

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS



# Síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de arreglos supramoleculares de nanopartículas de Pt protegidas con polielectrolitos

---

Trabajo final de la Licenciatura en Química

**Gonzalo Eduardo Fenoy**

**Director:** Dr. Omar Azzaroni

**Co-Director:** Dr. Waldemar Marmisollé

Laboratorio de Materia Blanda  
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas  
La Plata, Argentina

25/06/2015

## *Agradecimientos*

A la Universidad Nacional de La Plata, por mi formación académica y, más que nada, personal.

A mi director, Omar Azzaroni, por abrirme las puertas de su laboratorio, por permitirme ser parte de su grupo de investigación y por los consejos brindados en esta etapa.

A mi co-director, Waldemar Marmisollé, por acompañarme en la realización de esta tesina, por su ayuda, predisposición y amabilidad siempre presentes.

Al grupo de Materia Blanda, por su colaboración en todo momento.

A las autoridades del INIFTA, por haber accedido a que realice mi trabajo en la institución.

A mis compañeros y amigos de química y exactas, por haber hecho del transcurso de la carrera un camino lleno de aprendizaje y momentos agradables.

A mi familia y mis amigos, por estar presentes en los momentos lindos y, sobre todo, en los no tanto. Por apoyarme siempre que lo necesité.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>4</b>
1.1	Química supramolecular interfásial.....	4
1.2	Polielectrolitos.....	5
1.3	Nanopartículas de Pt .....	5
1.4	Técnica de autoensamblado capa por capa (LbL) .....	8
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Materiales y métodos</b> .....	<b>12</b>
3.1	Reactivos.....	12
3.2	Fundamentos de las técnicas utilizadas.....	14
3.2.1	Voltamperometría cíclica (VC).....	14
3.2.1.1	Conceptos generales.....	14
3.2.1.2	Técnicas electroquímicas de potencial controlado.....	15
3.2.1.3	Celda electroquímica.....	15
3.2.1.4	Fundamento de la técnica .....	16
3.2.1.5	Sistemas nernstianos (reversibles).....	17
3.2.1.6	Sistemas totalmente irreversibles .....	18
3.2.1.7	Instrumentación.....	19
3.2.2	Espectroscopia de Fotoemisión por Rayos X (XPS) .....	20
3.2.2.1	Instrumentación.....	22
3.2.3	Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	22
3.2.3.1	Medida de tamaño.....	22
3.2.3.2	Medida de potencial zeta .....	23
3.2.3.3	Instrumentación.....	25
3.2.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	26
3.2.4.1	Instrumentación.....	27

3.2.5	Espectroscopia de Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR).....	27
3.2.5.1	Instrumentación.....	29
4	Resultados y discusión .....	30
4.1	Síntesis, caracterización y ensamblado de NPs de Pt.....	30
4.1.1	Síntesis de las NPs de Pt.....	30
4.1.2	Caracterización de las NPs de Pt.....	32
4.1.2.1	DLS.....	32
4.1.2.2	TEM .....	34
4.1.2.3	XPS.....	36
4.1.3	Ensamblado capa por capa de las NPs de Pt .....	39
4.1.4	Conclusiones parciales .....	45
4.2	Desempeño electroquímico de los ensamblados LbL de NPs.....	45
4.2.1	Determinación del área superficial de los electrodos.....	45
4.2.2	Descripción de la adsorción/desorción de H y O sobre Pt policristalino .....	48
4.2.3	Electroquímica de los ensamblados de NPs en medio ácido .....	50
4.2.4	Conclusiones parciales .....	60
4.2.5	Adsorción de PDDA / Bloqueo de sitios .....	60
4.2.6	Electroquímica de ácido ascórbico .....	63
4.2.7	Conclusiones parciales .....	69
4.3	Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico de NPs Pt de mayor tamaño. 70	
4.3.1	Síntesis de las NPs de Pt de mayor tamaño .....	70
4.3.2	Caracterización de las NPs de Pt de mayor tamaño por DLS .....	70
4.3.3	Ensamblado capa por capa de las NPs de Pt de mayor tamaño.....	71
4.3.4	Desempeño electroquímico de los ensamblados LbL de NPs de mayor tamaño 72	
4.3.5	Conclusiones parciales .....	74
5	Conclusiones .....	75
6	Bibliografía .....	77

# 1 Introducción

## 1.1 Química supramolecular interfasial

El término química supramolecular fue introducido en 1978 por Jean-Marie Lehn,<sup>[1]</sup> quien lo definió como “la química más allá de la molécula”. Esta definición implica que la química supramolecular se ocupa de las interacciones intermoleculares y de los ensamblados moleculares. El concepto central de la química supramolecular es la organización. Así, vemos en la biología cómo los ensamblados moleculares tienen la capacidad de realizar funciones específicas debido a que se encuentran ordenados de manera apropiada. Es esta idea de entender y utilizar la organización y las interacciones la que ha generado que muchos científicos se sientan atraídos por el área de la química supramolecular. La habilidad de la naturaleza de usar las fuerzas supramoleculares para crear ensamblados moleculares con el fin de realizar funciones particulares ha sido una de las fascinaciones de los científicos a lo largo de los años. Como resultado de esto, uno de los objetivos principales de la química supramolecular es el de crear dispositivos moleculares.

En particular, en sistemas ensamblados sobre superficies existen interacciones específicas entre la superficie y la película adsorbida y, además, éstas suelen estar en contacto con una solución. Generalmente, en un ensamblado supramolecular los bloques individuales retienen gran parte de su carácter molecular, pero el ensamblado como un todo puede exhibir nuevas propiedades, o ser capaz de realizar una función específica más allá de las posibles al usar los componentes individuales.

Las superficies influyen en los sistemas supramoleculares en 3 formas primordiales. En primer lugar, proveen una plataforma para que el adsorbato supramolecular pueda extenderse de manera organizada en 2 dimensiones. Además, la densidad de empaquetamiento de las especies moleculares en la superficie permite controlar la extensión y la fuerza de las interacciones laterales, para que la comunicación intermolecular, que a veces puede ser individualmente débil, pueda conducir colectivamente a un ensamblado de una estructura libre de defectos. Finalmente, como la superficie por sí misma es un componente del ensamblado supramolecular, esta participa en la función supramolecular sin eliminar la identidad de cada parte en la estructura. La superficie también provee una interfase comunicable, a través de la cual el adsorbato puede ser abordado directamente. Esto origina entonces una forma poderosa de gobernar los procesos dentro del ensamblado.

La flexibilidad sintética es una de las ventajas más significativas del autoensamblado, y permite que puedan usarse como bloques de construcción componentes orgánicos, inorgánicos y biológicos.

## 1.2 Polielectrolitos

Los polielectrolitos son macromoléculas cargadas que contienen un gran número de grupos iónicos o ionizables. En una solución y bajo condiciones apropiadas, los grupos ionizables en un polielectrolito se disocian en poli-iones y un número de iones pequeños. Estos iones pequeños tienen carga opuesta y son llamados contraiones. Los polielectrolitos generalmente son clasificados como policationes y polianiones, dependiendo de los grupos iónicos que contengan. Existe además un caso especial de los polielectrolitos, los polianfolitos, que poseen grupos aniónicos y catiónicos enlazados covalentemente a las macromoléculas, los cuales se encuentran representados en la naturaleza por un número abundante de proteínas.

Dependiendo del grado de disociación de los polielectrolitos en un medio acuoso, éstos se clasifican en débiles o fuertes. Los polielectrolitos fuertes, como el poliestirensulfonato (PSS) o el poli(dialil-N,N-dimetilamonio)(PDDA o PDADMAC), se disocian totalmente en solución acuosa en el intervalo de pH entre 0 y 14 debido a los grupos ácido y base fuertes que se encuentran ligados a las unidades repetitivas del polímero. En contraste, la ionización de los polielectrolitos débiles (por ejemplo ácido poliacrílico o el clorhidrato de polialilamina) depende totalmente del pH de la solución. Estos forman un sistema ión - contraión solamente en un intervalo limitado de pH, y se mantienen como un poliacido no disociado en el intervalo ácido o como una polibase no disociada en el alcalino, respectivamente.<sup>[2]</sup>

## 1.3 Nanopartículas de Pt

El platino es un metal con propiedades excepcionales en cuanto a la oxidación de CO en convertidores catalíticos, las reacciones de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en celdas de combustibles, el cracking de petróleo y la producción de ácido nítrico, entre otros procesos de interés tecnológico e industrial.<sup>[3]</sup> Sin embargo, dado su elevado costo, existe un creciente interés por encontrar materiales alternativos o reducir las cantidades empleadas en los procesos en los que es esencial. Una de las alternativas empleadas para reducir la cantidad de Pt es la utilización de partículas muy pequeñas de área superficial específica elevada. Sin embargo, el empleo de partículas metálicas en procesos catalíticos o electrocatalíticos requiere en general que éstas estén soportadas sobre algún sustrato. De este modo es de fundamental importancia

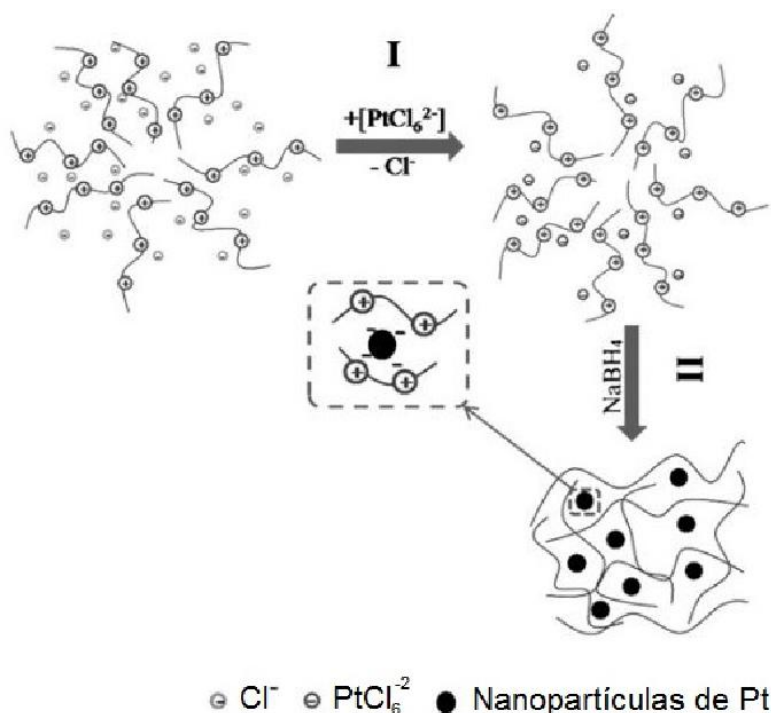
considerar la estabilidad de las nanopartículas (NPs) *per se* así también como la de estos ensamblados.

En los últimos años, los sistemas coloidales de partículas metálicas inmovilizadas y protegidas por polímeros han recibido gran atención en el campo de la catálisis y electrocatálisis debido a que presentan varias ventajas frente a los catalizadores tradicionales<sup>[4]</sup>:

- Mayores áreas superficiales, particularmente cuando las partículas son de tamaños nanométricos.
- Estabilización por supresión de la agregación.
- Control de la forma, porosidad y área superficial variando la naturaleza del polímero.
- Mantenimiento de la actividad catalítica con polímeros relativamente inertes.
- Posibilidad de ensamblado en arreglos supramoleculares y mejora de la adherencia a sustratos sólidos

La síntesis coloidal de NPs de Pt protegidas por polielectrolitos (PE) puede realizarse por diferentes métodos, pero la mayoría de ellos consisten básicamente en la reducción de una sal de Pt por un reductor químico en presencia del polielectrolito que actúa de protector o estabilizante (*capping*). Entre los posibles reductores se han reportado citrato,<sup>[5-9]</sup> metanol,<sup>[10]</sup> etanol,<sup>[11,12]</sup> H<sub>2</sub><sup>[13]</sup> y NaBH<sub>4</sub>.<sup>[14]</sup> El rol del polielectrolito es aumentar la estabilidad de las NPs disminuyendo los mecanismos de migración y coalescencia y la redisolución del metal.<sup>[3,5,14]</sup> Además, confieren un mecanismo de adherencia en futuros ensamblados, otorgándoles gran estabilidad.<sup>[14]</sup> Controlando la relación entre cantidad de polímero y precursor en la síntesis de NPs, es posible obtener partículas coloidales de diferente geometría.<sup>[3,15]</sup>

El PDDA se ha empleado como agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas metálicas de Au,<sup>[16]</sup> Pd<sup>[17]</sup> y Pt<sup>[11,12,14,17-19]</sup> entre otros. Las cargas del PDDA a lo largo de las cadenas capturan electrostáticamente a los precursores aniónicos que luego son reducidos en este entorno confinado. Las nanopartículas crecen entonces protegidas por las cadenas del polímero, evitando la agregación.<sup>[12]</sup> El proceso entero puede ser ilustrado en la siguiente figura (**Fig.I.1**).



**Figura I.1.** Esquema de la síntesis de NPs protegidas por PDPA.<sup>[12]</sup>

Los PE que recubren las NPs modifican sus propiedades superficiales, determinando las interacciones con otras partículas o superficies. El control de estas propiedades es fundamental para utilizar estas partículas como bloques de construcción en el diseño racional de agregados supramoleculares. Así, por ejemplo, las nanopartículas recubiertas con PE pueden ensamblarse en arreglos capa por capa (LbL) empleando PE de carga opuesta.<sup>[20]</sup> A su vez, las propiedades del ensamblado dependen además de las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo su construcción. Un aspecto importante en el ensamblado LbL de PE es la fuerza iónica del medio, ya que modifica sustancialmente las interacciones electrostáticas y el estado de las cadenas de PE en los ensamblados.<sup>[5]</sup>

En estos entornos, las NPs pueden ser estudiadas por técnicas electroquímicas ya que presentan propiedades electrocatalíticas muy interesantes desde el punto de vista de la conversión de energía o el sensado de analitos de distinto tipo. Así, por ejemplo, resultan ser activas a los procesos de electroadsorción/desorción de hidrógeno a subpotenciales<sup>[6,13]</sup> y descarga de  $\text{H}_2$ <sup>[9]</sup> y la electro-reducción de  $\text{O}_2$ .<sup>[8,14,21,22]</sup>

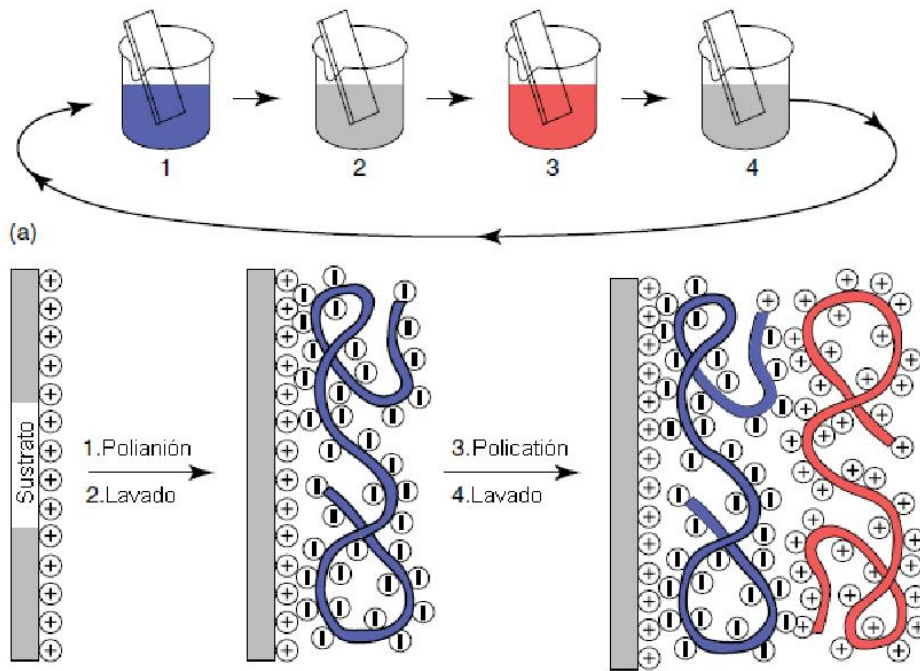


## 1.4 Técnica de autoensamblado capa por capa (LbL)

El experimento de construir multicapas mediante el método LbL (Layer-by-Layer), o alternativamente “autoensamblado electrostático” (ESA, electrostatic self-assembly), fue reportado por primera vez por Iler en 1966, quien demostró el depósito de capas alternadas de partículas cargadas positivamente de alúmina con sílice cargada negativamente sobre un sustrato de vidrio.<sup>[2]</sup> Sin embargo, la importancia del método LbL no fue apreciada sino hasta el último cuarto del siglo pasado. En 1991 y 1992, Decher y Hong reportaron una serie de experimentos de construcción de películas de multicapas mediante un proceso de autoensamblado con moléculas anfifílicas bipolares, moléculas anfifílicas bipolares con polielectrolitos y polielectrolitos en superficies cargadas. Ellos mostraron que las películas de multicapas orgánicas pueden ser preparadas mediante depósitos consecutivos de PE con cargas opuestas desde soluciones acuosas diluidas sobre un sólido cargado.

El ensamblado LbL es un método sencillo para la preparación de películas multifuncionales. Se requiere que los bloques de construcción sean especies con múltiples cargas y solubles en agua. Uno de los candidatos más populares para el ensamblado electrostático LbL son los PE, que incluyen a los polianiones y los policationes. Estos polímeros poseen un grupo cargado por unidad monomérica. Así, esta técnica emplea la atracción electrostática y la formación de complejos entre polianiones y policationes para formar ensamblados supramoleculares multicapas de polielectrolitos.

El procedimiento para la construcción de multicapas de polielectrolitos en superficies cargadas es extremadamente simple, como se muestra en la figura siguiente (**Fig.I.2**)



**Figura I.2.** Esquema de la técnica de LbL utilizando un sustrato cargado positivamente.<sup>[2]</sup>

Debemos notar que el sustrato usado puede ser cualquier superficie accesible para el solvente (cualquier forma, composición química, tamaño). Si se empieza con un sustrato cargado positivamente para hacer crecer un film, la primera capa es depositada sumergiendo el sustrato en una solución del polianión. Cuando el sustrato es expuesto a una segunda solución que contiene un policación, se revierte la carga superficial luego de la adsorción del mismo. Queda conformada entonces la primera bicapa del ensamblado. La reversión de la carga superficial tiene dos consecuencias importantes:

- La repulsión de moléculas con la misma carga y por lo tanto la auto-regulación de la adsorción y la restricción a una única capa.
- La posibilidad de que una molécula de carga opuesta sea adsorbida encima de la primera en un segundo paso.

Ciclos consecutivos que alternan la adsorción de polianiones y policationes resultan en un crecimiento periódico de los films poliméricos. Las muestras son enjuagadas para remover el exceso de polímero luego de cada inmersión del sustrato en las soluciones de PE. Se suele aplicar un secado luego de cada etapa de enjuagado.

Además de su simplicidad, el proceso puede ser fácilmente automatizado, y es *a priori* amigable para el medio ambiente, ya que se usa agua como solvente. Desde el primer artículo de Decher, esta técnica ha experimentado una explosión en su crecimiento en diversas

aplicaciones, además de avances teóricos y experimentales. Como una extensión de esta técnica, una variedad de materiales (por ejemplo macromoléculas biológicas, surfactantes, fosfolípidos, nanopartículas, cristales inorgánicos y colorantes multivalentes) han sido satisfactoriamente incorporados en films de PE reemplazando uno de los PE con otras especies de la misma carga para fabricar películas multicapas de PE compuestas. Muchos tipos de moléculas cargadas y nano-objetos son adecuados para el depósito mediante el método LbL.

La realización de los ensamblados en el SPR y la posterior modificación de los electrodos de grafito en ésta tesina fue realizada mediante la técnica LbL usando PE y NPs de Pt protegidas con polielectrolitos como bloques de construcción.

## 2 Objetivos

Los objetivos perseguidos en esta tesina fueron los siguientes:

Síntesis de las NPs: Ensayar la síntesis de NPs de Pt por reducción de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con  $\text{NaBH}_4$  en medio ácido en presencia de dos polielectrolitos diferentes, PSS y PDDA.

Caracterización de las NPs: Caracterizar las NPs sintetizadas por dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS) en suspensión acuosa para determinar el tamaño medio y la distribución de tamaños. El tamaño de las NPs también se determinará por microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM). A su vez se determinará su potencial zeta, que es indicativo del estado de carga superficial, en distintas soluciones acuosas. Este parámetro es de fundamental importancia para el ensamblado electrostático de las NPs. Las mismas también se caracterizarán por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) para determinar su composición elemental.

Ensamblado de las NPs en arreglos LbL: Las NPs protegidas por PDDA y PSS se utilizarán como bloques de construcción en arreglos LbL empleando PSS y PDDA como polielectrolitos, respectivamente. La formación de los ensamblados LbL se seguirá de manera dinámica mediante espectroscopia de resonancia de plasmones superficiales (Surface Plasmon Resonance, SPR) de sustratos de Au. Los sustratos a emplear se modificarán con PEI (polietilenimina, un polielectrolito con grupos amino que se adhiere fuertemente al Au) para iniciar el proceso de autoensamblado. Dado que la fuerza iónica del medio es una variable de crucial importancia en la formación del LbL de PE y su estabilidad, la misma será un factor a modificar para determinar las mejores condiciones de ensamblado.

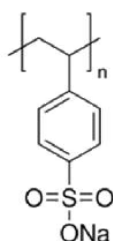
Caracterización electroquímica de los arreglos LbL: Se modificarán electrodos de grafito con los arreglos LbL conteniendo las NPs de Pt. Los mismos serán caracterizados en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) para estudiar los procesos de electroadsorción/reducción de  $\text{H}_2$  y formación de óxido superficial. Adicionalmente se estudiará la reacción de oxidación de ácido ascórbico con el fin de estudiar el desempeño de los arreglos en medio neutro y utilizar los mismos como sensores de AA.

## 3 Materiales y métodos

### 3.1 Reactivos

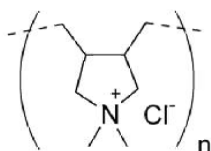
Como precursor de las NPs se utilizó una solución de ácido cloro platínico (Sigma Aldrich), cuya fórmula molecular es  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y concentración 8% p/p en  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M=409.81$  g/mol, densidad =1.06 g/mL).

Como polielectrolito aniónico se usó poliestirensulfonato sódico (PSS) en polvo (**Figura III.1**) (Sigma Aldrich) de un Mw aproximado de 70 kDa.



**Figura III.1.** Estructura química del PSS.

Como polielectrolito catiónico se empleó una solución de cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) (**Figura III.2**) (Sigma Aldrich), de concentración 20% p/p en  $\text{H}_2\text{O}$  y Mw entre 100 y 200 kDa (densidad=1.04 g/mL).

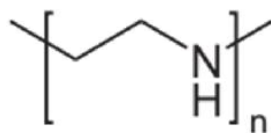


**Figura III.2.** Estructura química del PDDA.

Para reducir la sal de platino se usó borohidruro de sodio en polvo (Lancaster), cuya fórmula molecular es  $\text{NaBH}_4$  (pureza= 98%,  $M=37.83$  g/mol).

Se usó agua Milli-Q obtenida de un equipo Millipore.

Para realizar los ensamblados LbL (ya sea en el SPR o en las medidas de electroquímica) se utilizó una solución de polietilenimina (Sigma) (**Fig. III.3**) de concentración 50% m/V en  $\text{H}_2\text{O}$  (densidad=1.08g/mL).



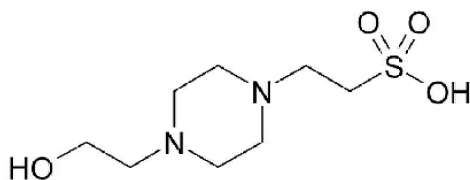
**Figura III.3.** Estructura química del PEI.

Para aumentar la fuerza iónica en los ensamblados se utilizó cloruro de potasio en polvo (Anedra), cuya fórmula molecular es KCl (M=74.55 g/mol, pureza=99.8%).

En la determinación del área superficial de los electrodos de grafito sin modificar se utilizó el mismo cloruro de potasio. En este procedimiento también fue utilizado ferrocianuro de potasio trihidratado en polvo (Biopack), de fórmula molecular  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  (pureza>98.5%, M=422.39 g/mol). Se usó además ferricianuro de potasio en polvo (Anedra), cuya fórmula molecular es  $K_3[Fe(CN)_6]$  (pureza=99.3%, M= 329.24 g/mol).

Para los estudios electroquímicos se usó ácido sulfúrico (Anedra), cuya fórmula molecular es  $H_2SO_4$  y concentración 98% p/p (densidad = 1.8 g/ml, M=98.08 g/mol).

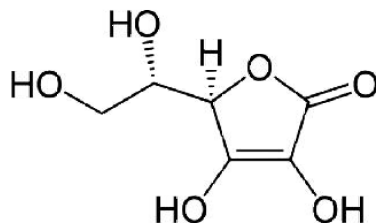
Como buffer en los estudios de electroquímica de ácido ascórbico se usó HEPES (ácido 4-(2-hidroxiethyl)-piperazina-1-etanosulfónico) (Aldrich) en polvo, cuya fórmula molecular es  $C_8H_{18}N_2O_4S$  (pureza= 99.5, M= 238,30 g/mol) (**Fig.III.4**).



**Figura III.4.** Estructura química del HEPES.

En esta etapa también fue usado el KCl descrito anteriormente.

Se usó también ácido L-ascórbico (Anedra) en polvo, cuya fórmula molecular es  $C_6H_8O_6$  (pureza= 100%, M= 176.12 g/mol) (**Fig.III.5**).



**Figura III.5.** Estructura química del ácido ascórbico.

Para llevar las soluciones al pH deseado se usó hidróxido de potasio en polvo (Anedra), de fórmula molecular KOH (M= 56,1056 g/mol, pureza=90.9%).

## 3.2 Fundamentos de las técnicas utilizadas

### 3.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)

#### 3.2.1.1 Conceptos generales

La electroquímica implica fenómenos químicos asociados con la separación de carga. A menudo, esta separación de carga conduce a una transferencia de carga, la que puede ocurrir en una solución de manera homogénea o heterogéneamente en la superficie de un electrodo.

