores de potencial electroquímico. Mediante el tratamiento de los datos se obtienen curvas de Z^{Im} en función del potencial E aplicado para cada frecuencia del espectro. Teniendo en cuenta que la admitancia del circuito equivalente se puede escribir como $Y = Z^{-1}$, estas curvas se pueden transformar fácilmente en curvas de tipo $-Y^{Im}$ vs E donde un pico en la admitancia corresponderá a un máximo en la capacidad redox del sistema, y por ende, en un máximo de transferencia electrónica. Para el caso particular del sistema Au/6-MHA/Os, se observa que si la frecuencia es de 1 KHz la curva $-Y^{Im}$ vs E presenta un pico de máxima transferencia en el potencial de oxido-reducción del complejo de Os, mientras que si la frecuencia es 1 MHz prácticamente no se observa ningún pico indicando que no existe transferencia electrónica a esa frecuencia (Figura 3.23). A frecuencias muy altas, el sistema electroquímico estará conformado por la resistencia de la solución en serie con la capacidad de doble capa mientras que a baja frecuencia la celda estará descrita por el circuito de Randles (sección 2.1.4, Figura 2.13). La frecuencia o el rango de frecuencias al cuál se produce la transición entre estos dos regímenes estará directamente relacionada con la constante de transferencia electrónica.

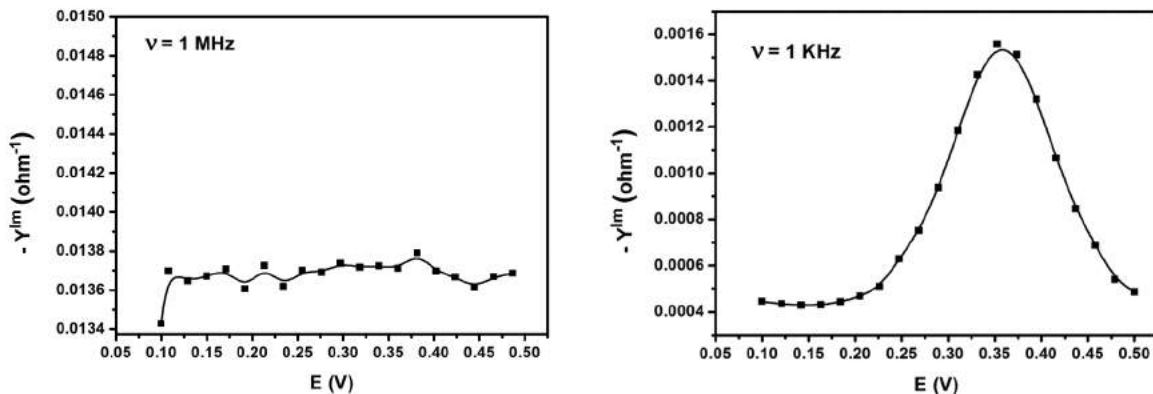


Figura 3.23: Gráficos de $-Y^{Im}$ vs E para el sistema Au/6-MHA/Os a 1 MHz (alta frecuencia) y 1 KHz (baja frecuencia).

Si ahora realizamos el mismo tratamiento pero para el caso de un film espeso como es el caso del sistema Au/16-MHDA/Os, al evaluar la curva $-Y^{Im}$ vs E a una frecuencia de 1 KHz, no se observa transferencia electrónica. Es decir que para la misma frecuencia el sistema Au/6-MHA/Os presenta transferencia mientras que el sistema Au/16-MHDA/Os no lo hace. Esto es debido a que la constante de transferencia para el caso del film grueso es significativamente menor al análogo para film fino. Es entonces que para el caso de 16-MHDA una frecuencia de 1 KHz resulta ser alta mientras que para el caso de 6-MHA

resulta ser baja. Si evaluamos ahora a una frecuencia todavía más baja, del orden de los mHz, entonces el sistema Au/16-MHDA/Os ahora sí presenta un máximo de transferencia electrónica (Figura 3.24).

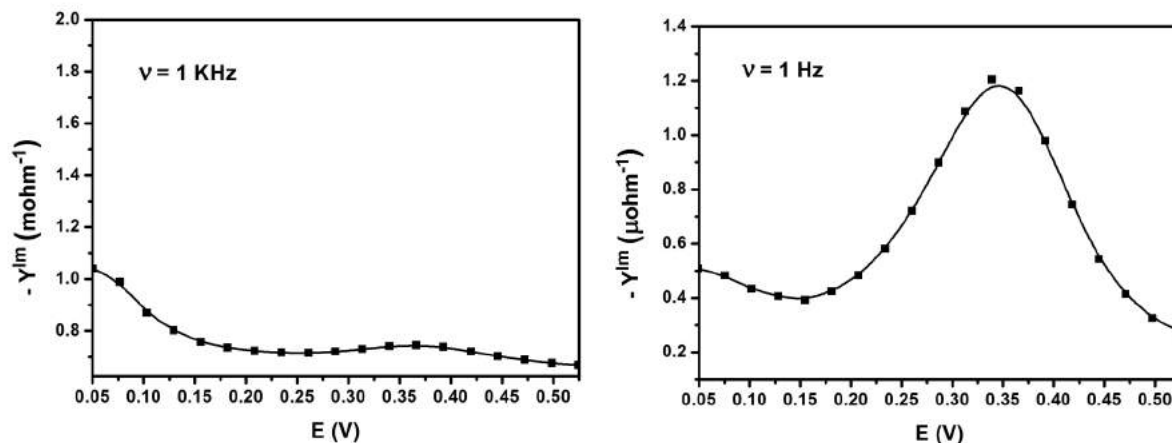


Figura 3.24: Gráficos de $-Y^{Im}$ vs E para el sistema Au/16-MHDA/Os a 1 KHz (alta frecuencia) y 1 Hz (baja frecuencia).

En este punto es necesario remarcar que los valores absolutos de las impedancias, y por consiguiente de las admitancias, dependerán de la frecuencia de trabajo. La ecuación 2.24 indica que la impedancia del circuito a potenciales lejos de $E^{0'}$ depende de la frecuencia como ω^{-1} , es decir que la línea de base de los gráficos $-Y^{Im}$ vs E irá aumentando a medida que la frecuencia se haga más grande. Es por este comportamiento que los gráficos de las Figuras 3.23 y 3.24 poseen valores en el eje ordenadas de distinta magnitud cuando se trata de frecuencias altas o bajas según el caso. Si ahora se toma un sistema como Au/6-MHA/Os, normalizando los valores absolutos de $-Y^{Im}$ será posible observar la transición entre el régimen controlado por la resistencia de transferencia de carga y el régimen controlado por la capacidad de doble capa. La Figura 3.25 muestra un gráfico 3D donde puede observarse esta transición hacia valores pequeños de frecuencia aplicada.

A partir de los valores de $-Y^{Im}$ de pico y línea de base se extraen, para cada gráfico y a cada frecuencia aplicada, los valores de $Z_{E=E^{0'}}^{Im}$ y $Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}$. Luego, el cociente entre ambos responderá a la ecuación 2.27 de donde puede extraerse el valor de la constante de transferencia electrónica del sistema en cuestión. Para lograr esto, se ajustan los datos experimentales con la ecuación mediante un software de análisis de datos colocando a C y k_{TE} como parámetros de ajuste libres. La Figura 3.26 muestra este ajuste para el caso particular de Au/11-MUA/Os. Aquí puede observarse que la curva teórica no se solapa perfectamente con los datos experimentales, hecho evidenciado por la gran dispersión en el gráfico de residuos.

La relación entre el cociente de las impedancias y la constante de transferencia fue calculada suponiendo un sistema ideal en el que todas las moléculas redox se encuentran

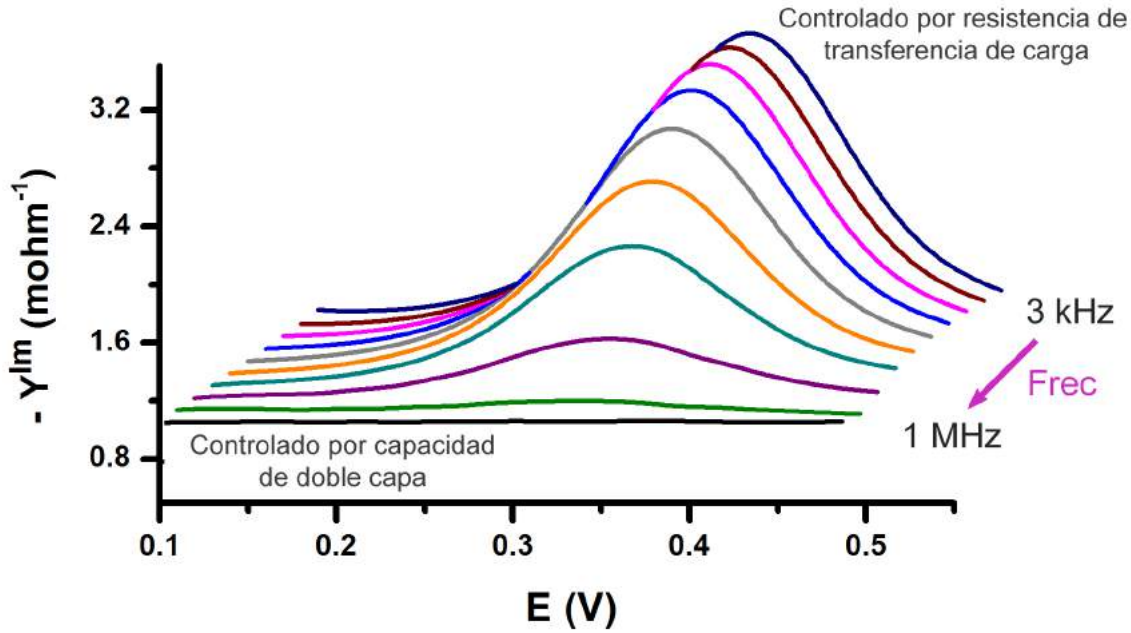


Figura 3.25: Gráficos de $-Y^{Im}$ vs E a distinta frecuencia para el sistema Au/6-MHA/Os.

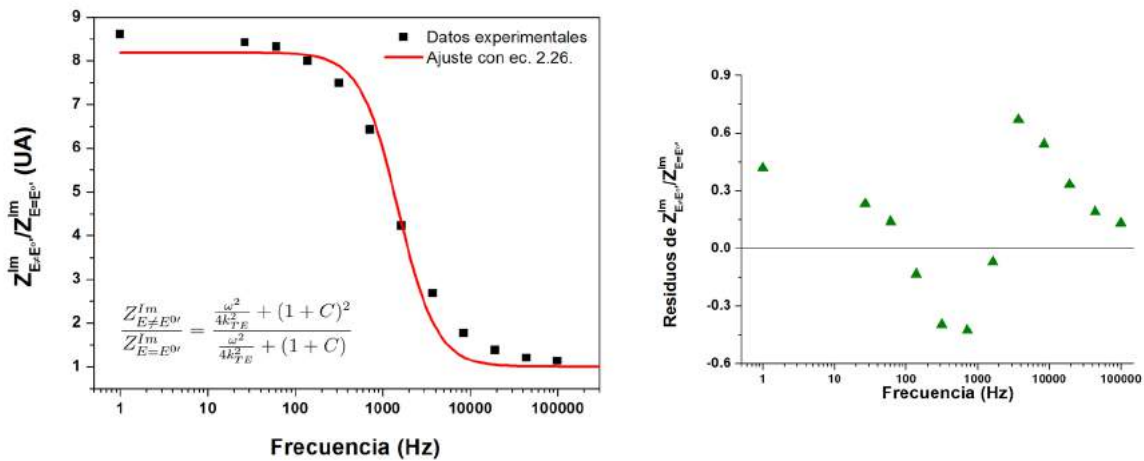


Figura 3.26: Gráfico de cociente de impedancias en función de la frecuencia para el sistema Au/11-MUA/Os. Ajuste de la curva con la ecuación 2.27 (línea roja). Gráfico de residuos.

a una misma distancia del electrodo. En el experimento, los complejos de Os se hayan adsorbidos sobre una monocapa de tioles que presenta defectos en superficie tal como fue desarrollado en la sección 3.1.1. Estos defectos, compuestos por erosiones monoatómicas homogéneamente distribuidas, producen que una pequeña porción de las moléculas redox se sitúen a distancias más cercanas de la superficie lo que explicaría los residuos positivos a frecuencias altas. Por otra parte, los residuos negativos a frecuencias bajas indicarían que también existen moléculas redox a una distancia mayor con respecto al promedio. Esto puede ser explicado por el hecho de que existan complejos de Os adsorbidos electrostáticamente sobre la monocapa y no directamente acoplados a las terminales carboxílicas de

los tioles.

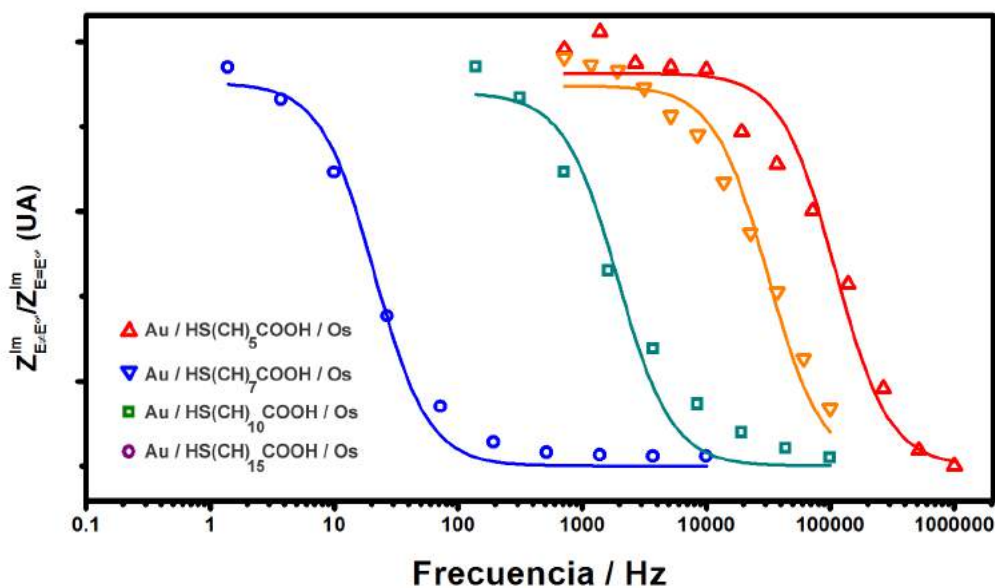


Figura 3.27: Gráficos normalizados de cociente de impedancias en función de la frecuencia para los sistemas Au/6-MHA/Os (rojo), Au/8-MOA/Os (naranja), Au/11-MUA/Os (verde) y Au/16-MHDA/Os (azul). Ajustes con ecuación 2.27.

A través del ajuste de los datos experimentales para todos los sistemas se obtienen los siguientes valores de las constantes de transferencia electrónica (Figura 3.27):

$$k_{6-MHA}^0 = (2,5 \pm 0,3) 10^5 s^{-1}$$

$$k_{8-MOA}^0 = (6,9 \pm 0,6) 10^4 s^{-1}$$

$$k_{11-MUA}^0 = (4,0 \pm 0,6) 10^3 s^{-1}$$

$$k_{16-MHDA}^0 = (45 \pm 4) s^{-1}$$

De los ajustes se observa que a medida que el espesor del film se hace cada vez más alto, la constante de transferencia electrónica k^0 decrece. Esto quiere decir que la cinética del proceso redox depende de la distancia entre el electrodo y la cupla redox en forma decreciente (pendiente negativa). En cuanto al caso particular del sistema Au/3-MPA/Os, la cinética es tan alta que para medir experimentalmente la constante de transferencia es necesario aplicar frecuencias de entrada de hasta 10^8 Hz. Este tipo de experimentos se encuentran limitados por la capacidad del potencióstato y el analizador de frecuencias en cuanto al máximo de frecuencias que pueden entregar y medir. En el caso del potencióstato utilizado, este límite se encuentra en 1 MHz, por lo tanto la técnica de impedancia faradaica para el estudio de cinéticas de transferencia en monocapas electroactivas posee una limitación superior de valores cercanos a $k_{lim}^0 \simeq 5 \cdot 10^5 s^{-1}$. Es por ello que los únicos valores informados serán para los sistemas con 6, 8, 11 y 16 unidades de CH₂.

Los valores del segundo parámetro de ajuste, C , están relacionados con el cubrimiento superficial absoluto de cada autoensamblado electroactivo y con la capacidad de la doble capa del electrodo ya que $C = C_{AD}/C_{dc}$. En el gráfico de la Figura 3.27, los gráficos fueron normalizados fijando un valor de $C = 1$ para que la comparación entre los distintos sistemas sea directa. Los datos en crudo arrojan valores de C dispares sin ningún tipo de correlación. Esto se debe a que el cociente entre la capacidad redox y la capacidad de la doble capa dependerá del experimento en sí, es decir, dependerá del diámetro del electrodo y del cubrimiento superficial de moléculas. Estas dos cantidades están sujetas a la aleatoriedad del método. Para preparar el electrodo, se flaméa un alambre de oro con un mechero bunsen lo que añade dispersión en el valor del diámetro del electrodo. Por otro lado, el cubrimiento superficial está determinado por la reacción de acoplamiento con EDC/NHS y por lo tanto también es aleatorio. El propósito principal de estas mediciones es el de obtener los valores de las constantes de transferencia electrónica. Estos valores están directamente relacionados con la frecuencia en la cual la derivada segunda del gráfico del cociente de impedancias se hace cero y no con el valor del cociente máximo ($C + 1$).

La dependencia de la cinética del proceso con la distancia definirá el mecanismo por el cual los electrones son transferidos desde el electrodo hasta el complejo de Os. Para analizar esta dependencia se graficó el logaritmo natural de las constantes de transferencia en función del número de unidades metileno de los tioles utilizados en cada caso. Según la ecuación 3.4, el espesor de las monocapas de alquiltioles posee una dependencia lineal con el número de carbonos con una pendiente de 1,08. De aquí (y despreciando el efecto de los grupos COOH) es posible traducir el gráfico de k^0 vs $\# \text{CH}_2$ en un gráfico de k^0 vs d donde d es el espesor de la monocapa.

A partir del gráfico de la Figura 3.28-b se obtiene que la dependencia funcional entre $\ln(k^0)$ y la distancia es de tipo lineal con una pendiente de $-0,82 \pm 0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Esto quiere decir que existe una dependencia exponencial decreciente entre la constante de transferencia y la distancia:

$$k^0 = A e^{-\beta d} \quad (3.15)$$

Una dependencia exponencial decreciente con la distancia concuerda con un **mecanismo de transferencia electrónica a través de efecto túnel** con un factor de decaimiento $\beta = 0,82 \text{ \AA}^{-1}$ (ecuación 2.28). Estudios similares se han reportado utilizando distintas moléculas redox ancladas a monocapas de tioles dando como resultado dependencias exponenciales con un factor de decaimiento β entre 1,0 y 1,1 /AA⁻¹ [58] [59]. Otro estudio similar fue realizado por Harry O. Finklea *et. al.* empleando diferentes técnicas (voltametría, cronoamperometría e impedancia electroquímica) para calcular la dependencia de la constante de transferencia electrónica con la distancia utilizando

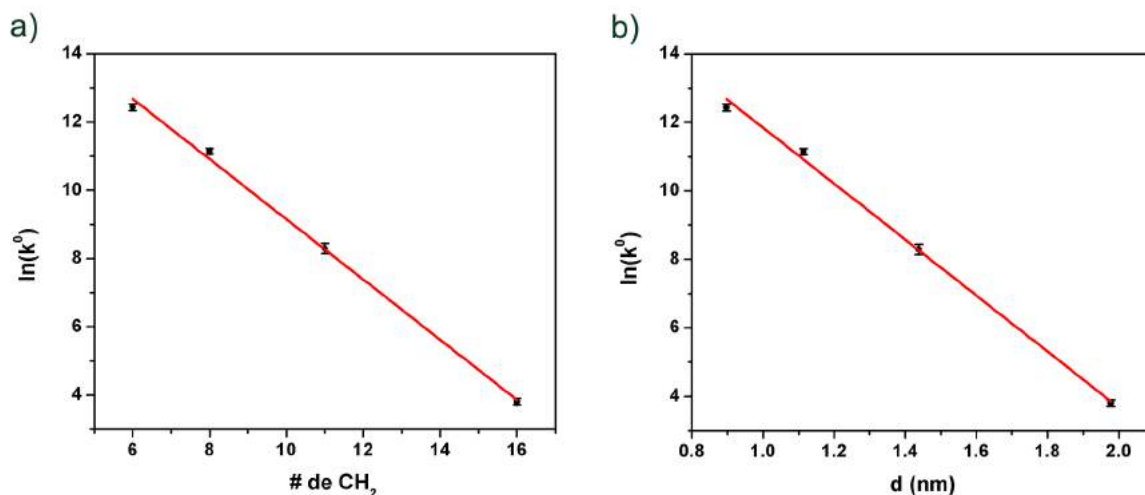


Figura 3.28: Gráficos de logaritmo natural de la constante de transferencia electrónica en función del número de unidades de metileno (a) y en función del espesor de la SAM (b). Las pendientes de los ajustes lineales son $-0,88 \pm 0,03$ para (a) y $-0,82 \pm 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ para (b).

un sistema formado por un complejo de Rutenio adsorbido covalentemente a monocapas autoensambladas de tioles de distinto largo de cadena [60]. En este trabajo, se diseñaron tres tipos de configuraciones interfaciales diferentes mediante dilución parcial de tioles y post-funcionalización: Una en la que la molécula redox se haya enterrada en la monocapa (es decir rodeada por tioles sin modificar de cadena más larga), otra en la que la molécula se haya en línea (es decir rodeada por tioles de igual número de carbonos) y otra en la que la molécula se haya en el exterior de la monocapa (osea, utilizando tioles diluyentes de menor número de carbonos). Los resultados indicaron que para los tres tipos de configuraciones, y empleando las distintas técnicas, se obtiene una dependencia exponencial decreciente de igual forma que en gráfico de la Figura 3.28. Los factores de decaimiento túnel β difieren en los tres casos de la siguiente manera: $\beta_{\text{enterrado}} = 0,16 \text{ \AA}$, $\beta_{\text{en línea}} = 0,97 \text{ \AA}$ y $\beta_{\text{externo}} = 0,83 \text{ \AA}$. Los autores argumentan que en el caso de moléculas expuestas (β_{externo}), el movimiento de la cadena permite que los centros redox entren en contacto con el extremo de los tioles diluyentes cercanos durante un tiempo suficiente para que se produzca la transferencia de electrones. El acoplamiento a través del tiol diluyente debe dominar en el caso de moléculas expuestas a fin de tener en cuenta la sensibilidad de las constantes de velocidad a la longitud de la cadena del diluyente. El mecanismo puede interpretarse entonces en términos de acoplamiento túnel por múltiples rutas, es decir, a través tanto de la cadena por donde se encuentra unida la molécula como de las cadenas tiol diluyentes. El valor de β entonces se reduce debido a que la fracción estadística de los centros redox que están realmente en contacto con las cadenas de tiol diluyentes adyacentes en cualquier momento disminuye en proporción al grado de orden de la monocapa.

En el caso de los sistemas Au/tiol/Os estudiados en esta tesis, y tal como se presentó en la sección 3.3, se observa que las moléculas de Os adsorbidas en la monocapa poseen una gran movilidad. Esto haría que se produzca transferencia electrónica directa entre los centros redox y los tioles adyacentes por acercamiento del complejo con los vecinos. Este fenómeno produciría un aumento neto en el valor de la constante de transferencia electrónica k^0 . Como el grado de ordenamiento de los tioles aumenta con el número de cadena, el efecto del incremento en los valores de k^0 se vería exacerbado para longitudes de tiol altas como el caso de 16-MHDA y entonces se produciría una disminución en el valor de β explicando los resultados experimentales.

Una conclusión importante que puede obtenerse de este trabajo es que, al ser el efecto túnel el proceso dominante en la transferencia de carga, es posible explicar las desviaciones de los datos experimentales con el modelo del circuito de Randles (Fig. 3.26). Como el gráfico de los residuos resulta ser simétrico, puede decirse que la dispersión en las constantes de transferencia electrónica también es simétrica, posiblemente gobernada por una distribución normal o gaussiana. Como existe una dependencia exponencial entre la constante de transferencia y la distancia Au-Os, una desviación simétrica de los datos experimentales con la curva teórica (escala logarítmica) indicará que existe una distribución gaussiana de distancias Au-Os tal como fue planteado anteriormente. De esta manera, con solo observar la forma y la desviación de los datos podemos obtener información cualitativa sobre la homogeneidad de distancias en el sistema.

3.5. Redox Gating: 11-MUA/Os como transistor molecular

En electrónica, un transistor es un componente circuital de tres o cuatro terminales que permite variar la corriente de salida mediante la variación de la tensión de entrada. Dependiendo del tipo de transistor utilizado, este podrá funcionar como un amplificador de corriente, como un rectificador (diodo) o simplemente como una llave abierta \Leftrightarrow cerrada (0 V \Leftrightarrow 5 V). Desde la invención del transistor y el desuso de las válvulas de tubo, la electrónica ha crecido notablemente permitiendo un desarrollo exponencial de la tecnología. Con el advenimiento de los dispositivos electrónicos complejos se ha realizado un esfuerzo notable en la miniaturización de los transistores. Un microprocesador de computadora es un circuito integrado encargado de realizar todas las operaciones del sistema operativo. Está compuesto por una oblea de silicio a la cual se le imprime mediante nanolitografía una cantidad enorme de transistores que serán los encargados en última instancia de realizar todas las operaciones matemáticas. Este tipo de circuitos integrados responden al sistema binario en esencia debido a que los dos posibles estados de un

transistor son nada más y nada menos que abierto o cerrado (1 o 0). En esta dirección es que la comunidad científica se ha avocado a crear transistores cada vez más pequeños. El límite en la miniaturización de los transistores está fijado naturalmente en una molécula única.

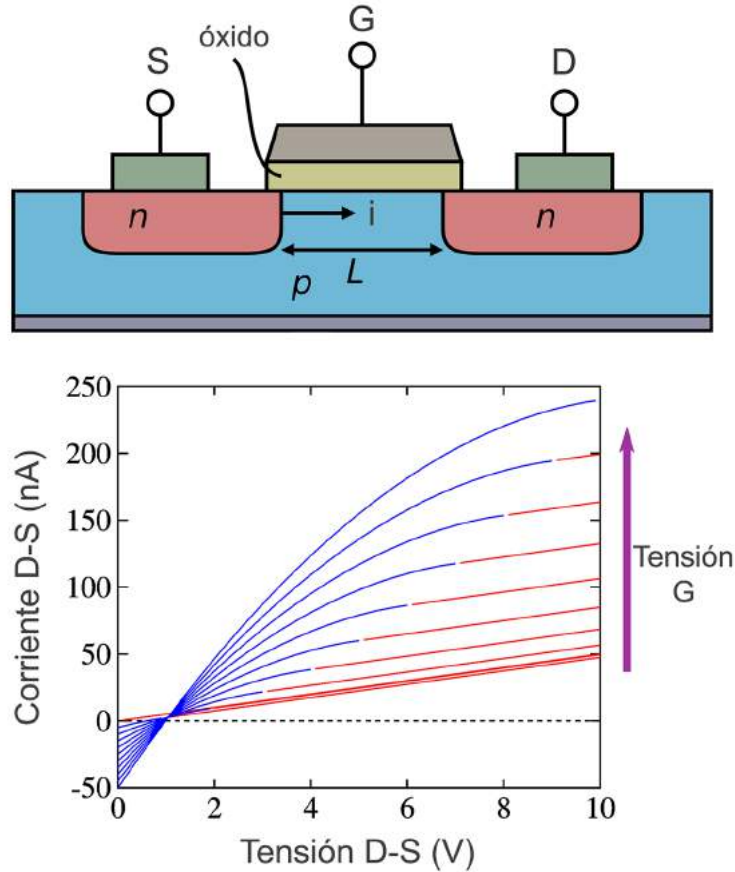


Figura 3.29: Representación de un transistor de efecto de campo. Dependencia de la corriente entre S y D con la tensión S-D a distintos valores de G.

Uno de los transistores más utilizados en electrónica es el transistor de efecto de campo o *FET* por sus siglas en inglés (field effect transistor). Brevemente se compone por dos terminales S y D por donde circulará la corriente y una terminal G que será la responsable de abrir y cerrar el canal de paso. En esta nomenclatura, S (*source*) es la fuente, D (*drain*) el sumidero, y G (*gate*) el potencial de compuerta. En el caso del transistor de la Figura 3.29 (transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor), las terminales S y D se componen de silicio dopado n en un sustrato de silicio dopado p . La separación entre ambas zonas dopadas n constituye el canal de paso de corriente. La terminal G es un metal separado del canal por una fina capa de óxido. Si ahora se aplica un voltaje positivo a la compuerta, que se realiza al introducir una carga positiva en la compuerta, algunos huecos cargados positivamente en el semiconductor más cercano a la compuerta son repelidos por la carga positiva en la compuerta y salen del dispositivo a través de

la compuerta por un contacto inferior (cuarta terminal en este caso). Este proceso deja atrás una región empobrecida que es aislante porque no quedan agujeros móviles; solo las impurezas inmóviles, negativamente cargadas del aceptor. Mientras mayor sea la carga positiva colocada en la puerta, más positiva será la tensión de la puerta aplicada, y más agujeros dejarán la superficie del semiconductor, agrandando la región de empobrecimiento y por ende abriendo el canal de paso. Cuando la región de empobrecimiento llega a su máximo, el canal llega a una apertura de saturación y se vuelve insensible al cambio en la tensión G .

Durante la década de los años 90, Jens Ulstrup y Aleksander Kuznetsov publicaron una serie de trabajos en los que proporcionaron un marco teórico para la microscopía de túnel de barrido *in situ* de moléculas adsorbidas con niveles redox bajos acoplados fuertemente al movimiento nuclear del entorno [61] [62] [63] [64]. En este desarrollo, el proceso STM se entiende como una transferencia de electrones coherente en dos pasos que implica el intercambio de electrones entre el nivel redox local y los colectores de niveles electrónicos en el sustrato y la punta. La noción de coherencia se utiliza aquí para implicar que el estado intermedio de electrones o huecos después de la primera etapa de transferencia no se relaja vibracionalmente por completo antes de la segunda etapa (relajación vibracional parcial). Estos puntos de vista y el formalismo teórico son apropiados para STM *in situ* de grandes complejos de metales de transición y metaloproteínas redox. El formalismo ofrece dos tipos de características espectroscópicas. Una es la relación entre la corriente túnel y la tensión de polarización (E_{eq}) a E_{bias} fijo con respecto a un electrodo de referencia. El otro, es la dependencia de la corriente túnel con E_{bias} , a E_{eq} constante. Estos desarrollos teóricos fueron corroborados experimentalmente en los años posteriores utilizando un equipo en configuración EC-STM (sección 2.2.5) y adsorbiendo electrostáticamente moléculas redox (Os, Ru, ferroceno) en una superficie de oro [65] [66] [67]. En el experimento se coloca la punta de STM (con cobertura aislante) justo encima de una molécula para generar un sistema tipo Au/cupla/Punta. Como en EC-STM es posible controlar los potenciales E_{eq} y E_{bias} de manera independiente, se barre el potencial de la muestra en forma lineal tal que la molécula redox pase del estado reducido al estado oxidado. Este proceso se realiza manteniendo fija la distancia z de la punta así como también el potencial de bias entre las dos terminales. El resultado final es un incremento de hasta 100 veces en la corriente túnel cuando el potencial electroquímico se encuentra cerca del potencial redox de la molécula. Con esto, los autores demuestran experimental y teóricamente que es posible diseñar un rectificador (o transistor) unimolecular en donde las terminales S y D serían los electrodos metálicos (muestra y punta) mientras que el potencial de compuerta G estaría dado por el potencial electroquímico de la muestra. Un esquema general del dispositivo se muestra en la Figura 3.30.

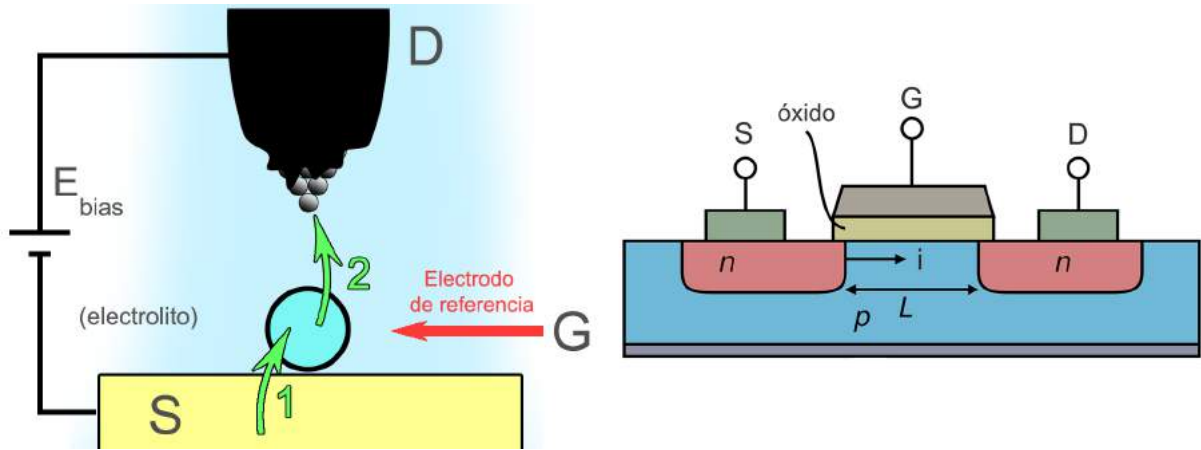


Figura 3.30: Comparación entre un transistor de efecto de campo (derecha) y un transistor molecular en el marco de la teoría de Ulstrup-Kuznetsov (izquierda)

El fenómeno de amplificación de la corriente está dado entonces por una alteración del mecanismo de transferencia de la siguiente manera: Lejos del potencial estándar de la celda, los niveles energéticos de la molécula se encuentran lejos de los niveles de Fermi de los metales, por lo tanto la transferencia en este caso se encuentra gobernada por efecto túnel. Cuando la población de moléculas oxidadas comienza a disminuir, los niveles energéticos de la molécula alcanzan un punto en el cuál el mecanismo cambia (*redox gating*) y ahora los electrones se transfieren de una terminal a la otra en dos pasos secuenciales con relajación vibracional parcial de la molécula. Esto produce, como será demostrado más adelante, un incremento en la corriente lo que puede ser pensado como una apertura en un canal de paso electrónico como en el caso de los transistores de efecto de campo. Un esquema de los niveles energéticos y el proceso se detalla en la Figura 3.31.

Los autores hacen referencia a dos límites experimentales: el límite *adiabático* y el límite *no adiabático*. Para hacer la distinción entre ambos tipos de procesos será necesario definir dos tipos de tiempos de relajación. Uno es el tiempo de relajación para el proceso de transferencia electrónica $\tau_{TE} = \frac{\hbar}{\Delta}$, con Δ la energía de ensanchamiento causada por la interacción con los electrodos, y el otro es el tiempo de relajación de los núcleos atómicos de las moléculas del entorno τ_{rel} . Si se cumple que $\tau_{TE} \ll \tau_{rel}$ entonces se dice que existe una interacción fuerte entre el nivel redox de la molécula y los electrodos. Esta condición se conoce también como el límite de transferencia multielectrónica completamente adiabática. Si ahora en cambio $\tau_{TE} \gg \tau_{rel}$, el sistema se encontrará en el límite de interacción molécula-electrodo débil o totalmente no adiabática. Se ha verificado experimentalmente que para el caso de complejos de Os, se obtiene el caso de interacción o acoplamiento fuerte mientras que para complejos de Co se da el caso de acoplamiento débil.

Límite de acoplamiento débil o proceso totalmente no adiabático: El nivel redox ocupado se relaja completamente después del primer paso de transferencia electrónica

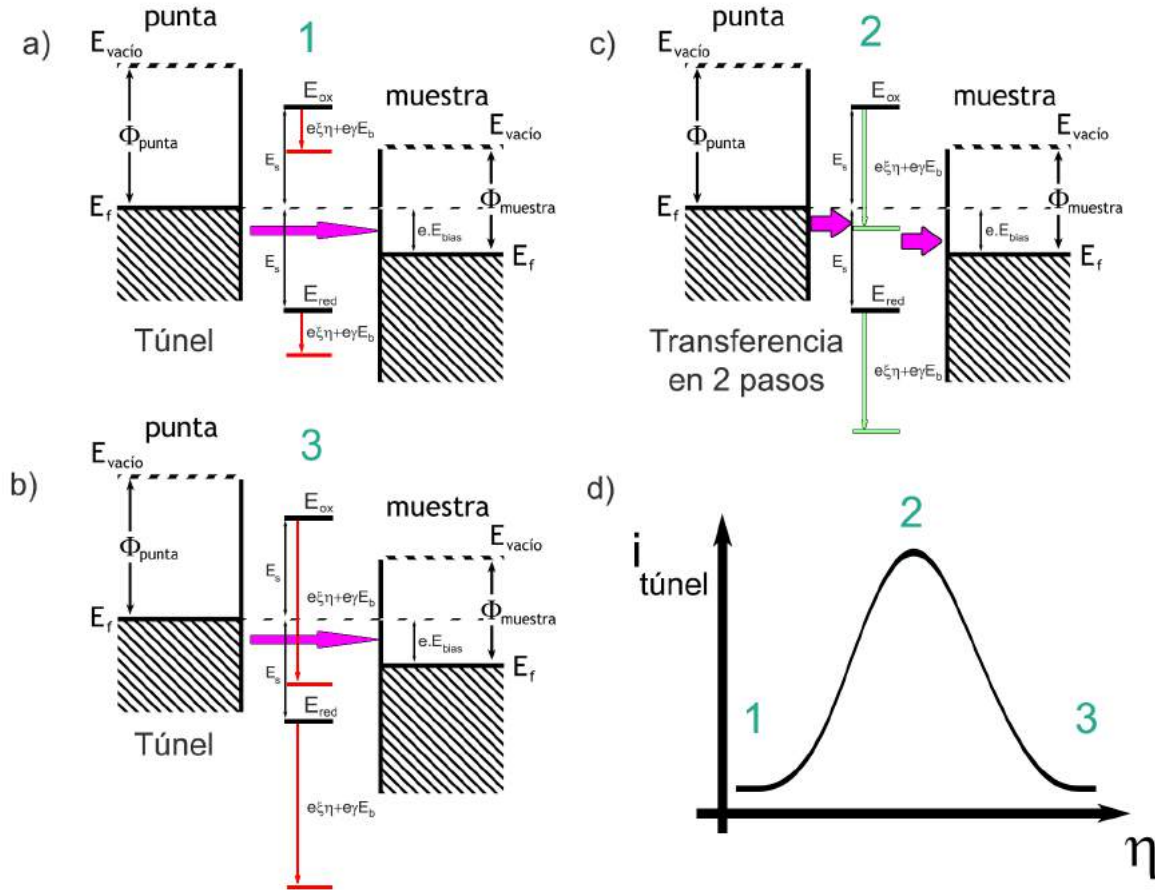


Figura 3.31: Digramas de energía para el proceso de transferencia de dos pasos de la teoría de Ulstrup-Kuznetsov. a), b) y c) representan el desplazamiento de los niveles energéticos oxidado y reducido de la molécula puente mediante el potencial electroquímico aplicado $\nu = E - E^0$. Cuando el potencial aplicado es tal que el nivel del estado oxidado se encuentra intermedio entre los niveles de Fermi de los metales se produce la transferencia en dos pasos y se observa un incremento en la corriente túnel (d).

y luego es seguido por un segundo segundo paso. En este proceso solo se transfiere un electrón en el proceso global. Se tiene entonces una transferencia no coherente en dos pasos, con lo cual, no se observa un incremento apreciable en la corriente túnel cuando los niveles de la molécula redox se encuentran entre los niveles de Fermi de los metales

Límite de acoplamiento fuerte o proceso totalmente adiabático: Una multitud de electrones, en una cantidad de aproximadamente $n_{el} = 2e\kappa\rho E_{bias} \gg 1$ donde κ es el coeficiente de transmisión electrónica y ρ la densidad de estados del metal, son transferidos en una ventana de tiempo de τ_{rel} . Este número puede alcanzar dos o tres órdenes de magnitud (resonancia). Como resultado, la corriente de efecto túnel se eleva significativamente cerca del potencial de equilibrio electroquímico E^0 , donde el nivel redox se vuelve térmicamente accesible. La ubicación exacta del máximo de corriente también depende de otros parámetros, particularmente de las caídas en el potencial electroquímico del sustrato y en el potencial de bias justo en el sitio donde se encuentra el centro redox en

el espacio túnel, ξ y γ respectivamente. A medida que el sobrepotencial se eleva aún más, el nivel ocupado queda atrapado más profundamente por debajo del nivel de Fermi del electrodo polarizado positivamente (la punta) y se necesita una mayor activación térmica en el segundo paso de transferencia de electrones. Por lo tanto, la corriente cae a mayores sobrepotenciales dando un máximo en la relación corriente-sobrepotencial.

Para el límite totalmente adiabático se tiene que:

$$i_{\text{túnel}}^{\text{adiabático}} = \frac{1}{2} e \kappa \rho (e E_{\text{bias}}) \frac{\omega_{\text{eff}}}{2\pi} e^{-\frac{\lambda - e E_{\text{bias}}}{4k_b T}} \left[\cosh \frac{(1/2 - \gamma) e E_{\text{bias}} - e \xi \eta}{2k_b T} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

donde ω_{eff} es la frecuencia de vibración nuclear característica. Esta ecuación representa el fenómeno de amplificación de la corriente con el sobrepotencial $\eta = E - E^0$ en una configuración tipo transistor molecular. La posición del máximo de corriente puede calcularse a partir de 3.16 obteniéndose

$$\eta_{\text{máxima corriente}} = \left(\frac{1}{2} - \gamma \right) \frac{E_{\text{bias}}}{\xi} \quad (3.17)$$

Aquí, se obtiene una relación lineal entre el sobrepotencial y E_{bias} . A partir de esta ecuación se observa que la posición del máximo será cero independientemente del valor de E_{bias} solo para el caso en el que $\gamma = 0,5$. Para valores mayores, existirá un corrimiento en el valor del máximo de corriente según el valor de E_{bias} . Las caídas de tensión ξ y γ no pueden tener cualquier valor y se encuentran restringidas a: $0 < \xi < 1$ y $0,5 < \gamma < 1$. Estas cantidades dependerán en una primera aproximación de la distancia entre la molécula y el sustrato y de la distancia entre el sustrato y la punta.

Utilizando el mismo sistema que en los apartados 3.3 y 3.4 se realizó un experimento de espectroscopía túnel *in situ* electroquímica de forma tal de probar la teoría de Ulstrup-Kuznetsov y obtener efectos de rectificación unimoleculares por alteración en el mecanismo de transferencia electrónica. Habiendo caracterizado de forma exhaustiva el sistema Au/11-MUA/Os, y habiendo probado que el mecanismo por el cuál se transfieren los electrones entre el sustrato y el complejo redox en un típico barrido voltamétrico es el efecto túnel, se procedió a utilizar este mismo sistema para realizar los experimentos de redox gating electroquímico. Los detalles experimentales fueron descritos en la sección 2.2.6. Brevemente, se prepara la muestra y se coloca en una celda electroquímica de STM junto con dos alambres de platino que funcionan como pseudo-electrodo de referencia y contraelectrodo. Se coloca electrolito soporte (HClO_4 0,1 M) y se fija un potencial electroquímico en la muestra tal que las moléculas de Os se encuentren en su estado reducido ($\eta \simeq -300 \text{ mV}$). Luego se introduce una punta de STM cubierta con un material aislante para evitar corrientes de fuga y se realiza el acercamiento de la misma con la superficie. Una vez que comienza a circular corriente túnel se chequea que el desplazamiento

térmico de la muestra sea el mínimo posible. Para ello se apaga momentaneamente el lazo de retroalimentación del STM y se observa el cambio de la corriente con el tiempo. Si la corriente se mantiene estable durante al menos 5 segundos, el experimento puede realizarse. De lo contrario será necesario mover la punta hacia otra región de la punta hasta encontrar la máxima estabilidad. Una vez realizado este paso, se barre el potencial electroquímico de la muestra desde valores negativos de η hasta valores positivos de η , es decir, pasando por el potencial de oxido-reducción del Os ($\sim 0,3 V$ vs Ag/AgCl). La velocidad de barrido se fija en $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. En el momento exacto en el que comienza el barrido de potencial se desactiva el lazo de retroalimentación del equipo y se adquiere la curva de corriente túnel en función del potencial electroquímico. Durante la medida, la punta se halla a una distancia z fija mientras que el potencial de bias se fija en un valor determinado previamente.

Para que ocurra el proceso de transferencia en resonancia la punta debe situarse justo encima de una molécula de Os lo que hace que las curvas de resonancia se obtengan solo de manera estocástica (aproximadamente 1 de cada 20 barridos). A su vez, el desplazamiento térmico debe ser mínimo durante la ventana de tiempo de la medición para obtener un buen perfil de corriente. Por otro lado, sucesivas medidas dañan la punta lo que se genera una señal extremadamente ruidosa en todo el intervalo de potenciales. Además, como el potencial de la punta es barrido junto con el potencial de la muestra (para así mantener $E_{\text{bias}} = cte$), una aislación pobre de la punta provoca daños irreversibles y por consiguiente agrega más ruido a la medición. Esto hace que luego de algunos pocos barridos la misma deba tener que ser reemplazada por una nueva. Como fue mencionado en el capítulo 2, el proceso de preparación de puntas de EC-STM resulta ser engorroso y añade variabilidad al método. En este punto es necesario aclarar que estas medidas fueron realizadas durante el primer año de tesis, con lo cual la preparación de puntas para EC-STM no se hizo utilizando el AEPS si no partiendo de un alambre de Pt/Ir cortado en ángulo mecánicamente y un posterior aislado con cera de vacío Apiezon. La Figura 3.32 muestra las curvas $i_{\text{túnel}}$ vs η para distintos valores de E_{bias} y los correspondientes ajustes con la ecuación 3.16.

En el ajuste se utilizó una curva tipo:

$$i_T = I_0 + A \left[\exp \frac{(0,5 - \gamma)eE_{\text{bias}} - e\xi\eta}{8,225 \cdot 10^{-21}} + \exp - \frac{(0,5 - \gamma)eE_{\text{bias}} - e\xi\eta}{8,225 \cdot 10^{-21}} \right]^{-1} \quad (3.18)$$

donde los parámetros de ajuste fueron la corriente de setpoint I_0 , el factor A (ver ecuación 3.16) y las cantidades ξ y γ . Como se observa en la figura, los ajustes no son del todo buenos debido a la gran cantidad de factores que afectan al ruido de la medida. En general este tipo de experimentos se realizan haciendo el promedio de alrededor de

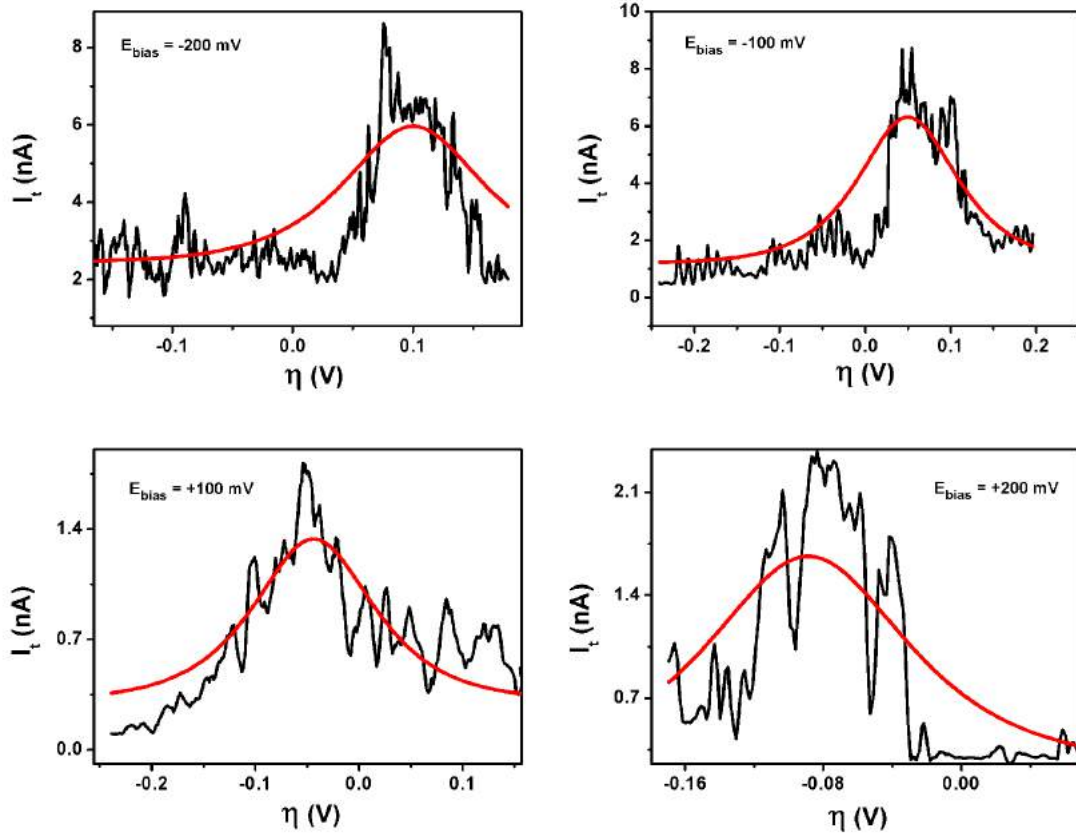


Figura 3.32: Curvas $i_{\text{túnel}}$ vs η para una configuración Au/11-MUA/Os/Punta a distancia punta-muestra fija y E_{bias} constante. Ajustes de las curvas con ecuación 3.16.

100 curvas para luego efectuar los ajustes. Como se presentaron numerosas dificultades en cuanto a la estabilidad del sistema y la punta, se realizaron promedios de alrededor de 5 curvas para cada valor de E_{bias} obteniendo valores de ξ y γ de entre 0,9-1 y 0,85-1 respectivamente como output del ajuste. La posición del máximo de corriente para cada curva fue obtenido a partir del máximo de cada uno de los ajustes y luego se se graficaron en función del potencial de bias aplicado (Figura 3.33).

Se obtuvo un valor para la pendiente de la recta del gráfico de la Figura 3.33 de $-0,41 \pm 0,02$. Teniendo en cuenta que las magnitudes de ξ y γ se encontraron cercanas a 1, una pendiente de $-0,41$ responde bien a la pendiente de la ecuación 3.17; igual a $(0,5 - \gamma)\xi^{-1}$. De esta forma, se logró probar que el efecto de transferencia acoplada con relajación vibracional parcial se observa aún para el caso de tioles largos como el caso del ácido 11-mercaptoundecanoico.

Otro análisis que puede realizarse de los gráficos de la Figura 3.32 es el valor de la corriente máxima. Este valor estará íntimamente relacionado el factor A y por ende con la energía de reorganización del sistema λ . Estudios realizados por Wandlowski y Pobelov indican que el máximo en la corriente aumenta con el valor de setpoint o corriente de

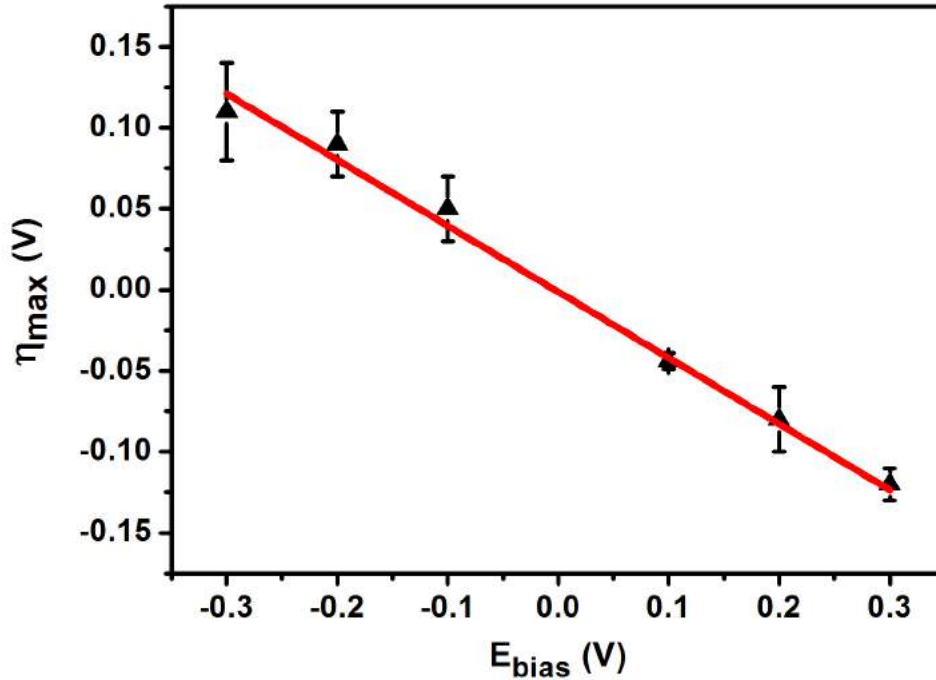


Figura 3.33: Gráfico de sobrepotencial de corriente máxima en función del potencial de bias construido a partir de las mediciones de redox gating del sistema Au/11-MUA/Os/punta. Ajuste lineal.

reposo del experimento, es decir que la corriente máxima en redox gating decrece a mayor distancia punta-muestra. Por otro lado, los valores de λ calculados a partir de los máximos de corriente en función del setpoint decrecen a medida que el setpoint aumenta [68]. En el experimento realizado con 11-MUA/Os (Figura 3.32), el setpoint (o línea de base) no corresponde a un valor constante debido a la dispersión en el preparado de puntas, es decir que el setpoint de cada experimento tuvo que ser modificado de acuerdo con la corriente de fuga de cada punta. Es por eso que resulta imposible realizar un análisis con respecto a la distancia punta-muestra y por consiguiente obtener los valores de λ . Un valor promedio de λ puede obtenerse sin embargo mediante el cálculo de los anchos de curva a altura media W teniendo en cuenta que para valores pequeños de E_{bias} , $W = \sqrt{\pi k_b T \lambda}$. Mediante el promedio de los anchos de las curvas de redox gating se obtuvo un valor de $\lambda = 0,11-0,24$ eV en concordancia con reportes previos para complejos de Os en configuraciones similares [69].

3.6. Transferencia electrónica a través de monocapas autoensambladas de tioles mediadas por nanopartículas de oro

El tercer y último paso en el estudio de los mecanismos de transferencia electrónica en superficies nanoestructuradas será llevar a cabo medidas de impedancia electroquímica para hallar las constantes de transferencia electrónica involucradas en el pasaje de electrones entre una superficie y una cupla redox para un sistema mediado por nanopartículas metálicas, es decir, un sistema tipo **Au/SAM/AuNP/Os**. Como fue desarrollado en la introducción de este capítulo (sección 3.1.3), al adsorber nanopartículas metálicas sobre una SAM espesa se produce un efecto de cortocircuito o de activación de la transferencia electrónica. Bajo esta configuración, la transferencia entre la superficie y una molécula redox en solución se vuelve independiente del espesor de la monocapa según la Figura 3.6. Este efecto interesante puede ser utilizado en un futuro para el desarrollo de dispositivos inteligentes (relays químicos y magnéticos), catalizadores, sensores, etc. Hasta el momento en que fueron realizados los experimentos que serán presentados a continuación, el proceso de activación de la transferencia solo fue observado para el caso particular de monocapas y moléculas en solución, y para el caso de SAMs y cuplas cargadas de igual signo. En el trabajo realizado para esta tesis se propuso estudiar el fenómeno tanto de manera cualitativa como de manera cuantitativa. Para ello, en una primera etapa se verificó el efecto de activación empleando complejos de Os y Ru en solución y monocapas de tioles con terminales positivas de distinto largo de cadena mediante voltametría cíclica. En una segunda etapa, se procedió a anclar el complejo de Os a las nanopartículas de oro para de esta forma generar un sistema tipo monocapa electroactiva donde no hayan moléculas redox en solución. Luego se utilizó la técnica de impedancia electroquímica para realizar mediciones de la constante de transferencia de los sistemas con y sin nanopartícula y de esta forma corroborar la teoría planteada en la referencia [36].

