



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

*Trabajo de Tesis Doctoral*

***Catalizadores bifuncionales basados en mezclas  
de porfirinas metálicas como componentes de  
cátodos de baterías de litio-oxígeno***

---

**Tesista: Lic. Gerardo R. Ocampo**

**Directora: Dra. Doris Grumelli**

**Codirectora: Dra. Victoria Flexer**

**Año: 2023**

El presente trabajo realizado bajo la dirección de la Dra. Doris Grumelli y la codirección de la Dra. Victoria Flexer se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP para acceder al título de Doctor de la Facultad en el Área de Química.

## **Agradecimientos**

Primero que todo quiero dar mi especial agradecimiento al CONICET por la beca doctoral otorgada.

Agradezco a la Dra. Doris Grumelli por dirigir mi tesis doctoral durante todos estos años. Por los experimentos con la cámara de UHV. Por la gestión para realizar mis dos estadías en el Instituto Max Planck. Por enseñarme a partir de su experiencia.

Agradezco a la Dra. Victoria Flexer por co-dirigir el presente trabajo de tesis doctoral.

Agradezco a mis compañeros de oficina, de laboratorio y del instituto. Especialmente, a mis colegas del grupo de NanoElectroCatálisis, con quienes he disfrutado de trabajar.

Agradezco a todo el personal de INIFTA Y CIDMEJu. Especialmente a la Dra. María Antonieta Daza Millone y al Dr. Eduardo Pietro, quienes me ayudaron a dar los primeros pasos con la Microscopía de Fuerza Atómica. Al Dr. Juan Giussi de quien aprendí las estrategias de síntesis orgánicas de sales de diazonio de porfirinas y por la gestión para realizar mi estadía en el Instituto CIC biomaGUNE. Al Dr. Omar Azzaroni por permitirnos realizar parte de los experimentos de síntesis orgánica en su laboratorio. Al Dr. Guillermo Benítez, quien me ha enseñado y guiado con el análisis de los XPS. Al Dr. Roberto Salvarezza, por abrirme las puertas a trabajar en los laboratorios del grupo de Nanoscopías.

Agradezco a la Dra. Lucila Méndez De Leo de INQUIMAE por su ayuda constante con los experimentos de PMIRRAS y de FTIR.

Agradezco al Instituto Max Planck y a la empresa PorphyChem por su gran colaboración con este trabajo de tesis doctoral.

Agradezco a mis padres, Teresita y Roberto, a mi hermana menor, Eliana y a mis amigos más cercanos, por ser una compañía incondicional y un pilar durante estos años.

Agradezco a Eugenia, el amor de mi vida, por estar siempre a mi lado, dándome las mejores energías.

# Índice

Resumen.....	iv
Resumen de cada capítulo .....	v
Lista de símbolos y abreviaciones .....	vii
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	
1.1 Problema energético y baterías de litio .....	2
1.2 Electrocatálisis de ORR y OER en medio alcalino .....	7
1.3 Porphirinas: Estructura química y Aplicaciones en electrocatálisis .....	8
1.4 Métodos de inmovilización de moléculas sobre superficies.....	11
1.5 Deposición física en fase vapor y Electrografting de sales de diazonio aromáticas .....	13
1.6 Antecedentes del electrografting en el desarrollo de catalizadores duales de ORR y OER..	15
1.7 Objetivos de la tesis .....	16
Referencias Bibliográficas .....	18
<b>Capítulo 2: Materiales y Métodos</b>	
2.1 Introducción .....	28
2.2 Reactivos .....	28
2.3 Preparación de muestras .....	28
Síntesis sales de diazonio de porfirinas.....	28
Electrografting de sales de diazonio de porfirinas metálicas y vacías .....	29
Evaporación de monocapas de FeTPP en condiciones de UHV .....	30
Metalación de películas de porfirinas vacías .....	33
2.4 Técnicas de caracterización de síntesis orgánica .....	34
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	34
Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( <sup>1</sup> H-RMN).....	35
Espectrometría de Masas de Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI-TOF) .	37
2.5 Técnicas Electroquímicas .....	38
Voltamperometría Cíclica (CV) y Voltamperometría de barrido lineal (LSV) .....	38
Celdas electroquímicas y Electroodos de trabajo .....	40
Voltamperometría Hidrodinámica: Electrodo de Disco Rotante (RDE) .....	43
Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM) .....	45
2.6 Microscopías de Barrido por Sondas (SPM) .....	47
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	47
Microscopía de Efecto Túnel (STM) .....	52

2.7 Técnicas Espectroscópicas .....	55
Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) .....	55
Espectroscopía Infrarroja de Reflexión-Absorción Modulada por Polarización (PMIRRAS) ...	58
Referencias Bibliográficas .....	61

### **Capítulo 3: Síntesis de Sales de Diazonio de Porfirinas**

3.1 Introducción .....	67
3.2 Síntesis de FeT(p- N <sub>2</sub> )PP .....	67
3.3. Síntesis de FeTPP-N <sub>2</sub> .....	70
3.4. Síntesis de CoT(p-N <sub>2</sub> )PP .....	71
3.5. Síntesis de H <sub>2</sub> TPP-N <sub>2</sub> .....	72
3.5. Conclusiones del capítulo.....	74
Referencias Bibliográficas .....	74

### **Capítulo 4: Evaluación de la Performance Electrocatalítica Para la Reacción de Reducción de Oxígeno: Películas Multicapas y Pseudo-monocapas de FeTPP Preparadas por Electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>)PP**

4.1 Introducción .....	77
4.2 Electrografting de FeT(p-N <sub>2</sub> )PP en ausencia y en presencia de DPPH. ....	77
Caracterización por XPS .....	79
Caracterización por AFM: Evaluación del Espesor de la Películas formadas .....	84
CV de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> / [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> : Evaluación de las propiedades de bloqueo.....	87
4.3 Actividad Electrocatalítica de ORR en Medio Alcalino .....	88
Determinación de n.....	91
4.4 Conclusiones del capítulo.....	93
Referencias Bibliográficas .....	94

### **Capítulo 5: Películas de FeTPP unidas a Au: Influencia de la Orientación en la Actividad Electrocatalítica de la ORR**

5.1 Introducción .....	101
5.2 Orientación de las pseudo-monocapas de FeTPP obtenidas por electrografting controlado en presencia de DPPH .....	101
Determinación del cubrimiento superficial mediante experimentos de EQCM .....	102
Caracterización por PMIRRAS.....	103
Caracterización por XPS.....	105

5.3 Orientación de monocapas autoensambladas de FeTPP en UHV .....	107
Caracterización por STM: Determinación del cubrimiento superficial .....	107
Caracterización por XPS.....	109
5.4 Performance de ORR en medio alcalino: Pseudo-monocapa de FeTPP (EG) versus monocapa autoensamblada de FeTPP (UHV) .....	111
5.5 Conclusiones del capítulo.....	112
Referencias Bibliográficas .....	113

## **Capítulo 6: Catalizadores Duales de ORR y OER Basados en Mezclas de FeTPP y CoTPP**

6.1 Introducción .....	117
6.2 Preparación de pseudo-monocapas de porfirinas no metaladas .....	117
Caracterización por AFM: Determinación del espesor .....	118
Caracterización por XPS .....	119
6.3 Fabricación de Catalizadores duales: Etapa de postmetalación .....	120
6.4 Actividad electrocatalítica de ORR y OER en medio alcalino .....	123
6.5 Estabilidad de las películas de porfirinas no metálicas unidas a Au frente a las condiciones de postmetalación.....	125
6.6 Conclusiones.....	127
Referencias Bibliográficas .....	127

## **Capítulo 7: Conclusiones**

7.1 Resumen de conclusiones .....	131
Capítulo 3: Síntesis de Sales de Diazonio de Porfirinas Metálicas y Vacías .....	131
Capítulo 4: Electrocatálisis de ORR en Medio Alcalino: Multicapas versus Pseudo-monocapas de FeTPP Preparadas por Electrografting de FeT-(p-N <sub>2</sub> ) PP .....	131
Capítulo 5: Películas de FeTPP unidas a Au: Influencia de la Orientación en la Actividad Electrocatálisis de la ORR .....	132
Capítulo 6: Catalizadores Duales de ORR y OER Basados en Mezclas de FeTPP y CoTPP ....	133
7.2 Perspectivas .....	134

## Resumen

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) son dos reacciones de gran interés tecnológico, muy importantes para garantizar la eficiencia de dispositivos electroquímicos, involucradas en celdas de combustible, electrólisis del agua y en baterías de Litio-oxígeno. No obstante, las cinéticas de dichos procesos son demasiado lentas y por lo general se requiere el empleo de electrocatalizadores adecuados que mejoren la performance de ambas reacciones (catalizadores bifuncionales o duales). En este contexto, las porfirinas de Fe y Co han demostrado tener buenas propiedades para catalizar la ORR y OER, respectivamente, a menores sobrepotenciales, resultando excelentes candidatos a tener en cuenta.

En este trabajo de tesis se emplean porfirinas metálicas soportadas sobre sustratos conductores para evaluar su acción catalítica en medio alcalino. Partiendo de sales de diazonio de porfirinas (con y sin centro metálico), las mismas fueron unidas a sustratos de Au y C por electrografting y por evaporación en condiciones de ultra alto vacío. En todos los casos las películas obtenidas fueron debidamente caracterizadas por técnicas de superficie como AFM, XPS, EQCM, etc. Para finalmente evaluar la actividad catalítica de las mismas para ambas reacciones de interés (ORR y OER).

A lo largo de los capítulos experimentales se describen los procesos sintéticos de las sales de diazonio, el crecimiento de multicapas y monocapas controlado mediante la adición de un atrapador de radicales libres a la solución de electrografting, la formación de películas orientadas de manera diferente y la formación de películas de porfirinas mixtas que podrían actuar como catalizadores duales. En todos los casos se evalúa y compara la performance electrocatalítica para las reacciones de evolución y reducción de oxígeno. Se elaboraron conclusiones a partir de los resultados obtenidos permitiendo así visualizar las perspectivas y pasos a seguir con las investigaciones.

**Palabras clave:** Electrocatálisis, Porphirinas, ORR, OER, Síntesis Orgánica de Sales de Diazonio, Electrografting de Sales de diazonio

## **Resumen de cada capítulo**

### **Catalizadores bifuncionales basados en mezclas de porfirinas metálicas como componentes de cátodos de baterías de litio-oxígeno**

Gerardo Ocampo, Universidad Nacional de La Plata, Tesis, 2023

#### **Capítulo 1: Introducción**

Este capítulo revisa los antecedentes y el estado del arte del tema de esta investigación, así como también resume los objetivos de este trabajo.

#### **Capítulo 2: Materiales y Métodos**

Este capítulo contiene los métodos experimentales, materiales y equipos utilizados en el desarrollo de esta tesis.

#### **Capítulo 3: Síntesis de sales de diazonio de porfirinas metálicas y vacías**

En este capítulo se describen las diferentes estrategias de síntesis orgánica de las sales de diazonio de porfirinas obtenidas durante esta investigación doctoral.

#### **Capítulo 4: Electrocatálisis de ORR en medio alcalino: Multicapas versus Pseudo-monocapas de FeTPP unidas a Au por electrografting**

Este capítulo reporta los resultados de la modificación química de superficies de Au robax (y Carbono vítreo) con películas de FeTPP. La caracterización de las superficies revela que las películas pueden ser obtenidas con diferente espesor y cantidad de material si se controla el procedimiento de electrografting con el agregado de DPPH en exceso. Los resultados de electrocatálisis de ORR en medio alcalino revelan que las películas obtenidas exhiben propiedades para catalizar dicha reacción.

#### **Capítulo 5: Películas de FeTPP unidas a Au: Influencia de la orientación en la actividad electrocatalítica de la ORR**

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos de las monocapas de FeTPP unidas a Au fabricadas a partir de dos métodos distintos: Electrografting controlado en presencia de DPPH y evaporación molecular en UHV. Dichas metodologías permiten anclar dichas moléculas con diferente orientación preferencial, lo que incide en la performance de ORR en medio alcalino.

#### **Capítulo 6: Catalizadores duales de ORR y OER basados en mezclas de FeTPP y CoTPP**

En este capítulo se especifican los resultados de la fabricación de películas basadas en mezclas de porfirinas de Fe y Co, a partir del electrografting controlado en presencia de DPPH de la sal de diazonio  $H_2TPP$  y posterior inserción de dichos metales.



## **Capítulo 7: Conclusiones**

En este capítulo se concluyen y se responden los principales desafíos y objetivos que motivaron la investigación doctoral. Además, se discuten brevemente las perspectivas del trabajo.

## Lista de símbolos y abreviaciones

ORR Reacción de reducción de oxígeno.

OER Reacción de evolución de oxígeno

UHV Ultra alto vacío

N<sub>2</sub> Nitrógeno

O<sub>2</sub> Oxígeno

Ar Argón

C<sub>vítreo</sub> Carbono Vítreo

i Densidad de corriente

E Potencial

SHE Electrodo Estándar de Hidrógeno

### Moléculas

H<sub>2</sub>TPP-(N<sub>2</sub>) Tetrafluoroborato de 5-(4-diazofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina

FeT(p- N<sub>2</sub>)PP Tetrafluoroborato de tetra(4-diazo)fenilporfirina de hierro (III)

FeT(p- NH<sub>2</sub>)PP Cloruro de tetra(4-aminofenil)porfirina de hierro (III)

FeTPP-NH<sub>2</sub> Cloruro de 5-(4-aminofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina de hierro (III)

CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP Cloruro de tetra(4-aminofenil)porfirina de cobalto (II)

FeTPP Tetrafenilporfirina de hierro (III)

CoTPP Tetrafenilporfirina de cobalto (II)

DPPH 2,2-difenil-1-picrilhidracilo

NOBF<sub>4</sub> Tetrafluoroborato de nitrosilo

HBF<sub>4</sub> Ácido tetrafluorobórico

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH Ácido acético

[Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> Tetrafluoroborato de tetraetilamonio

THF Tetrahidrofurano

ACN Acetonitrilo

DMF Dimetilformamida

CH<sub>3</sub>OH Metanol

CHCl<sub>3</sub> Cloroformo

K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Ferrocianuro de potasio

K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Ferricianuro de sodio

NaOH Hidróxido de sodio

KCl Cloruro de potasio

FeCl<sub>3</sub> Cloruro de hierro (III)

CoCl<sub>2</sub> Cloruro de cobalto (II)

### **Técnicas**

SPM Microscopías de Barrido por Sondas

AFM Microscopía de Fuerza Atómica

STM Microscopía de Efecto Túnel

XPS Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X

CV Voltamperometría cíclica

LSV Voltamperometría de barrido lineal

RDE Electrodo de Disco Rotante

EQCM Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo

PMIRRAS Espectroscopía Infrarroja de Reflexión-Absorción Modulada por Polarización

FTIR Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

ATR Reflectancia Total Atenuada

<sup>1</sup>H-RMN Resonancia Magnética Nuclear protónica

MALDI-TOF Espectrometría de Masas de Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz

MS Espectrometría de masas

# CAPÍTULO 1

Introducción

## 1.1 Problema energético, tecnologías de conversión de energías y reacciones de interés

Este trabajo de tesis doctoral se centra en la necesidad de reemplazar a los combustibles fósiles por nuevas formas de energías alternativas debido principalmente a la gran demanda energética global<sup>1-3</sup>.

La Agencia Internacional de Energía reportó que dicha demanda alcanzó un valor de 18 terawatts (TW) en 2013, el cual se estima que podría incrementarse hasta 24 o 26 TW para 2040 debido principalmente al crecimiento de la industrialización, y al aumento de la población global<sup>4</sup>. Sin embargo, el problema energético es más complicado de lo que podemos vislumbrar a futuro con este tipo de aproximaciones, ya que el conflicto no sólo está relacionado en cómo afecta la falta de energía a la humanidad, sino también con el daño que esto genera al medio ambiente. De modo que, en relación al incremento mencionado en la demanda global de energía, se proyecta que habrá mayores emisiones generadas de CO<sub>2</sub> y que las mismas llegarán a ser de 37 o 44 gigatoneladas por año para 2040<sup>4</sup>.

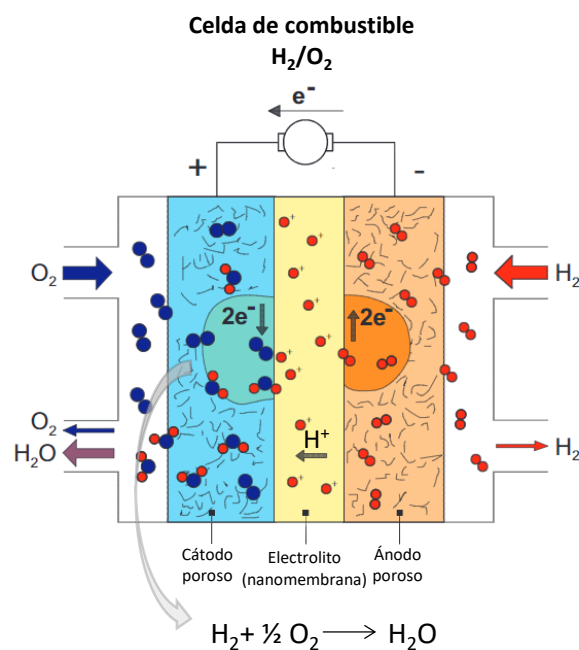
En relación a lo expuesto, se puede afirmar que resulta esencial para nuestra sociedad obtener y/o almacenar energías, de manera renovable y, que a la vez sean amigables con el medio ambiente.

Las energías renovables generan fundamentalmente electricidad<sup>5</sup>, de modo que cuantas más energías de este tipo tengamos, mayor será el abastecimiento energético. Sin embargo, existen algunas limitaciones a tener en cuenta, por ejemplo, en el caso de la energía eólica o la energía solar, estas solo estarán disponibles en la medida que haya viento o sol, por lo que para garantizar el aprovechamiento energético de dichos recursos es muy importante contar con optimas tecnologías para el almacenamiento de la energía<sup>6</sup>.

A raíz del problema energético las nanotecnologías se han ido perfeccionando y adaptando a través del desarrollo de distintos nanomateriales avanzados (y de sus propiedades), hasta tal grado que hoy en día dichas tecnologías emergentes han llegado a formar parte de la mayoría de los dispositivos modernos de conversión energética. Siendo activa su participación en sistemas tales como celdas de combustibles, electrolizadores, baterías de litio, celdas solares, entre otros.

En las celdas de combustibles, la electricidad se genera como resultado de la quema de un combustible tipo renovable, como ser el hidrógeno, el etanol o el metanol<sup>7</sup>. Dependiendo del combustible empleado (y de la infraestructura de la celda), estos dispositivos pueden proveer

energía en distintas escalas, ya sea para recargar un smartphone, abastecer un edificio, o incluso para una nave espacial. La oxidación del combustible se produce en el ánodo, mientras que, en el cátodo, ocurre la reacción de reducción de oxígeno (ORR), en donde la molécula de oxígeno recibe los electrones provenientes del ánodo, al mismo tiempo que reacciona con dos protones para formar específicamente la molécula de agua (Figura 1.1). En todas las celdas de combustible, el ánodo y el cátodo son porosos y se encuentran conectados por medio de un circuito eléctrico externo. Además, ambos electrodos van separados por un electrolito<sup>8</sup>, el cual suele ser una nanomembrana permeable solo a los iones  $H^+$  originados en el ánodo, que permite la difusión de dichos iones hacia el cátodo, bloqueando el paso del combustible a través de la misma.



**Figura 1.1. Esquema de una celda de combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y de las reacciones que ocurren a nivel de la membrana de intercambio de protones (PEM). En la parte inferior del esquema se indica la reacción total de formación de H<sub>2</sub>O. Adaptado de referencia<sup>8</sup>**

En el presente se están realizando esfuerzos para mejorar las tecnologías de las celdas de combustibles, tanto a nivel de los electrodos<sup>9,10</sup>, mejoras de catalizadores<sup>11,12</sup>, como de las propiedades de la membrana<sup>13</sup> que los separa. Por ejemplo, para el cátodo, es de gran interés el desarrollo de electrocatalizadores para la ORR, mientras que, para el ánodo, se buscan catalizadores que mejoren la velocidad de la reacción de oxidación de hidrógeno.