Así, las reacciones de electrodo son heterogéneas y ocurren en la región interfásial entre el electrodo y la solución. Una reacción de electrodo implica necesariamente un paso de transferencia de carga y es afectada por la estructura de la región interfásial. Su velocidad depende además de la transferencia de masa hasta el electrodo y de varios efectos superficiales, así como de las variables cinéticas habituales.

Considerando una reacción general de electrodo de forma  $O + ne \leftrightarrow R$ , compuesta de una serie de pasos que causan la conversión de las especies disueltas oxidadas O a la forma reducida R también en solución, en general, la corriente (o la velocidad de reacción de electrodo) está gobernada por la velocidad de los procesos de:

1. Transferencia de masa (por ejemplo, de O desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo)
2. Transferencia electrónica en la superficie del electrodo
3. Reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia electrónica. Estos pueden ser procesos homogéneos (por ejemplo protonación o dimerización) o heterogéneos (por ejemplo descomposición catalítica) en la superficie del electrodo.
4. Otras reacciones superficiales, como adsorción, desorción o cristalización (electrodeposición).

El electrodo puede actuar como una fuente de electrones para la reducción o como un sumidero de los mismos para la oxidación, siendo estos transferidos hacia o desde las especies en solución. Hablaremos entonces de procesos anódicos cuando las especies son oxidadas, perdiendo electrones, y de procesos catódicos cuando las mismas son reducidas, ganándolos.

Las especies electroactivas pueden ser el solvente, una película depositada sobre la superficie del electrodo, el material del electrodo en sí mismo o encontrarse disueltas en solución.

### ***3.2.1.2 Técnicas electroquímicas de potencial controlado***

La VC es una técnica electroquímica de potencial controlado. Las técnicas de potencial controlado son aquellas en las que el potencial del electrodo de trabajo es forzado a seguir un determinado programa. El potencial puede mantenerse constante o variar en el tiempo de una manera predeterminada mientras se mide la corriente como función del tiempo o del potencial.

Se usa un potencióstato para controlar el voltaje a través del par electrodo de trabajo – contraelectrodo. El mismo ajusta este voltaje para mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia de acuerdo con el programa definido por un generador de función. También puede verse al potencióstato como un elemento activo cuyo trabajo es forzar a través del electrodo de trabajo la corriente requerida para alcanzar el potencial deseado a cualquier tiempo. Como la corriente y el potencial están relacionados por una función, esa corriente es única. Químicamente, es el flujo de electrones necesario para mantener los procesos electroquímicos activos a velocidades consistentes con el potencial. Por lo tanto, la respuesta del potencióstato (la corriente) es el observable experimental.

### ***3.2.1.3 Celda electroquímica***

La configuración experimental utilizada en esta tesina (y la más común para VC) consiste en una celda electroquímica de 3 electrodos: El contraelectrodo (CE), el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), los 3 inmersos en un líquido y conectados a un potencióstato. El potencióstato permite controlar la diferencia de potencial entre el RE y el WE con una interferencia mínima de la caída óhmica. En esta disposición, la corriente que fluye a través del electrodo de referencia puede ser minimizada evitando la polarización del RE, y por lo tanto manteniendo estable la diferencia de potencial aplicada entre el WE y el RE. Colocar el RE cerca del WE también ayuda a minimizar la caída óhmica entre ellos debida a la resistividad de la solución. En este tipo de celdas la corriente circula desde el WE por un circuito externo y luego hacia el CE. El circuito se cierra por el transporte de los iones en la solución.

En el WE ocurren los procesos de interés. El contraelectrodo puede ser cualquiera, debido a que sus propiedades electroquímicas no afectan el comportamiento del WE. Se suele elegir un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que puedan llegar a la superficie del WE,



porque allí puede interferir con las reacciones que nos importan. En cuanto al RE, su característica esencial es que su potencial permanece prácticamente constante con el pasaje de corrientes pequeñas e igual al valor del circuito abierto.

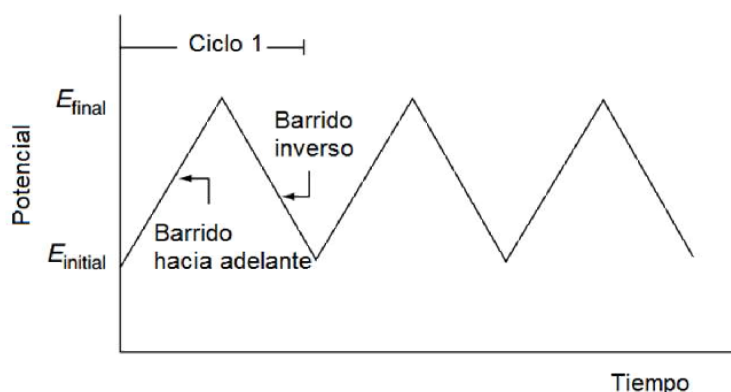
Debido a las dimensiones de la celda y los electrodos utilizados en esta tesina, los modelos que se describirán corresponden a las condiciones de borde semi-infinitas, es decir, la celda electroquímica es grande comparada con la longitud de la difusión. Por lo tanto, la solución en las paredes de la celda no es alterada por los procesos en el electrodo. Se asume normalmente que a distancias lejanas del electrodo ( $x \rightarrow \infty$ ) la concentración alcanza un valor constante, típicamente la concentración inicial.

### 3.2.1.4 Fundamento de la técnica

La VC consiste en barrer linealmente el potencial de un electrodo de trabajo usando una perturbación triangular del potencial. Se pueden usar ciclos simples o múltiples, dependiendo de la información que se desee obtener. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente que resulta del potencial aplicado. El gráfico corriente-potencial obtenido es llamado voltamperograma cíclico. El potencial entonces responde a la **ecuación 3.1**:

$$E(t) = E_i + vt \quad (3.1)$$

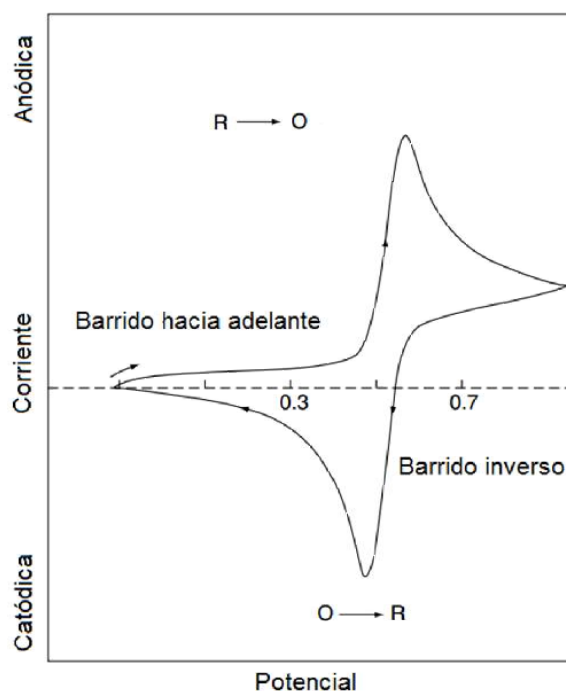
Donde  $E_i$  es el potencial inicial y  $v$  la velocidad de variación de potencial con el tiempo,  $\frac{\partial E}{\partial t}$ . En la figura siguiente se observa la variación del potencial con el tiempo (**Fig.III.6**).



**Figura III.6.** Perfil del potencial en función del tiempo para la Voltamperometría Cíclica.

La figura siguiente (**Fig.III.7**) ilustra la respuesta esperada de una cupla rédox reversible durante un único ciclo de potencial. Asumimos que solamente la especie reducida R está

presente inicialmente. Así, un barrido hacia potenciales positivos es elegido para la primera mitad del ciclo, empezando desde un valor para el que no ocurre la oxidación. Al aproximarse el potencial a  $E^0$  para el proceso rédox, una corriente anódica comienza a aumentar, hasta que se alcanza el pico. Luego de atravesar la región de potencial en la que ocurre la oxidación, se revierte la dirección del barrido. Durante el barrido inverso, las moléculas de O, generadas en la primera mitad del ciclo y acumuladas cerca de la superficie, son reducidas nuevamente a R, lo que resulta en un pico catódico.



**Figura III.7.** Voltamperograma cíclico de una cupla reversible.

El tipo de proceso que ocurre en el WE interviene en la forma de la curva, mientras que los límites de potencial determinan las reacciones que ocurren y la velocidad de barrido define la escala de tiempo en la que se analiza el proceso.

La VC es utilizada como técnica previa en los estudios electroquímicos puesto que provee información rápida acerca del proceso en estudio, pudiéndose determinar la reversibilidad del mismo, la existencia de procesos acoplados de adsorción y desorción u otras reacciones químicas.

### 3.2.1.5 *Sistemas nernstianos (reversibles)*

Cuando el sistema sigue la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ésta, se dice que la reacción en el electrodo es termodinámica o electroquímicamente reversible (o nernstiana). Es

decir, aquellos casos en los que la cinética rédox interfasial es tan rápida que los efectos de activación no pueden ser vistos.

Consideraremos la reacción  $O + ne \leftrightarrow R$ , asumiendo difusión lineal semi-infinita y una solución conteniendo inicialmente sólo la especie O, con el electrodo fijado inicialmente al potencial  $E_i$ , al que no ocurre reacción en el electrodo. El potencial se barre linealmente a la velocidad  $v$  (V/seg), por lo que el potencial a cualquier tiempo es  $E(t) = E_i + vt$ . Si podemos asumir que la transferencia electrónica es rápida en la superficie del electrodo, por lo que las especies O y R se ajustan inmediatamente a la relación dictada por la ecuación de Nernst, y luego de realizar el tratamiento analítico necesario, <sup>[23]</sup> se llega a la **ecuación 3.2**:

$$i_p = (2.89 \times 10^5) n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2} \quad (a \ 25^\circ C) \quad (3.2)$$

Donde A es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $D_R$  el coeficiente de difusión de R en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $C_R^*$  la concentración de R en el seno de la solución en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $v$  la velocidad de barrido en V/s y  $i_p$  la corriente de pico en Ampere.

Y a su vez:

$$E_p - \frac{E_p}{2} = \frac{2.2RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{mV} \quad (a \ 25^\circ C) \quad (3.3)$$

Donde  $E_{p/2}$  es el potencial a  $i_{p/2}$  y  $E_p$  el potencial de pico, ambos en mV. Por lo tanto, para una proceso reversible,  $E_p$  es independiente de la velocidad de barrido (algo que no ocurre para los sistemas irreversibles) y  $i_p$  (tanto como la corriente a cualquier otro punto de la onda) es proporcional a  $v^{1/2}$ .

En esta tesina se usó cupla rédox reversible  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  para la determinación del área de los electrodos de grafito.

### 3.2.1.6 *Sistemas totalmente irreversibles*

En una reacción irreversible la cinética de transferencia electrónica en la interfase electrodo-solución no es tan rápida como para no ser vista. Los parámetros cinéticos influyen en la respuesta del sistema a los cambios de potencial. En estos casos la corriente es gobernada por la cinética de los procesos de transferencia de masa y transferencia de carga.

Considerando una reacción de un solo paso y un solo electrón  $O + e \xrightleftharpoons{k_f} R$  y asumiendo difusión lineal semi-infinita, luego de un tratamiento analítico, <sup>[23]</sup> se llega a la **ecuación 3.4**:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A D_R^{1/2} C_R^* v^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga superficial. A su vez para el potencial de pico:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D_R^{1/2}}{k^0} \right) + \ln(\alpha F v / RT)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

Llegándose a:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} mV \text{ a } 25^\circ C \quad (3.6)$$

Donde  $E_{p/2}$  es el potencial para la mitad de la corriente de pico. Para un sistema totalmente irreversible,  $E_p$  es función de la velocidad de barrido. Se puede ver que  $E_p$  presenta una dependencia lineal con el logaritmo de la velocidad de barrido y  $i_p$  igualmente con  $v^{1/2}$ .

### 3.2.1.7 Instrumentación

Todas las medidas electroquímicas fueron realizadas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (La Plata). Se utilizó un potenciostato TEQ-03 conectado a una PC. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. Se utilizó una celda modelo Dr. Bob's Cell (Gamry) (**Fig.III.8**).



**Figura III.8.** Celda modelo Dr. Bob Cell's (Gamry).

Se emplearon además en las medidas un CE de malla de Pt y un RE de calomel saturado (SCE) (Gamry). Como electrodos de trabajo se utilizaron barras de grafito (Sigma-Aldrich, diámetro:

3mm, longitud: 150 mm, pureza: 99.995%) cortadas en 5 partes iguales, constituyendo cada una de ellas un electrodo, ya sea modificadas con los ensamblados LbL a estudiar o no. La modificación de los electrodos será tratada en capítulos posteriores.

### 3.2.2 Espectroscopia de Fotoemisión por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) es un método extremadamente sensible que permite identificar y cuantificar los elementos químicos en la región superficial de un material. Provee información de la estructura electrónica de esos elementos, sus números de oxidación o funcionalizaciones.

El principio del XPS radica en el efecto fotoeléctrico. En 1905 Einstein explicó el mismo considerando a la luz además de como una onda, como un flujo de partículas (fotones) con una energía  $h\nu$  (energía del fotón incidente), donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la luz. Si los fotones impactan en un objetivo, éstos tienen una probabilidad dada de remover un electrón de un orbital. Este electrón que escapa es llamado fotoelectrón. Para poder escapar del orbital, el electrón debe superar su energía de enlace (Binding Energy, BE) ( $E_{bind}$ ). El fotoelectrón también necesita una pequeña cantidad adicional de energía ( $\phi$ ) para ser transferido del nivel de Fermi ( $E_f$ ) al nivel Vacío ( $E_{vac}$ ), a fin de abandonar la superficie objetivo. Entonces el fotoelectrón que ha escapado posee cierta Energía cinética ( $E_{kin}$ ). Estas magnitudes se relacionan mediante la **ecuación 3.7**:

$$h\nu = E_{bind} + E_{kin} + \phi \quad (3.7)$$

El proceso se ilustra en la figura siguiente (**Fig.III.9**).

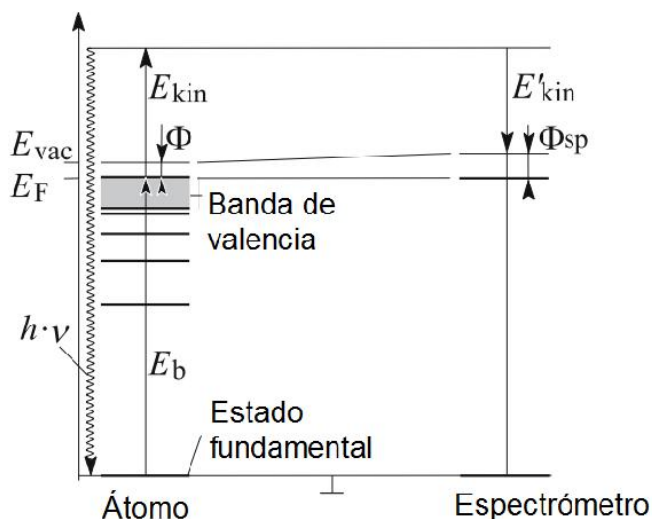


Figura III.9. Principio del XPS.<sup>[24]</sup>

El descubrimiento de la **ecuación 3.7** dilucidó la manera de aplicar el efecto fotoeléctrico como una herramienta analítica, debido a que la BE de un electrón está fuertemente relacionada con la constitución de los orbitales electrónicos de un elemento químico particular.

Para cumplir la **ecuación 3.7** se requiere una fuente de luz que provea fotones con una energía  $h\nu$  bien definida, la que a su vez debe ser mayor que las BE de los electrones que aparecen como fotoelectrones en el espectro. Generalmente para XPS se usa la radiación  $K\alpha_{1,2}$  del Magnesio ( $h\nu = 1253.6 \pm 0.35$  eV) o del Aluminio ( $h\nu = 1486.6 \pm 0.45$  eV).

El espectrómetro de fotoelectrones, a su vez, mide cuantitativamente el número de fotoelectrones que abandonan la superficie de la muestra como función de la energía cinética. Esto permite realizar un análisis cuantitativo de la composición elemental de la muestra con un error del 10%.

El XPS debe ser usado en ultra alto vacío para prevenir interacciones entre los fotoelectrones y las moléculas de gas, lo que resultaría en una pérdida parcial de la energía cinética de los fotoelectrones. La profundidad de muestreo es definida como la profundidad desde la cual el 95% de los fotoelectrones son dispersados en el tiempo en el que alcanzan la superficie. Para la radiación  $AlK\alpha$  es 3 – 10 nm.

El XPS también es adecuado para estudiar los entornos químicos de las especies elementales. Para obtener información de los diferentes enlaces de un elemento o su estado de oxidación, usualmente son analizados los fotoelectrones que emergen de un orbital cercano al núcleo. En contraste con los orbitales que forman la banda de valencia, estas capas internas no están

involucradas en los enlaces químicos con otros átomos. La formación de enlaces químicos influye en la densidad electrónica en los átomos que los forman.<sup>[24]</sup>

### 3.2.2.1 Instrumentación

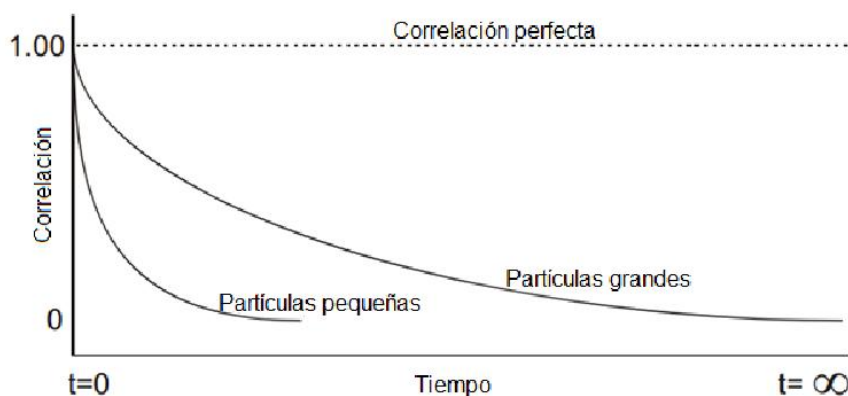
Las medidas de XPS fueron realizadas empleando un equipo SPECS SAGE HR 100 provisto de una fuente de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) operando a 12.5kV y 10mA. El ángulo de detección fue de 90° y la presión de operación de  $8 \cdot 10^{-8}$  mbar. En estas condiciones, la energía de enlace se determina con una resolución de 1.1 eV. El análisis cuantitativo de los espectros se realizó empleando el software Casa XPS 2.3. 16 PR 1.6. Se utilizaron líneas de base de tipo Shirley y bandas constituidas por un producto de gaussianas/lorentzianas (30%). Para compensar los efectos de carga de las muestras, las BE fueron calibradas determinando 285 eV para la componente principal del nivel C1s.<sup>[25]</sup> El ancho de pico (fwhm) se mantuvo constante entre las diferentes componentes de un mismo elemento y la composición elemental fue determinada empleando las intensidades integradas y corregidas por las secciones eficaces de cada elemento y los factores instrumentales.

## 3.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

### 3.2.3.1 Medida de tamaño

La dispersión dinámica de luz o DLS (dynamic light scattering) (también conocida como Espectroscopia de correlación de fotones o Dispersión de luz cuasi-elástica) es una técnica no invasiva para medir el tamaño de partículas y macromoléculas típicamente en la región submicrométrica hasta por debajo de 1 nm.

Su fundamento se origina en el movimiento Browniano que experimentan las partículas en suspensión, causado por las colisiones inducidas térmicamente entre ellas y las moléculas de solvente. Si las partículas son iluminadas con un láser, la intensidad de la luz dispersada fluctúa en escalas de tiempo muy cortas a una proporción que depende del tamaño de las partículas. Las partículas más pequeñas son más desplazadas por las moléculas de solvente y se mueven más rápidamente. Por lo tanto, si se están midiendo partículas grandes la intensidad de dispersión fluctuará más lentamente que si se están midiendo partículas pequeñas. La figura siguiente muestra la función de correlación para partículas grandes y pequeñas (**Fig.III.10**).



**Figura III.10.** Función de correlación para partículas grandes y pequeñas.

Del análisis de esas fluctuaciones de la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano y por lo tanto el tamaño de la partícula, usando la relación de Stokes-Einstein (**ecuación 3.8**):

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \quad (3.8)$$

Donde  $R_H$  es el diámetro hidrodinámico,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta$  la viscosidad y  $D_T$  el coeficiente de difusión.

El diámetro medido usando DLS es llamado el diámetro hidrodinámico y hace referencia a la forma en la que una partícula difunde en el fluido. El diámetro obtenido por esta técnica es el de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión al de la partícula que se mide. Así, el coeficiente de difusión dependerá no solo del tamaño del “centro” de la partícula, sino también de la estructura de la superficie como de la concentración y el tipo de iones del medio. Esto significa que el tamaño será mayor que el medido por microscopía electrónica por ejemplo, donde la partícula es sacada de su entorno “nativo”.

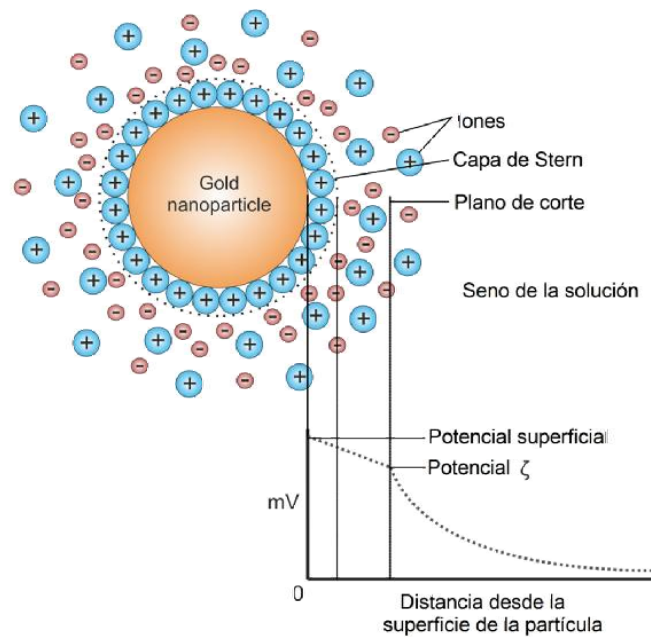
Es importante notar que el DLS produce una distribución de tamaño de partículas pesada en intensidad, lo que significa que la presencia de partículas muy grandes puede dominar el resultado del tamaño de las partículas

### 3.2.3.2 Medida de potencial zeta

La presencia de una carga neta en la superficie de una partícula afecta la distribución de iones en la región interfásial circundante, lo que resulta en un aumento de la concentración de contraiones en la región cercana a la superficie de ésta. La capa que rodea a la partícula posee dos partes: una región interna llamada la capa de Stern, donde los iones están fuertemente



atraídos por las interacciones electrostáticas; y una región externa, difusa, donde éstos se encuentran menos ligados. Es así que existe una doble capa eléctrica alrededor de cada partícula. Dentro de la capa difusa existe un borde teórico en el cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando la partícula se mueve, los iones dentro del borde se mueven con ella, pero los iones que están más allá de éste no viajan con la partícula. Este borde es llamado plano de corte. El potencial que existe en este borde es llamado el potencial Zeta ( $\zeta$ ) (**Fig.III.11**).



**Figura III.11.** Esquema del potencial zeta de una nanopartícula de Au.

El cálculo del potencial Zeta se realiza mediante la obtención de la movilidad electroforética. La técnica usada por el equipo para medir la velocidad es llamada Micro-electroforesis Laser Doppler.

La esencia de un sistema de micro-electroforesis clásica es una celda con electrodos en cada extremo a los cuales se les aplica un potencial. Cuando un campo eléctrico se aplica a una solución de electrolito, las partículas cargadas que se encuentran suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas tienden a oponerse a este movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas dos fuerzas opuestas, las partículas se mueven con velocidad constante. La velocidad dividida por la intensidad del campo eléctrico aplicado es llamada Movilidad electroforética. Con su conocimiento se puede obtener el potencial Zeta de la partícula aplicando la ecuación de Henry (**ecuación 3.9**):

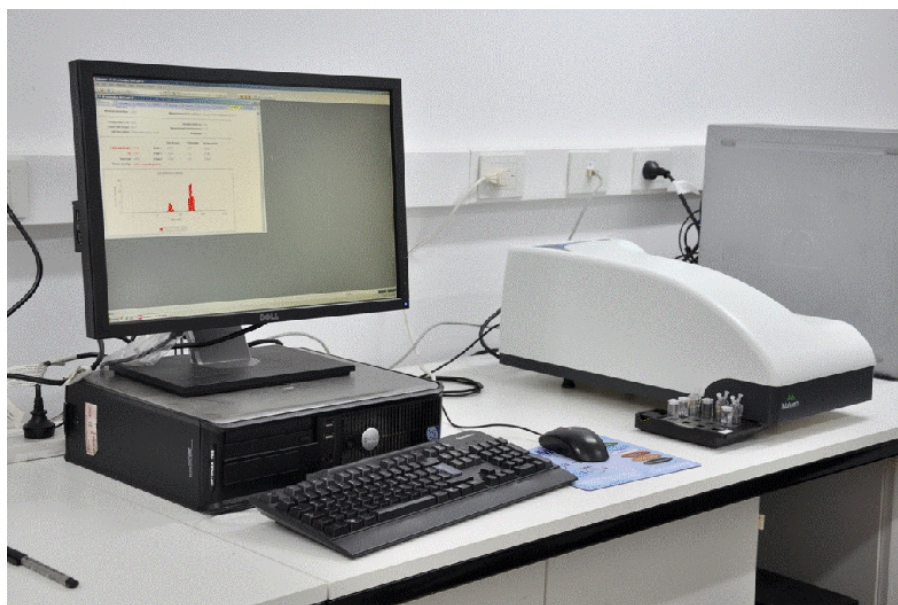
$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa\alpha)}{3\eta} \quad (3.9)$$

Donde  $z$  es el potencial Zeta,  $U_E$  es la movilidad electroforética,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica,  $\eta$  la viscosidad y  $f(\kappa\alpha)$  es la función de Henry.