Cúplas redox en solución

Para esta sección se prepararon soluciones de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$ 0,2 mM en $HClO_4$ 0,1 M y $Ru[(NH_3)_6]^{3+}$ 3 mM en KCl 0,5 M. Se prepararon además monocapas autoensambladas de 16-amino-1-hexadecanotiol (16-AHDT), es decir un alcanotiol con 16 unidades CH_2 y un grupo $-NH_2$ terminal. Las monocapas se formaron por inmersión de sustratos de oro policristalino en una solución etanólica 1 mM de 16-AHDT durante 24 hs y posterior lavados con agua Milli-Q. La elección de este tiol reside en la posterior adsorción de nanopartículas. Como los grupos estabilizantes de las nanopartículas serán

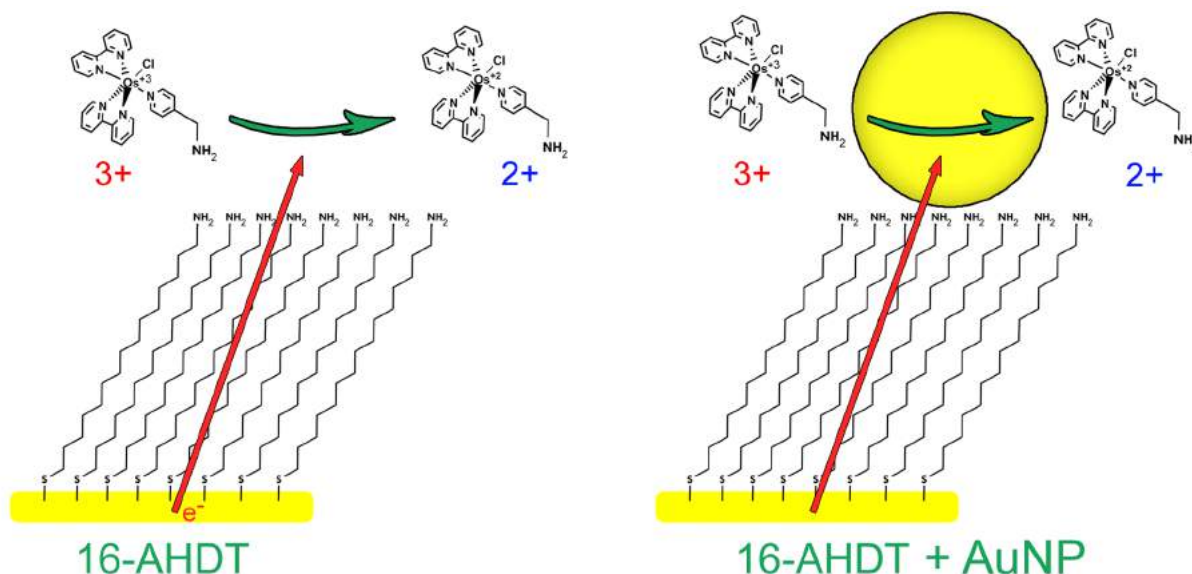


Figura 3.34: Esquema del estudio de la transferencia electrónica de cuplas redox en solución con (derecha) y sin (izquierda) AuNP.

negativos se buscó un tiol que presente carga positiva en su extremo para así aumentar la adsorción de nanopartículas.

En cuanto a la síntesis de nanopartículas de oro, se siguió el protocolo de Frens para preparar nanopartículas de alrededor de 20 nm de diámetro en una concentración de 0,3 mM [70]. Brevemente, se colocaron 5 mL de HAuCl_4 3 mM en un balón de 100 mL y se agregaron 45 mL de H_2O . Se llevó el sistema a calentamiento a reflujo y se agregaron 0,45 mL de citrato de sodio 1%. La reacción transcurre durante 15 minutos a reflujo hasta obtener una solución rojiza debido al típico plasmón de las nanopartículas de oro de un diámetro de alrededor de 30 nm. Las nanopartículas fueron caracterizadas por AFM mediante deposición directa en un sustrato de HOPG limpio seguido por evaporación y lavados con agua. El tamaño promedio, calculado a partir de un análisis estadístico de las imágenes de AFM corresponde a un diámetro de 30 ± 2 nm. Se escogió este método para obtener partículas de tamaño mediano-grandes de forma tal de encontrarse dentro de la zona de transferencia activada en el gráfico de 3.6.

Para la adsorción de las nanopartículas de oro (AuNP), se incubó el sustrato de oro (previamente autoensamblado con 16-AHDT) en la solución de nanopartículas recién preparada durante 1-2 hs. Para tiempos de incubación mayores a 2 hs no se observó un incremento apreciable en el cubrimiento de AuNP (verificado por AFM). Aquí la fuerza impulsora de la adsorción son las fuerzas electrostáticas y de enlace hidrógeno entre los grupos citrato estabilizantes de las AuNP y los grupos amino del autoensamblado. Luego de la adsorción, se estimó un cubrimiento de $7 \cdot 10^9$ AuNP cm^{-2} medido a través de AFM. Este cubrimiento resulta suficiente para que se dé el efecto de transferencia activa-

da según estudios previos en los que se informan valores de cubrimiento de entre $2 \cdot 10^9$ y $7 \cdot 10^9$ AuNP cm⁻² [71] [72]. Estas mismas muestras fueron analizadas también mediante STM. Contrariamente a lo que muestra el AFM, en las imágenes de STM no se observan nanopartículas adsorbidas en la superficie, sino el sustrato de oro autoensamblado.

Para analizar qué es lo que produce que las nanopartículas puedan verse en AFM pero no puedan verse en STM, se prepararon autoensamblados terminados en grupo amino de distinto largo de cadena (2, 6, 8, 11 y 16 carbonos). Luego, a cada muestra se le adsorbió nanopartículas de oro por incubación durante dos horas y se realizaron medidas de AFM y STM. Los resultados indicaron que para monocapas muy finas como en el caso de Cisteamina (2-aminoetanotiol) las nanopartículas se observan tanto en STM como en AFM, probablemente porque al tratarse de una monocapa no del todo organizada pueden producirse contactos directos entre las nanopartículas y la superficie lo que haría que sean visibles a STM. Para monocapas más espesas como C6, C8, C11 y C16, no se observan nanopartículas de oro por STM mientras que sí se observan por AFM. Como la distancia entre la punta y la muestra en un típico experimento de STM con una corriente de setpoint de 1 nA es de aproximadamente 1 nm, cuando la monocapa de tioles es muy gruesa, la punta se entierra en la monocapa y no se produce contacto con las nanopartículas (que se encuentran arriba de la monocapa). Es por ello que no se observan en STM. Este hecho prueba además que las nanopartículas no se encuentran haciendo contacto eléctrico para el caso particular de autoensamblados de 6 carbonos en adelante, por ende, el efecto de activación de la transferencia producido por las AuNP no está dado por contacto directo o cortocircuito.

Para verificar el efecto de transferencia activada se realizaron voltametrías cíclicas de las soluciones de Ru³⁺ y Os²⁺ en forma secuencial de la siguiente manera: Primero se midieron las voltametrías de Ru y Os utilizando un electrodo de oro limpio. Luego, se formó la monocapa autoensamblada de 16-AHDT y se volvieron a medir las voltametrías cíclicas. Por último se adsorbieron las AuNP y se volvieron a medir las voltametrías cíclicas. Los perfiles i vs E se informan a continuación:

Analizando la voltametría de Ru³⁺, se observa que existe un proceso de activación de la transferencia luego del agregado de nanopartículas tal como predice la teoría de Chazalviel. En los pasos consecutivos, primero se observan los picos de oxidación-reducción del Ru (oro desnudo). Luego de la adsorción de la SAM aislante la actividad redox se pierde por completo y no se observan picos de oxidación-reducción sino una corriente típica correspondiente a un proceso de tipo no faradaico o puramente capacitivo. Luego de la adsorción de las nanopartículas metálicas se observan nuevamente los picos redox indicando que ahora la transferencia se encuentra activada.

Para el caso de la cupla redox de Os²⁺, inicialmente cuando se realiza la voltametría

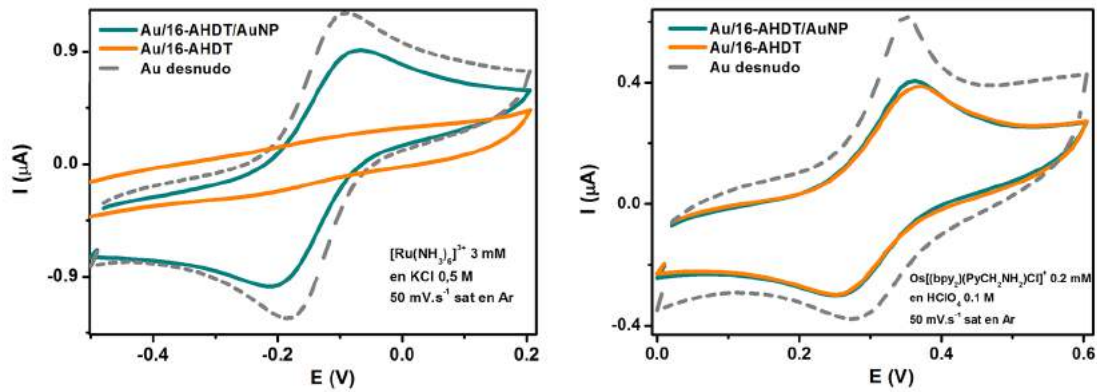


Figura 3.35: Voltametrías cíclicas de $Ru[(NH_3)_6]^{3+}$ 3 mM en KCl 0,5 M (izquierda) y $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$ 0,2 mM en $HClO_4$ 0,1 M (derecha) para electrodos de oro: limpio (curva gris punteada), modificado con 16-amino-1-hexadecanotiol (curva naranja) y modificado con 16-amino-1-hexadecanotiol más nanopartículas de oro (curva verde).

sobre el oro desnudo, se observan los picos de oxidación y reducción correspondientes a los procesos $Os^{+2} \rightarrow Os^{+3}$ y $Os^{+3} \rightarrow Os^{+2}$ respectivamente. Luego de la adsorción de la monocapa de 16-AHDT, la corriente de los picos decrece pero no llega a ser cero. Este fenómeno interesante no ha sido reportado en literatura hasta el momento. En la gran mayoría de casos estudiados de transferencia entre cuplas en solución y monocapas de tioles fueron empleados complejos de Ru como cuplas positivas y no complejos de Os. Uno de los interrogantes planteados en esta tesis será entonces por qué una monocapa de 16 unidades CH_2 logra pasivar la superficie si se utiliza Ru como complejo mientras que no lo hace cuando se trata de Os? Para verificar que no se tratara de un error sistemático en lo experimental, se utilizó el mismo electrodo para hacer la electroquímica de Os y Ru para los dos sistemas (Au, Au/16-AHDT) y se obtuvo el mismo resultado. Empleando microelectrodos esféricos de oro también se da el mismo fenómeno con lo cual se trata de un fenómeno que depende de la identidad química de la molécula redox y no de la superficie. Lo interesante es que en la sección 3.4 fue probado experimentalmente que el proceso que gobierna la transferencia a través de las monocapas de tioles resulta ser el efecto túnel, es decir que en principio resultaría ser independiente de la molécula en cuestión. Sin embargo, es posible que al tratarse de cuplas en solución y no directamente ancladas al grupo terminal del tiol (como fueron realizadas las medidas en la sección 3.4), exista un efecto de acoplamiento entre los dipolos de la molécula libre y los dipolos de la monocapa de tioles que facilite o dificulte la transferencia electrónica según el caso. Otras dos posibilidades serán 1) formación de uniones puente hidrógeno entre las terminales amino del complejo de Os y las terminales amino de la monocapa y 2) que ocurra una sustitución de ligandos entre el Cl y los aminos de la monocapa haciendo que la concentración superficial de Os

aumente muchísimo.

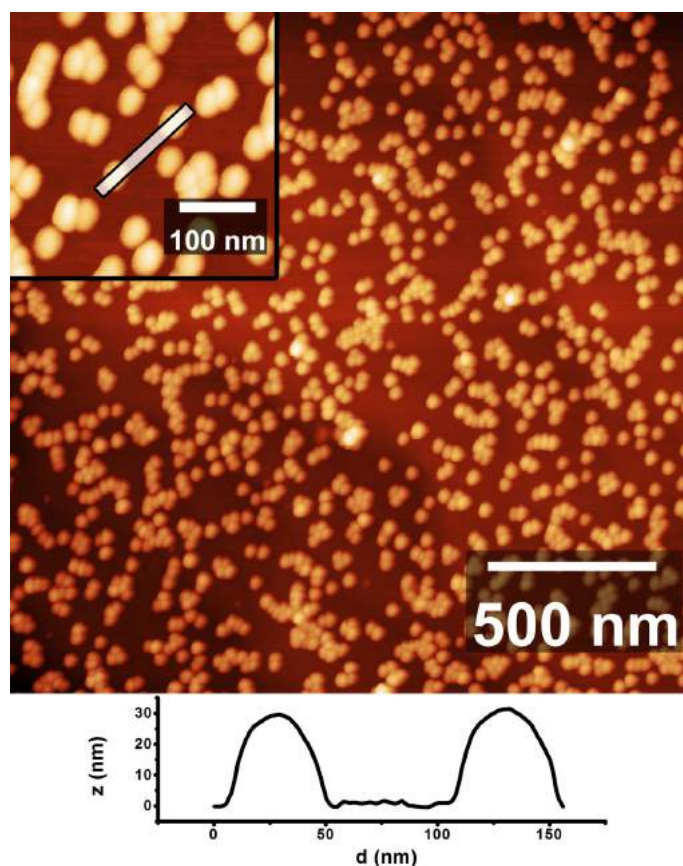


Figura 3.36: Imagen de AFM en modo tapping de un electrodo plano de Au(111) modificado con 11-MUA, PDDA y AuNP.

En este escenario, al agregar nanopartículas metálicas a la superficie de la monocapa **no** se observa un cambio en la corriente de los picos de oxidación y reducción del complejo de Os, es decir, interesantemente no se observa un fenómeno de activación en la transferencia electrónica como en el caso de Ru. Para averiguar si el fenómeno de activación del mecanismo es o no dependiente de la cupla redox utilizada, se probó un segundo método de adsorción de nanopartículas para de esta manera lograr un cubrimiento todavía mayor y más homogéneo en la superficie. Este método consistió en adsorber una capa de cloruro de poli(dialildimetilamonio) (PDDA) sobre una monocapa autoensamblada de 11-MUA. El PDDA es un polielectrolito catiónico independiente del pH que expone grupos amonio, por lo tanto se adsorbe fácilmente sobre una monocapa de 11-MUA. La adsorción del PDDA se realizó mediante incubación del sustrato autoensamblado en una solución 10 mM de PDDA durante 15 minutos y posterior lavado con agua. Con la superficie modificada con el polielectrolito catiónico se adsorbieron las nanopartículas durante 2 hs y se obtuvo una superficie con un cubrimiento de $2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{10}$ AuNP cm^{-2} como se indica en la Figura 3.36.

Con esta nueva superficie conteniendo un mayor número de nanopartículas por unidad

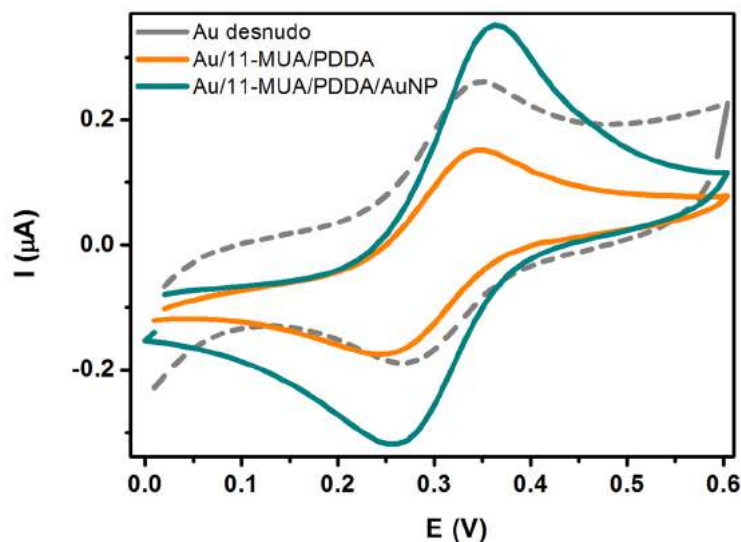


Figura 3.37: Voltametrías cíclicas de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$ 0,2 mM en $HClO_4$ 0,1 M para electrodos de oro: limpio (curva gris punteada), modificado con 16-amino-1-hexadecanotiol + PDDA (curva naranja) y modificado con 16-amino-1-hexadecanotiol + PDDA + nanopartículas de oro (curva verde).

de área se repitió la electroquímica del complejo de Os. Los resultados se muestran en la Figura 3.37 e indican que ahora sí se observa activación del mecanismo de dos vías por nanopartículas, es decir que para el caso particular de la cupla de Os, fue necesario un mayor cubrimiento superficial de nanopartículas de oro para observar el fenómeno. Sin embargo, el interesante efecto de la no pasivación de la superficie por la monocapa aislante sigue observándose, en este caso para el sistema Au/11-MUA(-)/PDDA(+).

El paso siguiente consistió en diseñar un sistema en el cuál se acople el complejo de osmio a las nanopartículas de oro de forma covalente y así estudiar la velocidad de transferencia electrónica del sistema mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en forma cuantitativa de igual forma que en la sección 3.4.

Cúplas redox ancladas a nanopartículas de oro

Con el objetivo de estudiar la cinética del proceso de transferencia electrónica activada por nanopartículas metálicas se diseñó un sistema como el de la Figura 3.38.

El diseño del electrodo se realizó de la siguiente manera: Primero se preparó un microelectrodo esférico de oro como fue descrito en la sección 2.1.4. Luego se incubó el sustrato en una solución etanólica 1 mM de 16-AHDT durante 24 hs y posterior lavado con agua Milli-Q. Seguido, se adsorbieron nanopartículas de oro sintetizadas por el método de Frens durante dos horas tal como fue descrito en el apartado anterior. Como ahora el electrodo no es una superficie plana de oro si no una esfera de 400 μm de diámetro, se realizaron

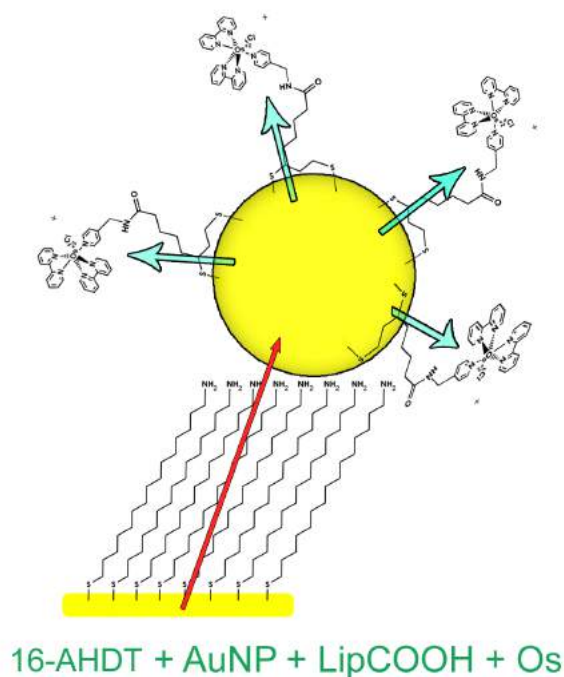


Figura 3.38: Esquema del sistema Au/16-AHDT/AuNP/LipCOOH/Os. Transferencia electrónica mediada por nanopartícula en dos etapas. Paso 1: De la superficie a la AuNP. Paso 2: De la AuNP al complejo de Os.

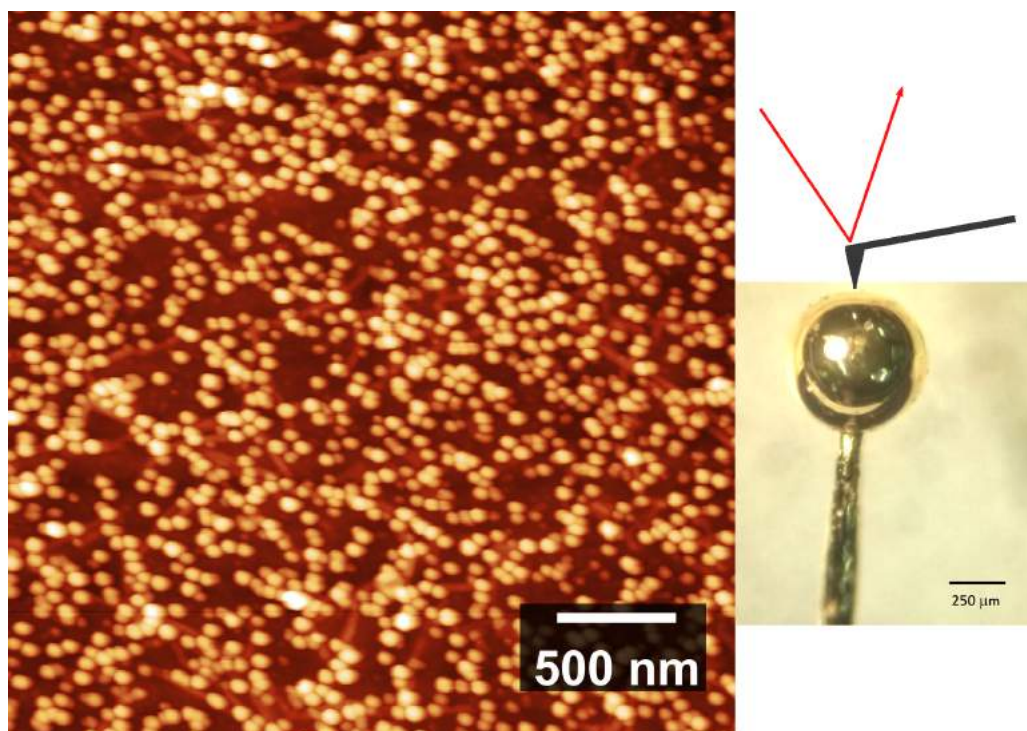


Figura 3.39: Imagen de AFM en modo tapping de un microelectrodo esférico de oro modificado con 16-AHDT y posterior adsorción de nanopartículas de oro.

imágenes de AFM y así poder caracterizar topográficamente el nuevo sistema. En esta medida, se sujetó el electrodo por un extremo y se colocó la esfera tal que quede alineada

da con la punta de AFM. Luego, mediante varios intentos de aproximación de la punta se logró colocar el cantilever justo encima del microelectrodo y barrer la superficie con un desplazamiento de algunos pocos nm por minuto. Una de las imágenes adquiridas se muestra en la Figura 3.39.

Observando la imagen de AFM se ve un cubrimiento homogéneo de nanopartículas de oro sobre la superficie del electrodo de $1,4 \pm 0,3 \cdot 10^{10}$ AuNP cm^{-2} . Es importante lograr un cubrimiento homogéneo para así no formar bicapas o multicapas de nanopartículas. De ser este el caso, se podría tener un número elevado de caminos de transferencia del electrón y por lo tanto el proceso no estaría determinado por una única constante cinética lo que dificultaría realizar las mediciones electroquímicas.

El electrodo Au/16-AHDT fue primero analizado como muestra blanco (sin nanopartículas) de la siguiente manera: Un microelectrodo esférico de $400 \mu\text{m}$ de diámetro modificado con 16-AHDT se incubó en una solución de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+ 1$ mM conteniendo KNO_3 0,1 M a $\text{pH}=7,5$ regulado mediante buffer HEPES durante toda la noche. Luego se lavó con agua y se llevó a una celda electroquímica de tres electrodos conteniendo HClO_4 1M para medir la constante de transferencia electrónica por impedancia electroquímica. El procedimiento experimental se describe con detalle en la sección 2.1.4.

La Figura 3.40 muestra el resultado de la medición. La posición del centro de la sigmoidea está directamente relacionado con la constante de transferencia de carga según la ecuación 2.27. Mientras mayor sea el valor del centro de la sigmoidea (en Hz), mayor será el valor de la constante de transferencia (también en Hz).

$$\frac{Z_{E \neq E^{0'}}^{Im}}{Z_{E = E^{0'}}^{Im}} = \frac{\frac{\omega^2}{4k_{TE}^2} + (1 + C)^2}{\frac{\omega^2}{4k_{TE}^2} + (1 + C)}$$

El segundo parámetro que se ajusta, es el parámetro C o capacidad relativa, que puede obtenerse directamente del gráfico observando la ordenada al origen (o el valor en abscisas a frecuencias bajas). La capacidad relativa C está relacionada con la capacidad de la doble capa C_{dc} del electrodo y la capacidad redox C_{AD} de las moléculas adsorbidas según

$$C = C_{AD}/C_{dc} \tag{3.19}$$

donde

$$C_{dc} = \frac{\epsilon A}{d}$$

y

$$C_{AD} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT}$$

El resultado experimental para la muestra blanco de Au/16-AHDT(+)/Os indica que existe transferencia electrónica desde el electrodo hasta la cupla redox con una constante de transferencia k^0 de $3,3 \pm 0,3 \text{ s}^{-1}$, es decir, algo menor que en el caso de Au/16-MHDA(-)/Os. Este resultado es esperado teniendo en cuenta que al tratarse de una SAM y una cupla de igual signo, la repulsión electrostática coloca a la molécula más alejada de la superficie en comparación con el análogo Au/16-MHDA(-) produciendo un leve descenso en el valor de k^0 . Como se observa en la figura, los datos experimentales no ajustan bien con el modelo teórico indicando que, para este caso especial, la dispersión de distancias electrodo-Os es muy grande y a la vez simétrica, correspondiéndose bien con un caso de adsorción inespecífica.

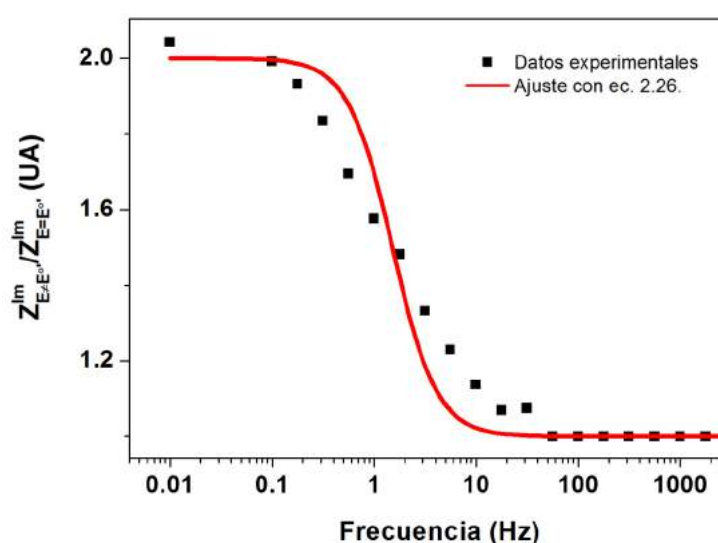


Figura 3.40: Gráfico del cociente de impedancias en función de la frecuencia para el sistema Au/16-AHDT(+) y posterior adsorción electrostática de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$. Ajuste de la curva con ecuación 2.27.

Por otro lado, del ajuste, se obtiene un C de aproximadamente 1, con lo cual puede estimarse un cubrimiento superficial de complejos de Os de aproximadamente $2,22 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ usando la Ecuación 3.19. Este cubrimiento es unas 7 veces menor que en el caso Au/11-MUA(-)/Os estudiado en la sección 3.3, sin embargo resulta ser un cubrimiento no despreciable. Esto quiere decir que el complejo de Os se adsorbe de alguna forma a la monocapa de 16-AHDT(+) pese a tratarse de una monocapa positiva y un complejo positivo. Una posible explicación a la fuerte adsorción inespecífica del Os a la monocapa de Au/16-AHDT será entonces la posibilidad de la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos amino de la monocapa y los grupos amino libres de los complejos de Os o una adsorción por complejación directa mediante intercambio de ligandos. Este resultado es concordante con el obtenido en el apartado anterior y apoya la evidencia de que una monocapa positiva no evita que el complejo se adsorba fuertemente a la superficie, es

decir que la monocapa no pasive completamente la voltametría de la cupla en solución.

Una vez caracterizado el blanco, se realizó el experimento adsorbiendo nanopartículas de oro y anclando el complejo de Os a las mismas. Para ello se siguió el protocolo descrito a continuación: Sobre un microelectrodo esférico de oro recién preparado primero se generó una monocapa de 16-AHDT de igual forma que en el caso anterior. Luego se adsorbieron electrostáticamente las nanopartículas de oro y así obtener un electrodo como en el de la Figura 3.39. Posteriormente se sumergió el electrodo durante 10 segundos en una solución etanólica 0,1 M de ácido lipoico (o ácido tióctico). Esta molécula es un tiol ácido terminal de 6 carbonos que contiene dos átomos de azufre unidos por un puente disulfuro. Cuando esta molécula entra en contacto con la superficie de oro, este puente se rompe y se generan dos uniones tiolato con la superficie. Es decir, que en un corto tiempo de inmersión, se generará una capa de tioles ácidos sobre la superficie de las nanopartículas. En este proceso, los grupos citratos que estabilizan a la nanopartícula son desplazados por el ácido lipoico. Como el tiempo de incubación es muy breve, los ácidos lipoicos no llegan a desplazar a las moléculas de 16-AHDT que se encuentran fuertemente empaquetadas en la superficie del electrodo. Luego de la modificación del electrodo con ácido lipoico se lava el electrodo con agua y de esta manera el sistema está compuesto por Au/16-AHDT(+)/AuNP(-)/LipCOOH(-). El siguiente y último paso consiste en acoplar covalentemente el complejo de osmio al grupo carboxílico del ácido lipoico que se encuentra estabilizando las nanopartículas. Para ello se incubó el electrodo durante 1 Hr en una solución acuosa equimolar de EDC/NHS para activar los grupos ácidos (sección 3.9). Luego se lava con agua y se incubó en una solución de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]^+$ 1 mM conteniendo KNO_3 0,1 M a pH=7,5 regulado mediante buffer HEPES durante 2 hs. De esta manera se obtiene un sistema tipo **Au/16-AHDT(+)/AuNP(-)/LipCOOH(-)/Os**.

Este proceso de preparación fue seguido por XPS paso a paso. La Figura 3.41 muestra los espectros de Au 4*f*, Os 4*f*, N 1*s*, C 1*s*, O 1*s* y S 2*p* para tres etapas en la formación del autoensamblado electroactivo. Los espectros marcados con a) corresponden al caso Au/16-AHDT (abajo), los marcados con b) corresponden al caso Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH (medio) y los marcados con c) corresponden al caso Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH/Os (arriba). A continuación se analizará cada uno de los espectros de forma detallada.

Au/16-AHDT:

La primera observación en relación a los espectros de Au autoensamblados con 16-AHDT es que no se observa ninguna señal de Os como era de esperar. En cuanto a la región centrada en el N 1*s*, se observan dos contribuciones centradas en 400,1 eV (línea roja) y 402,05 eV (línea azul) correspondientes a los nitrógenos de los grupos amino del autoensamblado en sus estados desprotonado y protonado respectivamente. La relación

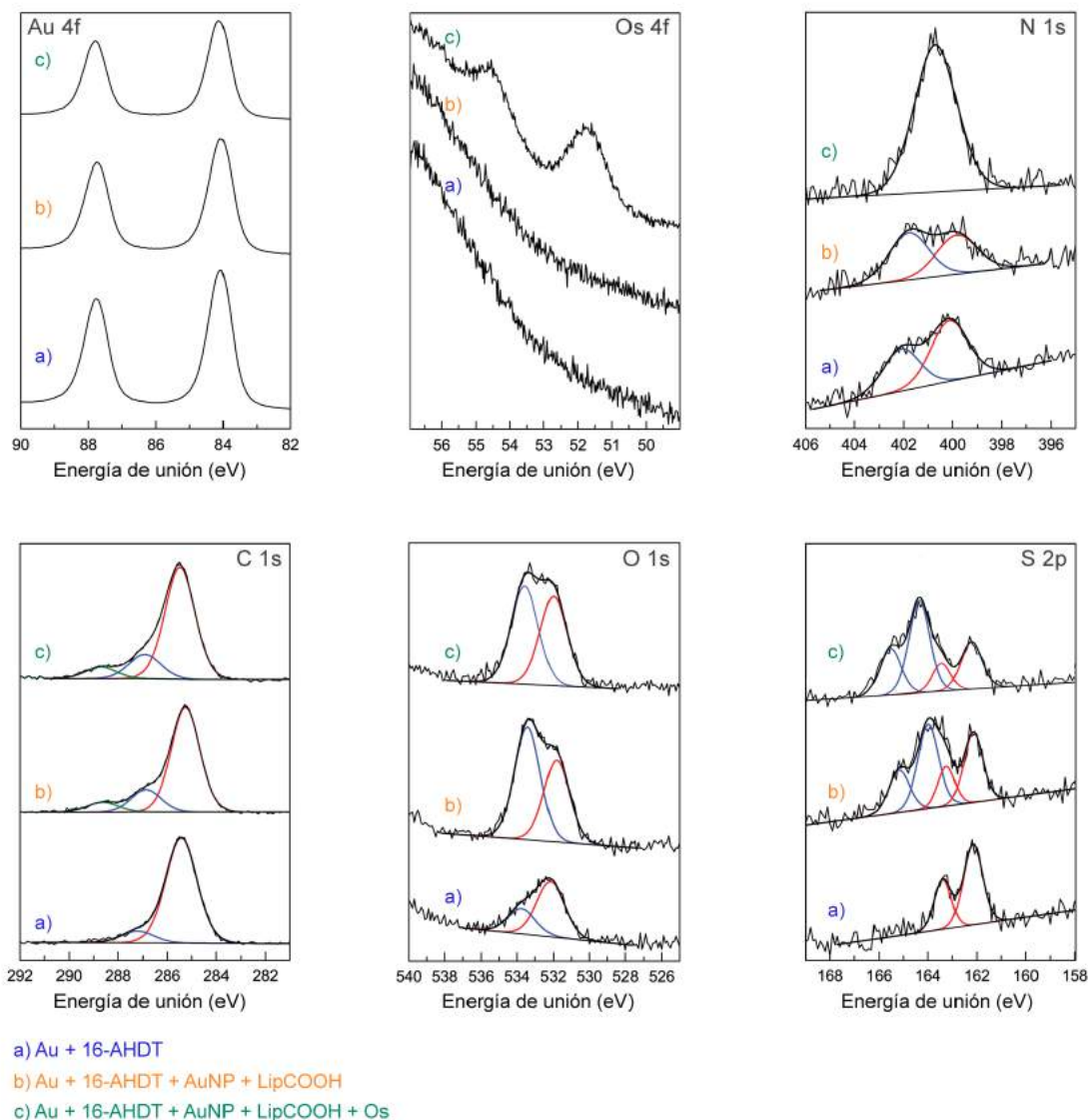


Figura 3.41: Espectros de XPS para Au 4*f*, Os 4*f*, N 1*s*, C 1*s*, O 1*s* y S 2*p*. Dentro de cada gráfico se indican los espectros de a) Au/16-AHDT, b) Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH y c) Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH/Os.

de áreas $\text{NH}_2:\text{NH}_3^+$ entre ambas contribuciones es de 1 : 0,7 indicando que hay una mayor cantidad de grupos amino desprotonados en superficie.

La señal de S 2*p* muestra el típico doblete de unión tiolato S-Au a 162 eV indicando que no existe presencia apreciable de sulfuros ni grupos tiol libres. Por otro lado, el C 1*s* muestra una contribución mayoritaria a 285,4 eV (línea roja) correspondiente a los átomos de carbono de las cadenas alquílicas y una minoritaria a 287,2 eV (línea azul) debida a los carbonos directamente unidos a los grupos amino terminales y a los grupos S-Au. En cuanto a la zona del espectro O 1*s* no debería encontrarse ninguna señal, sin embargo se observan dos contribuciones a 532,1 y 533,4 eV. Teniendo en cuenta que el autoensamblado fue preparado por inmersión del sustrato en una solución de 16-AHDT

en etanol por 24 hs, la presencia de oxígeno superficial indica que algunas moléculas de solvente y agua quedaron adsorbidas sobre la monocapa, probablemente formando enlaces hidrógeno con los grupos amino.

Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH:

Luego de adsorber las nanopartículas de oro y seguido del intercambio superficial de tioles por inmersión durante 10 segundos en ácido lipoico 0,1 M, se forma el sistema Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH. Como en esta etapa no se agregaron aún los complejos de Os, no se observa ninguna señal en la región de Os $4f$. Por otro lado, los picos de Au $4f$ decrecen levemente en comparación al paso anterior. Este fenómeno puede ser explicado de la siguiente manera: Si bien la presencia de nanopartículas debe aumentar la señal de oro, como los electrones impactan con un ángulo determinado, las nanopartículas no contribuyen en su totalidad a la señal de Au $4f$ sino solamente una fracción de las mismas. Además, el agregado de nanopartículas produce una atenuación total en la señal de Au $4f$ del sustrato Au(111) que se encuentra por debajo. Estos dos fenómenos combinados producen en definitiva una pequeña disminución en el área total del Au $4f$.

Analizando las zonas de C y O se observa la aparición de señales correspondientes a la presencia de grupos -COOH provenientes del ácido lipoico. El espectro de C $1s$ presenta una nueva señal (marcada en verde) centrada a $288,6 eV$ correspondiente a los átomos de carbono de -COOH. En la zona de O $1s$ puede observarse un incremento notable en la señal a $533,4 eV$ correspondiente a los oxígenos de los grupos carboxílicos.

El espectro de N $1s$ muestra que la relación entre grupos amino protonados y desprotonados cambia, haciéndose ahora 1 : 1,2 para $NH_2:NH_3^+$, es decir que la componente protonada se hace mayor luego del agregado de los tioles ácidos. Por otro lado, un hecho importante a destacar es que el área total disminuye solo un 9% con respecto al caso Au/16-AHDT. Este resultado indica que al incubar el sustrato en ácido lipoico por 10 segundos, la monocapa autoensamblada de 16-AHDT permanece intacta y no se produce intercambio de tioles con la superficie del sustrato. El cambio en el área del 9% se debe únicamente a la atenuación de la señal producida por la presencia de los ácidos lipoicos sobre la monocapa de 16-AHDT. Este es sin dudas el resultado más destacable que entrega el espectro de XPS ya que demuestra que, de haber un cambio en la constante de transferencia electrónica del sistema, este estará dado por la presencia de las nanopartículas y no por un hipotético intercambio de tioles en la superficie del sustrato de Au(111).

Otro resultado interesante es que en la zona de S $2p$, además del doblete a $162 eV$, ahora se observa otro doblete a $164 eV$ (línea azul). Esta nueva señal corresponde a átomos de azufre en la forma -SH, es decir que existe presencia de tioles libres en superficie. Esto demuestra que luego de incubar la muestra en ácido lipoico las moléculas, además de unirse a las nanopartículas de oro como S-Au, se adsorben electrostáticamente sobre la

monocapa de 16-AHDT de forma inespecífica como moléculas libres.

Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH/Os:

Luego de realizar la reacción de acoplamiento con el complejo de Os mediante EDC/NHS, se tiene el sistema Au/16-AHDT/AuNP-LipCOOH/Os. La región del espectro de XPS centrada en Os $4f$ muestra ahora la aparición de un doblete de Os $4f_{7/2}$ (51,7 eV) - Os $4f_{5/2}$ (54,5 eV) con un acoplamiento spin-orbita de 2,8 eV correspondiente a Os en su estado de oxidación reducido +2 [53]. Este resultado indica que los complejos de Os se encuentran ahora en la superficie del electrodo y que no fueron sometidos a ningún tipo de proceso oxidativo. La presencia del complejo de Os también se confirma analizando el espectro de Au $4f$ y observando que los picos se encuentran fuertemente atenuados por efecto de la captación de electrones de los átomos de Os en la superficie del electrodo.

La señal de N $1s$ ahora crece notablemente y la asignación de la señal se vuelve dificultosa debido al aumento en la cantidad y la gran variedad de nuevos entornos químicos. Por un lado, la carga neta de nitrógenos aumenta por el agregado de los complejos de Os que contienen 5 átomos de N por centro metálico. Por otro lado, mientras que inicialmente sólo se tenían dos contribuciones ($-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}_3^+$), ahora podrán encontrarse nuevos entornos químicos como N piridínico, N de grupos amida, N de complejos de Os adsorbidos electrostáticamente e incluso podría haber alguna contribución de N unidos por enlace de hidrógeno o coordinados directamente entre la monocapa de 16-AHDT y átomos de Os de los complejos.

Finalmente las señales de C, O y S no muestran cambios significativos en sus espectros indicando que el entorno químico de los mismos no fue alterado por el agregado de los complejos de Os.

Una vez obtenido y caracterizado el sistema Au/16-AHDT(+)/AuNP(-)/LipCOOH(-)/Os, se realizaron medidas de impedancia electroquímica para obtener un valor de k^0 para así confirmar o cuestionar el mecanismo de dos pasos de Chazaviel. La Figura 3.42 indica el resultado obtenido.

La curva del cociente de impedancias en función de la frecuencia para el sistema Au/16-AHDT(+)/AuNP(-)/LipCOOH(-)/Os (puramente en superficie) muestra claramente dos procesos de transferencia electrónica con dos constantes muy distintas cada una. Utilizando la ecuación 2.27 se realizaron dos ajustes, uno a frecuencias altas y otro a frecuencias bajas. A frecuencias altas, se observa que una porción de las moléculas que se hallan adsorbidas en superficie presentan una cinética de transferencia electrónica muy alta con una constante de $k^0 = 3,5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Este valor puede ser comparado con el equivalente del sistema Au/6-MHA(-)/Os obtenido en la sección 3.4, de $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Sabiendo que el valor del parámetro C para el ajuste a baja frecuencia esta directamente relacionado con el cubrimiento total de moléculas redox y que el valor del parámetro C a frecuencias altas

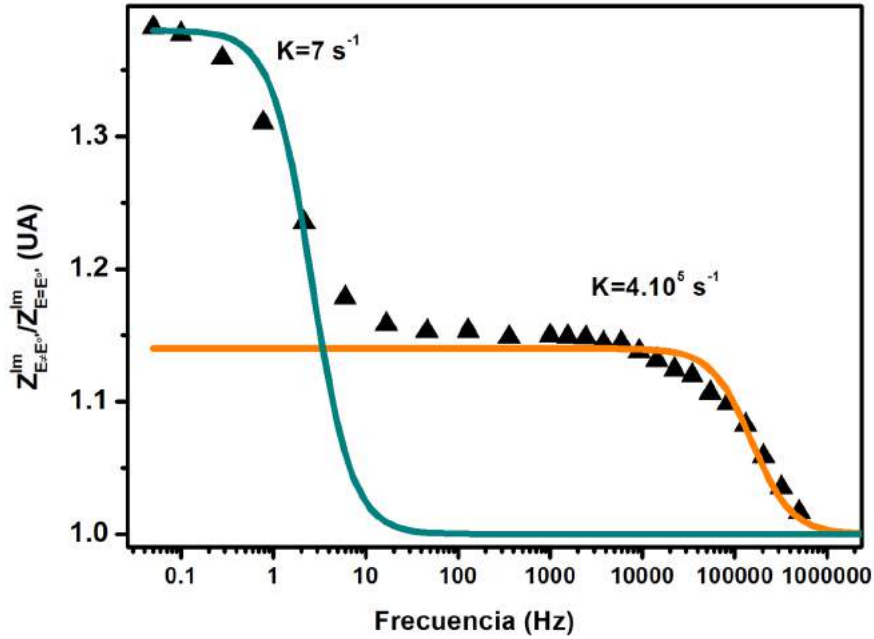


Figura 3.42: Gráfico del cociente de impedancias en función de la frecuencia para el sistema Au/16-AHDT(+)/AuNP(-)/LipCOOH(-)/Os. Ajustes de la curva con ecuación 2.27 para dos regiones diferentes de frecuencias.

está relacionado con la porción de moléculas que transfieren electrones con cinética alta, se obtiene que aproximadamente un 40 % del total de moléculas adsorbidas transfieren carga con $k^0 = 3,5 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Esto quiere decir que para una fracción de casi la mitad de las moléculas en superficie, la cinética de transferencia corresponde al equivalente a una monocapa de 6 carbonos.

A diferencia de los casos anteriores, este nuevo sistema puede ser representado como una variación al típico circuito de Randles en el que se le agrega un paralelo RC extra como indica la Figura 3.43.

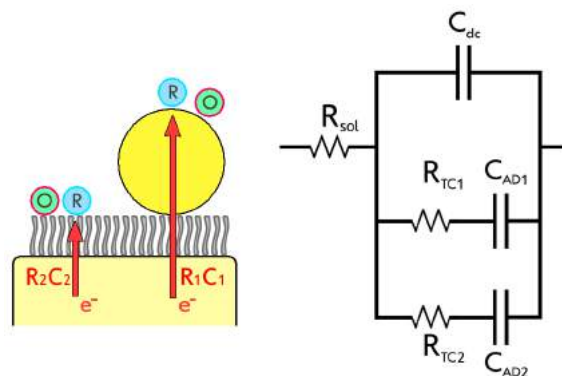


Figura 3.43: Circuito equivalente de Randles modificado en el que ocurren dos procesos en simultáneo con resistencia de transferencia de carga y capacidades redox diferentes.

Si existen dos procesos con cinética distinta, existirán dos constantes de transferencia

electrónica distintas y por ende dos resistencias de transferencia de carga distintas. A su vez, como la capacidad redox depende del cubrimiento superficial, habrán dos capacidades redox distintas y sus valores tendrán asociado el cubrimiento de cada población electroactiva. El circuito de la Figura 3.43 puede ser pensado como dos filtros pasa altos en donde los valores R_1C_1 y R_2C_2 definirán la frecuencia de corte de cada uno. Si las velocidades de transferencia electrónica de los dos procesos resultan ser muy dispares, el gráfico del cociente de las impedancias en función de la frecuencia presentará dos plateaus en donde podrán diferenciarse perfectamente un proceso del otro como en el gráfico de la Figura 3.42. Un análisis similar fue realizado por el grupo de Creager en el año 2000 en el que analizan el comportamiento de la curva de manera teórica para distintos valores de R_1C_1 y R_2C_2 encontrando características similares a las halladas experimentalmente en este trabajo. Además, los autores plantean el caso de n paralelos R_iC_i y obtienen distintas curvas que varían notablemente con el número de procesos de transferencia y el grado de acoplamiento con la frecuencia [73].

El gráfico de la Fig. 3.42 muestra que, al agregar nanopartículas en la superficie de la monocapa, una población de las moléculas transfiere carga a través a través de las nanopartículas con un incremento en la constante de transferencia de hasta 10.000 veces su valor inicial. Con esto demostramos por primera vez y de forma cuantitativa el efecto de transferencia facilitada por nanopartículas de oro. Teniendo en cuenta que el estabilizante de las nanopartículas es ácido lipoico (de 6 carbonos), podemos afirmar también que el paso determinante en la cinética resulta ser el paso en el que los electrones son transferidos desde la nanopartícula a la cupla redox. Este hecho confirma la teoría de Chazaviel que propone que la transferencia se da en dos pasos: $\text{Sustrato} \rightarrow \text{AuNP}$ y $\text{AuNP} \rightarrow \text{Os}$. De esta forma demostramos este mecanismo de transferencia desde un punto de vista microscópico y en una configuración totalmente en superficie sin efectos de transporte de masa como en el caso de los experimentos en solución previamente reportados.

Interesantemente, a frecuencias bajas, se observa un segundo proceso de transferencia más lento con una constante $k^0 = 7 \pm 1 \text{ s}^{-1}$. Este segundo proceso lento solo se da para una fracción de un 60% de las moléculas en superficie analizando los valores de C . Esto quiere decir que una porción de las moléculas redox posee una cinética lenta, comparable con el sistema $\text{Au}/16\text{-AHDT}(+)$ y posterior adsorción electrostática de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PyCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]^+$ (muestra blanco, Figura 3.40).

Con esto, el gráfico de la Figura 3.42 puede ser interpretado de la siguiente manera: Al realizar la adsorción del complejo de Os en el electrodo $\text{Au}/16\text{-AHDT}(+)/\text{AuNP}(-)/\text{LipCOOH}(-)$, una porción de las moléculas se acoplan covalentemente a las nanopartículas de oro y son responsables en última instancia de la transferencia activada observada a altas frecuencias (Fig. 3.44-*derecha*). Además, paralelamente existe adsorción inespecífica

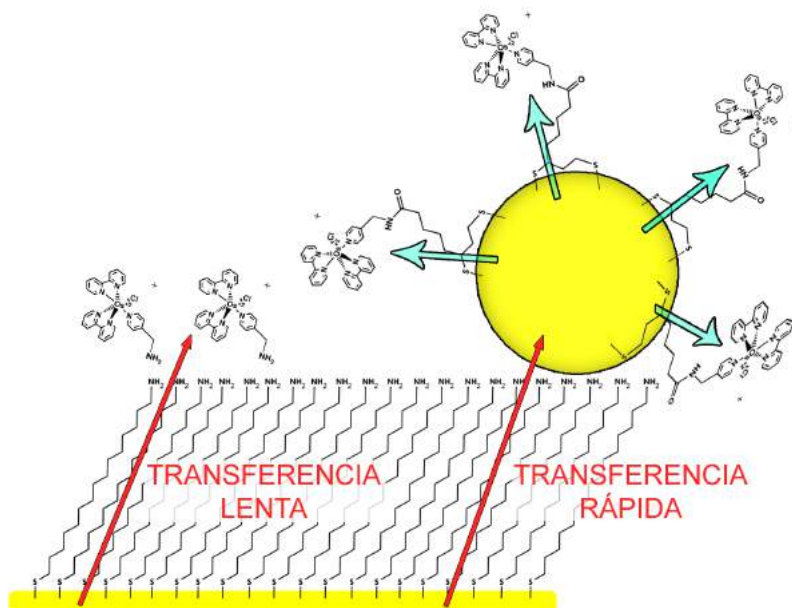


Figura 3.44: Esquema de los dos tipos de mecanismos de transferencia superpuestos. En uno, la transferencia se da directamente sin mediar por la nanopartícula dando constantes de transferencia bajas (cinética lenta). En el otro la transferencia se da en dos pasos mediada por la nanopartícula con una constante de transferencia muy alta (cinética rápida).

de complejos de Os sobre la monocapa autoensamblada de 16-AHDT de igual manera que en la muestra blanco lo que hace que se observe una transferencia desde la superficie hasta la molécula sin mediar a través de la nanopartícula (Fig. 3.44-izquierda). En este caso, a diferencia de la muestra blanco, al agregar ácido lipoico, el XPS muestra que sobre la monocapa densa de 16-AHDT(+) existe presencia de tiol ácido lipoico libre. Con esto, además de adsorberse el complejo de Os por un eventual intercambio de ligandos con la monocapa que expone grupos amino, también podría acoplarse directamente a los grupos carboxílicos libres por reacción con EDC/NHS. Notablemente en este trabajo, se logró medir de manera cuantitativa dos procesos o mecanismos de transferencia de carga que ocurren en simultáneo en un mismo experimento.

A modo de comparación, se tomaron los valores a alta frecuencia del gráfico de la Figura 3.42 correspondientes a la fracción de moléculas redox que transfieren electrones por el mecanismo en dos vías y fueron graficados junto a los sistemas sin nanopartícula y distinto largo de cadena (sección 3.4). Además se agregó el valor de k^0 para la transferencia mediada por nanopartícula en el gráfico de $\ln(k^0)$ vs d . Los gráficos comparativos se muestran en las Figuras 3.45 y 3.46 donde puede observarse entonces, que para los sistemas sin nanopartículas, la constante de transferencia depende de la distancia como una exponencial decreciente con un factor de decaimiento de $0,83 \text{ \AA}^{-1}$ mientras que para el caso de la transferencia mediada por nanopartícula, la constante de transferencia se vuelve insensible al espesor de la monocapa tal como predice la teoría.

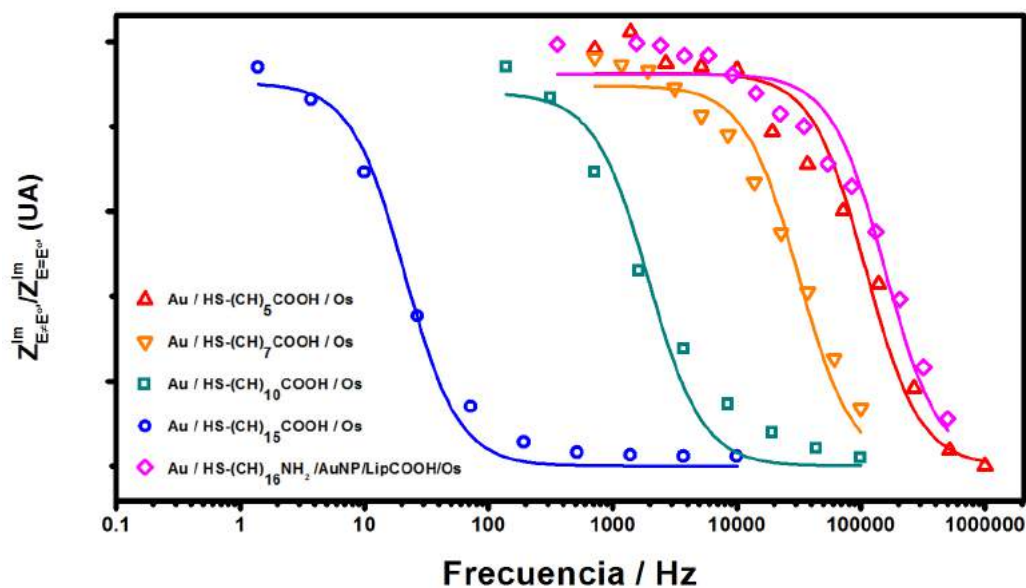


Figura 3.45: Gráficos de cociente de impedancias en función de la frecuencia para los sistemas Au/6-MHA/Os (rojo), Au/8-MOA/Os (naranja), Au/11-MUA/Os (verde), Au/16-MHDA/Os (azul) y Au/16-AHDT/AuNP/LipCOOH/Os (rosa). Ajustes con ecuación 2.27.

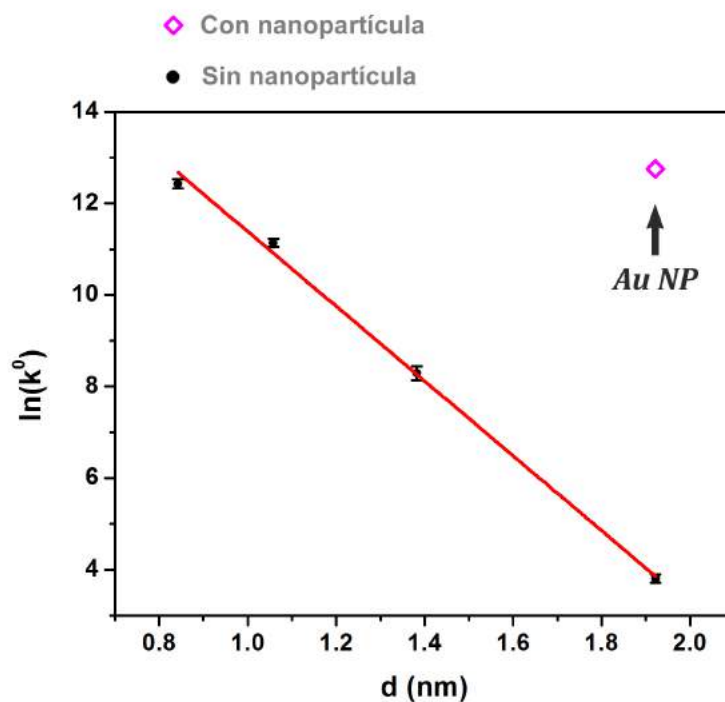


Figura 3.46: Gráfico de logaritmo natural de la constante de transferencia electrónica en función del espesor de monocapa para Au/6-MHA/Os, Au/8-MOA/Os, Au/11-MUA/Os y Au/16-MHDA/Os (círculos negros). Ajuste lineal. Se incluye también el caso Au/16-AHDT/AuNP/LipCOOH/Os marcado como un rombo rosa.

Recientemente (2017), David J. Schiffrin presentó un artículo tipo *Review* donde se discuten distintos experimentos relacionados con el efecto de cortocircuito generado por el

agregado de nanopartículas metálicas [74]. En este trabajo se hace mención a que el efecto de conducción facilitada puede ser extendido al caso de multicapas de nanopartículas en una configuración tipo Au/ditiol/AuNP/ditiol/AuNP/... y que la transferencia de electrones entre la superficie y una molécula redox en solución puede activarse o desactivarse según la terminal del autoensamblado sea AuNP (encendido) o ditiol (apagado). Por otro lado, desde el momento en que se descubrió el efecto relay de las AuNP hasta el día de la fecha han sido publicados solamente dos artículos en los que se estudia la transferencia mediante acoplamiento directo de una molécula redox sobre la nanopartícula.

En 2013, el grupo de Jens Ulstrup estudió la velocidad de transferencia entre una superficie de oro y una molécula de ferroceno directamente acoplada a nanopartículas de distintos metales mediante voltametría cíclica [75]. Aquí los autores muestran que el efecto relay se observa en mayor medida cuando se utilizan nanopartículas de oro mientras que si se utiliza Pd o Pt el efecto es menor. Si se utilizan capas aislantes con cadenas alquílicas mayores a 8 unidades CH_2 se obtiene un cambio drástico en la capacidad de transferencia facilitada encontrándose una cinética decreciente de tipo $\text{Au} > \text{Pt} > \text{Pd}$. La diferencia del efecto entre los distintos metales se atribuye al ensanchamiento en los niveles energéticos de los electrones que se encuentran en el puente y la diferencia de energías de Fermi de los distintos metales. Interesantemente, esta dependencia solo es observada cuando la cupla de ferroceno se haya anclada a la superficie de las NP metálicas mientras que si se conduce el experimento en solución, el efecto es independiente de la identidad del metal. En este trabajo, el tamaño promedio de las nanopartículas no se reguló con precisión presentándose valores de diámetro de entre 5 y 15 nm. Creemos que la dependencia de la transferencia con la identidad de la nanopartícula debe llevarse a cabo regulando con mayor precisión el tamaño de las nanopartículas.

En 2016 se ha realizado un segundo estudio en el que se comparan las voltametrías cíclicas para tres sistemas formados por Au/capa aislante/AuNP/ferroceno donde las moléculas redox se adsorben directamente sobre la superficie de las nanopartículas [76]. Aquí mediante el análisis de la forma de la voltametría de ferroceno (carga y separación de picos) los autores indican que el efecto de bypass producido por las nanopartículas se ve favorecido cuando la unión entre las nanopartículas y el film separador se hace de forma covalente. esto quiere decir que el diseño regular y homogéneo de la monocapa de nanopartículas resulta clave a la hora de maximizar el efecto relay tal como se demostró experimentalmente en esta tesis.

3.7. Conclusiones

En este capítulo se investigaron distintos mecanismos de transferencia electrónica entre un electrodo y una cupla redox anclada. Para ello se diseñó un sistema base formado por un autoensamblado de tioles de distinto largo de cadena que fue luego modificado con un complejo de Os sintetizado en el laboratorio con capacidad redox. Mediante diversas técnicas de caracterización superficial se determinaron las características fisicoquímicas más relevantes de la monocapa electroactiva desde puntos de vista tanto estructurales como energéticos. Luego, mediante impedancia electroquímica se midió la variación de la constante de transferencia electrónica con la distancia sustrato-cupla encontrándose una dependencia exponencial decreciente con un factor de decaimiento $\beta = 0,82 \text{ \AA}^{-1}$. Este comportamiento se asoció con un mecanismo de transferencia electrónica por efecto túnel.