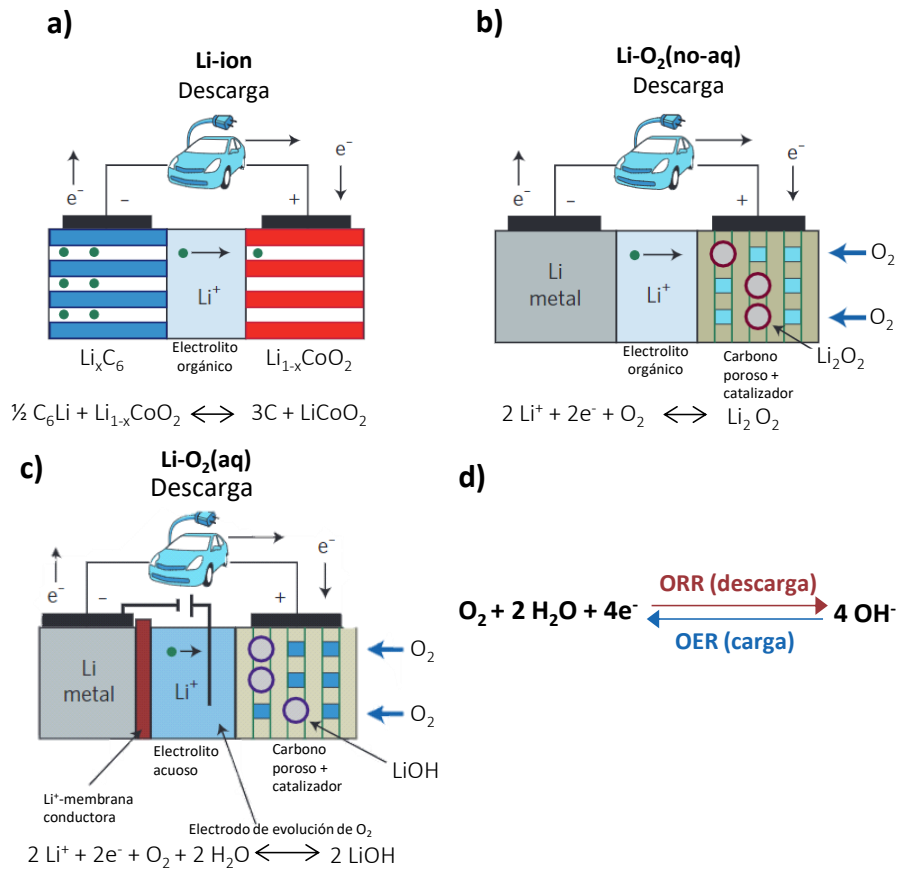
Por otro lado, se encuentran los dispositivos electrolizadores (dispositivos de *water splitting*), en los cuales por medio de la electrólisis del agua se produce principalmente hidrógeno y oxígeno (como subproducto) de manera eficiente y renovable<sup>14</sup>. Si bien hay diferentes maneras de producir hidrógeno (no renovables y renovables), esta es una de las opciones más amigables

con el medio ambiente debido a que no produce emisión de CO<sub>2</sub>. No obstante, el consumo energético requerido para llevar a cabo el proceso es aún bastante elevado como para hacerlo económicamente competitivo. Es por esta razón que actualmente, se está tratando de disminuir dicho consumo, empleando fuentes externas de energías 100 % renovables (energías verdes) en reemplazo de la electricidad<sup>15,16</sup>.

Como se mencionó anteriormente, en muchas tecnologías que se encuentran en desarrollo, se requieren electrocatalizadores de bajo costo para las reacciones de interés que ocurren en el ánodo y en el cátodo: la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el primero y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el segundo.

En cuanto a las baterías de litio, los avances de las mismas han resultado tan significativos, que ya están incorporadas a la mayoría de los dispositivos electrónicos que utilizamos diariamente (Laptops, Smartphones, Tablets, etc.). Actualmente existen diferentes tipos de baterías de litio, como ser las de ion-litio, las baterías de litio-azufre, y las de litio-oxígeno (o litio-aire)<sup>17</sup>. Entre estas, las más ampliamente usadas hasta ahora en dichos productos, son las de ion-litio, las cuales se distinguen de las otras baterías de su tipo por su largo ciclo de vida y alta energía eficaz<sup>18,19</sup>. No obstante, dicha tecnología aún resulta bastante limitada si tenemos en cuenta que la mayoría de los teléfonos celulares necesitan ser recargados diariamente o que los autos eléctricos que incluyen este tipo de baterías solo te permiten viajar por 160 Km o menos antes de necesitar una próxima recarga<sup>18</sup>.

En las baterías de ion-litio (ver figura 1.2.a), los iones de litio (Li<sup>+</sup>) se mueven entre los materiales que constituyen el cátodo y el ánodo, por medio de una membrana (permeable únicamente a Li<sup>+</sup>) que separa ambos compartimientos. Típicamente, el cátodo está formado por un óxido de cobalto (CoO<sub>2</sub>), mientras que en el caso del ánodo se emplea un material carbonoso, formado por varias capas de grafito que almacenan átomos de litio, como LiC<sub>6</sub>. Durante la descarga de esta batería, dichos átomos se oxidan a Li<sup>+</sup>, liberando un electrón que viaja por el circuito eléctrico externo hacia el cátodo, el cual toma dicho electrón para reducir el Co<sup>4+</sup> (del CoO<sub>2</sub>) a Co<sup>3+</sup>. Mientras esto ocurre, el Li<sup>+</sup> generado, atraviesa dicha membrana en dirección al cátodo, completando el circuito. Como resultado de este proceso en el cátodo se obtiene LiCoO<sub>2</sub>.



**Figura 1.2. Representación esquemática de las reacciones químicas involucradas en las baterías de ion-litio (a), litio-oxígeno en electrolitos orgánicos (b) y de litio-oxígeno en electrolitos acuosos (c). Reacciones involucradas en el cátodo de las baterías de litio-oxígeno en electrolitos acuosos (d). La figura es una adaptación de la referencia<sup>17</sup>.**

Tanto en las baterías de litio-azufre (no mostrada aquí) como en las de litio-oxígeno, el ánodo está constituido puramente por litio metálico, presentando una mayor energía específica con respecto a la de las baterías de ion-litio descritas anteriormente<sup>17,20-23</sup>, y, por lo tanto, muy prometedoras para atacar el problema energético.

En el caso de la batería de litio-oxígeno se estima que esta energía puede llegar a ser de 800 Wh/Kg, lo que equivale a 4 veces la energía de las baterías de ion-litio comerciales<sup>17,20</sup>. Por supuesto que al llevar la teoría a la práctica siempre habrá una reducción inherente en la energía de almacenamiento estimada<sup>17</sup>, además de numerosos obstáculos que aún deben superarse para lograr que las aplicaciones se vuelvan realidad<sup>20,21,24</sup>

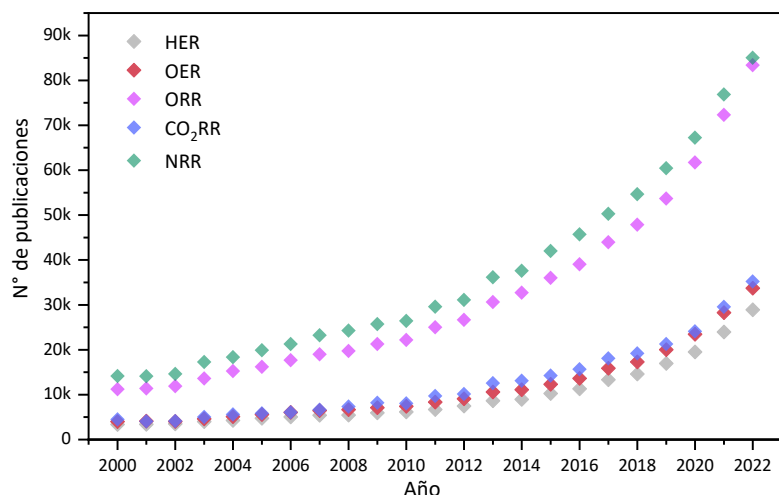
En la batería de litio-azufre, el cátodo es un electrodo de carbono poroso, en donde ocurre la reacción de reducción de azufre durante la descarga de la misma para formar varios polisulfuros que al combinarse con los átomos de litio forman Li<sub>2</sub>S como producto final<sup>17</sup>.



En la batería de litio-oxígeno, al igual que en la de litio-azufre, se emplea un cátodo de carbono poroso y un ánodo de litio metálico. Durante la descarga, el litio se oxida y libera iones  $\text{Li}^+$  a la solución electrolítica (ocurre lo contrario en la carga). Mientras que esto sucede, el diseño poroso del cátodo permite el acceso de  $\text{O}_2$  de la atmósfera, el cual una vez dentro se disuelve en dicha solución electrolítica, y posteriormente, se reduce en la superficie del cátodo. Dependiendo del tipo de solución electrolítica empleada, las baterías de litio-oxígeno se pueden clasificar en no-acuosas (Figura 1.2.b) y en acuosas (Figura 1.2.c). En las primeras la solución electrolítica es orgánica, mientras que en la segunda es acuosa.

En general los procesos descritos anteriormente aplican para ambos tipos de baterías de litio-oxígeno. No obstante, cada una de estas atiende a problemas particulares, por ejemplo, mientras que las baterías de litio-oxígeno acuosas requieren de una membrana especial (conductora y selectiva de  $\text{Li}^+$ ) que proteja el ánodo metálico de la solución acuosa, en la otra esto no es un problema, ya que los electrolitos empleados son compatibles con el Li metálico y exhiben buena estabilidad a los procesos de oxidación del electrodo<sup>17</sup>. Por otro lado, también hay desafíos comunes para ambas ya que en los dos tipos se requiere desarrollar, por un lado, una membrana que permita la difusión de  $\text{O}_2$  atmosférico, bloqueando el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , sin reducir la velocidad con la que el  $\text{O}_2$  difunde al interior de este sistema y, por el otro, un electrocatalizador barato de las dos reacciones (bifuncional o dual) que ocurren en la superficie del cátodo durante la descarga y la carga de la misma. La reacción involucrada en la descarga es la ORR, y la que ocurre en la carga es la OER (Figura 1.2.d), las cuales son de interés en la presente investigación.

En resumen, son numerosas las tecnologías de conversión energética que se están optimizando para buscar soluciones a la enorme demanda energética global. Los esfuerzos de la comunidad científica hacia el estudio de las principales reacciones de interés que ocurren en la superficie de los electrodos de dichos dispositivos (ORR, OER, HER, entre otras), se ve reflejada en el número de publicaciones, el cual ha estado en permanente crecimiento desde el año 2000 hasta el 2022 (Figura 1.3). Entre las reacciones más populares destacan la reacción de ORR y la reacción de reducción de nitrógeno (NRR), cuyas publicaciones han aumentado de manera exponencial en los últimos años. Por otro lado, para las reacciones de OER, HER, y la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) se observó un incremento más gradual hacia el 2022, con una tendencia similar en todos los casos.



**Figura 1.3. Aumento del número de publicaciones por año sobre HER, OER, ORR, CO<sub>2</sub>RR y NRR desde el 2000 hasta el 2022. Los datos se obtuvieron mediante la plataforma del sitio web de sciencedirect<sup>25</sup>.**

En la siguiente sección, se desarrollan en profundidad los aspectos físico químicos de la ORR y la OER en medio alcalino, siendo las principales reacciones de interés durante el desarrollo de la tesis doctoral.

## 1.2 Electrocatálisis de ORR y OER en medio alcalino

Tanto la ORR como la OER constituyen dos semirreacciones, una de reducción y otra de oxidación, muy importantes para garantizar la eficiencia de los dispositivos electroquímicos mencionados anteriormente. Sin embargo, estas reacciones están limitadas por su cinética lenta de reacción, que implica a su vez el empleo de elevados sobrepotenciales<sup>26-28</sup>.

Para mejorar la performance de ambas reacciones se necesitan de electrocatalizadores adecuados, que incrementen la cinética de reacción y disminuyan la energía de activación de cada una de estas reacciones.

Proveer un electrocatalizador eficiente requiere, entre otros factores, de un entendimiento profundo de los mecanismos involucrados en la ORR y OER. No obstante, las numerosas etapas de reacción que involucran en total la transferencia de 4 electrones, el intercambio de 4 protones y los diferentes pasos de ruptura y/o formación de enlaces involucradas en dichas reacciones ponen en evidencia la elevada complejidad de realizar dicha tarea<sup>29</sup>. Más aun, dado que estos mecanismos son altamente dependientes del tipo de material empleado como electrodo se dificulta aún más la posibilidad de sacar conclusiones generales de cada reacción.

En el caso de la ORR el mecanismo deseado es el de 4 e<sup>-</sup> (vía directa):



por medio del cual la molécula de  $O_2$  se reduce completamente a agua o iones hidróxido (en medio alcalino). Por otro lado, esta reacción también puede formar peróxido de hidrogeno ( $HO_2^-$  en medio alcalino) como intermediario de la reacción mediante el mecanismo de  $[2+2]e^-$  (vía de 2 pasos):



Finalmente, dependiendo del tipo de material del electrodo el producto final de la ORR puede ser peróxido de hidrógeno obtenido por medio de la reducción incompleta del  $O_2$  (reducción vía  $2e^-$ ) (ecuación 1.2). Sin embargo, son preferidos los mecanismos mencionados anteriormente (vía  $4e^-$  o  $[2+2]e^-$ ) ya que son más eficientes al reducir completamente el oxígeno en agua. Esto es muy importante para el caso de los electrocatalizadores bifuncionales de interés en la presente investigación, ya que, de no contar con un catalizador eficiente para la ORR, el peróxido de hidrógeno resultante podría envenenar la superficie catalítica en cuestión o intervenir en el proceso de OER de la siguiente manera (reacción de desproporción):



La OER se podría interpretar como la reacción opuesta a la ORR (Figura 1.1) al requerir de la transferencia de  $4 e^-$  para la producción de  $O_2$  a partir del agua, pero el mecanismo es distinto ya que esta requiere de múltiples etapas de reacción, por medio de las cuales sólo es posible realizar una transferencia electrónica por etapa <sup>30</sup>.

Por otro lado, los requerimientos que deben reunir los electrocatalizadores de cada una de estas reacciones son notablemente diferentes. En este sentido es normal encontrar materiales completamente distintos que catalicen eficientemente cada reacción. El platino es el catalizador más eficiente para la ORR<sup>31,32</sup>, mientras que los dióxidos de iridio ( $IrO_2$ ) y rutenio ( $RuO_2$ ) son los mejores para la OER<sup>33-36</sup>. No obstante, su elevado costo y la baja abundancia relativa de los metales del grupo del Pt que los componen (principalmente Ru, Ir y Pt) han sido la principal fuente de motivación para la búsqueda constante de electrocatalizadores alternativos más económicos<sup>1,37</sup>, basados en elementos ambientalmente más abundantes que transformen el  $O_2$  en agua (y viceversa) con el menor sobrepotencial.

### 1.3 Porfirinas: Estructura química y aplicaciones en electrocatálisis

Las porfirinas constituyen un grupo de compuestos macrocíclicos heterocíclicos, formados por cuatro subunidades pirrólicas interconectadas, a nivel de sus posiciones  $\alpha$ , por medio de enlaces

metino (=CH-)<sup>38</sup>. La estructura de dichas moléculas posee 26 electrones  $\pi$ , de los cuales 18 constituyen el sistema conjugado característico de las mismas, el cual les confiere la capacidad de absorber fuertemente en la región visible del espectro electromagnético.

Desde un punto de vista inorgánico, las porfirinas son ligandos macrocíclicos que cuando se coordinan a metales, como el Ni o Fe, estas pueden formar complejos  $MN_4$  de porfirinas metálicas (figura 1.4).

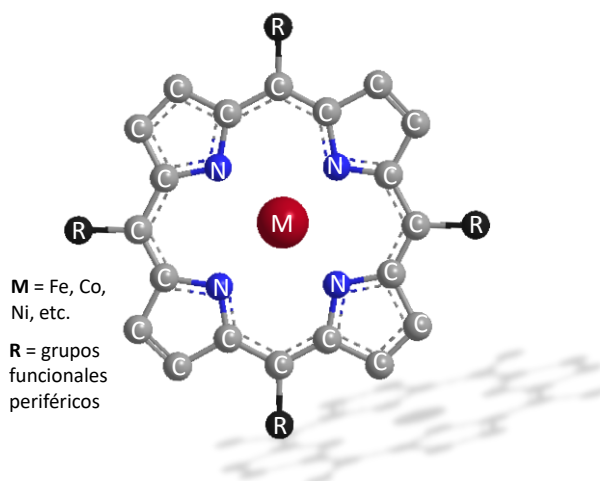


Figura 1.4. Estructura química de las porfirinas metálicas.

De hecho, esta es la forma en la que las encontramos en la naturaleza, siendo uno de los ejemplos más importantes, el grupo hemo, el cual es reconocido principalmente por formar parte de la hemoglobina<sup>39</sup> de la sangre (figura 1.5), aunque también lo podemos encontrar en una gran cantidad de hemoproteínas, tales como las enzimas tipo citocromos<sup>40</sup>, la mioglobina<sup>41</sup>, la catalasa<sup>42</sup> y la óxido nítrico sintetasa<sup>43</sup>.

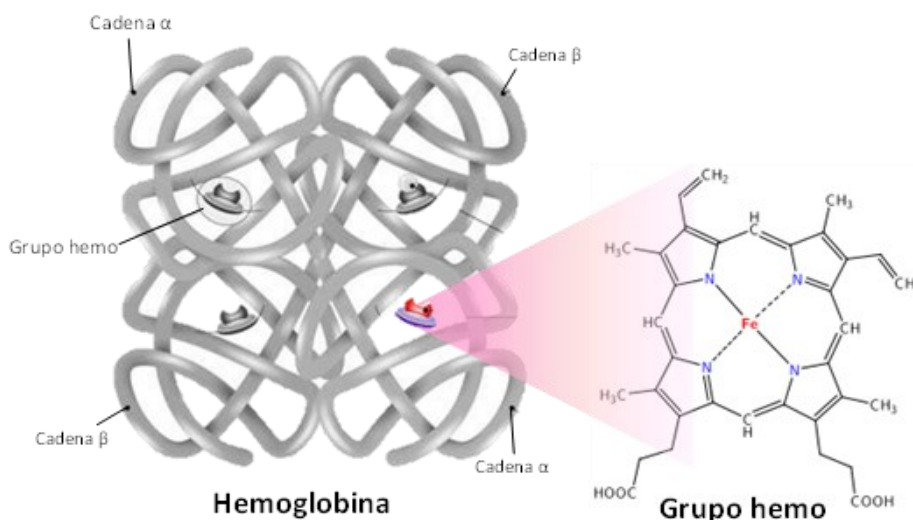


Figura 1.5. Estructura química de la Hemoglobina y del grupo hemo.

En estas estructuras, los sitios activos  $MN_4$  son muy importantes ya que están involucrados en procesos de gran interés biológico como ser el transporte de  $O_2$ , la fotosíntesis (en el caso de las plantas), la catálisis de las reacciones de transferencia de electrones<sup>44</sup>, entre otros.

La electroquímica, es una de las áreas en la que más se ha despertado el interés por el estudio de estas moléculas. En este contexto, tanto porfirinas metálicas como ftalocianinas metálicas (análogas a las porfirinas), han sido empleadas como sistemas modelos biomiméticos para imitar el comportamiento en la naturaleza de enzimas específicas y de esta manera estudiar diferentes procesos redox de gran interés biológico<sup>44</sup>. Por ejemplo, se han utilizado tetrafenilporfirinas de hierro para imitar el comportamiento redox de la enzima citocromo P450<sup>45</sup>.

En el área de la electrocatálisis de ORR y OER, las porfirinas metálicas conteniendo metales de transición (principalmente Fe y Co) de la primera fila han demostrado ser una excelente opción, para reemplazar al Pt o al  $IrO_2$ , al exhibir buenas propiedades catalíticas para estas reacciones y al estar formadas por elementos menos costosos y más abundantes en la tierra, como lo son el C, N, Fe, Co, entre otros. En estas macromoléculas el tipo de metal coordinado al ligando macrocíclico de la porfirina es quien define la actividad electrocatalítica<sup>44</sup> ya sea para la ORR o la OER. Así, cuando el centro metálico coordinado es Fe, las porfirinas exhiben una excelente performance para catalizar la ORR, mientras que cuando el metal es Co, estas exhiben mejor actividad catalítica para la OER. Si bien los mejores resultados del estudio de la electrocatálisis de estas reacciones han sido reportados para los sistemas de porfirinas de Fe<sup>44,46,47</sup> o de Co<sup>44,48,49</sup>, también se han reportado películas electrocatalíticas conteniendo porfirinas de Mn<sup>50,51</sup>.

Son varios los metales de transición que se pueden coordinar al anillo de porfirina, tales como, el Pt, Zn, Ru, Cu, Ni, Pd, además del Fe, Co y Mn mencionados previamente<sup>44</sup>. No obstante, no todos estos le confieren al complejo  $MN_4$  resultante buenas propiedades electrocatalíticas para alguna de estas reacciones (ORR o OER). En este sentido, es interesante de analizar la eficiencia electrocatalítica de dichos metales en la estructura final de la porfirina metálica, ya que por ejemplo el Pt al coordinarse, y formar el correspondiente complejo  $M-N_4$ , pierde el puesto del mejor electrocatalizador de ORR ante el Fe<sup>44</sup>, el cual genera la porfirina de Fe.