Las determinaciones electroforéticas se realizan normalmente en un medio acuoso y con una concentración de electrolito moderada, siendo  $f(\kappa\alpha)$  en este caso igual a 1.5. Esta es llamada la aproximación de Smoluchowski, y fue la utilizada en esta tesina. Para partículas pequeñas en medios de baja constante dieléctrica  $f(\kappa\alpha)$  es 1.0 y permite un cálculo igual de simple. Esta es llamada la aproximación de Hückel, y es usada en medidas en medios no acuosos.

### 3.2.3.3 Instrumentación

Las medidas de tamaño y potencial zeta fueron realizadas con un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 (**Fig.III.12**) en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (La Plata).

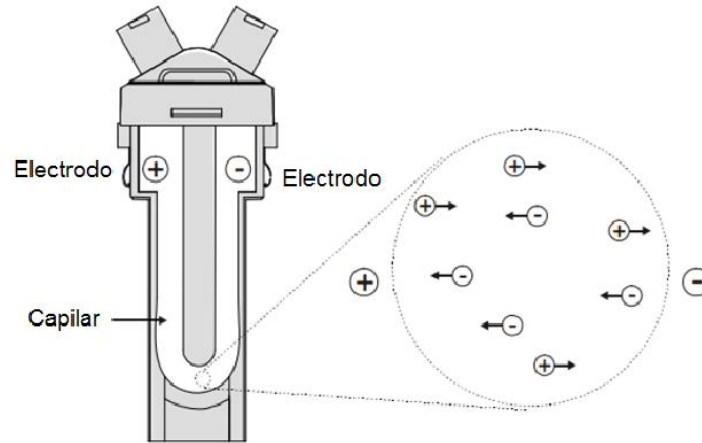


**Figura III.12.** Equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 del Laboratorio de Materia Blanda.

Para las medidas de tamaño el equipo emplea un ángulo de detección de 173°. Se utilizaron celdas descartables para las mismas. Se usó el software del equipo para obtener las distribuciones de tamaño en volumen.

En las medidas de potencial Zeta se usaron celdas capilares plegadas (Malvern) (**Fig.III.13**), las cuales poseen dos electrodos en contacto con la solución a medir. Estas celdas pueden ser

usadas tanto como descartables o para varias medidas en caso de muestras de baja conductividad. La distribución del potencial Zeta de las partículas fue obtenida mediante el software del equipo.



**Figura III.13.** Esquema de las celdas utilizadas para las medidas de potencial zeta.

### 3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica está basada en el uso de un haz de electrones que interactúa con la materia. Cuando un electrón encuentra un material, ocurren diferentes interacciones. Los tipos diferentes de interacciones electrón-material son las bases de la mayoría de los métodos de microscopía electrónica. Estas interacciones pueden ser clasificadas en 2 tipos diferentes: elásticas e inelásticas. En las elásticas, no se transfiere energía desde los electrones al material, por lo que los electrones que abandonan la muestra lo hacen conservando su energía original. En muestras delgadas, estas señales son las usadas en TEM y en métodos de difracción de electrones, mientras que en muestras gruesas los electrones retrodispersados son las principales señales estudiadas. En las interacciones inelásticas, una cierta cantidad de energía es transferida desde los electrones incidentes a la muestra, causando diferentes señales como los RX y electrones Auger o secundarios.<sup>[26]</sup>

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor, ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor será la calidad de imágenes que se podrán obtener.

Los contrastes básicos del TEM están controlados por el poder dispersor local de la muestra. La interacción de los electrones con átomos pesados es más fuerte que la misma con átomos livianos, por lo que las áreas donde se encuentran los átomos pesados aparecen con un contraste más oscuro que aquellas con átomos livianos (contraste de masa). En áreas gruesas, ocurren muchos eventos de dispersión electrónica por lo que esas áreas aparecen más oscuras que aquellas más delgadas (contraste de grosor). Este contraste de masa-grosor es importante en los dos tipos de imagen que se pueden obtener en un TEM: de campo claro y campo oscuro. En el primer tipo, los cristales aparecen negros en la imagen, y es usado generalmente para materiales blandos. En el segundo, los electrones no dispersados son excluidos de la imagen, por lo que los lugares donde no hay material que disperse los electrones aparecen negros en la imagen y los cristales aparecen blancos. Se usa típicamente para materiales cristalinos.

#### **3.2.4.1 Instrumentación**

Las imágenes de TEM fueron tomadas en un LaB6-TEM tipo JEOL JEM-1400PLUS (40kV - 120kV) equipado con una cámara CCD (2k x 2k) GATAN US1000 en el Centro de Investigación Cooperativa en Biomateriales (CIC biomaGUNE) en San Sebastián, España. Las NPs fueron depositadas desde soluciones acuosas (solución de síntesis diluida 1/10) sobre un film de carbón ultrafino soportado sobre una grilla de TEM de Cu de 400 mesh (Ted Pella).

#### **3.2.5 Espectroscopia de Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR)**

La espectroscopia de resonancia de plasmones superficiales (SPR) representa una manera poderosa de monitorear cambios en el índice de refracción de una interfase metal/film. Así, puede proveer información importante acerca del crecimiento y de la estructura de un ensamblado supramolecular interfásial, como también de los procesos dinámicos que ocurren en esa región.

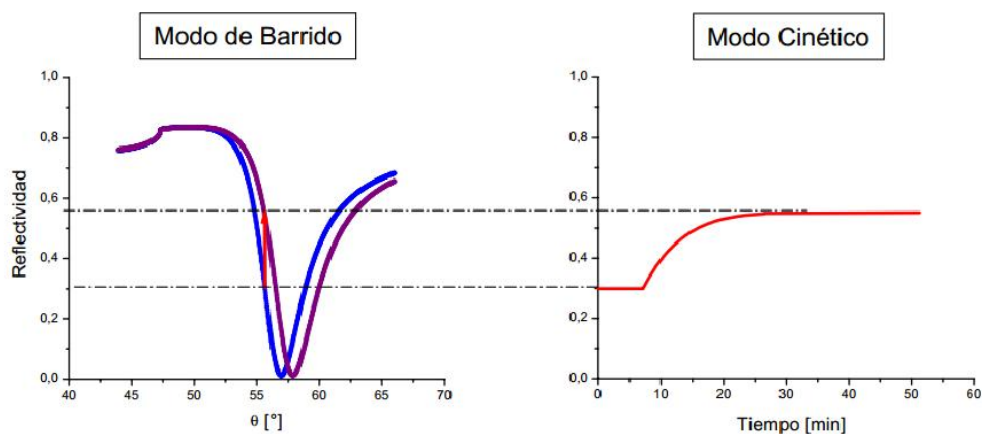
La resonancia de plasmones superficiales es un fenómeno que existe generalmente en la interfase entre un metal (como Au o Ag) y un dieléctrico. Los plasmones superficiales son creados por la excitación resonante de los electrones en la superficie del metal, constituyendo

una onda evanescente no-radiativa que se encuentra unida a la interfase metal-dieléctrico, y su amplitud, la cual es máxima en dicha superficie, decae exponencialmente hacia el interior del dieléctrico. La longitud de penetración típica de la onda evanescente es del orden de unos cientos de nanómetros; esta especificidad superficial es lo que hace que este campo óptico sea tan interesante para la caracterización de nanoestructuras superficiales. <sup>[1]</sup>

Los fotones pueden excitar plasmones superficiales si inciden con el ángulo adecuado. Experimentalmente, este acoplamiento resonante puede observarse midiendo la intensidad reflejada, o mejor aún la reflectividad, en función del ángulo de incidencia. Se observará un pronunciado mínimo en esta cuando el ángulo de incidencia es tal que se verifica la condición de resonancia. El ángulo de incidencia correspondiente al acoplamiento de los fotones incidentes con los plasmones superficiales se denomina  $\theta_{sp}$ .

Es de importancia central para los estudios de ensamblados supramoleculares interfaciales advertir que las condiciones requeridas para excitar resonantemente los plasmones superficiales dependen del índice de refracción efectivo del medio en contacto con el metal. La longitud de decaimiento depende de la longitud de onda del campo incidente y de las propiedades ópticas del metal. Para longitudes de onda habituales (en el espectro visible e IR cercano, por ejemplo para un láser de HeNe  $\lambda = 630$  nm) y films de metales nobles, su valor es del orden de los 200 nm. Por este motivo, cualquier cambio en las propiedades ópticas del dieléctrico, dentro de los 200 nm aproximadamente, alterará las condiciones de excitación de los plasmones superficiales. Esta sensibilidad a los fenómenos interfaciales permite medir en tiempo real la formación de un ensamblado supramolecular interfacial y las interacciones de las moléculas con la interfase funcionalizada debido a los cambios en el índice de refracción.

En SPR existen dos modos de medición (**Fig.III.14**):



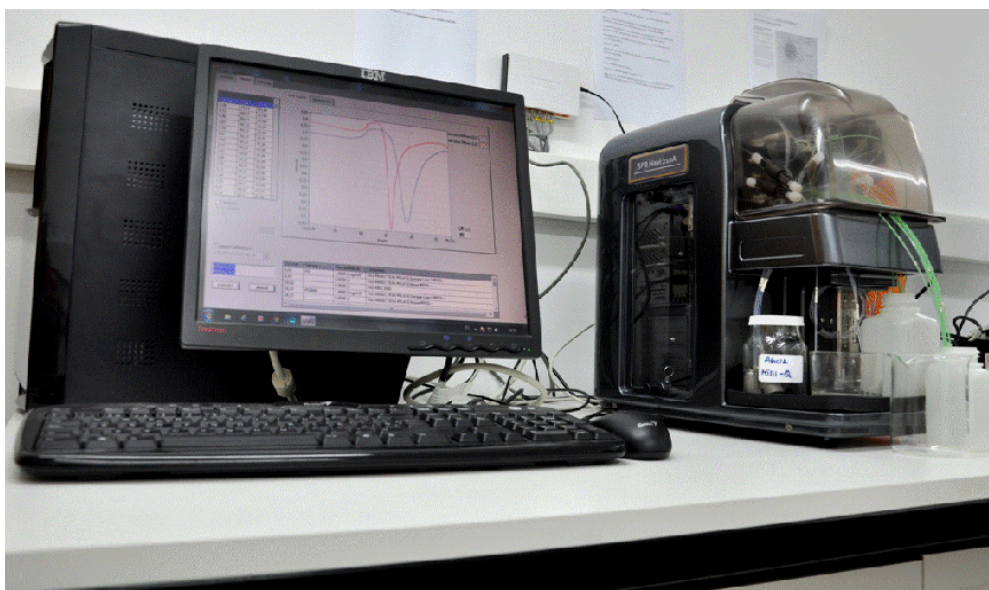
**Figura III.14.** Modos de operación de la espectroscopia por resonancia de plasmones (SPR).

1 - Barrido: Consiste en la medición de la reflectividad en función del ángulo de incidencia, lo que permite obtener la posición angular del mínimo de reflectividad  $\theta_{SP}$ . Midiendo el corrimiento de  $\theta_{SP}$  producido por la adsorción de una capa dieléctrica, y teniendo como dato el índice de refracción de la misma, puede calcularse el espesor o viceversa. En esta tesina se usó este modo de medición.

2 - Cinético: El objetivo es monitorear el crecimiento de una película o el avance de un proceso de adsorción superficial. Consiste en posicionar el detector a un ángulo de incidencia determinado y registrar el aumento de la reflectividad en función del tiempo. Este aumento se debe a que a medida que la masa depositada sobre la superficie aumenta, el acoplamiento de los plasmones superficiales se produce a ángulos de incidencia mayores.

### 3.2.5.1 Instrumentación

Para las medidas de SPR se utilizó un equipo BioNavis 210A (**Fig.III.15**) en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (La Plata). Los ensamblados fueron realizados mediante inyección manual usando la celda de electroquímica del SPR y en el modo de barrido (angular scan).



**Figura III.15.** Equipo BioNavis 210A del Laboratorio de Materia Blanda.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Síntesis, caracterización y ensamblado de NPs de Pt

#### 4.1.1 Síntesis de las NPs de Pt

La síntesis de las NPs protegidas con PSS y con PDDA se realizó en paralelo. Para ello, con el objetivo de realizar una solución de concentración aproximada  $1 \cdot 10^{-4}$  M, se colocaron 125  $\mu$ L de la solución de ácido cloroplatínico en 2 erlenmeyers de 250 mL utilizando una pipeta de vidrio de 1 mL y se llevó a volumen con H<sub>2</sub>O Milli-Q, lográndose una concentración final de  $1.03 \cdot 10^{-4}$  M. Se introdujo un buzo magnético en cada erlenmeyer para posterior agitación. Se tomó una muestra de 5 mL de cada solución para luego seguir la síntesis mediante el monitoreo de la absorbancia.

Con el propósito de obtener una relación aproximada de 3:1 de los monómeros a Pt, se pesaron 0.0665 g de la solución de PDDA y 0.0173 g de PSS sólido, lográndose una concentración aproximada de 0.07 mg/mL para el PSS y de 0.05 mg/mL para el PDDA. Posteriormente se agregaron las cantidades pesadas a los erlenmeyers, se comenzó a agitar y luego de 80 minutos se detuvo la agitación y se tomaron muestras nuevamente.

Aproximadamente 20 minutos después se agregó NaBH<sub>4</sub> en exceso, para obtener en los erlenmeyers una relación 20:1 a Pt. Para ello, se pesaron 0.0389 g del reactivo en polvo, luego se disolvieron en 5 mL de H<sub>2</sub>O y finalmente se repartieron en los dos erlenmeyers en cantidades iguales, es decir, 2.5 mL para cada uno. Se obtuvo así una concentración aproximada de  $2.06 \cdot 10^{-3}$  M en cada erlenmeyer.

Tras unos pocos minutos se observó que las soluciones tomaron un color dorado/marrón claro y resultaron límpidas, sin precipitados. El color fue de menor intensidad en el erlenmeyer que contenía PSS.

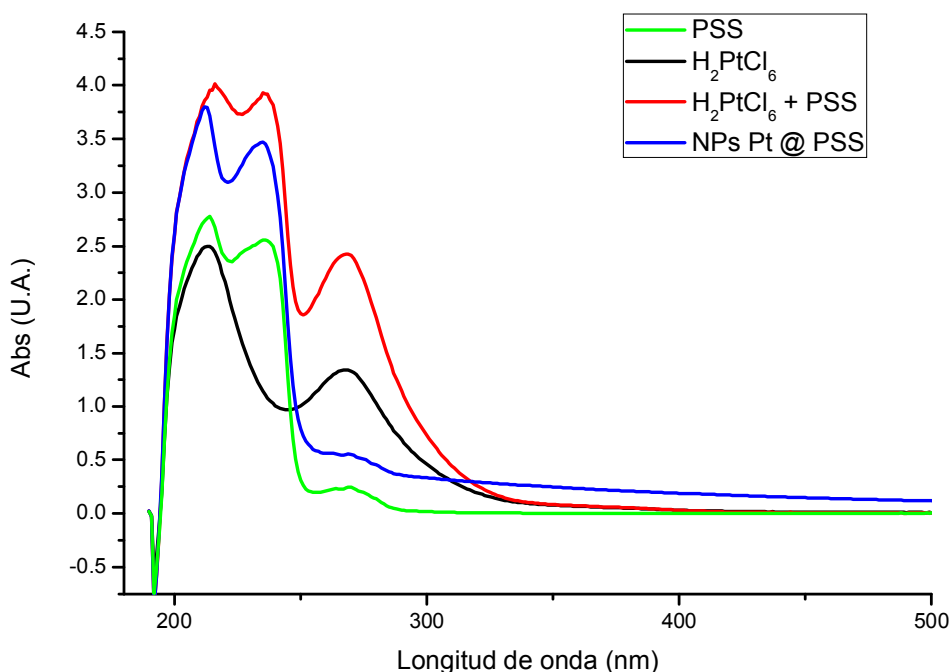
140 minutos después de haber comenzado la agitación se tomaron muestras de las dos soluciones nuevamente. A los 200 minutos de comenzada la agitación se pudo observar claramente que las soluciones tenían un color marrón sin dejar de estar límpidas. La agitación se detuvo luego de 1 día de haber comenzado.

Por otro lado, se prepararon soluciones de los dos polielectrolitos usados. Se pesaron 0.0368 g de la solución de PDDA y 0.0042 g de PSS en polvo. Estas dos cantidades se colocaron en tubos

Falcon de 45 ml y se llevó a volumen con H<sub>2</sub>O Milli-Q. Se obtuvieron entonces soluciones de concentración aproximada de 0.164 mg/mL para el PDDA y 0.0933mg/mL para el PSS.

Se siguió la síntesis realizando espectrofotometría UV-VIS de las muestras tomadas, mediante un espectrofotómetro UV-VIS Agilent modelo 8453E con arreglo de diodos.

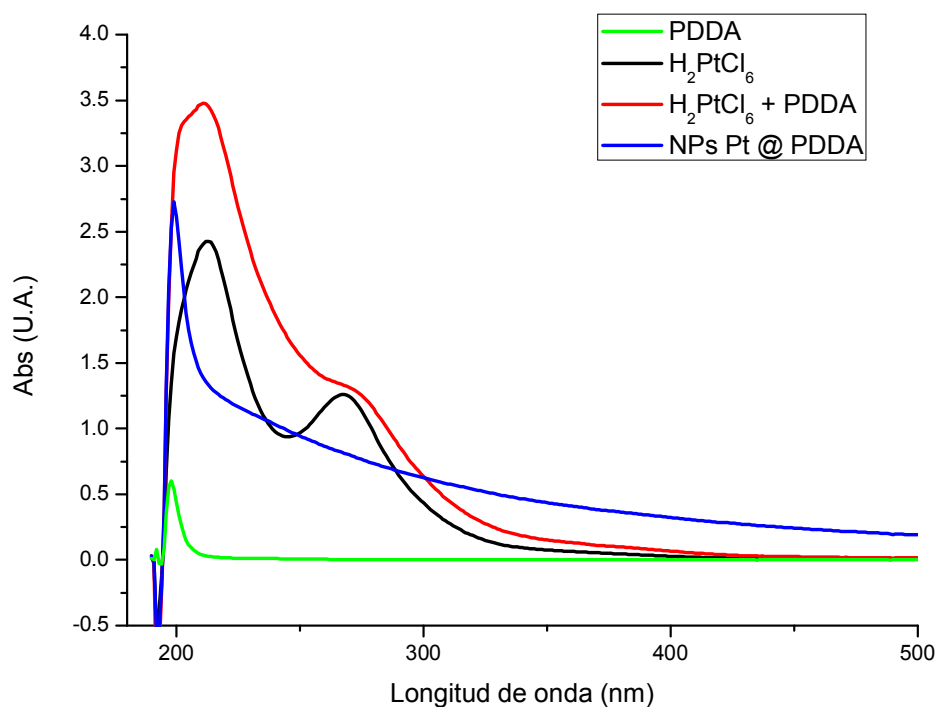
Para la solución de PSS encontramos dos picos fuertes a aproximadamente 215 y 235 nm, y uno débil a 270 nm (**Fig. IV.1**). En el caso de la solución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> se pueden ver dos bandas, una cerca de 212 nm, asignada al complejo PtCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> y otra alrededor de 270 nm, atribuida a la transición de transferencia de carga metal-ligando del complejo PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup>.<sup>[12]</sup> Luego de agregar PSS, se encuentran dos picos fuertes a 215 y 235 nm y uno más débil a 270 nm. El aumento significativo en la absorbancia a aproximadamente 212 nm y 235 nm puede deberse a un solapamiento de los picos de absorbancia de PSS y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. La absorbancia a 500 nm en cualquiera de estas dos muestras es prácticamente de nula. En el espectro tomado 40 minutos después de agregado el NaBH<sub>4</sub>, se ve que el pico a 215 nm se ha desplazado a 212 nm y ha disminuido su intensidad. El pico a 235 nm se mantiene igual pero también disminuye levemente su intensidad, mientras que el pico a 270 nm prácticamente desaparece como consecuencia del consumo de los iones PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup>. Esto es consistente con lo reportado en la bibliografía.<sup>[27]</sup> La absorbancia a 500 nm aumenta considerablemente en esta solución, como consecuencia de la dispersión que generan las partículas sintetizadas.<sup>[27]</sup>



**Figura IV.1.** Espectros de absorción de diferentes muestras de la síntesis de NPs con PSS.



Para el caso del PDDA, que no presenta anillos aromáticos, sólo aparece absorción intensa por debajo de los 200 nm (**Fig. IV.2**). Al agregar PDDA a la solución de  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , se produce una disminución de las bandas del complejo y la banda a 267 nm sufre un leve desplazamiento batocrómico, comportamiento que ha sido atribuido a la formación de un complejo entre el anión  $\text{PtCl}_6^{-2}$  y los grupos cargados del PDDA.<sup>[12]</sup> Finalmente, luego del agregado del agente reductor, las bandas del complejo desaparecen y el espectro indica la prevalencia de dispersión por parte de las NPs formadas.



**Figura IV.2.** Espectros de absorción de diferentes muestras de la síntesis de NPs con PDDA.

#### 4.1.2 Caracterización de las NPs de Pt

Se realizó la caracterización de las NPs de Pt mediante diferentes técnicas.

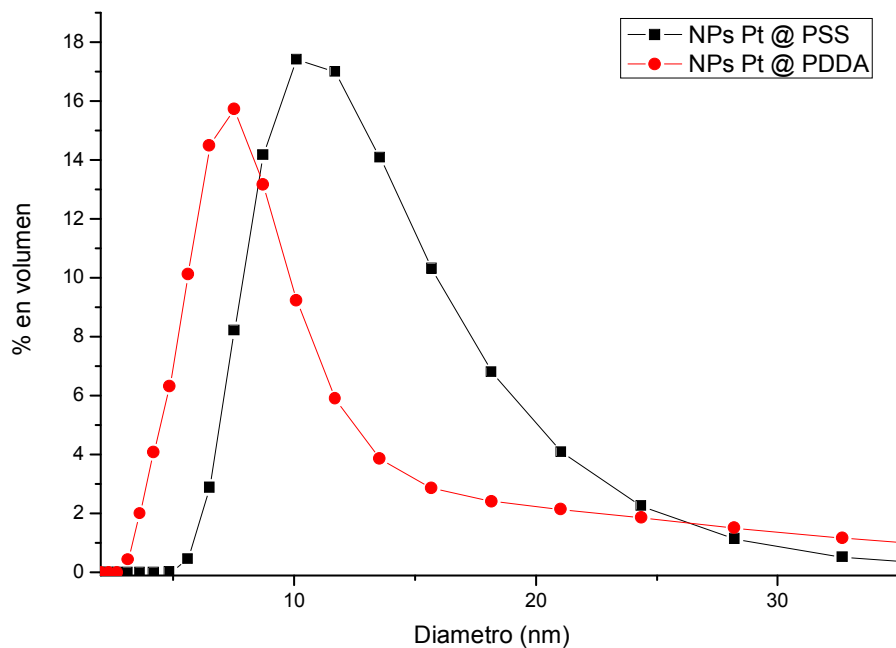
Dado que, como se mostrará más adelante, las NPs que mostraron mejor desempeño en los estudios electroquímicos fueron las recubiertas con PDDA, éstas fueron las únicas estudiadas por TEM y XPS. Los resultados obtenidos serán detallados a continuación.

##### 4.1.2.1 DLS

Se realizaron medidas de tamaño y potencial zeta con un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) Malvern Zetasizer Nano ZS90.

#### 4.1.2.1.1 Tamaño

Se tomaron 3 mL de los dos erlenmeyers de cada solución de NPs y se colocaron en celdas descartables para realizar la medición. La temperatura de medida fue 25°C, con 2 minutos de tiempo de espera para equilibrar la misma en las soluciones a medir. Las soluciones de NPs fueron filtradas antes de ser medidas con un filtro de 0,2  $\mu\text{m}$  (Schleicher&Schuell). Se usó el software del equipo para obtener las distribuciones de tamaño en volumen, las que son graficadas a continuación (**Fig. IV.3**).



**Figura IV.3.** Distribuciones de tamaño en volumen de las NPs de las dos síntesis.

Los resultados obtenidos fueron:

- **Diámetro NPs Pt @ PSS:** 13±5 nm
- **Diámetro NPs Pt @ PDDA:** 11±5 nm

Se puede concluir que las nanopartículas recubiertas con PSS tienen un tamaño mayor y presentan menor dispersión en su diámetro que aquellas protegidas con PDDA.