Seguido a esto, se utilizó este mismo sistema para estudiar el efecto de rectificación en la corriente de moléculas únicas. Para ello se empleó como herramienta fundamental el microscopio de efecto túnel con control electroquímico. En este complejo experimento se utilizó la punta del microscopio como una terminal de paso de corriente y se variaron los niveles energéticos de la molécula redox (ubicada espacialmente entre la superficie del electrodo y la punta del STM) para abrir y cerrar un canal de paso de electrones activando un mecanismo de transferencia electrónica con relajación parcial vibracional y transferencia coherente.

Por último, se diseñó un sistema interfacial Au/tiol/AuNP/tiol/Os y se estudió la transferencia electrónica entre la superficie y el complejo de Os anclado a una nanopartícula de oro a su vez adsorbida sobre una SAM de tioles de 16 unidades CH_2 . Mediante experimentos de impedancia electroquímica se determinó que existen dos procesos de transferencia distintos y definidos que ocurren en simultáneo con dos constantes de transferencia muy distintas, una muy alta y la otra muy baja. Estos dos tipos de transferencias pueden ser explicados teniendo en cuenta la teoría de Chazaviel. En el mecanismo rápido, los electrones son transferidos en dos pasos: primero se realiza el pasaje de los electrones de la superficie a la nanopartícula de forma muy eficiente dado que la magnitud de j_1 (la densidad de corriente M-M) resulta ser mucho mayor comparada con j_0 (la densidad de corriente M-Os). El segundo paso corresponde al pasaje de electrones entre la nanopartícula y el complejo de Os anclado. Este segundo paso es el que define la velocidad de transferencia. El otro mecanismo que ocurre en paralelo es la transferencia directa de electrones desde la superficie del electrodo al complejo de osmio por efecto túnel con un factor de decaimiento de $0,82 \text{ \AA}^{-1}$. Con esto se prueba tanto cualitativamente como cuantitativamente que la adsorción de nanopartículas sobre la monocapa aislante produce un efecto relay aumentando la conductividad alrededor de 50000 veces. Teniendo en cuenta la falta de literatura en este área, desde nuestro grupo de investigación incitamos a los próximos estudiantes

doctorales a estudiar este fenómeno con mayor detalle haciendo hincapié en el efecto del tamaño de la nanopartícula, distancia de film aislante, homogeneidad de film aislante, identidad de la nanopartícula metálica y homogeneidad del depósito de nanopartículas sobre el efecto de la transferencia electrónica facilitada.

Estos resultados brindan herramientas para la comprensión de los procesos fundamentales de transferencia electrónica que ocurren en las interfases de los catalizadores y electrodos electroactivos en general. Estos fenómenos fisicoquímicos serán los que determinen gran parte de la performance de dispositivos electrónicos más complejos, es por ello que resulta fundamental un estudio técnicamente riguroso de los mismos.

3.8. Materiales

La síntesis de $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ fue descrita en la sección 3.2.1. Se utilizó hexafluoroosmato (IV) de amonio (Sigma Aldrich), 2-picolilamina (Sigma Aldrich), 2,2 bipyridina (Fluka), ditionito de sodio (Sigma Aldrich), hexafluorofosfato de amonio (Fluka), acetonitrilo (Merck) y metanol (Sigma Aldrich) sin purificar siguiendo el protocolo especificado en la sección 3.2.1

Los tioles utilizados para los distintos autoensamblados fueron: ácido 6-mercaptohexanoico (Sigma Aldrich), ácido 8-mercaptooctanoico (Sigma Aldrich), ácido 11-mercaptoundecanoico (Sigma Aldrich), ácido 16-mercaptohexadecanoico (Sigma Aldrich) y 16-amino-1-hexadecanotiol (Dojindo). Las soluciones fueron preparadas con etanol absoluto (Sigma Aldrich).

La postfuncionalización de los autoensamblados con $[Os(bpy)_2(PyCH_2NH_2)Cl]PF_6$ fue realizada usando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (Sigma Aldrich) y N-hidroxisuccinimida (Sigma Aldrich) según el protocolo especificado en la sección 3.9.

Para las mediciones electroquímicas se utilizó una solución acuosa de ácido perclórico (Sigma Aldrich) como electrolito soporte. Para la fabricación del microelectrodo de oro se usó un alambre 99,9% Au con un diámetro de 0,15 mm (Vega y Camji). Los datos fueron adquiridos mediante NOVA 1.11 y procesados con Origin Lab 8.0.

Para las medidas de STM (aire y líquido) se utilizó un monocristal de Au(111) MaTeck de 10 mm de diámetro y 2,5 mm de alto. Para la limpieza del electrodo se siguió el protocolo especificado en la sección 2.4. Las puntas de STM fueron preparadas a partir de un alambre de Pt/Ir 80/20 de 0,25 mm de diámetro (GoodFellow). Las imágenes de STM fueron procesadas utilizando Gwyddion 2.36.

Los sustratos de oro utilizados para las medidas de XPS, UPS y PMIRRAS fueron muestras de oro evaporado sobre vidrio rectangulares (12 mm por 12 mm) adquiridas en Sellex, Inc.

Las mediciones de XPS se realizaron usando una cámara de ultra alto vacío (presión de base $\leq 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) con un espectrómetro SPECS UHV equipado con un analizador de energía de electrones hemiesférico de 150 mm de radio promedio y un detector de nueve canales. Los espectros XP se adquirieron en sustratos conductores a tierra a una energía de paso constante de 20 eV usando una fuente de Mg K α (1253,6 eV) operada a 12,5 kV y 20 mA en un ángulo de detección de 30° con respecto a la muestra normal. Las energías de enlace se refieren a la emisión de Au 4f_{7/2} a 84 eV. Los espectros de UPS se adquirieron usando una fuente de radiación He-I (21,2 eV) operada a 100 mA con detección normal a una energía de paso constante de 2 eV.

Los cálculos de estructura electrónica y los conjuntos de bases de ondas planas para expandir los orbitales Kohn-Sham, se han realizado usando la teoría del funcional de densidad (código Quantum Espresso). Se adoptaron pseudo-potenciales de tipo Ultrasoft, en combinación con el formalismo de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) para calcular el término de correlación de intercambio. Los criterios de convergencia aplicados fueron de 10^{-5} u.a. en la energía y de 10^{-4} u.a. en las fuerzas por átomo para la optimización de la geometría, mientras que un umbral de energía de 10^{-9} u.a. fue utilizado para la autoconsistencia. Se implementó una dispersión Methfessel-Paxton de primer orden para mejorar la convergencia numérica del sistema metálico. La convergencia del tamaño de la base de ondas planas y de la cuadrícula de k puntos se verificó con respecto a las geometrías. La superficie Au(111) se modeló como un slab bidimensional infinita, que consta de dos capas de átomos de Au truncadas en la geometría (111) y separadas de sus imágenes periódicas en la dirección z por una región de vacío de aproximadamente 10 Å, suficiente para representar las interacciones mutuas insignificantes. Los cálculos se realizaron en supercélulas de tamaño $15,05 \times 17,33 \times 39,63$ Å³, que contienen una molécula de adsorbato. Tanto las superficies limpias como las modificadas estaban completamente relajadas, con la capa más profunda de átomos de Au congelada en su posición bulk. Después de la relajación total de la geometría, se calcularon los parámetros estructurales. La densidad total de los estados y los perfiles isosuperficiales se extrajeron después de la optimización de la geometría del sistema completo con las herramientas de post-procesamiento del paquete Quantum-Espresso. Se utilizó un límite de energía de 55 y 440 Ry para la expansión de ondas planas de los orbitales Kohn-Sham y la densidad de carga respectivamente, y se empleó una rejilla Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 1$ puntos k para muestrear la zona Brillouin.

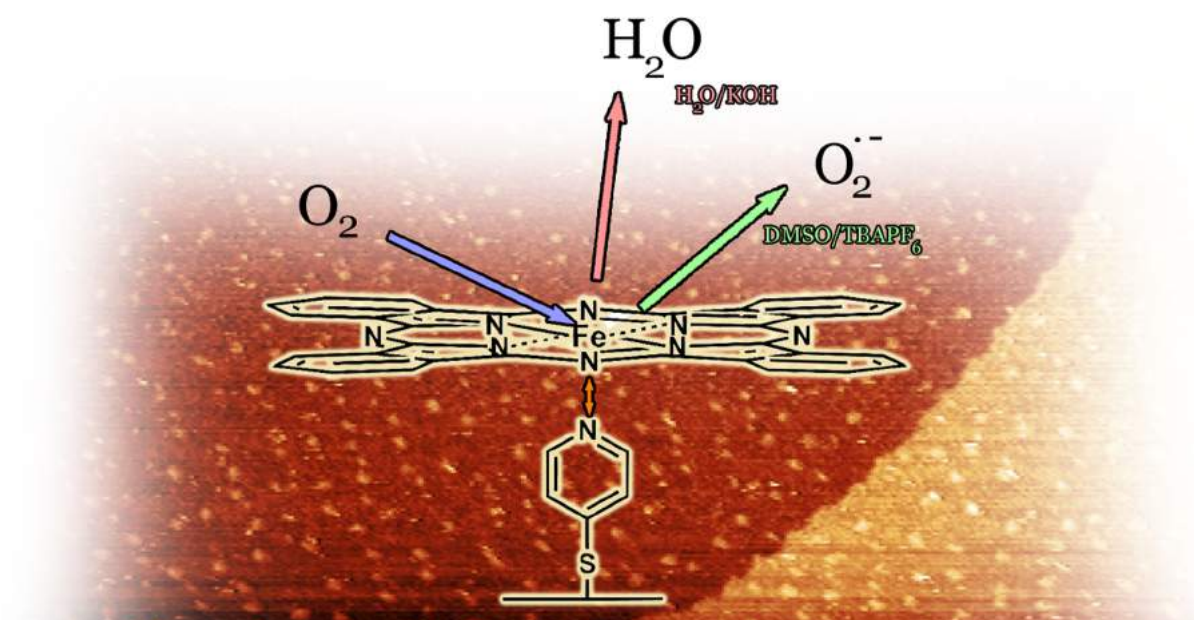
Los experimentos de PMIRRAS se realizaron en un espectrómetro Thermo Nicolet 8700 (Nicolet) equipado con un soporte óptico externo hecho a medida, un detector MCT-A (Nicolet), un modulador fotoelástico PEM (PM-90 con un cabezal óptico II/Zs50 ZnSe de 50 kHz, Hinds Instrument) y un demodulador de muestreo sincrónico (GWC Instruments).

Se adquirieron dos conjuntos de espectros IR: en el primer conjunto, el PEM se estableció para un retraso de media onda a 2900 cm^{-1} correspondiente a la región de estiramiento C-H, mientras que en el segundo conjunto, el PEM se ajustó a 1600 cm^{-1} correspondiente a los modos de flexión C-H y -COOH. El ángulo de incidencia se estableció en 80° , lo que da el máximo de la fuerza del campo eléctrico medio cuadrático para la interfaz aire/oro; Se realizaron 1500 barridos y la resolución se ajustó a 4 cm^{-1} .

Para la síntesis de nanopartículas de oro, se utilizó ácido cloroaurico (Sigma Aldrich) y citrato de sodio (Cicarelli). El protocolo se indica en la sección 3.6.

Capítulo 4

Mecanismos de reducción de oxígeno catalizados por Ftalocianina de Hierro (FePc) autoensamblada bidimensionalmente.



4.1. Introducción

Habiendo estudiado los mecanismos de transferencia electrónica entre electrodos y moléculas redox ancladas, en este capítulo se pretende estudiar los procesos fisicoquímicos involucrados en el segundo eslabón en la cadena: el pasaje de los electrones desde la cupla redox hasta una molécula en solución, es decir la catálisis heterogénea de una reacción.

Debido a la gran importancia de la reacción de reducción de oxígeno en el desarrollo de dispositivos de generación y almacenamiento energético, se decidió estudiar el mecanismo de esta reacción tan particular. Para ello, se diseñó un sistema nanoestructurado en superficie de manera similar que el diseñado en el capítulo anterior. Aquí también se emplea como base un autoensamblado de tioles en Au(111) para funcionalizar la superficie de tal forma que la misma exponga grupos funcionales que puedan servir como ligandos de metales de transición. Sabiendo que los centros MN4 compuestos por un metal de transición M coordinado a cuatro nitrógenos pirrólicos presenta actividad catalítica frente a la reducción de oxígeno, se utilizó Ftalocianina de Hierro (**FePc**) como complejo activante de la superficie. En cuanto a la elección del tiol, se utilizó la 4-mercaptopiridina (**4MPy**) por su doble funcionalidad: capacidad para formar autoensamblados densos y capacidad de actuar como ligando de la FePc.

Antes de diseñar el catalizador bifuncional 4MPy-FePc, se realizó un estudio integral de los autoensamblados directos de 4MPy en Au(111) mediante STM **in situ** describiéndose dos nuevas redes con distinto cubrimiento superficial y se analizaron los factores experimentales que afectan a la formación de una u otra red. En este trabajo se realizaron también aportes significativos en el área del estudio de redes autoensambladas de tioles haciendo hincapié en la estabilización controlada de fases fisisorbidas de moléculas aromáticas.

Posteriormente, y mediante la reacción de tioles piridínicos con FePc en solventes orgánicos, se diseñó un catalizador heterogéneo formado por FePc coordinada axialmente por piridinas en una configuración bidimensional autoensamblada. El método de formación de la monocapa electroactiva permite un control total sobre el cubrimiento superficial de centros MN4 mediante variación del tiempo de incubación de la muestra sin producir descomposición química de las especies intervinientes. Las superficies fueron caracterizadas con distintas técnicas superficiales con resolución atómica obteniéndose valores de cubrimiento, identidad química y tipos de enlace demostrándose que el método permite generar monocapas electroactivas muy bien definidas y sin contaminantes en superficie.

El catalizador heterogéneo fue interrogado electroquímicamente mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio para así obtener información sobre el mecanismo de reacción involucrado en la reducción de oxígeno. Se estudió la reacción tanto desde un punto de vista cinético como de un punto de vista termodinámico y se investigó el efecto de la

coordinación axial de la piridina sobre los potenciales de reducción de oxígeno. Finalmente, los resultados obtenidos para la reacción en solución acuosa fueron comparados con el equivalente en soluciones no acuosas y se estudió el efecto de las moléculas de solvente en la transferencia de electrones de FePc a oxígeno.

4.1.1. Reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su relevancia en la generación de energías limpias

La reacción de reducción de oxígeno molecular (ORR) resulta ser una de las reacciones heterogéneas más estudiadas en literatura. Su gran relevancia académica se debe a que forma parte de las reacciones que ocurren dentro de las celdas de combustible. Estas celdas son dispositivos que permiten transformar energía química en energía eléctrica de manera muy eficiente. Básicamente se produce una reacción redox en compartimentos separados por una membrana semipermeable y, mediante colectores de corriente se cierra el circuito para obtener así una potencia eléctrica. En el diseño de estas celdas pueden utilizarse distintos combustibles en el compartimento anódico, es decir donde se producirá la oxidación. Entre ellos pueden encontrarse hidrógeno molecular, metanol, etanol, ácido fórmico, etc. Usualmente el compartimento catódico se compone por carbono finamente dividido impregnado con un catalizador heterogéneo. Aquí la reacción que ocurre es la reducción de oxígeno para dar agua y entregar 4 e⁻. El voltaje de la celda de combustible estará dado por el potencial de reducción del oxígeno menos el potencial de reducción de la reacción que ocurra en el ánodo, por ejemplo la oxidación de H₂. Cuanto mayor sea el voltaje de la celda mayor será su potencia ya que ésta escala con el cuadrado del voltaje. En una típica celda de O₂ e H₂, el voltaje termodinámico del dispositivo (en condiciones estándar de trabajo) será de 1,23 V ya que $E_{O_2 \rightarrow H_2O}^0 = 1,23 V$ y $E_{H_2 \rightarrow H^+}^0 = 0 V$.

Usualmente, para una reacción heterogénea dada, será necesario aplicar un sobrepotencial para que la reacción ocurra. Este sobrepotencial tiene un origen cinético ya que depende del mecanismo de la reacción y aumenta a medida que el número de electrones a intercambiar se hace mayor. Es así que para el caso particular de la ORR, será necesario aplicar un sobrepotencial muy alto si no se utiliza un catalizador adecuado. Esto produce una disminución notable del voltaje total de la celda de combustible y por ende una caída en la potencia. Los catalizadores utilizados actualmente en el desarrollo de celdas de combustible están basados en nanopartículas de platino depositadas sobre negro de humo. Este catalizador posee un gran rendimiento llegando a alcanzarse potenciales de reducción muy cercanos a 1,23 V. Si bien estos catalizadores son excelentes desde un punto de vista teórico, no lo son tanto desde un punto de vista económico considerando la escasez y costo del Pt. Por este motivo es que la comunidad científica se encuentra

avocada al diseño y desarrollo de nuevos catalizadores no-platínicos que posean características operativas iguales o similares al platino. Una familia particular de catalizadores no platínicos es la basada en complejos macrocíclicos MN₄ donde "MN₄" representa la unidad central de una estructura o molécula mayor. Inspirados en catalizadores como el citocromo c, estos complejos fueron examinados durante muchísimos años y considerados como materiales prometedores para su uso como catalizadores en la ORR tanto en medio ácido como en medio alcalino. La mayoría de los complejos MN₄ estudiados poseen metales de transición en su centro como por ejemplo las metaloporfirinas y las ftalocianinas (Figura 4.1). Más recientemente, se han desarrollado catalizadores formados a partir de la pirolización directa de estos macrociclos con carbón. Luego de la pirólisis, los centros MN₄ permanecen intactos y pasan a formar parte de la estructura superficial del sustrato (grafito) e interesantemente se obtiene como resultado una gran actividad catalítica así como una alta estabilidad. El estudio de la actividad catalítica de los centros MN₄ frente a la reducción de oxígeno resulta entonces de gran importancia teniendo en cuenta el contexto de crisis mundial energética y los efectos de calentamiento global por emisión indiscriminada de gases de efecto invernadero.

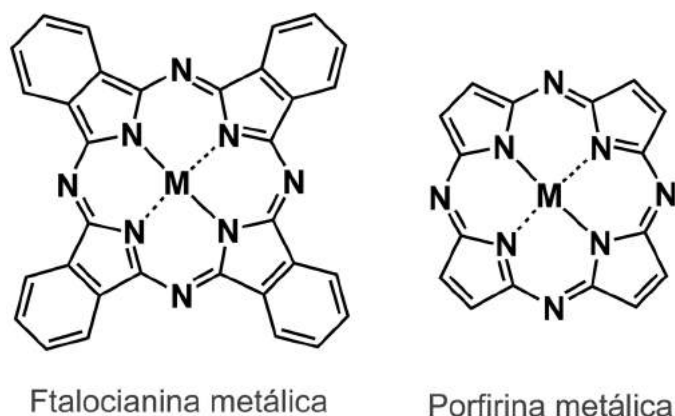
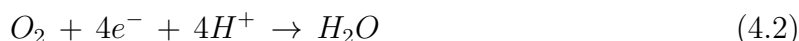
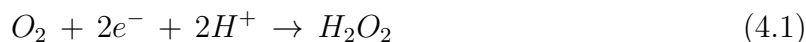


Figura 4.1: Estructuras moleculares de Ftalocianina y Porfirina metálicas.

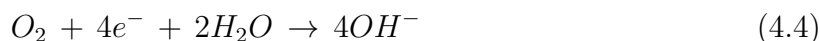
4.1.2. Mecanismos de ORR

Solución acuosa: En solución acuosa, la reacción de reducción de oxígeno disuelto puede dar dos posibles productos. En un proceso de dos electrones, el oxígeno puede reducirse a peróxido de hidrógeno mientras que en un proceso de de cuatro electrones el producto final sera agua según:

1/2 H⁺:



1/2 OH⁻:



Los potenciales para cada una de las reacciones son:

$$E_{O_2/H_2O_2}^{1/2H^+} = 0,682 V$$

$$E_{O_2/H_2O}^{1/2H^+} = 1,229 V$$

$$E_{O_2/HO_2^-}^{1/2OH^-} = 0,076 V$$

$$E_{O_2/HO^-}^{1/2OH^-} = 0,4 V$$

La cinética de de una reacción electrocatalítica depende íntimamente de la estructura de la superficie del electrodo. En tales reacciones, la adsorción del reactivo, la migración de adsorbato, la reacción química de adsorbato y la desorción del producto son sensibles a la estructura superficial. La técnica típicamente empleada para determinar qué tipo de mecanismo ocurre en la interfaz del electrodo es el análisis de los gráficos de Levich mediante el uso de un electrodo de disco rotatorio (sección 2.1.3). Zurilla y Yeager han demostrado que, para el caso particular de superficies limpias de oro policristalino, la reacción en medio basico transcurre vía 2 electrones con producción de peróxido de hidrógeno como producto principal en un mecanismo de dos pasos con formación de ión superóxido intermedio [77]. El mecanismo y el potencial al cuál la reacción ocurre también fue estudiada para distintos tipos de superficies monocristalinas de oro (Au(100), Au(311), Au(111), Au(322), Au(110), Au(210) y Au(610)) tanto en medio ácido como en medio basico encontrándose una alta dependencia del mecanismo con la orientación

cristalográfica del sustrato [78]. En este trabajo los autores demuestran que la superficie Au(100) exhibe la más alta actividad frente a la reducción de oxígeno con un potencial de *onset* (potencial más positivo al cuál se observa corriente de reducción de oxígeno) de +0,1 V en 1/2 OH⁻ y de +0,5 V en 1/2 H⁺ ambos vs Ag/AgCl. Además la reacción transcurre por un mecanismo de 4 electrones tanto en medio ácido como en medio básico si se utiliza Au(100). En contraste, la cara Au(111) presenta la menor actividad frente a la ORR con un mecanismo de 2 electrones y un potencial de onset de -0,2 V en 1/2 OH⁻ y de +0,3 V en 1/2 H⁺. El potencial de reducción para el caso policristalino será entonces un promedio pesado de las diferentes caras cristalográficas expuestas por el electrodo, predominando la cara Au(111). La ORR también fue estudiada para distintas superficies monocristalinas de Pt en medio ácido, encontrándose un mecanismo de 4 electrones para todas las caras y potenciales de onset de alrededor de 0,65 V vs Ag/AgCl [79]. Los electrodos policristalinos de Pt también presentan una reducción de oxígeno por 4 electrones tanto en medio básico como en medio ácido haciendo de esta superficie una de las más utilizadas en electrocatálisis de reducción de oxígeno.

Los distintos mecanismos por los cuales se da la reacción pueden ser muy complejos involucrando un número elevado de pasos intermedios. Varios posibles mecanismos han sido propuestos a lo largo del tiempo. La Figura 4.2 muestra distintos caminos de reacción posibles así como también la interacción de la molécula de oxígeno con una superficie *S* a lo largo de todo el camino de reducción y formación de productos [80].

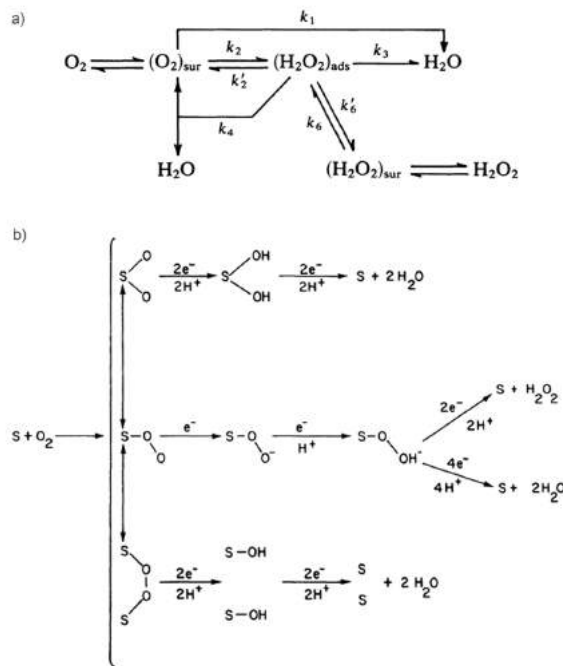
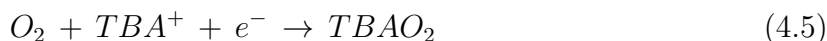


Figura 4.2: Reacción de reducción de oxígeno. a) Mecanismos de reacción. b) Modelos para oxígeno adsorbido en sitios metálicos y probables vías de reacción.

Solventes orgánicos: Los solventes distintos de agua generalmente se llaman solventes no acuosos. Los solventes no acuosos pueden disolver sustancias que son insolubles en agua, estabilizar sustancias que son inestables en agua y facilitar reacciones electroquímicas que de otro modo serían imposibles. La ventana electroquímica de los solventes no acuosos es mucho más grande que en el agua. Como resultado, el campo de la electroquímica no acuosa ha atraído un interés creciente por el almacenamiento de energía. El electrolito consiste en solventes tales como líquidos moleculares o líquidos iónicos que disuelven solutos, que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Los electrolitos pueden ser soluciones líquidas basadas en solventes orgánicos e inorgánicos o sales fundidas.

Los electrolitos líquidos no acuosos se pueden dividir en solventes próticos y apróticos. Los solventes próticos donan protones (grupos amina o hidroxilo) y generalmente tienen bajas constantes dieléctricas y baja polaridad. Los solventes apróticos en cambio no contienen hidrógenos ácidos. De aquí en adelante nuestra atención estará dedicada a los solventes apróticos polares ya que son los más importantes y útiles con respecto al diseño y estudio de dispositivos avanzados de almacenamiento de energía. Los solventes no acuosos sin interferencia de protones son un ambiente ideal para la reducción estable de oxígeno. Los estudios electroquímicos de la reacción de reducción de oxígeno no acuosa comenzaron a principios de la década de 1960. La investigación original utilizó solventes orgánicos apróticos tales como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (MeCN) y sales voluminosas como perclorato de tetraalquilamonio, capaces de solvatar muy bien los aniones superóxido y estabilizarlos en solución.

Mediante estudios con electrodo rotatorio de disco se llegó a la conclusión de que la reducción de oxígeno en los diferentes solventes polares apróticos (DMSO, DMF y MeCN) da como producto principal al ión superóxido en una reacción redox de 1 electrón según el análisis de las curvas de Levich [81]. Para el caso particular de utilizar DMSO como solvente se obtiene un potencial de onset de ORR de aproximadamente -0,7 V vs NHE. Utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito la reacción catódica puede escribirse de la siguiente manera:



Como se ve, al no haber protones disueltos, la reacción de reducción de oxígeno se detiene en el ion superóxido. Esta reacción es particularmente importante en el funcionamiento de las baterías de Li-Aire. En estos almacenadores de energía, el superóxido formado reacciona directamente con iones Li⁺ para dar LiO₂ y luego, mediante una segunda reducción formar Li₂O₂ (peróxido de litio). Este último producto resulta ser un compuesto insoluble que se acumula en el electrodo durante el proceso de descarga de la batería.

4.1.3. Ftalocianinas metálicas como catalizadores heterogéneos de ORR

Muchos de los complejos macrocíclicos de metales de transición poseen actividad catalítica elevada frente a la reducción de O_2 . Mientras que la coordinación al metal de transición central puede ser a través de varios elementos (N, O, S), los macrocíclicos coordinados con nitrógeno tienden a ser más estables con la primera fila de elementos de transición en electrolitos alcalinos y ácidos. Los ligandos macrocíclicos implican estructuras orgánicas altamente conjugadas con electrones π deslocalizados. Se han realizado estudios de ORR utilizando macrocíclicos como catalizadores generalmente adsorbidos en forma de películas delgadas sobre sustratos de carbono o metal.

Numerosos trabajos experimentales confirman que existe una dependencia marcada entre el mecanismo/cinética de la reacción con la naturaleza del ion metálico central, indicando que el metal es el sitio donde se produce el proceso electrocatalítico. Zagal ha examinado las propiedades catalíticas de ftalocianinas tetrasulfonadas solubles en agua (MTSPc) con distintos metales centrales adsorbidas en forma de monocapas sobre sustratos de grafito, utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio. Estos complejos se adsorben muy fuertemente sobre grafito y pueden ser preadsorbidos en una monocapa antes de la introducción en la solución de electrolito en la que se estudiará la reducción de oxígeno. El proceso de reducción conduce predominantemente a la producción de peróxido de hidrógeno en un mecanismo de 2 electrones para ftalocianinas de Cu, Ni y Co mientras que lo hace mediante un mecanismo de 4 electrones únicamente para el caso particular de la ftalocianina de hierro (TSFePc). Appleby, Fleish y Savy confirman estos resultados argumentando que la reacción transcurre por 4 electrones sin producción de peróxido de hidrógeno en electrolitos alcalinos para el caso de FePc. Además, mediante espectroscopía Mossbauer y medidas de reflectancia UV-Vis se detectó que solo los complejos que se encuentran directamente unidos al sustrato son los que manifiestan alta actividad catalítica.

Con el fin de obtener la máxima energía libre o la mayor capacidad oxidante del oxígeno cuando esta molécula reacciona en el cátodo de una celda de combustible, el oxígeno debe reducirse a través de cuatro electrones. Los materiales de electrodos más comunes solo promueven la vía de dos electrones, que libera casi la mitad de la energía libre en comparación con la de la vía de cuatro electrones. Esto se puede atribuir en parte a la alta energía de disociación del enlace O-O (118 kcal/mol). La Figura 4.3 ilustra las posibles orientaciones que el oxígeno puede adoptar cuando interactúa con un sitio activo. La reducción de cuatro electrones de O_2 para dar agua implica la ruptura del enlace O-O y requiere la interacción del O_2 con un sitio o con dos sitios activos simultáneamente en la superficie del electrodo. Cuando el O_2 se une a un sitio, la energía del enlace O-O

disminuye, lo que favorece la ruptura del enlace, ya que los electrones aceptados por la molécula de O₂ ocuparán los orbitales π^* antienlazantes.

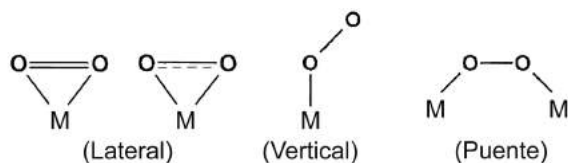


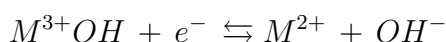
Figura 4.3: Tipos de sitios de unión entre el átomo metálico central del macrociclo M y la molécula de oxígeno

La interacción entre la molécula de O₂ y los centros catalíticos MN₄ se da a través de los orbitales d del átomo central y será influenciada por la densidad electrónica local de los mismos. Se pueden diferenciar dos tipos de interacciones O₂-M, la de tipo lateral y la de tipo vertical (fig. 4.3). Para el caso de interacción vertical, tanto el enlace σ como el enlace π se dan a través de los orbitales π^* de la molécula de O₂. La unión σ se da entre el orbital $3dz^2$ del metal y el orbital π_g del oxígeno mientras que la unión π involucra esencialmente al orbital $3d_{yz}$ del metal y el orbital π^* antisimétrico (interacción tipo retrodonación) del O₂.

Shi y Zhang realizaron estudios teóricos con DFT investigando la relación entre el potencial de reducción de oxígeno y las capacidades de las distintas ftalocianinas de unir O₂ al centro metálico. En los cálculos, incluyeron tanto el caso de adsorción vertical como horizontal y encontraron que la actividad catalítica correlaciona directamente con el potencial de ionización. Como el potencial de ionización correlaciona directamente con el potencial redox de la cupla metálica en cuestión, la actividad catalítica de la ftalocianina depende de su potencial redox. En contraste con otras ftalocianinas, las derivadas de hierro poseen grandes potenciales de ionización y una mejor capacidad de enlazar moléculas de oxígeno, lo que las convierte en buenos catalizadores para la reducción de O₂.

El mecanismo propuesto por Zagal para la reducción de oxígeno catalizada por ftalocianinas metálicas involucra entonces un paso de reducción de M^{+3} a M^{+2} y una unión posterior de la molécula de oxígeno al centro metálico en su estado reducido. Es por ello que **el potencial redox $E_{M^{3+}/M^{2+}}^0$ determinará el potencial al cuál se produzca la reducción de oxígeno.**

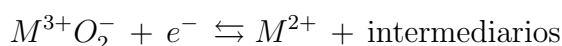
PASO 1)



PASO 2)



PASO 3)



Este mismo mecanismo de reacción fue observado también para el caso de superficies de magnetita (Fe_3O_4) limpias [82]. Este óxido presenta en su estructura una mezcla de iones Fe(III) y Fe(II) que le proporcionan propiedades de conducción eléctrica y ferromagnetismo. Si se realiza un barrido lineal en dirección negativa utilizando una solución de KOH 0,1 M en agua saturada en oxígeno utilizando magnetita como electrodo, se observa una corriente de reducción de oxígeno sólo cuando las especies de Fe(II) se vuelven mayoritarias en superficie, demostrando que la reacción sigue el mismo mecanismo propuesto por Zagal.

4.1.4. Variación del potencial de de FePc en función del ligando axial

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Zagal, en el caso de la ftalocianina de hierro (II), el potencial $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ será el que determine el potencial de la reducción de oxígeno ya que es necesario la presencia de Fe^{2+} para coordinar la molécula de oxígeno. Este potencial depende de varios factores como ser los sustituyentes al macrociclo de la ftalocianina (efecto de Hammett) y los ligandos axiales al hierro central. Existen dos formas de estudiar los potenciales de oxido-reducción de la FePc. Una es mediante voltametrías cíclicas en solución, es decir, cuando la molécula está disuelta en un solvente apropiado, y la otra es pre-concentrándola y adsorbiéndola sobre la superficie de un electrodo para luego analizarla por voltametría con cualquier solvente. Teniendo en cuenta que la FePc es completamente insoluble en solución acuosa, la electroquímica en solución debe realizarse en solventes orgánicos con capacidad de interactuar fuertemente con la FePc. Algunos de estos solventes aptos para su estudio electroquímico son el cloruro de metileno, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, la dimetilformamida y la piridina entre otros.

La electroquímica de FePc fue llevada a cabo en estos solventes orgánicos por Lever en los años 80 [83]. Los experimentos indican que el potencial $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ se hace cada vez mayor a medida que el número donador del solvente aumenta. El número donador define la calidad del solvente como base de Lewis, por lo tanto, los resultados indican que mientras más carácter básico tiene el solvente, más positivo es el potencial $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$. Para los solventes estudiados,

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{CH}_2\text{Cl}_2}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{DMA}}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{DMSO}}^0 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{Py}}^0$$

es decir que se obtiene el potencial más alto (más positivo) para el caso FePc/Py. Este resultado puede explicarse en términos de la estabilidad de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en cada solvente. Centrándonos en el caso particular de la piridina, como es una base blanda,

tendrá preferencia por el ion Fe²⁺ y no así por el ion Fe³⁺, es por ello que al estabilizarse el ion Fe²⁺, el potencial de la cupla aumenta.

Fierro, Anderson y Scherson han estudiado este efecto en forma paralela, también en la década de los años 80 [84]. Aquí los autores muestran que cuando la FePc interactúa con una base de lewis en posición axial, la componente σ del ligando eleva la energía del orbital d_{z²} del centro metálico. Por otro lado, el efecto π donante del ligando produce también la desestabilización del orbital d(π) del metal, aunque en menor medida que el d_{z²}, provocando un aumento en la retrodonación del metal al orbital LUMO del macrociclo. Estos dos efectos combinados provocan en última instancia la estabilización del catión Fe²⁺ y por ende un aumento en el potencial de reducción $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$.

4.1.5. 4-Mercaptopiridina (4MPy): Estado del conocimiento

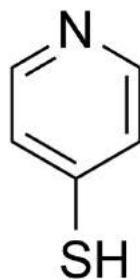


Figura 4.4: Estructura molecular de la 4MPy

La 4MPy (Figura 4.4) es un tiol que posee tres características particulares. Por un lado, el grupo -SH en contacto con una superficie de Au forma enlaces covalentes (sección 3.1.1) haciendo que la molécula se autoensamble bidimensionalmente. El esqueleto de la molécula es un anillo aromático, por lo tanto, otra de las características es su capacidad para transferir electrones de manera eficiente a través de su estructura conjugada. Esto hace que la 4MPy sea uno de los tioles más utilizados en el diseño de monocapas electroactivas, sobre todo en el ámbito de la bioelectroquímica. La tercer característica importante es que en su extremo superior hay un nitrógeno piridínico. Este nitrógeno puede actuar como ligando de metales de transición haciendo que la molécula sirva como punto de anclaje de complejos.

En literatura pueden encontrarse numerosos artículos en los cuáles se utiliza la 4MPy haciendo uso de estas características tan particulares. En los años 90 se comparó la transferencia electrónica entre un electrodo de oro y citocromo c utilizando tiofenol y 4MPy encontrándose que no se produce ningún tipo de transferencia si se utiliza tiofenol mientras que al utilizar 4MPy la transferencia se da completamente. Los autores argumentan que resulta esencial que el nitrógeno piridínico apunte directamente al citocromo c para que la transferencia se dé [85]. Además, tanto la 4MPy como otros tioles con capacidad ligando pueden ser usados como sitio de anclaje de enzimas mediante la complejación de Ni(II) a la monocapa. Este metal, inmovilizado en la superficie por complejación con el nitrógeno piridínico del tiol, se une en un segundo paso a cadenas de poli-histidina que forman parte de la enzima (añadidas mediante DNA recombinante). También puede utilizarse la 4MPy para la complejación de metales de transición como Ru(CN)₅Py [86], PtCl₄ [87], PdCl₄ [88] y moléculas más complejas como ftalocianinas y porfirinas metálicas. En particular, se han reportado estudios sobre la adsorción de ftalocianina de hierro (II) tanto en sustratos de oro autoensamblados con 4MPy como en sustratos de carbono modificados con piridinas covalentemente unidas [89] [90]. En estos trabajos se realiza una adsorción en dos etapas. En la primera se forma la monocapa de 4MPy y en la segunda se adsorben las moléculas de FePc mediante inmersión del sustrato en una solución saturada

de FePc en DMSO durante 4 hs. Más adelante en este capítulo se hará mención a las ventajas y desventajas de este método de inmovilización de la FePc.

Debido a la importancia de la 4MPy en la preparación de superficies electroactivas, se han reportado gran cantidad de trabajos en los que se estudia la adsorción de este tiol en superficies monocristalinas de Au. En estos artículos, mediante STM *in situ* en HClO₄ se caracterizó una única red de tipo ($5 \times \sqrt{3}$ R-30°) en Au(111) estable en todo el rango de potenciales del sustrato [91] [92] [93]. Para esta red, la distancia entre columnas de moléculas es de 1,441 nm (5 veces la distancia Au-Au, de 0,2882 nm), la distancia entre moléculas en una misma columna es de 0,499 nm ($\sqrt{3}$ veces la distancia Au-Au) y el cubrimiento es de $\theta = 0,2$. Más adelante, el grupo de Dieter Kolb estudió el autoensamblado de 4MPy en H₂SO₄ encontrando que por encima de cierto potencial la red que se formaba era la típica ($5 \times \sqrt{3}$ R-30°) mientras que por debajo se observaba una nueva red, más densa ($\theta = 0,4$), identificada como ($\sqrt{3} \times 1$), es decir distancias intercolumnares de 1,441 nm y distancias intermoleculares de 0,2882 nm. Aquí los autores argumentan que por debajo del potencial crítico, los aniones sulfato se ubican por encima de las moléculas de 4MPy haciendo de puente entre una y otra estabilizando así la red compacta ($\sqrt{3} \times 1$) [94].

Por otro lado se han realizado estudios computacionales empleando DFT como herramienta principal para hallar cuál de las posibles redes será la más estable. Jan Kucera y colaboradores han mostrado que la red más estable resulta ser la ($7 \times \sqrt{3}$) a diferencia de la típica ($5 \times \sqrt{3}$) encontrando una diferencia de -0,061 eV en la energía de adsorción de una respecto de la otra. En este trabajo los autores explican que las diferencias observadas entre sus cálculos y las observaciones experimentales de otros autores podrían residir en que no fueron tenidas en cuenta las interacciones de Van der Waals entre moléculas vecinas.

Se han reportado estudios en cuanto a la estabilidad de la 4MPy en distintos solventes y como afecta este factor en la formación de las monocapas autoensambladas. En primer lugar, si la 4MPy se encuentra impurificada con sulfuros, estos se adsorberán preferencialmente sobre la superficie. Este hecho se evidencia por la aparición de un pico a -0,9 V (vs Ag/AgCl) en la voltametría cíclica en medio básico del sustrato que indica la reducción de los sulfuros adsorbidos [95]. Además, si el tiempo de incubación de la muestra supera cierto límite de tiempo, las moléculas de 4MPy se descomponen dando lugar a la formación de sulfuros adsorbidos sobre el electrodo detectados posteriormente en la voltametría de desorción reductiva. En cuanto al solvente, también resulta ser un factor crítico en la estabilidad de las monocapas de 4MPy. Un estudio que combina STM *in situ* con XPS demuestra que si se utiliza etanol como solvente de la 4MPy, ésta se descompone inmediatamente al entrar en contacto con la superficie produciendo una capa de productos de

descomposición en la superficie del electrodo. El grupo de Salvarezza propuso que lo que ocurre es una reacción superficial de formación de sulfuros promovida por las moléculas de etanol del solvente [96]. De forma contraria, si se utiliza agua como solvente y cortos tiempos de adsorción (hasta 5 minutos), no se producen alteraciones en la identidad química de la molécula. En concordancia con otros trabajos, se encontró también que si el electrodo se expone a una solución acuosa de 4MPy por una hora o más, la superficie queda cubierta con productos de descomposición [97].

4.2. Autoensamblados de 4MPy en Au(111)

4.2.1. Preparación de autoensamblados de 4MPy

Partiendo de la base de que el potencial de oxidación-reducción de la molécula de FePc aumenta notablemente cuando se utiliza piridina como solvente (sección 4.1.4), se propuso generar un catalizador heterogéneo para la reacción de reducción de oxígeno formado por FePc coordinada axialmente por moléculas de piridina. El átomo de Fe central de la ftalocianina en esta configuración debe estar coordinado axialmente por piridina en una de sus caras y debe estar libre (o coordinado por alguna molécula labil) en la otra cara para coordinar de la manera más efectivamente posible a la molécula de oxígeno. Por otra parte, para generar un depósito controlado de moléculas, el complejo electroactivo debe ser capaz de adsorberse eficientemente a la superficie del electrodo. Una posible estrategia será entonces utilizar moléculas de 4MPy para generar un autoensamblado denso en superficie y luego, mediante un segundo paso, coordinar las moléculas de FePc por una de sus caras al autoensamblado. Así se tendría una superficie bien definida en la que las moléculas de FePc estén coordinadas axialmente en una de sus caras por moléculas de piridina, aumentando el potencial redox $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ y por ende aumentando la performance del catalizador frente a la reacción de reducción de oxígeno. Además, adsorbiendo las moléculas de FePc de esta forma, la posición axial contraria al autoensamblado quedaría libre para interactuar de manera eficiente con las moléculas de oxígeno disueltas en el solvente.

En el marco del diseño de un catalizador tipo 4MPy-FePc para la reducción de oxígeno, se estudiaron los autoensamblados directos de 4MPy en Au(111) mediante STM *in situ* electroquímico. Para ello se preparó una solución acuosa de 4MPy en agua Milli-Q (previamente desoxigenada con Ar) en una concentración de 0.27 mM (3 mg en 100 mL). Para la formación del autoensamblado, se sumergió un electrodo monocristalino de Au(111) comercial (preparado según el apartado 2.4) en la solución de 4MPy y posteriormente se realizaron lavados con agua. Los tiempos de incubación del sustrato en la solución fueron variados desde los pocos segundos hasta un máximo de 5 minutos. Se utilizaron estos

tiempos considerando la labilidad de los grupos tiolato para formar derivados sulfurados en superficie (productos de descomposición).

Inmediatamente después de la funcionalización de la superficie, el electrodo se colocó en la celda electroquímica del STM utilizando una solución acuosa de HClO₄ 0,1 M como electrolito soporte. Las puntas para EC-STM fueron preparadas según el apartado 2.2.3. Todos los potenciales informados en este capítulo están referidos al potencial de referencia Ag/AgCl ($E_{vs Pt} + 550 mV$).

4.2.2. Adsorción a tiempos largos: quimisorción irreversible

Llamaremos "tiempos largos" de adsorción cuando el tiempo de exposición del sustrato en la solución de 4MPy sea de **2,5 min**, mientras que llamaremos "tiempos cortos" de adsorción cuando el tiempo se ajuste a **30 seg**.

En este apartado se analizarán los resultados correspondientes a la adsorción de moléculas a tiempos largos, es decir 2,5 minutos de exposición. Una vez que se monta la muestra recién preparada en el equipo y cierra el circuito de la celda electroquímica del STM, se registra un potencial de circuito abierto de 390 mV. Mediante el potenciostato del STM se fuerza al sistema a permanecer a este potencial aplicando de forma constante un potencial de 390 mV. En esta condición, se obtienen las primeras imágenes de STM que muestran una superficie con algunos dominios de orden rodeados de zonas de moléculas desordenadas.

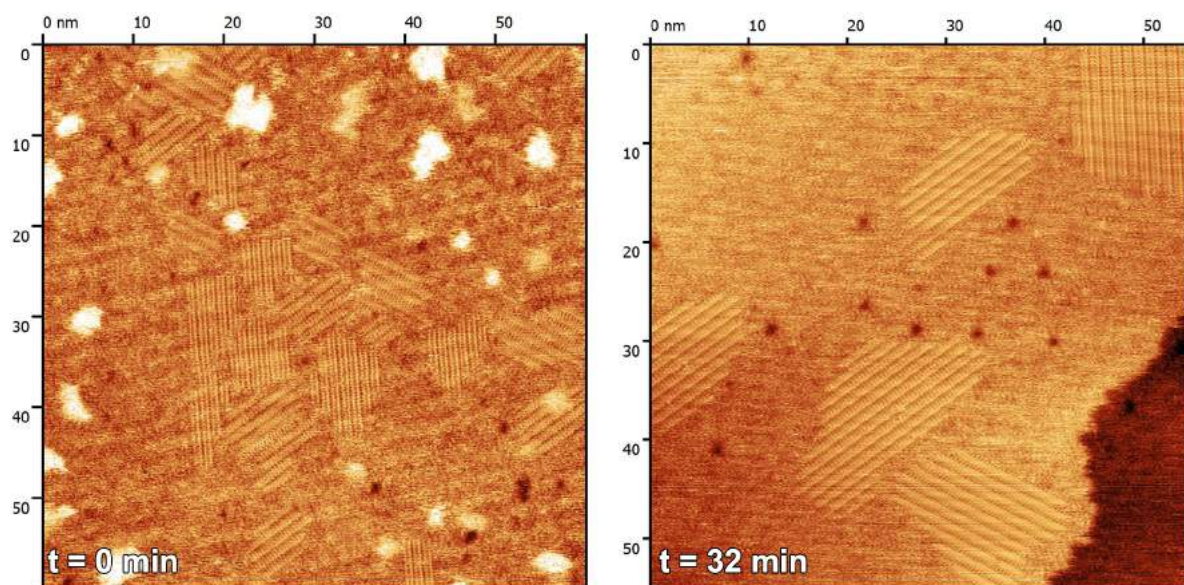


Figura 4.5: Primeras imágenes de STM de un autoensamblado de 4MPy en Au(111) para $t_{ads} = 2,5 min$. La figura de la izquierda corresponde al primer barrido mientras que la figura de la derecha a un barrido luego de 32 minutos. $E_{muestra} = 0,39 V$; $E_{punta} = 0,01 V$; $i_{túnel} = 600 pA$.

Se observan además algunas islas de oro (altura compatible con una monocapa de oro)

homogéneamente distribuidas sobre las terrazas del sustrato con un tamaño promedio de unos 5 nm y algunas depresiones correspondientes a zonas descubiertas de moléculas (las depresiones no son vacancias de oro por análisis de perfiles). Este escenario corresponde a una imagen típica de un autoensamblado de un ariltiol como fue desarrollado en la sección 3.1.1. Aquí es debido mencionar que la primer imagen registrada no corresponde a $t_{\text{SAM}} = 0$ si no a un tiempo de alrededor de $t_{\text{SAM}} = 2 \text{ min}$ que es lo que demora llevar la punta a la superficie desde el momento en que ensambla la celda. En la Figura 4.5 se muestra la primera imagen de STM así como también una imagen adquirida luego de 32 minutos de escanear. De aquí en adelante, la primera imagen de STM corresponderá a la imagen a $t = 0$.

Luego de 30 minutos de estabilizarse la monocapa, las islas de oro desaparecen por completo y los dominios de orden molecular comienzan a aumentar su tamaño. Este proceso se desarrolla hasta que luego de 1 hr el sistema se estabiliza y no presenta más cambios. Aquí la superficie muestra una gran cantidad de dominios de orden de gran tamaño así como también algunas islas de vacancias de oro. Para analizar la estabilidad de la red se comenzó a alterar el potencial del sustrato a $E_{\text{bias}} = \text{cte}$. Primero se empezó bajando el potencial desde 390 mV hasta 30 mV, zona en la cuál se comienza a registrar una corriente de formación de H_2 a partir de H^+ . Como muestra la Figura 4.6 cuando el potencial alcanza un valor mínimo de 30 mV la monocapa aparentemente se desorbe por completo ya que no se observa ningún tipo de dominio de orden. En este punto es necesario mencionar que no es posible afirmar que la monocapa se desorbe ya que no es posible contar con información espectroscópica que lo confirme. Otra posibilidad es que las moléculas sigan adsorbidas a la superficie pero se desordenen por completo y por consiguiente no puedan ser detectadas claramente con el microscopio.

A continuación se elevó el potencial de la muestra en las mismas condiciones de corriente y potencial de bias observándose nuevamente la aparición de los dominios de orden. Al continuar elevando el potencial de la muestra, las redes se mantienen intactas sin desordenarse ni cambiar su estructura (Figura 4.7). Esta superficie permanece estable en todo el rango de potenciales hasta llegar a un valor de 0,7 V en el cual el sustrato comienza a oxidarse y la imagen comienza a presentar signos de alteración en el sustrato. Este hecho experimental confirma las observaciones de otros autores que afirman que la estructura que se forma en ácido perclórico es única y estable en todo el intervalo de potenciales del electrodo [91] [92] [93].

Mediante el análisis de imágenes de STM de alta resolución (Figura 4.8) se midieron las distancias características de la red formada. La distancia intercolumnar fue de $1,44 \pm 0,01$ nm mientras que la distancia entre moléculas vecinas de $0,52 \pm 0,02$ nm. Los ángulos entre dominios de moléculas autoensamblados fueron estimados en 30° . Estas distancias

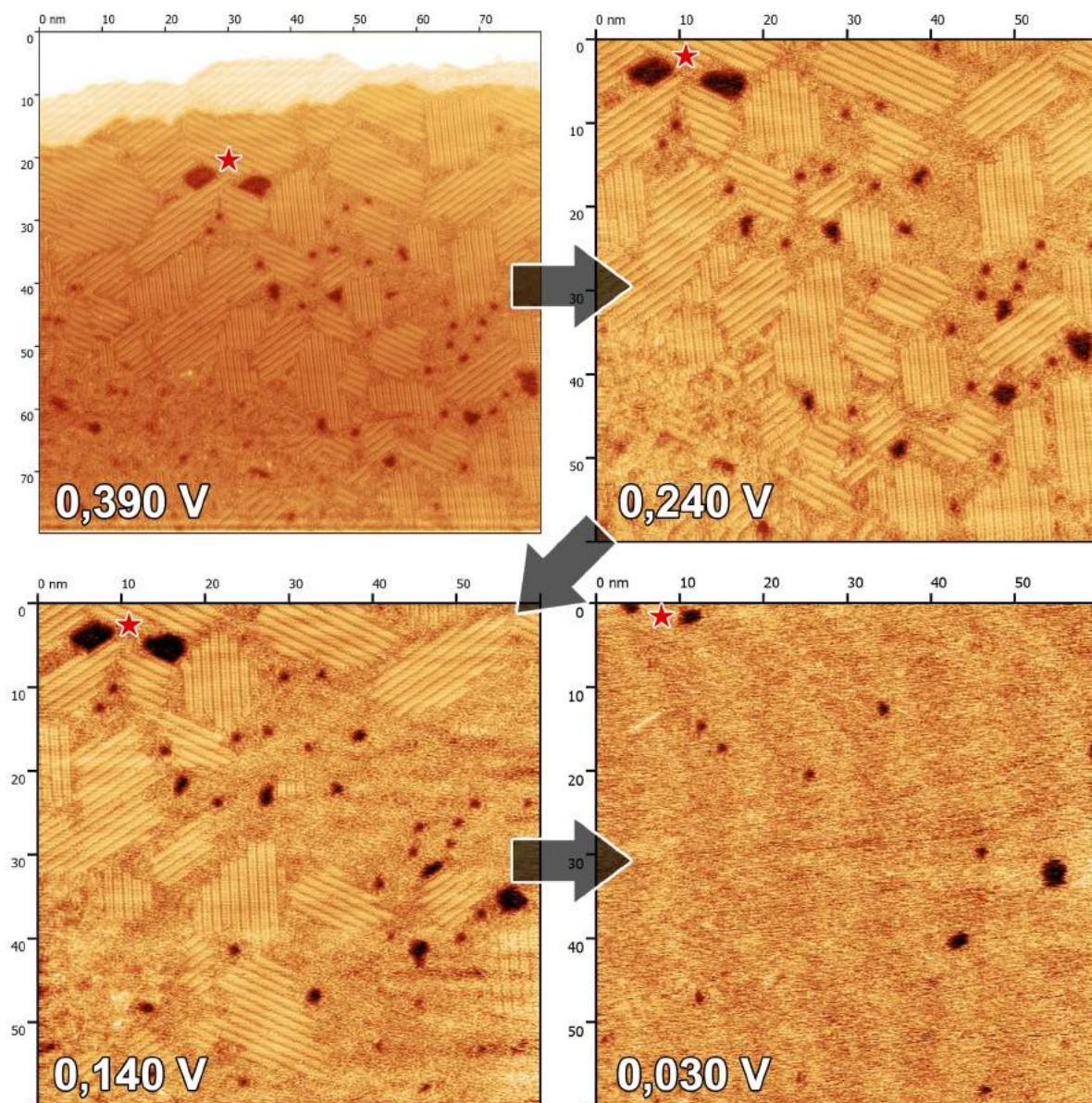


Figura 4.6: Imágenes de STM de 4MPy en Au(111), $t_{ads} = 2,5 \text{ min}$. El potencial de la muestra fue variado desde 0,390 V hasta 0,03 V en forma consecutiva en el mismo área de la muestra.

$$E_{\text{bias}} = 400 \text{ mV}; i_{\text{túnel}} = 600 \text{ pA}.$$

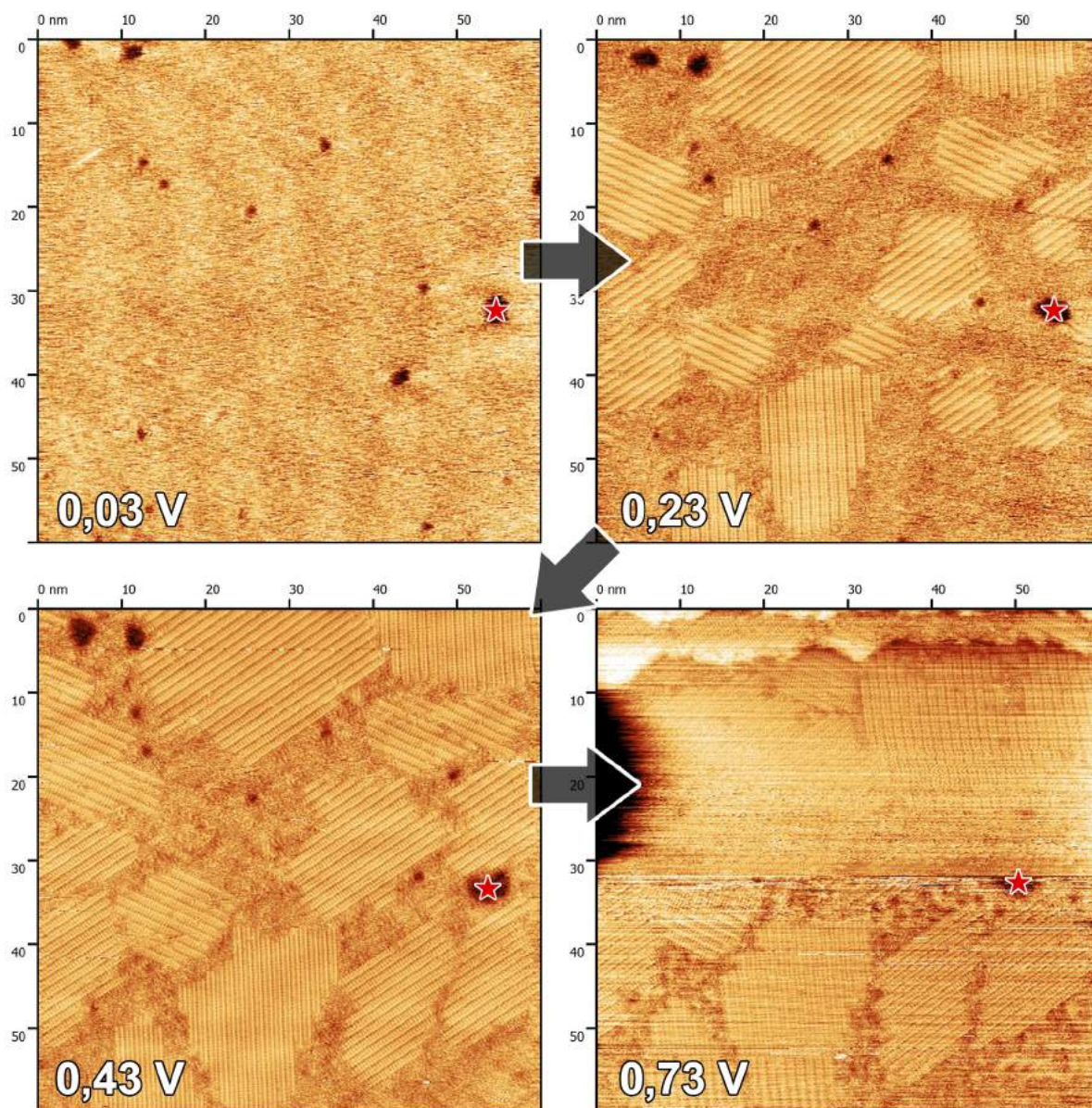


Figura 4.7: Imágenes de STM de 4MPy en Au(111), $t_{ads} = 2,5 \text{ min}$. El potencial de la muestra fue variado desde 0,030 V hasta 0,730 V en forma consecutiva en el mismo área de la muestra.

$$E_{\text{bias}} = 400 \text{ mV}; i_{\text{túnel}} = 600 \text{ pA}.$$

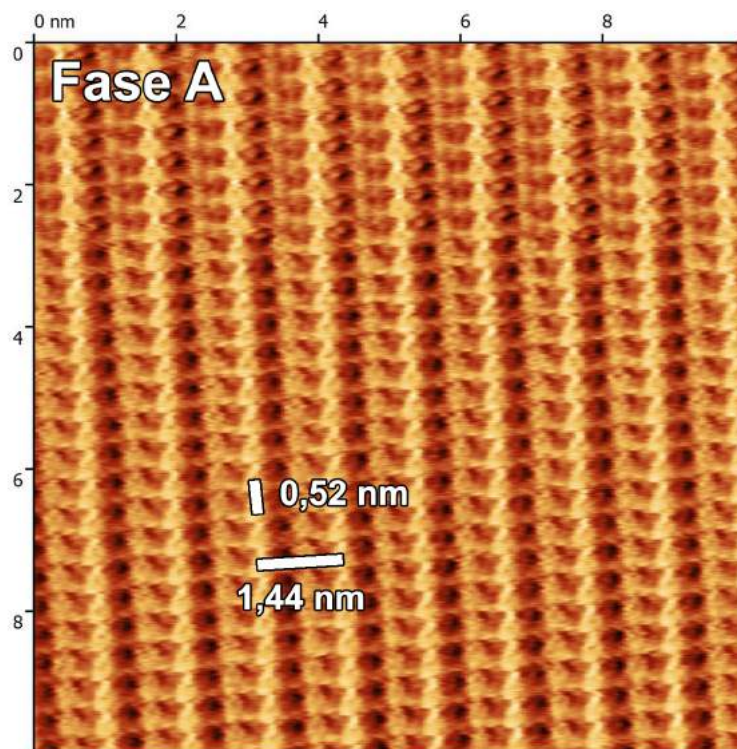


Figura 4.8: Imagen de STM de alta resolución de 4MPy en Au(111), $t_{ads} = 2,5 \text{ min.}$
 $E_{muestra} = 0,39 \text{ V}$; $E_{punta} = 0,01 \text{ V}$; $i_{túnel} = 600 \text{ pA.}$

y ángulos se correlacionan bien con la ya establecida red ($5 \times \sqrt{3}$ R-30°) reportada en literatura. De aquí en más, esta red se llamará **fase A**.