Por otra parte, la actividad catalítica de ORR de estas moléculas también puede ser modificada si se altera la estructura del ligando macrocíclico<sup>52</sup>. De este modo, para un dado metal, la performance de ORR variará según la naturaleza de los grupos funcionales periféricos al anillo (Figura 1.4), debido principalmente a los cambios de densidad electrónica que dichos grupos inducen en el ion metálico central. Por ejemplo, los complejos  $MN_4$  en los que el anillo tetrapirrólico de porfirina se encuentra sustituido en todas sus posiciones meso con grupos

piridilos difieren significativamente en su comportamiento electroquímico de aquellos complejos en los que el ligando macrocíclico es una tetrafenilporfirina (con grupo fenilos en dichas posiciones), lo que se ve reflejado en la actividad electrocatalítica para la ORR<sup>53</sup>.

Para la mayoría de las aplicaciones en electrocatalisis se requiere que las porfirinas se encuentren inmovilizadas sobre la superficie de un electrodo, cuyas propiedades electrocatalíticas (de ORR o OER en este caso) necesitan ser mejoradas. En este tipo de aplicaciones, idealmente se busca que las porfirinas se encuentren formando monocapas sobre la superficie del electrodo, ya que en general estas películas exhiben mejores propiedades que las de los recubrimientos de mayor espesor.

En general, la modificación de una superficie con nano recubrimientos (en inglés, nanocoatings), constituye una herramienta muy poderosa para el desarrollo de nuevos materiales avanzados<sup>54</sup>, no sólo desde el punto de vista de sus propiedades, sino también por el gran interés económico que este tipo de tecnologías ha desatado a nivel mundial. Hasta la fecha, el mercado global de nano recubrimientos ha estado en continuo crecimiento. En 2020 el mismo llegó a ser de 11,4 billones de USD, no obstante, se estima que para 2027 habrá un crecimiento en dicho mercado del 19,6%, y que podría llegar hasta los 39,9 billones de USD<sup>55</sup>.

### 1.4 Métodos de inmovilización de moléculas sobre superficies

Tal como se mencionó en la sección anterior, la modificación de la superficie con moléculas de interés constituye una herramienta muy valiosa a la hora de desarrollar materiales avanzados. La principal atracción en inmovilizar moléculas, es que por medio de esta estrategia se pueden llevar las propiedades deseadas de las biomoléculas, complejos macrocíclicos (porfirinas o ftalocianinas), entre otros compuestos orgánicos de interés, a dichas superficies para obtener películas con funcionalidades específicas.

Dado que existen numerosos métodos de inmovilización en este trabajo los agrupamos en dos conjuntos principales según la naturaleza del enlace formado con la superficie. Además, se discute brevemente cual es el tipo de enlace más indicado para las aplicaciones en electrocatalisis:

**I. Técnicas que forman interacciones de Van der Waals:** Las interacciones de Van der Waals, al igual que los enlaces de hidrógeno, constituyen un tipo de interacción no covalente<sup>56</sup>, de menor estabilidad a la que proveen los enlaces químicos covalentes (C-C, C-N, entre otros). Para que las moléculas de interés se adhieran a la superficie con este tipo de fuerzas se requiere que haya una interacción entre dichas moléculas y la superficie, por ejemplo, interacciones  $\pi - \pi$  o electrostáticas, lo cual es una ventaja en comparación a los métodos que

generan enlaces químicos, ya que si la estructura cumple con esos requisitos no se requiere realizar ninguna modificación química adicional en la estructura de la molécula de interés para realizar inmovilización de la misma a la superficie. Por ejemplo, si se desea inmovilizar una porfirina (o ftalocianina), se puede emplear un soporte carbonoso, como ser un nanotubo de carbono, para inmovilizar la misma por interacciones  $\pi - \pi$ <sup>57</sup>.

El autoensamblado capa por capa (layer-by-layer assembly en inglés)<sup>58</sup>, el método de Langmuir-Blodgett<sup>59,60</sup>, la deposición física de vapor (PVD, del inglés “Physical Vapor Deposition”), la deposición química de vapor (CVD, del inglés “Chemical Vapor Deposition”) son algunos ejemplos de métodos que permiten fabricar películas moleculares conteniendo enlaces de Van der Waals. Sin embargo, como se mencionó anteriormente estas técnicas tienen la desventaja de que generan películas unidas a la superficie con muy poca estabilidad, lo cual supone un gran obstáculo a la hora de llevar a cabo estudios de electrocatálisis, ya que luego de varios ciclos catalíticos se terminan desprendiendo del sustrato.

**II. Técnicas que forman enlaces covalentes:** A diferencia de los métodos anteriores que conducen a interacciones no-covalentes, las técnicas que conducen a la formación de enlaces covalentes entre la molécula de interés y el electrodo, los cuales (salvo excepciones) son mejores en términos de estabilidad y durabilidad para los estudios de electrocatálisis<sup>57</sup>. Más aún, este tipo de enlaces provee una mayor eficiencia en la transferencia de electrones entre el catalizador y el electrodo<sup>54</sup>. No obstante, para lograr modificar la superficie mediante este conjunto de técnicas a menudo se requiere llevar a cabo, previo a la funcionalización de las moléculas, procedimientos de química orgánica en las moléculas precursoras, con el propósito de obtener grupos funcionales específicos (-SH, -N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, -NH<sub>2</sub>, entre otros), lo que las vuelve en general más desafiante desde el punto de vista de la síntesis.

En este grupo de técnicas se encuentra por un lado el autoensamblado de alcanotioles sobre electrodos de Au, Ag y Cu<sup>61</sup>, el cual permite fabricar monocapas o submonocapas de tioles alifáticos unidos a la superficie a través del enlace S-Au, S-Au o S-Cu (dependiendo el metal) con un alto nivel de organización. Esta metodología constituye una opción rápida para preparar las películas de interés, ya que tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo sencillamente por inmersión del electrodo de Au a la solución conteniendo la molécula tiolada. Sin embargo, la química del enlace S-Au generado se caracteriza por ser reversible, por lo que no es la mejor opción para las aplicaciones en electrocatálisis, además, el enlace S-Au se desorbe en la región de potenciales a los que ocurre la ORR<sup>62</sup>. Otra de las técnicas dentro de este conjunto es el autoensamblado de silanos alifáticos, el cual puede ocurrir sobre superficies hidroxiladas (conteniendo grupos -OH) o que contengan de algún óxido en su capa

externa, por ejemplo, mica, dióxido de silicio o incluso algunos metales<sup>63</sup>, para generar en enlace Si-O. Esta técnica constituye un método práctico ya que, dependiendo de las condiciones empleadas, este permite fabricar películas autoensambladas con distintas alturas, multicapas o monocapas, según la necesidad<sup>54</sup>.

La última técnica en esta lista es el electrografting de las sales de diazonio aromáticas, la cual ha empezado a ganar atención en los últimos años. Esta metodología, a diferencia de las anteriores, no genera película autoensambladas, sin embargo, permite la formación de enlaces covalentes, de mayor estabilidad que las fuerzas de Van der Waals<sup>64</sup>. En esta técnica las películas obtenidas se adhieren de manera irreversible a la superficie, ya sea por medios de enlaces C-Au (si se realiza sobre electrodos de Au), o mediante enlaces C-C (si se lleva a cabo sobre electrodos carbonoso). Además, no requiere una superficie hidroxilada, como en el autoensamblado de silano alifáticos y no es exclusiva de metales, como el autoensamblado de tioles alifáticos.

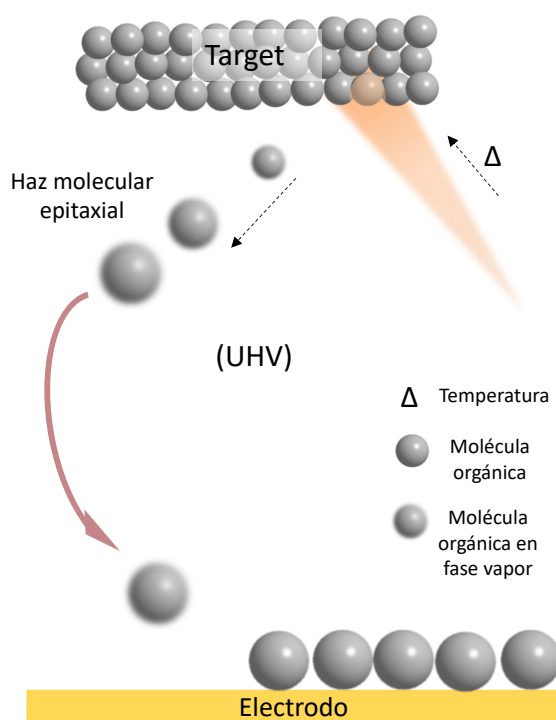
### **1.5 Deposición física en fase vapor y Electrografting de sales de diazonio aromáticas**

Particularmente, en este trabajo de tesis doctoral se prepararon películas de porfirinas metálicas mediante deposición física en fase vapor y electrografting de las sales de diazonio aromáticas, por lo que ambas se describen en mayor detalle a continuación.

#### **Deposición física en fase vapor (PVD)**

Esta técnica se realiza en condiciones de ultra alto vacío (UHV) a través de la exposición de la superficie a un haz molecular epitaxial (que contiene dichas moléculas) generado a elevadas temperaturas<sup>43</sup> o por el bombardeo con un gas ionizado ( $\text{Ar}^+$ ) de alta energía (ver Figura 1.6)<sup>65</sup>.





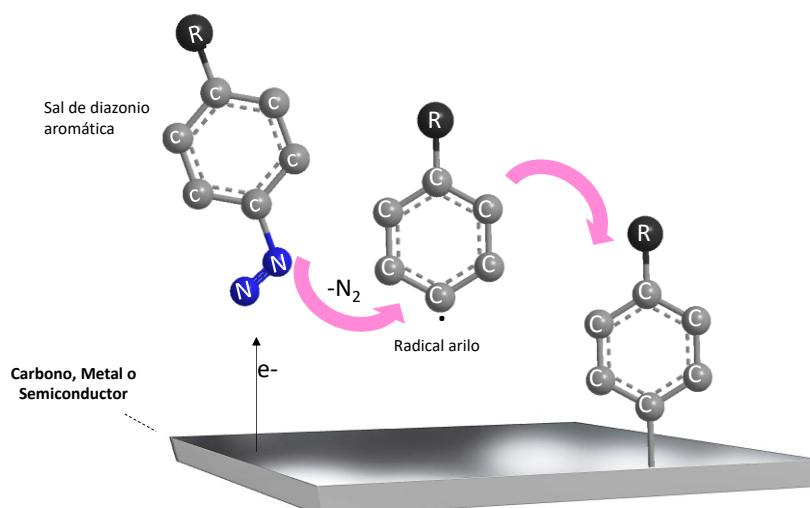
**Figura 1.6. Esquema del proceso de deposición física en fase vapor. Primero se evapora el material sólido, luego se transporta el haz molecular epitaxial en fase vapor hacia el electrodo de interés, y finalmente ocurre la deposición mediante condensación de las moléculas sobre la superficie del sustrato.**

Dado que la técnica PVD es capaz de convertir materiales sólidos en fase vapor sin ninguna reacción química de por medio, el método es muy útil para depositar muchos tipos de materiales sólidos en forma de películas delgadas o nanoestructuras<sup>66</sup>.

Este método ya se ha utilizado previamente para depositar moléculas de porfirinas metálicas (o ftalocianinas) directamente sobre electrodos de Au (111)<sup>67</sup> o Ag (111)<sup>68-70</sup>. A partir de esta metodología las porfirinas forman un autoensamblado molecular directamente sobre la superficie de interés. Este tipo de películas se caracteriza por presentar un alto nivel de organización sobre la superficie y buena actividad electrocatalítica hacia la ORR o OER (dependiendo del tipo de metal coordinado), aunque su estabilidad con el ciclado es limitada debido a que las fuerzas de unión al sustrato son enlaces de Van der Waals<sup>48,71</sup>.

### **Electrografting de sales de diazonio aromáticas**

El electrografting de sales de diazonio aromáticas es una técnica sencilla de aplicar en una gran variedad de sustratos desde electrodos de carbono<sup>72-74</sup> (carbono vítreo, HOPG, fibra de carbono, entre otros), metales<sup>75</sup> como Au<sup>54,76,77</sup> o Cu<sup>77</sup> (entre otros), o incluso semiconductores como el Si<sup>75</sup>. Este método consiste en la reducción electroquímica de la sal de diazonio aromática para generar radicales arílicos que posteriormente se unen covalentemente a la superficie<sup>78-81</sup> (Figura 1.6).



**Figura 1.7. Mecanismo propuesto para la modificación de superficies (Carbonosas, Metálicas o Semiconductoras) por electrografting de las sales de diazonio aromáticas.**

Dado que el método de electrografting ocurre vía radicales libres, la formación de multicapas ocurre de manera recurrente en las superficies modificadas de esta manera<sup>78</sup>. Es por esta razón que además se han reportado diferentes estrategias con el objetivo de controlar el espesor de las películas formadas<sup>82-85</sup>, y así obtener en lo posible altura de monocapas. Una de ellas consiste en la incorporación de un atrapador de radicales libres (DPPH) a la solución de electrografting, de modo de intervenir en el método radicalario, evitando la formación de multicapas.

En este trabajo se prepararon películas de porfirinas metálicas por deposición de un haz molecular epitaxial en UHV (PVD) y por electrografting de las sales de diazonio. Sin embargo, para el estudio de los catalizadores duales de ORR y OER, se emplea particularmente la segunda técnica. En la siguiente sección se analizan los antecedentes del electrografting de las sales de diazonio en la fabricación de películas de porfirinas con propiedades electrocatalíticas bifuncionales.

## **1.6 Antecedentes del electrografting en el desarrollo de catalizadores duales de ORR y OER**

Hasta la fecha, se han publicado diferentes trabajos que describen las propiedades electrocatalíticas de ORR y OER de películas de porfirinas<sup>86,87</sup>. Sin embargo, los sistemas que inmovilizan las porfirinas metálicas por electrografting de las sales de diazonio aún no han sido del todo explotados. Marianov y colaboradores<sup>50</sup> reportaron el efecto de la unión covalente de una porfirina de Mn en la actividad electrocatalítica de ORR y OER. Más recientemente, Olguín y colaboradores<sup>88</sup> reportaron la performance catalítica hacia la ORR de un sistema que contiene

ftalocianinas de Fe ancladas a distintas películas de p-amino benceno unidas a Au por electrografting de su correspondiente sal de diazonio. En general, todos estos trabajos analizan las propiedades electrocatalíticas de sistemas de porfirinas que contienen un solo metal coordinado al núcleo tetrapirrólico, reportando resultados por distintas microscopias (SEM o STM) y por técnicas electroquímicas. No obstante, es muy importante para avanzar en estos temas correlacionar esas propiedades electroquímicas con técnicas que permitan analizar la composición química de la superficie, como ser XPS combinada a LSV, de modo de poder asignar la performance electrocatalítica observada a las señales provenientes de los sitios activos. Otro tema a destacar es que a pesar de las ventajas que ofrece el electrografting como método de preparación de películas y de las excelentes propiedades electrocatalíticas de las FeTPP (para catalizar la ORR) y de las CoTPP (para catalizar la OER), no hay reportes en la literatura en cuanto a la utilización del electrografting de sales diazonio para desarrollar catalizadores duales bimetálicos basados en mezclas de porfirinas de Fe y Co.

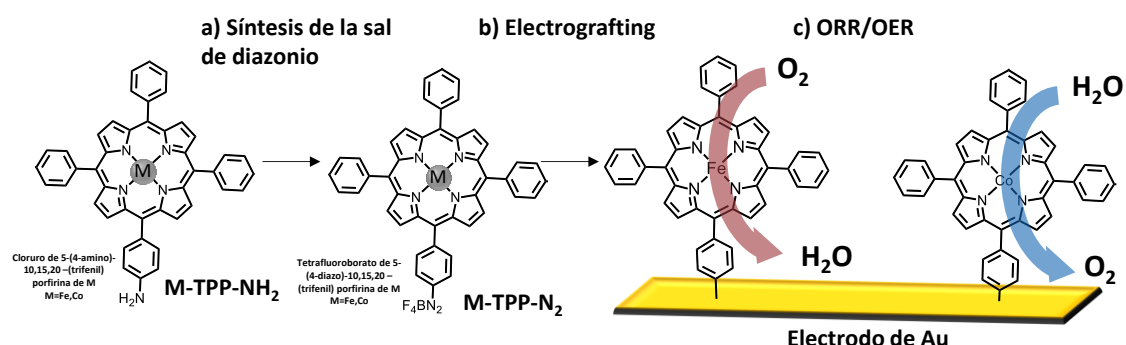
El principal interés a la hora de desarrollar catalizadores bimetálicos, radica en que la mezcla de metales puede proveer selectividad<sup>89</sup> y un incremento en la actividad catalítica hacia las reacciones químicas<sup>48,49,77,89,90</sup>. Además de que la dualidad (o bifuncionalidad) del sistema, obtenida de mezclar un catalizador para la ORR (FeTPP) y uno para la OER (CoTPP), permite satisfacer un requerimiento fundamental que demandan las baterías de litio-oxígeno, el cual consiste en que ambas reacciones sean catalizadas por el mismo electrodo. En este sentido, el empleo de porfirinas puede resultar una ventaja a la hora de desarrollar estos sistemas bimetálicos ya que tiene la capacidad de coordinar su anillo tetrapirrólico a una amplia diversidad de metales<sup>69,91,92</sup>, permitiendo fabricar catalizadores duales con estructuras relativamente simples (porfirinas Fe y Co en este caso) comparado al que se obtendría de combinar sistemas con estructuras más complejas y con distinta naturaleza.

### 1.7 Objetivos de la tesis

En este capítulo de introducción se revisaron los antecedentes vinculados a las temáticas de baterías de litio-oxígeno, los conceptos fundamentales de electrocátalisis de ORR y OER en medio alcalino, así como también, los métodos de síntesis (diazotación) y de unión de las sales de diazonio aromáticas a las superficies de los electrodos (Electrografting), y el estado del arte de las porfirinas metálicas (principalmente de Fe y Co) como precursores ideales para el desarrollo de los catalizadores duales bimetálicos de ORR y OER.

El objetivo general de esta tesis (Figura 1.7), involucró por un lado la síntesis de sales de diazonio de porfirinas de Fe y Co y el electrografting controlado de dichas sales sobre electrodos de oro

(y/o carbono) para crear monocapas reproducibles que contengan mezclas de porfirinas de Fe y Co que puedan ser utilizadas como potenciales catalizadores duales estables de la ORR y OER en medio alcalino.



**Figura 1.7.** Esquema representativo del objetivo general de la tesis: a) síntesis de sales de diazonio de porfirinas metálicas seguido de b) electrografting sobre superficies de Au (o C) y c) electrocatalisis de ORR y OER de la mezcla de porfirinas de Fe y Co unidas a la superficie del electrodo.

A partir del objetivo general, se plantearon las siguientes preguntas (objetivos particulares):

a) Síntesis de la sal de diazonio:

- ¿Se puede obtener sales de diazonio de porfirinas de todos los metales de interés (Fe y Co)?

b) Electrografting de sales de diazonio:

- ¿Es posible formar películas de porfirinas por electrografting?
- ¿Se puede controlar el espesor de las películas formadas?
- ¿Cuál es la orientación de las porfirinas en la superficie? ¿Qué efecto tiene en la catálisis de ORR?

c) Catalizadores duales de ORR/OER:

- ¿Es posible generar películas bimetálicas por electrografting?
- ¿Estas películas actúan como catalizadores duales de ORR y OER?

En el primer capítulo de resultados experimentales (capítulo 3) se exhiben las diferentes estrategias de síntesis de sales de diazonio de las porfirinas llevadas a cabo durante la tesis doctoral. En todos los casos el precipitado final de la reacción de diazotación se caracterizó principalmente por espectroscopía FT-IR y dependiendo de la naturaleza de la molécula en cuestión se complementaba el estudio con el RMN-H o espectrometría de masas MALDI-TOF.