#### 4.1.2.1.2 Potencial Zeta

Se preparó una solución de concentración aproximada 0.5 M de KCl (Sigma Aldrich). Se tomó 1 mL de cada solución de NPs y se le agregó 250 mL de solución 0.5 M de KCl con pipeta automática a cada uno, a fin de obtener una concentración aproximada de 0.1M en KCl. El mismo procedimiento fue realizado para las soluciones anteriormente preparadas de los dos

polielectrolitos. Las soluciones a medir también fueron filtradas con el mismo filtro que para las medidas de tamaño. El potencial zeta fue calculado con el modelo de Smoluchowski.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

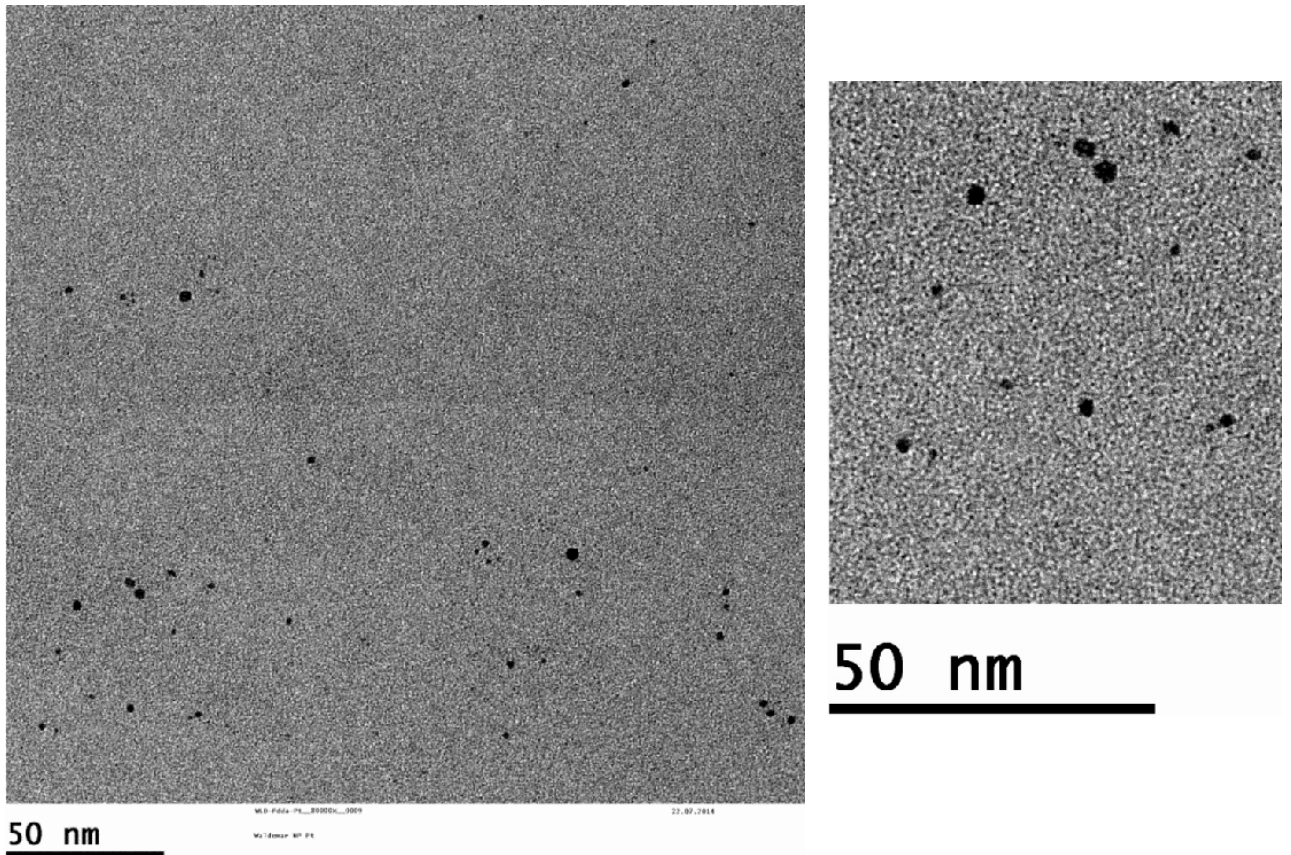
	<b>Potencial Zeta</b> (mV)	<b>Movilidad</b> ( $\mu\text{m.cm/V.seg}$ )
<b>PDDA</b>	23.2	1.815
<b>PSS</b>	-15.3	-1.199
<b>NPs Pt @PSS</b>	-29.5	-2.309
<b>NPs Pt @PDDA</b>	9.46	0.742

Se puede observar que el Potencial Zeta de las soluciones de polielectrolitos y de NPs Pt es consistente con lo esperado. No se realizó una interpretación sobre la estabilidad de los coloides con respecto al potencial observado, el experimento fue realizado sólo para corroborar los potenciales de cada uno de los coloides y posteriormente realizar los ensamblados capa por capa. Las soluciones de las NPs fueron estables incluso un año después de ser sintetizadas.

#### **4.1.2.2 TEM**

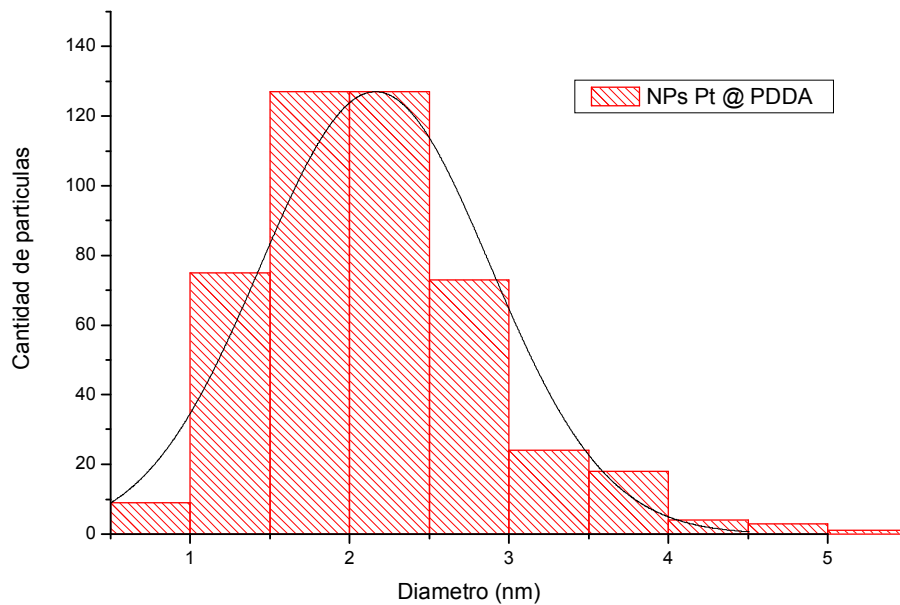
Para evitar la agregación de las NPs sobre la grilla de TEM, la solución madre de NPs Pt @ PDDA se diluyó 10 veces con agua. El fijado de las NPs sobre la grilla se realizó depositando 3 gotas de 5  $\mu\text{L}$ , dejando evaporar el solvente a temperatura ambiente entre cada depósito.

Se obtuvieron numerosas imágenes de varios aumentos diferentes. Aquí se muestra una de 8000X (**Fig. IV.4**).



**Figura IV.4.** Imágenes de TEM de las NPs Pt @ PDDA.

Se realizó la medida del diámetro de las NPs empleando el software ImageJ. Las medidas se hicieron sobre imágenes con aumento de 8000X y 10000X. A continuación se muestra el histograma del diámetro de las NPs (**Fig. IV.5**).



**Figura IV.5.** Histograma del diámetro de las NPs obtenido de las imágenes de TEM.

Se analizaron en total 461 nanopartículas.

**Diámetro promedio:**  $2.2 \pm 0.7$  nm

Se puede observar que la distribución se asemeja a una normal. Cabe destacar que la diferencia entre los diámetros obtenidos por DLS y TEM es debida a que en la primera de las técnicas se obtiene el diámetro hidrodinámico de las NPs, mientras que por TEM sólo se ven las imágenes el núcleo de Pt, sin el recubrimiento de PDDA.

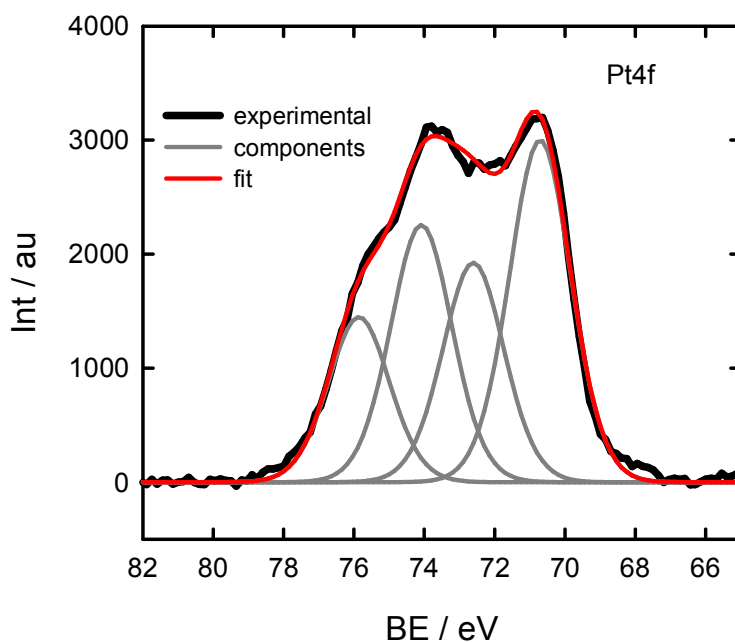
#### 4.1.2.3 XPS

La región del XPS del nivel Pt4f puede ser ajustada por dos conjuntos de picos, como se reporta en la **Tabla IV.1**. Debido al acoplamiento spin-órbita, el nivel 4f presenta un doblete originado por los diferentes niveles de energía con  $J=7/2$  y  $J=5/2$ . La separación entre ambos picos en el doblete es generalmente de 3.3 eV. A pesar de que no corregimos la separación de los picos BE, el resultado ajustado fue de 3.3 eV para las componentes determinadas. De acuerdo a la degeneración de estos niveles ( $2J+1$ ), se espera que la proporción de área  $4f_{7/2}:4f_{5/2}$  sea 4:3, por lo que esta relación fue fijada para ajustar los resultados para un doblete dado. El primer doblete tiene una BE de 70.7 eV ( $4f_{7/2}$ ) y puede ser ajustado al Pt metálico (Pt(0)).<sup>[28,29]</sup> Esto representa el 60% de los átomos de Pt. El otro doblete aparece en 72.6 eV ( $4f_{7/2}$ ). El corrimiento en la BE es consistente con los átomos de Pt que tienen una pérdida de densidad electrónica (Pt  $\delta^+$ ). La separación en la BE entre estos componentes y los de Pt(0) (1.9 eV) no es tan grande como la medida para las especies de Pt(IV) como PtO<sub>2</sub> o Pt(OH)<sub>4</sub> (> 3eV).<sup>[29]</sup> Ha sido reportado que la presencia de cargas positivas en el *capping* puede desplazar la BE del Pt a energías mayores,<sup>[14]</sup> lo que indica una interacción más fuerte entre la superficie de las NPs y el *capping*. Esto también puede deberse a la formación de algunas especies de Pt(II) en la superficie de las NPs, como PtO.<sup>[30]</sup> La alta proporción relativa de esta componente adicional indica que hay una alta proporción de átomos superficiales en las NPs.

**Tabla IV.1.** Componentes usadas para ajustar la región Pt4f del XPS (fwhm: 2.1 eV).

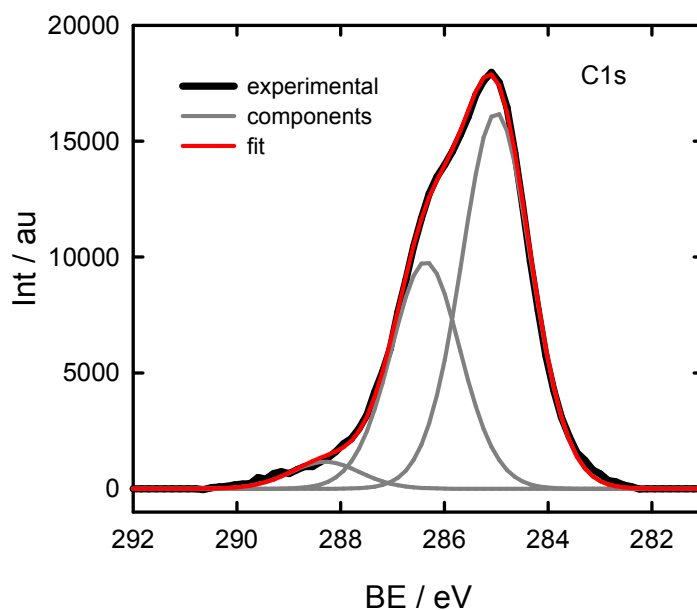
<b>Asignación</b>	Pt(0)		Pt(II)/(Pt $\delta^+$ )	
	Pt4f (7/2)	Pt4f (5/2)	Pt4f (7/2)	Pt4f (5/2)
<b>BE (eV)</b>	70.7	74.0	72.6	75.9
<b>Atomic %</b>	61		39	
<b>Ref.</b>	[28,29]		[14,30]	

El espectro del nivel C1s puede ser deconvolucionado en 3 componentes (**Tabla IV.2**). La componente corregida a 285 eV es debido al CH/CC de la cadena principal del polímero y de contaminantes alifáticos, y probablemente también debido a CN sin carga.<sup>[25]</sup> Las componentes siguientes en energía han sido asignadas a C unido a grupos nitro (CNO<sub>2</sub>)<sup>[31]</sup> y también a nitrógeno cargado (CN<sup>+</sup>/C=N<sup>+</sup>)<sup>[32]</sup>. La otra componente menor a mayor energía puede ser asignada a C enlazado a O, debido a la sobreoxidación de algunas unidades y contaminación.<sup>[32,33]</sup>

**Figura IV.2.** Espectro XPS y ajustes en la región de la BE del nivel Pt4f.

**Tabla IV.2.**Componentes usadas para ajustar la región C1s del XPS (fwhm: 1.6).

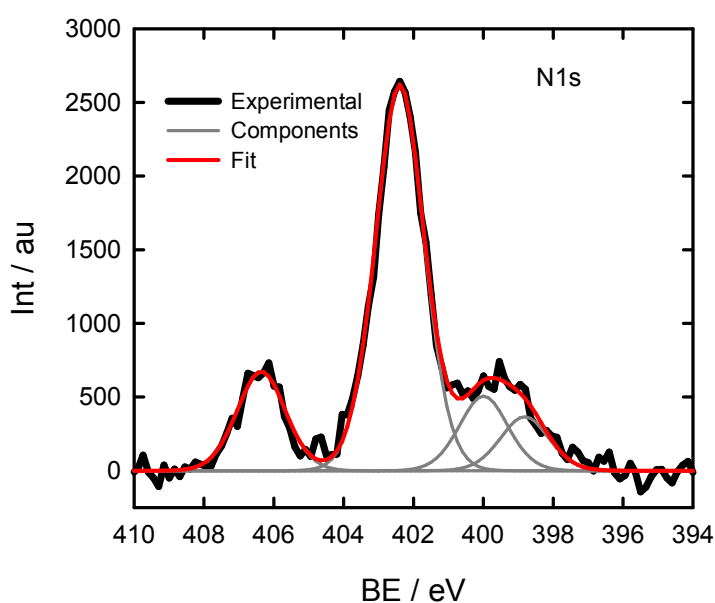
<i>Asignación</i>	CH/CC/CN	CNO <sub>2</sub> /CN <sup>+</sup>	CO/COO
<i>BE (eV)</i>	285.0	286.4	288.3
<i>Atomic %</i>	59.7	36.0	4.3
<i>Ref.</i>	[25]	[31]	[32,33]

**Figura IV.3.**Espectro XPS y ajustes en la región de la BE del nivel C1s.

Finalmente, la región N1s del XPS (**Fig. IV.3**) puede ser ajustada con 4 componentes, como se resume en la **Tabla IV.3**. La componente principal es la que corresponde al amonio cuaternario, que es la única especie presente para el PDDA sin modificar.<sup>[14,34]</sup> Pero, como consecuencia de la interacción con el precursor oxidante de Pt y luego con el agente reductor (NaBH<sub>4</sub>), hay componentes adicionales. Existen 2 componentes que pueden ser asignadas a especies de nitrógeno reducidas (amina/imina),<sup>[35,36]</sup> como se ha observado en sistemas similares<sup>[37]</sup> y otra componente que puede ser asignada a especies oxidadas de nitrógeno como nitro-derivados.<sup>[31,38,39]</sup> Los resultados del XPS indican que después de la formación de las NPs, acerca del 40% de los grupos amonio están modificados.

**TablaIV.3.** Componentes usadas para ajustar la región N1s del XPS (fwhm: 1.6 eV).

<b>Asignación</b>	Amina (-NH <sub>2</sub> )	Imina (-NH-)	Alquil-amonio(N <sup>+</sup> R <sub>4</sub> )	Nitro-(NO <sub>2</sub> )
<b>BE</b>	398.8	400	402.4	406.4
<b>Atomic %</b>	9	12	63	16
<b>Ref.</b>	[35,36]	[35,36]	[14,34]	[31,38,39]

**Figura IV.4.** Espectro XPS y ajustes en la región de la BE del nivel N1s.

#### 4.1.3 Ensamblado capa por capa de las NPs de Pt

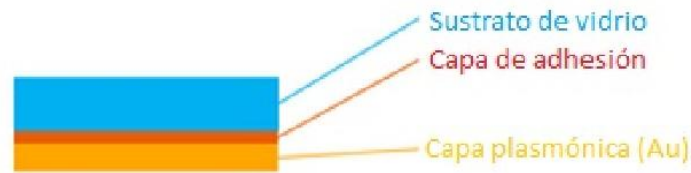
Se ensayó el ensamblado en el SPR de las 3 combinaciones posibles entre NPs y polielectrolitos.

Se utilizó polietilenimina (PEI) como primer capa en todos los ensamblados puesto que este polímero promueve fuertemente la adhesión sobre una gran variedad de sustratos (entre ellos el usado en el SPR, Au sobre vidrio, y el grafito, posteriormente utilizado en los estudios de electroquímica), formando una capa homogénea sobre ellos.

Las soluciones de los demás polielectrolitos (PDDA y PSS) usadas en los ensamblados fueron las descritas anteriormente.



EL SPR fue usado en el modo de barrido angular (angular scan). Se emplearon sustratos de vidrio recubiertos con Au (SPR Navi) (**Fig. IV.5**) colocados en la celda de electroquímica del SPR.



**Figura IV.5.** Esquema de los sustratos usados en el SPR.

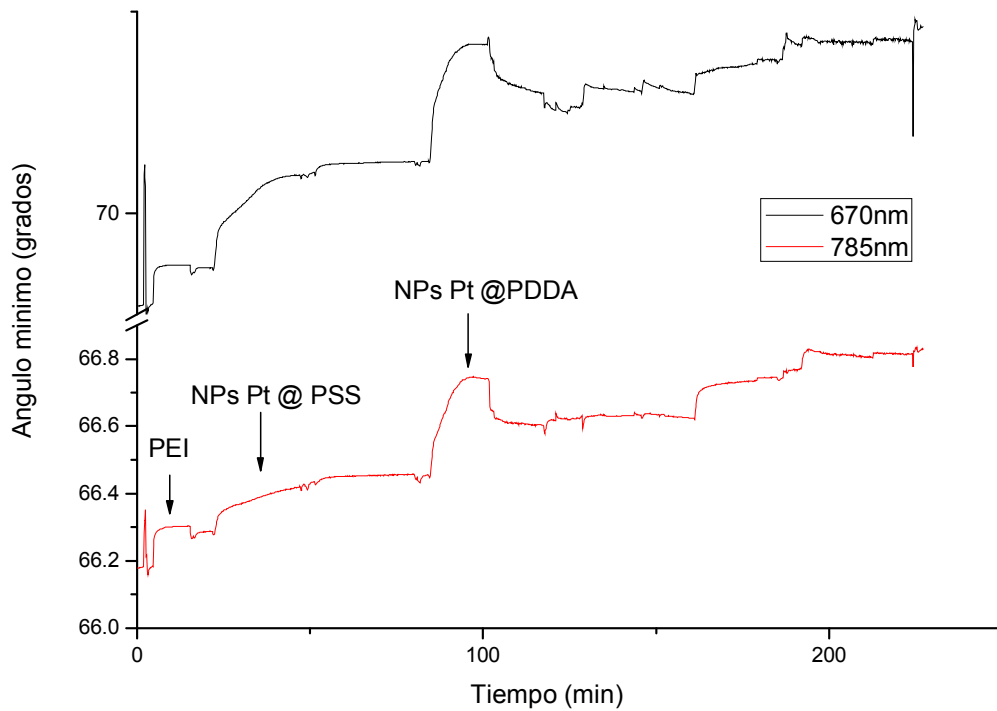
Se realizó una inyección manual mediante diferentes jeringas para cada solución, con un volumen de 1 mL en cada una.

Se preparó una solución de PEI de concentración aproximada de 1.4 mg/mL, la que fue inyectada primeramente en todos los ensamblados realizados. Se inyectó agua antes de la capa de PEI para estabilizar la medida del ángulo mínimo de reflectancia y luego de cada inyección, a fin de quitar el polielectrolito remanente.

Se procedió entonces al ensamblado de las diferentes combinaciones de polielectrolitos y NPs Pt, siendo ellas las siguientes:

1. PEI / (NPs Pt @ PSS / NPs Pt PDDA)<sub>n</sub>
2. PEI / (PSS / NPs Pt @ PDDA)<sub>n</sub>
3. PEI / (NPs Pt @ PSS / PDDA)<sub>n</sub>

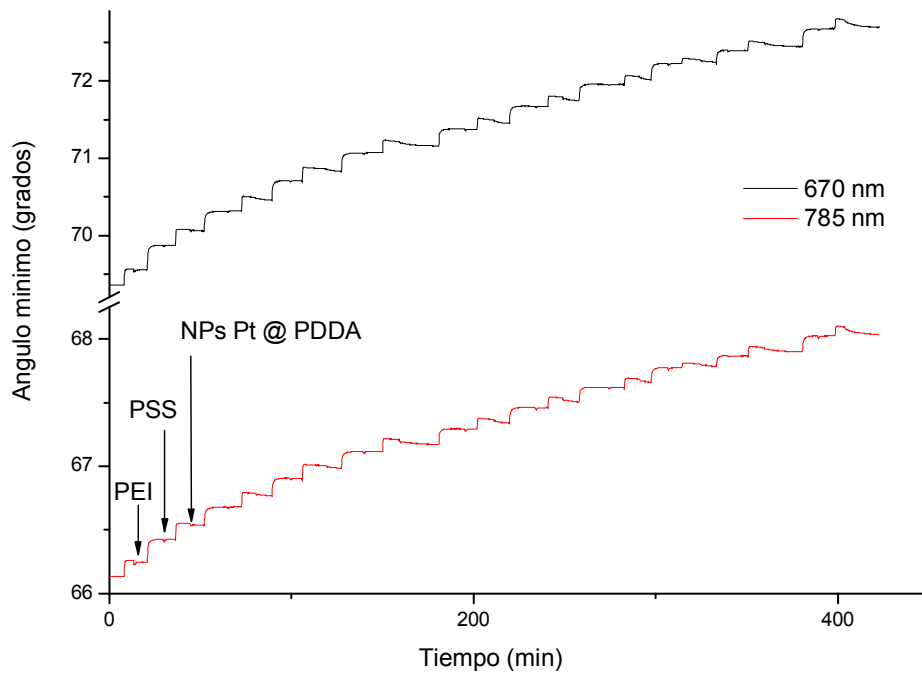
Donde n es número de bicapas ensambladas en cada arreglo LbL.

Ensamblado nº 1 (Fig. IV.6):

**Figura IV.6.** Desplazamiento del ángulo mínimo de reflectancia a dos longitudes de onda para el ensamblado NPt @ PDDA / NPt @ PSS.

Se puede observar que el ensamblado LbL formado no es estable ni homogéneo, ya que se deposita muy poca o nula cantidad de las NPs recubiertas (cualquiera sea su carga) y, si algo se deposita, es arrastrado con el agua del lavado.

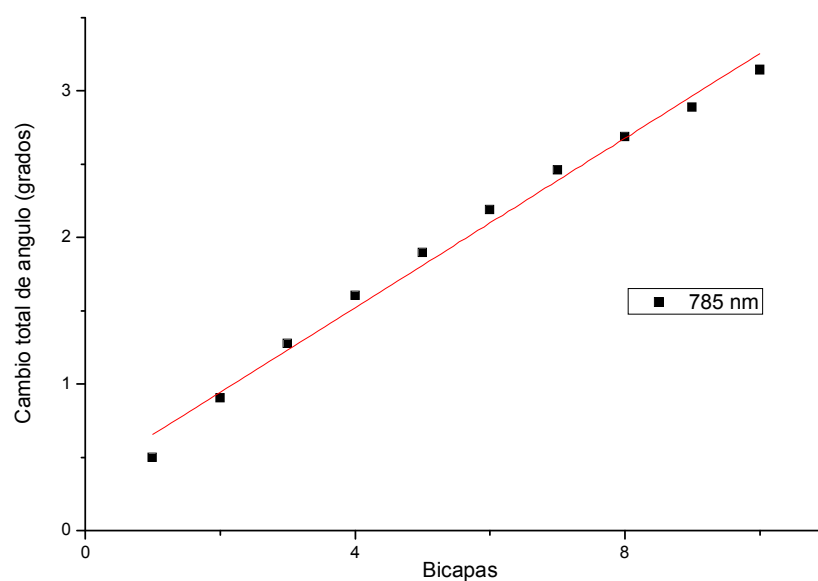
Ensamblado nº 2 (Fig. IV.7):



**Figura IV.7.** Desplazamiento del ángulo mínimo de reflectancia a dos longitudes de onda para el ensamblado NPs Pt @ PDPA / PSS.

Se puede ver que el ensamblado es efectivo hasta las 10 bicapas que fueron inyectadas.

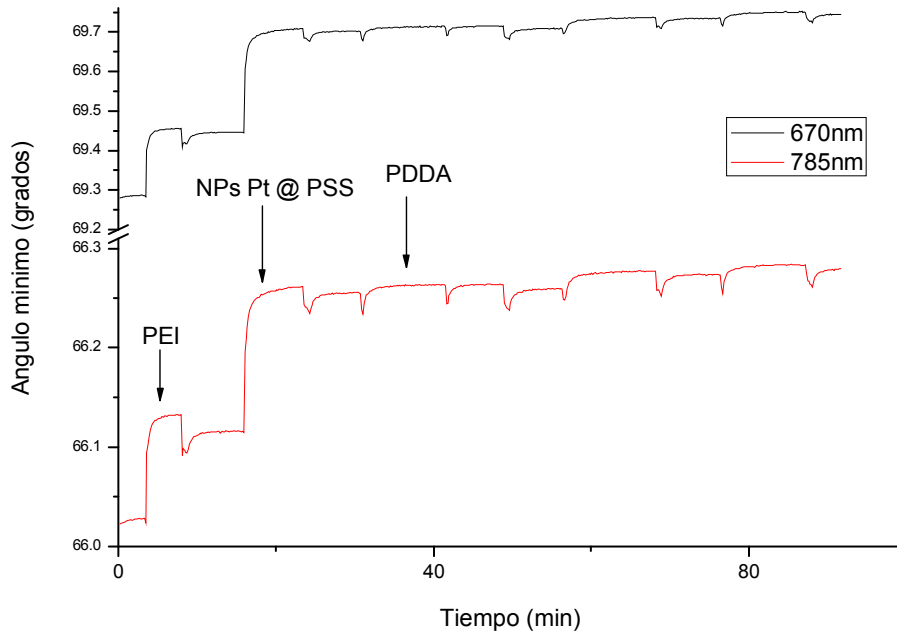
Tomando el ángulo después del lavado de cada bicapa, se procedió entonces a la realización del gráfico de cambio total de ángulo vs Bicapas (**Fig. IV.8**).



**Figura IV.8.** Cambio total del ángulo mínimo con el número de bicapas ensambladas.

Se ve un cambio lineal del ángulo con el número de bicapas ensambladas, lo que indica un crecimiento homogéneo del arreglo LbL.