4.2.3. Caracterización por XPS y voltametría de desorción reductiva.

Tanto la muestra preparada a largos tiempos de inmersión (2,5 min) como la muestra preparada a cortos tiempos de inmersión (30 seg) fueron analizadas mediante XPS y voltametría de desorción reductiva. Para la medición de XPS, las muestras fueron preparadas sobre un sustrato de oro evaporado en vidrio y flameado posterior con llama de H₂. Las muestras recién preparadas se llevaron a la cámara de ultra alto vacío para realizar la espectroscopía fotoelectrónica (Figura 4.9). La zona del espectro de azufre muestra, en los dos casos, el doblete típico a 162 eV correspondiente a la unión tiolato. Como no se observa ningún hombro evidente en el espectro, se puede decir que de existir alguna presencia de sulfuros adsorbidos, la espectroscopía no es capaz de detectarlos. Estos demuestran que ambas muestras consisten en la **quimisorción completa** de las moléculas de 4MPy en el sustrato. La zona del oxígeno no muestra ningún tipo de señal lo que indica que no existen contaminaciones ni moléculas de solvente adsorbidas sobre la monocapa. El espectro de C 1s muestra una señal ancha centrada en 284,9 eV correspondiente a

las distintas contribuciones de los átomos de carbono que forman parte de la estructura de la molécula. Haciendo foco en la zona del nitrógeno, se aprecian tres contribuciones al espectro. La señal de energía de unión más baja centrada en $398,5 \text{ eV}$ se debe a los átomos de N desprotonados en la molécula de piridina, mientras que las contribuciones a $400,2$ y $401,8 \text{ eV}$ se deben a átomos de N en diferentes grados de aceptación de H y protonación de las moléculas de piridina. Las diferentes intensidades de cada contribución difieren en ambos casos debido a los diferentes grados de protonación (el pH de la solución de lavados no fue controlado).

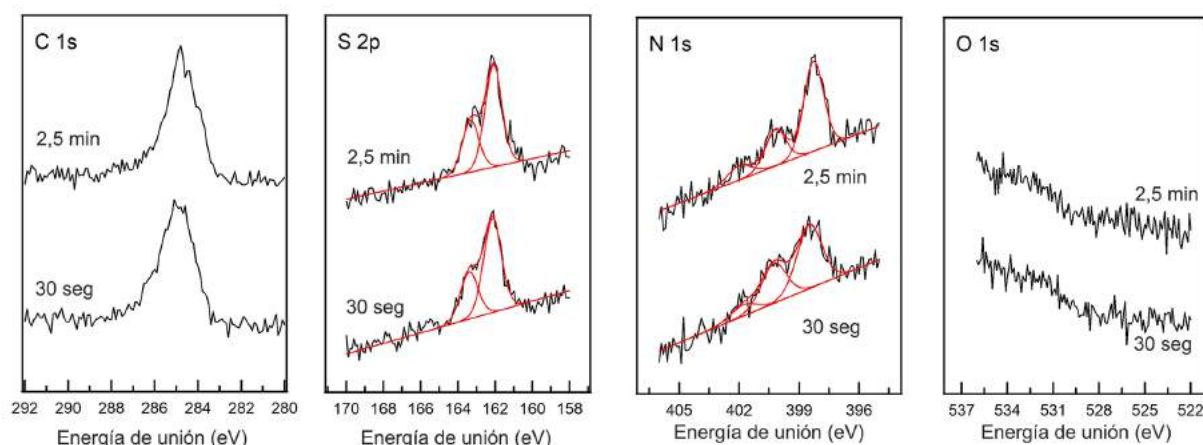


Figura 4.9: Espectros XPS de C $1s$, S $2p$, N $1s$ y O $1s$ después de exponer la superficie de Au(111) a una solución acuosa de 4MPy durante 30 seg y 2,5 min.

Las relaciones $C : N : S$ calculadas con XPS son $5,2 : 1 : 0,96$ y $5,1 : 1 : 1$ para las muestras de tiempos cortos de adsorción y tiempos largos de adsorción respectivamente. La relación estequiométrica medida de $5 : 1 : 1$ correlaciona bien con la estequiometría de la molécula implicando que las mismas conservan su identidad molecular tras la adsorción. La relación de las señales S/Au es similar en ambas muestras con un cubrimiento superficial estimado de $\theta = 0,15$.

Ambas muestras fueron analizadas también mediante voltametría cíclica. Esta vez las muestras fueron preparadas en un sustrato de Au(111) comercial de igual forma que para las medidas de STM. Se realizó un barrido catódico a 20 mV s^{-1} en una solución acuosa de KOH $0,1 \text{ M}$ (Figura 4.10). Los picos de reducción a $-0,47 \text{ V}$ corresponden a la desorción completa de los tioles. La ausencia de corrientes de reducción a $-0,9 \text{ V}$ indica que no existen cantidades apreciables de sulfuros adsorbidos en la superficie, tal como fue confirmado por las medidas espectroscópicas. Mediante el cálculo del área de los picos de reducción se calcularon los valores de cubrimiento superficial para ambas muestras. Las cargas de reducción para ambas muestras fueron estimadas en $35 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$ correspondientes a un cubrimiento de $\theta = 0,15$.

Tanto las medidas de XPS como las medidas electroquímicas confirman que los tioles se quimisorben en la superficie dando un cubrimiento de aproximadamente $\theta = 0,2$ correlacionándose bien con una estructura de tipo $(5 \times \sqrt{3})$.

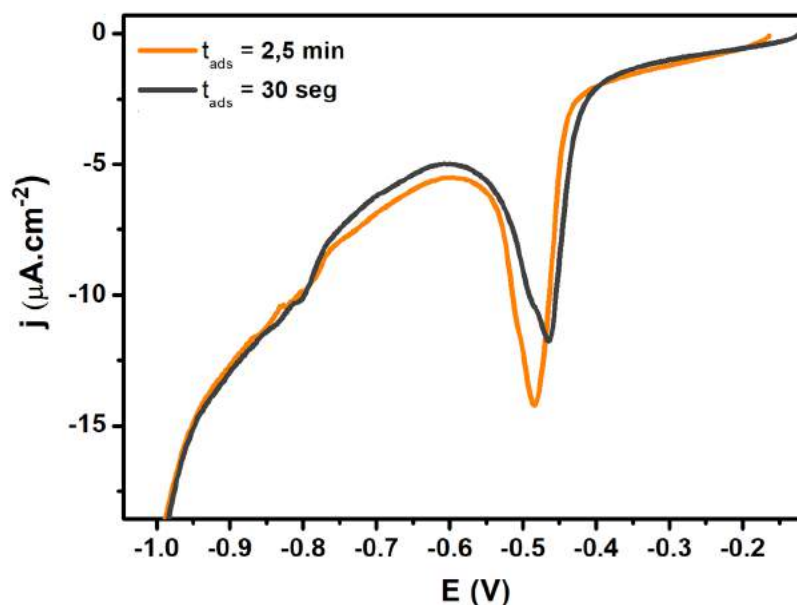


Figura 4.10: Desorción reductiva de 4MPy/Au(111). 30 seg de adsorción (línea gris) y 2,5 min de adsorción (línea naranja). KOH 0,1 M; 20 mVs^{-1} .

4.2.4. Adsorción a tiempos cortos: quimisorción reversible

Seguido al estudio de monocapas autoensambladas de 4MPy preparadas utilizando tiempos largos de adsorción, se prepararon muestras de SAMs de 4MPy esta vez utilizando tiempos cortos de adsorción (30 seg). Interesantemente, se obtuvieron resultados totalmente diferentes al equivalente de tiempos largos de adsorción. Este estudio detallado de STM *in situ* representa uno de los primeros en los cuales se utiliza la variante tiempo como un factor determinante en la estructura del autoensamblado de la 4MPy. De igual forma que en caso anterior primero se analizan las imágenes de STM inmediatamente luego de ensamblar la celda electroquímica (Figura 4.11). El potencial aplicado se fija igual al potencial de circuito abierto de la muestra de $E_{OCP} = 0,330 \text{ V}$. La imagen de STM a $t = 0$ presenta una gran cantidad de islas de oro homogéneamente distribuidas sobre la superficie. El tamaño promedio de las islas es de aproximadamente 10 nm, levemente mayor que en el caso de la muestra adsorbida a tiempos largos. Esta estructura permanece estable con el paso del tiempo. Mediante una inspección más detallada, se ve que existen tioles adsorbidos sobre la superficie de manera desordenada.

Si ahora el potencial del electrodo se lleva a 0,03 V (zona de reducción de protones) la superficie se re-estructura obteniéndose como resultado terrazas planas de oro (Figura

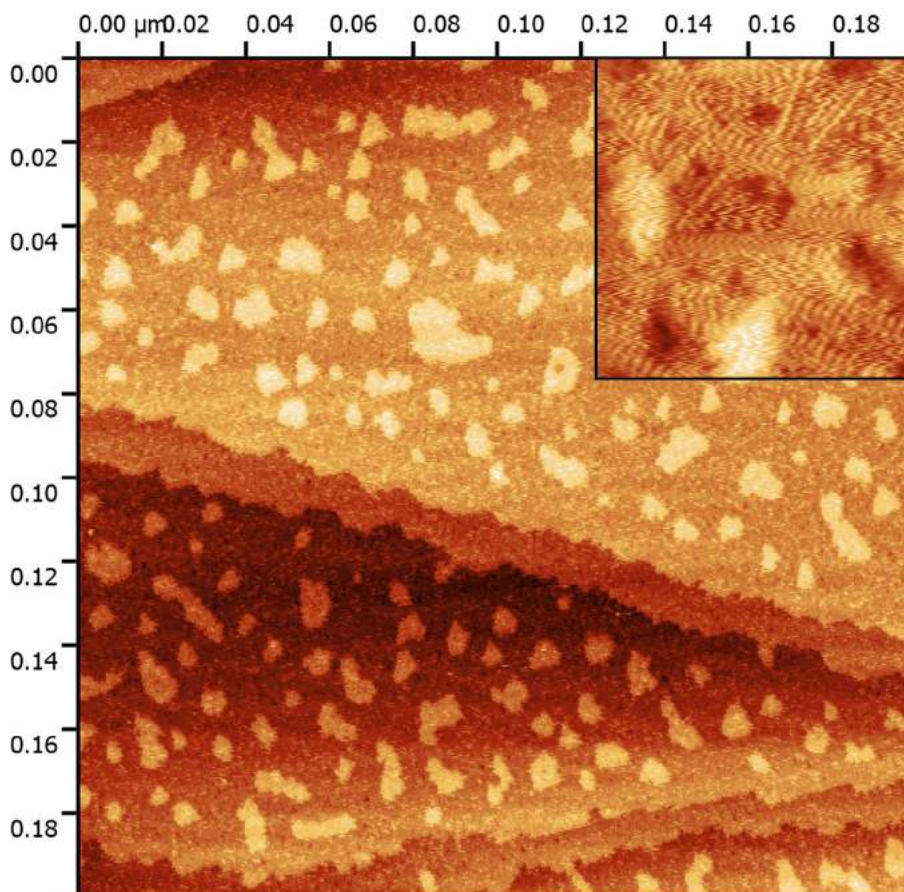


Figura 4.11: Primera imagen de STM de un autoensamblado de 4MPy en Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. La imagen insertada corresponde a un área donde no hay islas de oro y sus dimensiones son de 10×10 nm.

$$E_{muestra} = 0,330 \text{ V} ; E_{punta} = -0,07 \text{ V} ; i_{túnel} = 600 \text{ pA}.$$

4.12). Las islas de oro desaparecen por completo indicando que existe movilidad de los átomos de oro. Teniendo en cuenta que a este potencial la superficie de oro estable posee una estructura $(22 \times \sqrt{3})$, resulta extraño no observar las típicas líneas de reconstrucción superficiales. Esto puede indicar que la superficie se encuentra cubierta por tioles de manera desordenada ya que no es posible observar ningún tipo de dominio de orden. Si se observa la imagen con detalle puede observarse un cubrimiento homogéneo de moléculas desordenadas sobre toda la superficie. Hasta aquí el resultado es similar al encontrado para la muestra incubada por 2,5 min a diferencia de que en ningún momento fueron observados los dominios de orden ni fue determinada una estructura superficial dada.

Si ahora el potencial comienza a elevarse lentamente, sobre la superficie se observa como el grado de orden de las moléculas adsorbidas crece. La Figura 4.13 muestra como, en tiempo real, van emergiendo los patrones de moléculas ordenadas sobre la superficie cuando el potencial se fija en 0,23 V.

Cuando se eleva el potencial aun más hasta llegar a 0,33 V, es decir al potencial inicial luego de haber realizado la excursión catódica, el grado de orden aumenta y a medida que

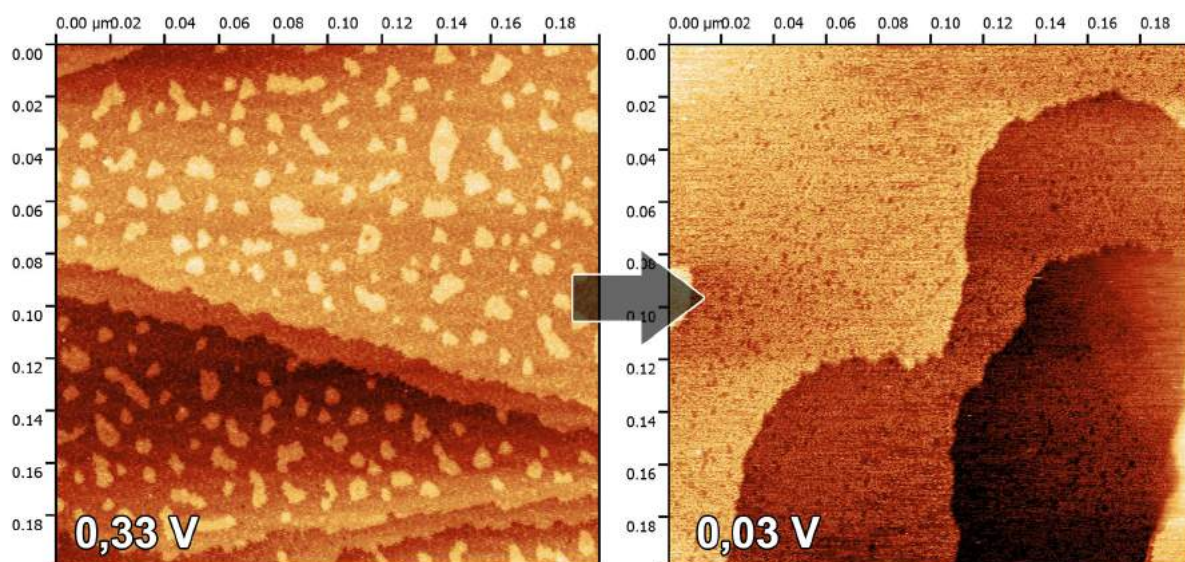


Figura 4.12: Imágenes consecutivas de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Imagen a potencial de circuito abierto $E_{muestra} = 0,33$ V (izquierda) e imagen a $E_{muestra} = 0,03$ V. $E_{bias} = 0,4$ V; $i_{túnel} = 600$ pA.

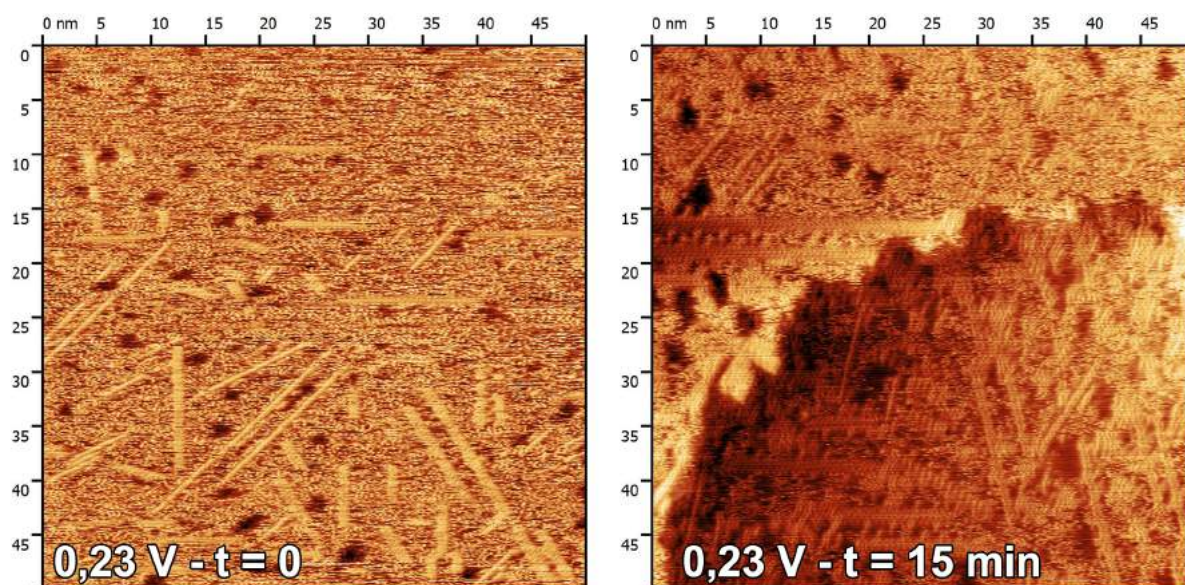


Figura 4.13: Imágenes consecutivas de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Luego de llevar la muestra desde 0,33 V hasta 0,03 V, se incrementa el potencial hasta llegar a 0,23 V. Las imágenes corresponden a esta situación. La imagen de la izquierda corresponde al primer barrido tomado a 0,23 V mientras que la imagen de la izquierda a un barrido en iguales condiciones luego de 15 min. $E_{bias} = 0,4$ V; $i_{túnel} = 600$ pA.

transcurre el tiempo la monocapa autoensamblada se estabiliza y no cambia su estructura (Figura 4.14). Si se compara esta estructura con la equivalente obtenida a tiempos largos, se ve que difiere notablemente. Contrariamente a formarse dominios de moléculas en columnas, en este caso, se observa un cubrimiento homogéneo de moléculas formando

figuras hexagonales. La diferencia de altura entre las zonas claras y las zonas oscuras es de 0,18 nm, un valor menor a una típica monocapa de oro (0,24 nm). Esto indica que las zonas oscuras no son islas de vacancias del sustrato sino áreas no cubiertas por moléculas.

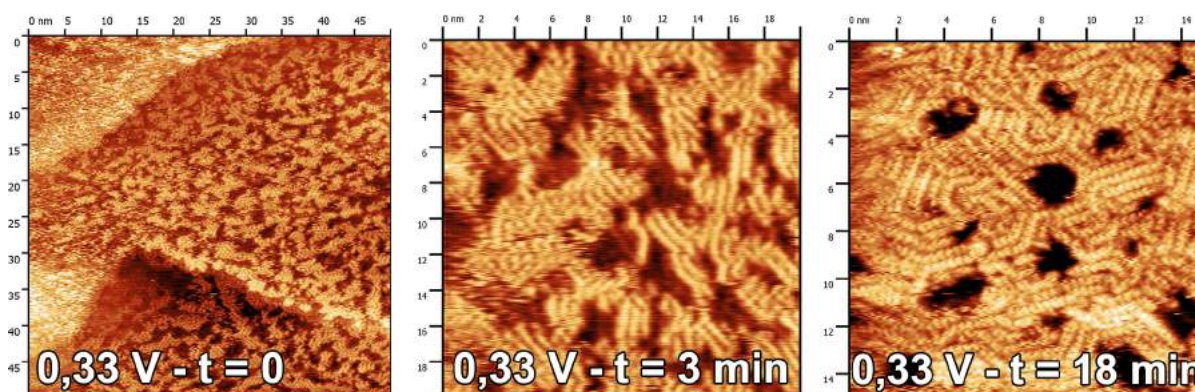


Figura 4.14: Imágenes consecutivas de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Luego de llevar la muestra desde 0,33 V hasta 0,03 V, se incrementa el potencial hasta llegar nuevamente a 0,33 V. Las imágenes corresponden a distintos tiempos comenzando desde el primer barrido a 0,33 V. $E_{bias} = 0,4$ V; $i_{túnel} = 600$ pA.

Mediante el análisis estadístico de las imágenes de STM de alta resolución es posible medir las distancias características de esta red (Figura 4.15). Se encontró para la distancia intercolumnar un valor de $0,53 \pm 0,03$ nm y para la distancia entre moléculas $0,32 \pm 0,01$ nm. Interesantemente, esta red resulta ser distinta a la fase A con distancias características mucho menores y un cubrimiento calculado según una estructura ($\sqrt{3} \times 1$) de $\theta = 0,4$, es decir, una fase más densa. Es por ello que a esta red la denominaremos **fase B**.

Una red similar fue reportada por D. Kolb y solo observada utilizando H_2SO_4 como solvente. Los autores argumentan que los aniones sulfato son los responsables de estabilizar la red compacta ($\sqrt{3} \times 1$). En el caso de la fase B obtenida en este caso en $HClO_4$ no puede estar estabilizada por aniones sulfato ya que no existe presencia de sulfatos en la solución. Este trabajo entonces representa el primer reporte de la estabilización de una fase densa de 4MPy en $HClO_4$. Analizando con detalle la imagen de alta resolución de la fase B puede observarse directamente que las moléculas de 4MPy se encuentran empaquetadas unas con otras de manera vertical estabilizadas por interacciones de tipo $\pi - \pi$ (distancia característica $\pi - \pi$ de 0,3 nm).

En el caso de la fase A, se probó que la estructura formada permanecía estable entre 0,03 V y 0,730 V. De manera similar se intentó analizar el comportamiento de la fase B a potenciales más altos que 0,33 V. Para ello, partiendo del escenario de la Figura 4.15 se fue elevando lentamente el potencial de la muestra y al mismo tiempo observando los cambios en la superficie mediante STM. La Figura 4.16 (cuadro izquierda y centro) muestra estos cambios. La primera observación es que cuando el potencial alcanza un

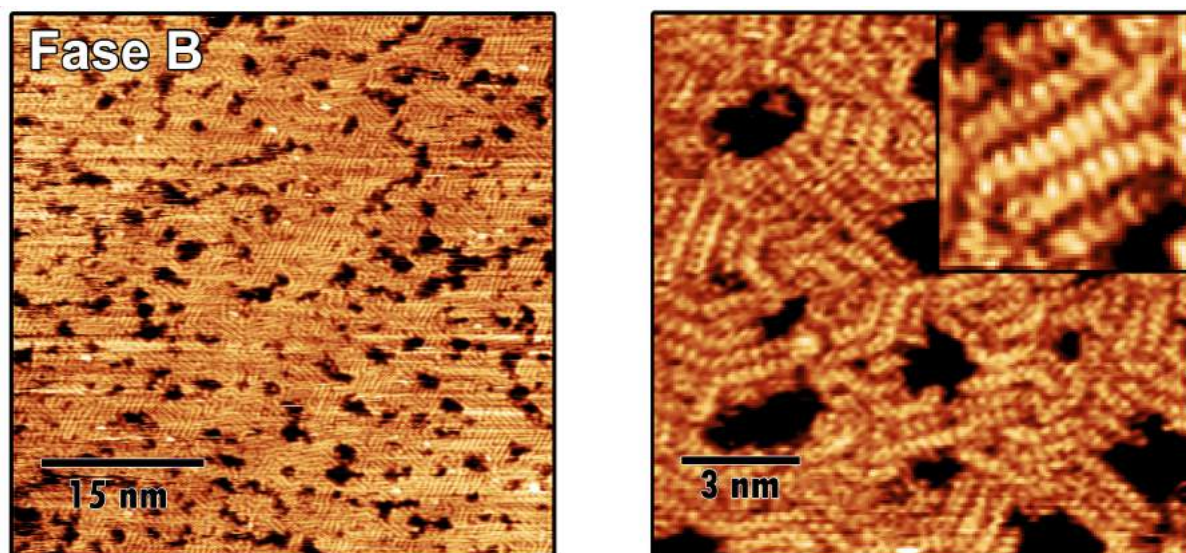


Figura 4.15: Imágenes de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Estabilización de la fase B (fase densa) a $E_{muestra} = 0,33$ V. La figura insertada posee un área de $3,75 \times 3,75$ nm². $E_{bias} = 0,4$ V; $i_{túnel} = 600$ pA.

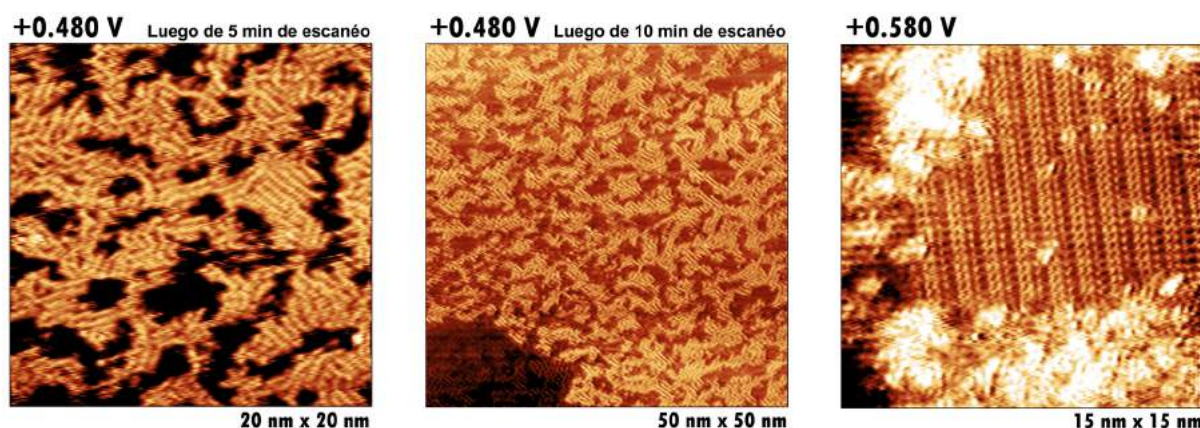


Figura 4.16: Imágenes de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Luego de la excursión catódica, si el potencial se eleva a $E_{muestra} = 0,48$ V la red se desordena. El cuadro de la izquierda y el del centro muestra como la red se desordena cada vez más a medida que transcurre el tiempo cuando $E_{muestra} = 0,48$ V. El cuadro de la derecha muestra la red que se forma cuando el potencial se eleva aun más hasta $E_{muestra} = 0,58$ V.

$$E_{bias} = 0,4$$
 V; $i_{túnel} = 600$ pA.

valor de 0,48 V se empieza a perder el orden nuevamente y las imágenes resultan muy similares al caso de la Figura 4.13. Esto indicaría que la fase B solo es estable a 0,33 V. Con esto, demostramos que la fase B a diferencia de la fase A no es estable en todo el intervalo de potenciales. Según estudios electroquímicos de superficies de Au(111) en HClO₄, el potencial de carga cero del electrodo se encuentra en 0,36 V a su vez que la transición desde Au(111)-(22 × √3) a Au(111)-(1 × 1) comienza a un potencial de 0,49

V [98]. Ambos potenciales coinciden con el potencial al cuál la monocapa comienza a desestabilizarse. A diferencia con la fase A, estable en todo el intervalo de potenciales, esta red parece ser más sensible a los cambios de carga neta y estructura del sustrato.

Si se aumenta el potencial aun más hasta llegar a 0,58 V el orden se pierde por completo y comienzan a surgir nuevos dominios de orden con una estructura diferente (Figura 4.17 - cuadro izquierdo). En estas condiciones, la reconstrucción superficial ya deja de ser estable mientras que el sustrato posee una carga neta positiva [98]. Estos nuevos dominios de orden poseen columnas de moléculas de gran magnitud y se encuentran rodeados por zonas de desorden de manera muy similar a la fase A. Analizando las imágenes de alta resolución de la Figura 4.17 se midieron distancias intercolumnares de $1,32 \pm 0,02$ nm y distancias entre moléculas de $0,33 \pm 0,02$ nm. Estas nuevas distancias características de red no corresponden ni a la fase A, ni a la fase B, por lo tanto corresponden a una nueva fase que la llamaremos de aquí en más **fase C**.

La fase C resulta ser un híbrido entre la fase A y la fase B ya que posee una estructura macroscópica similar a la fase A y distancias intermoleculares de tipo $\pi - \pi$ como en la fase B. Contrariamente a los reportes previos de literatura, en este trabajo se lograron determinar tres fases distintas para el autoensamblado de 4MPy en Au(111) utilizado HClO_4 como electrolito soporte.

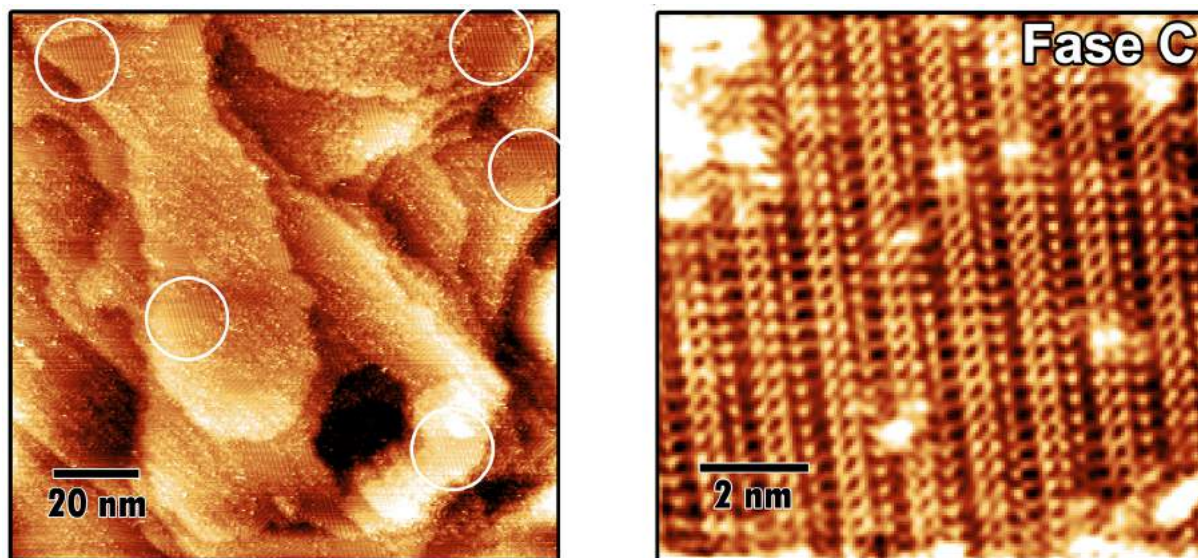


Figura 4.17: Imágenes de STM de 4MPy/Au(111). $t_{ads} = 30$ seg. Estabilización de la fase C a $E_{muestra} = 0,58$ V. Los círculos blancos indican los dominios de orden.

$$E_{bias} = 0,4 \text{ V}; i_{túnel} = 600 \text{ pA}.$$

4.2.5. Modelado molecular y discusión

Habiendo presentado las tres fases A, B y C así como también los intervalos de estabilidad de cada una, en esta sección se propone entender el origen de las observaciones experimentales mediante cálculos computacionales con DFT. Antes de presentar los resultados de los cálculos se realizará un breve resumen sobre las condiciones a las cuáles fueron observadas las distintas redes. En primer lugar la **fase A**, ampliamente descrita en literatura, se observa únicamente cuando los tiempos de inmersión del sustrato son largos (mayores a 2 minutos). Esta fase corresponde a un autoensamblado con distancias características de $(5 \times \sqrt{3} \text{ R}-30^\circ)$ y permanece estable en todo el rango de potenciales del electrodo, incluso si se realiza una excursión catódica llegando hasta la zona de evolución de hidrógeno. Las fases **B** y **C** en cambio, sólo se observan si los tiempos de inmersión son cortos (30 segundos) y bajo estrictas condiciones de potencial. Si o si, para obtener la fase B es necesario realizar una excursión catódica hasta 0,03 V para de esta forma reorganizar la superficie y luego posicionar el potencial en la ventana de estabilidad de la fase B de entre 0,33 y 0,48 V. Es por ello que, como se requiere un control específico del potencial para obtener la fase B, no es posible caracterizarla electroquímica y espectroscópicamente. La fase C también requiere de condiciones especiales. Esta fase solo se obtiene partiendo de la fase B y elevando el potencial de la muestra hasta 0,58 V. La fase C resulta ser menos densa que la fase B de acuerdo con las distancias intercolumnares medidas, lo que indicaría que cuando se produce la transición entre la fase B y la C, gran parte de las moléculas que estaban adsorbidas deben ser necesariamente expulsadas o reorganizadas en la superficie. Esto podría explicar por qué en las imágenes de la fase C se observan grandes áreas de moléculas adsorbidas inespecíficamente y de manera desordenada.

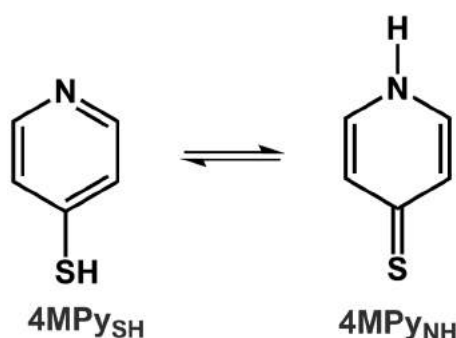


Figura 4.18: Tautomerización de la 4MPy para dar la 1H-piridin-4-tiona correspondiente.

Se realizaron cálculos DFT de autoensamblados moleculares de distinta naturaleza con el fin de proponer un modelo para la estructura de la fase B. Estos cálculos fueron llevados a cabo por la Dra. Pilar Carro de la Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna, Tenerife, España.

A diferencia de reportes previos de literatura, en estos cálculos se tuvieron en cuenta las interacciones intermoleculares de VdW (sección 4.8). Primero se modeló la típica fase A como una red $(5 \times \sqrt{3})$ quimisorbida con un cubrimiento de $\theta = 0,2$ (en una celda entran 10 átomos de oro y 2 de 4MPy). La estructura calculada se encuentra en la Figura 4.19-a y se indica como 4MPy*; $\theta = 0,2$. Luego se modeló una red quimisorbida con la misma celda $(5 \times \sqrt{3})$ pero más densa, con un $\theta = 0,4$ (en una celda entran 10 átomos de oro y 4 de 4MPy). La estructura calculada se encuentra en la Figura 4.19-b y se indica como 4MPy*; $\theta = 0,4$. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la 4MPy puede participar en un equilibrio de tautomerización [99], se realizaron cálculos utilizando una estructura de tiona como la de la Figura 4.18-*derecha*. Esta tiona se calculó sobre una red densa tipo $(5 \times \sqrt{3})$ con un cubrimiento de $\theta = 0,4$. La estructura calculada se encuentra en la Figura 4.19-c y se indica como 4MPy_{NH}; $\theta = 0,4$. Por ultimo se consideró la adsorción de la molécula 4MPy libre también en una red densa tipo $(5 \times \sqrt{3})$ con un cubrimiento de $\theta = 0,4$. La estructura calculada se encuentra en la Figura 4.19-d y se indica como 4MPy_{SH}; $\theta = 0,4$.

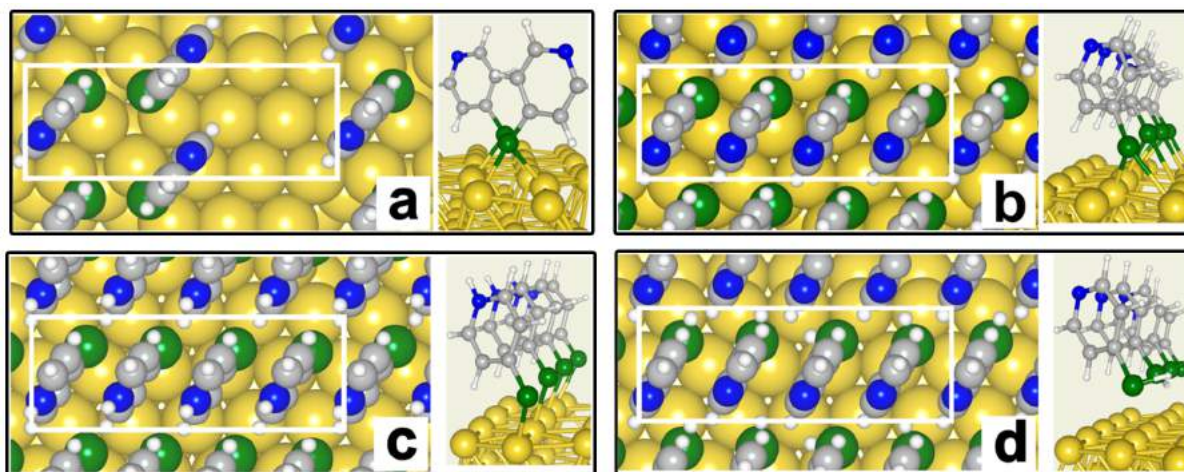


Figura 4.19: Modelos de optimizados en superficie para 4-mercaptopiridina en Au (111). Redes vistas de arriba (izquierda) y de costado (derecha). (a) $(5 \times \sqrt{3})$ 4MPy*; $\theta = 0,2$. (b) $(5 \times \sqrt{3})$ 4MPy*; $\theta = 0,4$. (c) $(5 \times \sqrt{3})$ 4MPy_{NH}; $\theta = 0,4$. (d) $(5 \times \sqrt{3})$ 4MPy_{SH}; $\theta = 0,4$. Los distintos átomos son representados con distintos colores. Au: amarillo, S: verde, C: gris, N: azul y H: blanco. La celda unidad de cada estructura se marca en blanco.

La tabla 4.1 resume los resultados de la optimización de las superficies por DFT. En la tabla se encuentran los valores de la energía de unión por molécula (E_b), la energía libre de gibbs de la adsorción de cada una de las redes superficiales (γ), la distancia entre el átomo de azufre y el átomo de oro en cada configuración ($z_{(S-Au)}$), el ángulo entre la línea que une los átomos de azufre y nitrógeno de cada molécula con la normal a la superficie ($\alpha_{(N-S \perp \text{sup})}$) y las cargas aparentes de los átomos de Au y S en cada estructura calculadas mediante análisis de Bader.

Red superficial	$(5 \times \sqrt{3})$	$(5 \times \sqrt{3})$	$(5 \times \sqrt{3})$	$(5 \times \sqrt{3})$
Adsorbato	4MPy*	4MPy*	4MPy _{NH}	4MPy _{SH}
Cubrimiento (θ)	0,2	0,4	0,4	0,4
E_b/eV	-2,10	-2,04	-0,85	-0,90
$\gamma/meV \text{ \AA}^{-2}$	-56,20	-108,92	-45,60	-48,2
$z_{(S-Au)}/\text{\AA}$	1,93	1,93	2,34	2,82
$\alpha_{(N-S \perp \text{sup})}/^\circ$	39,5	40,6	43,1	37,0
Carga Bader S / e	-0,09	-0,11	+1,20	+1,33
Carga Bader Au / e	+0,01	+0,05	-0,01	-0,04

 Tabla 4.1: Parámetros energéticos y estructurales para los modelos 4MPy*, 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH}.

Poniendo el foco en las energías de unión por molécula, claramente las fases quimisorbidas 4MPy* presentan valores mucho más altos que los casos 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH}. Por otro lado, las energías libres de formación de las monocapas son similares excepto para el caso de la fase densa quimisorbida. En cuanto a las distancias entre la superficie y las moléculas vemos que la red 4MPy_{SH} presenta la mayor distancia ($\sim 3 \text{ \AA}$), con lo cuál, podría tratarse de una fase fisorbida.

La estructura de la fase B observada con STM resulta muy similar a la observada por Cunha y Tao [100] correspondiente a bupiridinas no tioladas en Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$. Aquí los autores proponen una fase fisorbida de moléculas sobre la superficie reconstruida con distancias intermoleculares de 0,33 nm ($\pi - \pi$) de manera similar a las medidas para la fase B. A su vez observan arreglos tipo hexagonales con zonas del sustrato sin cubrir que resultan también muy similares a los obtenidos en la fase B.

Las cargas de los átomos de azufre en los casos 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH} son de +1,22 y +1,33 e respectivamente. Estos valores resultan ser muy altos en comparación con las redes equivalentes quimisorbidas (-0,09 y -0,11 e). Esta gran diferencia de cargas podrían ser la clave para identificar la estructura y naturaleza química de la fase B.

La fase B solo fue observada para potenciales menores al potencial de carga cero de la superficie, es decir, que se estabiliza solo si el sustrato está cargado negativamente. Teniendo en cuenta que las redes 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH} se verían notablemente estabilizadas a potenciales por debajo del potencial de carga cero, estas dos redes serán entonces las candidatas principales para asignarlas a la fase B. La estabilidad de estas especies a ($E < E_{\text{carga cero}}$) surge de dos contribuciones: (1) las interacciones $\pi - \pi$ que resultan en el desarrollo de cadenas moleculares muy empaquetadas así como regiones de sustrato descubiertas (Figura 4.19-c y d), y (2) las interacciones electrostáticas entre la carga positiva del átomo de S y los átomos del sustrato de Au negativos que se revelan en el análisis de Bader.

Si bien la red 4MPy* con $\theta = 0,4$ posee valores de γ y E_b mayores, con lo cuál sería la más estable, el hecho de que se observe una gran movilidad de las moléculas para formar el autoensamblado en la región de potenciales de entre 0,23 y 0,33 V indica que la energía de unión entre las moléculas y el sustrato no debe ser tan alta, de lo contrario, no podrían moverse tan libremente (como es el caso observado de la fase A). Este hecho confirma aun más la hipótesis de que la fase B corresponde a las redes 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH}.

Tanto la electroquímica como la espectroscopía indican que las muestras recién preparadas (tiempos largos y tiempos cortos) están compuestas en su totalidad por moléculas de 4MPy quimisorbidas al sustrato. Teniendo en cuenta que la fase B solo puede obtenerse luego de realizar la excursión catódica, proponemos que esta red podría componerse por moléculas de 4MPy **fisisorbidas** en la superficie (4MPy_{NH} y 4MPy_{SH}). Es decir, inicialmente cuando se prepara la muestra, las moléculas se encuentran quimisorbidas y desordenadas (EQ, XPS, STM). Luego, al bajar el potencial a 0,03 V se produce una desorción parcial de las moléculas y estas quedan fisisorbidas producto de la reducción inducida por el potencióstato. Luego, en este estado inestable, al elevar el potencial, las moléculas se reordenan bajando su energía libre formando una red densa fisisorbida que resulta estable solo si el potencial se encuentra por debajo de $E_{\text{carga cero}}$. Si ahora el potencial se eleva superando el umbral del potencial de carga cero del electrodo, las moléculas de 4MPy_{NH} y 4MPy_{SH} se quimisorben nuevamente, expulsando moléculas, relajando parcialmente la estructura, y formando finalmente la fase C. Sugerimos además que la fase C, que es inconmensurable con la superficie Au(111), es un puente entre las fases A y B, ya que es posible pasar de la fase C a la fase A mediante el simple reordenamiento de las moléculas de 4MPy. Es necesario tener en cuenta, sin embargo, que junto con este complejo proceso de reorganización de moléculas también es posible que las moléculas quimisorbidas y fisisorbidas coexistan unas con otras en la superficie del sustrato.

La pregunta final es por qué las muestras de Au inmersas durante 30 segundos y 2,5 minutos, a pesar de mostrar la misma química y cubrimiento, difieren en su comportamiento cuando se realiza la excursión catódica, en el primer caso conduciendo a la fase B débilmente adsorbida y en el segundo caso a la fase quimisorbida A. Para abordar el tema, se consideran las imágenes EC-STM de los sustratos recién preparados. Después de unos segundos de reacción, la interacción entre el sustrato y la 4MPy produce una superficie típica cubierta con una distribución homogénea de islas de oro y sin dominios locales de orden (Figura 4.11). Si el proceso de reorganización del autoensamblaje no es forzado a detenerse en este punto (tiempos largos de inmersión), la interacción entre las moléculas continúa, las islas de oro comienzan a desaparecer y, después de unos minutos, se forman algunos dominios de la estructura estable ($5 \times \sqrt{3}$) (Figura 4.5-izquierda). Entonces, proponemos que si el tiempo de inmersión es muy corto, el sistema no puede

optimizar las interacciones Van del Waals entre moléculas. Esto hace que puedan desorberse fácilmente durante la excursión catódica en comparación con las moléculas de la muestra sumergida de 2,5 min. Esta idea se ve reforzada por el hecho de que se observó experimentalmente que el proceso de quimisorción de alcanotioles es muy rápido mientras que el de optimización de interacciones intermoleculares es más lento.

4.3. Autoensamblados directos de FePc en Au(111). Red y catálisis de ORR

Habiendo estudiado la adsorción directa de moléculas de 4MPy sobre sustratos de Au(111), el paso siguiente será adsorber moléculas de FePc también de manera directa sobre un electrodo de Au(111). Se estudiará mediante microscopía túnel las redes superficiales formadas así como también su performance electroquímica frente a la reducción de oxígeno. Estos resultados serán contrastados en las secciones siguientes con la catálisis de las superficies electroactivas de FePc-4MPy autoensambladas. Los experimentos descritos a continuación fueron llevados a cabo en el laboratorio de física de estado sólido del Max Planck Institute en Alemania bajo la dirección de Doris Grumelli y Klaus Kern.

Caracterización por STM *in situ*

La adsorción de las moléculas de FePc se realizó desde solución por inmersión directa de un electrodo comercial de Au(111) en una solución saturada de Fe(II)Pc en benceno durante 5 minutos y posterior lavado con benceno y agua. Se utilizó este solvente ya que la débil interacción entre el orbital z^2 del Fe²⁺ y las moléculas de benceno maximizan las interacciones con la superficie. Como la solubilidad de la FePc en benceno es extremadamente baja, del orden de 2 μm , la solución saturada de FePc debe centrifugarse antes de utilizarse para descartar los agregados de FePc suspendidos en la solución. Este paso resultó ser crítico para la obtención de imágenes de STM reproducibles evitando la acumulación de agregados adsorbidos inespecíficamente sobre la superficie. Las soluciones saturadas de FePc en benceno fueron desoxigenadas mediante burbujeo previo con Ar para evitar la oxidación de las moléculas de ftalocianina.

Una vez preparada la muestra, se colocó en la celda electroquímica del STM para ser investigada utilizando HClO₄ como electrolito soporte. Las puntas de EC-STM fueron preparadas a partir de un alambre de Pt/Ir de 0,25 mm de diámetro según el protocolo descrito en la sección 2.2.3. Al momento de conectar la celda electroquímica se obtuvo un potencial de reposo de +350 mV vs Ag/AgCl. Posteriormente, mediante el potencióstato del equipo se aplicó un potencial igual al potencial de reposo de manera constante para

4.3. Autoensamblados directos de FePc en Au(111)

realizar los barridos de STM. Analizando las imágenes de STM a gran escala, se ve que los depósitos de moléculas no se hayan uniformemente distribuidos como en las típicas monocapas de tioles, si no que se hayan adsorbidas formando islas o dominios locales de orden. La Figura 4.20 muestra dos imágenes de STM *in situ* en las que se observan regiones (marcadas con círculos) elevadas cuya altura promedio corresponde a $0,15 \pm 0,02$ nm, es decir algo menor que la distancia de un escalón del sustrato, de 0,24 nm. Esto indica que no se trata de islas de oro, sino de islas de moléculas adsorbidas. Si se altera el potencial de la muestra (a bias constante), estas islas de moléculas permanecen estables, es decir que no se producen alteraciones notables en la superficie al cambiar el potencial. La ventana de potenciales utilizada fue de entre 0,1 V y 0,5 V.

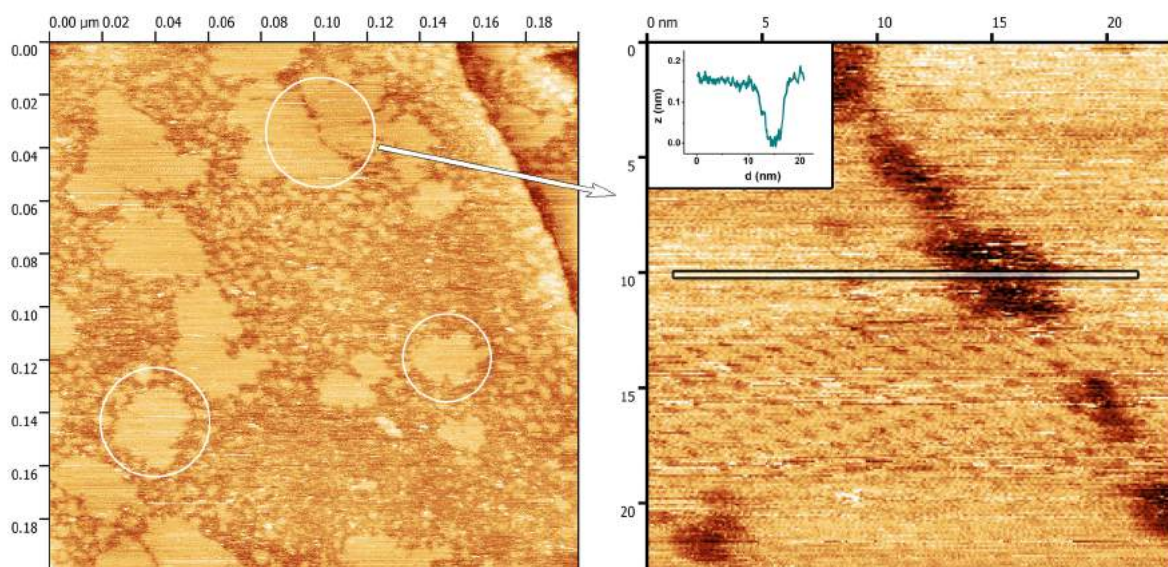


Figura 4.20: Imágenes de STM *in situ* de FePc adsorbida sobre Au(111) a partir de una solución saturada de FePc en benceno. $E_{\text{muestra}} = 0,35$ V, $E_{\text{punta}} = 0,15$ V, $i_{\text{túnel}} = 0,4$ nA.

Estos experimentos fueron repetidos alterando el tiempo de incubación de la muestra en la solución saturada de FePc en benceno de 1 min a 20 min obteniéndose resultados similares. Esto indica que, independientemente del tiempo de incubación, no es posible formar una monocapa completa de moléculas de FePc en superficie. Con esto demostramos que mediante la adsorción directa de moléculas de FePc desde fase líquida se obtienen depósitos aislados de moléculas organizadas separadas por zonas de sustrato de oro libre. Un estudio similar fue realizado por Jing-Ying Gu *et al.* en 2016 utilizando una solución saturada de FePc en DMF. Aquí las imágenes de STM resultan muy similares a las obtenidas en nuestro trabajo, indicando que el cubrimiento irregular de moléculas de FePc resulta independiente de la concentración, tiempo de incubación y solvente utilizados [101].

A partir de las imágenes de STM se estimó un cubrimiento de moléculas de FePc

aproximado de $3,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, es decir un 35 % de superficie cubierta y un 65 % de superficie descubierta.

Para caracterizar de manera más precisa la superficie, se tomaron imágenes de alta resolución mediante STM *in situ* (Figura 4.21). Las imágenes muestran que dentro de una isla se observan moléculas en forma de cruz típicas de ftalocianina empaquetadas en un red bidimensional que expone zonas descubiertas. Además se observa que dentro de un mismo dominio de orden pueden hallarse dos tipos de empaquetamientos bidimensionales distintos. Una red abierta que expone zonas descubiertas y otra más compacta en las que las moléculas no dejan espacios vacíos. La red abierta es la red que predomina en superficie.

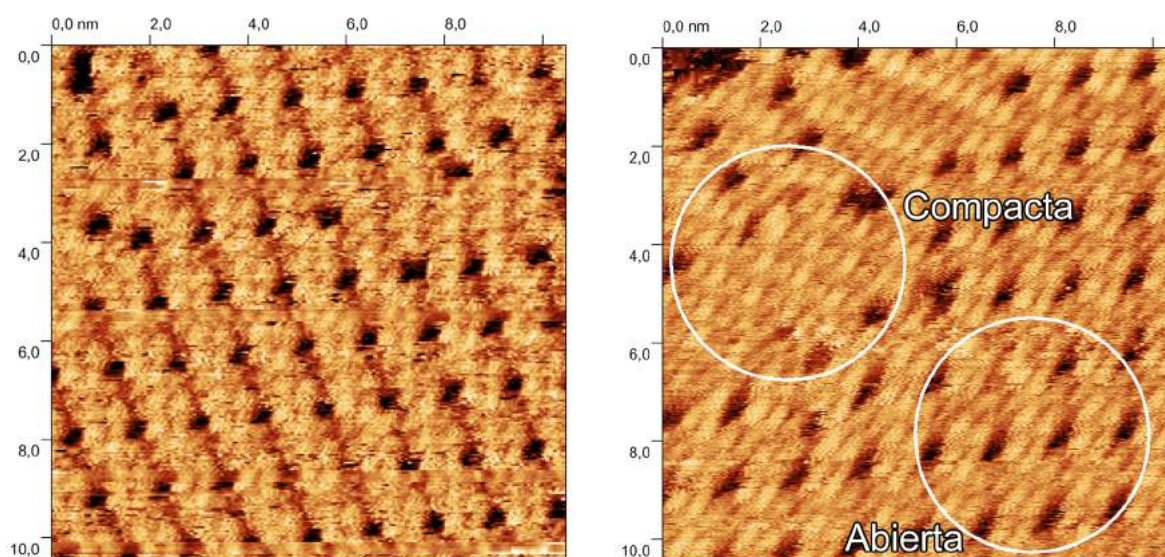


Figura 4.21: Imagen de STM *in situ* de alta resolución de FePc adsorbida sobre Au(111) a partir de una solución saturada de FePc en benceno. $E_{\text{muestra}} = 0,35 \text{ V}$, $E_{\text{punta}} = 0,15 \text{ V}$, $i_{\text{túnel}} = 0,4 \text{ nA}$.

La distancia entre moléculas vecinas fue estimada en $1,30 \pm 0,02 \text{ nm}$ concordante con las típicas distancias FePc-FePc reportadas en literatura ($1,45 \text{ nm}$). El diámetro de la molécula, calculada a partir de DFT se estimó en literatura en $1,4 \text{ nm}$ mientras que el diámetro medido por STM en las imágenes corresponde a $1,07 \pm 0,04 \text{ nm}$, es decir notablemente menor. Esta diferencia reside en que es difícil medir diámetros de moléculas a partir de STM ya que a través de la imagen no es posible saber cuando comienza y cuando termina una misma molécula.