En el segundo (capítulo 4) se indican los resultados de modificar químicamente las superficies de Au con multicapas de tetrafenilporfirina de hierro (FeTPP) y con películas de distintos

espesores generadas por medio del electrografting controlado (en presencia de un exceso determinado de DPPH) de una sal de diazonio de FeTPP conteniendo 4 grupos diazo. Dependiendo de la concentración de DPPH se obtenía un espesor controlado de las películas de FeTPP unidas químicamente a Au, llegando a obtener incluso espesores de pseudo-monocapa. Las diferentes películas fueron caracterizadas por microscopias de fuerzas atómica (AFM), voltamperometría cíclica de cupla redox ferro-ferri y por espectroscopia fotoelectrones de rayos X (XPS). La actividad electrocatalítica de ORR en medio alcalino se evalúa mediante LSV. Por último, se determina el número de electrones transferidos por moléculas de O<sub>2</sub> mediante de experimentos de RDE realizados con un electrodo rotante de carbono vítreo (C<sub>vítreo</sub>) modificado con una película de FeTPP por electrografting de la sal de diazonio descripta.

En el tercer capítulo experimental (capítulo 5) se analizó el efecto de la orientación de las moléculas de FeTPP unidas a Au en las propiedades electrocatalíticas de ORR. Para lo cual se analizaron dos sistemas que unían la FeTPP con una configuración completamente distinta. El primero se preparó por evaporación molecular en UHV y contenía las moléculas de FeTPP orientadas paralelamente a la superficie. El segundo inmovilizaba las moléculas de FeTPP de manera cuasi perpendicular a la superficie y se preparaba por electrografting en presencia de un exceso de DPPH. En el caso del sistema obtenido por electrografting se empleó la técnica PMIRRAS para analizar la orientación de las moléculas en la superficie, mientras que el recubrimiento se determinaba a partir de experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM). En el caso del sistema preparado en UHV se empleó la microscopia de efecto túnel para analizar tanto la orientación y el recubrimiento de las moléculas. Finalmente, ambos sistemas se caracterizaron por XPS, y su actividad electrocatalítica se evaluó mediante experimentos de LSV en medio alcalino.

Habiendo investigado las propiedades electrocatalíticas de ORR de los sistemas preparados a partir de FeTPP (capítulos 4 y 5) en el capítulo 6 se presentan todos los resultados experimentales de la preparación de catalizadores duales de ORR y OER basados en mezclas de porfirinas metálicas. Dado que no se contaba con sales de diazonio de porfirinas de Co, se procedió a preparar los electrocatalizadores duales siguiendo una metodología alternativa la cual consistía en primero modificar la superficie por electrografting de una sal de diazonio de una porfirina vacía (sin metal coordinado) y luego coordinar los metales de interés (Fe y Co) en una etapa de postmetalación. Esta consiste en la exposición del sustrato modificado a una solución del metal de interés en una mezcla de cloroformo/metanol sometida a condiciones de reflujo durante 3h. La actividad electrocatalítica de ORR y OER de todas las películas obtenidas se evaluó mediante LSV en medio alcalino. Además, se complementó el estudio con AFM y XPS.

Finalmente, se analizó la estabilidad del sistema a las condiciones de reflujos en la que se realizaba la postmetalación mediante VC de la cupla Ferro-Ferri.

La tesis doctoral finaliza con un último capítulo que consiste de una discusión general de los resultados obtenidos, a la vez que localiza los resultados dentro del estado del arte del tema.

Finalmente, se exhiben las conclusiones y perspectivas a futuro.

### Referencias Bibliográficas

- (1) Shang, X.; Tang, J.-H.; Dong, B.; Sun, Y. Recent Advances of Nonprecious and Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Sustain Energy Fuels* **2020**, *4* (7), 3211–3228. <https://doi.org/10.1039/D0SE00466A>.
- (2) Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights into Materials Design. *Science (1979)* **2017**, *355* (6321). <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>.
- (3) Montoya, J. H.; Seitz, L. C.; Chakthranont, P.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K. Materials for Solar Fuels and Chemicals. *Nat Mater* **2017**, *16* (1), 70–81. <https://doi.org/10.1038/nmat4778>.
- (4) She, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights into Materials Design. *Science*. American Association for the Advancement of Science January 13, 2017. <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>.
- (5) Jäger-Waldau, A.; Szabó, M.; Scarlat, N.; Monforti-Ferrario, F. Renewable Electricity in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (8), 3703–3716. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.015>.
- (6) Beaudin, M.; Zareipour, H.; Schellenberglobe, A.; Rosehart, W. Energy Storage for Mitigating the Variability of Renewable Electricity Sources: An Updated Review. *Energy for Sustainable Development* **2010**, *14* (4), 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.09.007>.
- (7) Sazali, N.; Wan Salleh, W. N.; Jamaludin, A. S.; Mhd Razali, M. N. New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. *Membranes (Basel)* **2020**, *10* (5), 99. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>.
- (8) Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *Fuel Cells ± Fundamentals and Applications*.
- (9) Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. *Catal Today* **2017**, *285*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.015>.
- (10) Zhang, S.; Shao, Y.; Yin, G.; Lin, Y. Recent Progress in Nanostructured Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *J Mater Chem A Mater* **2013**, *1* (15), 4631. <https://doi.org/10.1039/c3ta01161e>.
- (11) Eisa, T.; Abdelkareem, M. A.; Jadhav, D. A.; Mohamed, H. O.; Sayed, E. T.; Olabi, A. G.; Castaño, P.; Chae, K.-J. Critical Review on the Synthesis, Characterization, and

- Application of Highly Efficient Metal Chalcogenide Catalysts for Fuel Cells. *Prog Energy Combust Sci* **2023**, *94*, 101044. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101044>.
- (12) ben Liew, K.; Daud, W. R. W.; Ghasemi, M.; Leong, J. X.; Su Lim, S.; Ismail, M. Non-Pt Catalyst as Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells: A Review. *Int J Hydrogen Energy* **2014**, *39* (10), 4870–4883. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.062>.
- (13) Ansari, M. Y.; Ansari, K. B.; Inamuddin; Rizvi, S. J. A. Investigating the Performance of Functionalized and Pristine Graphene Oxide Impregnated Nexar™ Nanocomposite Membranes for PEM Fuel Cell. *Chemical Engineering Journal Advances* **2022**, *11*, 100346. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100346>.
- (14) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Materials Science for Energy Technologies*. KeAi Communications Co. December 1, 2019, pp 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (15) Li, X.; Zhao, L.; Yu, J.; Liu, X.; Zhang, X.; Liu, H.; Zhou, W. Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Letters*. Springer June 1, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>.
- (16) Yang, Y.; Zhang, H.; Lin, Z. H.; Liu, Y.; Chen, J.; Lin, Z.; Zhou, Y. S.; Wong, C. P.; Wang, Z. L. A Hybrid Energy Cell for Self-Powered Water Splitting. *Energy Environ Sci* **2013**, *6* (8), 2429–2434. <https://doi.org/10.1039/c3ee41485j>.
- (17) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. Li–O<sub>2</sub> and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nat Mater* **2012**, *11* (1), 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- (18) Evarts, E. C. To the Limits of Lithium. *Nature* **2015**, *526*, S93–S95. <https://doi.org/10/9jp>.
- (19) Larcher, D.; Tarascon, J. M. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. *Nature Chemistry*. Nature Publishing Group January 1, 2015, pp 19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>.
- (20) Christensen, J.; Albertus, P.; Sanchez-Carrera, R. S.; Lohmann, T.; Kozinsky, B.; Liedtke, R.; Ahmed, J.; Kojic, A. A Critical Review of Li/Air Batteries. *J Electrochem Soc* **2011**, *159* (2), R1–R30. <https://doi.org/10.1149/2.086202jes>.
- (21) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J Phys Chem Lett* **2010**, *1* (14), 2193–2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>.
- (22) Lee, J.-S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J. Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air. *Adv Energy Mater* **2011**, *1* (1), 34–50. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000010>.
- (23) Shao, Y.; Park, S.; Xiao, J.; Zhang, J. G.; Wang, Y.; Liu, J. Electrocatalysts for Nonaqueous Lithium–Air Batteries: Status, Challenges, and Perspective. *ACS Catalysis*. May 4, 2012, pp 844–857. <https://doi.org/10.1021/cs300036v>.
- (24) Padbury, R.; Zhang, X. Lithium–Oxygen Batteries—Limiting Factors That Affect Performance. *J Power Sources* **2011**, *196* (10), 4436–4444. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.032>.

- (25) Sitio web ScienceDirect (Acceso 14/11/2022). <https://www.sciencedirect.com/>.
- (26) Chen, W.; Huang, J.; Wei, J.; Zhou, D.; Cai, J.; He, Z.-D.; Chen, Y.-X. Origins of High Onset Overpotential of Oxygen Reduction Reaction at Pt-Based Electrocatalysts: A Mini Review. *Electrochem commun* **2018**, *96*, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.011>.
- (27) Ma, R.; Lin, G.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Zhang, T.; Shan, G.; Yang, M.; Wang, J. A Review of Oxygen Reduction Mechanisms for Metal-Free Carbon-Based Electrocatalysts. *NPJ Comput Mater* **2019**, *5* (1), 78. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3>.
- (28) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J Phys Chem B* **2004**, *108* (46), 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- (29) Carolina Fernández, C.; Beatriz Tudino, M. Metal-Organic and Oxide Nanostructures for Electrocatalyzing the Oxygen Half-Cell Reaction PAR. *Thesis* **2018**, 8449.
- (30) Liang, Q.; Brocks, G.; Bieberle-Hütter, A. Oxygen Evolution Reaction (OER) Mechanism under Alkaline and Acidic Conditions. *Journal of Physics: Energy* **2021**, *3* (2), 026001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abdc85>.
- (31) Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(Hkl) Disk Studies. *J Phys Chem* **1995**, *99* (11), 3411–3415. <https://doi.org/10.1021/j100011a001>.
- (32) Chen, A.; Holt-Hindle, P. Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem Rev* **2010**, *110* (6), 3767–3804. <https://doi.org/10.1021/cr9003902>.
- (33) Reier, T.; Oezaslan, M.; Strasser, P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catal* **2012**, *2* (8), 1765–1772. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>.
- (34) Lee, Y.; Suntivich, J.; May, K. J.; Perry, E. E.; Shao-Horn, Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J Phys Chem Lett* **2012**, *3* (3), 399–404. <https://doi.org/10.1021/jz2016507>.
- (35) Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; Grote, J.-P.; Savan, A.; Shrestha, B. R.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J. Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes in Acidic and Alkaline Electrolytes: A Comparative Study on Activity and Stability. *Catal Today* **2016**, *262*, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>.
- (36) Frydendal, R.; Paoli, E. A.; Knudsen, B. P.; Wickman, B.; Malacrida, P.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. Benchmarking the Stability of Oxygen Evolution Reaction Catalysts: The Importance of Monitoring Mass Losses. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (12), 2075–2081. <https://doi.org/10.1002/celec.201402262>.
- (37) Wang, H.; Lee, H. W.; Deng, Y.; Lu, Z.; Hsu, P. C.; Liu, Y.; Lin, D.; Cui, Y. Bifunctional Non-Noble Metal Oxide Nanoparticle Electrocatalysts through Lithium-Induced Conversion for Overall Water Splitting. *Nat Commun* **2015**, *6*. <https://doi.org/10.1038/ncomms8261>.



- (38) Stout, Scott. A.; Wang, Z. *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*; Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00228-3>.
- (39) Krieger, G. R.; Philips, S. D. Blood. In *Encyclopedia of Toxicology*; Elsevier, 2005; pp 323–329. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00141-1>.
- (40) Smith, K. M. Porphyrins. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier, 2003; pp 493–506. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01050-1>.
- (41) Wilson, M. T.; Reeder, B. J. MYOGLOBIN. In *Encyclopedia of Respiratory Medicine*; Elsevier, 2006; pp 73–76. <https://doi.org/10.1016/B0-12-370879-6/00250-7>.
- (42) Collins, D. P.; Dawson, J. H. Recent History of Heme-Containing Proteins: Advances in Structure, Functions, and Reaction Intermediate Determination. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013; pp 65–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00306-5>.
- (43) Groves, J. Nitric Oxide Synthase: Models and Mechanisms. *Curr Opin Chem Biol* **2000**, *4* (6), 687–695. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(00\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(00)00146-0).
- (44) Zagal, J. H.; Beidoudui, F. *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*; Zagal, J. H., Bedioui, F., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31332-0>.
- (45) Higuchi, T.; Hirobe, M. Four Recent Studies in Cytochrome P450 Modelings: A Stable Iron Porphyrin Coordinated by a Thiolate Ligand; a Robust Ruthenium Porphyrin-Pyridine N-Oxide Derivatives System; Polypeptide-Bound Iron Porphyrin; Application to Drug Metabolism Studies. *J Mol Catal A Chem* **1996**, *113* (1–2), 403–422. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00216-6).
- (46) Chen, Z.; Higgins, D.; Yu, A.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review on Non-Precious Metal Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *Energy Environ Sci* **2011**, *4* (9), 3167. <https://doi.org/10.1039/c0ee00558d>.
- (47) Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry* **2012**, *2012*, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2012/491604>.
- (48) Wurster, B.; Grumelli, D.; Hötger, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Driving the Oxygen Evolution Reaction by Nonlinear Cooperativity in Bimetallic Coordination Catalysts. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (11), 3623–3626. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10484>.
- (49) de Wael, K.; Adriaens, A. Comparison between the Electrocatalytic Properties of Different Metal Ion Phthalocyanines and Porphyrins towards the Oxidation of Hydroxide. *Talanta* **2008**, *74* (5), 1562–1567. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.034>.
- (50) Marianov, A. N.; Jiang, Y. Effect of Manganese Porphyrin Covalent Immobilization on Electrocatalytic Water Oxidation and Oxygen Reduction Reactions. *ACS Sustain Chem Eng* **2019**, *7* (4), 3838–3848. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04735>.
- (51) Bazanov, M. I.; Berezina, N. M.; Karimov, D. R.; Berezin, D. B. Electrochemical and Electrocatalytic Properties of Meso-Triphenylcorrole and Its Complexes with Mn(III),

- Co(III), Cu(III), and Zn(II)1. *Russian Journal of Electrochemistry* **2012**, *48* (9), 905–910. <https://doi.org/10.1134/S1023193512040039>.
- (52) Masa, J.; Ozoemena, K.; Schuhmann, W.; Zagal, J. H. Oxygen Reduction Reaction Using N4-Metallomacrocyclic Catalysts: Fundamentals on Rational Catalyst Design. *J Porphyr Phthalocyanines* **2012**, *16* (7–8), 761–784. <https://doi.org/10.1142/S1088424612300091>.
- (53) Berezina, N. M.; Bazanov, M. I.; Maksimova, A. A.; Semeikin, A. S. Electrochemical Behavior of Meso-Substituted Iron Porphyrins in Alkaline Aqueous Media. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *91* (12), 2377–2382. <https://doi.org/10.1134/S0036024417120032>.
- (54) Gross, A. J. Modification and Patterning of Planar Graphitic Surfaces with Molecular Films (2012). **2012**.
- (55) *The Global Nanocoatings Market Size Was USD 7,825.3 Million in 2020 and Is Projected to Reach USD 39,869.2 Million by 2028*; Market Research Report, 2020. <https://www.fortunebusinessinsights.com/nanocoatings-market-105023> (accessed 2022-10-25).
- (56) Tantardini, C.; Michalchuk, A. A. L.; Samtsevich, A.; Rota, C.; Kvashnin, A. G. The Volumetric Source Function: Looking Inside van Der Waals Interactions. *Sci Rep* **2020**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64261-4>.
- (57) Rotundo, L.; Barbero, A.; Nervi, C.; Gobetto, R. CO<sub>2</sub> Electroreduction on Carbon-Based Electrodes Functionalized with Molecular Organometallic Complexes—A Mini Review. *Catalysts* **2022**, *12* (11), 1448. <https://doi.org/10.3390/catal12111448>.
- (58) Rawtani, D.; Agrawal, Y. K. Emerging Strategies and Applications of Layer-by-Layer Self-Assembly. *Nanobiomedicine (Rij)* **2014**, *1*, 8. <https://doi.org/10.5772/60009>.
- (59) Jurak, M.; Szafran, K.; Cea, P.; Martín, S. Analysis of Molecular Interactions between Components in Phospholipid-Immunosuppressant-Antioxidant Mixed Langmuir Films. *Langmuir* **2021**, *37* (18), 5601–5616. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00434>.
- (60) Oliveira, O. N.; Caseli, L.; Ariga, K. The Past and the Future of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films. *Chem Rev* **2022**, *122* (6), 6459–6513. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00754>.
- (61) Azzaroni, O.; Salvarezza, R. C. *Chemisorbed Self-Assembled Monolayers*.
- (62) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *819*, 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.046>.
- (63) Lessel, M.; Bäumchen, O.; Klos, M.; Hähl, H.; Fetzer, R.; Paulus, M.; Seemann, R.; Jacobs, K. Self-Assembled Silane Monolayers: An Efficient Step-by-Step Recipe for High-Quality, Low Energy Surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2015**, *47* (5), 557–564. <https://doi.org/10.1002/sia.5729>.
- (64) Chehim, M. Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science. In *Willey*; 2012.

- (65) Rafique, M. S.; Rafique, M.; Tahir, M. B.; Hajra, S.; Nawaz, T.; Shafiq, F. Synthesis Methods of Nanostructures. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*; Elsevier, 2020; pp 45–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00003-6>.
- (66) Winter, P. M.; Lanza, G. M.; Wickline, S. A.; Madou, M.; Wang, C.; Deotare, P. B.; Loncar, M.; Yap, Y. K.; Rose, J.; Auffan, M.; Proux, O.; Niviere, V.; Bottero, J.-Y.; Wang, Z. L.; Liu, Y.; Polcawich, R. G.; Pulskamp, J. S.; Proie, R. M.; Park, W.-T.; Kalinin, S. v.; Rodriguez, B. J.; Kholkin, A. L.; Liu, G. L.; Lagemaat, J.; Valdevit, L.; Hutchinson, J. W.; Oh, S.; Madou, M.; Tonisch, K.; de Rosa, E.; Fernandez-Moure, J.; Tasciotti, E.; Gebauer, D.; O'Neill, B. E.; Li, K. C. Physical Vapor Deposition. In *Encyclopedia of Nanotechnology*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012; pp 2069–2075. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4\\_362](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_362).
- (67) Alexa, P. E. *Molecular Engineering of Electrode Surfaces for Electrocatalysis*.
- (68) Schmid, M.; Kaftan, A.; Steinrück, H.-P.; Gottfried, J. M. The Electronic Structure of Cobalt(II) Phthalocyanine Adsorbed on Ag(111). *Surf Sci* **2012**, *606* (11–12), 945–949. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.02.012>.
- (69) Gottfried, J. M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines. *Surf Sci Rep* **2015**, *70* (3), 259–379. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>.
- (70) Buchner, F.; Flechtner, K.; Bai, Y.; Zillner, E.; Kellner, I.; Steinrück, H. P.; Marbach, H.; Gottfried, J. M. Coordination of Iron Atoms by Tetraphenylporphyrin Monolayers and Multilayers on Ag(111) and Formation of Iron-Tetraphenylporphyrin. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (39), 15458–15465. <https://doi.org/10.1021/jp8052955>.
- (71) Hötger, D.; Etzkorn, M.; Morchutt, C.; Wurster, B.; Dreiser, J.; Stepanow, S.; Grumelli, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Stability of Metallo-Porphyrin Networks under Oxygen Reduction and Evolution Conditions in Alkaline Media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (5), 2587–2594. <https://doi.org/10.1039/c8cp07463a>.
- (72) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes. *Langmuir* **2016**, *32* (2), 468–476. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03233>.
- (73) Lee, L. Modification of Glassy Carbon Electrodes with Diazonium Cation Terminated Films : “ Sticky Surfaces .” *Master thesis* **2011**, 1–105.
- (74) Randriamahazaka, H.; Ghilane, J. Electrografting and Controlled Surface Functionalization of Carbon Based Surfaces for Electroanalysis. *Electroanalysis* **2016**, *28* (1), 13–26. <https://doi.org/10.1002/elan.201500527>.
- (75) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem Soc Rev* **2005**, *34* (5), 429–439. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (76) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J. C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochem commun* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.