Ensamblado nº 3 (Fig. IV.9):



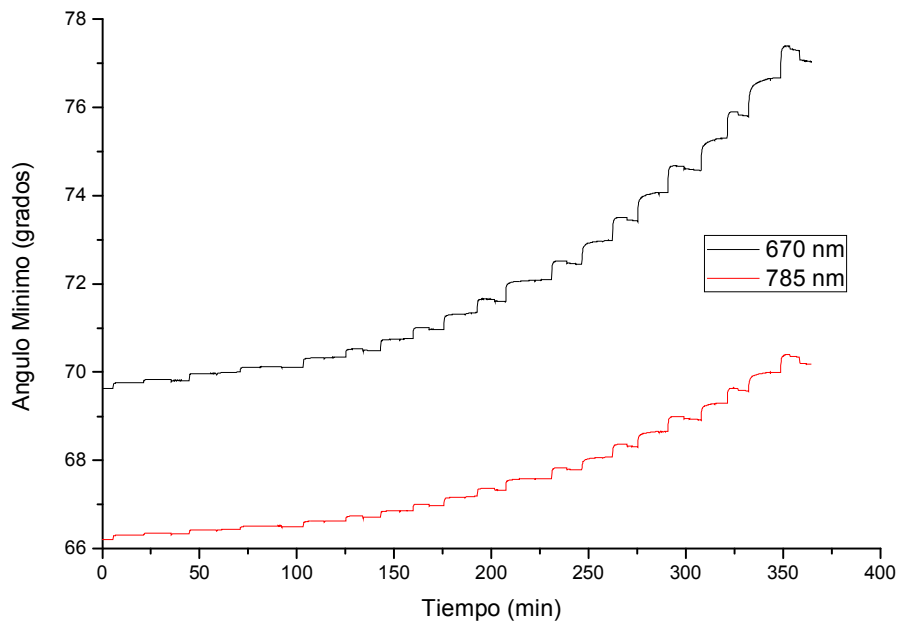
**Figura IV.9.** Desplazamiento del ángulo mínimo de reflectancia a dos longitudes de onda para el ensamblado NPs Pt @ PSS / PDDA.

Podemos concluir de esta imagen entonces que la combinación NPs Pt @ PSS y PDDA no forma un ensamblado estable.

Se intentó entonces ensamblar nuevamente la combinación NPs Pt @ PSS y PDDA pero ahora aumentando la fuerza iónica del medio, lo que trae como consecuencia en muchos ensamblados un crecimiento lineal o incluso exponencial de los mismos. La sal agregada apantalla los segmentos cargados del polielectrolito y de la superficie favoreciendo las interacciones hidrofóbicas intra e inter moleculares. De este modo, la adsorción de la primera capa de los polielectrolitos atrae otras cadenas poliméricas libres, siguiendo un proceso cooperativo que induce el crecimiento de los agregados, o bien los agregados poliméricos formados en solución se adsorben sobre esta superficie.

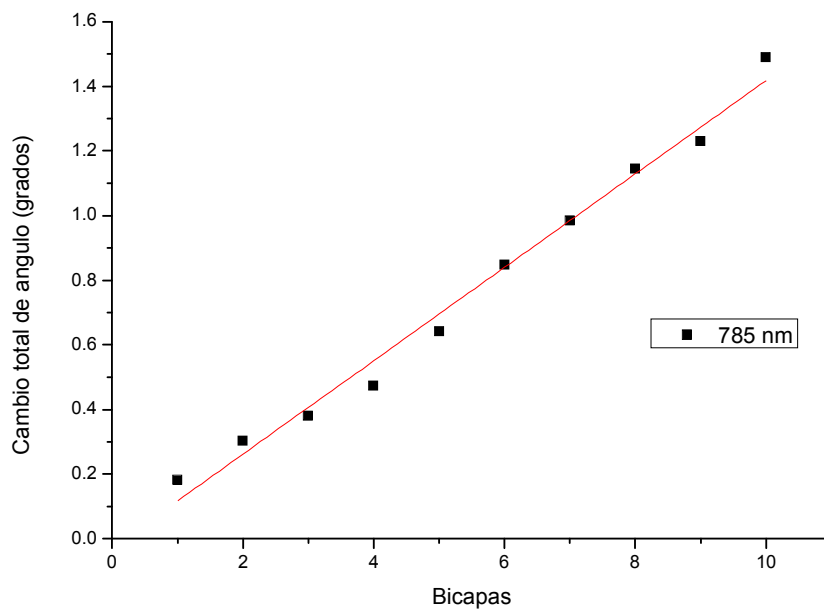
Se agregó a las 3 soluciones (PEI, NPs Pt @ PSS y PDDA) volumen de solución 0.5 M de KCl con el propósito de obtener una concentración en ellas de 0.1 M de KCl.

Se procedió entonces al ensamblado de las NPs Pt @ PSS y PDDA en 0.1 M de KCl, inyectando PEI previamente y realizando los lavados con solución 0.1M de KCl (**Fig. IV.10**):



**Figura IV.10.** Desplazamiento del ángulo mínimo de reflectancia a dos longitudes de onda para el ensamblado NPs Pt @ PSS / PDDA en 0.1 M KCl.

Tomando el ángulo después del lavado de cada bicapa, se realizó el gráfico de cambio total de ángulo vs Bicapas para este sistema (**Fig. IV.11**):



**Figura IV.11.** Cambio total del ángulo mínimo con el número de bicapas ensambladas.

Al igual que para la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS, se ve un cambio lineal del ángulo con el número de bicapas ensambladas, lo que indica un crecimiento homogéneo del arreglo LbL.

#### 4.1.4 Conclusiones parciales

- Las nanopartículas recubiertas con PSS tienen un mayor diámetro (hidrodinámico) y presentan menor dispersión en su diámetro que aquellas protegidas con PDDA.
- El Potencial Zeta de las soluciones de polielectrolitos y de NPs Pt es consistente con lo esperado.
- El ensamblado LbL formado por la combinación NPs Pt @ PDDA y NPs Pt @ PSS no es estable.
- El ensamblado NPs Pt @ PDDA y PSS es efectivo y homogéneo hasta las 10 bicapas que fueron inyectadas.
- La combinación NPs Pt @ PSS y PDDA en agua no forma un ensamblado estable.
- La combinación NPs Pt @ PSS y PDDA en 0.1 M de KCl forma un arreglo LbL estable y homogéneo.

A partir de estas conclusiones se procede a realizar los ensamblados de las combinaciones NPs Pt @ PSS y PDDA en 0.1 M de KCl y NPs Pt @ PDDA y PSS sobre grafito, para luego analizar su comportamiento electroquímico.

## 4.2 Desempeño electroquímico de los ensamblados LbL de NPs

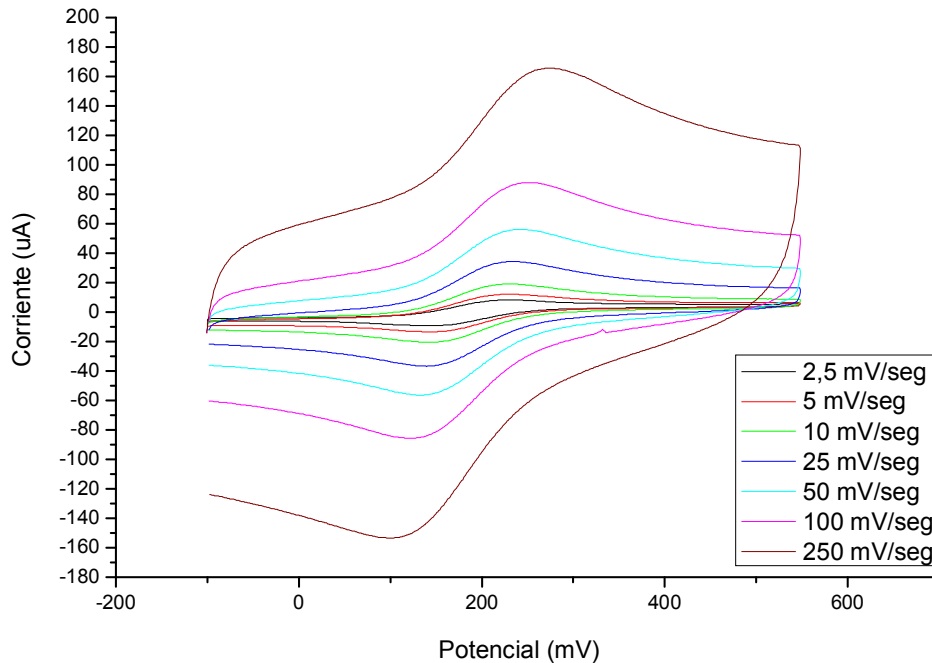
### 4.2.1 Determinación del área superficial de los electrodos

Se usaron barras de grafito que fueron cortadas en 5 partes iguales, constituyendo cada una de ellas un electrodo. Las mismas fueron recubiertas en su parte exterior con sucesivas capas de Parafilm, con el objetivo de exponer siempre la misma área superficial entre ellos (o al menos similar debido a la rugosidad del grafito), es decir, la sección transversal de la barra. Esta área expuesta de cada electrodo fue posteriormente pulida.

A fin de determinar el área superficial de los electrodos de grafito sin modificar, se realizaron voltamperometrías cíclicas de 4 electrodos a diferentes velocidades en una solución de ferrocianuro y ferricianuro de potasio 2.5 mM de cada uno en solución acuosa 0.1M de KCl. Para preparar 50 mL de solución, se pesaron 0.0517 g de ferrocianuro de potasio y 0.0409 g de ferricianuro, obteniéndose concentraciones aproximadas de 2.5 mM para cada especie. Además, se pesaron 0.3725 g de cloruro de potasio, lográndose una concentración de 0.1 M de

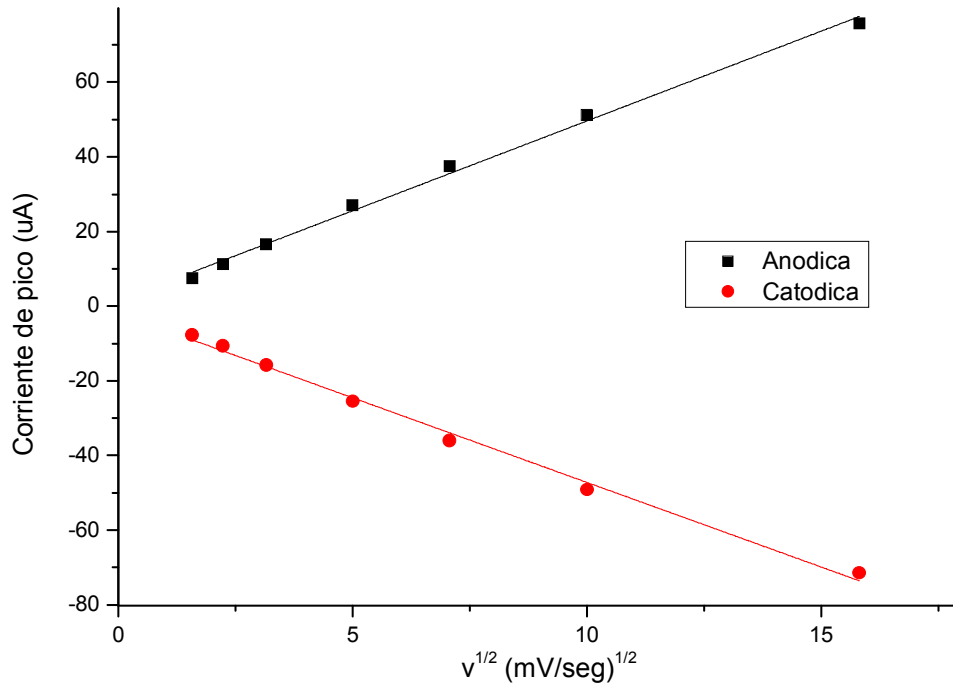
KCl. Todas las medidas se realizaron usando un SCE como electrodo de referencia y un electrodo de malla de Pt como contraelectrodo.

A continuación se observan los voltamperogramas obtenidos para un electrodo (**Fig. IV.12**):



**Figura IV.12.** Voltamperogramas de un electrodo de grafito sin modificar a distintas velocidades en una solución de ferro/ferri cianuro de potasio 2.5 mM en KCl 0.1 mM.

En la figura siguiente se observa el gráfico de corriente de pico ( $i_p$ ) vs  $v^{1/2}$  para el electrodo 2 (**Fig. IV.13**):



**Figura IV.13.**  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  para los voltamperogramas de un electrodo de grafito sin modificar en una solución de ferro/ferri cianuro de potasio 2.5 mM en KCl 0.1 mM.

Para un proceso reversible (ver **sección 3.2.1.5**), se llega a:

$$i_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_o^{1/2} C_c v^{1/2} \quad (4.1)$$

A 25°C

$$i_p = 2.688 \cdot 10^5 \frac{c}{\text{molV}^{1/2}} n^{3/2} A D_o^{1/2} C_c v^{1/2} \quad (4.2)$$

Obteniéndose:

$$A = \frac{(\partial i_p / \partial v^{1/2})}{2.688 \cdot 10^5 \frac{c}{\text{molV}^{1/2}} n^{3/2} D_o^{1/2} C_c} \quad (4.3)$$

Los valores reportados para los coeficientes de difusión en KCl 0.1 M y a 25°C son<sup>[40]</sup>:

$$D_{Ox} = 0.726 \pm 0.011 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_R = 0.667 \pm 0.014 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$



Se utilizó un promedio de estos dos valores como coeficiente de difusión de las dos especies, una concentración de las especies de 5 mM y  $n=1$ .

Electrodo	$\frac{\partial i_p}{\partial v^{1/2}} (\mu A / (mV/seg)^{1/2})$	
	Corriente anódica	Corriente catódica
1	6,39444	-6,78588
2	4,81402	-4,53603
3	14,80385	-17,1797
4	9,00212	-10,32657
Electrodo	$\frac{\partial i_p}{\partial v^{1/2}} (C (seg/V)^{1/2})$	
	Corriente anódica	Corriente catódica
1	0,00020221	-0,000214588
2	0,000152233	-0,000143442
3	0,000468139	-0,00054327
4	0,000284672	-0,000326555
Electrodo	Área (cm <sup>2</sup> )	
1	0,055838654	0,061822134
2	0,042037832	0,041325083
3	0,129272783	0,156514072
4	0,078609895	0,094079263
Promedio	0,082437464	

$$\text{Área} = 0.08 \pm 0.04 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área geométrica} = 0.0707 \text{ cm}^2$$

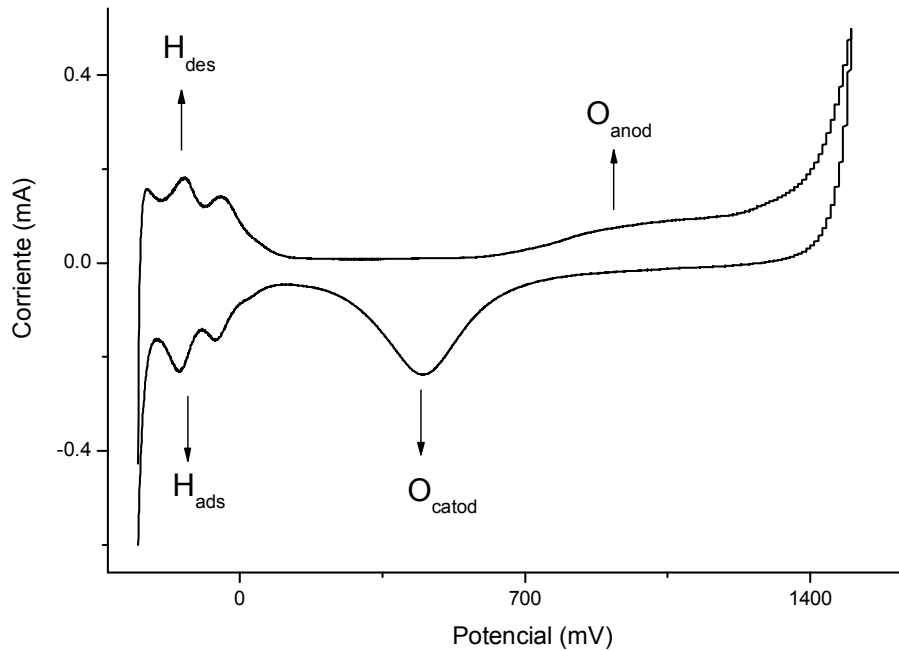
Se puede observar que la superficie obtenida es mayor que el área geométrica de los electrodos (diámetro = 3 mm). Los electrodos de grafito son rugosos a simple vista.

#### 4.2.2 Descripción de la adsorción/desorción de H y O sobre Pt policristalino

La electroadsorción/desorción de hidrógeno a subpotenciales ( $H_{upd}$ ) es un proceso catalítico característico sensible a la estructura de la superficie del Pt, que ha sido reportado en monocristales de Pt (100), Pt (110) y Pt (111), Pt policristalino, negro de Pt y Pt de alta área superficial sobre carbono. [6]

Para observar los picos característicos de adsorción/desorción de hidrógeno reportados en un electrodo de Pt policristalino, un electrodo de alambre Pt fue ciclado 50 veces entre -0.25 V y 1.5 V en una solución de  $H_2SO_4$  1 M desoxigenada previamente burbujeando  $N_2$  con el fin de

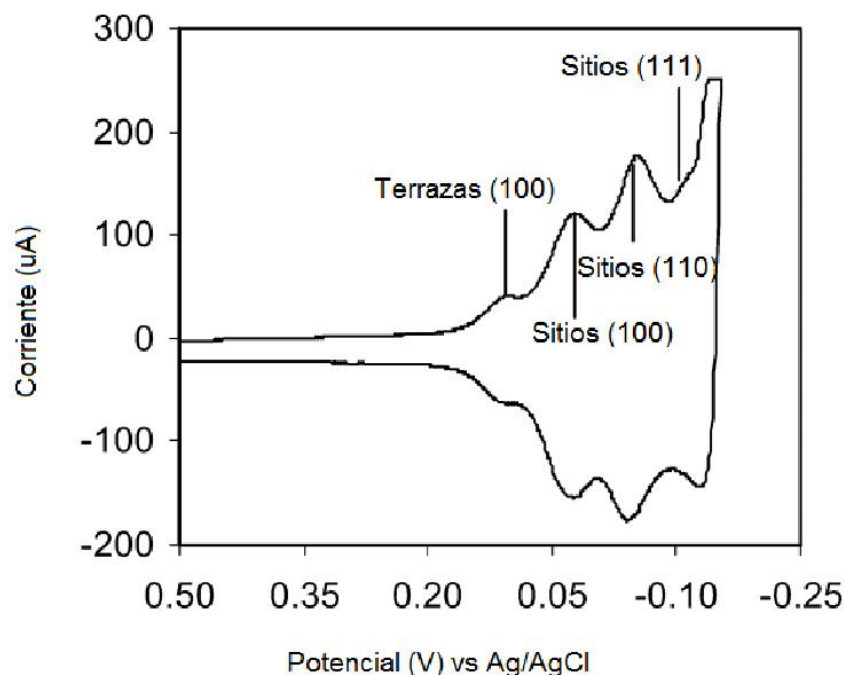
crear una superficie limpia, hasta que los picos de hidrógeno se vieran claramente resueltos. En la figura siguiente (**Fig.IV.14**) se muestra el voltamperograma cíclico obtenido y en él se indican las zonas donde se encuentran los procesos de interés para el análisis del desempeño electroquímico de los ensamblados.



**Figura IV.14.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de Pt policristalino en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg.  $\text{H}_{\text{ads}}$ : Formación de hidrógeno adsorbido.  $\text{H}_{\text{des}}$ : Oxidación del hidrógeno adsorbido.  $\text{O}_{\text{anod}}$ : Formación de oxígeno adsorbido o de una capa de óxido de Pt.  $\text{O}_{\text{cat}}$ : Reducción de la capa de óxido.

Donde  $\text{H}_{\text{ads}}$  se refiere a la zona de formación de hidrógeno adsorbido,  $\text{H}_{\text{des}}$  a la de oxidación del hidrógeno adsorbido,  $\text{O}_{\text{anod}}$  a la de formación de oxígeno adsorbido o de una capa de óxido de Pt y  $\text{O}_{\text{cat}}$  a la de reducción de la capa de óxido.<sup>[23]</sup>

La forma, tamaño y número de los picos de hidrógeno adsorbido depende de los planos cristalinos del Pt expuestos (**Fig. IV.15**), como se indica en la figura siguiente.<sup>[6]</sup>



**Figura IV.15.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de Pt policristalino en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 100 mV/seg. Se observa la adsorción de H sobre los diferentes planos de Pt. <sup>[6]</sup>

#### 4.2.3 Electroquímica de los ensamblados de NPs en medio ácido

A partir de los experimentos en el SPR, se tomó la decisión de ensamblar 2 combinaciones:

1. NPs Pt @ PDDA / PSS
2. NPs Pt @ PSS / PDDA en 0.1 M KCl

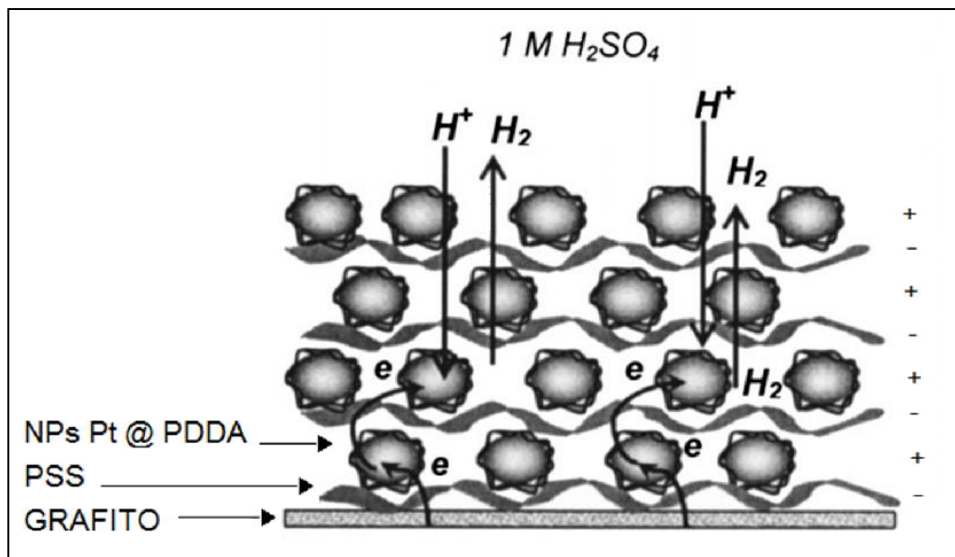
Se ensayaron los dos arreglos LbL diferentes a fin de observar la electroadsorción de H sobre los electrodos modificados. En las dos variantes se depositó PEI antes, sumergiendo los electrodos de grafito 10 minutos en la solución de PEI.

Se realizaron varios ensamblados con diferentes electrodos para las dos variables. Los mismos fueron sumergidos 10 minutos en las soluciones de polielectrolitos y 20 minutos en las de NPs Pt correspondientes. Entre cada capa se enjuagaron los electrodos sumergiendo los mismos en  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q para la combinación 1 y solución acuosa 0.1 M KCl para la número 2 un tiempo de 5 minutos. Luego de cada bicapa ensamblada se secó con  $\text{N}_2$ .

Se burbujeó  $\text{N}_2$  10 minutos en la celda antes de proceder a la voltamperometría. Todas las medidas se realizaron en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, usando un SCE como electrodo de referencia y un electrodo de malla de Pt como contraelectrodo.

El sistema número 2 (NPs Pt @ PSS / PDDA en 0.1 M KCl) fue ensamblado repetidas veces en diferentes electrodos. Se realizaron VC cambiando las condiciones de velocidad y límites de potencial de los electrodos modificados, pero no se observó que los mismos catalicen el proceso de descarga de  $H_2$  como se esperaba, y por lo tanto tampoco se pudo ver la electrosorción de H en los voltamperogramas.

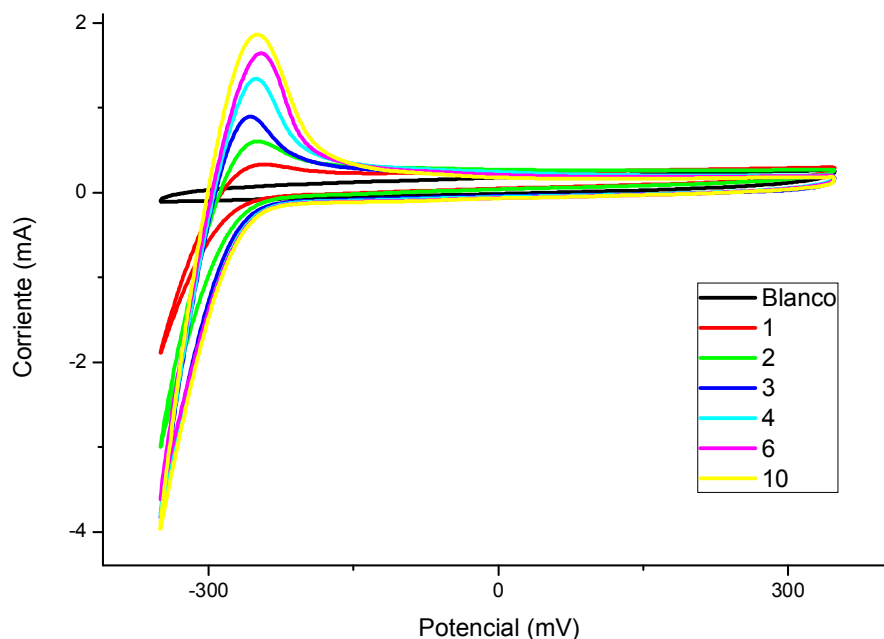
Por lo tanto, sólo se detallarán los estudios electroquímicos del ensamblado de la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS en medio ácido. A continuación se observa un esquema del arreglo LbL idealizado (**Fig. IV.16**).



**Figura IV.16.** Esquema idealizado del arreglo LbL de NPs y PE sobre grafito en  $H_2SO_4$  1 M <sup>[9]</sup>.

Para la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS se realizó la VC a diferentes velocidades. Los primeros barridos se realizaron entre  $-350$  mV y  $350$  mV, antes de la aparición de óxido de Pt/adsorción de O, lo que podría causar reestructuración de la superficie de Pt.