Estas redes obtenidas desde solución fueron contrastadas en paralelo con redes de FePc/Au(111) obtenidas por evaporación directa de moléculas FePc en ultra alto vacío. La superficie fue caracterizada mediante STM en ultra alto vacío utilizando puntas de tungsteno. Las imágenes muestran que, a diferencia de las muestras adsorbidas desde líquido, se obtiene un cubrimiento homogéneo de moléculas de FePc en superficie. Aquí

se obtiene una única red y un cubrimiento del 100 %. Analizando las imágenes de alta resolución se obtienen las mismas distancias intermoleculares así como también la misma y característica forma estrellada de las moléculas de FePc. Otra diferencia encontrada es que la red resulta ser más compacta y no presenta zonas descubiertas como en el caso de las redes observadas mediante adsorción desde líquido.

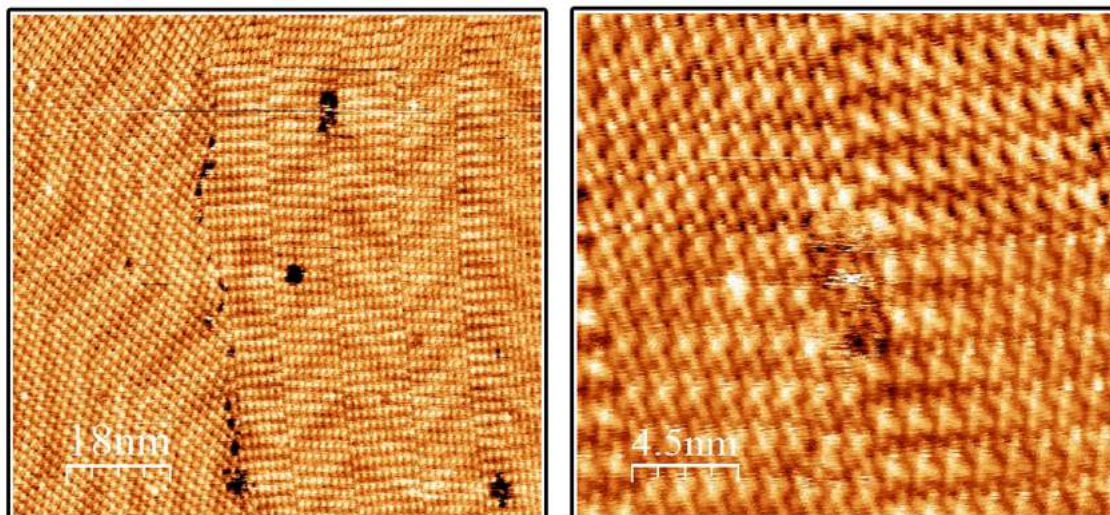


Figura 4.22: Imágenes de STM en UHV de FePc evaporada sobre Au(111). Imagen tomada por Doris Grumelli.

Caracterización electroquímica: ORR

Tanto la adsorción directa de moléculas de FePc mediante líquido como mediante ultra alto vacío fueron caracterizadas electroquímicamente utilizando electrodos monocristalinos de Au(111). Se estudió el rendimiento de las superficies electroactivas frente a la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino. Para ello, se preparó una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en oxígeno o argón según el caso. Se colocó el electrodo recién preparado en una celda electroquímica de 3 electrodos utilizando platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como referencia y se realizaron barridos lineales voltamétricos.

La Figura 4.23 muestra los perfiles voltamétricos para las muestras preparadas desde líquido y desde UHV para la reacción de reducción de oxígeno. Aquí pueden observarse dos grandes diferencias entre un catalizador y el otro. Por un lado, la corriente catódica en el caso de la muestra de UHV es mayor en comparación con la análoga preparada en solución. Por otro lado, el potencial de onset de reducción resulta ser aproximadamente 75 mV mayor para la muestra preparada en UHV en comparación con la muestra preparada en solución. Esto indica que el rendimiento electroquímico depende fuertemente del cubrimiento superficial ya que se trata de la misma molécula adsorbida en la misma superficie. Una corriente de pico mayor indica que la cantidad de electrones intercambia-

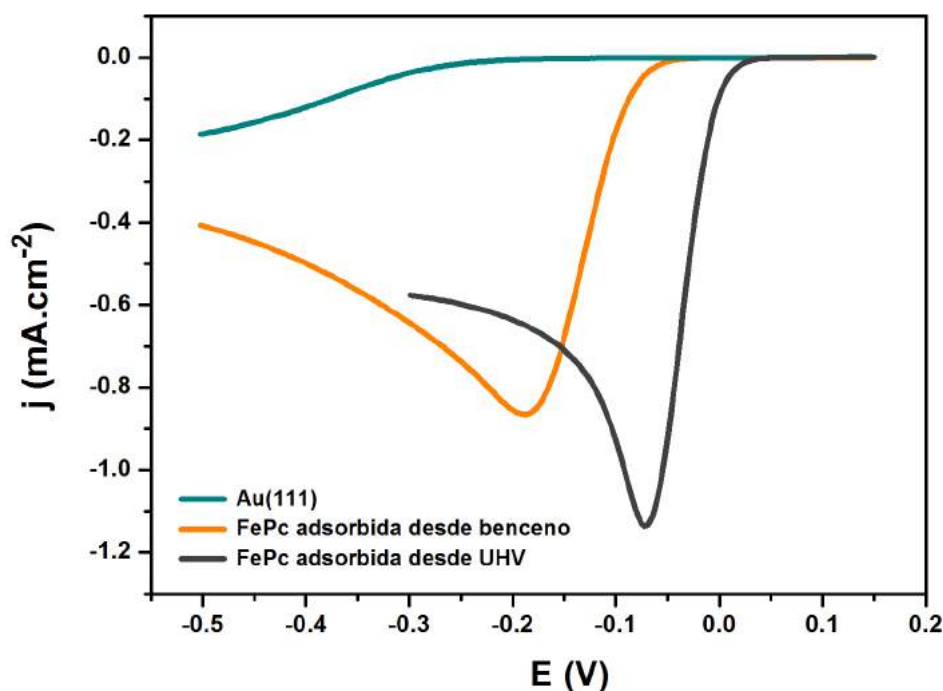


Figura 4.23: Barridos lineales para los sistemas FePc/Au(111) adsorbido desde una solución saturada de FePc en benceno (línea naranja) y adsorbido desde ultra alto vacío (línea gris). También se muestra el barrido para un sustrato de Au(111) limpio (línea verde). NaOH 0,1 M saturado en O₂. Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹.

da por molécula de oxígeno es mayor. Sabiendo que la ftalocianina de hierro cataliza la reducción de oxígeno por 4 electrones, el resultado presentado demuestra que si se adsorbe la FePc desde solución, el mecanismo de la reacción transcurre de manera mixta. Por un lado, cuando las moléculas de oxígeno se reducen sobre las islas de moléculas lo harán por la vía de 4 electrones catalizadas por la FePc mientras que cuando se reducen sobre las zonas de oro descubiertas, lo harán por la vía de 2 electrones, tal como fue descrito en la introducción de este capítulo. Una diferencia en el potencial de onset está relacionado con la energía necesaria para llevar a cabo la reacción. De manera similar, en el caso de la muestra preparada desde UHV, todas las moléculas de oxígeno se unirán a los sitios activos del Fe por lo tanto el potencial de onset será directamente el potencial redox de Fe³⁺/Fe²⁺. En la muestra preparada desde solución, en cambio, el potencial de onset será una combinación del potencial redox del Fe y el potencial de onset catalizado por Au(111) (que es mucho menor). Esto quiere decir que resulta muy importante obtener un depósito homogéneo y denso sobre la superficie para maximizar la actividad catalítica del autoensamblado.

4.4. 4,4'-Ditiodipiridina (PySSPy) y diseño del catalizador

Como fue mencionado anteriormente, el potencial de reducción de oxígeno debe ser el más alto posible para de esta forma tener la máxima potencia posible en la celda de combustible. Por otro lado, el potencial de reducción de oxígeno catalizado por FePc está directamente ligado al potencial redox de la cupla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ya que el oxígeno debe coordinarse sobre el Fe^{2+} para luego reducirse. Además, se discutió el efecto de los ligandos axiales de la FePc sobre el potencial de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} obteniéndose un máximo para el caso de tener piridinas coordinadas. Por ello se propuso aprovechar las propiedades de autoensamblado de las moléculas de 4MPy para generar una superficie electroactiva de 4MPy/FePc y de esta forma aprovechar los efectos de la piridina sobre el potencial redox de la FePc así como también obtener depósitos densos y controlados sobre Au.

Para generar esta superficie, la primer estrategia utilizada fue en un primer paso obtener una monocapa autoensamblada de 4MPy y en un segundo paso coordinar las moléculas de FePc a través de incubación en soluciones saturadas de FePc en benceno/tolueno. Al emplear esta estrategia se obtuvieron como resultado cubrimientos superficiales de moléculas de FePc fue muy bajos y por lo tanto rendimientos electrocatalíticos muy pobres. Esto puede deberse a que para generar una superficie con gran densidad de moléculas de FePc es necesario incubar la muestra autoensamblada en una solución de FePc durante un tiempo muy prolongado. Como estrategia alternativa se emplearon soluciones concentradas de FePc en THF y DMF para analizar si la concentración de moléculas de FePc podía ser el factor clave para aumentar el cubrimiento superficial. Los resultados en ultima instancia fueron similares a los equivalentes usando soluciones de benceno y tolueno. Como la molécula de FePc es muy sensible a la oxidación (promovida por trazas de oxígeno), luego de algunas horas, gran parte de los centros de hierro estarán como Fe^{3+} y no como Fe^{2+} . Esto provoca que las moléculas de piridina inmovilizadas en la superficie pierdan capacidad para coordinar a las moléculas de FePc ya que se necesitan moléculas en estado Fe^{2+} para que la coordinación sea efectiva debido a la fuerte interacción Py/Fe^{2+} . Esto quiere decir que para llevar a cabo la coordinación en dos etapas es necesario tener un control total sobre la concentración de oxígeno disuelto para así obtener un buen cubrimiento. Esto es muy difícil de llevar a cabo en el laboratorio y en general, con esta estrategia, se obtienen resultados muy poco reproducibles.

La segunda estrategia que se empleó fue realizar la coordinación por reacción en solución entre la 4MPy y la FePc para luego, en un segundo paso, ensamblar el complejo FePc-4MPy en la superficie. Esta estrategia posee la ventaja de que las moléculas de piridina en solución compiten con la coordinación de las moléculas de oxígeno y de esta

forma se obtiene el doble beneficio de retardar la oxidación de los centros Fe²⁺ por acción de O₂ así como también de formar los complejos FePc-4MPy. Por otro lado, otra ventaja de esta estrategia es la de poder controlar las relaciones tiol:FePc y poder controlar también el cubrimiento del catalizador en superficie simplemente por variación del tiempo de incubación del electrodo en la solución. Este método además es más limpio ya que no se necesitan concentraciones tan altas de FePc y no se generan adsorciones inespecíficas de las moléculas en la superficie.

Sabiendo que la molécula de 4MPy posee una gran tendencia a oxidarse, se propuso utilizar un tiol mucho más estable en solución para realizar la coordinación axial: la 4,4'-ditiodipiridina (PySSPy). Este tiol es un dímero de la 4MPy con una unión S-S en posición *para* y es una alternativa ampliamente utilizada a la 4MPy teniendo en cuenta su gran estabilidad química tanto en fase sólida como en fase solución. Reportes de literatura indican que cuando la PySSPy entra en contacto con una superficie de oro, la unión S-S se rompe para formar posteriormente dos moléculas de 4MPy adsorbidas sobre la superficie [102]. Es decir, que a efectos finales, tanto la 4MPy como la PySSPy generan el mismo tipo de autoensamblados moleculares exponiendo moléculas de piridina a la solución. Es así que entonces, la estrategia para la obtención de la superficie electroactiva consta de dos pasos: primero se hace reaccionar la PySSPy con FePc en una solución de benceno (o tolueno) durante un período determinado de tiempo para formar el complejo FePc:PySSPy. Luego, en un segundo paso, se sumerge el electrodo limpio de oro en esta solución, se rompen los enlaces S-S del tiol y se autoensamblan las moléculas de FePc:PySSPy para finalmente obtener la monocapa electroactiva de FePc/4MPy. En la Figura 4.24 se muestra un esquema de la estrategia de reacción para la formación del catalizador heterogéneo.

4.5. Formación de PySSPy-FePc por reacción en solución no acuosa

La reacción de coordinación entre PySSPy y FePc en benceno fue seguida por espectroscopía UV-Visible. Se probaron distintas relaciones molares PySSPy:FePc así como también distintos tiempos de reacción. En cuanto al tiempo de reacción, se determinó mediante espectros de UV-Vis que al cabo de dos horas de reacción, los espectros permanecieron inalterables indicando el equilibrio de la reacción. Con respecto a las relaciones molares de los reactivos, se encontró que si el tiol se halla en exceso, durante el paso de formación de la monocapa autoensamblada no se observan moléculas de FePc en superficie por STM indicando que los tioles que no reaccionaron (en exceso) se adsorben sobre la superficie preferentemente a los tioles que sí reaccionaron. Esta condición de relación estequiométrica de tiol en exceso conduce en última instancia a un pobre rendimiento electrocatalítico

4.5. Formación de PySSPy-FePc por reacción en solución

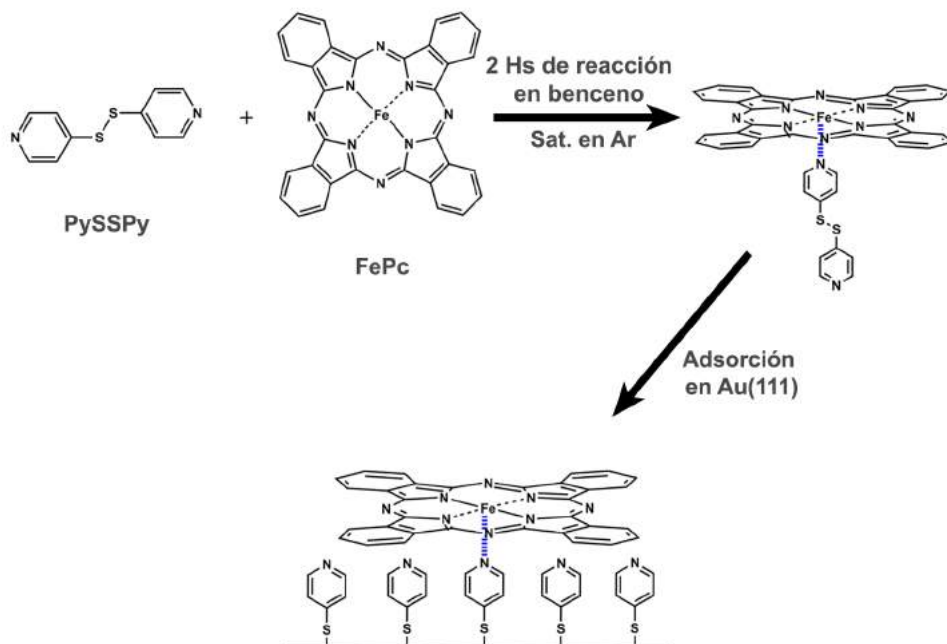


Figura 4.24: Esquema de generación de la monocapa electroactiva de FePc/4MPy. Primero se realiza la coordinación de las moléculas de PySSPy axialmente a las moléculas de FePc y luego, en un segundo paso, se adsorben los complejos a la superficie de oro con ruptura de enlaces S-S y formación de enlaces S-Au.

de la superficie. Si se agrega un exceso de FePc en la reacción, el producto final luego del autoensamblado es similar al caso de la adsorción directa de FePc sobre sustratos de oro discutida anteriormente. La relación molar que resultó presentar la mayor catálisis de reducción de oxígeno fue PySSPy:FePc 1:1.

Para la reacción entonces, primero se prepararon 100 mL de una solución 2 μM de FePc en benceno y se desoxigenó el sistema durante 20 minutos mediante burbujeo con argón. Se separó una pequeña alícuota de esta solución para realizar un espectro de UV-Vis. Posteriormente se agregaron 2 mL de una solución 0,1 mM de PySSPy en benceno y se continuó con el burbujeo de Ar durante varias horas. Se fueron separando alícuotas de la solución de reacción cada 30 minutos analizando cada una por espectroscopía UV-Vis.

Las ftalocianinas metálicas poseen dos señales en el espectro UV-Vis, una banda alrededor de 300 nm correspondiente a la banda de Soret, y otra alrededor de 700 nm correspondiente a la banda Q. Ambas bandas representan absorciones de luz debidas a transiciones electrónicas del macrociclo de la molécula y no a transiciones metal-ligando. La banda de Soret, o banda B, corresponde a la transición $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ mientras que la banda Q corresponde a la transición $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. La primera observación en relación a los espectros experimentales fue que la muestra a $t = 0$, es decir, la solución saturada de FePc en benceno, en vez de presentar una única banda en la zona de 700 nm, presentó dos bandas: una a 650 nm y otra a 705 nm (Figura 4.25, línea negra). Debido a que la FePc

posee 8 ciclos aromáticos en su estructura y además es una molécula plana, dependiendo del solvente y de los sustituyentes laterales, esta puede formar dímeros estabilizados por uniones de tipo $\pi - \pi$. De acuerdo con la teoría de Kasha, la geometría relativa de los macrociclos que componen el dímero determina el comportamiento espectroscópico de los agregados. Cuando el ángulo entre los ejes de polarización del monómero y la línea del centro molecular del agregado es mayor que $54,7^\circ$, la banda Q se corre hacia el azul. De lo contrario, la banda se corre hacia el rojo [103].

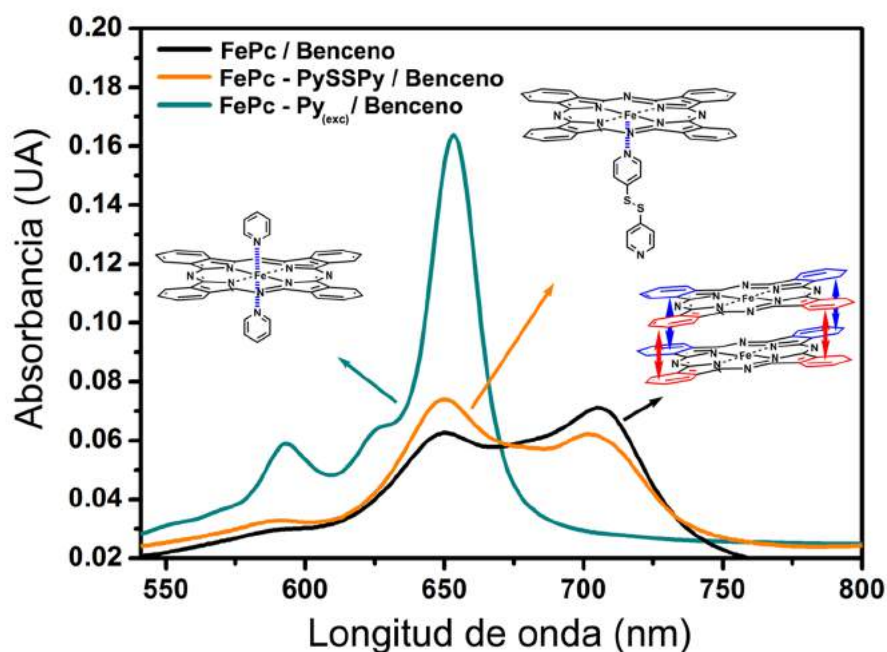


Figura 4.25: Espectros UV-Vis en la región de la banda Q para FePc en benceno (línea negra), FePc más agregado de exceso de Piridina (línea verde) y FePc/PySSPy en benceno luego de 2 hs de reacción (línea naranja).

Para conocer algo más sobre el estado de agregación de las moléculas de FePc en la solución, y teniendo en cuenta que el benceno interactúa muy poco con el Fe central, se agregó una gota (exceso) de piridina a la solución de forma tal de forzar la ruptura de los dímeros por coordinación axial de la piridina con los átomos de Fe centrales. Inmediatamente después de realizar el agregado de la piridina, el color de la solución cambia completamente y ahora en el espectro solo se observa una única banda a 650 nm (Figuras 4.25, línea verde y 4.26-B). Esto indica que la señal a 705 nm corresponde a la absorción de dímeros de FePc empaquetados de forma tal que las moléculas se encuentren paralelas unas con otras (corrimiento de la banda al azul) y la señal a 650 nm a absorción de moléculas de FePc libres.

Luego del agregado de PySSPy, La relación entre las bandas a 650 nm y 705 nm comienza a variar lentamente. La banda a 650 nm (monomero) crece mientras que la banda a 705 nm (dímero) decrece (Figura 4.25-líneas negra y naranja). Esto está en concordancia

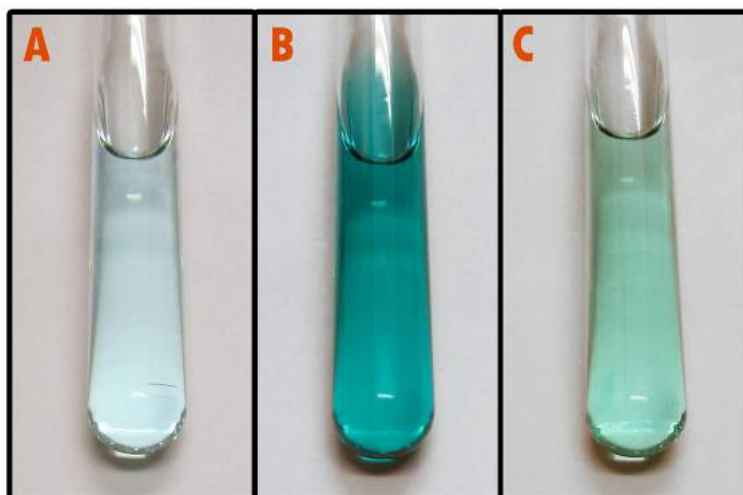


Figura 4.26: Tubos de ensayo indicando la diferente coloración de soluciones de FePc en benceno conteniendo distintas moléculas coordinantes. A) FePc en benceno. B) FePc más agregado de exceso de Piridina. C) FePc:PySSPy 1:1 luego de 2 hs de reacción.

con la idea de que las moléculas de tiol, además de coordinarse a las moléculas de FePc libres, pueden interactuar con los dímeros y separarlos, lo que produciría un incremento en la banda a 650 nm y un decrecimiento en la banda a 705 nm. Esta tendencia se mantiene durante 2 hs y luego los espectros se estabilizan y las absorbancias relativas se mantienen constantes. Como fue mencionado anteriormente, tanto las moléculas de tiol como las moléculas de FePc son muy susceptibles a la oxidación por trazas de oxígeno, es por ello que se decidió tomar este valor de tiempo (2 hs de reacción) como el tiempo máximo de reacción. Como se puede observar en el espectro, luego de dos horas de reacción, la banda de los dímeros continua siendo intensa, lo que indica que o bien se necesitan mayores concentraciones de tiol para separar los dímeros por completo, o bien la interacción entre la PySSPy y la FePc no es tan fuerte como la de Py con FePc. También, otro escenario posible es que los dímeros se encuentren parcialmente coordinados por moléculas de PySSPy y que en última instancia se produzca el autoensamblado directo de dímeros sobre la superficie de Au en el segundo paso de formación del catalizador. La Figura 4.26-A muestra la coloración inicial de la solución mientras que la Figura 4.26-C la coloración final luego de las dos horas de reacción.

4.6. Autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111): Catálisis de ORR

A continuación, siguiendo la estrategia del esquema de la Figura 4.24, se analizarán los autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111) mediante STM *in situ*, XPS y posteriormente

se utilizaran estas superficies como catalizadores para la reducción de oxígeno tanto en medio acuoso como en medio no acuoso.

4.6.1. Formación de autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111) y caracterización

Partiendo de la solución de reacción descrita en el apartado 4.5, se formaron los autoensamblados de 4MPy-FePc por inmersión de un sustrato de Au(111) comercial en la solución de reacción FePc-PySSPy en benceno durante distintos intervalos de tiempo (1 seg - 5 min) y posterior lavado con benceno y agua. La Figura 4.27-c/d muestra imágenes de STM *in situ* en HClO₄ del catalizador recién preparado utilizando un tiempo de inmersión de 3 segundos. A modo de comparación se muestran también imágenes de Au(111) autoensamblado con PySSPy puro por inmersión de un sustrato limpio de Au(111) en una solución 2 μm de PySSPy en benceno durante 3 segundos (Figura 4.27-a/b).

La primera observación es que, a diferencia de las imágenes obtenidas de los autoensamblados de 4MPy, los autoensamblados de PySSPy resultan ser totalmente uniformes y más desordenados. En la imagen de 20 × 20 nm, se observan cadenas de algunas moléculas de forma muy desordenada sin formación de dominios de orden. Además, a diferencia del caso 4MPy, no se observan islas de oro producto de la fuerte interacción del tiol con el sustrato. Esto puede deberse a que el autoensamblado fue preparado a partir de una solución de benceno y no a partir de una solución acuosa. Esta misma característica resulta independiente del tiempo de inmersión, por lo menos de hasta 5 minutos.

Si ahora observamos las imágenes correspondientes a los autoensamblados de FePc/PySSPy, se ve que la superficie se haya cubierta por un depósito homogéneo de puntos brillantes. Estos puntos corresponden, en principio, a las moléculas de FePc coordinadas axialmente a las moléculas de 4MPy autoensambladas en superficie. Como se ve, las moléculas coordinadas no se depositan sobre el sustrato de manera azarosa si no que lo hacen preferencialmente sobre las líneas de la reconstrucción del Au(111) ya que se observa claramente que forman tiras separadas por una distancia de aproximadamente 6 nm unas con otras. Evidentemente, existe algún tipo de interacción específica entre la molécula de FePc con los átomos de oro que se encuentran formando parte de la reconstrucción. El cubrimiento superficial de moléculas de FePc en superficie fue estimado por las imágenes de STM en $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$.

Por otro lado, en la imagen de 20 × 20 nm (fig. 4.27-d) los puntos brillantes se encuentran rodeados por tiras desordenadas de tioles. Interesantemente, comparando las Figuras 4.27-b y 4.27-d, se ve que cuando se realiza la deposición de la PySSPy sin FePc los tioles forman huecos o zonas sin cubrir mientras que cuando se autoensamblan los complejos

4.6. ORR de autoensamblados de 4MPy-FePc en Au(111)

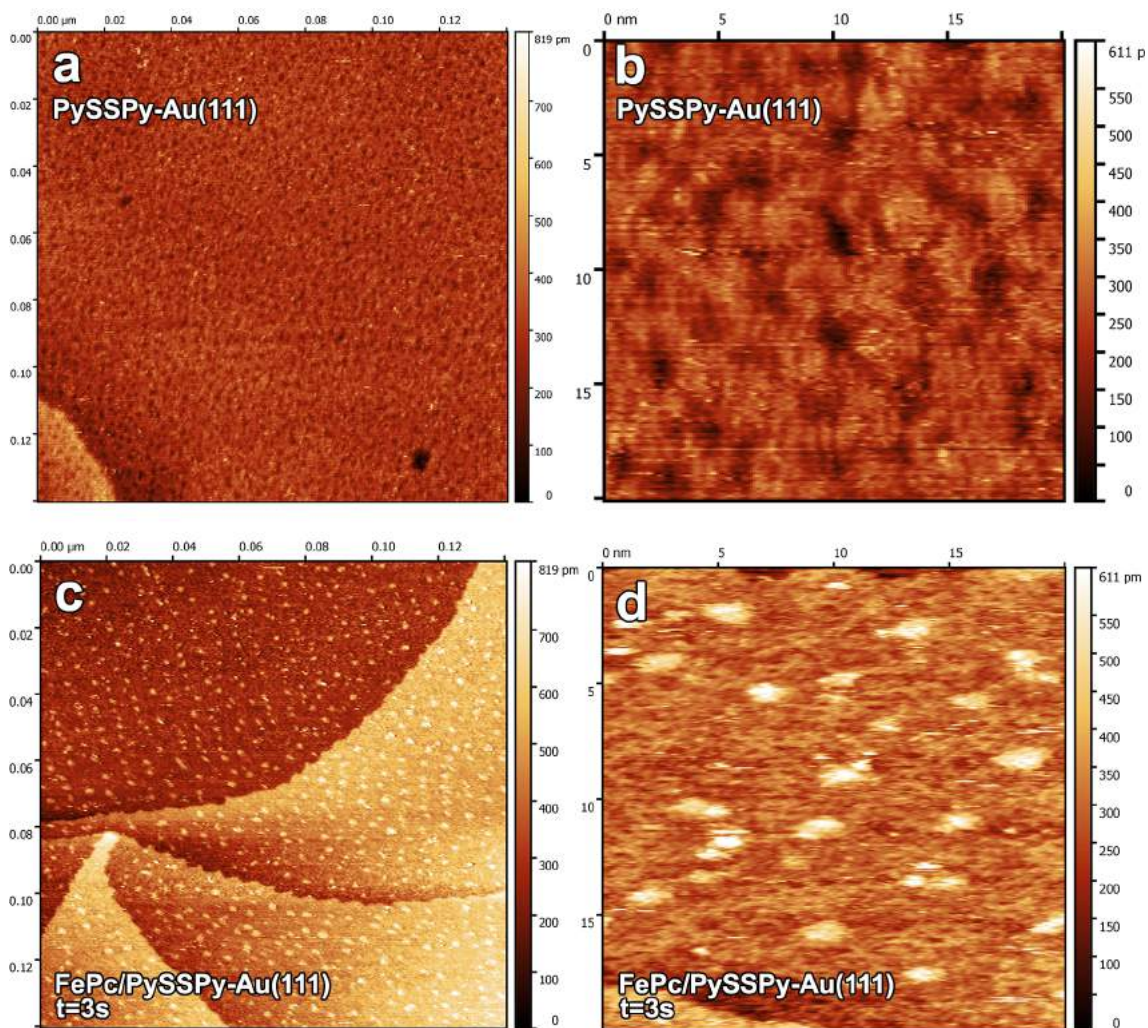


Figura 4.27: Imágenes de STM *in situ* para a) y b) SAM de PySSPy en Au(111) desde benceno con $t_{ads} = 3 s$. c) y d) SAM de FePc/PySSPy (2 hs de reacción) desde benceno con $t_{ads} = 3 s$.

$$E_{muestra} = 0,3 V, E_{punta} = 0 V, i_{túnel} = 400 pA.$$

PySSPy/FePc el fondo parece estar completamente cubierto de tioles.

El próximo paso fue evaluar los cambios en el cubrimiento superficial de las moléculas de FePc al elevar el tiempo de adsorción. Para ello, en un nuevo experimento, se llevó el tiempo de adsorción a 1 minuto. La Figura 4.28 muestra imágenes de STM *in situ* de una superficie de Au(111) autoensamblada de esta manera. Como se observa, y comparando con el análogo a tiempo cortos de inmersión, el cubrimiento de moléculas resulta ser mayor. Además, la especificidad de las moléculas sobre las líneas de la reconstrucción ahora se pierde por completo y la adsorción resulta ser inespecífica. Como resultado se obtiene un depósito homogéneo de moléculas sobre el electrodo con un cubrimiento superficial calculado a partir de las imágenes de STM de $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, es decir, unas 4 veces más.

Con esta estrategia entonces, podemos generar una superficie electroactiva de moléculas

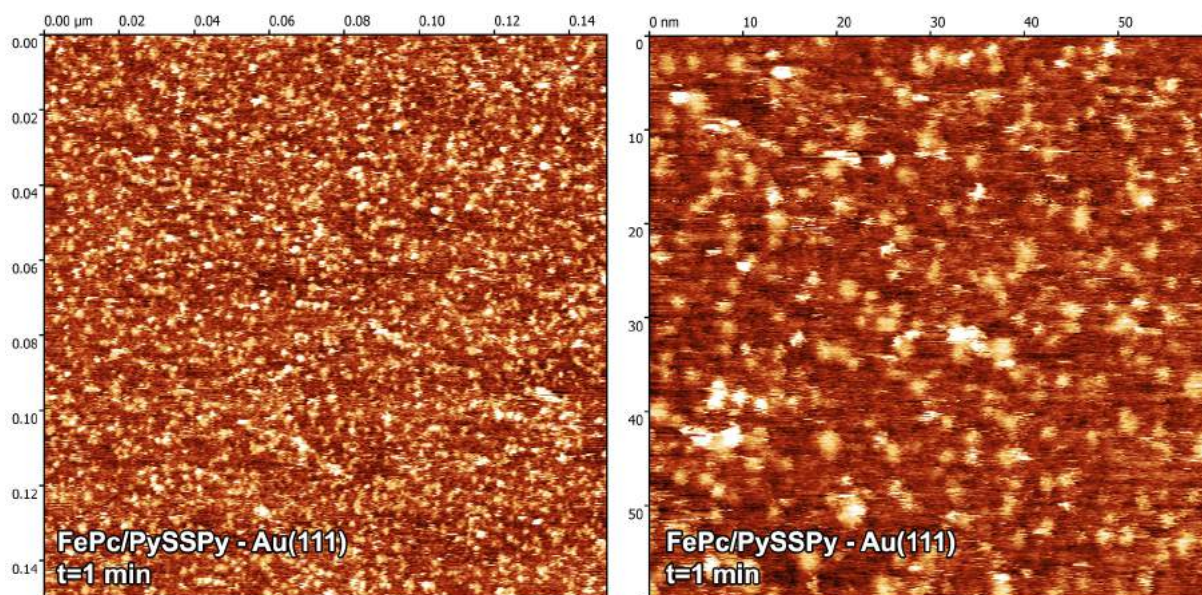


Figura 4.28: Imágenes de STM *in situ* para FePc/PySSPy (2 hs de reacción) desde benceno con $t_{ads} = 1 \text{ min}$. $E_{muestra} = 0,5 \text{ V}$, $E_{punta} = 0,2 \text{ V}$, $i_{túnel} = 400 \text{ pA}$.

de FePc coordinadas axialmente a piridinas pudiendo controlar el cubrimiento superficial simplemente ajustando los tiempos de inmersión del sustrato en la solución de reacción. De manera similar al caso de la FePc directamente adsorbida sobre el electrodo, la monocapa formada a partir de FePc/PySSPy permanece estable en todo el rango de potenciales desde 0,1 V hasta 0,5 V.

Para conocer la identidad química de las moléculas en superficie se realizó un espectro de XPS del autoensamblado de 4MPy/FePc obtenido por incubación del sustrato de Au(111) en la solución de reacción (PySSPy/FePc) durante 1 minuto. Los espectros en las zonas del carbono, nitrógeno, azufre y hierro se muestran en la Figura 4.29 junto con los espectros del sustrato limpio. Para estas medidas, las muestras se prepararon sobre Au evaporado en vidrio y posterior flameado con llama de H₂.

Inicialmente, la superficie Au(111) no contiene ningún rastro detectable XPS de C, N, S o Fe indicando que el cristal se encuentra limpio. Para el caso inicial, los espectros XPS amplios muestran solo las típicas señales relacionadas con Au. Luego de la adsorción de FePc/PySSPy sobre la superficie, aparecen las señales de C, N, S y Fe de acuerdo con la composición química de la monocapa. También se observa una atenuación en el pico de Au 4*f* confirmando la presencia del autoensamblado.

El espectro 1*s* de C en la Figura 4.29-a posee contribuciones alrededor de 284,2 eV debido a los carbonos benceno en la FePc, a 285,2 eV debido a los carbonos de los grupos pirrol en FePc con una contribución adicional de carbonos correspondientes a las moléculas de piridina de la 4MPy libre y en 286,2 eV debido a los átomos de carbono en las moléculas de piridina directamente unidas al FePc. Estas señales se superponen con señales satélite

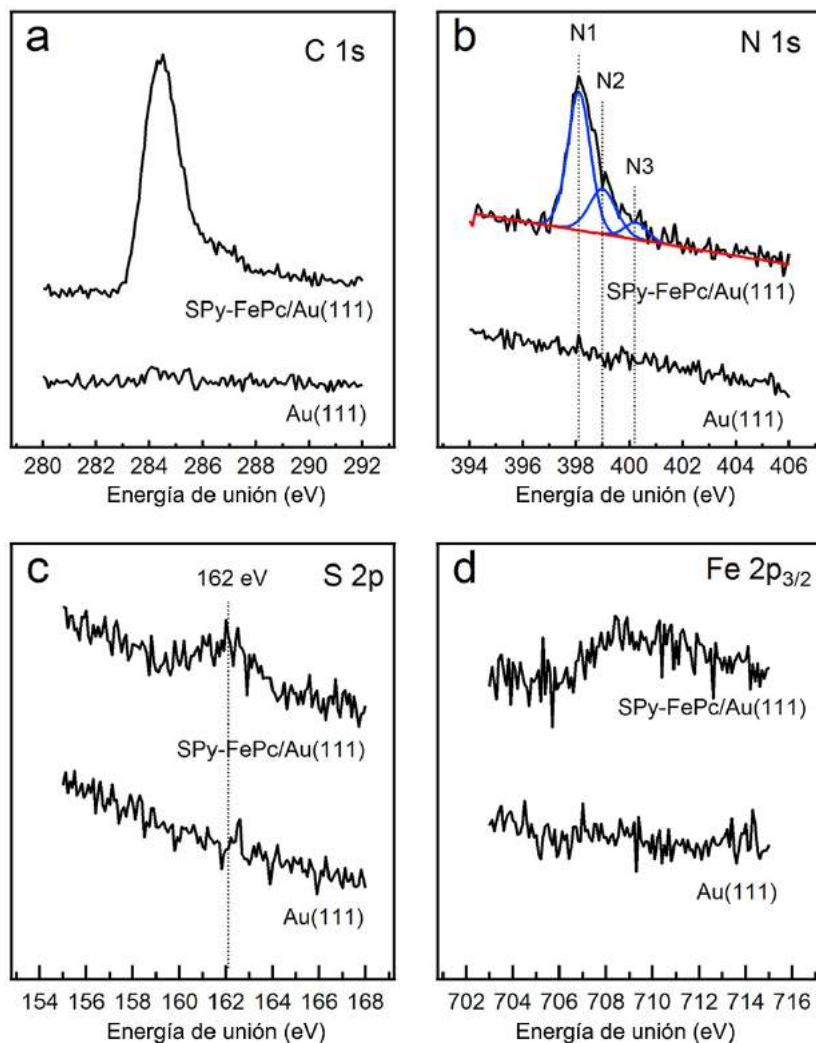


Figura 4.29: Espectros de XPS C 1s (a), N 1s (b), S 2p (c) y Fe 2p_{3/2} (d) antes y después de exponer la superficie de Au(111) a una solución de FePc/PySSPy en benceno durante 1 minuto.

a aproximadamente 285 y 287 eV, lo que dificulta el análisis cuantitativo de la región.

El espectro 1s de N de la Figura 4.29-b tiene tres contribuciones claras a 398,1 eV (*N1*) correspondiente a los átomos de nitrógeno en los anillos de FePc, a 399 eV (*N2*) debido a los átomos de nitrógeno de las piridinas sin coordinar, y en 400,2 eV (*N3*) debido a los átomos de nitrógeno de las piridinas coordinadas a FePc. Aquí debemos tener en cuenta que esta asignación se basa en un estudio detallado de XPS de la interacción de moléculas de piridina con una monocapa de FePc sobre Au(111) adsorbida desde ultra alto vacío llevada a cabo por Schnadt y colaboradores [104]. La relación de intensidad integrada de *N1* a *N3* es de 8 : 1, lo que indica que todas las moléculas de FePc en superficie (8 átomos de nitrógeno por molécula) están coordinadas con piridinas (1 átomo de nitrógeno por molécula). Además, la relación *N2* a *N3* es 3,1 : 1 lo que indica que hay moléculas de piridina en la superficie que no están coordinadas con FePc como era de esperar. Teniendo en cuenta que la molécula de FePc tiene un tamaño mucho mayor que

la molécula de 4MPy, se hubiera esperado una cantidad mayor de moléculas de piridina por cada molécula de FePc, además, las imágenes de STM indican que el cubrimiento de moléculas de FePc no es total como el caso de FePc adsorbida desde UHV.

El espectro $2p$ de S en la Figura 4.29-c muestra una señal amplia alrededor de 162 eV confirmando que todas las moléculas 4MPy están unidas covalentemente a la superficie a través de enlaces tiolato Au-S como era esperado. La relación observada ($N2 + N3$) a S es 1,5 : 1. Algo mayor que la relación 1 a 1 esperada debido a la atenuación de la señal de azufre causada por el resto del esqueleto de la piridina y las moléculas de FePc superpuestas.

El espectro de $Fe\ 2p_{3/2}$ de la Figura 4.29-d tiene una contribución amplia centrada en aproximadamente 709 eV debido a los centros de Fe en las moléculas de FePc. La relación $N3$ a Fe observada es de 1,1 : 1 en excelente acuerdo con la relación 1 : 1 esperada ya que todas las moléculas FePc se encuentran unidas a la superficie a través de moléculas de piridina.

Combinando entonces la caracterización por STM y XPS podemos afirmar que la superficie correlaciona bien con la figura del autoensamblado propuesta en el esquema 4.24.

4.6.2. Reacción de reducción de Oxígeno en H₂O/KOH

Tanto en esta sección como en la próxima, los potenciales serán referidos al potencial normal de hidrógeno (NHE) en vez de al potencial de Ag/AgCl. Esto se cambia con respecto a los análisis electroquímicos anteriores ya que se compararán los resultados de la electrocatálisis en solución acuosa y en solución no-acuosa. Como en cada caso se utilizarán electrodos de referencia distintos, será necesario unificar los potenciales para que la comparación posterior sea directa. Cada una de las referencias fue referida al potencial normal de hidrógeno mediante un patrón común como es la cupla estándar de ferroceno. Se realizaron voltametrías cíclicas de ferroceno en H₂O/KOH 0,1 M y en DMSO/TBAPF₆ 0,1 M utilizando Ag/AgCl y $LiMn_2O_4/Li_2Mn_2O_4$ como electrodos de referencia respectivamente (sección 2.1.1). Luego, conociendo el potencial de ferroceno vs NHE, se corrigieron los potenciales de cada medida para expresarlas en función de NHE.

$$E_{Ag/AgCl} + 162\text{ mV} = E_{NHE}$$

Previo al análisis de la electroquímica de reducción de oxígeno del catalizador en medio acuoso alcalino, se realizó la desorción reductiva de una monocapa de 4MPy obtenida a partir de la adsorción durante 1 minuto de una solución 2 μm de PySSPy en benceno. Este experimento se realizó para establecer una ventana de potenciales de estabilidad de la monocapa para el posterior análisis electroquímico del catalizador. Para esto, se preparó

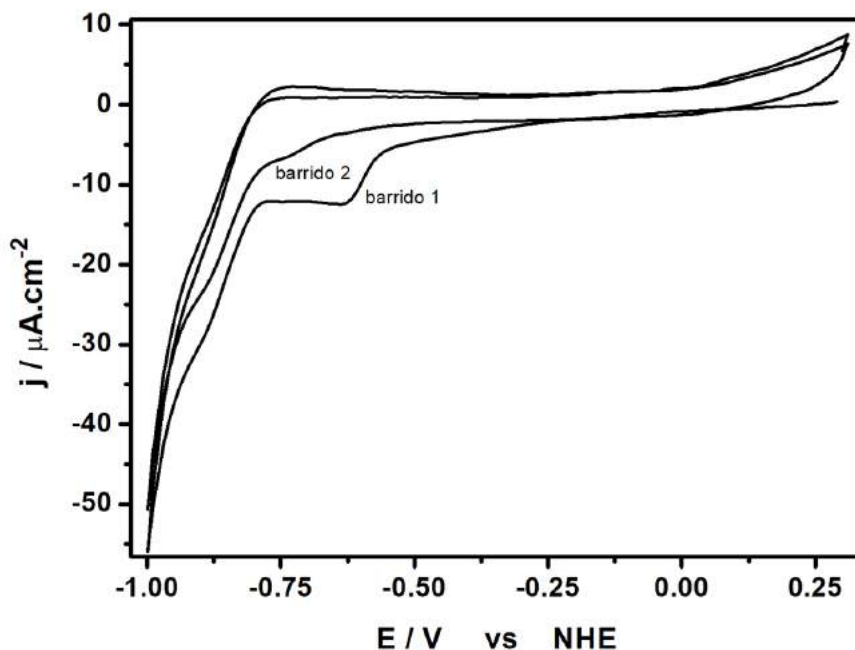


Figura 4.30: Desorción reductiva de un autoensamblado de 4MPy obtenido por inmersión del sustrato de oro limpio en una solución $2 \mu\text{m}$ de PySSPy en benceno durante 1 min. KOH 0,1 M, 20 mV s^{-1} . En la figura se indican el primer y el segundo barrido voltamétrico.

la monocapa sobre un electrodo policristalino de oro y se realizaron voltametrías cíclicas en una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en argón. Se fijó la velocidad de barrido en 20 mV s^{-1} .

Como se observa en el gráfico de la Figura 4.30, en el primer barrido catódico se obtiene un pico de reducción comenzando a $-0,58 \text{ V}$ correspondiente a la desorción de las moléculas de 4MPy. En el segundo barrido, el pico desaparece indicando que la monocapa se desorbió completamente. Esto fija un potencial mínimo de estabilidad de la monocapa electroactiva de $-0,58 \text{ V}$. En las medidas de electrocatalisis de ORR entonces se tuvo el cuidado de no superar este potencial y así desorber la monocapa.

Para estudiar el comportamiento de la monocapa frente a la reducción de oxígeno, se realizaron voltametrías en una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en oxígeno utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El electrodo de trabajo consistió en una superficie policristalina de oro sumergida durante 1 minuto en la mezcla de reacción conteniendo complejos PySSPy/FePc tal como fue descrito en la sección anterior. Se empleó una celda como la descrita en la sección 2.1.3 equipada con un sistema que permite controlar la velocidad de rotación del electrodo.

La Figura 4.31 muestra la catálisis en medio acuoso del sistema Au-4MPy/FePc y su comparación con una muestra de oro limpio, otra autoensamblada con 4MPy ($2 \mu\text{m}$ de PySSPy en benceno) y otra de adsorción directa con FePc (solución saturada de FePc en

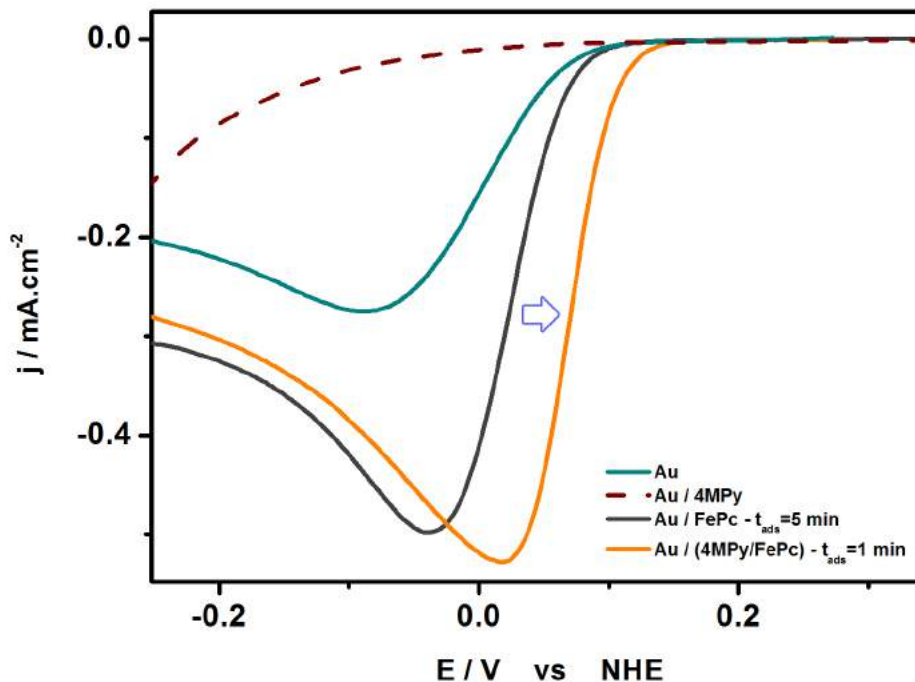


Figura 4.31: Barrido lineal (sin rotar) en una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en oxígeno para muestras de Au (línea verde), Au autoensamblado con 4MPy a partir de PySSPy en benceno (línea punteada marrón), deposición directa de FePc por adsorción desde una solución saturada de FePc en benceno (línea gris) y Au autoensamblado con FePc/4MPy a partir de FePc/PySSPy en benceno (línea naranja). 20 mV s^{-1} .

benceno). Como se observa en el gráfico, la superficie se pasiva por completo cuando se forma el autoensamblado de 4MPy. Esto se aprecia al comparar las corrientes de reducción del Au limpio y del sistema Au/4MPy. En una interpretación microscópica, se puede pensar que al autoensamblar los tioles la molécula de oxígeno no puede intercambiar electrones con la superficie de manera eficiente.

Cuando ahora se adsorben las moléculas complejadas con FePc (4MPy/FePc) se observa una corriente de reducción mucho mayor (correspondiente a la reducción de oxígeno) indicando que ahora la transferencia electrónica entre el sustrato y las moléculas de oxígeno disueltas se ve facilitada. Esto quiere decir que la FePc es efectivamente la molécula que cataliza el proceso de reducción. Por otro lado, si se compara el rendimiento catalítico de 4MPy/FePc con una muestra de FePc directamente adsorbida al electrodo (sin ligando piridínico axial), se observa un corrimiento de aproximadamente +50 mV en el potencial de onset de reducción de oxígeno. Esto indica que el hecho de coordinar axialmente al centro de hierro con moléculas de piridina provoca un corrimiento hacia potenciales positivos en el valor de $E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$ tal como fue discutido en el apartado 4.1.4.

A continuación, y utilizando un electrodo modificado con 4MPy/FePc, se barrió el potencial entre +0,3 y -0,3 V vs NHE a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} utilizando

velocidades de rotación variables entre 60 rpm y 300 rpm. Según las ecuaciones que involucran los términos de convección provocados por la rotación del electrodo, se obtiene una corriente a potenciales negativos que se hace cada vez mayor a medida que la velocidad de rotación crece. Esto se da ya que a velocidades de rotación creciente, las especies de O_2 disueltas se renuevan más fácilmente en la interfaz del electrodo haciendo que la corriente de reducción aumente. Como se explicó en la sección 2.1.3, la corriente a cada potencial está relacionada con la cantidad de electrones intercambiadas en la reacción, y por ende con el mecanismo catalítico.

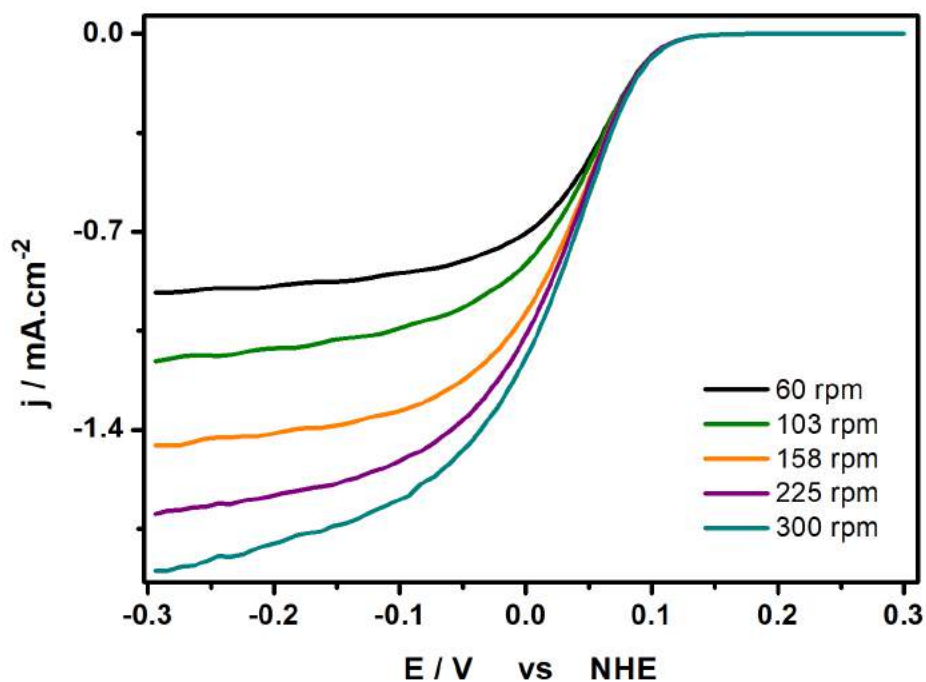


Figura 4.32: Barridos lineales a distinta velocidad de rotación para un electrodo autoensamblado con FePc/4MPy a partir de FePc/PySSPy en benceno. KOH 0,1 M saturado en O_2 , 5 mV s^{-1} .

A partir de las corrientes de reducción a cada potencial, se graficó la densidad de corriente en función de $\omega^{-1/2}$ (Figura 4.33). Este gráfico se conoce como el gráfico de *Koutecký-Levich* (sección 2.1.3) y responde a la ecuación 2.12. Aquí la ordenada al origen está relacionada con el potencial aplicado y se hace cero cuando la corriente se vuelve independiente del potencial, es decir en el límite de Levich. A potenciales muy negativos, el proceso redox estará controlado puramente por la difusión de las especies mientras que a potenciales más positivos, la transferencia estará controlada por la cinética de la reacción. Como se observa en el gráfico de *Koutecký-Levich*, a $-0,3 \text{ V}$ la ordenada al origen no llega a ser cero, lo que indica que la cinética de la reacción no es suficientemente rápida como para que el proceso sea controlado puramente por difusión.

La pendiente de las rectas a cada potencial están relacionadas con el número de electrones intercambiados por molécula de oxígeno según la ecuación 2.12. Si la transferencia

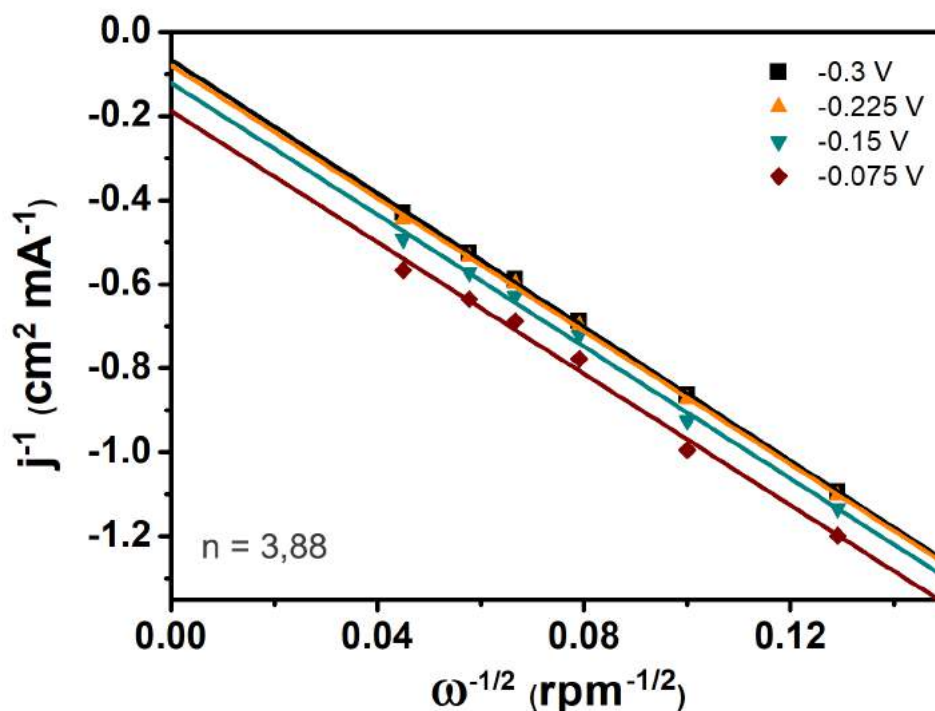


Figura 4.33: Gráfico de Koutecký-Levich para un electrodo autoensamblado con FePc/4MPy a partir de FePc/PySSPy en benceno. KOH 0,1 M saturado en O₂.

electrónica sigue el mismo mecanismo a todos los potenciales interrogados (intercambia el mismo número de electrones), las pendientes de todas las rectas en el gráfico de Koutecký-Levich serán iguales. En el gráfico de la Figura 4.33, las pendientes de las rectas fueron calculadas a partir de los ajustes lineales obteniéndose valores de $-7,95 \cdot 10^3$, $-7,91 \cdot 10^3$, $-7,84 \cdot 10^3$ y $-7,82 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{mA}^{-1} \text{rpm}^{-1}$ para valores de potencial de -0,3 V, -0,225 V, -0,15 V y -0,075 V respectivamente. Esto indica que la reacción es totalmente irreversible, es decir que $k_f \gg k_b$. Para comprobar la irreversibilidad de la reacción se hizo una voltametría cíclica de reducción de oxígeno sin rotar (Figura 4.34). Aquí se observa que la corriente de oxidación es cero en todo el intervalo de potenciales, es decir, la oxidación del agua (o peróxido de hidrógeno) para dar oxígeno no ocurre.