- (77) Bernard, M.-C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (18), 3450–3462. <https://doi.org/10.1021/cm034167d>.
- (78) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3995–4048. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (79) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J Am Chem Soc* **1992**, *114* (14), 5883–5884. <https://doi.org/10.1021/ja00040a074>.
- (80) Chaussé, A.; Chehimi, M. M.; Karsi, N.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (1), 392–400. <https://doi.org/10.1021/cm011212d>.
- (81) Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J Am Chem Soc* **2001**, *123* (19), 4541–4549. <https://doi.org/10.1021/ja003276f>.
- (82) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Aust J Chem* **2017**, *70* (9), 960–972. <https://doi.org/10.1071/CH17262>.
- (83) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (84) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (8), 4423–4429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12565>.
- (85) Lee, L.; Gunby, N. R.; Crittenden, D. L.; Downard, A. J. Multifunctional and Stable Monolayers on Carbon: A Simple and Reliable Method for Backfilling Sparse Layers Grafted from Protected Aryldiazonium Ions. *Langmuir* **2016**, *32* (11), 2626–2637. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04546>.
- (86) Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R. Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems. *Chem Rev* **2017**, *117* (4), 3717–3797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>.
- (87) Pegis, M. L.; Wise, C. F.; Martin, D. J.; Mayer, J. M. Oxygen Reduction by Homogeneous Molecular Catalysts and Electrocatalysts. *Chem Rev* **2018**, *118* (5), 2340–2391. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00542>.
- (88) Olgúin, C. F.; Agurto, N.; Silva, C. P.; Candia, C. P.; Santander-Nelli, M.; Oyarzo, J.; Gómez, A.; Silva, J. F.; Pavez, J. Tuning the Covering on Gold Surfaces by Grafting

- Amino-Aryl Films Functionalized with Fe(II) Phthalocyanine: Performance on the Electrocatalysis of Oxygen Reduction. *Molecules* **2021**, *26* (6). <https://doi.org/10.3390/molecules26061631>.
- (89) Park, J.; Hong, S. Cooperative Bimetallic Catalysis in Asymmetric Transformations. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (21), 6931. <https://doi.org/10.1039/c2cs35129c>.
- (90) Bosnich, B. Cooperative Bimetallic Redox Reactivity. *Inorg Chem* **1999**, *38* (11), 2554–2562. <https://doi.org/10.1021/ic990164k>.
- (91) Auwärter, W.; Écija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. v. Porphyrins at Interfaces. *Nat Chem* **2015**, *7* (2), 105–120. <https://doi.org/10.1038/nchem.2159>.
- (92) Nishimura, N.; Ooi, M.; Shimazu, K.; Fujii, H.; Uosaki, K. Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00287-9).

# CAPÍTULO 2

Materiales y Métodos

### 2.1 Introducción

En este capítulo se exhibe la lista de reactivos utilizados durante el desarrollo de la presente de tesis doctoral. Se describen brevemente los principales métodos de preparación de muestras, síntesis orgánica y modificación de superficies llevados a cabo. Finalmente, se detallan las técnicas de caracterización y los equipos empleados en la realización de los experimentos.

### 2.2 Reactivos

Los siguientes reactivos fueron empleados según se recibieron: cloruro de tetrafenilporfirina de hierro (III) [FeTPP] (Aldrich), el cloruro de 5-(4-aminofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina de hierro (III) [FeTPP-NH<sub>2</sub>], el cloruro de tetra(4-aminofenil)porfirina de hierro (III) [FeT(p-NH<sub>2</sub>)PP] (Frontier Scientific), el cloruro de tetra(4-aminofenil)porfirina de cobalto (II) [CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP], 5-(4-aminofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina [H<sub>2</sub>TTP-NH<sub>2</sub>], la sal de diazonio tetrafluoroborato de 5-(4-diazofenil)-10,15,20-(trifenil) porfirina [H<sub>2</sub>TTP-N<sub>2</sub>] de PorphyrChem, el nitrito de isoamilo [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO] de Fisher Scientific, el ácido tetrafluorobórico (48% en H<sub>2</sub>O) [HBF<sub>4</sub>] del Aldrich, el ácido acético [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH] de Fisher, el tetrafluoroborato de nitrosilo [NOBF<sub>4</sub>] de Aldrich, el tetrafluoroborato de tetraetilamonio [[Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>] de Aldrich y el 2,2-difenil-1-picrilhidracilo [DPPH] de Aldrich. La sal de diazonio tetrafluoroborato de tetra (4-diazo)fenil porfirina de hierro (III) [FeT(p-N<sub>2</sub>)PP] fue sintetizada a partir de su amino derivado FeT(p-NH<sub>2</sub>)PP siguiendo un protocolo documentado<sup>1</sup>. El acetonitrilo [ACN] de Sintorgan, el dietiléter de Aldrich y la dimetilformamida [DMF] de Biopack fueron secados con tamiz molecular de 0.3 nm de Merck. El metanol [CH<sub>3</sub>OH] absoluto de Cicarelli y el cloroformo [CHCl<sub>3</sub>] de Anedra se utilizaron como se recibieron. El tetrahidrofurano [THF] de Sintorgan fue secado cuidadosamente mediante un tratamiento que emplea sodio metálico y benzofenona<sup>2</sup>. Las sales ferrocianuro de potasio [K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] y ferricianuro de sodio [K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], el hidróxido de sodio [NaOH], el cloruro de potasio [KCl], el cloruro de hierro (III) [FeCl<sub>3</sub>] y cloruro de cobalto (II) [CoCl<sub>2</sub>] de Aldrich empleados fueron de grado analítico.

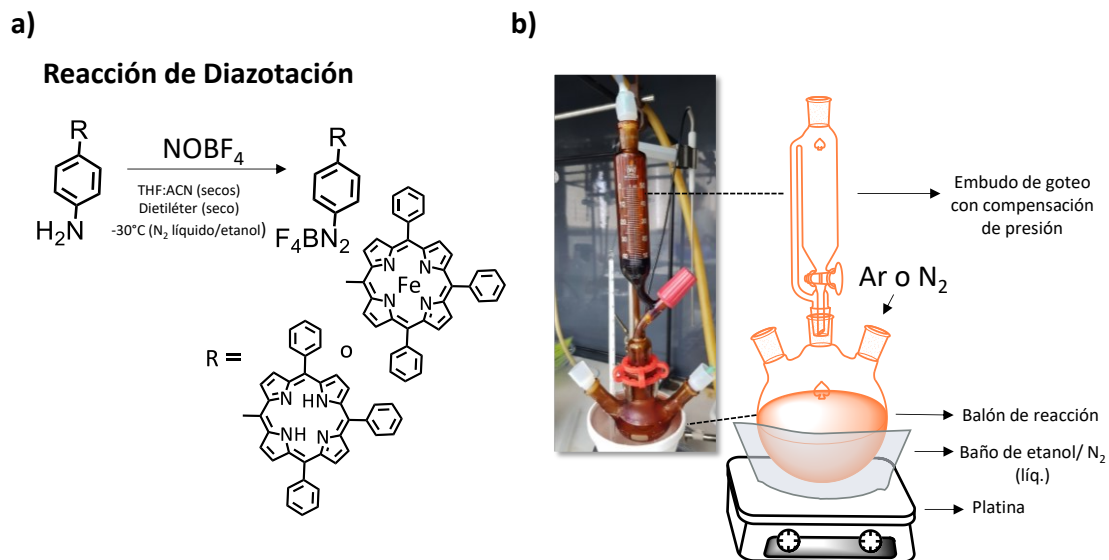
Todas las soluciones acuosas empleadas en este trabajo fueron preparadas con agua MiliQ (>18 MΩ.cm).

### 2.3 Preparación de muestras

#### Síntesis de sales de diazonio de porfirinas

Las síntesis de las sales de diazonio de porfirinas se realizaron a partir de la correspondiente amina aromática de porfirina (sin metal coordinado, H<sub>2</sub>TTP-NH<sub>2</sub> y con metal, FeT(p-NH<sub>2</sub>)PP o CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP) mediante la reacción de diazotación (Figura 2.1.a). Las mismas se realizaron bajo

corriente de Ar (o N<sub>2</sub>) y al abrigo de la luz, empleando material de vidrio color caramelo (Figura 2.1.b).



**Figura 2.1. a) Esquema de la reacción de diazotación. b) Arreglo experimental empleado para la reacción de diazotación.**

En todos los casos el procedimiento consistió en disolver la amina aromática de interés en un medio orgánico (de THF seco) o en un medio acuoso ácido (conteniendo HBF<sub>4</sub> 48% en H<sub>2</sub>O) para obtener una solución a la cual se le agregó gota a gota otra solución conteniendo el agente diazotante, ya sea NOBF<sub>4</sub> en ACN seco o (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO en CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, dependiendo del protocolo empleado. La mezcla de reacción se mantuvo a -30 °C (utilizando una mezcla de N<sub>2</sub> líquido y etanol medicinal) y bajo agitación magnética.

Para cada síntesis la precipitación se realizó en frío empleando dietiléter seco. Los productos sólidos obtenidos fueron filtrados al vacío y, posteriormente, lavados con abundante dietiléter.

Una vez finalizada la síntesis, cada compuesto obtenido se examinó por espectroscopía infrarroja para detectar la señal en la región de ~ 2250 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo diazo de la sal de diazonio<sup>3</sup> y con esto confirmar el éxito de la reacción de diazotación en cada procedimiento.

En el capítulo 3 se especifican en detalle todas las estrategias de síntesis empleadas.

### **Electrografting de sales de diazonio de porfirinas metálicas y vacías**

En este trabajo de tesis doctoral se prepararon distintos tipos de películas (multicapas, pseudo-monocapas, entre otras arquitecturas) de porfirinas, mediante electrografting de las sales de diazonio sobre Au (robax) o sobre superficies carbonosas (carbono vítreo).



De manera general, para cada electrografting se preparó una solución 0.5 mM de la sal de diazonio de interés (FeT (p- N<sub>2</sub>) PP o H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>) en 0.1 M de [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> disuelto en una mezcla 4:1 de ACN: DMF secos<sup>1</sup>. En cada preparación se realizaron experimentos de CV utilizando una celda de vidrio color caramelo equipada con un electrodo de referencia de Ag, AgCl, KCl (3 M), un contraelectrodo de Pt de gran área y superficies de Au robax (o Carbono Vítreo) como electrodos de trabajo. Los detalles de este arreglo experimental se indican más adelante en la sección 2.5. Luego del electrografting, las muestras fueron sonicadas en ACN durante 1 min y secadas en corriente de N<sub>2</sub>.

El protocolo descrito<sup>1</sup> permitió obtener multicapas de FeTPP y H<sub>2</sub>TPP, a partir del electrografting de las sales de diazonio FeT (p- N<sub>2</sub>) PP y H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>, respectivamente. Para la obtención de las películas de espesor más delgado (como ser monocapas) se utilizó una solución con la sal de diazonio de interés en presencia de un exceso determinado del atrapador de radicales libres DPPH<sup>4,5</sup>, aplicando el mismo procedimiento electroquímico para la modificación de la superficie. No obstante, para la limpieza de las muestras (luego de electrografting) se realizó un paso adicional, el cual consistía en sumergir el electrodo modificado durante una hora a una solución conteniendo NaOH 0.1 M, seguido de un lavado con abundante agua miliQ y secado en corriente de N<sub>2</sub>. Esta etapa tenía el propósito de remover el exceso de DPPH remanente en las películas obtenidas.

Se emplearon diferentes concentraciones en exceso de DPPH (1 mM, 3 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM y 50 mM) para fabricar películas con diferentes alturas, las cuales se examinaron mediante microscopía de fuerza atómica. Este estudio permitía determinar a qué concentración de DPPH se podía controlar el proceso de electrografting para obtener películas de porfirinas con alturas cercanas a la de una monocapa (a las cuales nos referimos en este trabajo como pseudo-monocapas). Los valores de altura obtenidos (espesores) se analizan en detalle en el capítulo 4, comparando la información con los resultados de otras técnicas de caracterización fisicoquímica. Por otro lado, en el capítulo 5 se retoma el análisis de las pseudo-monocapas y se provee evidencia espectroscópica que confirma la orientación de las moléculas de porfirinas en dichas películas.

Las condiciones electroquímicas de cada preparación se especifican con más detalle en los capítulos de resultados.

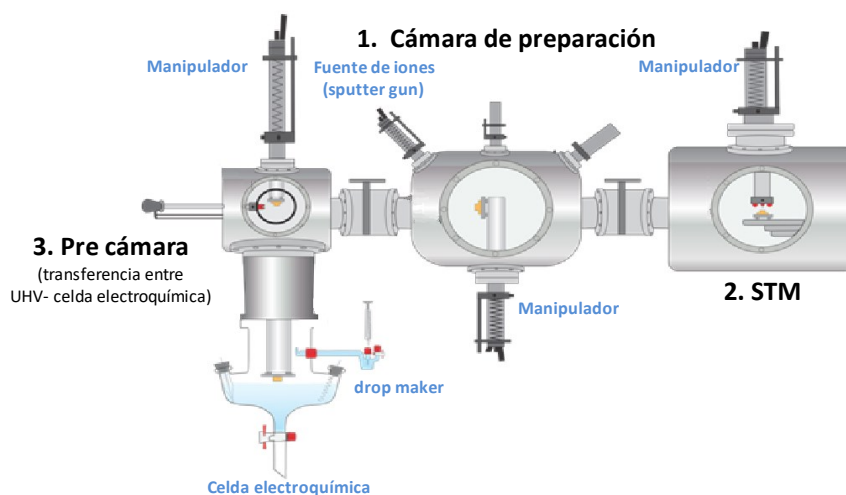
### **Evaporación de monocapas de FeTPP en condiciones de UHV**

La obtención de las monocapas autoensambladas de FeTPP sobre los electrodos de Au (111) se realizó en una cámara de UHV (Figura 2.2) por un proceso de deposición que consistía en la

exposición de la superficie a un haz molecular conteniendo la especie FeTPP ( $T_{\text{sublimación}} \approx 625 \text{ K}$ ). Esta preparación permitía obtener monocapas de FeTPP (fisisorbidas), con una orientación paralela a la superficie.

Para estos experimentos se emplearon monocristales de Au con cara preferencial en la dirección 111 (Au (111)). Estos monocristales tenían la forma de sombrero de base de 8 mm de diámetro y 5 mm de diámetro en la parte superior.

En la figura 2.2 se indica un esquema de la cámara de UHV utilizada para la realización de estos experimentos. La misma fue diseñada y construida en el laboratorio del Prof. Dr. Klaus Kern, de Stuttgart, Alemania<sup>6</sup>. Todos los experimentos realizados en esta cámara fueron llevados a cabo por la Dra. Doris Grumelli y el Dr. Patrick Alexa.



**Figura 2.2.** Esquema de las partes principales de la cámara de UHV empleada en esta tesis: 1: Cámara de preparación. 2: STM. 3: Precámara. Los manipuladores que se indican en el gráfico son pinzas que permiten mover y posicionar la muestra entre las diferentes cámaras.

Como se puede apreciar en el esquema la cámara consistía de 3 partes principales: Cámara de preparación, STM y Precámara.

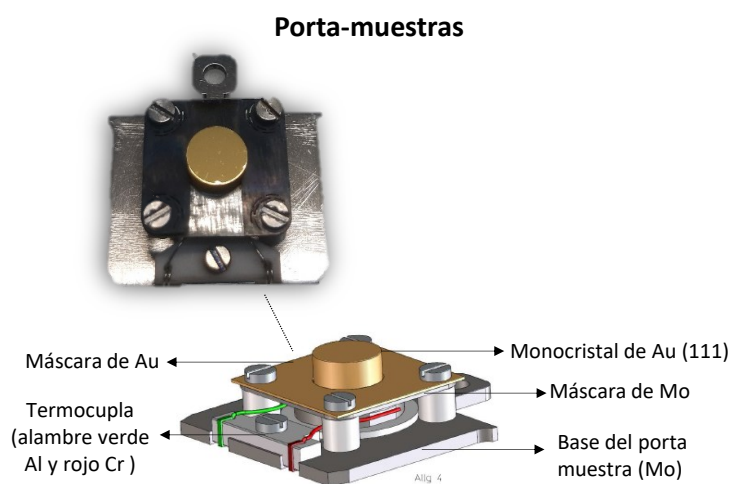
En el centro de la imagen se exhibe la cámara de preparación de muestras, la cual opera a presiones de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar y constituye el lugar donde se realiza la limpieza de los sustratos de Au (111) mediante bombardeo de iones de Ar ionizados (*sputtering*) seguido de calentamiento (*annealing*) y, además, la deposición de las moléculas orgánicas de interés por medio de un haz de vapor de moléculas (del inglés, OMBE). A la derecha de la cámara de preparación, se indica la cámara donde se realizan las mediciones de STM ( $P \sim 10^{-10}$  mbar), y a la izquierda se localiza la precámara, la cual constituye el sistema de transferencia entre la cámara de preparación y la celda electroquímica.

Antes de realizar la preparación de muestras o los ensayos de electroquímica, los sustratos de Au se transfieren a la cámara de medición de STM para examinar la limpieza de la superficie, el tamaño de las terrazas de Au (111) y la presencia de la reconstrucción de Au. Entonces, si las imágenes de las superficies exhiben la reconstrucción y buenas condiciones de limpieza del electrodo se procede a transferir la muestra a la cámara de preparación (para realizar la modificación con las moléculas de FeTPP), y luego, a la precámara para realizar un experimento de electroquímica.

En el caso de los experimentos de XPS, la muestra se transfirió hacia el correspondiente equipo de medida (ver detalles más adelante) mediante una valija de vacío ( $P \sim 10^{-8}$  mbar) de la empresa Ferrovac GmbH sin perder las condiciones de vacío.

Las condiciones de vacío de esta cámara se logran por combinación de bombas de membrana para el prevacío y bombas turbomoleculares e iónicas para alcanzar las presiones finales de trabajo ( $P \sim 10^{-10}$  mbar).

Para la preparación de las muestras en condiciones de UHV, se introdujo el monocristal de Au en un soporte o porta-muestras adecuado (Figura 2.3). Este tipo de porta-muestras se utilizó tanto para limpieza de la superficie, como para la funcionalización con las moléculas de la muestra, y posterior, caracterización en el equipo de STM, XPS o electroquímica. Sin embargo, la particularidad más importante del porta-muestras utilizado es que posee una termocupla, necesaria para determinar con bastante precisión la temperatura del sustrato, tanto en el *annealing* como para definir a la temperatura de deposición de las moléculas a la superficie.



**Figura 2.3. Esquema y partes del porta-muestras de las superficies monocristalinas de Au (111) empleado en los experimentos realizados en UHV.**

### Metalación de películas de porfirinas vacías

El electrografting de las sales de diazonio de porfirinas metálicas fue la principal metodología empleada en este trabajo para la modificación química de los sustratos de Au (o C). Sin embargo, como alternativa a este tipo de preparación también se estudió la metalación de las películas de H<sub>2</sub>TPP unidas previamente a la superficie por electrografting de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>.

Se investigaron diferentes estrategias de metalación de H<sub>2</sub>TPP, realizando experimentos con soluciones de FeCl<sub>3</sub> o CoCl<sub>2</sub> calentadas a reflujo, para examinar la inserción de un único metal (Fe o Co) a la película de H<sub>2</sub>TPP, o con mezclas de FeCl<sub>3</sub> y CoCl<sub>2</sub> en las mismas condiciones para examinar la inserción de ambos metales. En el capítulo 6, se describen en detalle todos los ensayos de metalación llevados a cabo y los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas.

Las muestras utilizadas para llevaron a cabo estos experimentos fueron las pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP unidas a Au (robax) por electrografting de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> en presencia de DPPH. Los ensayos se realizaron siguiendo el protocolo reportado por Nishimura y colaboradores<sup>7</sup> para la metalación de monocapas autoensambladas de H<sub>2</sub>TPP unidas a Au por medio el enlace S-Au con la superficie, el cual consistía en disolver 0.05 g de la sal del metal de interés (FeCl<sub>3</sub> o CoCl<sub>2</sub> en nuestro caso) en 50 mL de CHCl<sub>3</sub> y 5 mL de CH<sub>3</sub>OH, calentando a reflujo el electrodo de Au modificado con la película de H<sub>2</sub>TPP por 3h. En la figura 2.4 se exhibe el arreglo experimental empleado.

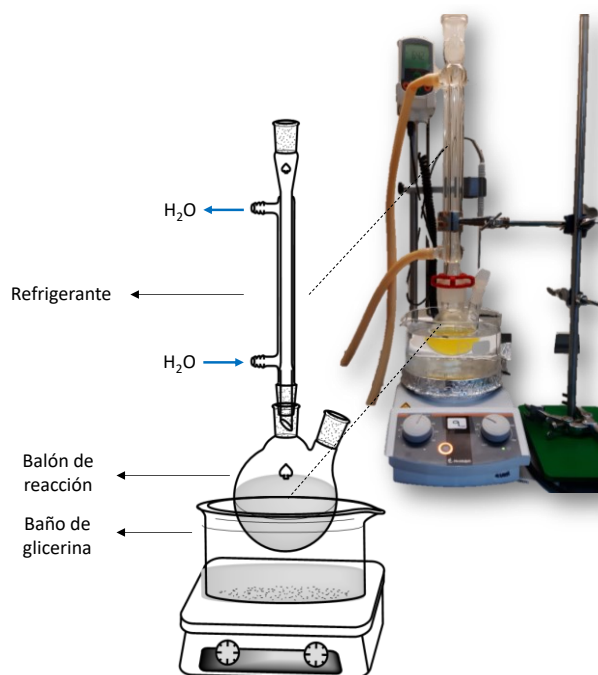


Figura 2.4. Arreglo experimental utilizado para realizar las reacciones de metalación en condiciones de reflujo de las películas de H<sub>2</sub>TPP unidas a Au por electrografting.