Se pueden ver a continuación (**Fig.IV.17**) los voltamperogramas para un electrodo modificado entre los límites aclarados a  $100$  mV/seg.

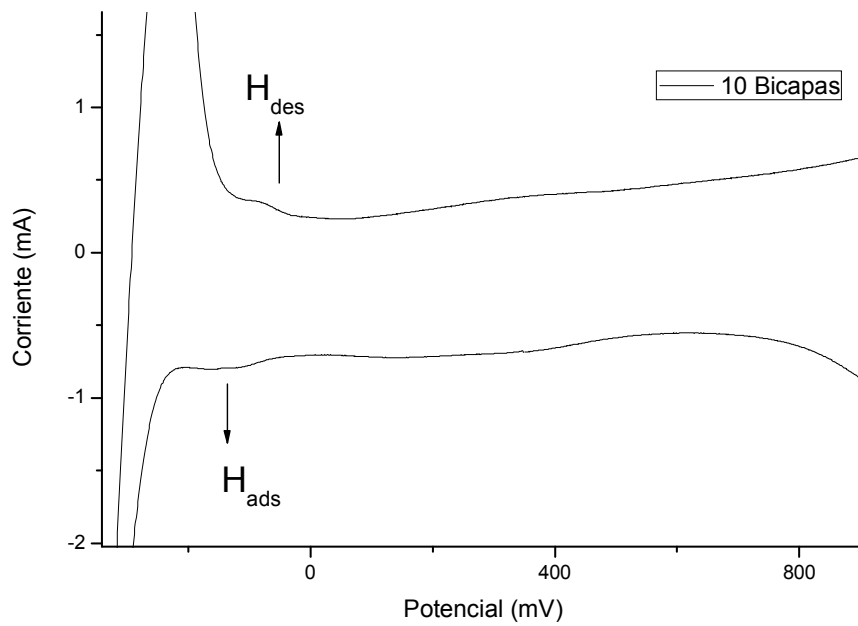


**Figura IV.17.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 100 mV/seg.

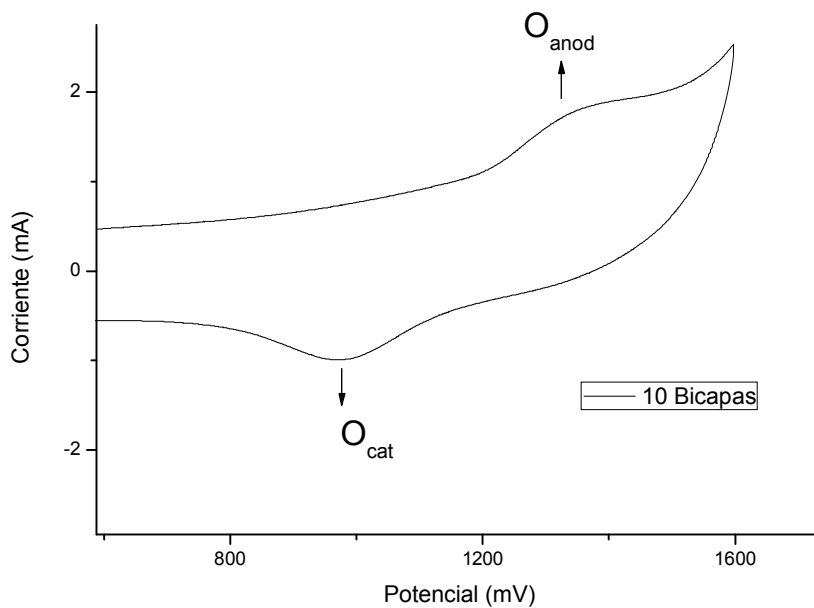
Se puede observar en los voltamperogramas mayor corriente de descarga y oxidación de  $\text{H}_2$  al aumentar el número de bicapas ensambladas sobre los electrodos, pero no se llega a ver en los mismos los picos de electroadsorción de H.

Se procedió entonces a cambiar los límites de potencial entre los que se realizó el ciclado desde -350 mV hasta 1600 mV, abarcando en los ciclos las zonas de formación de óxido/adsorción de O y reducción del mismo. Este procedimiento se describe en las referencias, particularmente en ensamblados de NPs Pt recubiertas con polivinilpirrolidona y ensambladas con PDDA,<sup>[13]</sup> lográndose con ello una mejor observación de los picos de adsorción y desorción.

Desde aquí en adelante se llamará a los picos de adsorción y desorción de H observados en los voltamperogramas, y que posteriormente serán integrados para evaluar su carga, como  $H_{\text{ads}}$  y  $H_{\text{des}}$  respectivamente, y, de la misma forma, como  $O_{\text{anod}}$  y  $O_{\text{cat}}$  a los de formación de óxido superficial de Pt (o adsorción de O) y reducción del mismo. Se observan estos picos en las dos figuras siguientes (**Fig. IV.18** y **Fig. IV.19**) para un electrodo modificado con 10 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS.

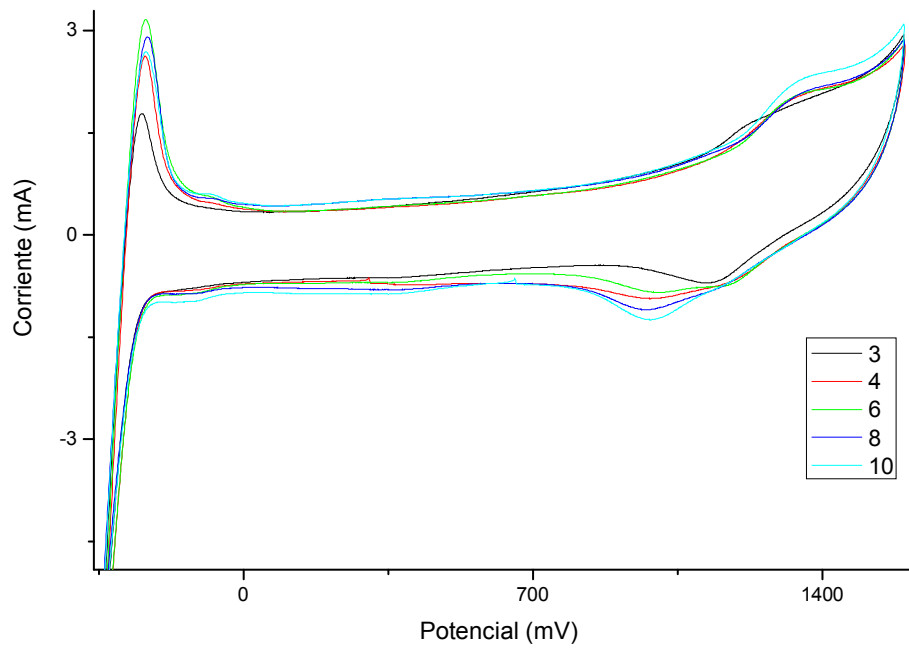


**Figura IV.18.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con 10 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg, zona electrosorción de H.



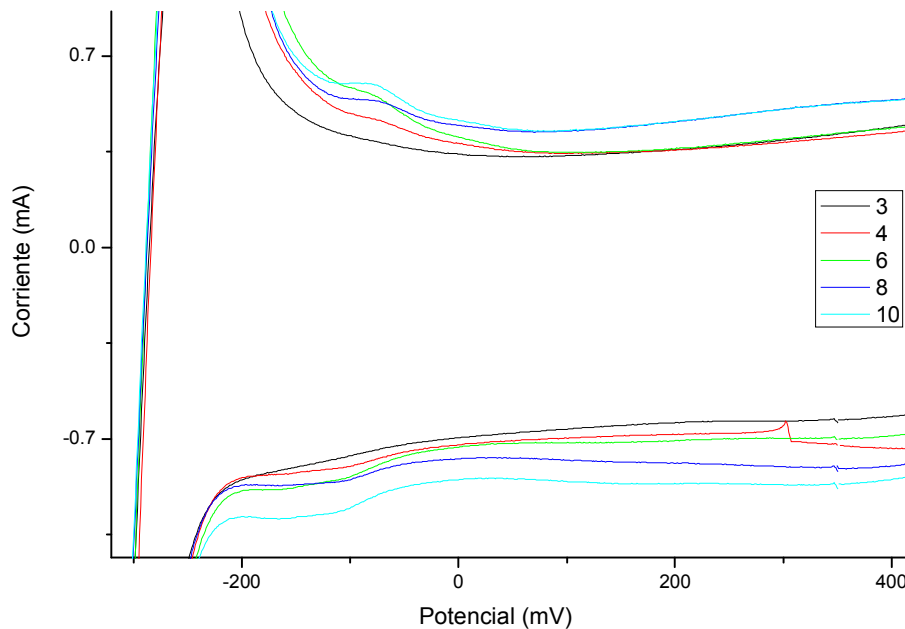
**Figura IV.19.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con 10 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg, zona de adsorción/reducción de O.

A continuación, entonces, se muestran los voltamperogramas para diferente número de bicapas ensambladas a 500 mV/seg de un electrodo modificado, ya que ésta fue la velocidad a la que mejor se veían los picos de electrosorción de H (**Fig.IV.20**).

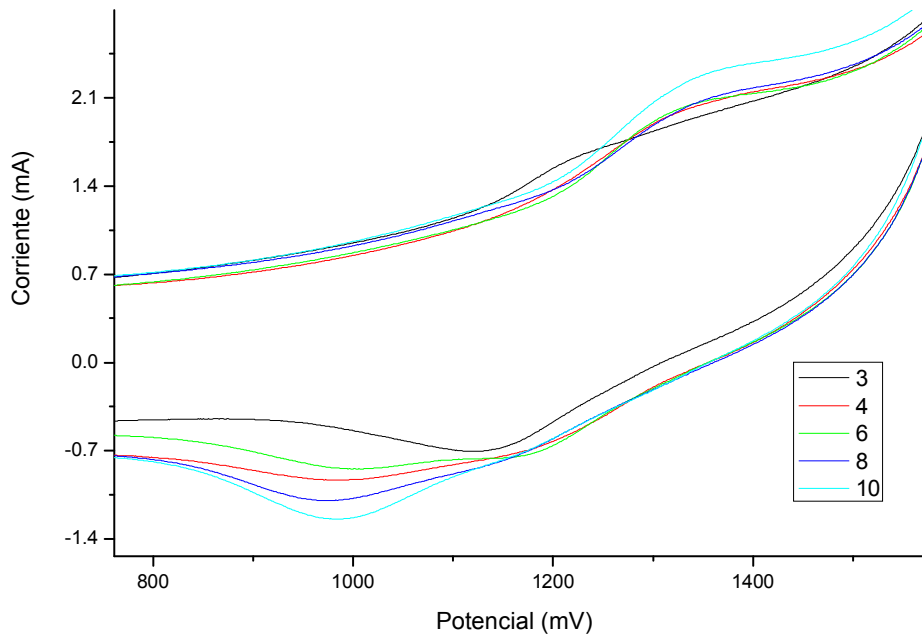


**Figura IV.20.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg.

En las figuras siguientes se observan aumentadas las zonas de electroreducción de H y adsorción/reducción de O (**Fig.IV.21** y **Fig.IV.22**).



**Figura IV.21.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg, zona de electroreducción de H.

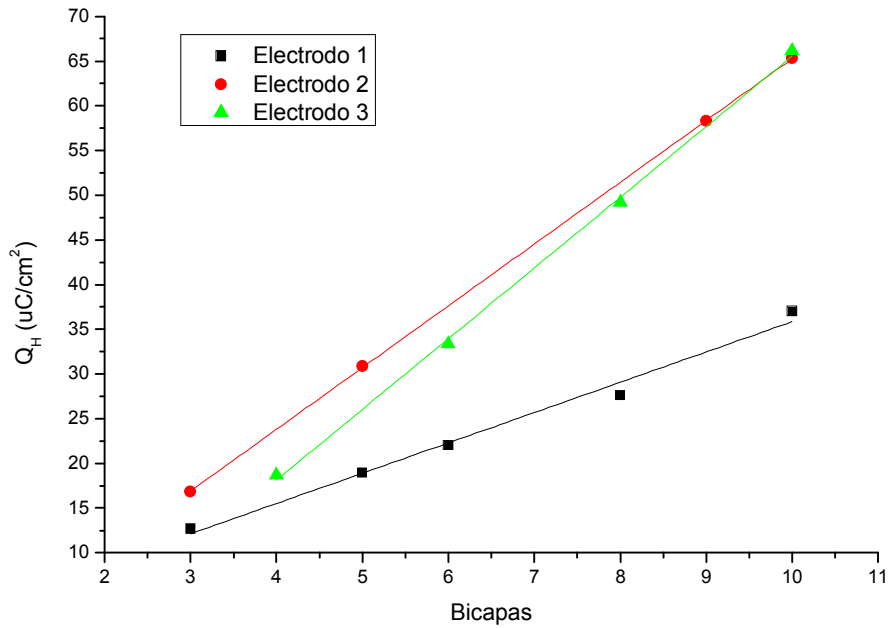


**Figura IV.22.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 MV/seg, zona de adsorción/reducción de O.

Se puede observar que al realizar los ciclados los picos de adsorción y desorción de H se ven mejor, aunque no están muy bien definidos. También se puede ver que los potenciales para la  $\text{H}_{\text{udp}}$  y la descarga de  $\text{H}_2$  no fueron afectados, lo que indicaría ausencia de reestructuración de la superficie.

Se procedió entonces a la integración del pico de  $\text{H}_{\text{des}}$  en cada voltamperograma mediante el uso del software OriginPro, a fin de analizar la carga de  $\text{H}_{\text{des}}(Q_{\text{H}})$  en las bicapas sucesivas (**Fig.IV.23**). Para el cálculo de la carga (en todos los casos referida por unidad de área) fue utilizada el área superficial de los electrodos de grafito sin modificar obtenida anteriormente (**sección 4.2.1**).

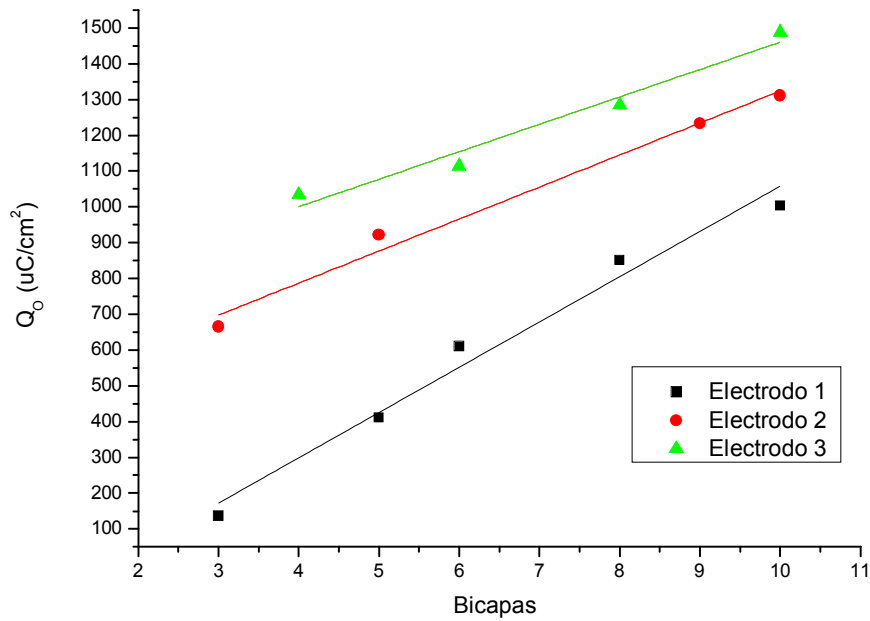




**Figura IV.23.** Carga  $H_{des}$  ( $Q_H$ ) vs  $N^\circ$  de bicapas ensambladas de NPs Pt @ PDDA /PSS para 3 electrodos diferentes.

La adsorción de hidrógeno en los films ensamblados requiere el transporte de protones y contraiones para mantener la electroneutralidad de la película, y el *hopping* de carga entre las NPs en la matriz polimérica. El aumento lineal en la carga de adsorción/desorción de hidrógeno revela que el transporte de masa y carga es efectivo en el espesor de los films.

Se realizó además la integración del pico de adsorción de O/formación de óxido superficial de Pt ( $O_{anod}$ ) a fin de evaluar el aumento de la carga ( $Q_O$ ) con el número de bicapas, como indicador de la cantidad de Pt presente en el film, obteniéndose los siguientes resultados (Fig.IV.24).

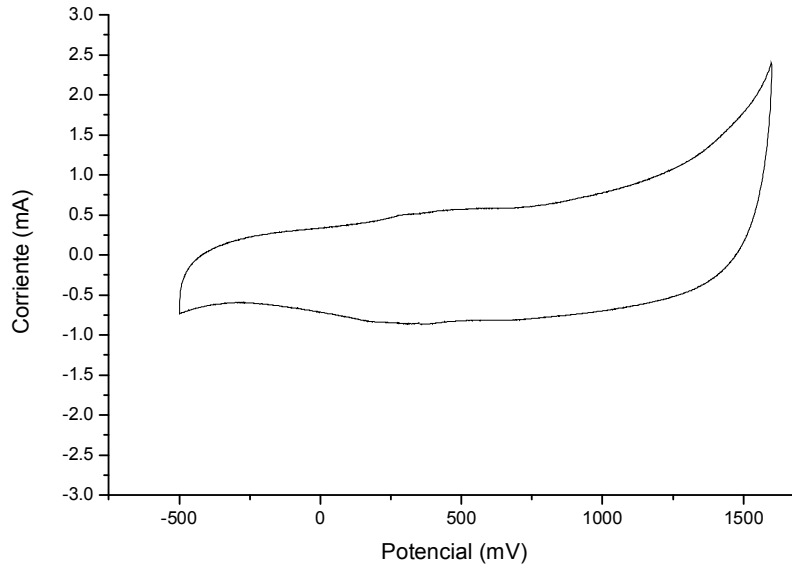


**Figura IV.24.** Carga  $Q_{\text{anod}}$  ( $Q_o$ ) vs Nº de bicapas ensambladas de NPs Pt @ PDDA /PSS para 3 electrodos diferentes.

Se puede observar un aumento en la carga a medida que crece el número de bicapas. Este resultado puede indicar un aumento en la cantidad de Pt depositado en los films, lo que a su vez es congruente con lo observado anteriormente para la  $Q_H$ .

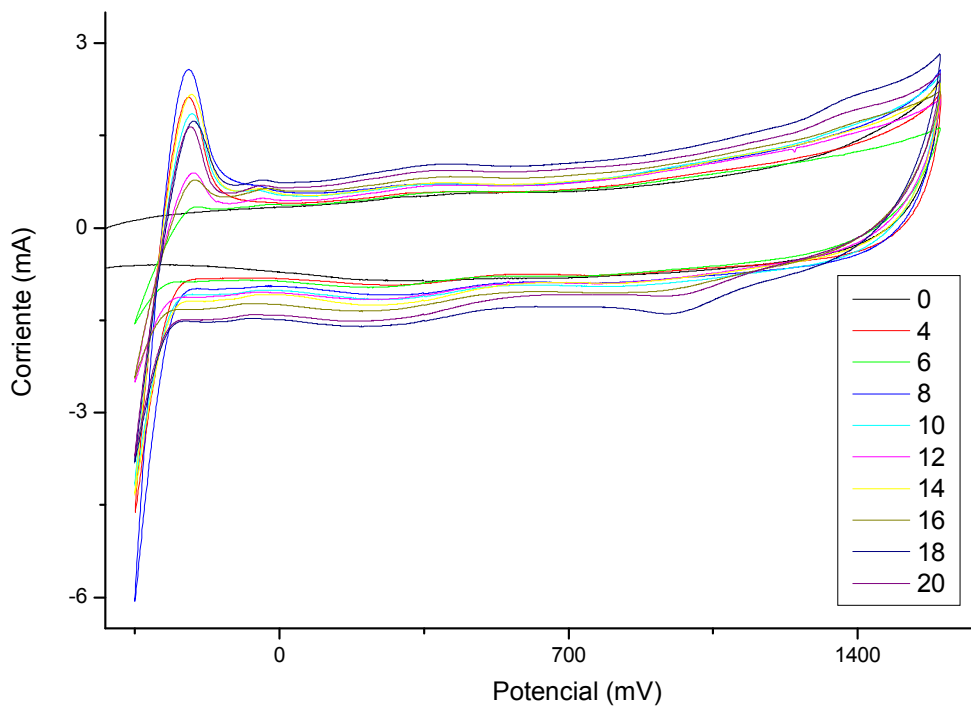
Posteriormente se intentó realizar un ensamblado de 20 bicapas con la dupla NPs Pt @ PDDA / PSS. Los experimentos fueron realizados bajo las mismas condiciones.

En la figura siguiente se puede observar el voltamperograma correspondiente al blanco (grafito sin modificar) en detalle, barriendo entre -500 mV y 1600 mV como límites de potencial (**Fig.IV.25**).

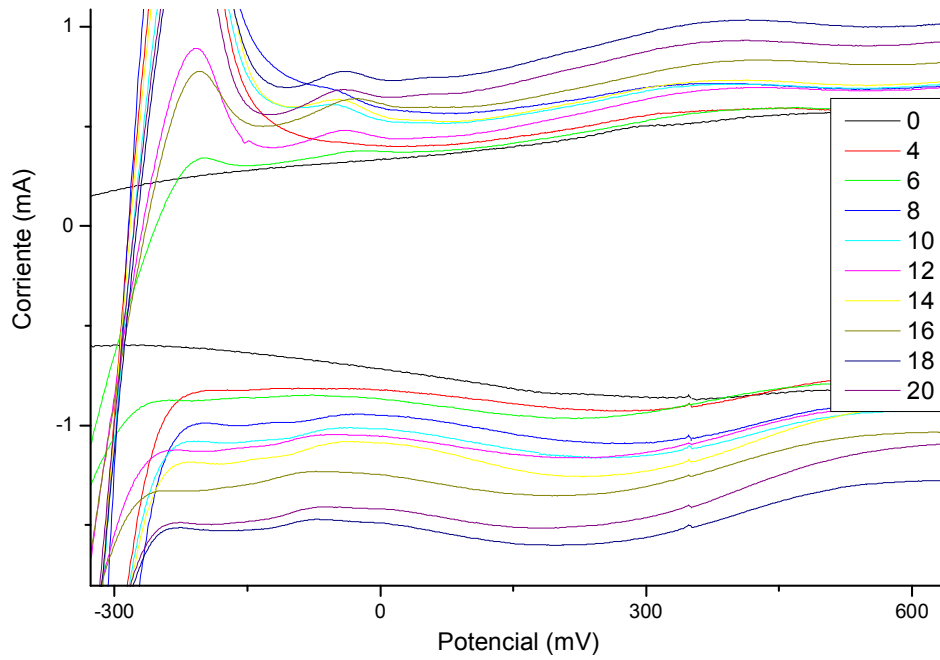


**Figura IV.25.** Voltamperograma de un electrodo de grafito sin modificar en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg.

A continuación se detallan los voltamperogramas para el electrodo modificado (**Fig.IV.26 y Fig.IV.27**).

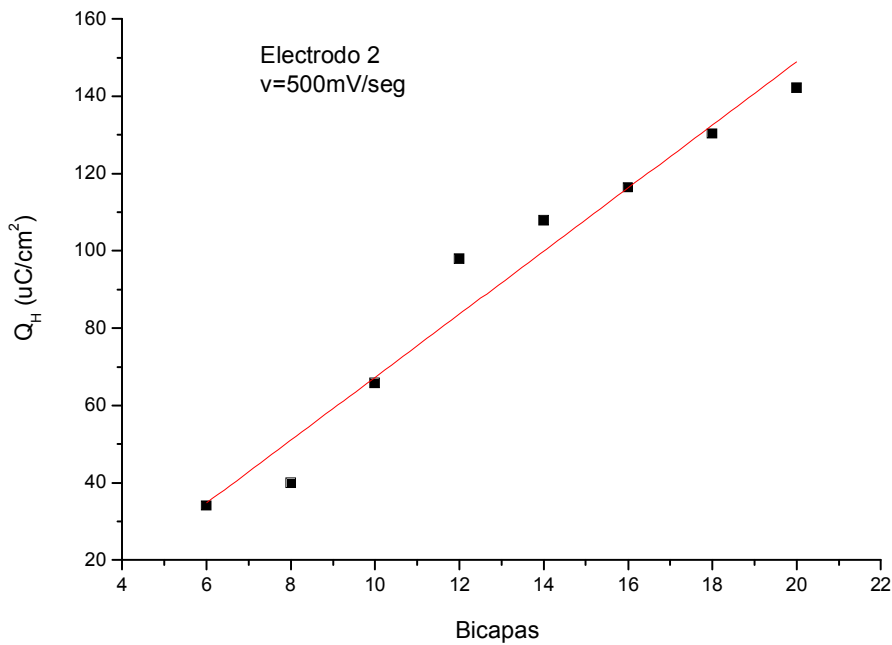


**Figura IV.26.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg.



**Figura IV.27.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a 500 MV/seg.

Se muestra ahora el resultado de la integración picos H<sub>des</sub> (**Fig.IV.28**):



**Figura IV.28.** Carga H<sub>des</sub> ( $Q_H$ ) vs N° de bicapas ensambladas de NPs Pt @ PDDA / PSS para un electrodo modificado.

En este caso se puede concluir lo mismo que anteriormente para el arreglo de 10 bicapas, pero vemos que se ha logrado un ensamblado LbL de 20 bicapas donde la  $Q_H$  ha aumentado su valor continuamente con el crecimiento del mismo.