Si se conocen los valores de D_{O_2} (coeficiente de difusión del oxígeno), ν_{sol} (viscosidad cinemática de la solución) y $C_{O_2}^*$ (concentración del oxígeno en la solución) y el valor de la pendiente de las rectas del gráfico de Koutecký-Levich, es posible calcular el número de electrones intercambiados en el proceso de reducción de oxígeno. A partir de datos de tabla, para una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en oxígeno se tiene que $D_{O_2} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\nu_{sol} = 8,93 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ y $C_{O_2}^* = 1,1810 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$. Luego, el número de electrones intercambiados es de **n=3,88** aplicando la ecuación 2.12 y utilizando la pendiente de la recta de Koutecký-Levich a -0,3 V. Este valor resulta ser muy cercano a 4, lo que indica que la reacción de reducción de oxígeno va por la vía de 4 electrones y el

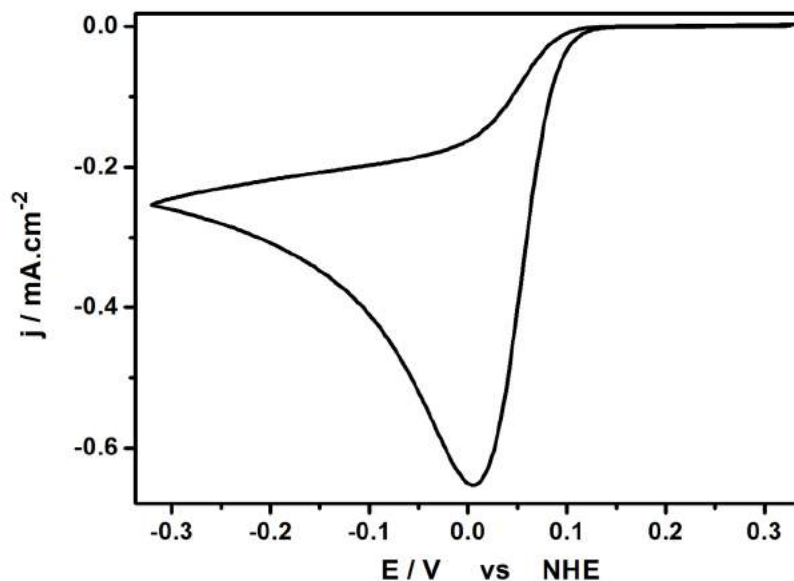


Figura 4.34: Voltametría cíclica sin rotar de Au-FePc/4MPy a partir de FePc/PySSPy en benceno. KOH 0,1 M saturado en oxígeno, 20 mV s⁻¹.

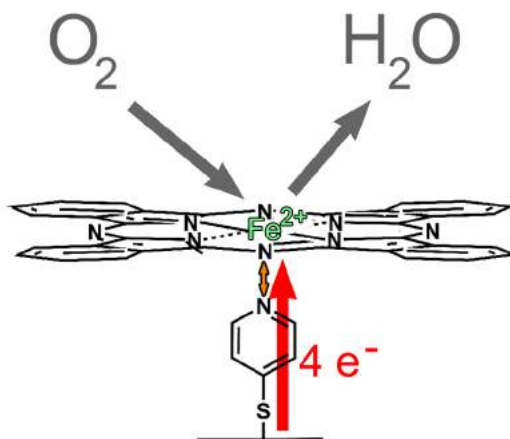
producto final es agua. Tal como se mencionó en la introducción, este tipo de mecanismo es el típico observado en films de FePc sobre electrodos de carbono.

Este mismo análisis se realizó para la muestra de FePc directamente adsorbida sobre el electrodo (sección 4.3) obteniéndose un valor aproximado de $n=3$, indicando que la reacción se da tanto a través del electrodo de oro desnudo ($2 e^-$) como a través de las moléculas de FePc ($4 e^-$). En el catalizador formado por la monocapa de FePc/4MPy, como existe un gran cubrimiento de moléculas de FePc y no hay zonas de oro libres sin autoensamblar, la reacción ahora transcurre por completo por la vía de 4 electrones.

Teniendo en cuenta que la reacción transcurre en una vía de 4 electrones y el proceso (según el análisis de Koutecký-Levich) es totalmente irreversible, podremos escribir entonces la reacción de reducción de oxígeno sobre el catalizador:



con un potencial de onset de 0,160 V (vs NHE).



4.6.3. Reacción de reducción de Oxígeno en DMSO/TBAPF₆

Inmediatamente después de realizar toda la electroquímica en solución acuosa, se preparó una solución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) en dimetil sulfóxido (DMSO) y se realizaron las mismas medidas electroquímicas en esta nueva solución usando el mismo electrodo. Para ello se utilizó un electrodo de referencia de $LiMn_2O_4/Li_2Mn_2O_4$ en DMSO/LiPF₆ 0,1 M (sección 2.1.1). Los potenciales se referirán al potencial normal de hidrógeno de igual modo que en el caso anterior. Para la corrección de los potenciales se realizaron voltametrías de ferroceno en DMSO/TBAPF₆.

$$E_{LiMn_2O_4/Li_2Mn_2O_4} + 48\text{ mV} = E_{NHE}$$

En la Figura 4.35 se muestra un gráfico de admitancia imaginaria en función del potencial para el caso de la solución saturada en Ar. Este gráfico se construyó de manera similar a los gráficos del capítulo 3. Brevemente, se aplicó una señal alterna de 100 mHz montada sobre un potencial de +0,5 V y se midió la impedancia del sistema. Luego, se movió el potencial un paso hacia valores negativos y se volvió a medir la impedancia. Este proceso se fue repitiendo hasta barrer toda la ventana de potenciales desde +0,5 V hasta -0,9 V. Luego, a partir de los valores de impedancia medidos para cada potencial se construyó un gráfico de admitancia imaginaria (Z_{Im}^{-1}) en función del potencial aplicado. Como fue discutido en el capítulo 3, los procesos redox superficiales pueden ser detectados fácilmente con esta técnica ya que se eliminan las componentes de la doble capa del electrodo. Así es que en una voltametría típica no es posible detectar los picos de oxido-reducción del Fe mientras que con la técnica de impedancia se pueden detectar. De igual forma que en el estudio de la cinética de transferencia electrónica Au/Os, si la frecuencia aplicada es muy alta, no se observarán los picos de transferencia mientras que si la frecuencia aplicada es muy baja, se podrán observar las señales redox (Figura 3.25). Teniendo en cuenta que

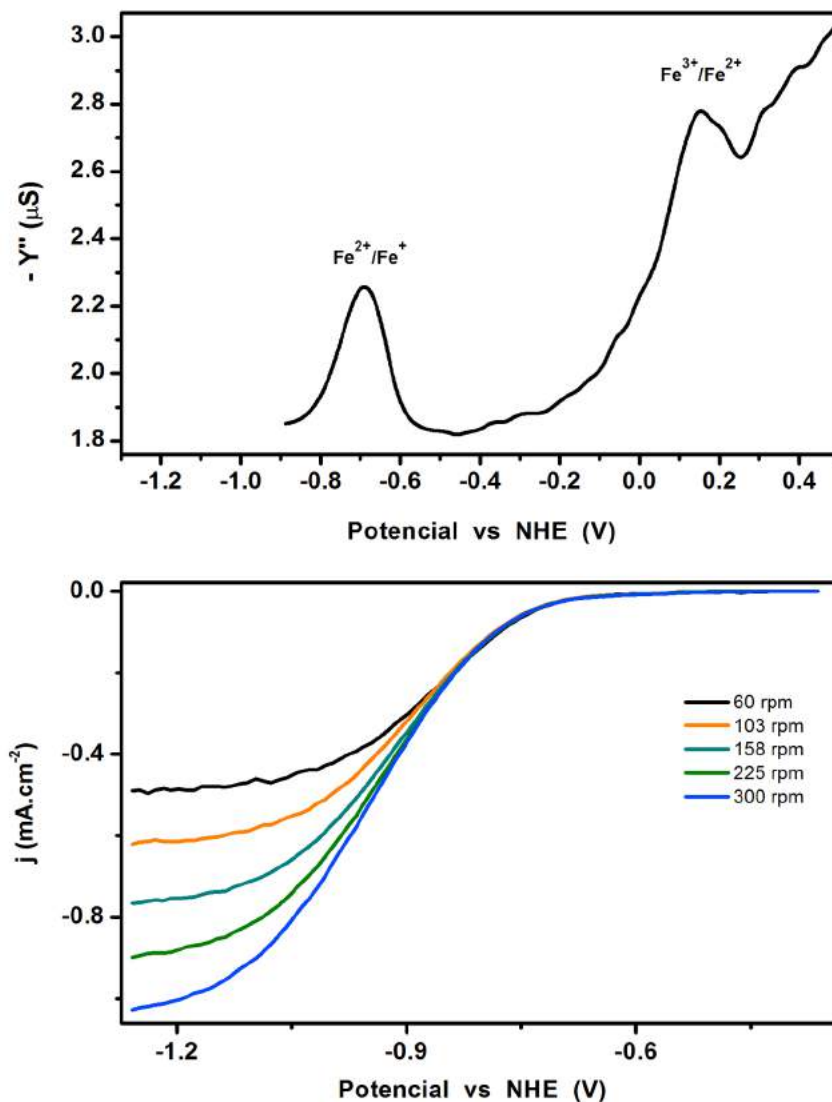


Figura 4.35: Electroquímica de Au-4MPy/FePc en DMSO/TBAPF₆ 0,1 M. *Cuadro superior*: Gráfico de admitancia imaginaria (Z_{Im}^{-1}) en función del potencial a 100 mHz. Solución saturada en Ar. *Cuadro inferior*: Barridos lineales a 5 mV s^{-1} con diferente velocidad de rotación. Solución saturada en O₂.

tanto la constante de transferencia electrónica de Fe³⁺/Fe²⁺ como la de Fe²⁺/Fe⁺ son pequeñas, se aplicó una frecuencia muy baja, de 100 mHz para así poder detectar todos los procesos redox independientemente de la cinética.

En el cuadro superior de la Figura 4.35 se observan dos picos de transferencia electrónica entre la superficie y las moléculas redox ancladas, uno a +0,154 V y el otro a -0,692 V. Estos dos picos corresponden a las cuplas Fe³⁺/Fe²⁺ y Fe²⁺/Fe⁺ tal como demostrado por Lever y colaboradores [83]. Si se comparan estos potenciales con el potencial de onset de la reducción de oxígeno, de -0,67 V, podemos afirmar que a diferencia del sistema acuoso, cuando la catálisis se realiza en DMSO, se observa reducción solo cuando sobre la superficie las ftalocianinas están como Fe⁺ y no como Fe²⁺. Este resultado podría indicar

que al usar DMSO como solvente el mecanismo propuesto por Zagal se ve alterado. En la sección siguiente se discutirán estas afirmaciones con mayor detalle.

El cuadro inferior de la Figura 4.35 muestra los barridos catódicos a diferente velocidad de rotación para una solución saturada de oxígeno. Como se mencionó anteriormente, el potencial de onset es de -0,67 V y la corriente de reducción aumenta a medida que la velocidad de rotación crece. De manera similar al análisis de la electroquímica en solución acuosa se graficaron las curvas de Koutecký-Levich para distintos potenciales aplicados para así poder determinar el número de electrones intercambiados en la reacción de reducción de oxígeno. La Figura 4.36 muestra las curvas de Koutecký-Levich y los ajustes lineales correspondientes. En este caso, a diferencia del análogo acuoso, las rectas a cada potencial no poseen la misma pendiente. Para sobrepotenciales altos, las pendientes tienden a ser iguales mientras que a sobrepotenciales bajos las pendientes se hacen cada vez menor. Tal como fue discutido en el final de la sección 2.1.3, una variación en las pendientes de las rectas de Koutecký-Levich está asociado a una cuasi-reversibilidad del proceso redox, es decir que a bajos sobrepotenciales parte del producto de la reducción de oxígeno puede volver a oxidarse. En el caso acuoso fue demostrado que la reacción era totalmente irreversible. En este caso entonces se tendrá que $O + e^- \rightleftharpoons R$ donde la k_b (a sobrepotencial bajo) no es despreciable.

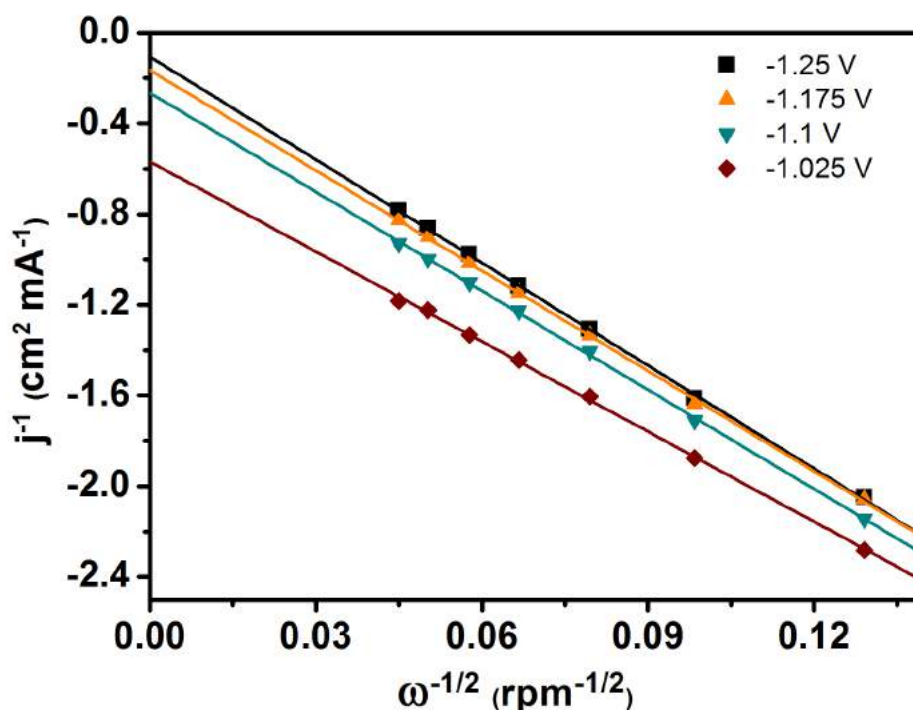


Figura 4.36: Gráfico de Koutecký-Levich para Au-4MPy/FePc en DMSO/TBAPF₆ 0,1 M saturado en O₂.

Para analizar la reversibilidad del sistema se realizó una voltametría cíclica del catali-

zador en una solución de DMSO/TBAPF₆ saturada en oxígeno sin rotar (Figura 4.37). Si se compara esta voltametría con la análoga en medio acuoso (Figura 4.34) se ve que en el barrido de vuelta existe una corriente o pico de oxidación. La aparición de esta señal anódica indica que los productos de la reducción de oxígeno pueden volver a oxidarse cuando el potencial se hace suficientemente alto (o el sobrepotencial es chico). Con esto, más el hecho de que las rectas de Koutecký-Levich no son paralelas a sobrepotenciales bajos podemos afirmar que cuando la reacción se lleva a cabo en DMSO el proceso es cuasi-reversible.

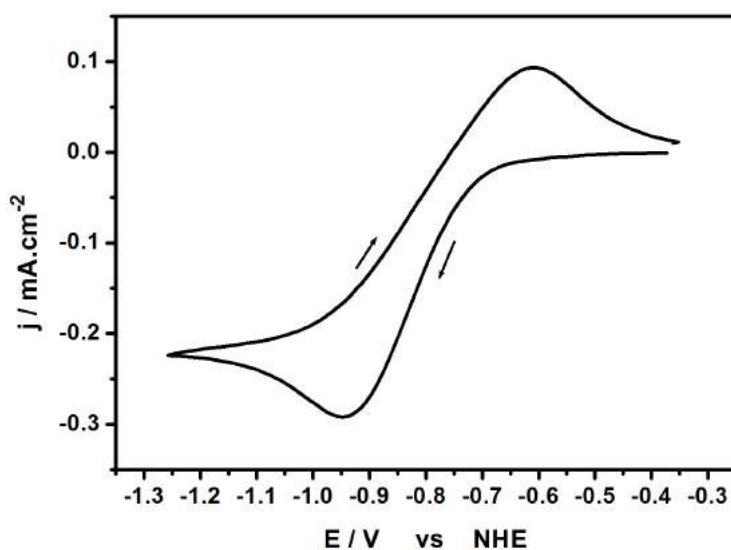
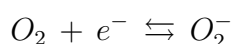
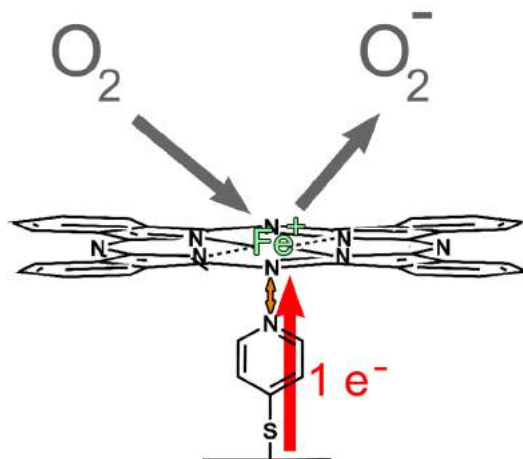


Figura 4.37: Voltametría cíclica sin rotar de Au-FePc/4MPy a partir de FePc/PySSPy en benceno. TBAPF₆ 0,1 M en DMSO saturado en oxígeno, 20 mV s⁻¹.

Teniendo esto en cuenta, podremos aplicar la ecuación de Koutecký-Levich para calcular el número de electrones intercambiados **solo** en la zona de sobrepotenciales muy altos, es decir en la zona donde las pendientes de las rectas se igualan y el proceso es totalmente irreversible ($E = -1,25$ V). Sabiendo que para una solución de DMSO/TBAPF₆ 0,1 M saturada en oxígeno $D_{O_2} = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu_{sol} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_2}^* = 2,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ y que la pendiente del gráfico de Koutecký-Levich a $E = -1,25$ V es igual a $-1,48 \cdot 10^4 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{-1}$ el número de electrones intercambiados por molécula de O₂ puede ser calculado a partir de la ecuación 2.12 obteniéndose **n=0,95**.

Con esto demostramos entonces que la reacción de reducción de oxígeno en DMSO es un proceso cuasireversible y transcurre a través de un mecanismo de 1 electrón. Además, el potencial al cuál ocurre la reacción indica que el centro catalítico es el Fe⁺ en vez de Fe²⁺. La reacción entonces puede escribirse como





4.7. Comparación de los sistemas estudiados y discusión

A lo largo de este capítulo se utilizó un sistema electroactivo autoensamblado para estudiar la reacción de reducción de oxígeno catalizada por ftalocianina de hierro. Sabiendo que al coordinar axialmente moléculas con alto número donador al átomo central de la FePc se produce una estabilización del ión Fe⁺² y por ende un incremento en el potencial de reducción de oxígeno, se planteó diseñar un sistema autoensamblado tipo 4MPy/FePc. Para ello, primero se estudió con rigurosidad la interacción de la 4MPy con sustratos monocristalinos de oro encontrando que las redes bidimensionales obtenidas luego de incubar la muestra en una solución acuosa de 4MPy dependen notablemente del tiempo de exposición así como también del potencial aplicado. Se encontró además que para el caso particular de cortos tiempos de adsorción, el potencial aplicado juega un papel principal en la estabilización de distintas redes de carácter inestable. En este trabajo se combinaron técnicas electroquímicas, microscopía con resolución atómica *in situ*, espectroscopía de rayos X y cálculos computacionales.

En una segunda parte, y teniendo en cuenta la inestabilidad tanto de la FePc como de la 4MPy, se logró generar una monocapa electroactiva de 4MPy/FePc a partir de una solución conteniendo PySSPy y FePc en benceno. Esta estrategia permite controlar la química y el cubrimiento de las especies electroactivas en superficie. Posteriormente se estudió el rendimiento de este catalizador heterogéneo frente a la reacción de reducción de oxígeno mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco tanto en medio acuoso como en medio no acuoso.

En medio acuoso se obtuvo un corrimiento de 50 mV a potenciales positivos en el onset de la reducción de oxígeno en comparación con la catálisis de moléculas de FePc directamente adsorbida sobre Au. El origen de este corrimiento se debe a que las moléculas

de 4MPy unidas axialmente a la FePc estabilizan al Fe^{+2} promoviendo la reducción de manera más eficiente. Se obtuvo además, producto del cubrimiento homogéneo de la superficie, un mecanismo único de 4 electrones sin producción de peróxido de hidrógeno. De esta forma presentamos un método reproducible para la obtención de un catalizador heterogéneo no platínico para la reducción de oxígeno.

En medio no acuoso, usando dimetilsulfóxido como solvente, se obtuvo un mecanismo de 1 electrón cuasireversible con producción de ión superóxido como producto final. Si bien este resultado era el esperado ya que al no haber protones disponibles en el solvente la reacción solo puede terminar en superóxido, interesantemente se observó que la catálisis producida por la FePc en vez de darse a través del ión Fe^{+2} se da solo cuando la especie electroactiva mayoritaria en superficie es el ión Fe^{+} . La Figura 4.38 muestra, en la misma escala de potenciales, las curvas de reducción de oxígeno para los casos KOH/H₂O y TBAPF₆/DMSO así como también las curvas de admitancia imaginaria en función del potencial donde se indican los potenciales de los procesos $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ y $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{+}$.

Este resultado contradice totalmente el mecanismo de reacción planteado por Zagal en el que la molécula de oxígeno se une al Fe^{+2} para luego disociarse reductivamente para dar los productos. En este punto es cuando surge un interrogante: Cuando se utiliza DMSO como solvente, por qué la reducción de oxígeno no se da en la ventana de potenciales en que el Fe^{+2} es la especie estable en superficie?

4.7.1. Bloqueo del sitio activo de la Fe(II)Pc por moléculas de DMSO

Una de las posibles respuestas al interrogante planteado resulta de pensar que en el momento en que se produce la formación de Fe^{+2} las moléculas de DMSO del solvente se coordinan fuertemente al sitio activo de la FePc impidiendo que se acople la molécula de oxígeno. Si este es el caso, al llevar el potencial hasta un valor en el que el Fe^{+2} se reduce a Fe^{+} , la unión entre las moléculas de DMSO con la FePc se debilita y ahora es el oxígeno quien se coordina con mayor facilidad produciendo en ultima instancia la generación de ion superóxido. Esta idea se ve reforzada observando las curvas de reducción del gráfico de la Figura 4.35.

Aquí se observa que las curvas de reducción son anchas, es decir, se necesita un margen amplio de potenciales para llegar a la corriente del límite por difusión. De acuerdo con la idea planteada, para lograr la reducción de oxígeno, no solo se necesitará entregar electrones a la molécula de oxígeno sino que también se necesitará energía para desplazar las moléculas de DMSO del sitio activo.

Con el fin de probar esta afirmación, y sabiendo que la molécula de DMSO se coordina

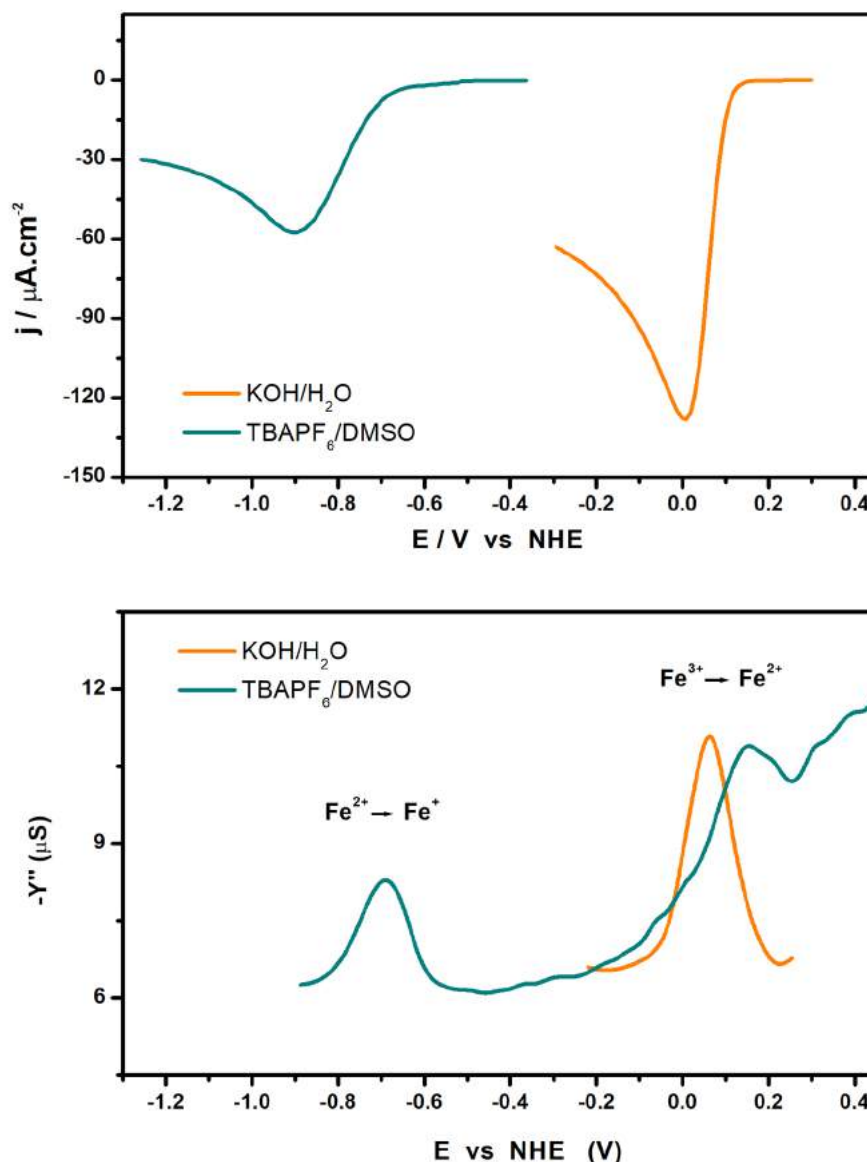


Figura 4.38: Electroquímica comparativa de Au/4MPy/FePc. *Cuadro superior*: Barridos lineales en medio acuoso y no acuoso para soluciones saturadas en oxígeno. *Cuadro inferior*: Gráfico de admitancia en función del potencial en medio acuoso y no acuoso para soluciones saturadas en argón.

fuertemente a la FePc, se utilizó el mismo electrodo con el cual se realizó la electroquímica en DMSO y se realizó un barrido de reducción de oxígeno en una solución acuosa de KOH 0,1 M. La Figura 4.40 muestra la comparación entre la catálisis del electrodo antes y después de haberse sometido a la solución de DMSO. Aquí se observa que cuando el catalizador se encuentra virgen, la reducción de oxígeno se da de manera normal, mientras que luego de haber pasado por la solución de DMSO la catálisis se pierde por completo.

Si bien este resultado refuerza la idea del bloqueo/pasivación del electrodo por moléculas de DMSO es posible que, durante la electroquímica en DMSO, al mover los potenciales dentro de una ventana tan amplia (desde +0,5 hasta -1,2 V) se haya producido la desorción

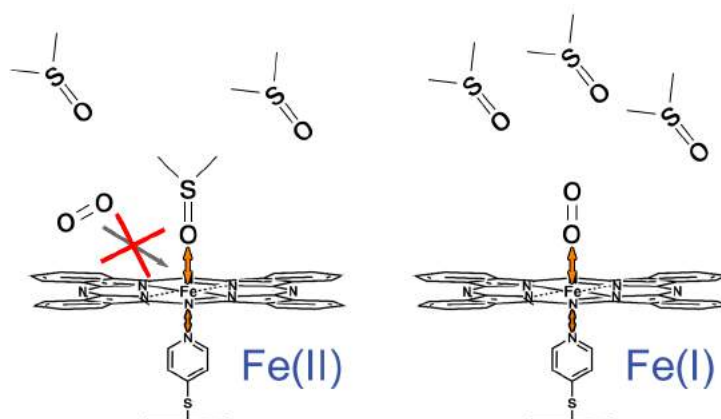


Figura 4.39: Esquema de bloqueo del sitio Fe^{2+} del catalizador por moléculas de DMSO.

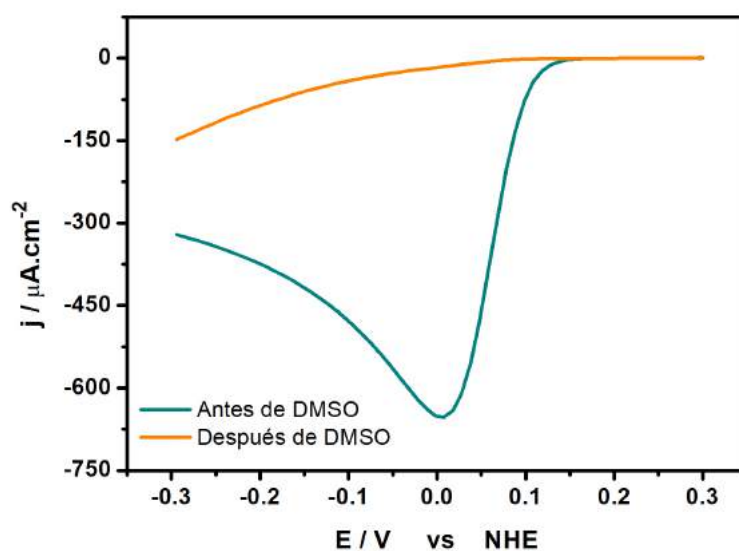


Figura 4.40: Barridos lineales en una solución acuosa de KOH 0,1 M saturada en oxígeno utilizando un electrodo de oro autoensamblado con 4MPy/FePc. La línea verde corresponde a la electroquímica del electrodo recién preparado. La línea naranja corresponde al mismo electrodo luego de ser sometido a la electroquímica en DMSO.

total de la monocapa electroactiva, y por ende la catálisis se vea disminuida ya que las moléculas de FePc fueron removidas potencioestáticamente. Para analizar este punto, se realizó una medida de admitancia en medio acuoso luego de la electroquímica en DMSO. Posteriormente se hizo una desorción reductiva de la monocapa en KOH 0,1 M saturado en argón y se repitió la medida de admitancia.

La Figura 4.41 muestra que antes de la desorción reductiva la monocapa de 4MPy/FePc sigue intacta ya que se observa un pico correspondiente a la cupla de hierro. Luego de la desorción, el pico de hierro desaparece por completo indicando que la monocapa fue removida. Este resultado demuestra que la monocapa electroactiva permanece estable durante todos los procesos electroquímicos llevados a cabo en DMSO.

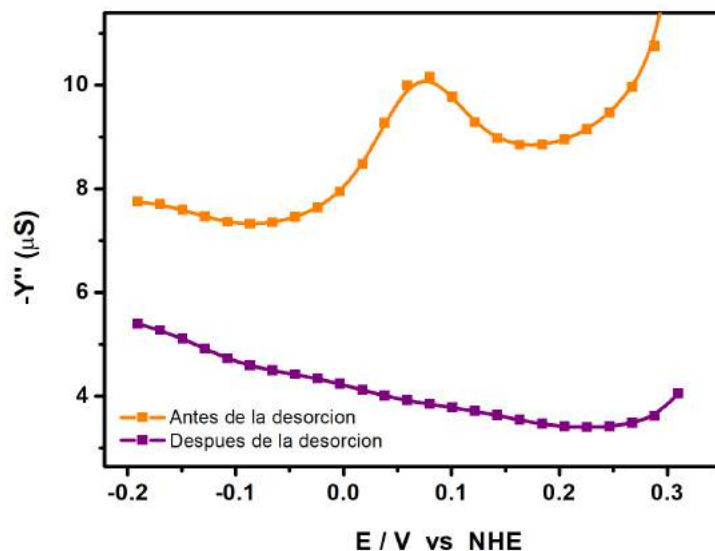


Figura 4.41: Gráficos de admitancia en función del potencial para un electrodo de oro autoensamblado con 4MPy/FePc luego de haber realizado toda la electroquímica en DMSO antes (línea violeta) y después (línea naranja) de desorber la monocapa. Solución acuosa de KOH 0,1 M saturado en Ar.

Con esto, podemos afirmar que las moléculas de DMSO efectivamente producen el bloqueo de los centros de Fe²⁺ impidiendo la libre coordinación del oxígeno y por ende envenenando el electrodo.

4.8. Materiales

Para los autoensamblados se utilizó 4-mercaptopiridina (Sigma Aldrich) y Aldritiol (Sigma Aldrich) preparados en soluciones de agua, benceno (Merck) y tolueno (Merck). Se utilizó ftalocianina de hierro (II) (Sigma Aldrich) para la reacción en solución y adsorción directa.

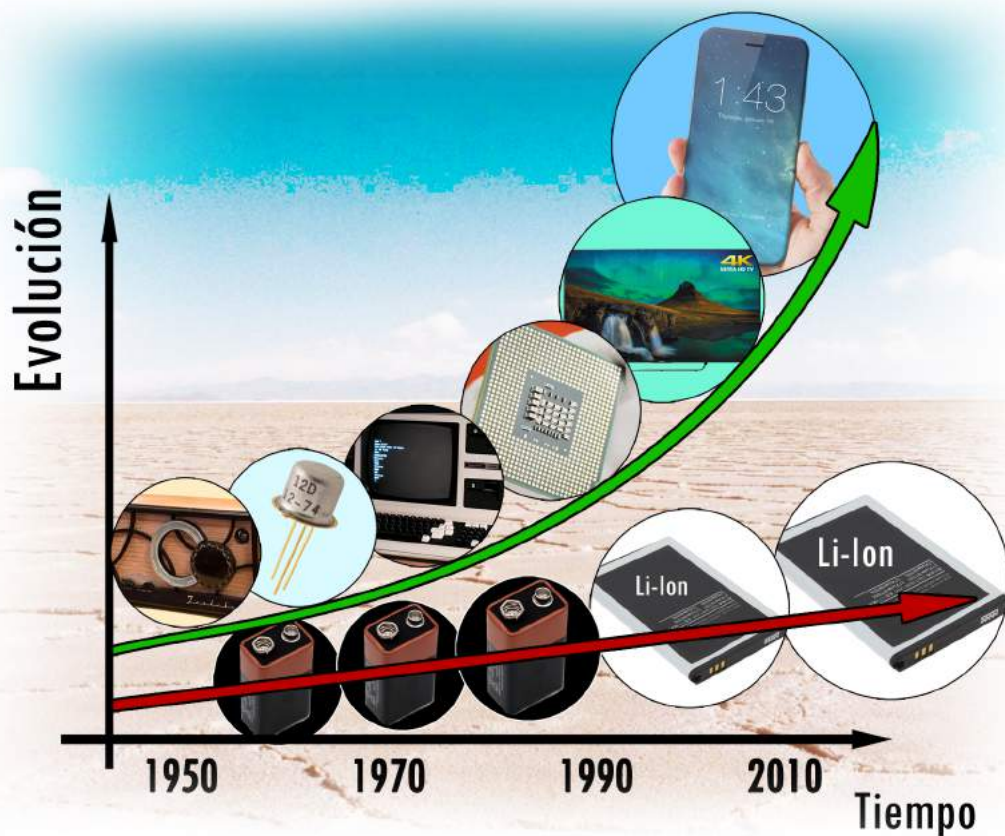
Para las medidas de STM *in situ* se utilizó un monocristal de Au(111) MaTecK de 10 mm de diámetro y 2,5 mm de alto. Para la limpieza del electrodo se siguió el protocolo especificado en la sección 2.4. Las puntas de STM fueron preparadas a partir de un alambre de W de 0,25 mm de diámetro (Vega y Camji) siguiendo el protocolo de la sección 2.2.3. Se utilizó ácido perclórico (Sigma Aldrich) como electrolito soporte. Las imágenes de STM fueron procesadas utilizando Gwyddion 2.36.

Las medidas electroquímicas se realizaron utilizando ácido perclórico (Sigma Aldrich) en el caso de impedancia, hidróxido de potasio (Sigma Aldrich) para la reducción de oxígeno en medio acuoso y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Sigma Aldrich) en dimetilsulfóxido (Sigma Aldrich) para la reducción de oxígeno en medio no acuoso. Los datos fueron adquiridos mediante NOVA 1.11 y procesados con Origin Lab 8.0.

Las mediciones de XPS se realizaron usando una muestra de oro evaporado sobre vidrio rectangular de 12 mm \times 12 mm (Sellex, Inc) y una cámara de ultra alto vacío (presión de base $\approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) con un espectrómetro SPECS UHV equipado con un analizador de energía de electrones hemisférico de 150 mm de radio promedio y un detector de nueve canales. Los espectros XP se adquirieron en sustratos conductores a tierra a una energía de paso constante de 20 eV usando una fuente de Mg K α (1253,6 eV) operada a 12,5 kV y 20 mA en un ángulo de detección de 30° con respecto a la muestra normal. Las energías de enlace se refieren a la emisión de Au 4f_{7/2} a 84 eV. Los espectros de UPS se adquirieron usando una fuente de radiación He-I (21,2 eV) operada a 100 mA con detección normal a una energía de paso constante de 2 eV.

Capítulo 5

Mecanismos de generación y remoción de compuestos no conductores en superficie: Cátodos de baterías de $Li - O_2$



5.1. Introducción

A lo largo de los capítulos 3 y 4 se estudiaron distintos mecanismos de transferencia electrónica, tanto entre superficies y especies electroactivas adheridas, como entre superficies y moléculas en solución. En este tercer y último capítulo se plantearán distintos mecanismos de reacción en lo que respecta a la formación y remoción electroquímica de óxidos insolubles en superficie.

Sobre el final del capítulo anterior se estudió la catálisis de FePc frente a la reducción de oxígeno en un solvente no acuoso como dimetilsulfóxido. Aquí la reacción transcurre en una vía de 1 electrón con generación de ion superóxido (O_2^-). Tal como ha sido demostrado por nuestro grupo, el ion O_2^- se ve fuertemente estabilizado en solución por las moléculas de DMSO y es por ello que al realizar una voltametría cíclica de reducción de oxígeno en TBAPF₆/DMSO se observa un comportamiento de tipo cuasireversible [105]. Si ahora, en vez de usar TBAPF₆ se utiliza una sal de Li⁺ como LiPF₆ la reacción podrá transcurrir tanto por 1 electrón con generación de O_2^- como por una vía alternativa de 2 electrones para dar como producto final peróxido de litio (Li₂O₂). Este segundo producto es totalmente insoluble y no conductor por lo que se acumula en la superficie del electrodo. Tanto la remoción oxidativa como la generación reductiva en superficie de Li₂O₂ representan las reacciones que ocurren en los cátodos de baterías de Li-O₂ durante los procesos de carga y descarga respectivamente.

En este capítulo experimental se estudiarán los mecanismos de reacción involucrados en la generación y remoción electroquímica de Li₂O₂ en superficies de Au y HOPG [106] [107]. Para ello, primero se caracterizará la morfología de los productos de la ORR en LiPF₆/DMSO mediante microscopía de fuerza atómica y se evaluará el tamaño de partícula en función del potencial catódico aplicado. Posteriormente se estudiarán las condiciones a las cuales es posible disolver o remover oxidativamente estos depósitos.

A partir de los resultados experimentales se plantearán distintos tipos de mecanismos de reacción y se realizarán experimentos que permitan validarlos [108]. Finalmente, se estudiará el efecto del agregado de una molécula redox en la oxidación de depósitos de Li₂O₂. Esta molécula posee la capacidad de oxidarse sobre la superficie del electrodo, luego una vez oxidada pasar a la fase solución y, mediante una reacción redox, disolver selectivamente los depósitos de Li₂O₂. Con esto, el resultado final será un decrecimiento en los sobrepotenciales oxidativos y por ende una mayor estabilidad del solvente [109].

5.1.1. Importancia del litio en acumuladores de energía

El litio es es metal más pequeño y liviano de toda la tabla periódica con un diámetro de de 300 pm y una masa por mol de 7 g. Esto hace que sea el metal menos denso de

todos, proporcionándole características únicas en relación a su uso en acumuladores de energía. Al ser tan pequeño tiene la capacidad de intercalarse entre las capas de grafito así como también en los huecos generados por redes de distintos óxidos. De esta manera mediante un sistema de intercalación de iones Li^+ es posible acumular gran cantidad de carga en muy poco peso, por lo tanto, obtener capacidades específicas muy altas.

Otra ventaja que tiene el litio es su alto potencial de oxidación ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04\text{V}$). Esto hace que al utilizar litio metálico como material anódico en una batería, la tensión de salida sea muy alta por lo tanto puedan obtenerse potencias altas. Durante los últimos años se han desarrollado distintos tipos de baterías de litio siendo la batería de Li-Ion la más comercializada y de mejor rendimiento [110]. En esta batería el material del ánodo por lo general está compuesto por carbon mientras que el cátodo por óxidos con capacidad de intercalar litio de manera selectiva en su estructura. Entre los materiales catódicos pueden encontrarse el óxido de litio cobalto (LiCoO_2), fosfato de litio hierro (LiFePO_4), óxido de litio cobalto manganeso níquel (LiNiMnCoO_2) y el óxido de manganeso litio ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$). Ambos compartimentos están separados por una membrana semipermeable a iones Li^+ y un electrolito normalmente compuesto por una sal de litio (LiPF_6) disuelta en un solvente orgánico como etilen carbonato. Durante la carga de la batería los iones Li^+ que se encuentran intercalados en el óxido se mueven hasta el compartimento anódico intercalándose en la estructura del grafito. Para que este proceso se lleve a cabo será necesario entregar potencia por lo cuál la batería debe ser conectada a la red eléctrica. Luego, si se cierra el circuito mediante una impedancia, la corriente circulará haciendo trabajo eléctrico y los iones Li^+ ahora saldrán de la estructura del grafito para intercalarse nuevamente en el óxido.

5.1.2. Baterías de $\text{Li} - \text{O}_2$

A partir de la aparición del transistor los años 50, la evolución de la electrónica ha crecido de manera exponencial. Mientras antes el limitante estaba ligado a los circuitos electrónicos, hoy en día el limitante se ha trasladado a la química de las baterías portátiles. Los teléfonos celulares actuales poseen procesadores muy potentes con pantallas de alta resolución que consumen grandes cantidades de energía. Tanto el tamaño como el peso y el poder del dispositivo se encuentra limitado por la capacidad de su batería que normalmente se agota en un termino de 24 hs dependiendo del uso. Si la evolución de las baterías portátiles hubiera acompañado a la evolución de la electrónica, los dispositivos portátiles de hoy en día deberían funcionar durante meses con una sola carga y disponer de baterías pequeñas y livianas. Una de las razones principales por la cual no se ha podido fabricar una batería con estas prestaciones es que en cualquier acumulador de energía existen diversidad de procesos químicos paralelos como transporte, reacciones, transferencias

de carga, etc. Todos estos procesos impactan en la capacidad, la potencia y la ciclabilidad de la batería. El esfuerzo de los investigadores de todo el mundo para diseñar y sintetizar nuevos electrodos de intercalación probablemente produzca mejoras en la densidad de energía, pero no más allá de un factor 2. Se requerirán entonces enfoques radicalmente diferentes para lograr un cambio real en el rendimiento de los almacenadores.

En el año 1996, Abraham propuso la idea de almacenar energía mediante un sistema formado por Li metálico como material anódico, y carbon expuesto a oxígeno como material catódico [111]. El dispositivo se llamó batería de Li-O₂ (Litio-Oxígeno). En esta batería, durante el proceso de descarga el Li metálico se oxida expulsando iones Li⁺ que se desplazan a través de un solvente orgánico hasta llegar al cátodo. Mediante una reacción de reducción, las moléculas de O₂ toman los electrones del compartimento catódico y se combinan con los iones Li⁺ para formar Li₂O₂ sobre la superficie del carbono. Este producto insoluble y no conductor se acumula en el cátodo durante la descarga hasta que la batería se agota por pasivación total del electrodo. Luego, durante la carga, se aplica un potencial para oxidar los depósitos de Li₂O₂, liberar los iones Li⁺ y reducirlos a Li metálico en el ánodo (Figura 5.1). Este dispositivo de almacenamiento posee una capacidad y una densidad de energía teórica que compite con los combustibles derivados del petróleo, por ello resulta de vital importancia el estudio de los procesos fisicoquímicos involucrados en la carga y la descarga de la batería [112].

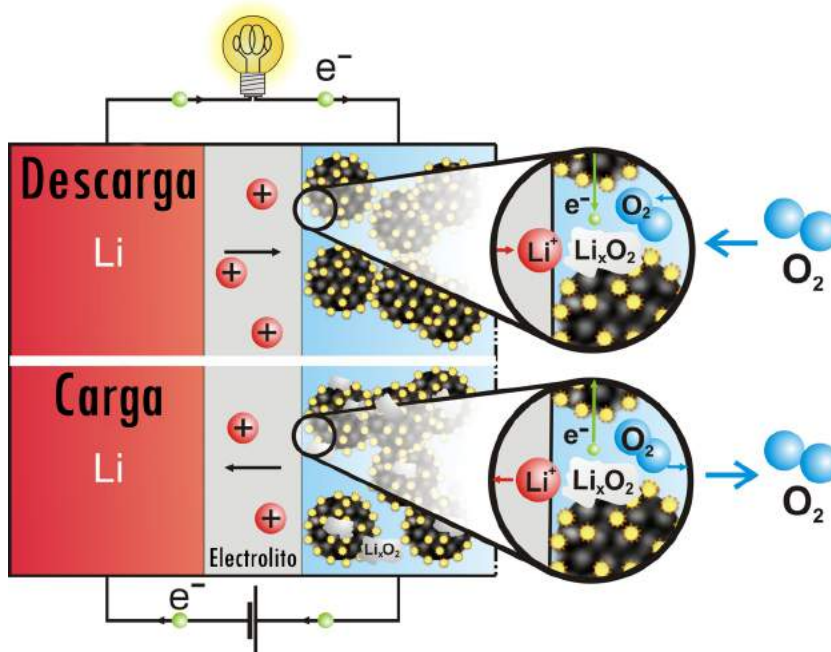


Figura 5.1: Esquema de funcionamiento de una batería de Li-O₂.



5.2. Formación de depósitos masivos de Li_2O_2 como producto de ORR en DMSO. Proceso de descarga

A continuación, mediante microscopía de fuerza atómica y electroquímica se discutirá la formación de depósitos insolubles de Li_2O_2 sobre electrodos de Au y HOPG. Se caracterizará la morfología de los depósitos y se propondrá un mecanismo de reacción que logre explicar las observaciones experimentales.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en la celda electroquímica del microscopio AFM de la siguiente manera: Primero se ensambló la celda utilizando Au (evaporado sobre vidrio y posterior flameado con H_2) o HOPG según el caso. Luego se preparó una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO dentro de una caja seca conteniendo menos de 3 ppm de H_2O . Una porción de esta solución (200 μL) se colocó dentro de la celda utilizando una jeringa y un frasco con septum de goma. El contenido de agua inicial de las soluciones fue medido con un equipo Karl Fisher obteniéndose aproximadamente un valor de 50 ppm. Posteriormente se burbujeó oxígeno durante 5 minutos para saturar la solución dentro de un compartimento purgado con Ar y se realizaron los experimentos electroquímicos (voltametrías, potenciometrías, cronoamperometrías). Finalmente se desarmó la celda, se limpió la superficie del electrodo con abundante DMSO puro y se secó con una corriente de Ar. El electrodo se ensambló nuevamente en la celda de AFM y se realizaron barridos topográficos en la modalidad tapping. Nos referiremos de aquí en más a AFM *ex situ* para este tipo de experimentos.

En las medidas electroquímicas se utilizó un alambre de Pt como contraelectrodo y un alambre de plata recubierto por $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ como electrodo de referencia. Este electrodo se colocó en un vaso de precipitados con una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO dentro de la caja seca junto con un alambre de Li registrándose una diferencia de potencial de 3,25 V. Todos los potenciales de aquí en adelante serán expresados en función de la cupla Li/Li^+ . Esto se hará de esta manera ya que suponiendo que el ánodo se encuentra conformado por Li metálico, el potencial de carga y el potencial de descarga estarán dados directamente por el potencial del cátodo.

5.2.1. ORR en HOPG/DMSO

Primero, utilizando HOPG como sustrato, se hizo una voltametría cíclica en DMSO - LiPF_6 0,1 M para caracterizar electroquímicamente el sistema. El gráfico de la Figura 5.2 recuerda a la obtenida sobre el final del capítulo anterior (Fig. 4.37) en donde la reducción de oxígeno generaba ion superóxido mediante la transferencia de 1 electrón.

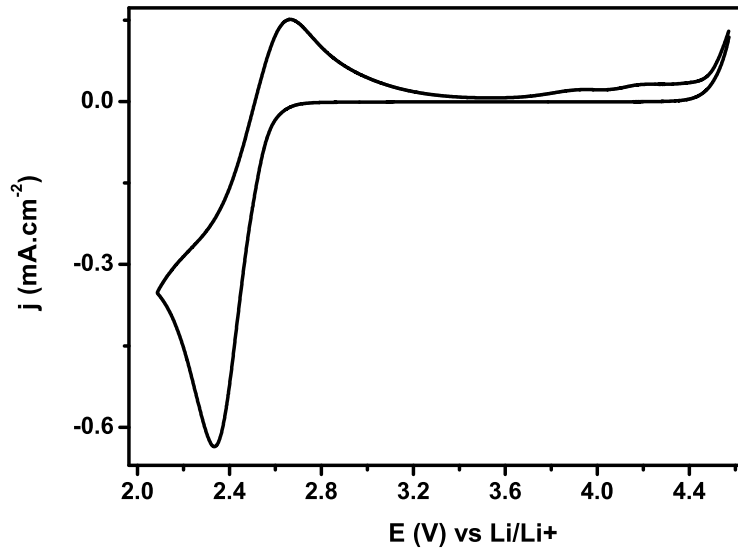


Figura 5.2: Voltametría cíclica de reducción de oxígeno usando un electrodo limpio de HOPG y una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en O_2 . 100 mV s^{-1} .

La voltametría comienza a un potencial de circuito abierto de 3,52 V hacia potenciales catódicos (hacia la izquierda) para luego regresar al mismo punto después del barrido anódico. Lo primero que se observa es un pico de reducción de oxígeno a 2,3 V. Luego, se obtiene un pico de oxidación a 2,66 V seguido por una zona plana. A potenciales oxidantes de entre 3,6 y 4,4 V se tiene una densidad de corriente casi constante de $30 \mu\text{A}$ seguido por un aumento brusco de la corriente anódica a potenciales muy oxidativos (4,5 - 4,6 V).

Solamente del análisis de la voltametría podemos afirmar que durante la reducción de oxígeno se producen por un lado Li_2O_2 sólido y por el otro O_2^- soluble. El pico anódico a 2,66 V corresponde a la oxidación de los iones O_2^- que se encuentran en las cercanías del electrodo, tal como fue demostrado por Walter Torres mediante electrodo rotatorio de anillo/disco [105]. Las corrientes catódicas en el intervalo de potenciales de entre 3,6 y 4,4 V corresponden, en principio, a la oxidación del peróxido de litio formado en la superficie del electrodo. Finalmente, la corriente alta de oxidación a 4,5 - 4,6 V corresponde a la descomposición electroquímica del DMSO tal como fue probado por Nataliia Mozhzhukhina mediante medidas de espectroscopía infrarroja *in situ* [113].

Si ahora se toma este electrodo y se lo analiza por AFM *ex situ* se observa que se encuentra cubierto por un depósito homogéneo de partículas con una altura promedio de 10 nm tal como se indica en la Figura 5.3. Si se realiza este mismo experimento pero utilizando una solución de TBAPF_6 en vez de LiPF_6 , la superficie resulta totalmente libre de partículas. Esto quiere decir que las partículas formadas producto de la voltametría provienen del ion Li^+ . Según la reacción del cátodo de las baterías de Li-O_2 , estas partícu-

las deben corresponder a depósitos de Li_2O_2 . Viswanathan demostró recientemente que al generar partículas de Li_2O_2 de forma puramente electrostática se obtiene como resultado un espesor máximo o límite de entre 5 a 10 nm, coincidente con las imágenes de AFM [114]. Sorprendentemente, estos depósitos permanecen estables luego de haber completado la voltametría, es decir, luego de haber aplicado potenciales anódicos de hasta 4,6 V. Esto indicaría que la cinética del proceso de reducción resulta ser distinta de la cinética del proceso de oxidación, siendo este último más lento.

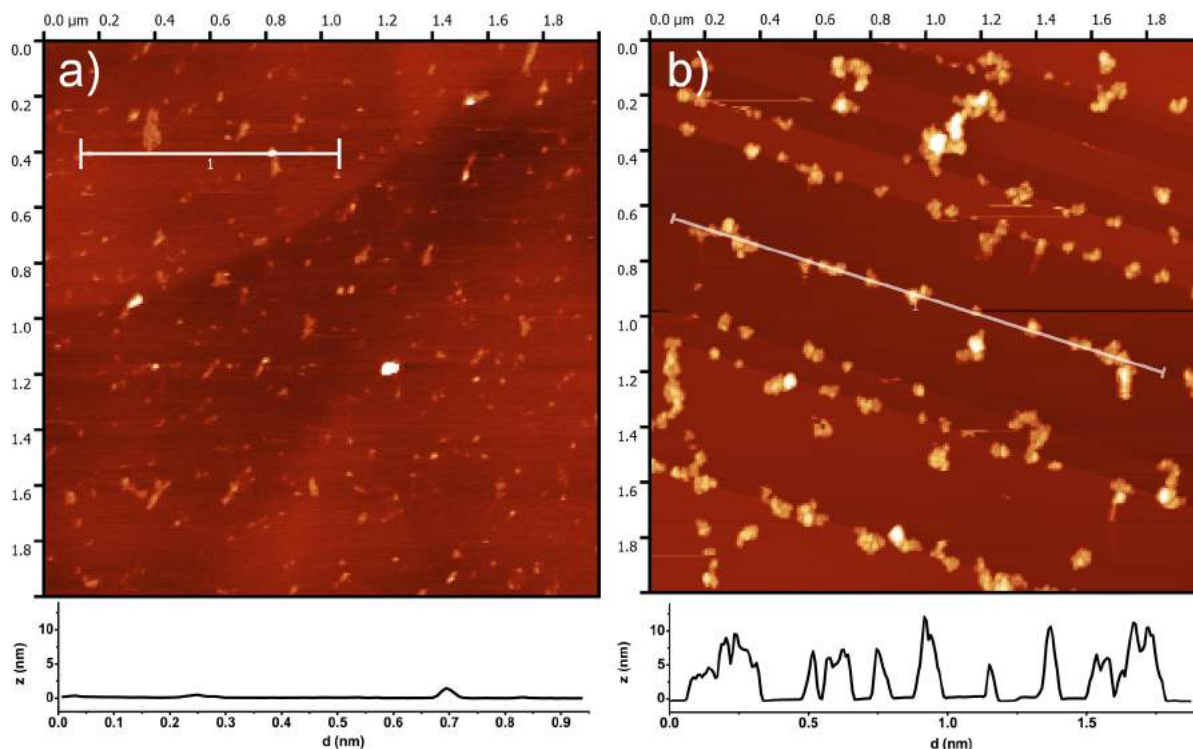


Figura 5.3: Imágenes de AFM *ex situ* de a) una muestra de HOPG que fue sumergida en una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en oxígeno durante 20 minutos sin aplicar ningún potencial y b) una muestra de HOPG luego de realizar la voltametría de la Figura 5.2.

Otra observación que puede realizarse observando la imagen de la Fig. 5.3 es que las partículas parecen ubicarse selectivamente en los bordes de escalón del sustrato. Esto indicaría que las terrazas planas, exponiendo láminas de grafito con hibridación sp^2 , son muy poco reactivas en comparación con los bordes de grano.

Yendo un paso más adelante, se analizó la topografía de los depósitos de Li_2O_2 cuando se realiza no una voltametría cíclica sino una cronoamperometría a un potencial reductor durante un determinado intervalo de tiempo. Para ello se hicieron dos experimentos distintos siempre partiendo desde una muestra limpia de HOPG. En el primer experimento se fijó el potencial en 2,65 V durante 2,5 min y luego se analizó por AFM. En el segundo experimento se aplicó un sobrepotencial más alto, de 2,05 V durante el mismo tiempo y se analizó posteriormente por AFM. Las Figuras 5.4 y 5.5 muestran los perfiles topográficos

5.2. Generación de peróxido de litio

de cada una de las superficies así como también los gráficos de densidad de corriente en función del tiempo.

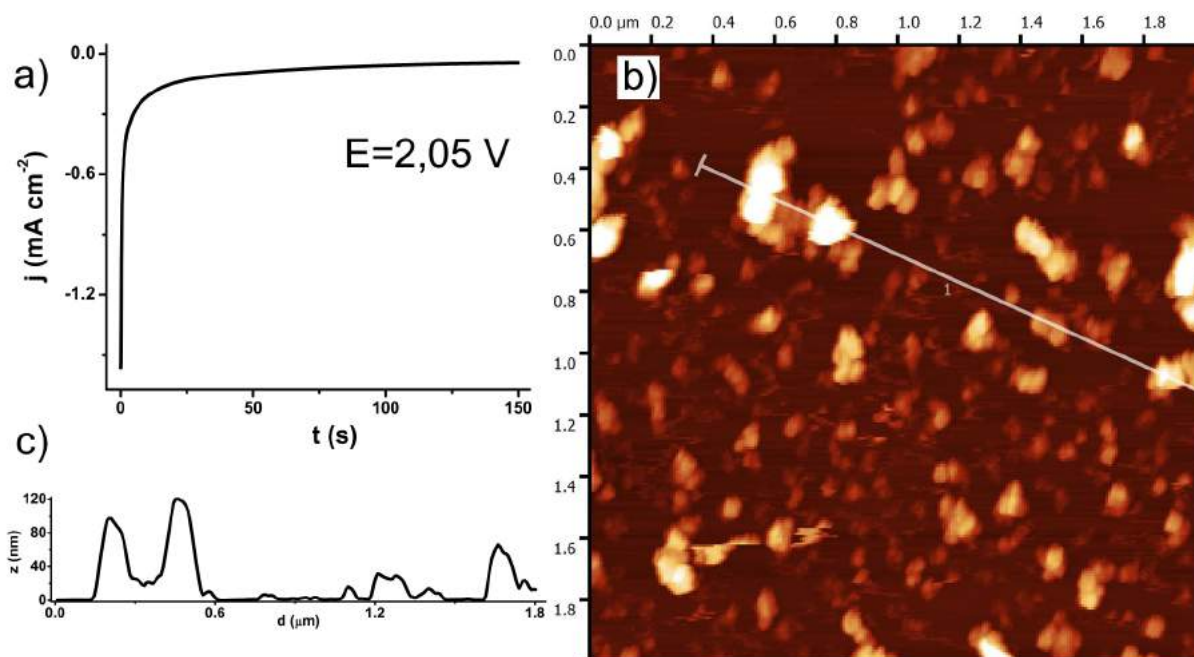


Figura 5.4: Generación de Li_2O_2 mediante cronoamperometría a 2,05 V durante 2,5 min en una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en oxígeno. a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo. b) Topografía de la superficie luego de la reducción por AFM *ex situ*. c) Perfil topográfico.