Previo a cada experimento, la mezcla conteniendo la sal del metal de interés ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  o mezcla de ambos) se introdujo al balón de reacción de dos bocas, el cual posteriormente se conectó a un refrigerante (con entrada y salida de agua corriente) y se calentó hasta alcanzar un reflujo constante ( $T_{\text{reflujo}} \approx 93 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para realizar el calentamiento se utilizó una platina metálica y un baño de glicerina ( $P.Eb \approx 290 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Las muestras se introdujeron cuidadosamente por una de las bocas del balón, dejando la cara conteniendo la pseudo-monocapa de  $\text{H}_2\text{TPP}$  en contacto directo con la solución. Al terminar cada experimento, los sustratos se enjuagaron con abundante  $\text{CH}_3\text{OH}$  y secados en corriente de  $\text{N}_2$ .

Para monitorear la inserción metálica de Fe y/o Co a la pseudo-monocapa de  $\text{H}_2\text{TPP}$  se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.

### 2.4 Técnicas de caracterización de síntesis orgánica

#### Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) constituye una herramienta valiosa para la caracterización de síntesis orgánica, ya que provee información acerca de la estructura molecular tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos<sup>8</sup>.

Si un grupo funcional de la molécula vibra y presenta un cambio neto en el momento dipolar distinto de cero, entonces la molécula se vuelve activa a la radiación IR. La absorción de este tipo de energía ocurre entre estados vibracionales cuantizados, de modo que cuando la absorción IR ocurre, un fotón es transferido a la molécula, la cual se excita hasta alcanzar un estado energético vibracional de mayor energía<sup>9</sup>. El número de onda, cuya unidad es el centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ), es característico de cada pico de absorción en los espectros de FTIR y está determinado por las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de la misma molécula. Es por esta razón que la posición en el espectro de cada pico de absorción IR, es considerada como una huella dactilar de vital importancia a la hora de identificar un grupo funcional específico.

Los modos de trabajo más comunes con esta técnica son FTIR de transmisión, FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y espectroscopía IR de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFT). En la mayoría de los casos el estudio se realizó por FTIR de transmisión, para lo cual se prepararon pastillas de KBr (transparente a la radiación IR) de las diferentes sales de diazonio (conteniendo grupo  $\text{C-N}_2$ ), cuyos espectros se presentan en el capítulo 3 de la presente tesis. Para cada ensayo la pastilla se introducía en el camino óptico de la radiación IR mientras que la señal de IR transmitida era registrada por un detector (Figura 2.5.a).

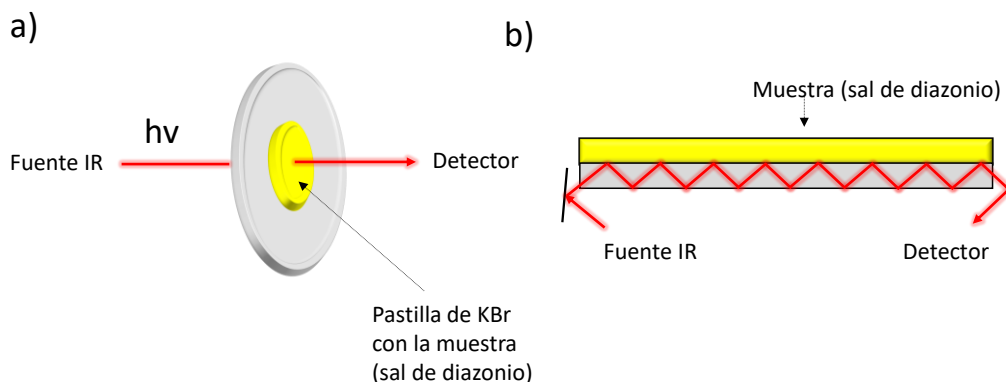


Figura 2.5. Esquemas simplificados de FTIR de transmisión (a) y ATR-FTIR (b). Adaptado de referencia <sup>9</sup>.

Los espectros de FTIR de transmisión se realizaron típicamente en un espectrómetro Thermo Nicolet 8700.

Algunos espectros fueron obtenidos con ATR-FTIR con un espectrofotómetro de Perkin Elmer UATR Two FT-IR equipado con un cristal de diamante. La diferencia con FTIR de transmisión, es que en este caso la radiación IR no es transmitida a través de la muestra, y, por lo tanto, no se requiere de una matriz como KBr para realizar el experimento. En su lugar, este equipo cuenta con un cristal ATR que interactúa con la radiación IR<sup>9</sup>.

La Espectroscopía FTIR fue la principal técnica utilizada para caracterizar las sales de diazonio de porfirinas obtenidas durante el desarrollo de esta investigación doctoral.

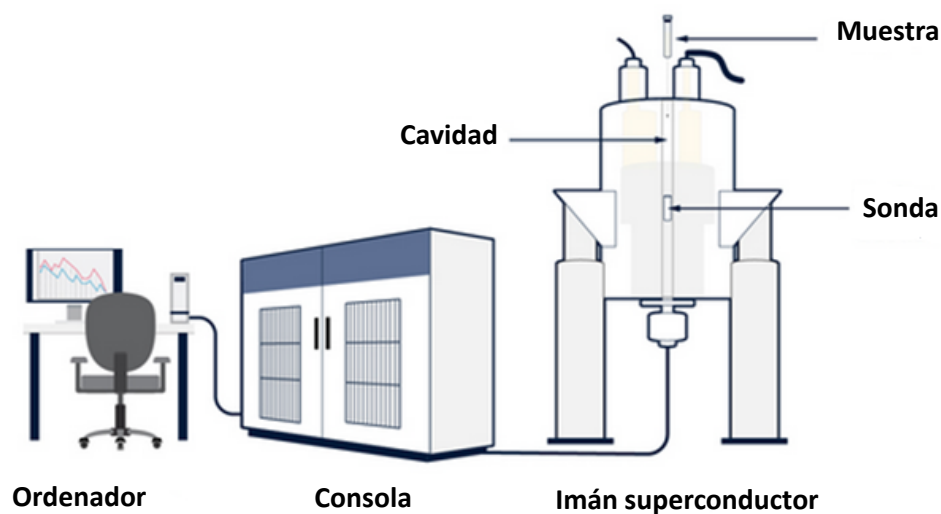
En este trabajo, el grupo funcional que monitoreamos es el grupo C-N<sub>2</sub> de las sales de diazonio aromática, cuya señal de absorción en el espectro aparece en  $\approx 2250 \text{ cm}^{-1}$  y está asociada al estiramiento del enlace C-N<sub>2</sub><sup>10-12</sup>.

### Resonancia Magnética Nuclear Protónica (<sup>1</sup>H-RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear protónica (<sup>1</sup>H-RMN) es la más común de las espectroscopías de RMN. En esta técnica se observa la frecuencia a la que los núcleos magnéticos de la molécula de interés entran en resonancia con un campo magnético fuerte ( $B_0$ ). Esta frecuencia proviene de la radiación de radiofrecuencias que se absorbe por un núcleo determinado y varía fuertemente según su entorno molecular<sup>13</sup>. En equipos simples,  $B_0$  proviene de un imán permanente. En equipos más precisos se emplea un imán superconductor capaz de proveer campos del orden de 10 T o más.

Para realizar cada experimento, la muestra se coloca en la cavidad del imán superconductor (ver figura 2.6), donde es rodeada por un cilindro conocido como sonda, el cuál somete la muestra a

la influencia de  $B_0$ . La sonda emite pulsos de radiofrecuencias mediante una serie de bobinas magnéticas que se localizan alrededor de la muestra.



**Figura 2.6. Componentes principales de un típico espectrómetro de RMN. Adaptado de referencia<sup>14</sup>.**

En estos equipos la muestra se encuentra a temperatura ambiente mientras que el imán se somete a bajas temperaturas, cercanas a la del helio líquido ( $\approx 4\text{ K}$ )<sup>15</sup>. Finalmente, el ordenador permite controlar todas las condiciones experimentales y el sistema electrónico del equipo (consola). Además, es responsable de la adquisición de los datos y posterior transformación matemática de los espectros<sup>14</sup>.

El núcleo de  $^1\text{H}$  es altamente sensible y puede aportar información valiosa de la estructura química de los compuestos por medio de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de sus señales. Los valores de  $\delta$  se encuentran tabulados, y permiten identificar los tipos de protones presentes en la estructura molecular.

En este trabajo, la técnica  $^1\text{H}$ -RMN se utilizó para elucidar la estructura química de la sal de diazonio  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$ , en complemento a los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja. La técnica ya fue utilizada anteriormente por otros autores para el estudio de la reacción de diazotación de aminas primarias<sup>16-18</sup>. Los experimentos se llevaron a cabo únicamente con la sal  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$ , debido a que es conocido que las porfirinas metálicas producen interferencias en el campo magnético local de los protones debido a las propiedades magnéticas del metal coordinado al núcleo tetrapirrólico<sup>19,20</sup>. Una explicación más detallada de este fenómeno se brinda en el capítulo 3, donde se caracterizan todas las síntesis orgánicas llevadas a cabo.

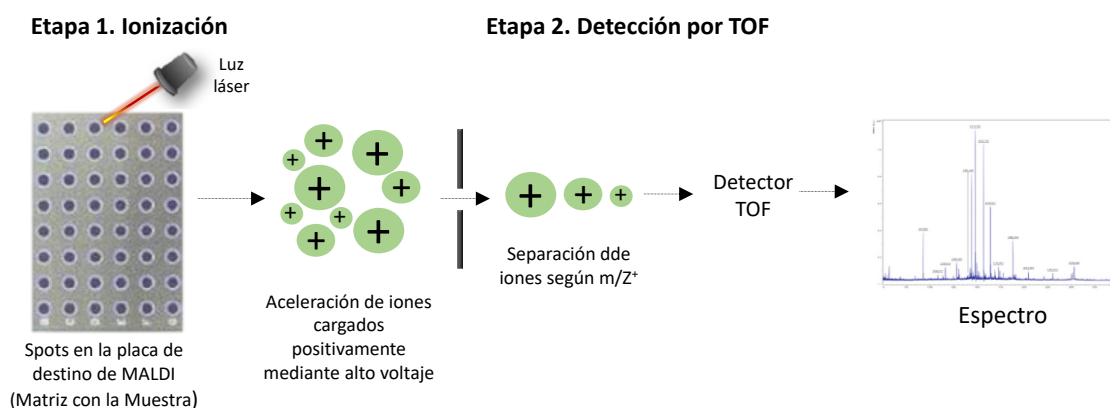
Los experimentos de  $^1\text{H}$ -RMN se realizaron en un instrumento Avance III 500 (Bruker, BioSpin GmbH) de 500 MHz, perteneciente al Instituto CIC BiomaGUNE, de San Sebastián, España. Los

experimentos estuvieron a cargo del Dr. Juan Giussi. Para efectuar los ensayos se utilizaron soluciones de la sal de diazonio de interés en DMSO deuterado.

### Espectrometría de Masas de Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI-TOF)

La espectrometría de masas de desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI-TOF) es una técnica de ionización suave que permite la separación e identificación de macromoléculas según su peso molecular, sin someter las estructuras químicas a rupturas como en los métodos clásicos de espectrometría de masas (MS). Es por razón que MALDI-TOF es ideal para analizar espectros de mezclas de macromoléculas complejos. Permitiendo estudiar desde estructuras moleculares del tamaño de las porfirinas<sup>21,22</sup> hasta incluso especies bacterianas<sup>23</sup>.

Esta técnica procede de manera general en dos etapas (Figura 2.7)<sup>23</sup>. La primera es la etapa de ionización, en la cual se mezcla la muestra a analizar con una matriz cristalina, y a continuación se bombardea la muestra con láser, lo que vaporiza las moléculas al vacío. Luego, se aplica un alto voltaje que acelera las partículas cargadas positivamente. La segunda etapa corresponde a la detección de masas por tiempo de vuelo (TOF, del inglés time-of-flight), en la cual las partículas cargadas colisionan directamente con un detector. Todo esto ocurre unos pocos nano segundos después de la ionización. Los iones más livianos alcanzan primero el detector y luego los más pesados<sup>23</sup> quedando separados según la relación de  $m/Z^+$  de cada especie. MALDI-TOF permite detectar las masas moleculares directamente, de modo que cada pico en el espectro corresponde a una masa específica de la partícula.



**Figura 2.7. Esquema del procedimiento de trabajo en un equipo de MALDI-TOF. Adaptado de referencia<sup>23</sup>.**

En este trabajo de tesis doctoral, la técnica MALDI-TOF se empleó a para estudiar la estructura química de las sales de diazonio de porfirinas formadas, FeT (p- N<sub>2</sub>) PP y H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>. Al igual que <sup>1</sup>H-RMN, esta técnica permitió adquirir información complementaria a la obtenida por FTIR.



A diferencia de otras técnicas MS como ser la desorción láser (LD), MALDI-TOF ofrece ventajas para el estudio de las porfirinas, ya que presenta una mayor sensibilidad a la misma intensidad de laser empleada y por qué minimiza la absorción de luz por parte de la muestra<sup>22,24</sup>.

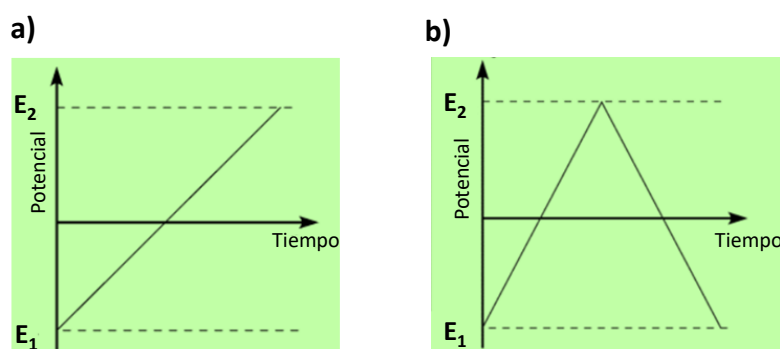
Los experimentos se realizaron en un espectrofotómetro de Bruker perteneciente a la empresa PorphyChem de Dijon, Francia. La matriz empleada fue Ditranol.

### 2.5 Técnicas Electroquímicas

#### Voltamperometría Cíclica (CV) y Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

Las técnicas electroquímicas, como lo son la voltamperometría cíclica (CV, del inglés Cyclic Voltammetry) o la voltamperometría de barrido lineal (LSV, del inglés Linear Sweep Voltammetry), constituyen una herramienta fundamental en los estudios de electrocatálisis<sup>25,26</sup>. Si se las utiliza en conjunto con otras técnicas complementarias, estas pueden brindar una completa caracterización fisicoquímica de las películas electrocatalíticas obtenidas<sup>27,28</sup>.

Tanto en LSV como en CV se aplica una señal de perturbación en el potencial al electrodo de trabajo (ET) y se registra la respuesta en corriente del sistema. En LSV dicha perturbación se barre linealmente entre un potencial inicial ( $E_1$ ) y un potencial final ( $E_2$ ) a una velocidad de barrido constante (Figura 2.8.a). No obstante, en CV, el mismo barrido se extiende en la dirección contraria (de  $E_2$  a  $E_1$ ) a la misma velocidad y finaliza en el potencial de inicio (Figura 2.8.b). La velocidad de barrido, los potenciales límites  $E_1$  y  $E_2$ , y el número de barridos por experimento (ciclos), son los parámetros que frecuentemente se pueden modificar y configurar desde el ordenador previo a cada medición.



**Figura 2.8.** Perfiles de potencial en función del tiempo utilizadas en experimentos de LSV (a) y CV (b).

Al terminar el experimento, la corriente de ET se grafica en función del potencial aplicado, dando origen a una gráfica llamada voltamperograma (o también voltagrama). En la figura 2.9 se exhibe

un voltamperograma típico de una cupla redox reversible en solución obtenido por experimentos de LSV (a) y CV (b).

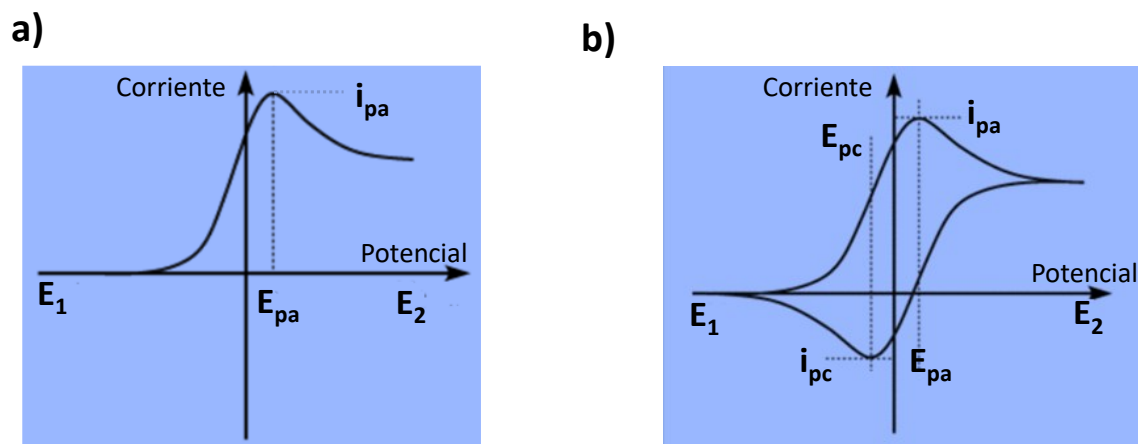


Figura 2.9. Voltamperograma típico obtenido en experimentos de LSV (a) y CV (b).

En este tipo de experimentos la corriente registrada en el voltamperograma no depende en su totalidad de la cinética del proceso faradaico, sino también del proceso de transporte de masa (difusión en este caso) de las especies redox hacia la superficie del ET. De este modo, si se tiene un proceso electroquímico reversible controlado por difusión a 25°C entonces la corriente máxima del pico ( $I_p$ ) se define según la ecuación de Randles-Sevcik<sup>25,29,30</sup>:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es el área del electrodo,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie redox,  $C$  es la concentración de dicha especie en el seno de la solución y  $v$  es la velocidad de barrido. En esta ecuación  $I_p$  varía proporcionalmente con  $v^{1/2}$ . No obstante, dado que el sistema en cuestión es reversible, la posición ( $E_p$ ) a la cual aparece dicha corriente máxima es independiente de  $v$ . Este comportamiento es característico de los procesos redox reversibles, ya que presentan una cinética de transferencia electrónica rápida. Por otro lado, cuando el proceso electroquímico es cuasi reversible o irreversible, la cinética del proceso es lenta, y la posición de  $I_p$  puede modificarse dependiendo de  $v$  (entre otros factores).

En este trabajo de tesis doctoral, la CV fue utilizada en la preparación de las diferentes películas obtenidas por electrografting, tanto de porfirinas metálicas como vacías. También se la empleó para examinar el comportamiento electroquímico frente a una cupla redox reversible ( $K_4Fe(CN)_6$  y  $K_3Fe(CN)_6$ ) de los electrodos modificados por electrografting en ausencia de DPPH (Multicapas) y en presencia de un exceso de DPPH (bicapas o pseudo-monocapas).

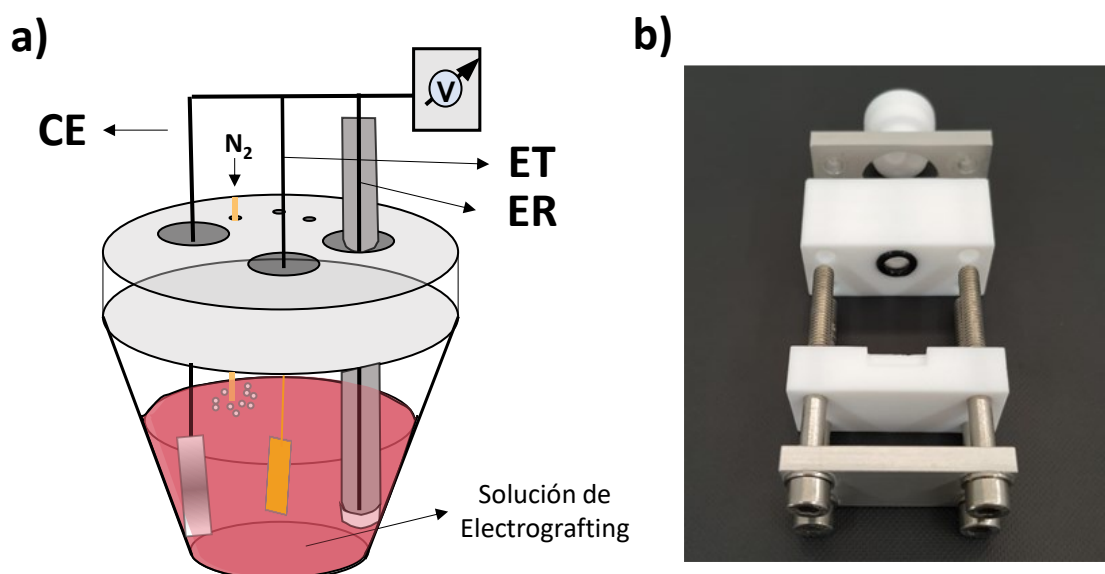
Por otra parte, la LSV fue la técnica empleada para evaluar la performance electrocatalítica de ORR y/o OER en medio alcalino (NaOH 0.1 M) de las diferentes películas de porfirinas obtenidas.