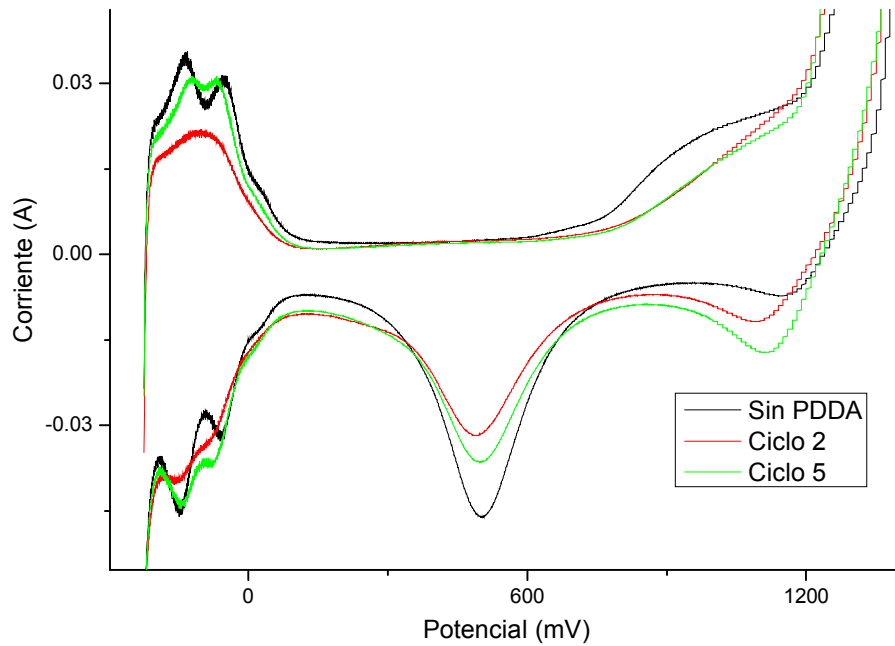
#### 4.2.4 Conclusiones parciales

Se enumeran a continuación las conclusiones parciales obtenidas en los estudios electroquímicos:

- El sistema NPs Pt @ PSS / PDDA en 0.1 M KCl no presentó el desempeño electroquímico esperado en  $H_2SO_4$  1 M.
- Las mejores condiciones electroquímicas para observar los picos de electroadsorción de H usando la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS fueron barrer a 500 MV/seg entre -350 mV y 1600 mV.
- Se observó un aumento lineal en la  $Q_H$  con el número de bicapas ensambladas.
- Los potenciales para la  $H_{upd}$  y la descarga de  $H_2$  no fueron afectados, lo que indicaría ausencia de reestructuración de la superficie.
- El aumento lineal con el número de bicapas en  $Q_H$  revela que el transporte de masa y carga es efectivo en el espesor de los films.
- El aumento en  $Q_O$  a medida que crece el número de bicapas puede indicar un crecimiento en la cantidad de Pt depositado en los films, lo que es acorde con lo observado anteriormente para la  $Q_H$ .
- Se pudo ensamblar hasta 20 bicapas manteniendo el aumento en  $Q_H$  con el número de bicapas.

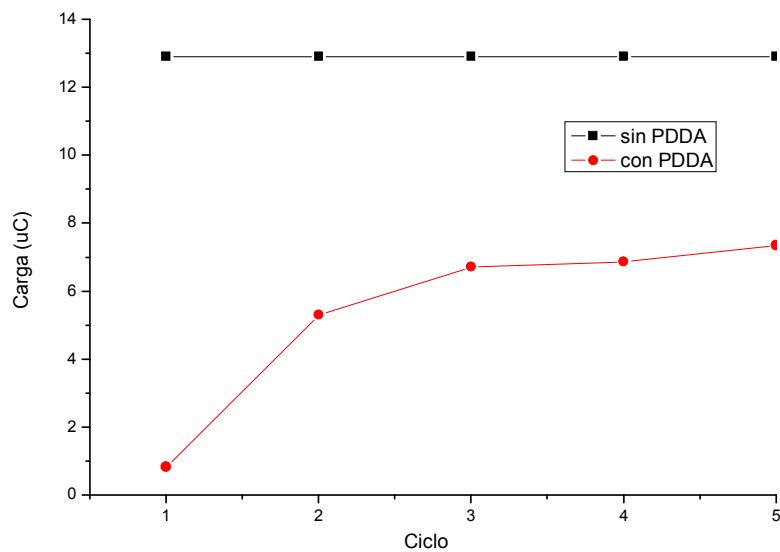
#### 4.2.5 Adsorción de PDDA / Bloqueo de sitios

A fin de estudiar el posible bloqueo de los sitios de adsorción del Pt por parte del PDDA, se realizó la VC en  $H_2SO_4$  1M de un electrodo de alambre de Pt sumergido previamente 30 minutos en una solución de PDDA 1 mg/mL. La  $Q_H$  de los sucesivos ciclos fue contrastada con la misma para el electrodo sin haber sido sumergido en la solución de PDDA. En las próximas dos figuras (**Fig.IV.29** y **Fig.IV.30**) se observan los resultados.



**Figura IV.29.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 500 mV/seg y después de haber sido sumergido 30 min en una solución de PDDA 1 mg/mL.

El segundo ciclo para el electrodo sumergido pone de manifiesto que los sitios de adsorción/desorción de H y O se encuentran bloqueados. Ya en el quinto ciclo se pueden ver los mismos con más claridad, indicando que se han liberado. Se realizó entonces la integración de la carga de los picos de adsorción de H para evaluar el bloqueo y la liberación de los sitios a través de los ciclos.



**Figura IV.30.**  $Q_H$  vs  $N^\circ$  de ciclo para un electrodo de Pt sumergido 30 min en solución 1 mg/mL de PDDA y sin sumergir.

Se observa que la carga de los picos de adsorción de H aumenta a medida que transcurre el ciclado en el electrodo, lo que indica la liberación de los sitios del Pt.

Estos resultados confirman la fuerte interacción entre el Pt metálico y el PDDA. Desde este punto de vista, es de esperar que el PDDA que forma el *capping* de las NPs se encuentre fuertemente adsorbido a las mismas.

Por otro lado, los resultados electroquímicos sobre el electrodo metálico muestran que el bloqueo de sitios para la adsorción de H disminuye a medida que el electrodo es sometido a ciclos de oxidación y reducción que involucran la formación del óxido metálico. En este caso, puede entenderse a partir de la desorción parcial del PE cuando la superficie metálica está oxidada. Después de un tiempo a circuito abierto, si el ciclado es reiniciado, se observa nuevamente un mayor bloqueo de sitios como consecuencia de la readsorción del PDDA.

Esta adsorción sobre el metal y desorción sobre el metal oxidado podría explicar el hecho experimental de que los picos de electroadsorción/electrodesorción se observan mejor cuando el potencial es barrido a velocidades relativamente altas como 500 mV/seg, y prácticamente están ausentes en el voltamperograma cuando la velocidad es de 50 mV/seg. Si el tiempo transcurrido entre la reducción del óxido superficial y la electroadsorción de H es relativamente corto (velocidades de barrido altas), el PDDA no se readsorbe en gran proporción y una mayor fracción de los sitios están libres para que ocurra la adsorción de H. Por el contrario, si se deja el tiempo suficiente, el polielectrolito bloquea los sitios en mayor extensión.

Esto también permite explicar el hecho de los picos de electroadsorción/electrodesorción se observen mejor cuando el límite de barrido de potencial es lo suficientemente alto como para que se forme el óxido (y se desorba el polielectrolito) en el barrido.

Finalmente, el bloqueo parcial de sitios sobre el metal también permite justificar el hecho de que las cargas de formación de la capa de óxido y reducción de la misma ( $Q_O$ ) sean prácticamente un orden de magnitud mayores que las de los picos de H ( $Q_H$ ) en los ensamblados de NPs, mientras que los valores reportados para electrodos policristalinos de Pt son del mismo orden ( $Q_O=0.26$ ;  $Q_H=0.21$  mC cm<sup>-2</sup>).<sup>[41]</sup>

La dinámica de la adsorción/desorción del material que forma el *capping* debe estar fuertemente influenciada por la carga de la superficie metálica a cada potencial. Dado que el PDDA tiene una carga neta positiva, su adsorción debe verse favorecida cuando la densidad electrónica en el metal es negativa. Teniendo en cuenta que el potencial de carga cero del Pt

en medio de ácido sulfúrico es de entre 0.1 y 0.3 V vs SHE (-0.14 a 0.06 vs SCE)<sup>[42]</sup>, es de esperar que esta situación se alcance a potenciales cercanos o previos los de formación de las especies de H adsorbidas. En cambio, a medida que el potencial es llevado a valores más positivos, la densidad de carga superficial del metal se vuelve positiva y es de esperar que esto impida o desfavorezca la adsorción de las unidades positivas del *capping*, desbloqueando la superficie para la formación de las especies superficiales de O.

A pesar de la fuerte interacción entre el PDDA y el Pt, es importante remarcar la evolución de H<sub>2</sub> no se ve afectada (al menos notablemente) por la presencia del *capping* (**Fig. IV.29**). Esto es importante, ya que es este proceso el que tiene importancia práctica en la conversión de energía.

Por otro lado, es importante mencionar que la presencia del *capping* le confiere estabilidad a las NPs frente a la disolución oxidativa del Pt. Está reportado que las nanopartículas de platino desnudas se disuelven en medio ácido a potenciales que dependen del tamaño de las mismas, pero que son incluso menores que los necesarios para la formación de la capa de O sobre Pt masivo en las mismas condiciones.<sup>[43]</sup> En este caso, la estabilidad de la respuesta voltamperométrica frente a los sucesivos ciclos indica que no hay disolución del Pt en los ensamblados formados, aun cuando el tamaño de las partículas es del orden de 1 nm de radio y los valores de potencial alcanzados durante el barrido son relativamente altos.

#### 4.2.6 Electroquímica de ácido ascórbico

Para estudiar la conectividad de las NPs en el ensamblado y su capacidad para interactuar con especies electroactivas en medio neutro, se empleó como sistema modelo la reacción de electro-oxidación de ácido ascórbico (AA).

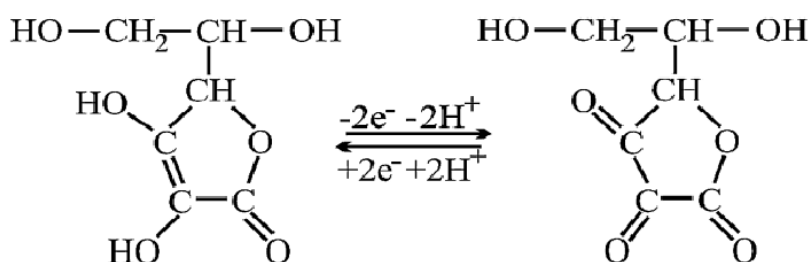
La oxidación electroquímica de AA ha sido estudiada extensamente especialmente a pH 7, bajo el cual se encuentra como el monoanión ascorbato.<sup>[44]</sup>

El AA forma una cupla rédox irreversible con el ácido dehidroascórbico. Su oxidación electrocatalítica muestra un pico anódico de oxidación, para el cual la ecuación de Randles-Sevcik describe la dependencia directa observada de la densidad de corriente que corresponde a la electro-oxidación de AA con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Con respecto a la irreversibilidad de la cupla ácido ascórbico/dehidroascórbico, los estudios se han dedicado a la investigación del mecanismo de oxidación de AA, el cual describe una transferencia electrónica reversible acoplada a una reacción química irreversible. Esto



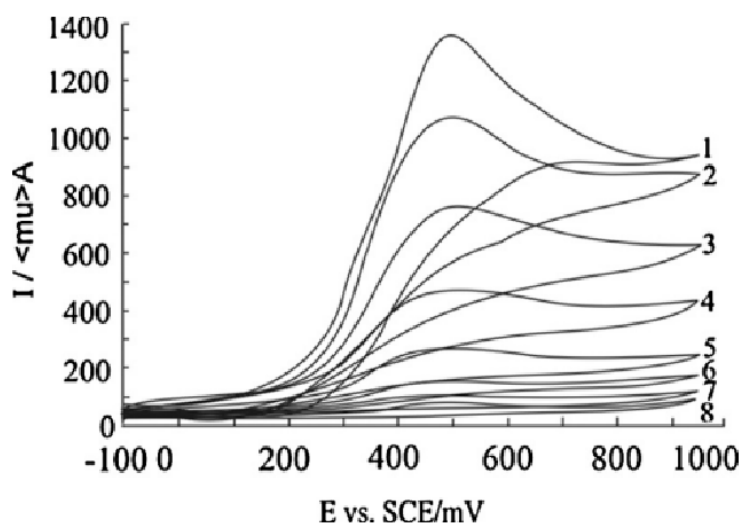
determina la irreversibilidad del proceso general: La oxidación de AA implica la liberación de dos electrones y dos protones, para producir ácido dehidroascórbico (**Fig.IV.31**), lo que es seguido por una reacción de solvatación irreversible.



**Figura IV.31.** Reacción de conversión del AA en ácido dehidroascórbico.

La reacción irreversible origina el producto electroquímicamente inactivo ácido 2,3-dicetogulónico, formado cuando el ácido dehidro-L-ascórbico abre su anillo de lactona. Este producto es fácilmente adsorbible en la superficie del electrodo y puede ocasionar que el mismo se ensucie. <sup>[45]</sup>

Para esta cupla rédox irreversible la altura del pico anódico correlacionada con la concentración del analito corresponde a la oxidación de la forma reducida (**Fig.IV.32**).



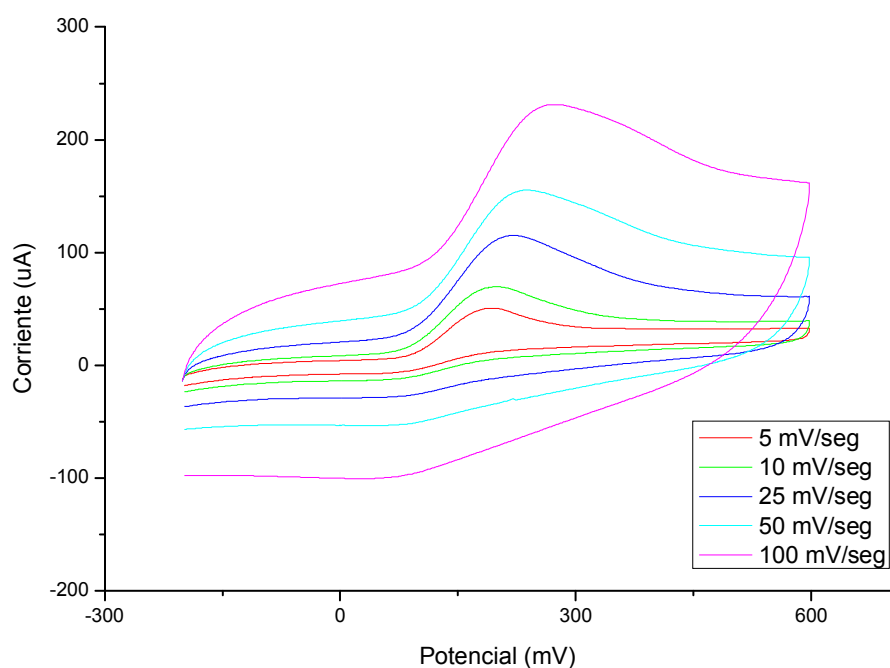
**Figura IV.32.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un WE de Pt para diferentes concentraciones de AA, expresadas en mM. 20 (1), 15 (2), 10 (3), 5 (4), 2.5 (5), 1.25 (6), 0,625 (7) y 0.31 (8). La velocidad de barrido fue 50 mV/seg. Se usó una solución de 0.1 M de KCl como electrolito soporte. <sup>[45]</sup>

Se ha probado la irreversibilidad de la cupla de AA en electrodos Pt tanto como de pasta de carbono sin modificar. El pico correspondiente a la oxidación de AA aparece a  $-490$  mV (vs SCE) para el electrodo de alambre de Pt, y a  $510$  mV para el de pasta de carbono sin modificar, usando una solución  $0.1$  M de KCl como electrolito.

Se procedió entonces a analizar la reacción de oxidación de AA en solución con buffer HEPES para controlar el pH. A fin de verificar que la electro-oxidación de AA ocurre de manera irreversible, se realizaron VC de un electrodo modificado con 5 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS a distintas velocidades.

Se pesaron  $0.5949$  g de HEPES,  $0.9359$  g de KCl y se llevó a volumen final de  $250$  mL con agua Milli-Q. A  $25$  mL de ésta misma se le agregaron  $0.0223$  g de ácido ascórbico. Esta solución fue llevada posteriormente a pH 7 con volumen necesario de solución de KOH 10%. Así se obtuvo una concentración en la celda de medida de  $10$  mM de HEPES,  $50$  mM de KCl y  $5$  mM de ácido ascórbico.

Los ciclados fueron realizados entre  $-200$  mV y  $600$  mV. En la figura siguiente se observan los voltamperogramas obtenidos (**Fig.IV.33**):

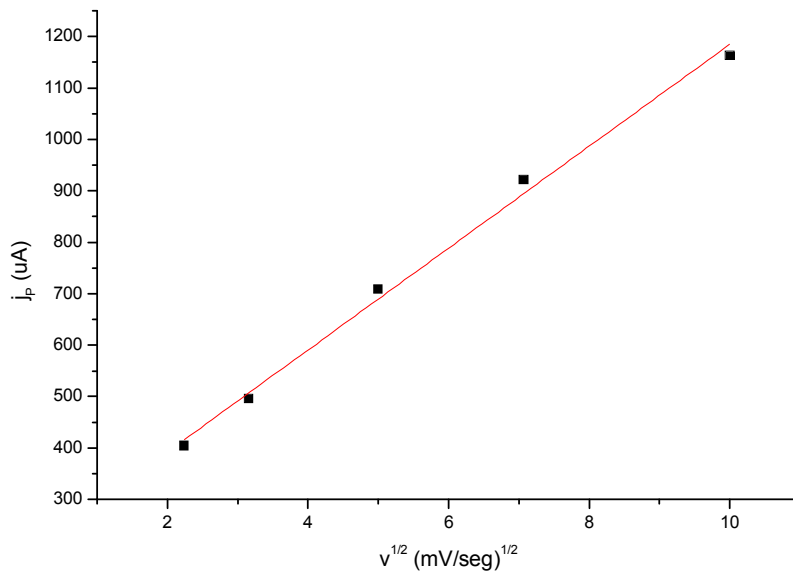


**Figura IV.33.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con 5 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES  $10$  mM,  $50$  mM de KCl y  $5$  mM de ácido ascórbico a diferentes velocidades de barrido.

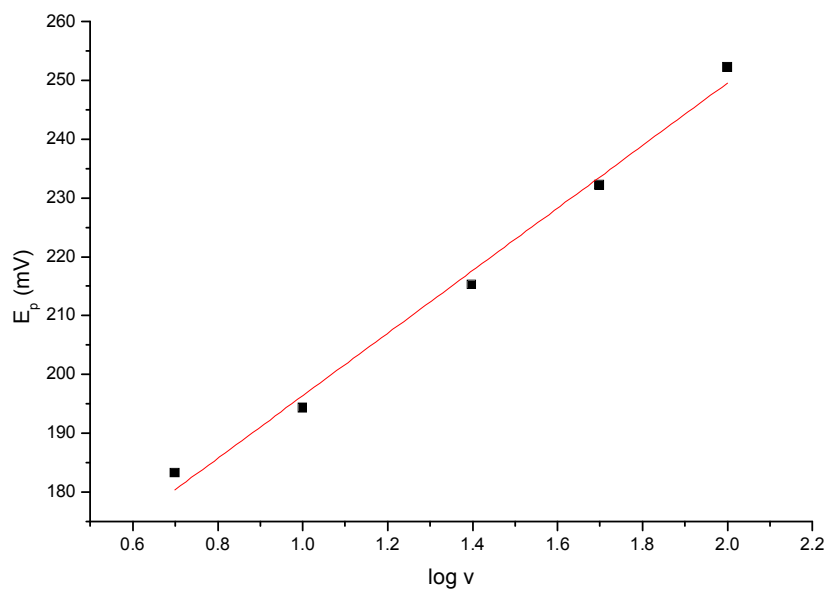
Como se puede ver en la **sección 3.2.1.6**, para una reacción irreversible se debe cumplir que:

- $i_p \propto v^{1/2}$
- $E_p \propto \log v$

Por lo tanto, se muestran a continuación los gráficos de  $j_p$  vs  $v^{1/2}$  (**Fig.IV.34**) y  $E_p$  vs  $\log v$  (**Fig.IV.35**):



**Figura IV.34.**  $j_p$  vs  $v^{1/2}$  para un electrodo de grafito modificado con 5 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES 10 mM, 50 mM de KCl y 5 mM de ácido ascórbico.



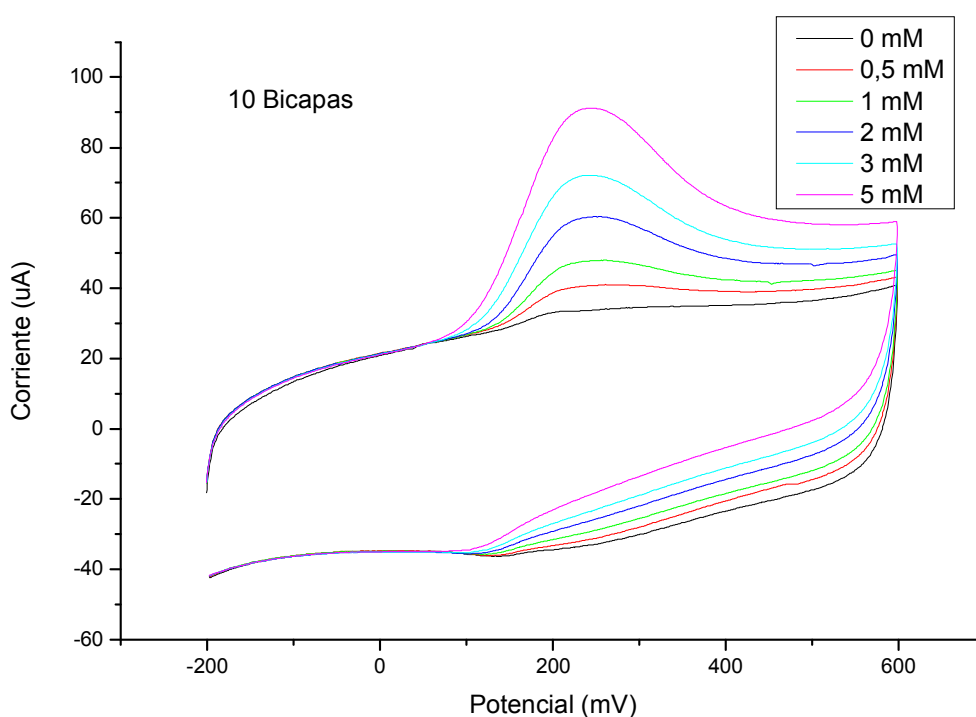
**Figura IV.35.**  $E_p$  vs  $\log v$  para un electrodo de grafito modificado con 5 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES 10 mM, 50 mM de KCl y 5 mM de ácido ascórbico.

Se puede observar en ambos gráficos la tendencia lineal de las representaciones, lo que es coherente con lo esperado para un proceso irreversible.

Con el fin de evidenciar que el aumento del número de bicapas depositadas sobre los electrodos de grafito aumenta el área electroactiva de los ensamblados y probar el funcionamiento del ensamblado en medio neutro, se procedió a realizar VC para un mismo electrodo a medida que se fueron ensamblando las mismas, aumentando la concentración de AA desde 0 hasta 5 mM.

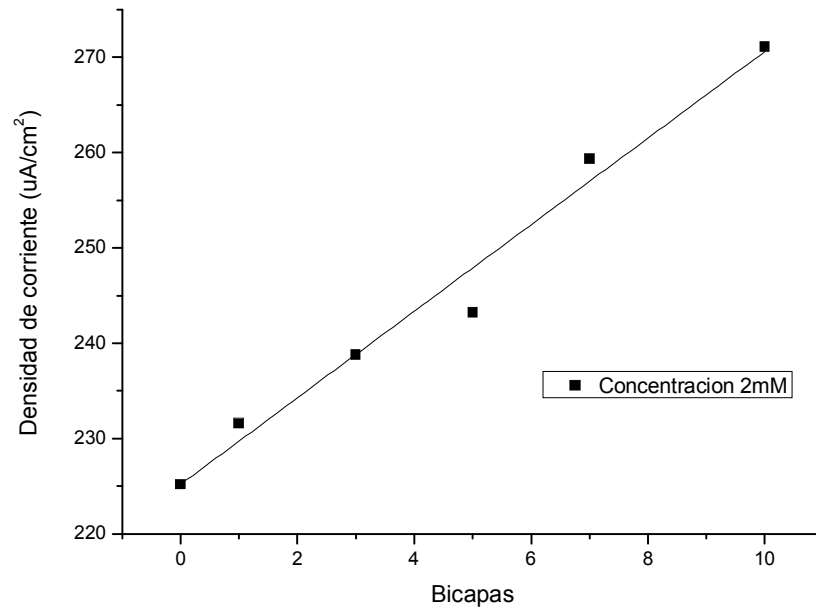
Los ciclados fueron realizados entre -200 mV y 600 mV a 25 mV/seg. Las sucesivas concentraciones en la celda se fueron logrando mediante el uso de una pipeta P1000, agregando cantidades necesarias de solución 20 mM de AA.

Se observan en la figura siguiente los voltamperogramas obtenidos para el electrodo con 10 bicapas (Fig.IV.36):



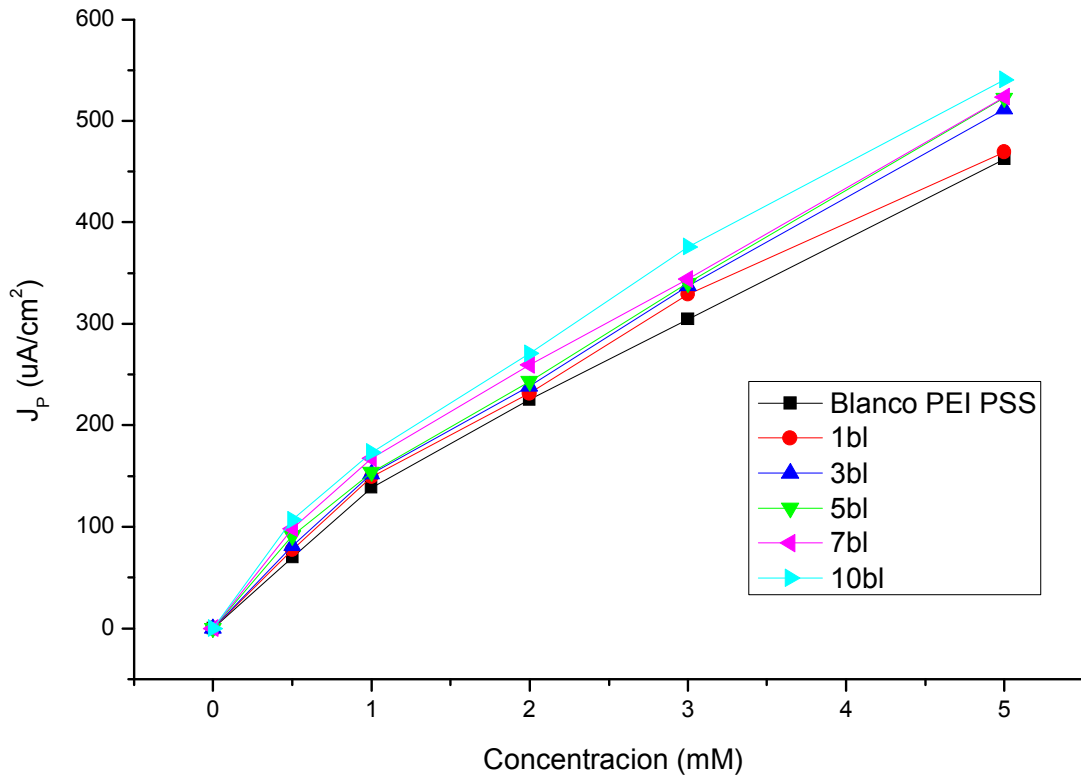
**Figura IV.36.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con 10 bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES 10 mM, 50 mM de KCl.