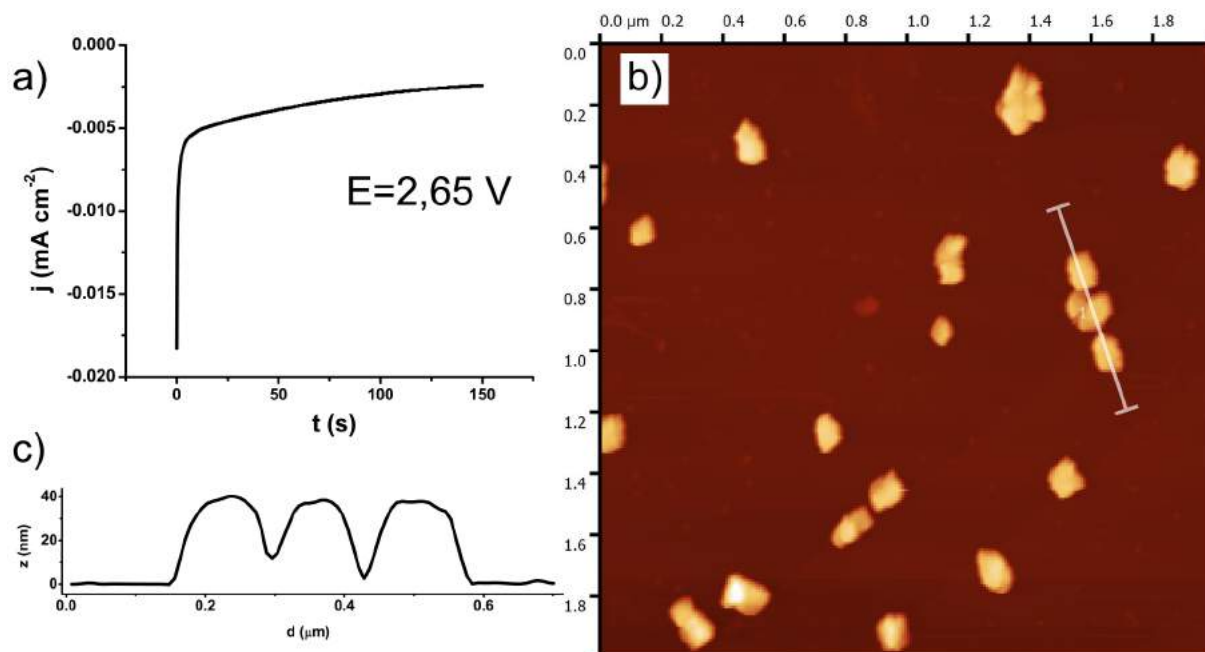


Figura 5.5: Generación de Li_2O_2 mediante cronoamperometría a 2,65 V durante 2,5 min en una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en oxígeno. a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo. b) Topografía de la superficie luego de la reducción por AFM *ex situ*. c) Perfil topográfico.

La primer observación clara es que el número de partículas en el caso de 2,65 V (bajo sobrepotencial) es menor que en el caso de 2,05 V (alto sobrepotencial) coincidente con las escalas de los gráficos j vs t . Por otro lado, en ambas muestras se observan zonas vacías en el sustrato, es decir zonas en las cuales no se produjo ningún tipo de formación de Li_2O_2 . Estas zonas vacías podrían indicar, como se mencionó anteriormente, lugares poco reactivos de la muestra. Las zonas en las cuales sí se observan partículas, en cambio, corresponden a zonas más reactivas como bordes de escalón. A diferencia de la imagen de la Figura 5.3, los tamaños de partícula producto de las cronoamperometrías son mucho mayores llegando a diámetros de hasta 60 nm. Las características morfológicas de los depósitos además indicarían que el mecanismo por el cual se forman es de tipo nucleación seguida de crecimiento y que este mecanismo estaría favorecido especialmente si el sobrepotencial es bajo (notar que en la muestra de 2,65 V está conformada por partículas muy separadas y con una distribución de tamaños homogénea).

Si se comparan los gráficos de j vs t se observa que, por un lado luego de 2,5 min la corriente no cae a cero en ninguno de los dos casos obteniéndose una carga de 15 mC cm^{-2} para el caso 2,05 V y de $0,54 \text{ mC cm}^{-2}$ para el caso 2,65 V. Por otro lado, en la muestra de 2,65 V la corriente parece caer primero exponencialmente y luego linealmente. Primero, el hecho de que las corrientes no caigan a cero se explica fácilmente observando los depósitos formados en superficie. Como existen zonas del HOPG totalmente descubiertas, el oxígeno podrá reducirse a ion superóxido y así consumir carga produciendo corriente. La única forma de que la corriente caiga completamente a cero sería que 1) se acaben las moléculas de oxígeno en las cercanías de la superficie y 2) que se pasive por completo la superficie y no pueda transferirse más carga. En cuanto a la dependencia lineal de la corriente con el tiempo en el caso de 2,65 V, podríamos argumentar que la generación de superóxido se ve facilitada a este sobrepotencial tan bajo, por lo tanto el proceso que más corriente consume será la producción de superóxido y no la generación de peróxido de litio tal como se confirma por las imágenes de AFM. Por último, la baja carga obtenida para el caso de 2,65 V está vinculada a que un bajo sobrepotencial naturalmente produce una baja circulación de electrones. Más adelante se discutirán estas afirmaciones para proponer un mecanismo de formación de Li_2O_2 .

5.2.2. ORR en Au(111)/DMSO

Si ahora se emplea un sustrato de Au (evaporado en vidrio y posterior flameado con llama de H_2), la voltametría cíclica muestra algunas diferencias (Fig. 5.6). Primero, se obtiene un pico ancho de reducción de oxígeno y cuando el potencial es muy bajo la corriente cae a cero a diferencia que el caso anterior. Esto indica que a 100 mV s^{-1} , cuando el potencial se barre entre 2,5 y 1,75 V la superficie se pasiva por completo con

Li_2O_2 . Con esto podemos decir que la superficie de oro presenta una mayor reactividad que la superficie de HOPG. Por otra parte, el pico anódico a 2,66 V de la voltametría anterior ya no está, reforzando la idea de la pasivación de la superficie. El pico a 2,66 V correspondía a la oxidación de iones O_2^- en las cercanías del electrodo. Como ahora la superficie se encuentra cubierta por Li_2O_2 el superóxido no puede llegar a las cercanías del electrodo y no puede ser oxidado.

Se observan también distintos picos de oxidación entre 3,0 y 4,2 V correspondientes, en principio, a la oxidación del peróxido formado durante el barrido anódico. También se registra un pico anódico muy alto a 4,6 V correspondiente a la oxidación del DMSO de igual manera que en el caso anterior.

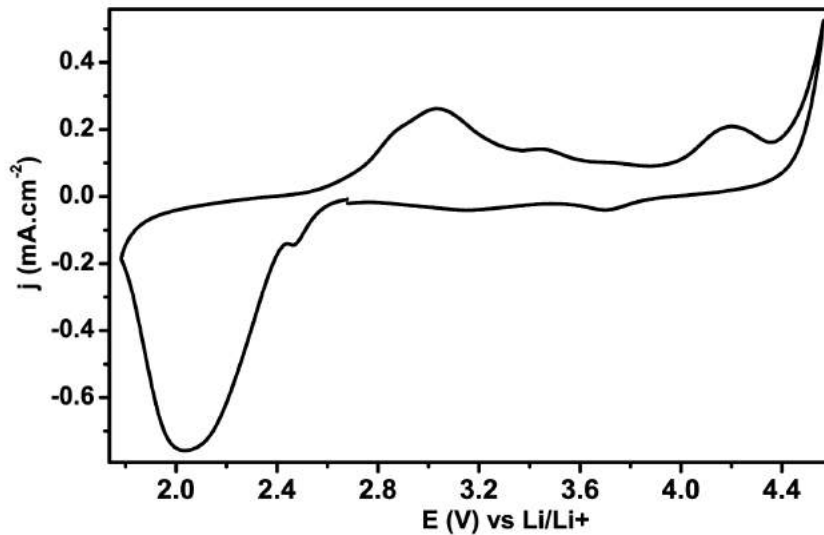


Figura 5.6: Voltametría cíclica de reducción de oxígeno usando un electrodo limpio de Au y una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en O_2 . 100 mV s^{-1} .

Seguido a esto se realizó un experimento similar al caso de HOPG, es decir, partiendo desde un sustrato de Au limpio, se aplicaron 2,05 V durante 2,5 min y se observó la topografía de la superficie por AFM *ex situ* (Fig. 5.7). En este caso, la corriente cae más rápidamente que en el caso de HOPG y la carga total circulada es de 9 mC cm^{-2} . Además se observa por AFM un depósito de Li_2O_2 que cubre por completo toda la superficie, coincidente con la forma de la voltametría. Los tamaños de partícula resultan ser similares al caso HOPG de hasta 60 nm pero esta vez no parecen crecer bajo el mecanismo de nucleación seguida de crecimiento sino en un mecanismo de formación dendrítica. Comparando la carga circulada para los casos Au y HOPG de 9 y 15 mC cm^{-2} respectivamente, parecería un resultado contradictorio si se comparan las imágenes de AFM de cada uno donde se ve que la cantidad de Li_2O_2 es mayor en el caso de Au (Figs 5.7 y 5.4). Este punto

particular se discutirá más adelante en la sección 5.2.4.

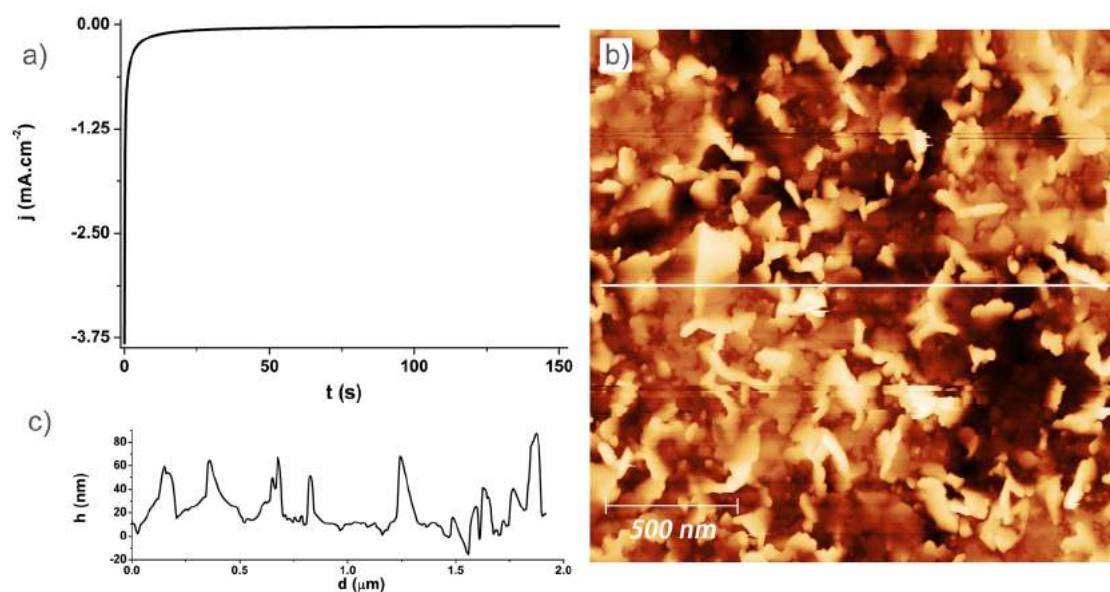
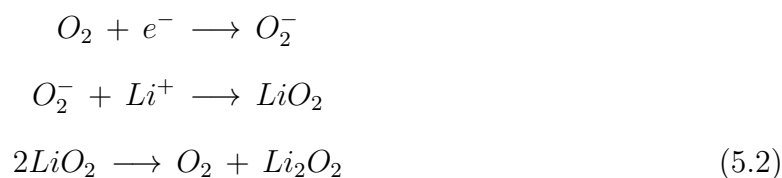


Figura 5.7: Formación de Li_2O_2 por reducción de oxígeno en una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en O_2 . a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo cuando se aplica 2,05 V al sistema. b) Imagen de AFM *ex situ* en modo tapping luego de la reducción. c) Perfil topográfico.

5.2.3. Dismutación del ion O_2^- en presencia de iones Li^+ .

Al mismo tiempo en el que fueron realizados estos estudios, se reportaron distintos mecanismos de reacción para explicar las distintas observaciones experimentales en lo que respecta a la formación de depósitos masivos de Li_2O_2 en superficies carbonadas. Una de estas vías de reacción consta de dos pasos y se plantea bajo ciertas condiciones experimentales especiales. Si se trabaja con un solvente que tenga la capacidad de estabilizar muy bien al ion superóxido, y además el sobrepotencial aplicado no es muy alto, la generación de Li_2O_2 puede darse de la siguiente manera: Primero se genera ion O_2^- electroquímicamente. Como el sobrepotencial no es muy alto, la energía entregada no es lo suficientemente alta como para transferir un segundo electrón y formar peróxido de litio. Bajo estas condiciones el O_2^- se solvata y pasa a la fase solución combinándose con los iones Li^+ para dar LiO_2 (superóxido de litio). Esta especie resulta ser muy reactiva y al encontrarse con otra molécula igual, reaccionan para dar O_2 y Li_2O_2 por dismutación química según:



Teniendo en cuenta que si la formación de los depósitos de Li_2O_2 estuviera controlada solo por transferencia electrónica (Ec. 5.1) se tendrían tamaños de partícula del orden de algunos nm, este mecanismo alternativo podría explicar la formación de partículas de hasta 60 nm como ha sido observado por AFM. Si la dismutación se hace efectiva, explicaría muy bien en particular las observaciones del mecanismo de nucleación seguida por crecimiento para el caso de sobrepotenciales bajos. En este caso particular, sobre las zonas descubiertas del sustrato se genera superóxido que luego, estabilizado por las moléculas de DMSO pasa a la fase solución. Luego, por dismutación química, nuclea sobre un punto reactivo de la superficie y posteriormente crece de manera constante y controlada a medida que más moléculas de LiO_2 dismutan sobre el grano o semilla formado en primera instancia.

Para probar si realmente ocurre la reacción química de dismutación, se diseñó el siguiente experimento utilizando Au como electrodo conductor. Primero se parte de una celda conteniendo TBAPF_6 en DMSO saturado en oxígeno, es decir, sin presencia de iones Li^+ . Con esta solución se aplica un potencial reductor de 2,05 V durante 5 minutos para generar electroquímicamente iones O_2^- . En esta etapa, al no haber Li^+ en solución, el O_2^- difunde a la solución estabilizado por las moléculas de solvente. Luego de aplicar el potencial catódico, se abre el circuito de la celda y se deja evolucionar el potencial durante otros 5 minutos. Luego, y sin aplicar ningún potencial a la celda, se inyecta una cantidad de Li^+ como LiPF_6 a la solución tal que la concentración final sea de 0,1 M. Posteriormente a la inyección de los iones Li^+ se sigue la evolución del potencial a lo largo del tiempo hasta que se llegue a un equilibrio. Por ultimo, se analiza la superficie por AFM *ex situ*. El esquema de la Figura 5.8 resume el experimento en tres etapas.

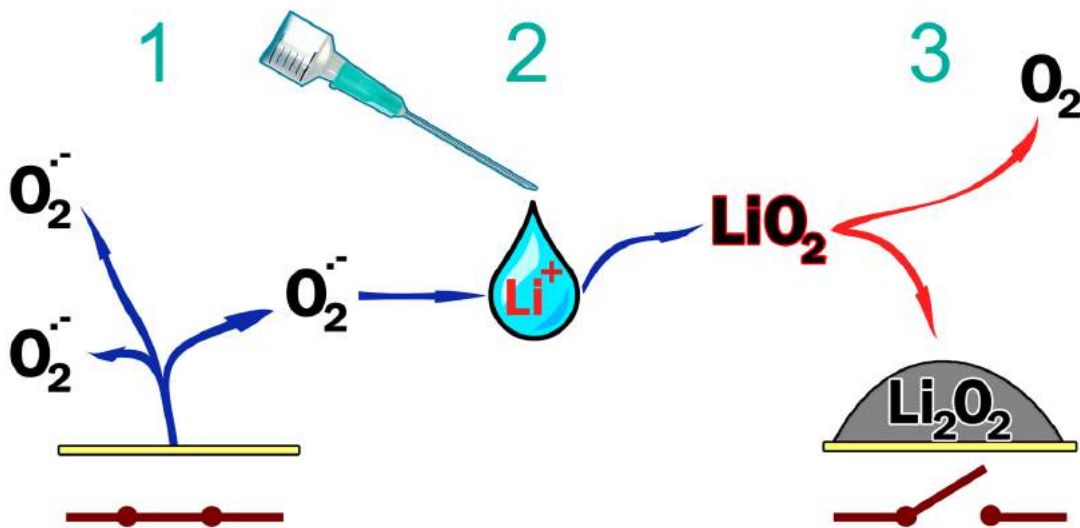


Figura 5.8: Esquema experimental para la generación de Li_2O_2 por dismutación de LiO_2 .

A continuación se indica la evolución del potencial de la celda a lo largo de todo el experimento (Fig. 5.9). En el eje abscisas, la escala de tiempo se modificó de forma tal de ser cero justo en el momento en que se abre el circuito. A lo largo de toda la curva mostrada, el potencial medido será entonces el potencial de circuito abierto.

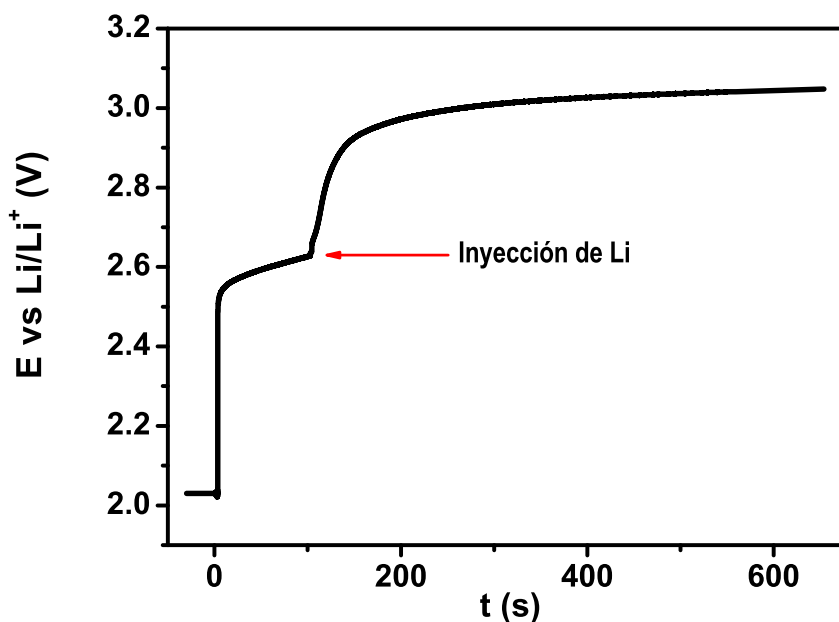


Figura 5.9: Seguimiento del potencial de circuito abierto en función del tiempo.

Como puede observarse, antes de la inyección de iones litio (marcado en la figura) el potencial evoluciona desde 2 V hasta llegar a un plateau de 2,63 V. Este valor corresponde al potencial de equilibrio establecido por una concentración estable de especies de oxígeno en las cercanías del electrodo. A partir del momento en que se inyectan los iones Li^+ el potencial crece aún más hasta alcanzar un valor estable de 3,05 V. Este incremento en el valor del potencial de circuito abierto indica que la química de las especies oxigenadas en la superficie ha sido alterada, posiblemente por la formación de superóxido de litio (LiO_2).

La Figura 5.10 muestra dos imágenes de AFM *ex situ*. La imagen de la izquierda corresponde a una muestra retirada justo antes del agregado de litio. Lo que indica esta imagen es que luego de la generación de iones superóxido, estos no producen ningún tipo de producto que pueda depositarse sobre el electrodo. Es importante detenerse en este punto ya que de haber una concentración alta de agua en solución, los iones superóxido podrían reaccionar con el agua y formar hidróxidos insolubles detectables al ojo del AFM.

La Figura 5.10-b muestra la topografía de la superficie luego del agregado de litio. Aquí, a diferencia del caso anterior, se observa una superficie cubierta por un depósito

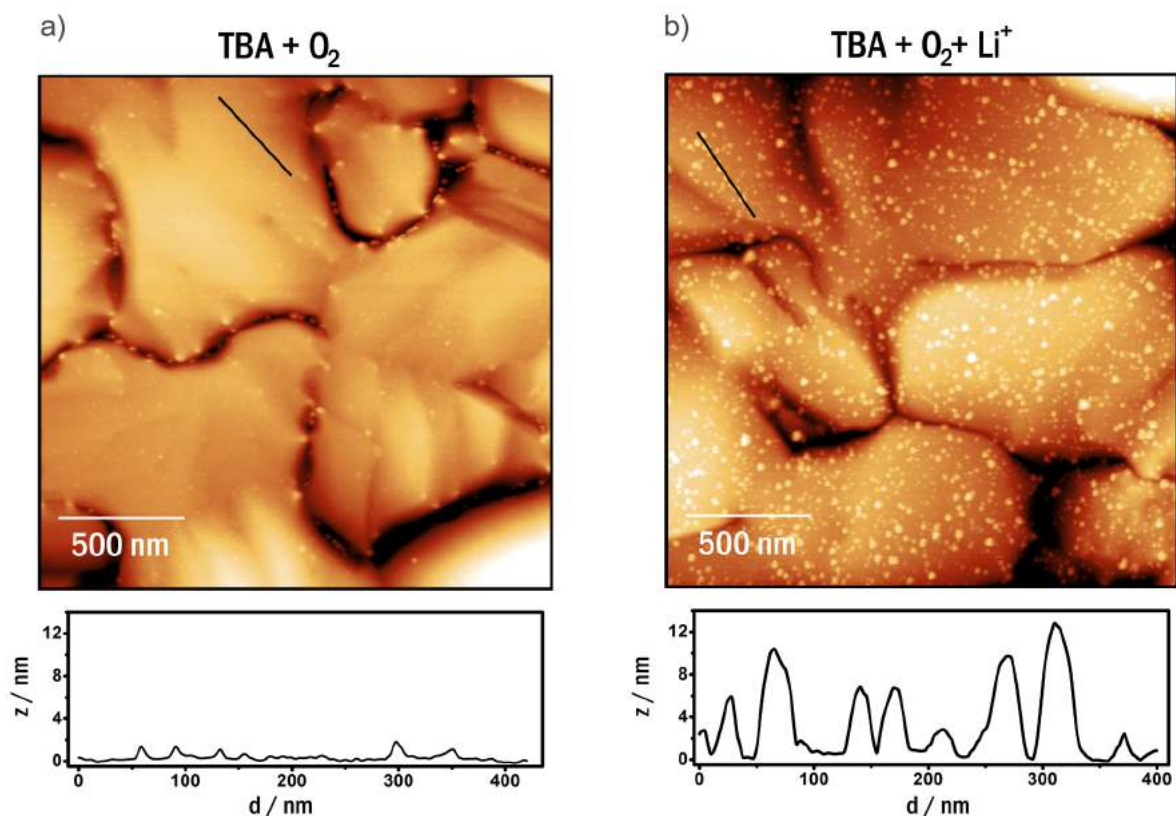


Figura 5.10: Imágenes de AFM *ex situ* en modo tapping de: a) Sustrato luego de 5 min de reducción de oxígeno a 2,05 V en TBAPF₆ 0,1 M / DMSO. b) El mismo caso más agregado de LiPF₆.

homogéneo de partículas. Estas partículas no pueden provenir de otra parte que no sea la dismutación del LiO₂ para dar Li₂O₂ ya que en ningún momento se aplicó potencial reductor, de hecho, el potencial se encuentra por encima del valor al cuál se produciría Li₂O₂ según la voltametría de la Figura 5.6.

Con este sencillo experimento probamos entonces que la reacción 5.2 se da siempre que exista presencia de Li⁺ y O₂⁻ independientemente del potencial aplicado.

5.2.4. Mecanismos de formación de Li₂O₂

Teniendo en cuenta las observaciones experimentales detalladas anteriormente y los distintos avances logrados en paralelo por diferentes grupos de investigación, podremos plantear entonces un mecanismo de reacción detallado para la formación de Li₂O₂ en electrodos de Au y HOPG. La Figura 5.11 resume las distintas vías de reacción posibles.

La flecha marcada con el numero 1 corresponde al primer paso de reducción de oxígeno para dar el ion superóxido O₂⁻. En una primera instancia el superóxido se encuentra sobre la superficie del electrodo junto con los iones Li⁺ que provienen del electrolito. En este punto la reacción puede tomar tres posibles vías. Si el sobrepotencial aplicado es muy alto, o en otros términos el potencial es muy bajo (una gran demanda de potencia del

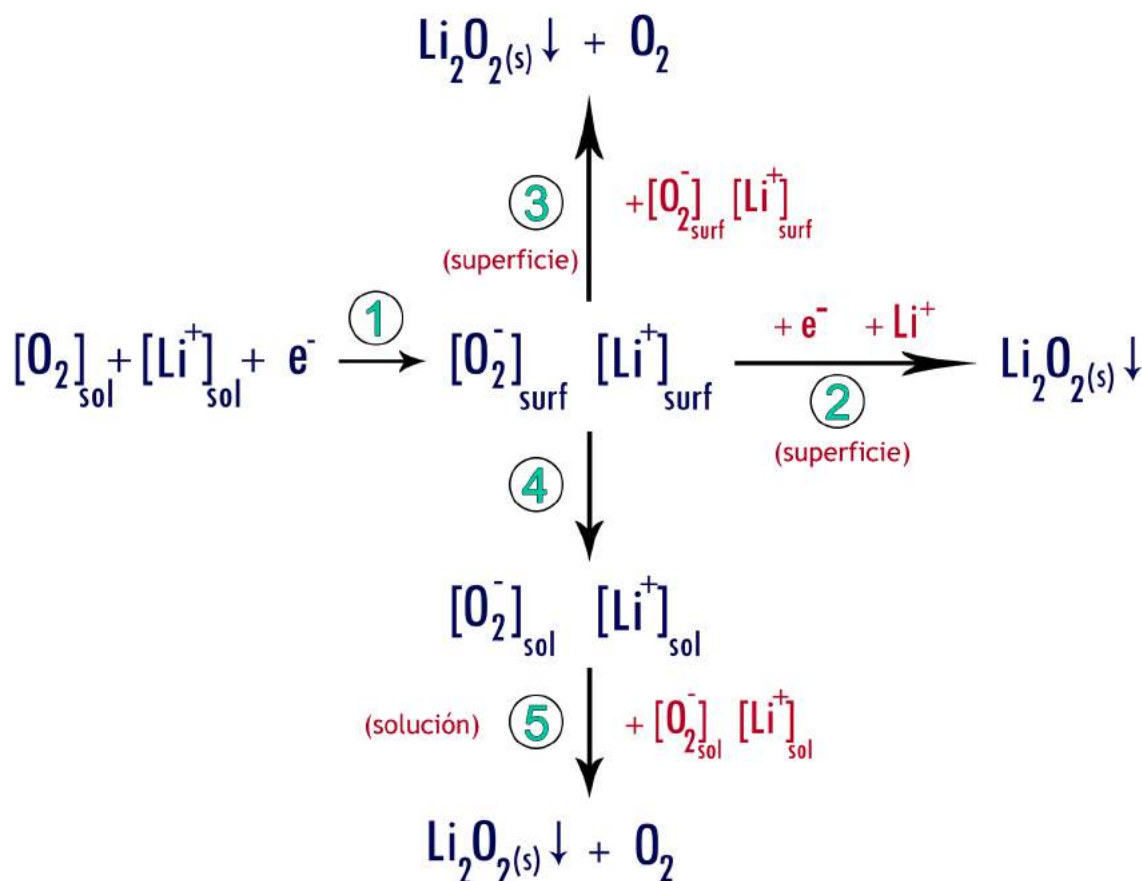


Figura 5.11: Mecanismo de reacción para la generación de Li_2O_2 a partir de la reducción de oxígeno en una solución conteniendo iones Li^+ .

auto eléctrico), ocurrirá una segunda reducción inducida por el potencióstato. La flecha marcada con el número 2 representa esta situación. En este caso, si la energía de reducción es muy alta, los iones O_2^- no tendrán tiempo de difundir a la solución y captarán otro electrón a la vez que se combinarán con los iones Li^+ para dar Li_2O_2 . Esta vía se conoce como el mecanismo por superficie ya que los superóxidos reaccionan en su totalidad en la superficie. El producto de esta vía correspondería a una superficie totalmente pasivada por Li_2O_2 con un espesor pequeño, es decir, un film delgado de Li_2O_2 . Esto se daría de esta manera por que, al ser el peróxido un producto no conductor, los electrones no pueden tunear distancias tan elevadas con lo cual la reacción se detendría por completo al momento en que se pasive el electrodo. Otra vía posible, también en superficie, será la dismutación de LiO_2 de forma química para dar Li_2O_2 (flecha marcada como 3). Esta reacción compite en paralelo con la segunda reducción. Tanto la vía 2 como la vía 3 se verán favorecidas además si el solvente coordina de manera ineficiente a los iones O_2^- . Si es este el caso, las moléculas de O_2^- permanecerían mucho tiempo en las cercanías del electrodo promoviendo estas dos vías de manera selectiva.

Si ahora el sobrepotencial es pequeño o el solvente coordina muy bien a los iones O_2^- ,

la reacción podrá transcurrir por la vía 4. Aquí el superóxido pasa a la fase solución combinándose con Li^+ para luego dismutar químicamente formando Li_2O_2 sobre una semilla formada por alguna de las otras vías. Este camino es llamado mecanismo por solución. Al mismo tiempo en que fueron realizados los estudios de AFM de esta tesis, Nazar y colaboradores estudiaron el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la morfología y cubrimiento de los depósitos de peróxido de litio confirmando las afirmaciones relacionadas con los mecanismos por solución y por superficie [115]

En todos los casos el producto final es el Li_2O_2 insoluble. Dependiendo del solvente empleado y el sobrepotencial aplicado, la reacción transcurrirá por las distintas vías. En un experimento real la reacción se dará eventualmente por todas las ramas al mismo tiempo, y la morfología del producto final será una combinación de todas. De esta forma, y haciendo referencia a este mecanismo podremos explicar los resultados experimentales de la siguiente manera: En todos los casos estudiados se empleó DMSO como solvente, una molécula con buena capacidad de solvatar los iones superóxido, con lo cuál, la vía 4 y 5 estará favorecida particularmente. En el caso de emplear HOPG a bajos sobrepotenciales (2,65 V), la reacción transcurre preferencialmente por la vía 4 y en menor medida por la 3. Aquí al ser el sobrepotencial tan bajo, la captación de un segundo electrón sobre la superficie se ve energéticamente impedida. Si ahora se aplica un sobrepotencial más alto, además de transcurrir por la vía 4 y 3, lo hará también por superficie (2) obteniéndose como resultado mayor número de núcleos en superficie. Teniendo en cuenta que la superficie de HOPG es muy poco reactiva, luego de 2,5 min la superficie está lejos de pasivarse por completo.

En el caso de utilizar un electrodo de Au a potenciales reductores (2,05 V), al tratarse de una superficie más reactiva, la vía 2 se da mucho más en comparación con el caso HOPG por lo que se observa una superficie cubierta por completo por Li_2O_2 . Al observarse tamaños de partícula tan grandes, necesariamente la reacción transcurre también por solución produciendo el crecimiento paulatino de Li_2O_2 por dismutación de LiO_2 formando dendritas. Por otra parte, en relación a la diferencia de las cargas eléctricas, al ser el HOPG una superficie muy poco reactiva la carga circulada a 2,05 V resulta mayor debido a que como las zonas planas sp^2 no son reactivas, el electrodo nunca llega a pasivarse con lo cuál la corriente nunca cae a cero. Esta corriente casi constante es debida a la generación de superóxido que pasa a fase solución (vías 1 y 4) y luego se deposita en las partículas haciendo que los tamaños sean, en algunos casos, muy altos (de más de 100 nm). En el caso de Au, como la superficie es más reactiva se pasiva rápidamente y las moléculas de O_2 no pueden llegar a la superficie para reducirse por ende la carga es menor.

Por último, en el experimento de inyección de litio, al no haber presencia de iones Li^+ en el primer paso sólo se generan iones superóxido que difunden a la solución. Luego, a

circuito abierto, cuando se inyectan los Li^+ , estos solo pueden reaccionar por las vías 3 y 4 explicando los resultados observados. De esta forma, favorecer los mecanismos en solución permitirá que la descarga de la batería se prolongue en el tiempo y por ende la capacidad de la batería aumente.

Introduciendo a la próxima sección, al cargar la batería será necesario oxidar los depósitos masivos de peróxido de litio formados en la descarga. Si estos depósitos son de gran tamaño será necesario aplicar un sobrepotencial oxidativo muy elevado para removerlos por completo y por ende se producirá la oxidación parcial del solvente. Luego, estos productos de degradación del solvente se acumularán en la superficie del electrodo haciendo que finalmente tanto la reacción de carga como la de descarga se detengan por completo. En términos de ciclabilidad, una vida útil muy corta.

5.3. Remoción oxidativa de depósitos masivos de Li_2O_2 . Proceso de carga

Luego de haber determinado los procesos de generación reductiva de depósitos de Li_2O_2 se investigó la remoción de los mismos mediante la polarización del electrodo a potenciales oxidantes. De manera similar a la sección anterior, las superficies fueron preparadas en la celda de AFM utilizando un alambre de Ag recubierto por $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ como electrodo de referencia. Los potenciales serán referidos a la cupla Li/Li^+ ($E_{\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4} + 3,25 \text{ V}$). Las imágenes de AFM también fueron adquiridas en modo tapping en experimentos de tipo *ex situ*.

5.3.1. Oxidación de Li_2O_2 en HOPG

La oxidación de los depósitos de Li_2O_2 se llevó a cabo de la siguiente manera: se realizó un experimento cronoamperométrico en dos etapas sucesivas en una solución de LiPF_6 0,1 M en DMSO saturado en O_2 . Primero se aplicó 2,05 V durante 2,5 min e inmediatamente después se aplicó un potencial oxidante durante otros 2,5 min. Posteriormente se desarmó la celda, se limpió el electrodo con DMSO, se evaporó el solvente con Ar y se realizaron barridos topográficos mediante AFM.

La Figura 5.12 muestra tres experimentos distintos en lo que se prueba la oxidación de los depósitos a tres potenciales oxidativos distintos durante 2,5 min: 4,15 V, 4,35 V y 4,55 V (siempre partiendo desde una muestra en la que se formó Li_2O_2 por reducción de oxígeno a 2,05 V).

Como se observa en la Figura 5.12-a, cuando el potencial aplicado es de 4,15 V solo algunas de las partículas más pequeñas han sido oxidadas mientras que la gran mayoría

5.3. Remoción de peróxido de litio

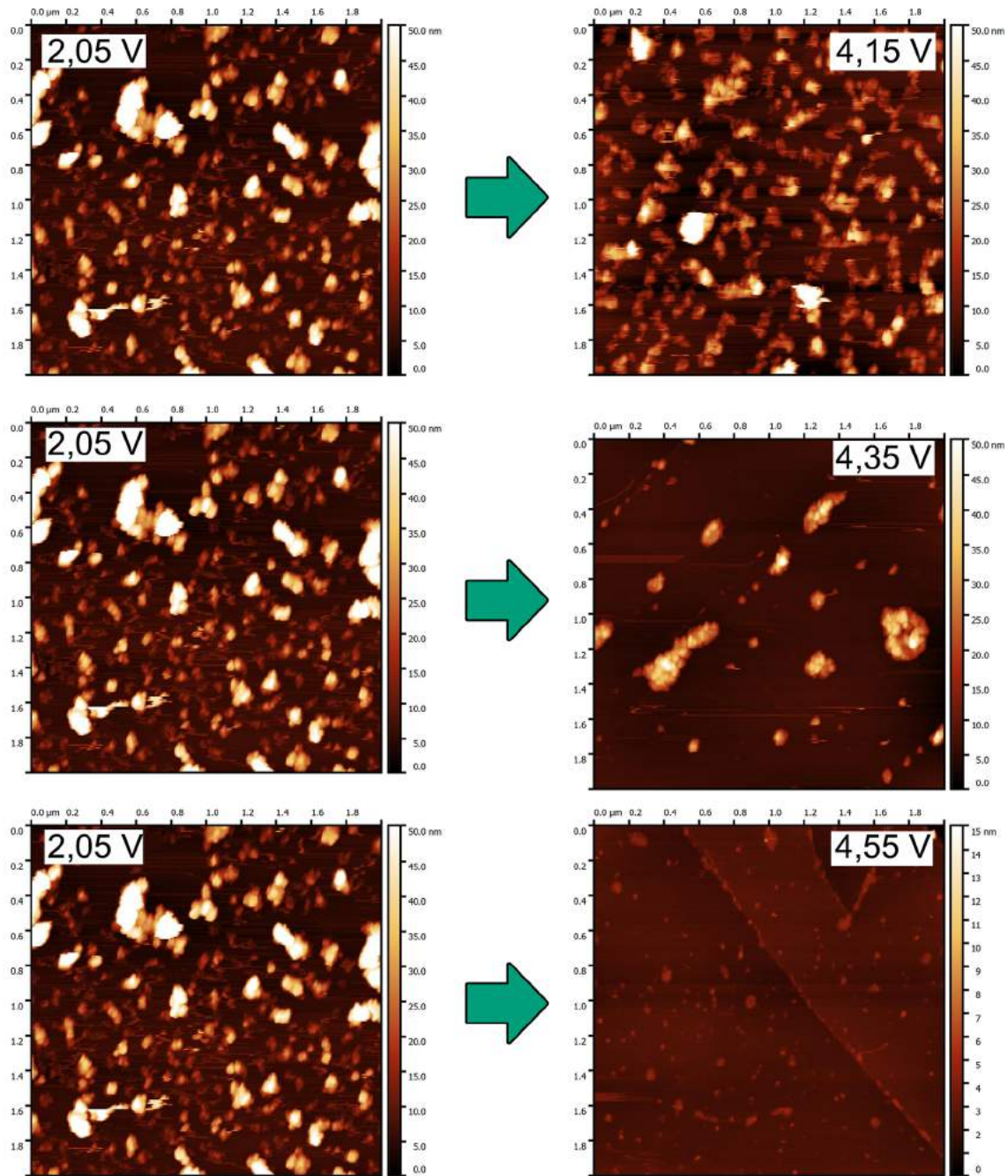


Figura 5.12: Remoción oxidativa de Li_2O_2 en HOPG. Los paneles izquierdos corresponden a la superficie de partida obtenida por reducción de oxígeno a 2,05 V durante 2,5 min. Los paneles derechos corresponden a la oxidación de Li_2O_2 durante 2,5 min a 4,15 V, 4,35 V y 4,55 V.

del depósito permanece estable. Cuando el potencial ahora es de 4,35 V (Fig. 5.12-b) prácticamente todas las partículas de Li_2O_2 han sido oxidadas quedando intactas solo las de mayor tamaño. Si el potencial aplicado llega a 4,55 V (Fig. 5.12-c) finalmente el depósito de Li_2O_2 es removido por completo. Notar que en la ultima imagen se observa un film irregular sobre el electrodo con alturas típicas de 1 nm. Mediante medidas de XPS ha sido confirmado que estas partículas provienen tanto de la solución de lavado como de

algunos productos de oxidación del solvente y del electrolito que quedan adheridos a la superficie y no pueden ser removidos [116].

Un estudio similar fue realizado por Nazar y colaboradores en el que en vez de aplicar un potencial oxidante a los depósitos de Li_2O_2 aplican una corriente positiva (experimento galvanostático) [117]. En este experimento, al mismo tiempo que registran la evolución del potencial realizan mediciones de microscopía y difracción de rayos X para analizar la morfología y cristalinidad de la superficie. Los autores argumentan que la oxidación se da en dos etapas: En la primera se disuelven los depósitos de Li_2O_2 de carácter amorfo a potenciales bajos de 3,0 a 3,4 V durante 50 hs a una corriente de $25 \mu\text{A cm}^{-1}$ quedando intactos los depósitos de Li_2O_2 con alto grado de cristalinidad. Luego, a un potencial de entre 4,0 y 4,4 V durante otras 50 hs a la misma corriente se termina de oxidar todo el Li_2O_2 restante.

En conclusión, más allá de si el experimento es llevado a cabo de forma galvanostática o potencioestática, será necesario llegar a muy altos sobrepotenciales para remover por completo el peróxido de litio. Las corrientes y los potenciales aplicados en el proceso de remoción de Li_2O_2 determinarán en última instancia el tiempo total necesario para cargar la batería. Si se desea cargarla en un tiempo pequeño, será necesario aplicar sobrepotenciales muy altos llegando hasta 4,5 V. Si es este el caso, no solo se producirá la oxidación del Li_2O_2 sino también la oxidación de las moléculas de solvente haciendo que la vida útil de la batería decrezca.

5.3.2. Oxidación de Li_2O_2 en Au

Seguido del estudio de la remoción de los depósitos de Li_2O_2 en HOPG se realizaron los mismos experimentos pero esta vez en Au. Se partió de una superficie cubierta por partículas de Li_2O_2 generada por reducción de oxígeno durante 2,5 min a 2,05 V en una solución de LiPF_6 0,1 M en DMSO saturado en O_2 . Inmediatamente después (en el mismo procedimiento cronoamperométrico) se cambió el potencial a 4,15 V o 4,35 V según el caso durante otros 2,5 min. La topografía de las superficies se analizó por AFM *ex situ*.

Analizando las imágenes de AFM de la Figura 5.13 podemos observar que a un potencial de 4,15 V se remueve prácticamente todo el Li_2O_2 quedando algunas pequeñas partículas todavía en superficie. Si el potencial se eleva hasta 4,35 V la oxidación es total. De igual forma que en el caso anterior, luego de aplicar 4,35 V y remover las partículas de gran tamaño, se observa un depósito homogéneo de una altura aproximada de 1 nm sobre la superficie correspondiente a las impurezas del solvente y a productos de oxidación del electrolito soporte.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales podemos afirmar que el Au resulta ser una superficie más reactiva que el HOPG tanto para la generación como para la remoción

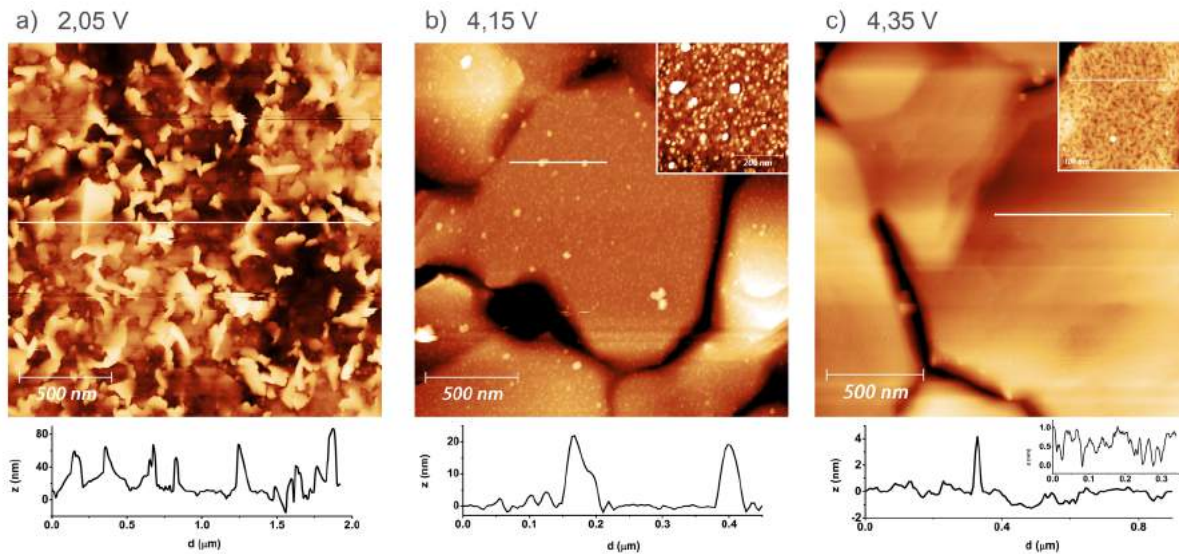


Figura 5.13: Remoción oxidativa de Li_2O_2 en Au. a) Superficie de partida obtenida por reducción de oxígeno a 2,05 V durante 2,5 min. b) Oxidación de Li_2O_2 durante 2,5 min a 4,15 V. c) Oxidación de Li_2O_2 durante 2,5 min a 4,35 V.

de Li_2O_2 . Por un lado, al generar el peróxido, con Au se obtiene una superficie totalmente pasivada mientras que en el caso de HOPG existen zonas descubiertas. En la etapa de oxidación, si se usa Au como electrodo, la limpieza total se alcanza en 4,35 V mientras que si se usa HOPG es necesario llegar hasta 4,55 V para producir el mismo efecto.

Seguido a esto, se diseñó un segundo experimento para seguir estudiando los potenciales de oxidación de Li_2O_2 en Au. Primero se aplicó 2,05 V para producir la reducción de oxígeno pero esta vez durante 1 segundo en vez de 2,5 min. Luego se aplicó un potencial oxidativo durante 60 segundos. Este nuevo procedimiento es esencialmente el mismo experimento que el anterior solo que 1) se cambia el tiempo de reducción para generar partículas más pequeñas y homogéneas y 2) se usa un tiempo mayor en la etapa oxidativa para independizarse de la cinética de remoción y hacer un análisis puramente energético (extrapolación a tiempo infinito). Con este segundo experimento, se puede determinar el potencial anódico mínimo que debe ser aplicado para remover por completo las partículas de Li_2O_2 a tiempo infinito.

La Figura 5.14 muestra que la superficie de partida se compone esta vez por un depósito homogéneo de partículas con una altura aproximada de 12 nm. Esta altura corresponde a una transferencia directa desde la superficie a especies de LiO_2 para formar Li_2O_2 controlada por efecto túnel [114].

En la etapa de oxidación vemos que solo se remueven por completo las partículas cuando el potencial es de 4,15 V es decir, algo menor que en el caso del experimento anterior. Podemos decir entonces que, independientemente del tiempo, el mínimo potencial necesario para oxidar todo el peróxido es de 4,15 V si se utiliza oro como superficie.

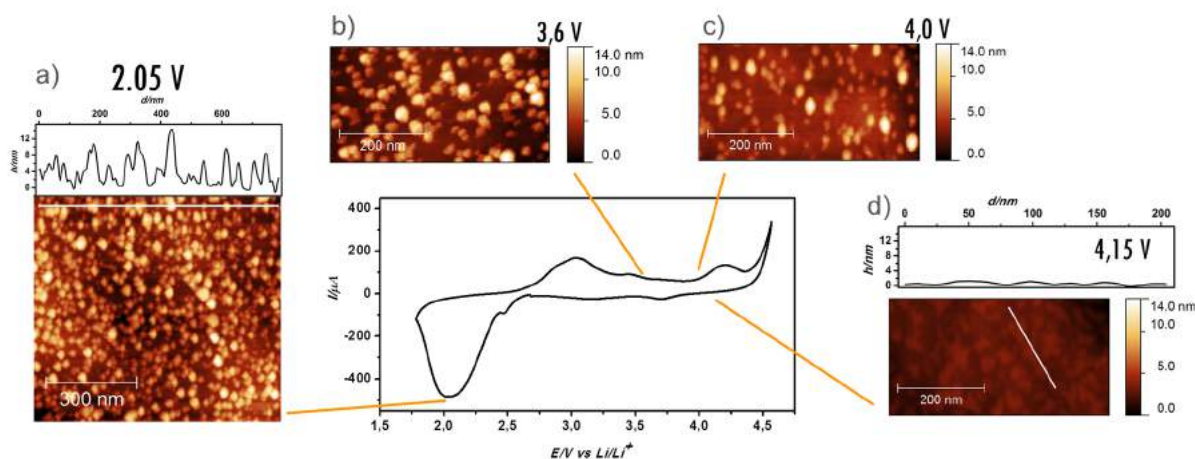


Figura 5.14: Remoción oxidativa de Li_2O_2 en Au. a) Superficie de partida obtenida por reducción de oxígeno a 2,05 V durante 1 segundo. Oxidación de Li_2O_2 durante 1 min a 3,6 V (b), 4,0 V (c) y 4,15 V (d).

5.3.3. TTF como mediador redox para la oxidación química-electroquímica de Li_2O_2

El potencial termodinámico necesario para producir la oxidación del Li_2O_2 es de 2,96 V vs Li/Li^+ sin embargo, experimentalmente se observó que para el caso de usar una superficie de oro y DMSO como solvente será necesario aplicar 4,15 V para oxidar el Li_2O_2 . En otras palabras el sobrepotencial aplicado deberá ser de 1,19 V. La gran magnitud del sobrepotencial está ligada a la lenta cinética de la reacción.

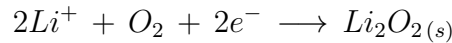
Como ha sido mencionado anteriormente, si los sobrepotenciales de carga son excesivos, además de producirse la remoción del Li_2O_2 también se produce la oxidación del solvente. Como en una típica batería los volúmenes de solvente son extremadamente pequeños, por más bajo que sea el porcentaje de descomposición de solvente por ciclo de carga y descarga la batería dejará de operar al cabo de muy pocos ciclos. Por ello es que para aumentar la ciclabilidad será necesario contar con solventes muy poco reactivos así como también con un sistema diseñado de forma tal que el sobrepotencial de carga sea el mínimo posible.

Para superar estas limitaciones, se requiere de la combinación de múltiples estrategias. Una de las tecnologías elementales usadas en este tipo de casos en los que se necesita bajar los sobrepotenciales de reacción es el empleo de catalizadores para así aumentar la cinética. Hasta el momento han sido propuestos varios tipos de óxidos y metales como catalizadores obteniéndose algunas mejoras. Sin embargo, además de su insuficiente actividad catalítica, la naturaleza inmóvil de la interfaz entre los catalizadores y los productos de descarga (interfaz sólido-sólido) ha limitado la región catalíticamente activa a un área próxima a la superficie de los depósitos de Li_2O_2 . Esto implica que la incorporación de los catalizadores en el electrodo requiere un diseño especial considerando la posible morfología

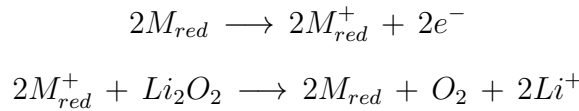
de los productos de descarga y la forma del electrodo. Contrariamente a los catalizadores heterogéneos sólidos, la utilización de mediadores redox solubles exhiben (potencialmente) una mejor actividad catalítica ya que al poder moverse libremente pueden atacar a las partículas de Li_2O_2 no solo en la interfaz del electrodo sino a través del seno de la solución [118] [119]. Los catalizadores solubles, o mediadores redox, pueden incluso alcanzar el interior del cátodo de las baterías de Li-O_2 y facilitar la descomposición de los productos de descarga, incluso a pesar de que los productos estén aislados eléctricamente como es el caso de los depósitos de Li_2O_2 .

Una típica reacción de oxidación de Li_2O_2 catalizada por un mediador redox M_{red} puede ser escrita de la siguiente manera:

Reducción:



Oxidación



En esta reacción el mediador redox es quién se oxida electroquímicamente para luego reaccionar con Li_2O_2 y regenerarse. La molécula que sea utilizada como mediador redox deberá poder ser oxidada fácilmente a un potencial no tan alto y a su vez reducirse en presencia de Li_2O_2 , es decir, tener un potencial redox mayor a 2,96 V.

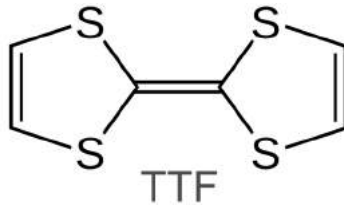
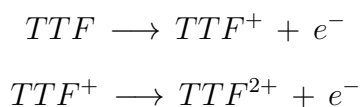


Figura 5.15: Tetratiofulvaleno

La molécula de Tetratiofulvaleno (TTF, Fig. 5.15) ha sido propuesta por P. Bruce como mediador redox para la remoción eficiente de los depósitos de Li_2O_2 durante el proceso de carga de la batería logrando así aumentar el numero de ciclos total [120]. La electroquímica del TTF en DMSO exhibe dos ondas reversibles de un electrón cada una, con potenciales de media onda a 3,65 y 3,87 V respectivamente según las siguientes reacciones:



En la Figura 5.16 se muestra una voltametría cíclica de una solución de LiPF_6 0,1 M en DMSO al que se le agregó una cantidad de TTF sólido hasta alcanzar una concentración

de 1 mM. La ventana de trabajo se fijó entre 3,4 y 4,1 V para no producir ningún agregado de peróxido de litio. Aquí se aprecian los dos procesos redox, a 3,65 y 3,87 V, indicando las zonas de estabilidad de cada una de las tres especies redox de TTF. La separación entre picos anódico y catódico es de 62 mV tanto para TTF^+/TTF como para $\text{TTF}^{2+}/\text{TTF}^+$ indicando que ambas reacciones redox son totalmente reversibles. Por otra parte, como los potenciales redox del TTF son mayores al potencial de reducción del Li_2O_2 (2,96 V), tanto el TTF^+ como TTF^{2+} producirían en principio la oxidación del Li_2O_2 para dar O_2 y Li^+ .

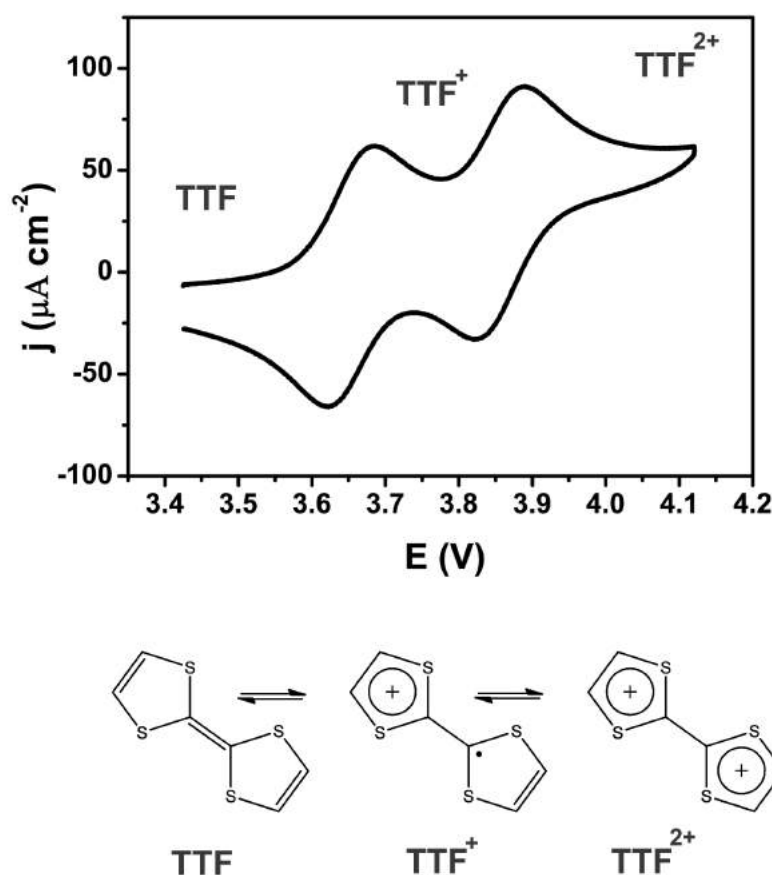


Figura 5.16: Electroquímica de TTF 1 mM en DMSO/ LiPF_6 0,1 M utilizando un electrodo limpio de Au. 50 mV s^{-1} .

A continuación se analizó el efecto del TTF como mediador redox en la oxidación de los depósitos de Li_2O_2 . Para ello primero se aplicó 2 V durante 30 segundos de forma tal de generar un depósito de Li_2O_2 sobre el electrodo de Au. Luego, se siguió la evolución del potencial de la celda al aplicar una corriente anódica de $+25 \mu\text{A cm}^{-2}$ en un experimento potencioestático. La Figura 5.17 muestra los perfiles de las cronopotenciometrías para los casos sin TTF y con TTF (1 mM).

Lo primero que se observa es que cuando no hay contenido de TTF, el potencial crece de forma abrupta durante los primeros 50 segundos hasta un valor aproximado de 4,2 V

luego manteniéndose estable. Para sostener una corriente de $25 \mu\text{A cm}^{-2}$, el galvanostato produce la oxidación de los depósitos de Li_2O_2 tal como se demostró en la sección anterior. Una vez que el depósito fue removido por completo, el potencial sube hasta 4,2 V y se mantiene estable indicando que ahora el proceso de oxidación ya no es la remoción de Li_2O_2 sino la oxidación de las moléculas de DMSO. Como se ve en este gráfico, para producir la oxidación total del Li_2O_2 (a $25 \mu\text{A cm}^{-2}$) será necesario aplicar potenciales de entre 3,6 y 4,2 V produciendo así la descomposición parcial de las distintas especies en solución.