Los diferentes experimentos llevados a cabo (de CV y LSV), incluyendo resultados y las condiciones electroquímicas empleadas se describen detalladamente más adelante en los capítulos de resultados.

Todos los experimentos se realizaron en el grupo de NanoElectroCatálisis en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y en el laboratorio del Prof. Kern en Stuttgart, Alemania. El equipo utilizado era un potenciostato Autolab PGSTAT302N de Metrohm. La adquisición de los datos se realizó a partir de la versión 2.1 del software Nova.

### Celdas electroquímicas y Electroodos de trabajo

Los experimentos de electrografting se realizaron empleando una celda de vidrio color caramelo tipo hongo, utilizando un arreglo experimental (Figura 2.10.a) de tres electrodos. Como CE se empleó un alambre de Pt de gran área, como ER un electrodo comercial de Ag/AgCl,  $\text{KCl}_{(\text{sat})}$  (0,222 V vs SHE), y, finalmente, como ET se utilizaron tanto electrodos de Au como superficies carbonosas.



**Figura 2.10. a) Esquema de la celda electroquímica de vidrio (celda hongo) empleada para la modificación de los electrodos de Au robax por electrografting. b) Celda electroquímica empleada para la caracterización electroquímica de los sustratos de Au modificados por electrografting.**

La celda fue especialmente diseñada para estos experimentos. La tapa de la misma fue de teflón y contiene un espacio para introducir cada electrodo por separado (ER, CE y ET) y un pequeño orificio que permite la entrada de N<sub>2</sub> al sistema por medio de un tubo burbujeador pequeño. Para cada electrografting el ER se introducía en un soporte de vidrio (no mostrado en la imagen)

el cual contenía la solución 0.1 M de  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{BF}_4$  en la mezcla de ACN: DMF secos (4:1), evitando de esta manera el contacto directo del ER a la solución de electrografting. A continuación, dicho soporte (conteniendo el ER) se sumerge a la solución de electrografting para realizar el ensayo.

Para los experimentos de electrografting sobre Au se utilizaron electrodos de Au evaporado sobre vidrio borosilicato “Robax” fabricados por la empresa Arrande® de Werther, Alemania. En este tipo de sustratos, la película de Au depositada sobre el vidrio fue policristalina, por lo que los electrodos fueron sometidos a un tratamiento térmico, comúnmente denominado “recocido” (o *annealing*, en inglés), para incrementar la proporción de terrazas planas de Au con orientación preferencial (111). Este procedimiento permitió preparar la superficie de los electrodos de Au robax para su posterior caracterización por microscopía de fuerza atómica. Durante este tratamiento, los sustratos se calentaron a 650°C por exposición a una llama de butano generada por un flameador comercial. Luego del *annealing*, los electrodos se soldaron por uno de sus extremos a un alambre delgado de Au mediante un procedimiento de soldadura, empleando el mismo tipo de llama que para el recocido. Esto permitió preparar el sustrato para realizar el contacto eléctrico del ET al circuito a través de dicho alambre.

Por lo general se utilizaron electrodos de Au robax nuevos para preparar las diferentes muestras. Sin embargo, en aquellos casos en que fue necesario reutilizar los sustratos, se realizó una limpieza con una solución de piraña ácida, la cual contenía ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y peróxido de hidrógeno al 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), en proporción 3:1, respectivamente. Esta solución se preparó previo a su utilización, trabajando bajo especial precaución.

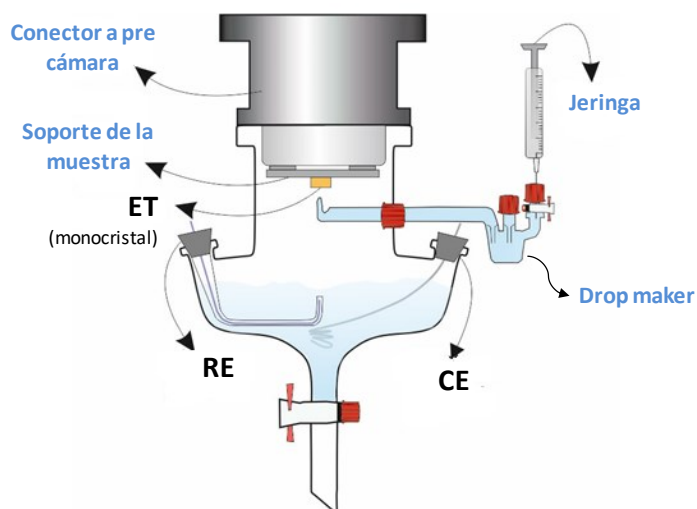
Para el caso de los experimentos de electroquímica (LSV de ORR y/o OER y CV de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM y  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) realizados con las superficies de Au modificadas por electrografting se empleó una celda de teflón (Figura 2.10.b), con la que se podía controlar por medio de un O-ring el área de exposición ( $\approx 15.9 \text{ mm}^2$ ) a la solución electrolítica.

Por otro lado, en los experimentos de electrografting realizados con superficies carbonosas, se utilizó como ET un electrodo de carbono vítreo ( $\text{C}_{\text{vitreo}}$ ) de área geométrica  $\approx 0.196 \text{ cm}^2$ . En este caso, el pretratamiento del sustrato se realizó mediante el pulido mecánico de la superficie, utilizando tres paños de pulidos metalográficos MicroCloth, apoyados sobre un soporte de vidrio o cerámica. Cada paño contenía una suspensión de alúmina en polvo de diferente granulometría (1, 0.3 y 0.05 micras). El pulido del electrodo se realizó siguiendo un orden descendente de tamaño de grano, realizando un enjuague de la superficie con abundante agua miliQ al pasar de una suspensión a la siguiente. Una vez pulida la superficie, la misma fué lavada con agua miliQ y secada en corriente de  $\text{N}_2$ .

La modificación química del  $C_{\text{v\u00edtreo}}$  por electrografting se llevó a cabo empleando la misma celda (Figura 2.10.a) que para la modificación de Au robax. Por otro lado, los experimentos de electroquímica de ORR en medio alcalino con las superficies modificadas de  $C_{\text{v\u00edtreo}}$  se realizaron con una celda adecuada para los experimentos con la técnica de electrodo de disco rotante (RDE). El RDE utilizado fue especialmente diseñado para llevar a cabo estos ensayos, el mismo contenía el electrodo de  $C_{\text{v\u00edtreo}}$  montado a un soporte de polieteretercetona (PEEK). Las características de esta técnica y el arreglo experimental empleado se describen más adelante en la siguiente sección.

Para la preparación de muestras por deposición molecular en fase vapor en UHV se utilizaron electrodos de Au (111) monocristalinos comerciales de la empresa MaTeck. Previo a cada modificación de la superficie, los electrodos fueron lavados siguiendo un protocolo que consistía en realizar ciclos repetitivos de bombardeo de la superficie con gas argón ionizado (en inglés “*sputtering*”) seguidos de una etapa de “*annealing*” (hasta 600°C), el cual permitió el reordenamiento de los átomos de Au en la superficie (reconstrucción térmica).

Los experimentos de electrocatálisis de ORR realizados con este tipo de muestras se llevaron a cabo con una celda electroquímica de vidrio apropiada para el diseño de la cámara de UHV (Figura 2.11), utilizando el mismo arreglo experimental de tres electrodos que para los experimentos llevados a cabo con la celda de teflón, aunque con diferencias en el diseño del ET, CE y RE al tratarse de otra celda.



**Figura 2.11.** Esquema de la celda electroquímica de vidrio empleada para los experimentos de electrocatálisis de ORR de los electrodos de Au modificados por evaporación molecular en UHV.

En este caso el ET se montó sobre un portamuestras especial para integración de la preparación de muestras en UHV con los experimentos de electroquímica (ver figura 2.11). Los ensayos de electroquímica fueron llevados a cabo en la configuración menisco; generando primero una gota sobre la superficie del ET.

La gota se formó con un dispositivo llamado *drop maker* conteniendo la misma solución electrolítica que la celda (NaOH 0.1M). La gota se genera sobre la superficie del ET empujando la solución del *drop maker* con la ayuda de una jeringa. Finalmente, el sustrato se acerca meticulosamente hacia la solución electrolítica de la celda hasta que la gota toca el líquido de la celda formándose así el menisco. De esta manera quedan los tres electrodos de la celda en cuestión (referencia, contra y electrodo de trabajo) en contacto eléctrico

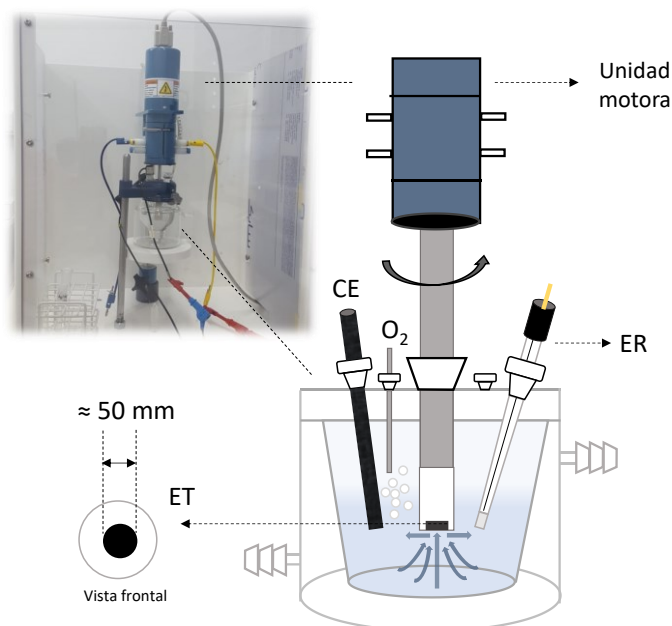
Todo el material de vidrio empleado en los experimentos de electroquímica, incluyendo las celdas descritas para la cámara de UHV, se lavó siguiendo un protocolo de limpieza en el que se sumergían dichos materiales a una solución saturada de  $\text{KMnO}_4$  en medio alcalino durante un tiempo 24 horas, seguido de un enjuague con agua destilada para remover el exceso de  $\text{KMnO}_4$ . Los restos de  $\text{KMnO}_4$  fueron eliminados con un minucioso lavado de los materiales empleando una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio ácido. Finalmente, los materiales fueron enjuagados repetidas veces con abundante agua destilada seguido de un último enjuague en agua miliQ.

### **Voltamperometría Hidrodinámica: Electrodo de Disco Rotante (RDE)**

La técnica del Electrodo de Disco Rotante (RDE) es un tipo de voltamperometría hidrodinámica, en la que se aplica un barrido lineal de potencial (por medio de experimentos de CV o LSV) a medida que se va haciendo rotar el ET.

Debido a la rotación del electrodo, la solución electrolítica empieza a moverse en dirección hacia a la superficie del electrodo, provocando en dicha región una capa convectiva-difusional, cuyo espesor es menor cuanto mayor es la velocidad de rotación empleada. De esta forma cuando un reactivo se encuentra en solución ( $\text{O}_2$  en nuestros experimentos), dicho movimiento produce un flujo constante de dicha especie hacia la superficie del ET.

En la figura 2.12 se esquematiza el funcionamiento de un RDE en una celda electroquímica. Las líneas azules representan el patrón de movimiento del líquido en la región cercana a la superficie del ET para una dada rotación.



**Figura 2.12. Funcionamiento del RDE en la celda electroquímica utilizadas** Las líneas azules indican los patrones de movimiento del líquido debido a la rotación del ET.

En esta técnica, la corriente generada en la superficie del electrodo viene dada por la ecuación de Levich<sup>25</sup>:

$$I_L = 0.620nFAC(D)^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2.4)$$

Donde  $I_L$  es la corriente de Levich (A),  $n$  es el número de electrones,  $F$  es la constante de Faraday (C/mol),  $A$  es el área geométrica de ET,  $C$  es la concentración del analito en el seno de la solución ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $v$  es la viscosidad cinemática del electrolito ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $\omega$  es la velocidad de rotación de ET ( $\text{rad}/\text{s}$ ). 0.620 es una constante con unidades de  $\text{rad}^{-1/2}$ .

Según la ecuación 2.4,  $I_L$  es proporcional a  $C$  y a  $\omega^{1/2}$ . Generalmente, se considera  $0.620nFAC(D)^{2/3}v^{-1/6}$  como la constante de Levich ( $B$ ) y se utiliza la expresión simplificada.

$$I_L = B \omega^{1/2} \quad (2.5)$$

Por otro lado, si consideramos tanto la cinética del proceso faradaico como el transporte de masa de los reactivos involucrados en la reacción electroquímica, entonces la corriente  $I$  viene dada por la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_{MT}} \quad (2.6)$$

Donde  $I_K$  es la corriente cinética y el término  $I_{MT}$  es la corriente vinculada al transporte de masa. Esta expresión considera que la superficie del ET es plana, por lo que  $I_{MT}$  puede ser ajustado empleando la ecuación 2.5, dando la siguiente expresión<sup>25</sup>:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.7)$$

Cuando se realizan experimentos de RDE a diferentes velocidades (o frecuencias) de rotación, se puede graficar  $1/I$  en función de  $1/\omega^{1/2}$ , para obtener una recta cuya pendiente es igual a la inversa de  $B$ . A partir de dicha relación y conociendo los parámetros  $C$ ,  $D$ ,  $v$  de la ecuación 2.4 se puede determinar  $n$ .

En este trabajo de tesis doctoral se empleó la técnica del Electrodo de Disco Rotante (RDE) para determinar el número de electrones ( $n$ ) transferidos en la ORR en medio alcalino de la película de FeTPP obtenida por electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP sobre un electrodo de C<sub>vitreo</sub> pulido.

Las condiciones electroquímicas utilizadas (velocidades de rotación, de barrido, ventanas de potencial, etc.), los parámetros de la ecuación 2.4 empleados para determinar el  $n$  en ORR, y los voltamperogramas generados de estos experimentos se exhiben en el capítulo 4 de la presente tesis.

### Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM)

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM) es una técnica in situ poderosa que permite obtener información complementaria a la que se puede obtener con las técnicas electroquímicas convencionales<sup>31-33</sup>.

La importancia de EQCM radica en que permite examinar procesos en la interfaz electrodo-solución, que no son detectados por los métodos electroquímicos tradicionales y que ocurren a nivel de películas delgadas, tales como monocapas o submonocapas<sup>32</sup>. Por ejemplo, es posible monitorear el flujo del solvente, la presencia de moléculas neutras, pares iónicos, entre otros eventos en esa escala<sup>33</sup>. Recientemente, Menanteau y colaboradores<sup>4</sup> determinaron los cambios de masa en superficies carbonosas por la reducción electroquímica de la sal p-nitrobenceno diazonio en solución con un exceso de DPPH.

Estos tipos de determinaciones son posibles ya que EQCM combina la tecnología de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) con técnicas electroquímicas. En QCM, un cristal de cuarzo, apilado en forma de sándwich entre dos electrodos, se deforma mecánicamente y vibra a su frecuencia de resonancia ( $f_0$ ) cuando a través del mismo se aplica un campo eléctrico



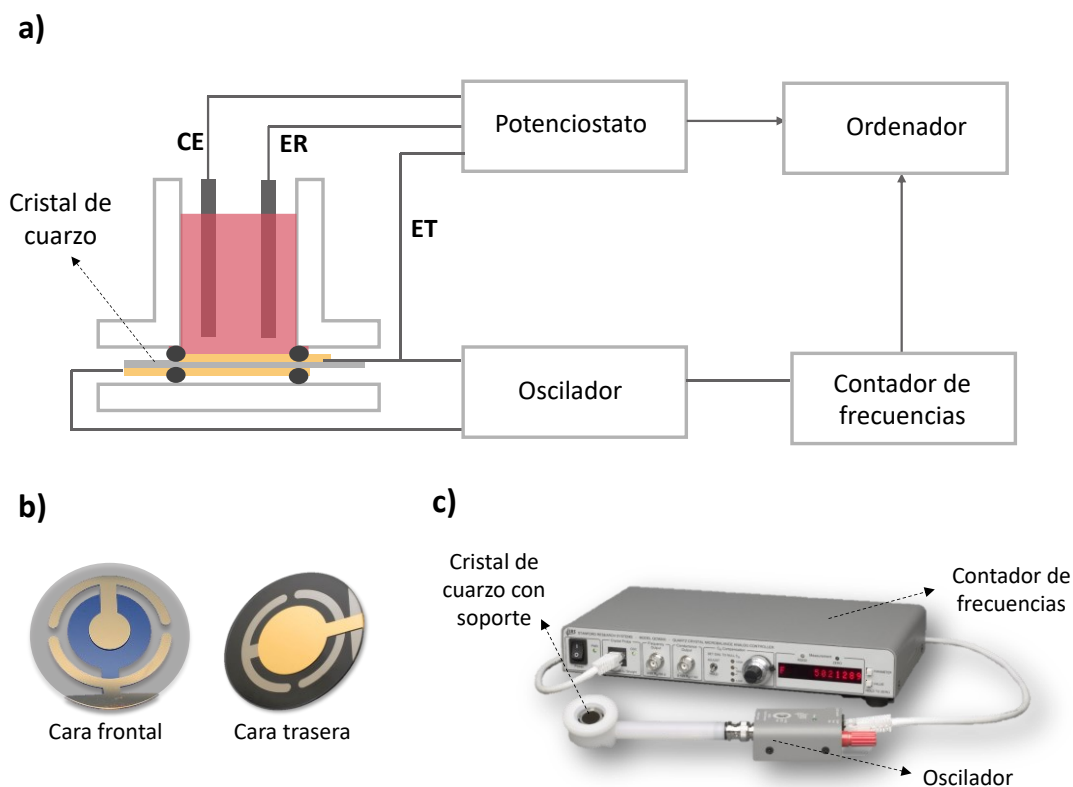
(efecto piezoeléctrico). De ese modo cuando una sustancia es adsorbida sobre el cristal o alguno de sus electrodos, se produce un cambio de masa en la superficie, que modifica la frecuencia del cristal según la siguiente ecuación:

$$\Delta f = (-2 f_0^2 \Delta m) / A (\mu_q \rho_q)^{1/2} \quad (2.3)$$

Esta expresión es la ecuación de Sauerbrey, donde  $\Delta f$  es el desplazamiento de la frecuencia respecto de  $f_0$ ,  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del cristal previa al cambio de masa,  $\Delta m$  es el cambio de masa,  $A$  es el área piezoeléctricamente activa,  $\rho_q$  es la densidad del cuarzo y  $\mu_q$  es el módulo de corte del cristal.  $f_0$  es sensible a los cambios de masas (entre otros factores) del cristal y de sus electrodos.

Por otro lado, en la parte electroquímica de EQCM se requiere de un sistema standard de 3 electrodos (ET, ER y CE).

En la figura 2.13 se exhibe el arreglo experimental empleado en EQCM. En dicha figura se puede apreciar que hay dos conexiones a tener en cuenta. Por un lado, se conecta una cara del cristal de cuarzo (que contiene un recubrimiento de Au) al potencióstato. Este lado, que posteriormente se expone a la solución electrolítica, actúa como el ET. Por otro lado, ambas caras del cristal van conectadas al oscilador, el cuál provee al sistema una señal tipo AC.



**Figura 2.13. a). Arreglo experimental utilizado en EQCM. b) Fotografía del Cristal de cuarzo de  $f_0$  de 5 MHz utilizado. A la izquierda se ve la cara frontal que va conectada al potencióstato y a la derecha la cara trasera. c) Fotografía del contador de frecuencias y oscilador utilizados.**

Al igual que en los experimentos de CV o LSV, se empleó un electrodo de Pt como CE y un electrodo de Ag/AgCl, KCl como ER. El ET en este caso correspondía a la cara frontal del cristal de cuarzo (Figura 2.13.b), la cual contenía un recubrimiento de Au en contacto con la solución electrolítica.

En este trabajo se realizaron experimentos de EQCM para examinar los cambios de masa generados en la superficie como resultado del proceso de electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP en ausencia y en presencia de un exceso de DPPH. Se emplearon cristales de cuarzo comerciales ( $f_0= 5$  MHz) recubiertos con Au de ambos lados. Previo a cada experimento se esperó un tiempo de 30 minutos para estabilizar la línea de base. Las condiciones electroquímicas empleadas fueron las mismas que para el electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP sobre Au robax, las cuales de detallan en el capítulo 5 de la presente tesis.