En la figura siguiente (Fig.IV.37) se puede ver el cambio de la densidad de corriente de pico vs el número de bicapas ensambladas para una concentración determinada, en este caso 2 mM.



**Figura IV.37.**  $J_p$  vs Número de Bicapas para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES 10 mM, 50 mM de KCl y 2 mM de ácido ascórbico.

En la imagen que sigue (**Fig.IV.38**) se observa representada la densidad de corriente de pico vs la concentración de AA para diferente número de bicapas ensambladas sobre un electrodo de grafito.



**Figura IV.38.**  $J_p$  vs Concentración de AA para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en solución HEPES 10 Mm, 50 Mm de KCl.

Se puede advertir entonces que el aumento del número de bicapas ensambladas sobre el electrodo implica un incremento de la corriente de pico (o la densidad de corriente en este caso), lo que a su vez evidencia un aumento del área electroactiva con las sucesivas capas como consecuencia de la incorporación de las NPs y la buena conectividad eléctrica a través del ensamblado también en medio neutro.

#### 4.2.7 Conclusiones parciales

- El aumento de la respuesta a AA conforme crece el número de bicapas puede explicarse a partir del aumento del área electroactiva por la incorporación de las NPs.
- Los ensamblados también presentan buena conectividad entre las diferentes capas en medio neutro.

## 4.3 Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico de NPs

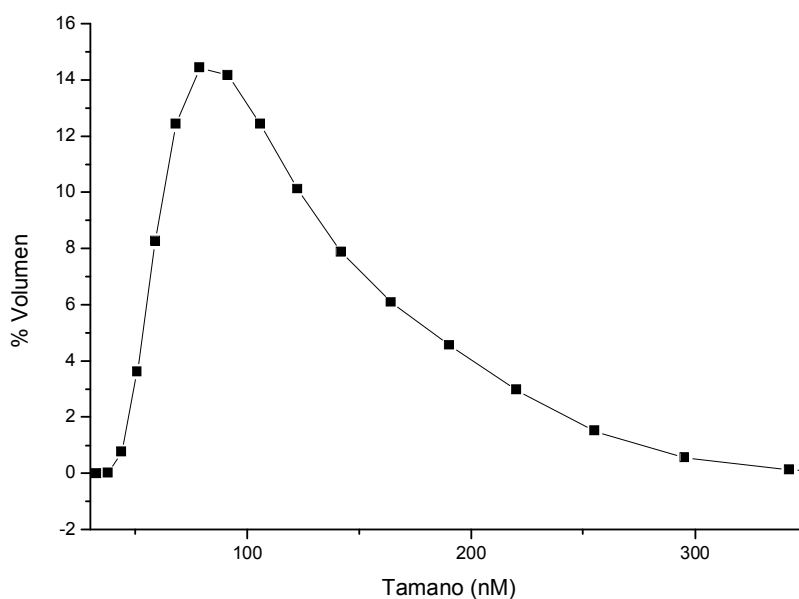
### Pt de mayor tamaño

#### 4.3.1 Síntesis de las NPs de Pt de mayor tamaño

Se realizó una nueva síntesis de NPs de Pt, esta vez de mayor tamaño que las anteriores, con el fin de observar mejor los picos de electroadsorción de H. Con el objetivo de obtener una concentración 50 veces mayor a la usada en la primera y empleándose los mismos reactivos, se colocaron 1.25 mL de solución de ácido hexacloroplatínico y 0.67 g de PDDA en un erlenmeyer de 50 mL, llevándose a volumen con H<sub>2</sub>O Milli-Q. La solución hasta este momento tenía un color amarillento. Se agitó durante 60 minutos y posteriormente se introdujeron en el mismo 0.393 g de NaBH<sub>4</sub>. Al realizar esto, se observó que la solución tomó color negro, lo que indicó la reducción del Pt. Se agitó durante dos horas y se retiró de la platina.

#### 4.3.2 Caracterización de las NPs de Pt de mayor tamaño por DLS

Se realizaron medidas de tamaño con un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) Malvern Zetasizer Nano ZS90. La temperatura de medida fue de 25°C. Se realizó una dilución 1/50 de las NPs. Se sonicó la solución por 30 minutos para evitar agregados y posteriormente fue filtrada con un filtro de 0.2 µm (Schleicher&Schuell). Se usó el software del equipo para obtener las distribuciones de tamaño en volumen. Se observan los resultados obtenidos en la siguiente figura (**Fig. IV.39**):

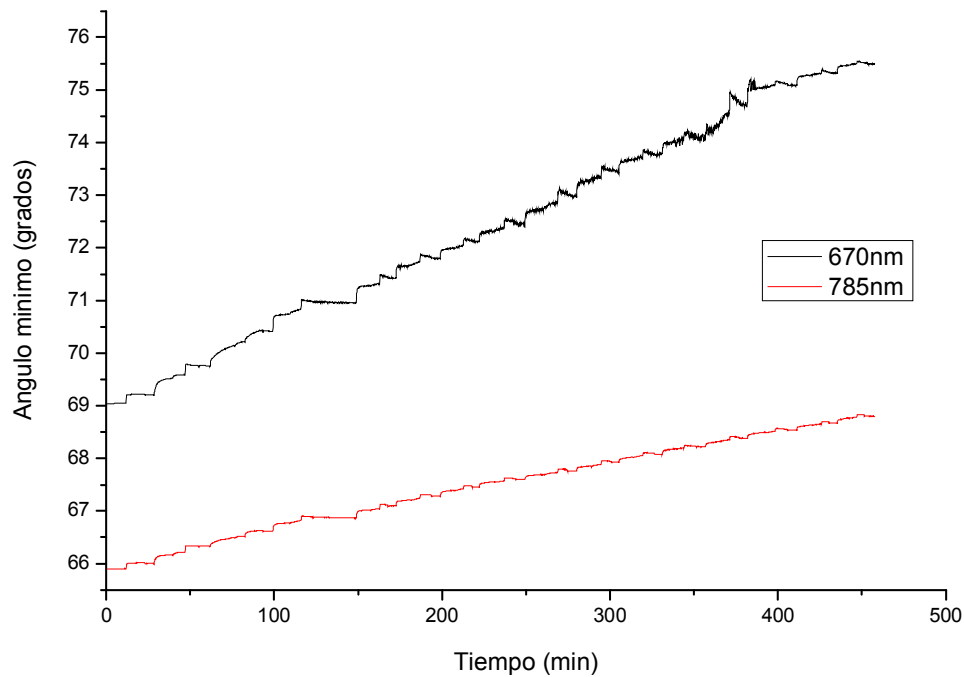


**Figura IV.39.** Distribuciones de tamaño en volumen de las NPs.

Se obtuvo entonces un diámetro de 111.4 nm para las NPs.

### 4.3.3 Ensamblado capa por capa de las NPs de Pt de mayor tamaño

Se ensayó el ensamblado en el SPR de la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS. Al igual que para los estudios anteriores, se utilizó polietilenimina (PEI) como primer capa. Todas las condiciones (inyección, sustrato, temperatura, soluciones, equipo) fueron idénticas a las ya descritas para los demás ensamblados LbL. Se muestran en las dos figuras siguientes los resultados obtenidos (Fig.IV.40 y Fig.IV.41).

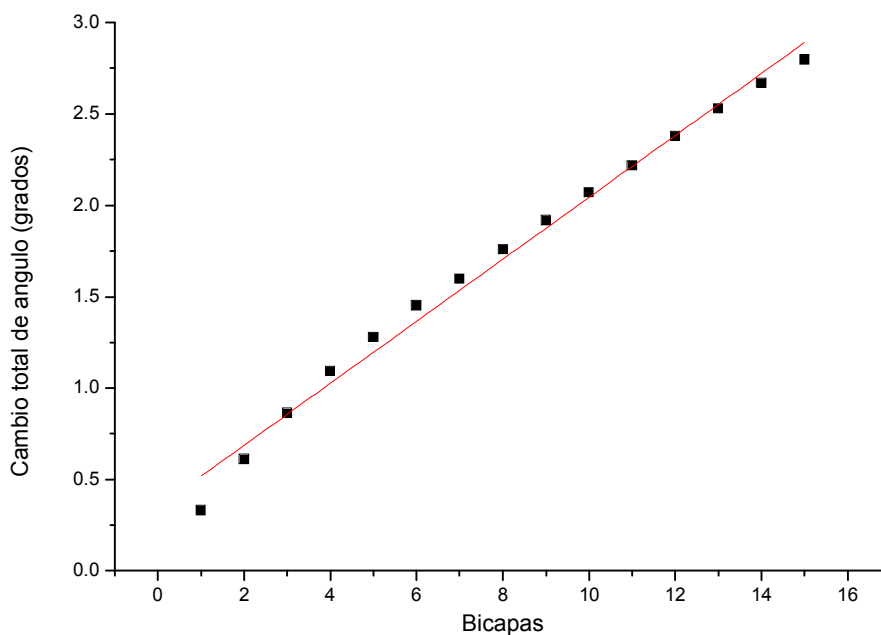


**Figura IV.40.** Desplazamiento del ángulo mínimo de reflectancia a dos longitudes de onda para el ensamblado NPs Pt @ PDDA / PSS.

Se puede ver que el ensamblado es efectivo hasta las 15 bicapas que fueron inyectadas.

Tomando el ángulo después del lavado de cada bicapa, se procedió entonces a la realización del gráfico de cambio total de ángulo vs número de Bicapas (Fig. IV.41).





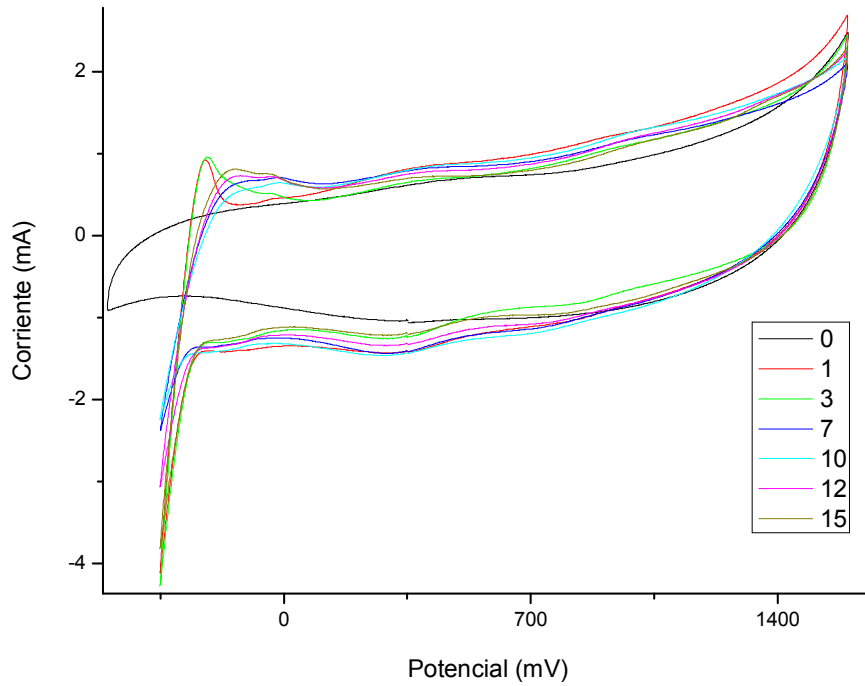
**Figura IV.41.** Cambio total del ángulo mínimo con el número de bicapas ensambladas (láser de 785 nm).

Se puede ver un cambio lineal del ángulo con el número de bicapas ensambladas, lo que indica un crecimiento homogéneo del arreglo LbL.

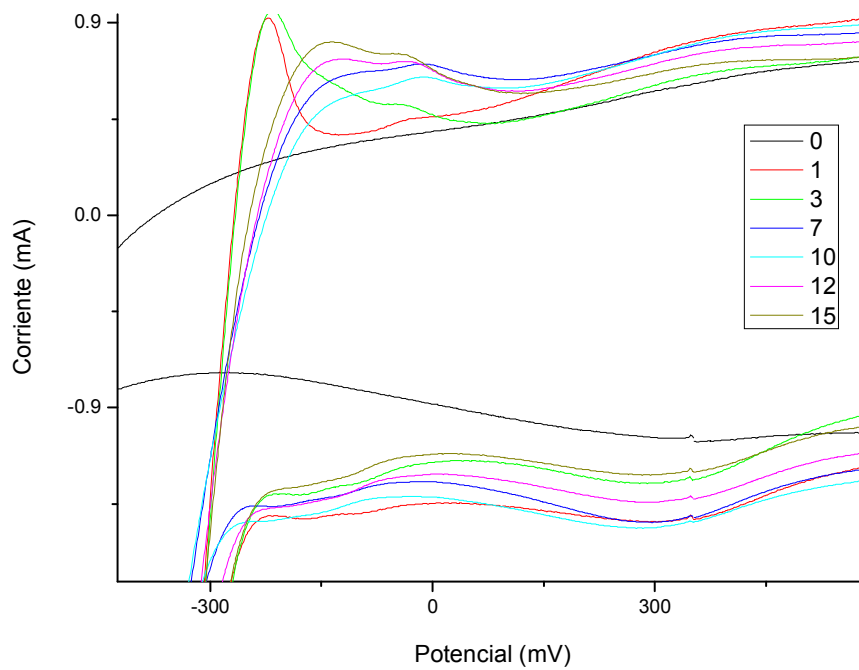
#### 4.3.4 Desempeño electroquímico de los ensamblados LbL de NPs de mayor tamaño

Bajo las mismas condiciones que fueron mencionadas en la **sección 4.2.3**, se ensayó el arreglo a fin de observar la electroсорción de H sobre electrodos modificados.

En las figuras siguientes se observan los voltamperogramas de un electrodo modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS, para una velocidad de barrido de 500 mV/seg y entre -350 mV y 1600 mV como límites de potencial (**Fig.IV.42** y **Fig.IV.43**).

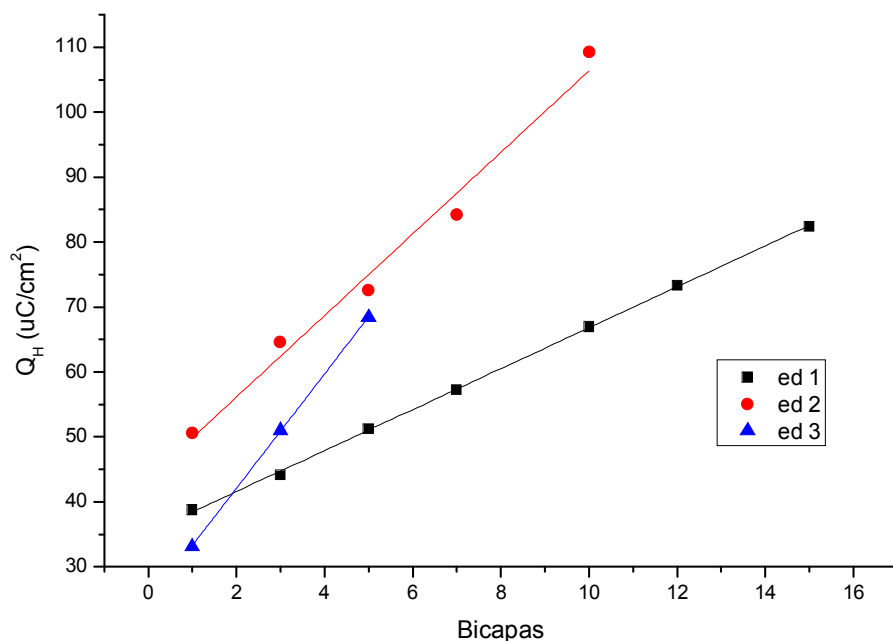


**Figura IV.42.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $H_2SO_4$  1 M a 500 mV/seg.



**Figura IV.43.** Voltamperometría cíclica para un electrodo de grafito modificado con bicapas de NPs Pt @ PDDA / PSS en  $H_2SO_4$  1 M a 500 mV/seg, zona de electroreducción de H.

A continuación se observa la integración del pico de  $H_{DES}$  para los voltamperogramas de 3 electrodos modificados con diferente número de bicapas (**Fig.IV.44**).



**Figura IV.44.** Carga  $H_{des}$  ( $Q_H$ ) vs N° de bicapas ensambladas de NPs Pt @ PDDA /PSS para 3 electrodos diferentes.

Se puede observar una tendencia lineal en las representaciones de  $Q_H$  vs número de bicapas ensambladas, de forma similar a lo observado para la primer síntesis, así como los valores de  $Q_H$  obtenidos que también son parecidos.

#### 4.3.5 Conclusiones parciales

- Las NPs más grandes también pueden ensamblarse en arreglos LbL y el crecimiento de los ensamblados es lineal con el número de bicapas
- Las medidas electroquímicas en medio ácido indican que las NPs están conectadas aún luego de 15 bicapas.
- La comparación de las cargas de electroadsorción de H muestran que el área electroactiva efectiva es similar a la obtenida con las NPs más pequeñas para un número similar de bicapas lo que es importante desde un punto de vista aplicado, ya que se requiere menos platino para la síntesis de las NPs más pequeñas.

## 5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos y las discusiones expuestas anteriormente se obtuvieron las siguientes conclusiones:

En cuanto a la primera síntesis de NPs y su caracterización, las nanopartículas recubiertas con PSS presentaron un mayor diámetro (hidrodinámico) y menor dispersión en su diámetro que aquellas protegidas con PDDA. El Potencial Zeta de las soluciones de polielectrolitos y de NPs Pt fue consistente con lo esperado.

En los ensamblados ensayados en el SPR, el arreglo LbL formado por la combinación NPs Pt @ PDDA y NPs Pt @ PSS no fue estable, al igual que la dupla NPs Pt @ PSS y PDDA, ambos realizados en agua. A diferencia de estos, los ensamblados realizados con NPs Pt @ PDDA y PSS en agua y con NPs Pt @ PSS y PDDA en 0.1 M de KCl fueron efectivos y homogéneos hasta las 10 bicapas que fueron inyectadas.

A partir de estos resultados realizamos los ensamblados de las combinaciones NPs Pt @ PSS y PDDA en 0.1 M de KCl y NPs Pt @ PDDA y PSS sobre grafito, para analizar su comportamiento electroquímico. El sistema NPs Pt @ PSS / PDDA en 0.1 M KCl no presentó el desempeño electroquímico esperado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

En cuanto a la combinación NPs Pt @ PDDA / PSS, se observó un aumento lineal en la  $Q_H$  con el número de bicapas ensambladas, lo que revela que el transporte de masa y carga es efectivo en el espesor de los films. A su vez, el aumento en  $Q_O$  a medida que crece el número de bicapas puede indicar un crecimiento en la cantidad de Pt depositado en los films, lo que es acorde con lo observado anteriormente para la  $Q_H$ . Los potenciales para la  $H_{\text{udp}}$  y la descarga de  $\text{H}_2$  no fueron afectados al aumentar el número de bicapas ensambladas, lo que indicaría ausencia de reestructuración de la superficie. Se pudo ensamblar hasta 20 bicapas manteniendo el aumento en  $Q_H$  con el número de bicapas.

En lo que respecta al comportamiento de este sistema en medio neutro para realizar el sensado de AA, se puede advertir que el aumento del número de bicapas ensambladas sobre el electrodo implica un incremento de la corriente de pico (o la densidad de corriente en este caso), lo que a su vez evidencia un aumento del área electroactiva con las sucesivas capas como consecuencia de la incorporación de las NPs y una buena conectividad eléctrica a través del espesor del ensamblado también en medio neutro.

Luego de analizar los resultados y discusiones de los resultados obtenidos por las NPs de la segunda síntesis, se pueden advertir las conclusiones siguientes:

Las NPs más grandes también pueden ensamblarse en arreglos LbL y el crecimiento de los ensamblados es lineal con el número de bicapas.

Las medidas electroquímicas en medio ácido indican que las NPs están conectadas aún luego de 15 bicapas.

La comparación de las cargas de electroadsorción de H muestran que el área electroactiva efectiva es similar a la obtenida con las NPs más pequeñas para un número similar de bicapas lo que es importante desde un punto de vista aplicado, ya que se requiere menos platino para la síntesis de las NPs más pequeñas.

Experimentos posibles a realizar:

Se podrían efectuar numerosos experimentos y medidas de los ensamblados generados, a fin de estudiar diferentes características de los mismos, entre ellas:

Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) con el fin de estudiar la presencia de distintos grupos funcionales en el ensamblado y validar los resultados de XPS de la NPs.

Reflectometría de RX (X-Ray Reflectometry) con el objetivo de analizar la estructuración de las distintas capas a lo largo del ensamblado.

Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) para observar la topología de los ensamblados y para poder determinar los espesores.

## 6 Bibliografia

- [1] T. E. K. Vos, Johannes G., Robert J. Foster, *Interfacial Supramolecular Assemblies*; 2003.
- [2] W. Knoll, R. Advincula, *Functional Polymer Films*; 2011.
- [3] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [4] Y. Vu, J. Mark, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 613.
- [5] S. Ghannoum, Y. Xin, J. Jaber, L. I. Halaoui, *Langmuir* **2003**, *19*, 4804.
- [6] M. Z. Markarian, M. El Harakeh, L. I. Halaoui, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11616.
- [7] P. Karam, L. I. Halaoui, **2008**, *80*, 5441.
- [8] Z. G. Estephan, L. Alawieh, L. I. Halaoui, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8060.
- [9] P. Karam, Z. G. Estephan, M. El Harakeh, M. Houry, L. I. Halaoui, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A144.
- [10] D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 15934.
- [11] S. P. Jiang, L. Li, Z. Liu, M. Pan, H. L. Tang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A574.
- [12] S. P. Jiang, Z. Liu, H. L. Tang, M. Pan, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5721.
- [13] S. Jaber, P. Nasr, Y. Xin, F. Sleem, L. I. Halaoui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15223.
- [14] S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7995.
- [15] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science (80-. )*. **1996**, *272*, 1924.
- [16] H. Chen, Y. Wang, Y. Wang, S. Dong, E. Wang, *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 763.
- [17] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3151.
- [18] Z. Wang, J. Xia, X. Guo, Y. Xia, S. Yao, F. Zhang, Y. Li, L. Xia, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 483.
- [19] H. Chen, Y. Wang, S. Dong, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10587.
- [20] S. Kidambi, M. L. Bruening, *Chem. Mater.* **2005**, 301.
- [21] K. Matsuzawa, T. Fukushima, H. Yamada, M. Inaba, *ECS Trans.* **2007**, *11*, 181.
- [22] H. Yang, S. Kumar, S. Zou, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *688*, 180.
- [23] Bard, Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; 2001.

- [24] K. Schneider, *Polym. Surfaces Interfaces* **2008**, 139.
- [25] J. Yue, A. Epstein, *Macromolecules* **1991**, 24, 4441.
- [26] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*; 2005; Vol. 8.
- [27] Z. Q. Tian, S. P. Jiang, Z. Liu, L. Li, *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 1613.
- [28] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, W. Yang, J. Yao, *Langmuir* **2006**, 22, 4480.
- [29] F. Şen, G. Gökağaç, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5715.
- [30] S. Porsgaard, L. R. Merte, L. K. Ono, F. Behafarid, J. Matos, S. Helveg, M. Salmeron, B. R. Cuenya, F. Besenbacher, *ACS Nano* **2012**, 6, 10743.
- [31] M. Hinge, M. Ceccato, P. Kingshott, F. Besenbacher, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *New J. Chem.* **2009**, 33, 2405.
- [32] S. Golczak, a Kancierzewska, M. Fahlman, K. Langer, J. Langer, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 2234.
- [33] S. Kumar, F. Gaillard, G. Bouyssoux, A. Sartre, *Synth. Met.* **1990**, 36, 111.
- [34] D. Bin, F. Ren, Y. Wang, C. Zhai, C. Wang, J. Guo, P. Yang, Y. Du, *Chem. - An Asian J.* **2015**, 10, 667.
- [35] X. Song, Y. Ma, C. Wang, P. M. Dietrich, W. E. S. Unger, Y. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 12649.
- [36] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 2849.
- [37] S. Wang, X. Wang, S. P. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6883.
- [38] Y.-H. La, H. J. Kim, I. S. Maeng, Y. J. Jung, J. W. Park, T.-H. Kang, K.-J. Kim, K. Ihm, B. Mim, *Langmuir* **2002**, 18, 1751.
- [39] P. Mendes, M. Belloni, M. Ashworth, C. Hardy, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, K. Critchley, S. Evans, J. Preece, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 884.
- [40] S. J. Konopka, B. McDuffie, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 1741.
- [41] a. E. Bolzán, R. C. V Piatti, R. C. Salvarezza, a. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 611.
- [42] S. Trasatti, E. Lust, In *Modern Aspects of Electrochemistry SE - 1*; White, R.; Bockris, J. O.; Conway, B. E., Eds.; Modern Aspects of Electrochemistry; Springer US, 1999; Vol. 33, pp. 1–215.
- [43] L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 596.
- [44] O. Julián, R. Torre, *Sensores Electroquímicos De Ácido Ascórbico Basados En Electrodo Modificados Con Polianilinas Autodopadas*, 2012.
- [45] A. M. Pisoschi, A. Pop, A. I. Serban, C. Fafaneata, *Electrochim. Acta* **2014**, 121, 443.