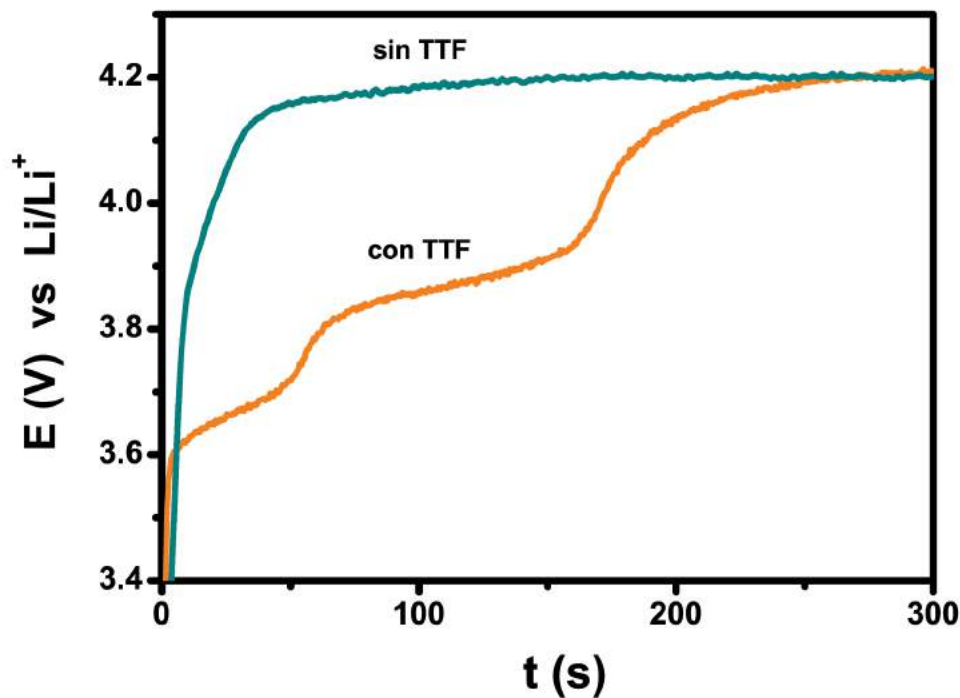


Figura 5.17: Cronopotenciometría de oxidación de Li_2O_2 con y sin TTF.

Si ahora se agrega TTF al medio de reacción, la curva E vs t se ve alterada. Lo que se observa es que, a diferencia del caso anterior, hay tres plateaus y no uno. El primer proceso ocurre a 3,65 V y corresponde a la oxidación de TTF para dar TTF^+ . Durante todo el intervalo en que el potencial se estabiliza en 3,65 V el galvanostato oxida las moléculas de TTF formando TTF^+ . Luego, las especies oxidadas se trasladan a las cercanías de los depósitos de Li_2O_2 y lo disuelven catalíticamente, reduciéndose nuevamente a TTF. En esta etapa, la concentración de TTF cerca del electrodo se mantiene constante siempre y cuando exista Li_2O_2 . Un vez que el TTF termina de disolver catalíticamente todo el depósito de Li_2O_2 , el electrodo consume las moléculas de TTF que ya no pueden volver a reducirse. Cuando la concentración de moléculas de TTF se hace cero, el galvanostato comienza a oxidar las especies TTF^+ a TTF^{2+} y el potencial se ubica en 3,87 V. Finalmente, cuando todo está como TTF^{2+} el galvanostato, para mantener la corriente

constante, aumenta el potencial hasta 4,2 V donde se produce la oxidación constante del DMSO.

Este mismo sistema fue estudiado también mediante AFM *ex situ* para determinar de forma potenciostática cuál es el mínimo potencial al cuál se eliminan los depósitos de peróxido cuando existe TTF en la solución. Para ello se realizó un experimento similar al de la sección anterior. Se preparó una solución 0,1 M de LiPF_6 en DMSO saturado en oxígeno conteniendo 1 mM de TTF. Se aplicaron 2,05 V durante 1 segundo y luego se realizó un salto de potencial hasta un valor oxidante. Se repitió el experimento para distintos valores de potencial anódico y se analizó la topografía de los electrodos por AFM.

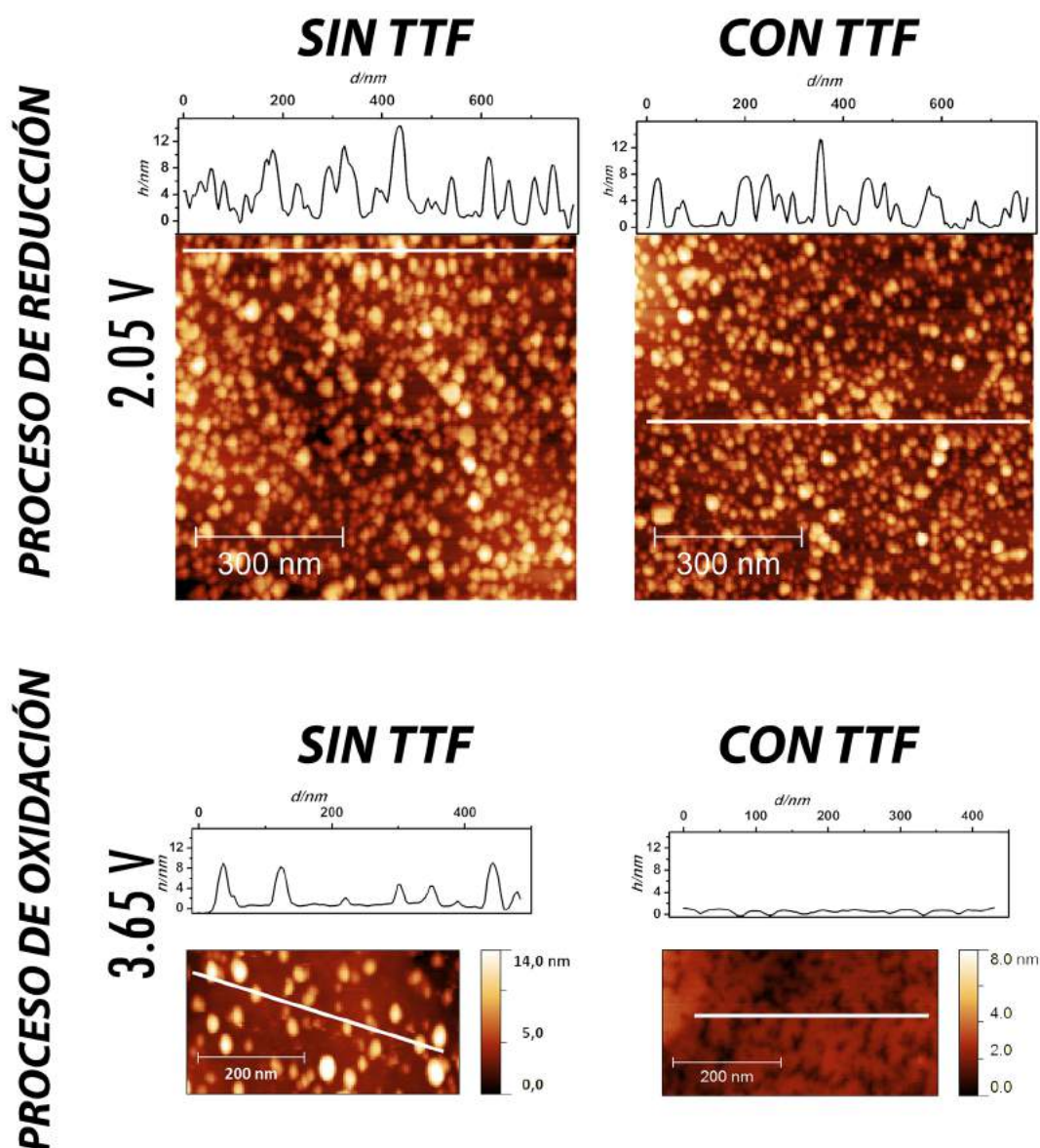


Figura 5.18: Formación y remoción potenciostática de Li_2O_2 con y sin TTF mediante AFM *ex situ*.

La Figura 5.18 indica que cuando hay TTF los depósitos de Li_2O_2 logran eliminarse por completo a un potencial de 3,65 V a diferencia del caso sin TTF donde es necesario elevar

el potencial hasta al menos 4,15 V. Luego de la remoción total del peróxido se observa que la superficie aún queda cubierta por productos de descomposición de igual forma que en el caso de Au y HOPG sin TTF. Un análisis de XPS muestra que la descomposición del solvente y del PF_6^- no solo se da a potenciales oxidantes sino también a potenciales reductores, indicando que no solo puede producirse una descomposición potencioestática si no también química provocada por las moléculas reactivas de superóxido y peróxido. La estabilidad de las especies frente a la acción química de O_2^- y Li_2O_2 se encuentra bajo investigación, de todas formas los resultados experimentales indicaría que a pesar del decrecimiento en el sobrepotencial obtenido por la acción del TTF será necesario diseñar solventes y electrolitos de mayor estabilidad para que la batería de Li- O_2 pueda finalmente pasar a la fase de comercialización.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se determinaron los distintos tipos de mecanismos de reacción asociados a la generación y remoción de Li_2O_2 en superficies de Au y HOPG. Debido a las características no conductoras del Li_2O_2 , se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica como herramienta fundamental para el estudio de la morfología de los depósitos generados electroquímicamente.

Una de las conclusiones más sobresalientes del capítulo 3 fue que la velocidad de transferencia electrónica entre una superficie y una molécula redox decae exponencialmente con la distancia. Sin embargo, en este capítulo se mostró que bajo ciertas condiciones, al transferirse electrones desde una superficie hasta una molécula de oxígeno la transferencia electrónica parece volverse independiente de la distancia. Este hecho se evidenció al analizar la morfología de los productos de reacción llegando a obtenerse partículas de Li_2O_2 de hasta más de 100 nm de altura. Para resolver esta contradicción se diseñó un experimento en tres etapas y se probó que el crecimiento de los depósitos de Li_2O_2 no está únicamente dado por transferencia electrónica directa entre la superficie y las moléculas de oxígeno sino por un mecanismo complejo que involucra, primero la generación de semillas pequeñas de Li_2O_2 por transferencia directa de dos electrones (sin contradecir el decaimiento exponencial de la cinética) y luego un crecimiento paulatino a través de reacciones de dismutación en solución promovido por la generación electroquímica de iones superóxido por transferencia de un electrón.

Más adelante, y sabiendo que para remover electrostáticamente los depósitos masivos es necesario aplicar grandes sobrepotenciales, se añadió al medio una molécula orgánica con capacidad de actuar como mediador redox. Se trata de un mecanismo catalítico muy similar al planteado para la generación de peróxido de litio, pero esta vez para removerlo.

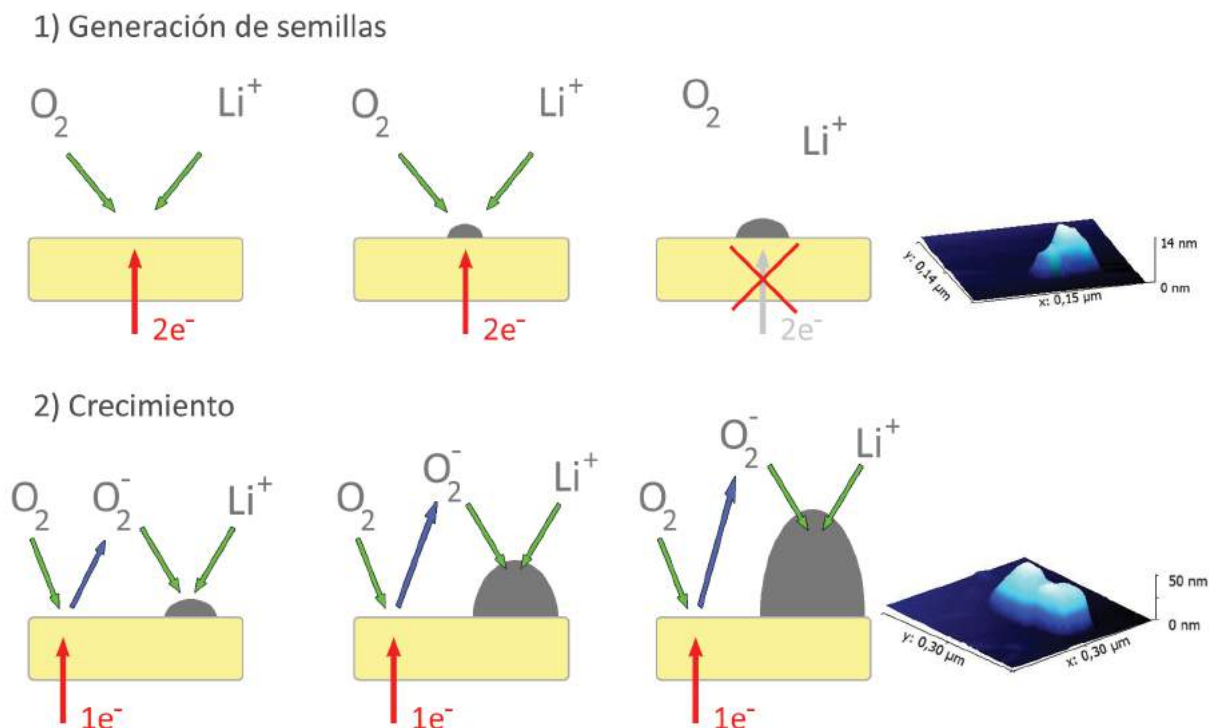


Figura 5.19: Formación de Li_2O_2 por nucleación electroquímica seguida por crecimiento químico.

Aquí el potenciostato/galvanostato oxida a las moléculas de TTF que luego viajan hasta la superficie de los depósitos aislantes de Li_2O_2 para oxidarlos mediante una reacción redox superficial catalítica. En la Figura 5.20 de abajo puede verse un esquema de acción del TTF que funciona como un pacman disolviendo los depósitos de Li_2O_2 .

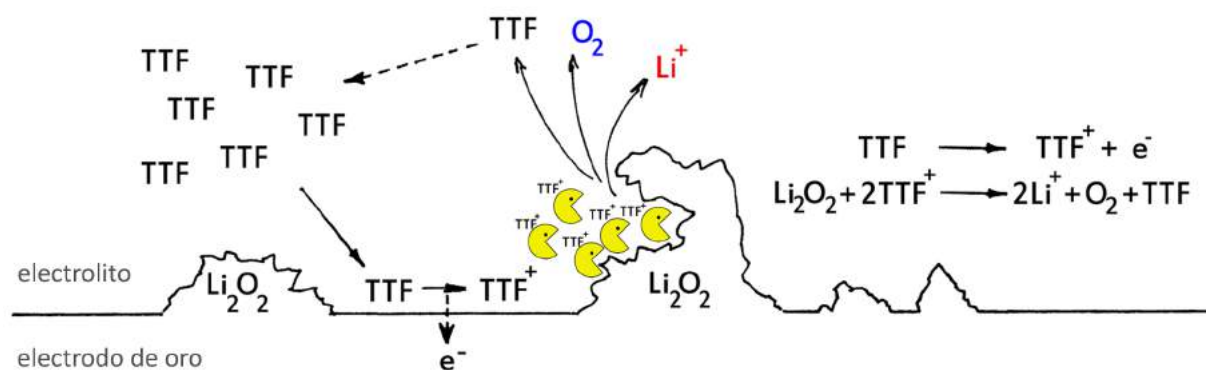


Figura 5.20: Remoción de Li_2O_2 catalizada por TTF.

5.5. Materiales

Para las soluciones se utilizó hexafluorofosfato de litio (Sigma Aldrich), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Sigma Aldrich), tetratiofulvaleno (Sigma Aldrich) y dimetil-

sulfóxido anhidro (Sigma Aldrich). Las soluciones fueron preparadas dentro de una caja seca M Braun con un contenido de oxígeno menor a 0,1 ppm y un contenido de agua menor a los 2 ppm. El contenido de agua de las soluciones fue medido mediante un coulombímetro Karl Fisher KF 831 (Metrohm).

Las medidas de AFM fueron llevadas a cabo utilizando puntas Point Probe Plus NCL (Nanosensors) de silicio con una constante de fuerza de 48 N m^{-1} y una frecuencia de resonancia de 157,85 kHz en modo tapping. Para la celda electroquímica se utilizó un o-ring de Karlrez de $0,64 \text{ cm}^2$ de área. Los sustratos utilizados fueron una muestra de oro evaporado sobre vidrio rectangular de $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ (Sellex, Inc) y una muestra de HOPG obtenida de Materials Quartz Inc. Las imágenes de AFM fueron procesadas utilizando Gwyddion 2.36.

Capítulo 6

Discusión general, conclusiones y perspectivas

El trabajo realizado tuvo el objetivo principal de comprender y divulgar a la comunidad científica nuevos aspectos relacionados con los mecanismos de transferencia electrónica en interfaces sólido-líquido nanoestructuradas. Se propuso describir estos aspectos separando los resultados en tres capítulos y haciendo uso de tres configuraciones experimentales diferentes.

Si bien a lo largo de esta tesis se utilizaron distintas técnicas de caracterización, la mayor parte de los desarrollos fueron estudiados utilizando dos técnicas principales acopladas entre sí: la electroquímica y la microscopía con resolución atómica (AFM, STM); ambas complementadas con espectroscopía de rayos X. A lo largo de varios años, y mediante el uso de la paciencia como herramienta fundamental, se logró perfeccionar la preparación de muestras y puntas de STM electroquímico hasta lograr la calidad de imagen requerida para la presentación de resultados robustos. Es por ello que uno de los logros más sobresalientes de este trabajo ha sido el desarrollo y perfeccionamiento de estas técnicas y el hecho de haber podido lograr la caracterización unívoca, paso a paso, de los distintos sistemas estudiados. En el capítulo 2 se presentó en forma detallada un método para la preparación de puntas de STM recubiertas para mediciones *in situ*. Aquí se hizo mención a pasos críticos como la preparación por etching electroquímico, la limpieza de las puntas recién preparadas y su posterior cubrimiento con material aislante. Desarrollado en este trabajo, se incluyó además un circuito electrónico completo para fabricar puntas de tungsteno de forma económica y reproducible. Otro aspecto importante a destacar es el desarrollo de un método para recuperar monocristales de Au(111) dañados. Este método permite restaurar superficies de oro para uso de STM de forma sencilla sin necesidad de re-pulido comercial. Teniendo en cuenta que, en lo que hace a STM *in situ*, cada laboratorio de investigación en el mundo tiene sus propias metodologías para la obtención de imágenes

con resolución atómica, uno de los aportes de esta tesis es entonces la descripción de detalles experimentales que podrán ser reproducidos por futuros estudiantes.

Otra de las técnicas experimentales utilizada fue el uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica para el estudio de velocidades de transferencia electrónica de monocapas electroactivas con un límite de medición de hasta 10^5 s^{-1} . Esta técnica se desarrolló como una variación al método de Creager [2], empleando espectros de impedancia en lugar de voltametrías cíclicas con corriente alterna. En la sección 2.1.4 se desarrolló la matemática del sistema y se incluyeron todos los detalles experimentales para poder determinar la constante de transferencia electrónica de cualquier sistema electroactivo autoensamblado de manera unívoca. Consideramos que la técnica desarrollada puede transformarse en una herramienta útil para el estudio de mecanismos de transferencia electrónica directa entre electrodos y biomoléculas.

Transferencia electrónica en la nanoescala

En el primer capítulo de resultados (Capítulo 3) se demostró la dependencia exponencial con la distancia para procesos de transferencia electrónica rápidos entre una molécula redox y un electrodo plano de Au(111) separados por una película delgada de alcanotioles cuyo espesor se controló de forma precisa en la escala de los nm. Para esto se usó la técnica de impedancia y se midieron constantes de transferencia de carga de entre 1 y 10^5 s^{-1} . Un aspecto importante desarrollado durante estas mediciones ha sido considerar la dispersión de las constantes de tiempo producida por la ubicación espacial de las moléculas redox en la monocapa autoensamblada. Como la cinética del proceso es gobernada por efecto túnel, una diferencia sub-nanométrica en la distancia se refleja en una variación en la velocidad detectable por la técnica desarrollada. Es así que una distribución gaussiana en las distancias se traduce en una distribución de constantes de transferencia de carga permitiendo explicar los ajustes experimentales. Esta misma configuración en superficie fue usada posteriormente para el estudio de un transistor molecular donde el sistema se controla mediante dos potenciales externos. En este complejo experimento pudieron medirse eventos estocásticos de rectificación de la corriente túnel sobre moléculas individuales.

Seguido a esto, se construyó un sistema con nanopartículas de oro adsorbidas electrostáticamente sobre una película autoensamblada, a las cuales se les unió covalentemente una molécula redox de Os. Cada uno de los pasos químicos para lograr esta arquitectura fueron seguidos por técnicas espectroscópicas y microscopías de barrido, lográndose obtener imágenes de AFM sobre un microelectrodo esférico de sólo $400 \mu\text{m}$ de diámetro. En este trabajo pudo verificarse que el mecanismo de transferencia electrónica ocurre en dos

etapas: Au(111) \rightarrow AuNP seguido por AuNP \rightarrow Os.

Para un film de gran espesor (C16), la transferencia de carga medida en presencia de las nanopartículas de oro generó un asombroso incremento en la velocidad de hasta 10.000 veces su valor inicial, producto de la alta densidad de estados electrónicos disponibles en las nanopartículas. Si bien este fenómeno había sido informado para sistemas redox de libre difusión en solución, este trabajo es uno de los primeros que involucran sistemas redox covalentemente unidos a nanopartículas y mediciones cuantitativas de transferencias de carga, lo que lo hace sin duda original. En este contexto, y mediante la técnica de impedancia desarrollada en esta tesis, se lograron medir por primera vez dos procesos distintos de transferencia electrónica en paralelo en un único experimento. A partir de este resultado, puede concluirse entonces que el fenómeno de transferencia facilitada por nanopartícula sólo se da cuando la molécula redox se halla en las cercanías de la nanopartícula y no cuando la molécula se encuentra distante.

Transferencia electrónica en electrocatálisis

Habiendo estudiado el proceso de transferencia de carga en superficies nanoestructuradas para sistemas moleculares rápidos sin difusión y de esfera externa, nos enfocamos luego en sistemas electrocatalíticos donde, además de la transferencia de carga en la interfaz, se requiere la habilidad de reconocimiento molecular específico. En los capítulos 4 y 5 se presentaron distintos mecanismos de reacción relacionados con la reducción de oxígeno en el marco del estudio de cátodos de celdas de combustible y baterías de Li-O₂.

Primero se propuso un método alternativo para la preparación de superficies modificadas con Ftalocianina de Hierro y su uso como catalizador heterogéneo. Este nuevo método permite obtener depósitos controlados, estables y densos de moléculas de FePc sobre superficies de oro bien definidas molecularmente. A diferencia de otros métodos, aquí se forma la monocapa de manera suave sin provocar la descomposición de los reactivos. Mediante la construcción de nanoestructuras bien definidas y organizadas, se logró demostrar la relación entre la estructura y la actividad catalítica de los sitios activos así como también el rol del ligando axial y el solvente en el mecanismo de reacción. Se probó la cinética de reducción de oxígeno de este sistema tanto en solución acuosa como en dimetilsulfóxido y se encontró que, dependiendo del caso, la reacción puede transcurrir vía 4 electrones con producción de H₂O o vía 1 electrón con producción de ion O₂⁻. Se probó también que el sitio activo del catalizador se bloquea fuertemente por acción de las moléculas de solvente que se coordinan axialmente a los centros Fe(II) y que al desplazar electroquímicamente las moléculas de solvente recién puede producirse la unión de la

molécula de oxígeno.

Finalmente se estudió un sistema donde el producto de la reacción de reducción de oxígeno es un depósito insoluble y aislante de la electricidad, por lo cual debieron desarrollarse alternativas a las anteriores, como el uso de mediadores redox con capacidad de difundir a la fase líquida y transferir electrones mediante una reacción química, lejos del electrodo. En el capítulo 5 se presentaron resultados en relación a la generación y remoción de peróxido de litio (Li_2O_2) sobre superficies de oro y HOPG formados por reducción de oxígeno en soluciones de DMSO conteniendo iones Li^+ . Para ello, a diferencia del capítulo 4, no se utilizó un catalizador en superficie, sino electrodos de Au y HOPG sin modificar. Este trabajo se realizó en el marco del estudio de las reacciones catódicas de baterías de Li- O_2 .

Haciendo uso de técnicas potencioestáticas y galvanostáticas acopladas con AFM se analizaron las distintas vías de reacción haciendo hincapié en la dismutación del superóxido de litio generado electroquímicamente. Esta reacción en solución explica el mecanismo de nucleación seguida de crecimiento observada en las imágenes de AFM. De esta manera, controlando el potencial y la difusión de las especies de ion superóxido a la fase solución se puede controlar la morfología de los depósitos y en última instancia la capacidad de descarga de la batería. Como la formación de los depósitos involucra reacciones acopladas en solución, se mostró también que la oxidación o remoción de los mismos se ve dificultada por lo que es necesario aplicar grandes sobrepotenciales para llevar a cabo este proceso. Para reducir estos sobrepotenciales de oxidación y evitar la descomposición electroquímica del solvente se estudió el efecto del agregado de tetratiofulvaleno como mediador redox para la disolución de Li_2O_2 a bajo potencial anódico. El complemento entre las distintas técnicas electroquímicas y la microscopía de fuerza atómica permitió dilucidar de forma precisa las distintas vías de reacción y así plantear un mecanismo completo.

A modo de conclusión general, consideramos que el estudio de los procesos fundamentales de oxido-reducción en interfaces sólido-líquido debe llevarse a cabo mediante la construcción racional de superficies nanoestructuradas bien definidas caracterizando cada una de las etapas de síntesis de forma exhaustiva. Solo de esta manera, los modelos fisicoquímicos planteados pueden corresponderse bien con los resultados experimentales. En los últimos años, el uso de técnicas *in situ* o *in operando* se hizo más frecuente permitiendo a los investigadores interrogar los sistemas en condiciones de trabajo reales. Consideramos entonces que el desarrollo de estas técnicas resultará vital para la construcción de nuevos dispositivos de generación y almacenamiento de energía.

Perspectivas

El efecto de apertura de canales de transferencia electrónica facilitada por nanopartículas, puede ser utilizado en el desarrollo de nuevos catalizadores y biosensores para aumentar la conductividad de las especies electroactivas. También puede ser utilizado para diseños tridimensionales o autoensamblados que involucren nanopartículas como elementos conectivos. Tal como fue demostrado, será clave el contacto íntimo entre las nanopartículas y las especies electroactivas a cablear. Creemos también que resulta imperativo el estudio de estos mecanismos con más detalle haciendo hincapié en sistemas formados por una sola nanopartícula y en el estudio de sistemas combinados con efecto rectificador de tipo Au-tiol-AuNP-Os-punta. La utilización de ditiolos puede brindar nuevos horizontes en el estudio de la dependencia de la distancia con los efectos rectificadores de sistemas con múltiples nanopartículas puenteadas. Sabiendo que muchos aspectos fisicoquímicos de este fenómeno aún no han sido descritos en literatura, será importante estudiar el efecto de distintas variables estructurales en el mecanismo conducción como el tamaño de la nanopartícula, la conectividad de las mismas con el film separador, la identidad del metal utilizado, el uso de distintas cuplas redox y la variación en el espesor de la monocapa estabilizante de las nanopartículas.

La formación del catalizador de FePc en dos etapas desarrollado en esta tesis puede ser aplicado sobre la superficie de nanopartículas de oro en solución y, de esta manera, obtenerse un catalizador soluble con características interesantes. Sabiendo además que las nanopartículas facilitan la transferencia electrónica, este catalizador soluble podría utilizarse para activar la catálisis superficial mediante estímulos externos. Tal como fue mencionado en la introducción del capítulo 4, los centros MN4 representan el futuro en catálisis de celdas de combustible. El método de formación del catalizador de FePc puede ser adaptado para sustratos de carbono, con lo cual, empleando un procedimiento similar será posible acoplar los centros FePc sobre grafito y luego incorporarlos a la estructura mediante pirólisis controlada. Creemos también que resulta relevante aplicar estos mismos métodos de síntesis para la inmovilización de otros centros MN4 como porfirinas y ftalocianinas modificadas.

En relación al estudio de cátodos de baterías de Li-O₂, el desarrollo de nuevos materiales más estables y con una configuración tridimensional con buena conexión eléctrica resultará de gran importancia para producir mejoras en la capacidad y vida útil de la batería. Sabiendo que las especies generadas durante la etapa de reducción de oxígeno resultan ser muy reactivas promoviendo la descomposición del solvente y las sales disueltas, creemos que el diseño de electrolitos sólidos podría provocar un gran impacto en el área. Un ejemplo podría ser el uso de cristales líquidos estables con canales transportadores de

Li^+ para de esta manera aumentar el número de ciclos de carga y descarga de la batería. Resulta importante continuar investigando los aspectos fisicoquímicos de estos dispositivos teniendo en cuenta la demanda energética creciente de la población.

Los resultados de esta tesis han sido parcialmente publicados en los siguientes artículos de revistas internacionales:

* de la Llave, E.; Herrera, S. E.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J. Molecular and electronic structure of self-assembled monolayers containing ruthenium(II) complexes on gold surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (37), 21420-21427.

* Herrera, S. E.; Tesio, A. Y.; Clarenc, R.; Calvo, E. J. AFM study of oxygen reduction products on HOPG in the LiPF₆-DMSO electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (21), 9925-9929.

* de La Llave, E.; Herrera, S. E.; Adam, C.; Méndez De Leo, L. P.; Calvo, E. J.; Williams, F. J. Molecular and electronic structure of osmium complexes confined to Au(111) surfaces using a self-assembled molecular bridge. *Journal of Chemical Physics* **2015**, 143 (18).

* Marchini, F.; Herrera, S.; Torres, W.; Tesio, A. Y.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Surface study of Lithium-Air battery oxygen cathodes in different solvent-electrolyte pairs. *Langmuir* **2015**, 31 (33), 9236-9245.

* Torres, W. R.; Herrera, S. E.; Tesio, A. Y.; Pozo, M. D.; Calvo, E. J. Soluble TTF catalyst for the oxidation of cathode products in Li-Oxygen battery: A chemical scavenger. *Electrochimica Acta* **2015**, 182, 1118-1123.

* del Pozo, M.; Torres, W. R.; Herrera, S. E.; Calvo, E. J. New Evidence of LiO₂ Dismutation in Lithium-Air battery cathodes. *ChemElectroChem* **2016**, 3 (10), 1537-1540.

* Herrera, S.; Adam, C.; Ricci, A.; Calvo, E. J. Electrochemical gating of single osmium molecules tethered to Au surfaces. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, 20 (4), 957-967.

* Marchini, F.; Herrera, S. E.; Calvo, E. J.; Williams, F. J. Surface studies of Lithium-Oxygen redox reactions over HOPG. *Surface Science* **2016**, 646, 154-159.

* Herrera, S. E.; Tasca, F.; Williams, F. J.; Carro, P.; Salvarezza, R.; Calvo, E. J. On the surface structure of 4-mercaptopyridine on Au(111): A new dense phase. *Langmuir* **2017**, 33 (38), 9565-9572.

Bibliografía

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, Dec. 2001. [Online]. Available: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471043729.html>
- [2] S. E. Creager and T. T. Wooster, “A new way of using ac voltammetry to study redox kinetics in electroactive monolayers,” *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 20, pp. 4257–4263, 1998. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac980482l>
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.92999>
- [4] B. S. Swartzentruber, A. P. Smith, and H. Jónsson, “Experimental and theoretical study of the rotation of si ad-dimers on the si(100) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 2518–2521, Sep 1996. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2518>
- [5] T. Sato, M. Iwatsuki, and H. Tochiyama, “Detection of the flip-flop motion of buckled dimers on a ge(001) surface by stm,” *Journal of Electron Microscopy*, vol. 48, no. 1, pp. 1–7, 1999. [Online]. Available: [+http://dx.doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023644](http://dx.doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023644)
- [6] M. A. Reed, “Inelastic electron tunneling spectroscopy,” *Materials Today*, vol. 11, no. 11, pp. 46 – 50, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702108702384>
- [7] R. M. Feenstra and M. A. Lutz, “Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the si(111) (.5×5) surface,” *Journal of Vacuum Science Technology B Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 9, no. 2, pp. 716–720, 1991. [Online]. Available: <http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.585539>

- [8] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, and T. Klitsner, “Dimer-atom-stacking-fault (das) and non-das (111) semiconductor surfaces: A comparison of ge(111)-c(2×8) to si(111)-(2×2), (5×5), (7×7), and (9×9) with scanning tunneling microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 1633–1647, Jan 1989. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.1633>
- [9] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory and application for the scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1998–2001, Jun 1983. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1998>
- [10] —, “Theory of the scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 805–813, Jan 1985. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>
- [11] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, “Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology,” *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, 2005, pMID: 15826011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr0300789>
- [12] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 1805–1834, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B907301A>
- [13] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, and G. M. Whitesides, “Comparison of organic monolayers on polycrystalline gold spontaneously assembled from solutions containing dialkyl disulfides or alkanethiols,” *Langmuir*, vol. 10, no. 6, pp. 1825–1831, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la00018a034>
- [14] A. Ulman, “Formation and structure of self-assembled monolayers,” *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, 1996, pMID: 11848802. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9502357>
- [15] J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonenberger, and L. G. J. Fokkink, “Formation of holes in alkanethiol monolayers on gold,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 27, pp. 6826–6834, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/j100078a027>
- [16] G. E. Poirier, “Characterization of organosulfur molecular monolayers on au(111) using scanning tunneling microscopy,” *Chemical Reviews*, vol. 97, no. 4, pp. 1117–1128, 1997, pMID: 11851444. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr960074m>

- [17] —, “Mechanism of formation of au vacancy islands in alkanethiol monolayers on au(111),” *Langmuir*, vol. 13, no. 7, pp. 2019–2026, 1997. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la960777z>
- [18] G. Yang and G.-y. Liu, “New insights for self-assembled monolayers of organothiols on au(111) revealed by scanning tunneling microscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 34, pp. 8746–8759, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0219810>
- [19] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo, “Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 19, pp. 7152–7167, 1991. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00019a011>
- [20] C. A. Widrig, C. A. Alves, and M. D. Porter, “Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously absorbed at gold surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 8, pp. 2805–2810, 1991. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00008a001>
- [21] G. E. Poirier and M. J. Tarlov, “The c(4x2) superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on au(111),” *Langmuir*, vol. 10, no. 9, pp. 2853–2856, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la00021a001>
- [22] R. A. Marcus, “Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, no. 3, pp. 359–364, 1952. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1700424>
- [23] M. D. Newton and N. Sutin, “Electron transfer reactions in condensed phases,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 437–480, 1984. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.35.100184.002253>
- [24] R. Marcus and N. Sutin, “Electron transfers in chemistry and biology,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, vol. 811, no. 3, pp. 265 – 322, 1985. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030441738590014X>
- [25] M. D. Newton, “Quantum chemical probes of electron-transfer kinetics: the nature of donor-acceptor interactions,” *Chemical Reviews*, vol. 91, no. 5, pp. 767–792, 1991. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00005a007>

- [26] S. S. Skourtis and D. N. Beratan, *Theories of Structure Function Relationships for Bridge Mediated Electron Transfer Reactions*. John Wiley and Sons, Inc., 2007, pp. 377–452. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470141656.ch8>
- [27] G. Iversen, Y. I. Kharkats, A. M. Kuznetsov, and J. Ulstrup, *Fluctuations and Coherence in Long-Range and Multicenter Electron Transfer*. John Wiley and Sons, Inc., 2007, pp. 453–514. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470141656.ch9>
- [28] D. N. Beratan, S. S. Skourtis, I. A. Balabin, A. Balaeff, S. Keinan, R. Venkatramani, and D. Xiao, “Steering electrons on moving pathways,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 10, pp. 1669–1678, 2009, pMID: 19645446. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ar900123t>
- [29] C. E. D. Chidsey, “Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface,” *Science*, vol. 251, no. 4996, pp. 919–922, 1991. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/251/4996/919>
- [30] R. A. Marcus, “Chemical and electrochemical electron-transfer theory,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 155–196, 1964. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>
- [31] A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, and J. Ulstrup, “In situ superexchange electron transfer through a single molecule: A rectifying effect,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 18, pp. 6799–6804, 2006. [Online]. Available: <http://www.pnas.org/content/103/18/6799.abstract>
- [32] W. Haiss, H. van Zalinge, D. Bethell, J. Ulstrup, D. J. Schiffrin, and R. J. Nichols, “Thermal gating of the single molecule conductance of alkanedithiols,” *Faraday Discuss.*, vol. 131, pp. 253–264, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B507520N>
- [33] C. R. Bradbury, J. Zhao, and D. J. Fermin, “Distance-independent charge-transfer resistance at gold electrodes modified by thiol monolayers and metal nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 27, pp. 10 153–10 160, 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp710165d>
- [34] J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row, and J. J. Gooding, “Formation of efficient electron transfer pathways by adsorbing gold nanoparticles to self-assembled monolayer modified electrodes,” *Langmuir*, vol. 25, no. 18, pp. 11 121–11 128, 2009, pMID: 19572504. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la901421m>

- [35] G. P. Kissling, D. O. Miles, and D. J. Fermin, “Electrochemical charge transfer mediated by metal nanoparticles and quantum dots,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 21 175–21 185, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21996K>
- [36] J.-N. Chazalviel and P. Allongue, “On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 4, pp. 762–764, 2011, pMID: 21174463. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja109295x>
- [37] C. Danilowicz, E. Corton, and F. Battaglini, “Osmium complexes bearing functional groups building blocks for integrated chemical systems,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 445, no. 1, pp. 89 – 94, 1998. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072897004841>
- [38] G. Decher, “Fuzzy nanoassemblies toward layered polymeric multicomposites,” *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, 1997. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/277/5330/1232>
- [39] C. Danilowicz, E. Corton, F. Battaglini, and E. Calvo, “An os(byp)2clpych2nhpoly(allylamine) hydrogel mediator for enzyme wiring at electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 23, pp. 3525 – 3531, 1998. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468698001005>
- [40] E. J. Calvo, R. Etchenique, L. Pietrasanta, A. Wolosiuk, and C. Danilowicz, “Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase and os(bpy)2clpych2nh-poly(allylamine) bioelectrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 6, pp. 1161–1168, 2001, pMID: 11305646. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac0011686>
- [41] R. Szamocki, V. Flexer, L. Levin, F. Forchiasin, and E. Calvo, “Oxygen cathode based on a layer by layer self assembled laccase and osmium redox mediator,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 7, pp. 1970 – 1977, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608011018>
- [42] V. Flexer, E. Calvo, and P. Bartlett, “The application of the relaxation and simplex method to the analysis of data for glucose electrodes based on glucose oxidase immobilised in an osmium redox polymer,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 646, no. 1, pp. 24 – 32, 2010, special Issue Dedicated to Laurence M. Peter. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072809004343>

- [43] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, H. D. Abruna, and J. I. Goldsmith, "Electrochemistry within molecules using ultrafast cyclic voltammetry," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 1, pp. 99 – 115, 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074803000195>
- [44] A. B. P. Lever, "Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium iii ruthenium ii couple to generate a ligand electrochemical series," *Inorganic Chemistry*, vol. 29, no. 6, pp. 1271–1285, 1990. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ic00331a030>
- [45] E. de la Llave, S. E. Herrera, C. Adam, L. P. M. D. Leo, E. J. Calvo, and F. J. Williams, "Molecular and electronic structure of osmium complexes confined to au(111) surfaces using a self assembled molecular bridge," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 18, p. 184703, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4935364>
- [46] T. Albrecht, K. Moth Poulsen, J. B. Christensen, A. Guckian, T. Bjornholm, J. G. Vos, and J. Ulstrup, "In situ scanning tunnelling spectroscopy of inorganic transition metal complexes," *Faraday Discuss.*, vol. 131, pp. 265–279, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B505451F>
- [47] E. Laviron, "General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 101, no. 1, pp. 19 – 28, 1979. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072879800753>
- [48] T. Buffeteau, B. Desbat, and J. M. Turllet, "Polarization modulation ft-ir spectroscopy of surfaces and ultra-thin films: Experimental procedure and quantitative analysis," *Applied Spectroscopy*, vol. 45, no. 3, pp. 380–389, 1991. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1366/0003702914337308>
- [49] B. J. Barner, M. J. Green, E. I. Saez, and R. M. Corn, "Polarization modulation fourier transform infrared reflectance measurements of thin films and monolayers at metal surfaces utilizing real-time sampling electronics," *Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 1, pp. 55–60, 1991. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac00001a010>
- [50] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers," *Journal of the*

- American Chemical Society*, vol. 112, no. 2, pp. 558–569, 1990. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00158a012>
- [51] J. H. D. Eland, “Photoelectron spectroscopy (second edition),” in *Photoelectron Spectroscopy (Second Edition)*, 2nd ed., J. Eland, Ed. Butterworth-Heinemann, 1984, pp. 267 – 271. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408710572500156>
- [52] P. Ghosh, *Introduction to photoelectron spectroscopy*, ser. Chemical analysis. Wiley, 1983. [Online]. Available: <https://books.google.com.ar/books?id=0NmxAAAAIAAJ>
- [53] P. Scodeller, F. J. Williams, and E. J. Calvo, “Xps analysis of enzyme and mediator at the surface of a layer-by-layer self-assembled wired enzyme electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 24, pp. 12 180–12 184, 2014, pMID: 25420228. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac503147c>
- [54] K. Kanai, Y. Ouchi, and K. Seki, “Modification of shockley surface state by long-chain n-alkane photoemission study on tetratetracontane au(111) interface,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 11, pp. 3276 – 3280, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008015654>
- [55] E. M. J. Johansson, M. Odelius, S. Plogmaker, M. Gorgoi, S. Svensson, H. Siegbahn, and H. Rensmo, “Spin orbit coupling and metal ligand interactions in fe(ii), ru(ii), and os(ii) complexes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 22, pp. 10 314–10 322, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp103884c>
- [56] J. Zhao, J. J. Davis, M. S. P. Sansom, and A. Hung, “Exploring the electronic and mechanical properties of protein using conducting atomic force microscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 17, pp. 5601–5609, 2004, pMID: 15113232. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja039392a>
- [57] M. Jakonen, P. Hirva, M. Haukka, S. Chardon-Noblat, F. Lafolet, J. Chauvin, and A. Deronzier, “An alternative synthesis method for [os(nn)(co)₂×2] complexes (nn:2,2-bipyridine, 4,4-dimethyl-2,2-bipyridine; x:cl, br, i). electrochemical and photochemical properties and behavior,” *Dalton Trans.*, pp. 3314–3324, 2007. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B704931E>
- [58] J. J. Sumner, K. S. Weber, L. A. Hockett, and S. E. Creager, “Long-range heterogeneous electron transfer between ferrocene and gold mediated by n alkane and n alkyl-carboxamide bridges,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104,

- 08 2000. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1021/jp000992v>
- [59] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, and M. D. Newton, "Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, 02 2003. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1021/ja028458j>
- [60] H. O. Finklea, L. Liu, M. S. Ravenscroft, and S. Punturi, "Multiple electron tunneling paths across self-assembled monolayers of alkanethiols with attached ruthenium(ii/iii) redox centers," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, 01 1996. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1021/jp962831q>
- [61] A. M. Kuznetsov and J. Ulstrup, "Dissipative relaxation of a low-energy intermediate electronic state in three-level electron transfer," *Chemical Physics*, vol. 157, no. 1, pp. 25 – 33, 1991. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030101049187127H>
- [62] A. M. Kuznetsov, P. Sommer-Larsen, and J. Ulstrup, "Resonance and environmental fluctuation effects in stm currents through large adsorbed molecules," *Surface Science*, vol. 275, no. 1, pp. 52 – 64, 1992. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289290648P>
- [63] E. P. Friis, Y. I. Kharkats, A. M. Kuznetsov, and J. Ulstrup, "In situ scanning tunneling microscopy of a redox molecule as a vibrationally coherent electronic three-level process," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 40, pp. 7851–7859, 1998. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9817325>
- [64] A. M. Kuznetsov and J. Ulstrup, "Mechanisms of in situ scanning tunnelling microscopy of organized redox molecular assemblies," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 49, pp. 11 531–11 540, 2000. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp993635x>
- [65] T. Albrecht, A. Guckian, J. Ulstrup, and J. G. Vos, "Transistor-like behavior of transition metal complexes," *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1451–1455, 2005, PMID: 16178256. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl050818o>
- [66] T. Albrecht, K. Moth-Poulsen, J. B. Christensen, J. Hjelm, T. Bjornholm, and J. Ulstrup, "Scanning tunneling spectroscopy in an ionic liquid," *Journal of the*

- American Chemical Society*, vol. 128, no. 20, pp. 6574–6575, 2006, pMID: 16704254. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja061993p>
- [67] P. Salvatore, A. Glargaard Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjornholm, R. John Nichols, and J. Ulstrup, “Voltammetry and in situscanning tunnelling spectroscopy of osmium, iron and ruthenium complexes covalently linked to au(111)-electrodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 14 394–14 403, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21197H>
- [68] Z. Li, Y. Liu, S. F. L. Mertens, I. V. Pobelov, and T. Wandlowski, “From redox gating to quantized charging,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 23, pp. 8187–8193, 2010, pMID: 20481543. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja102754n>
- [69] X.-S. Zhou, L. Liu, P. Fortgang, A.-S. Lefevre, A. Serra-Muns, N. Raouafi, C. Amatore, B.-W. Mao, E. Maisonhaute, and B. Schollhorn, “Do molecular conductances correlate with electrochemical rate constants? experimental insights,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 19, pp. 7509–7516, 2011, pMID: 21517075. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja201042h>
- [70] G. Frens, “controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions,” *Nature Physical Science*, vol. 241, pp. 20–22, 1973.
- [71] A. Barfidokht, S. Ciampi, E. Luais, N. Darwish, and J. J. Gooding, “Distance-dependent electron transfer at passivated electrodes decorated by gold nanoparticles,” *Analytical Chemistry*, vol. 85, no. 2, pp. 1073–1080, 2013, pMID: 23215046. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac3029486>
- [72] C. R. Bradbury, L. Kuster, and D. J. Fermin, “Electrochemical reactivity of hopg electrodes modified by ultrathin films and two-dimensional arrays of metal nanoparticles,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 646, no. 1, pp. 114 – 123, 2010, special Issue Dedicated to Laurence M. Peter. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665710001803>
- [73] J. Li, K. Schuler, and S. E. Creager, “A generalized equivalent-circuit model for electroactive monolayers exhibiting a fixed redox potential and a distribution of electron-transfer rate constants i. square distributions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 12, pp. 4584–4588, 2000.
- [74] D. J. Schiffrin, “Current topics in physical and nanoparticle electrochemistry,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 4, no. 1, pp. 112 – 117, 2017. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910317301084>

- [75] F. Liu, K. Khan, J.-H. Liang, J.-W. Yan, D.-Y. Wu, B.-W. Mao, P. S. Jensen, J. Zhang, and J. Ulstrup, “On the hopping efficiency of nanoparticles in the electron transfer across self-assembled monolayers,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 5, pp. 952–957, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201200901>
- [76] S. L. Young, J. E. Kellon, and J. E. Hutchison, “Small gold nanoparticles interfaced to electrodes through molecular linkers: A platform to enhance electron transfer and increase electrochemically active surface area,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 42, pp. 13975–13984, 2016, pMID: 27681856. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07674>
- [77] R. W. Zurilla, R. K. Sen, and E. Yeager, “The kinetics of the oxygen reduction reaction on gold in alkaline solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, no. 7, pp. 1103–1109, 1978. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/content/125/7/1103.abstract>
- [78] R. Adzic, S. Strbac, and N. Anastasijevic, “Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 22, no. 3, pp. 349 – 375, 1989. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058489900059>
- [79] N. Markovic, R. Adzic, B. Cahan, and E. Yeager, “Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single crystal surfaces in perchloric acid solutions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 377, no. 1, pp. 249 – 259, 1994. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072894034672>
- [80] M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, and E. Yeager, *Oxygen Electrochemistry*. Boston, MA: Springer US, 1983, pp. 301–398. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3584-9_6
- [81] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, and M. A. Hendrickson, “Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 19, pp. 9178–9186, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp102019y>
- [82] P. A. Castro, E. R. Vago, and E. J. Calvo, “Surface electrochemical transformations on spinel iron oxide electrodes in aqueous solutions,” *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, vol. 92, 1996. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1039/ft9969203371>

- [83] A. Lever and P. Minor, "Solvent dependence of phthalocyanine redox equilibria," *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes*, vol. 18, no. 2, pp. 115 – 126, 1980. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037844878080032X>
- [84] C. Fierro, A. B. Anderson, and D. A. Scherson, "Electron donor-acceptor properties of porphyrins, phthalocyanines, and related ring chelates: a molecular orbital approach," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 24, pp. 6902–6907, 1988. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/j100335a013>
- [85] T. Isao, Y. Soichiro, and N. Katsuhiko, "Effect of structure of modifiers adsorbed on gold single crystal surfaces on the promotion of the electrode reaction of cytochrome c," *Chemistry Letters*, vol. 26, no. 4, pp. 353–354, 1997. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1246/cl.1997.353>
- [86] I. C. N. Diogenes, F. C. Nart, M. L. A. Temperini, and I. d. S. Moreira, "The $\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pys})^-$ complex, an efficient self-assembled monolayer for the cytochrome c heterogeneous electron transfer studies," *Inorganic Chemistry*, vol. 40, no. 19, pp. 4884–4889, 2001, PMID: 11531435. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ic001362a>
- [87] M. Manolova, V. Ivanova, D. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Buttner, A. Romanyuk, and P. Oelhafen, "Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine sam," *Surface Science*, vol. 590, no. 2, pp. 146 – 153, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602805006278>
- [88] V. Ivanova, T. Baunach, and D. M. Kolb, "Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: A new approach," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 21, pp. 4283 – 4288, 2005, electrified Interfaces. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605006067>
- [89] I. Ponce, J. F. Silva, R. Onate, M. C. Rezende, M. A. Paez, J. H. Zagal, J. Pavez, F. Mendizabal, S. Miranda-Rojas, A. Munoz-Castro, and R. Arratia-Perez, "Enhancement of the catalytic activity of Fe phthalocyanine for the reduction of O_2 anchored to Au(111) via conjugated self-assembled monolayers of aromatic thiols as compared to Cu phthalocyanine," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 29, pp. 15 329–15 341, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp301093q>

- [90] J. F. Silva, J. Pavez, C. P. Silva, and J. H. Zagal, "Electrocatalytic activity of modified gold electrodes based on self-assembled monolayers of 4-mercaptopyridine and 4-aminothiophenol on au(111) surfaces chemically functionalized with substituted and unsubstituted iron phthalocyanines," *Electrochimica Acta*, vol. 114, pp. 7 – 13, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613019543>
- [91] T. Sawaguchi, F. Mizutani, and I. Taniguchi, "Direct observation of 4-mercaptopyridine and bis(4-pyridyl) disulfide monolayers on au(111) in perchloric acid solution using in situ scanning tunneling microscopy," *Langmuir*, vol. 14, no. 13, pp. 3565–3569, 1998. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la980031w>
- [92] T. Sawaguchi, F. Mizutani, S. Yoshimoto, and I. Taniguchi, "Voltammetric and in situ stm studies on self-assembled monolayers of 4-mercaptopyridine, 2-mercaptopyridine and thiophenol on au(111) electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 18, pp. 2861 – 2867, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003601>
- [93] L.-J. Wan, H. Noda, Y. Hara, and M. Osawa, "Effect of solution ph on the structure of a 4-mercaptopyridine monolayer self-assembled on au(111)," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 489, no. 1, pp. 68 – 75, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072800001984>
- [94] T. Baunach, V. Ivanova, D. A. Scherson, and D. M. Kolb, "Self-assembled monolayers of 4-mercaptopyridine on au(111). a potential-induced phase transition in sulfuric acid solutions," *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2797–2802, 2004, pMID: 15835155. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la035389t>
- [95] S. Yoshimoto, M. Yoshida, S. ichi Kobayashi, S. Nozute, T. Miyawaki, Y. Hashimoto, and I. Taniguchi, "Electrochemical study on competitive adsorption of pyridinethiol with sulfide onto au(111) surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 473, no. 1, pp. 85 – 92, 1999. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072899002399>
- [96] E. A. Ramirez, E. Cortes, A. A. Rubert, P. Carro, G. Benitez, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, "Complex surface chemistry of 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers on au(111)," *Langmuir*, vol. 28, no. 17, pp. 6839–6847, 2012, pMID: 22497438. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la204951u>
- [97] K. Umemura, K. Fujita, T. Ishida, M. Hara, H. Sasabe, and W. Knoll, "Solvent effect on domain formation of 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers

- on au(111) substrate by scanning tunneling microscopy,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 6R, p. 3620, 1998. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1347-4065/37/i=6R/a=3620>
- [98] D. Kolb and J. Schneider, “Surface reconstruction in electrochemistry,” *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 8, pp. 929 – 936, 1986. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468686800056>
- [99] H.-Z. Yu, N. Xia, and Z.-F. Liu, “Sers titration of 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at aqueous buffer/gold interfaces,” *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 7, pp. 1354–1358, 1999. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ac981131+>
- [100] F. Cunha and N. J. Tao, “Surface charge induced order-disorder transition in an organic monolayer,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 2376–2379, Sep 1995. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.2376>
- [101] J.-Y. Gu, Z.-F. Cai, D. Wang, and L.-J. Wan, “Single-molecule imaging of iron-phthalocyanine-catalyzed oxygen reduction reaction by in situ scanning tunneling microscopy,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 8746–8750, 2016, pMID: 27508323. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b04281>
- [102] B. Koslowski, A. Tschetschetkin, N. Maurer, P. Ziemann, J. Kucera, and A. Grob, “4,4 - dithiodipyridine on au(111): A combined stm, sts, and dft study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 39, pp. 20 060–20 067, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp4071289>
- [103] M. Kasha, H. R. Rawls, and A. M. El-Bayoumi, “The exciton model in molecular spectroscopy,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 11, no. 3-4, pp. 371–392, 1965. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1351/pac196511030371>
- [104] C. Isvoranu, B. Wang, E. Ataman, K. Schulte, J. Knudsen, J. N. Andersen, M.-L. Bocquet, and J. Schnadt, “Pyridine adsorption on single-layer iron phthalocyanine on au(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 41, pp. 20 201–20 208, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp204460g>
- [105] W. Torres, N. Mozhzhukhina, A. Y. Tesio, and E. J. Calvo, “A rotating ring disk electrode study of the oxygen reduction reaction in lithium containing dimethyl sulfoxide electrolyte: Role of superoxide,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 14, pp. A2204–A2209, 2014. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/content/161/14/A2204.abstract>

- [106] S. E. Herrera, A. Y. Tesio, R. Clarenc, and E. J. Calvo, “Afm study of oxygen reduction products on hopg in the lipf6-dmsO electrolyte,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 9925–9929, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54621G>
- [107] F. Marchini, S. Herrera, W. Torres, A. Tesio, F. Williams, and E. Calvo, “Surface study of lithium air battery oxygen cathodes in different solvent electrolyte pairs,” *Langmuir*, vol. 31, no. 33, pp. 9236–9245, 2015, pMID: 26222833. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02130>
- [108] M. del Pozo, W. R. Torres, S. E. Herrera, and E. J. Calvo, “New evidence of LiO_2 disproportionation in lithium-air battery cathodes,” *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 10, pp. 1537–1540, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201600081>
- [109] W. R. Torres, S. E. Herrera, A. Y. Tesio, M. del Pozo, and E. J. Calvo, “Soluble ttf catalyst for the oxidation of cathode products in li-oxygen battery: A chemical scavenger,” *Electrochimica Acta*, vol. 182, pp. 1118 – 1123, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615305430>
- [110] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252 – 264, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118>
- [111] K. M. Abraham and Z. Jiang, “A polymer electrolyte based rechargeable lithium/oxygen battery,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 1, pp. 1–5, 1996. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/content/143/1/1.abstract>
- [112] M. Armand and J. M. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature*, vol. 451, 2008. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1038/451652a>
- [113] N. Mozhzhukhina, M. P. Longinotti, H. R. Corti, and E. J. Calvo, “A conductivity study of preferential solvation of lithium ion in acetonitrile-dimethyl sulfoxide mixtures,” *Electrochimica Acta*, vol. 154, 02 2015. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.electacta.2014.12.022>
- [114] V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshoj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar, B. D. McCloskey, and A. C. Luntz, “Electrical conductivity in Li_2O_2 and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li-O_2 batteries,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 21, p. 214704, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.3663385>

- [115] B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghbi, and L. F. Nazar, “Current density dependence of peroxide formation in the li-o₂ battery and its effect on charge,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 1772–1778, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE40697K>
- [116] F. Marchini, S. E. Herrera, E. J. Calvo, and F. J. Williams, “Surface studies of lithium-oxygen redox reactions over hopg,” *Surface Science*, vol. 646, pp. 154 – 159, 2016, surface science for heterogeneous catalysis, a special issue in Honour of Richard Lambert. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602815002216>
- [117] S. Ganapathy, B. D. Adams, G. Stenou, M. S. Anastasaki, K. Goubitz, X.-F. Miao, L. F. Nazar, and M. Wagemaker, “Nature of li₂o₂ oxidation in a li-o₂ battery revealed by operando x-ray diffraction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 46, pp. 16 335–16 344, 2014, pMID: 25341076. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja508794r>
- [118] D. Sun, Y. Shen, W. Zhang, L. Yu, Z. Yi, W. Yin, D. Wang, Y. Huang, J. Wang, D. Wang, and J. B. Goodenough, “A solution-phase bifunctional catalyst for lithium-oxygen batteries,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 25, pp. 8941–8946, 2014, pMID: 24827741. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja501877e>
- [119] H.-D. Lim, H. Song, J. Kim, H. Gwon, Y. Bae, K.-Y. Park, J. Hong, H. Kim, T. Kim, Y. H. Kim, X. Lepro, R. Ovalle-Robles, R. H. Baughman, and K. Kang, “Superior rechargeability and efficiency of lithium-oxygen batteries: Hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst,” *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 15, pp. 4007–4012, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400711>
- [120] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine, and P. G. Bruce, “Charging a li-o₂ battery using a redox mediator,” *Nature Chemistry*, vol. 5, 5 2013. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1038/nchem.1646>