Se utilizaron en conjunto dos equipos diferentes:

- Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM): Se empleó el instrumento QCM200 de Stanford Research Systems.
- Potencióstato: Para estos experimentos se utilizó el potencióstato Reference 600 de Gamry Instruments).

Todas estas mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materia Blanda del Dr. Omar Azzaroni en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) en La Plata. Dichos ensayos estuvieron a cargo de la Lic. Ana Paula Mártire, quien pertenece a dicho grupo de trabajo.

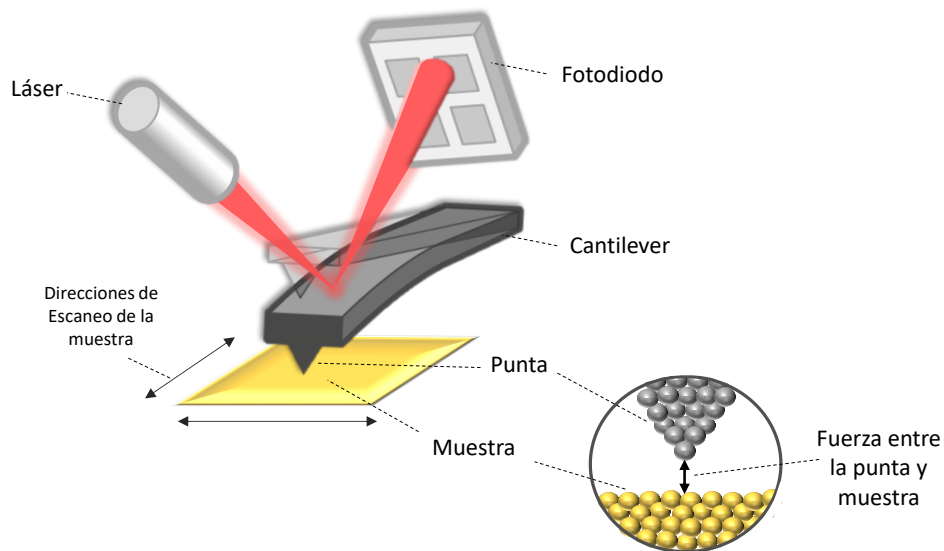
## 2.6 Microscopías de Barrido por Sondas (SPM)

### Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, del inglés “*Atomic Force Microscopy*”), al igual que la Microscopía de Efecto Túnel (STM, del inglés “*Scanning Tunneling Microscopy*”), es parte de un conjunto de técnicas denominadas Microscopías de Barrido por Sondas (SPM).

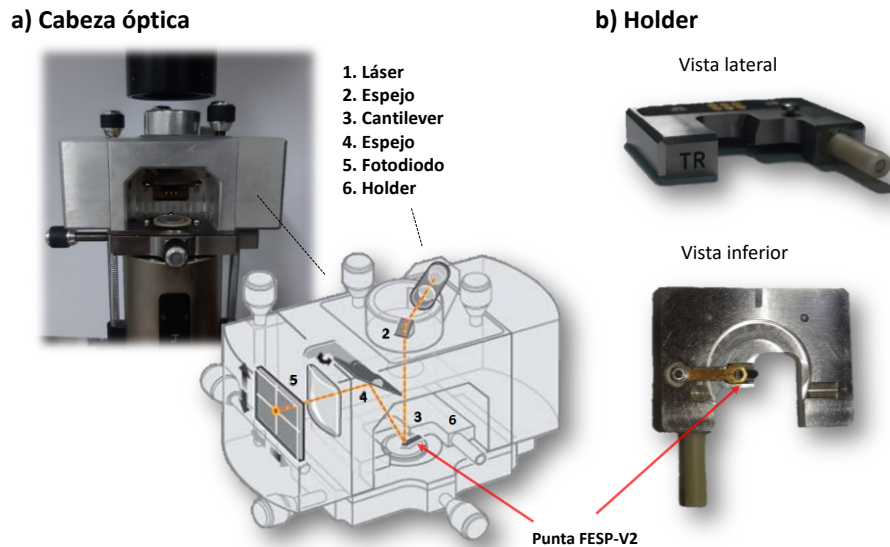
En esta técnica una punta pequeña y puntiaguda (con un radio típico entre 10-100 nm), unida al extremo de un cantilever, sondea la superficie de la muestra. Cuando esta se acerca lo suficiente a la muestra, empiezan a actuar fuerzas entre los átomos de la punta y los de la muestra, que ocasionan la deflexión del cantilever (ver figura 2.14)<sup>34</sup>. Dicha deflexión ocurre verticalmente

en dirección hacia la muestra, o alejándose dependiendo de si las fuerzas que interactúan son atractivas o repulsivas. Típicamente el equipo de AFM cuenta con un escáner, el cual es un transductor piezoeléctrico que mueve la punta respecto a la superficie de la muestra. Mientras esto ocurre, un transductor de fuerza se encarga de sensar las fuerzas de interacción punta-muestra, y el control de retroalimentación del equipo reenvía esta señal de nuevo al piezoeléctrico para mantener constante dicha fuerza de interacción<sup>34</sup>.



**Figura 2.14. Sistema de deflexión óptica del equipo de AFM. En rojo se indica el camino óptico del láser, desde la fuente hasta el fotodiodo.**

Como se puede apreciar en la figura 2.14, el sistema de deflexión del AFM emplea un haz de luz láser que es reflejado sobre la superficie del cantilever y dirigido hacia un fotodetector de cuatro cuadrantes (también llamado fotodiodo). El láser debe ser alineado, previo a cada medición, maximizando la señal en el extremo del cantilever que contiene la punta. Todos estos componentes (láser, fotodiodo, entre otros) se encuentran en la cabeza óptica del equipo de AFM (Figura 2.15.a), la cual se ajusta mediante un sistema de resortes a la parte superior del escáner.

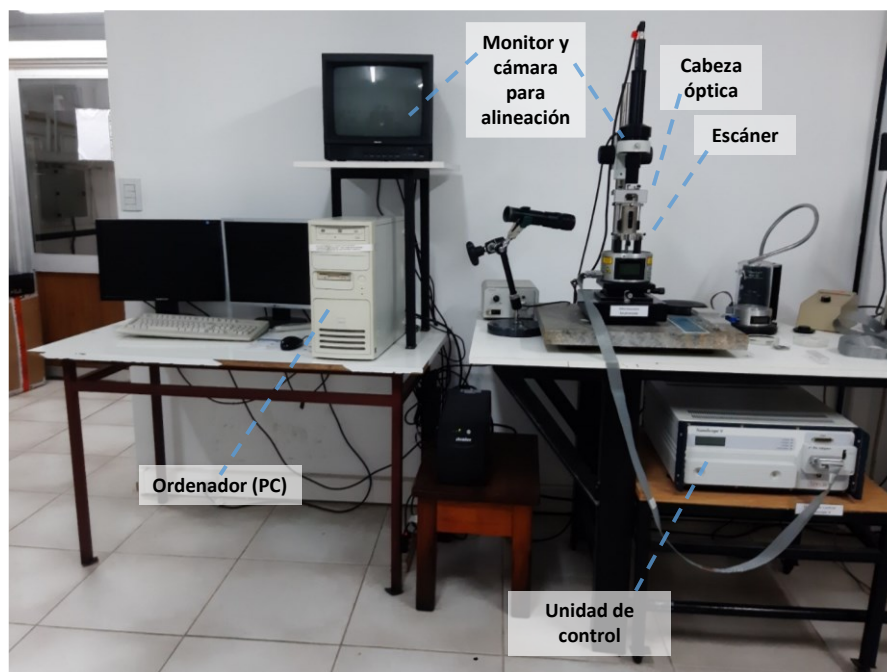


**Figura 2.15. a) Componentes de la cabeza óptica de un equipo de AFM Nanoscope V (adaptado de referencia<sup>35</sup>). En naranja se indica detalladamente el camino óptico de láser, desde la fuente hacia el fotodiodo. b) Vista lateral e Inferior del holder conteniendo el cantilever.**

En la mayoría de los equipos Nanoscope, la muestra es adherida con cinta bifásica a un disco magnético (porta-muestras) que se coloca por debajo de la cabeza óptica en el extremo superior del escáner. Posteriormente sobre la muestra, se coloca un holder (Figura 2.15.b) que contiene el cantilever con la punta de AFM.

Típicamente se utilizaron dos instrumentos de medida: Nanoscope V de Veeco y Dimension Icon with ScanAsyst de Bruker.

Para cada uno se empleó un procedimiento diferente en la etapa de alineación del láser. En el caso del equipo Nanoscope V (figura 2.16), la alineación del láser se realizó de manera manual, empleando un par de tornillos que permitían desplazar el spot del láser, hasta la región del cantilever. En esta etapa, la señal del láser fue desplazada hasta el extremo del cantilever que contenía la punta. Toda la operación se podía observar mediante un sistema de monitor y cámaras, conectadas al equipo. Finalmente, para ajustar el láser en el cuadrante del fotodiodo se utilizó otro par de tornillos, localizados en la cabeza óptica del equipo.



**Figura 2.16.** Fotografía con las partes del equipo de AFM Nanoscope V de Veeco utilizado.

En el caso del Dimension Icon (no mostrado aquí) la alineación del láser se realizó de manera automática desde la terminal del software.

En ambos microscopios, el software de adquisición de datos empleado fue el NanoScope en la versión más reciente de cada equipo. Para el análisis de datos se empleó el software libre WSxM 5.0 de Nanotec Electrónica S.L.<sup>36</sup>.

En los equipos de AFM existen varios modos de trabajo tales como el modo *tapping* (o contacto intermitente), el modo contacto, el modo de no-contacto y las variantes de las técnicas que operan con fuerzas magnéticas, fuerzas electrostáticas y fuerzas laterales, entre otros. A continuación, se describe el modo *tapping* y el modo contacto dado que fueron los modos de operación utilizados durante el desarrollo de este trabajo.

En el modo *tapping*, la punta está conectada a un oscilador que hace que el cantilever oscile a una frecuencia ligeramente menor a la frecuencia de resonancia. En cada oscilación del cantilever la punta toca la superficie y luego se aleja de forma intermitente, lo que ocasiona que en este modo las fuerzas que intervengan sean alternantes entre repulsivas (cuando toca la superficie) y atractivas (cuando se aleja). Por otro lado, en el modo contacto, la punta entra en contacto con la superficie de manera constante (es decir, no hay oscilación) y las fuerzas que interactúan son de naturaleza repulsiva. En ambos modos, el control de retroalimentación (que envía la señal al piezoeléctrico) se encarga de mantener fija la fuerza de interacción entre la punta y la muestra.

Si las fuerzas de interacción son lo suficientemente fuertes es posible realizar intencionalmente, con la punta de AFM, un *scratch* en la película unida a la superficie para evaluar su espesor<sup>37,38</sup>. Este método, conocido en literatura como *scratching*<sup>39</sup>, pertenece al grupo de técnicas del AFM, donde se incluye también a la nanolitografía *dip-pen* y a las técnicas de oxidación local, que permiten realizar un control fino de los movimientos de la punta para manipular o modificar las superficies de interés<sup>40</sup>.

En esta técnica la fuerza se aplica sobre la punta con el objeto de remover un rectángulo (de 1  $\mu\text{m}$  x 0.5  $\mu\text{m}$  en nuestros experimentos) de la película sin dañar al sustrato, para lo que se va controlando el parámetro *setpoint* (en V) en modo contacto<sup>39</sup>. El *setpoint* en AFM es un indicador de la fuerza de la interacción punta- muestra<sup>35</sup>.

En este trabajo, La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) fue utilizada para determinar el espesor de las diferentes películas de porfirinas obtenidas por electrografting de las sales diazonio mediante el método de *scratching* (del inglés, rayado).

Para generar el *scratch* en las diferentes películas se emplearon generalmente voltajes de *setpoint* de  $\approx 1$  V durante un tiempo de 5 minutos y a un *scan rate* de 10 Hz, trabajando en modo contacto. Luego, las imágenes topográficas se capturaron en modo *tapping* en la zona del rectángulo removido. En ambos modos de operación, las mediciones se realizaron en aire.

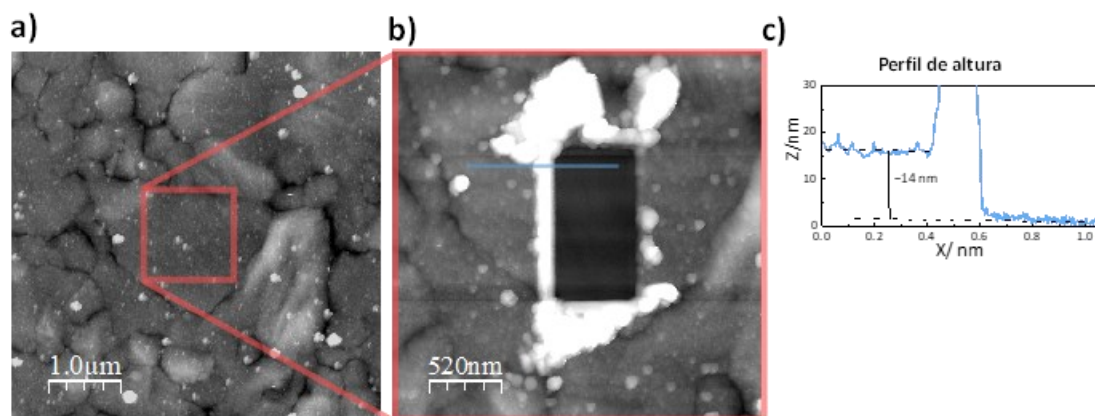
Finalmente, se utilizó el software WSXM para trazar los correspondientes perfiles de altura, y con estos evaluar estadísticamente el espesor de las películas formadas. Al menos cinco *scratches* en diferentes regiones de cada muestra fueron realizados siguiendo esta metodología. El tamaño de cada *scratch*, en todos los casos, fue el equivalente al de una imagen de 1  $\mu\text{m}$  x 0.5  $\mu\text{m}$ . Al menos una imagen de alta resolución (512 líneas) de 2.66  $\mu\text{m}$  x 2.66  $\mu\text{m}$  y una de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  se obtuvo por *scratch*.

Como se detalló en la sección 2.5, los electrodos de Au utilizados se sometieron a un proceso de annealing previo a cada modificación en la superficie para generar una mayor proporción de terrazas de Au (111). Una vez modificadas, las diferentes superficies fueron examinadas en modo *tapping* para encontrar terrazas planas lo suficientemente grandes como para generar el *scratch* de la película.

En la figura 2.17.a se muestra una imagen topográfica de un electrodo de Au modificado por electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP en la que se exhiben las terrazas formadas. Por otro lado, en la figura 2.17.b se exhibe una imagen en la misma región luego de realizar el *scratch* de la película. La línea azul en dicha imagen indica la región en donde típicamente se trazan los perfiles de altura para evaluar el espesor. Como se puede observar, dicha línea recorre una parte de

película y un tramo del electrodo desnudo. El espesor se obtenía por diferencia de altura entre un punto de altura seleccionado entre ambas regiones.

En la figura 2.17.c se muestra el perfil de altura generado y su correspondiente valor de espesor en nm. Los valores de Z corresponden a las alturas en nm a lo largo de la línea azul.



**Figura 2.17. a)** Imagen topográfica de AFM de 5 μm x 5 μm [*amplitud setpoint*: 278,06 mV; *drive amplitud*: 618,59 mV] de una multicapa de FeTPP unida a Au por electrografting. El recuadro rojo indica la terraza de Au (111) donde se realiza el *scratch*. **b)** Imagen topográfica de AFM de 2,66 μm x 2,66 μm [*amplitud setpoint*: 338,2 mV; *drive amplitud*: 744,63 mV] de la misma muestra con el *scratch* generado. La línea azul indica el trazado del perfil de altura. **c)** Perfil de altura indicando el espesor de la película.

Para realizar el análisis estadístico se utilizaron entre 12 y 18 valores de espesor por cada tipo de muestra para determinar el espesor promedio y desvío estándar de cada película. Se aplicó la misma metodología de análisis para evaluar el espesor en las películas restantes obtenidas por electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP (o H<sub>2</sub>TPPN<sub>2</sub>) sobre Au robax. Los resultados obtenidos en cada caso se presentan más adelante en los capítulos 4, 5 y 6 de resultados.

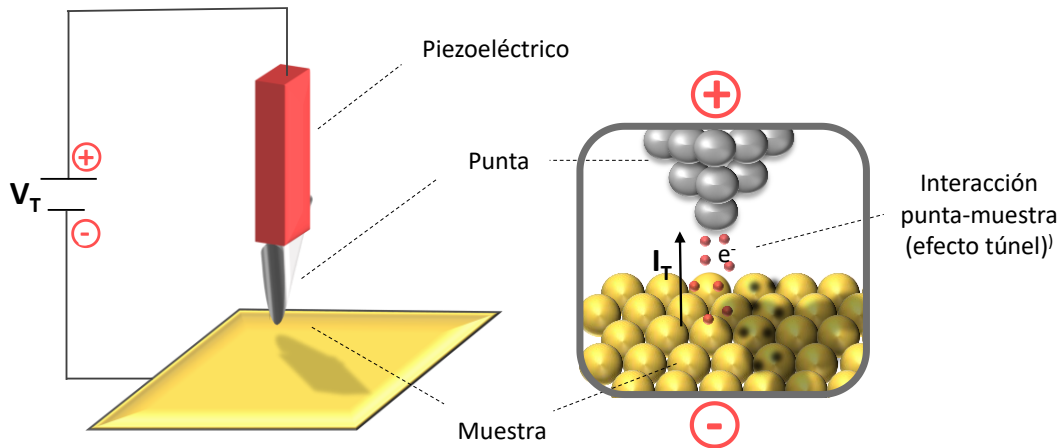
Todas las imágenes de AFM exhibidas en esta tesis se obtuvieron en modo *tapping* (en aire) empleando puntas FESP V2 (frecuencia nominal de resonancia de 75 KHz, constante nominal de resorte 2,7 N/m,) de Bruker. Las mediciones realizadas con el equipo Nanoscope V se llevaron a cabo en el laboratorio del Dr. Roberto Salvarezza en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) en La Plata. Por otra parte, los experimentos realizados con el Dimension Icon se realizaron en el laboratorio del Prof. Dr. Klaus Kern en el instituto Max Planck de Física del Estado Sólido (MPI for Solid State Research) en Stuttgart, Alemania.

### Microscopía de Efecto Túnel (STM)

La técnica STM, al igual que AFM, constituye un tipo de SPM en la que una punta interacciona con la superficie de la muestra. Sin embargo, a diferencia de la segunda en esta técnica la

naturaleza de la interacción punta- muestra es distinta. Además, la punta utilizada es metálica (típicamente de W) y la muestra a analizar requiere ser conductora.

En STM, la punta se encuentra conectada mecánicamente a un elemento piezoeléctrico (Figura 2.18), el cual permite controlar la distancia entre la punta y la muestra, ajustando el potencial aplicado entre la punta y la muestra. Cuando la distancia entre ellos está en el orden de unos pocos angstroms (Å), los electrones pueden saltar entre la punta y superficie por efecto túnel, cuyo sentido varía de acuerdo a la polarización del potencial aplicado ( $V_T$ ).



**Figura 2.18. Esquema del funcionamiento de STM. En la imagen en miniatura se esquematiza la Interacción punta muestra dada en STM (efecto túnel).  $V_T$  es el potencial aplicado entre los electrodos y  $I_T$  es la corriente túnel.**

Cuando  $V_T$  es negativo los electrones saltan de la muestra a la punta. Por otro lado, cuando es positivo van de la punta a la muestra.

Dado que para la mecánica clásica la propagación de los electrones por el espacio está prohibida, se dice que los electrones “tunelean” a través de la barrera de energía potencial que separan dos regiones permitidas clásicamente. La corriente túnel ( $I_T$ ) observada es la función de la separación entre la punta y la muestra y, viene dada por la siguiente ecuación<sup>41-43</sup>:

$$I_T \propto (V_T/d) e^{-2\beta d\sqrt{\Phi}} \quad (2.4)$$

Donde  $V_T$  es el potencial aplicado entre los electrodos,  $d$  es la separación entre la punta y muestra,  $\Phi$  representa la altura de la barrera local y  $\beta$  es una constante. De esta expresión exponencial se deduce que cuando  $d$  disminuye en 1 Å, en las condiciones habituales de medida, entonces  $I_T$  incrementa un orden de magnitud. Lo que a su vez permite explicar la gran resolución que esta técnica posee.



Uno de los más detalles más interesantes del STM, es que además de proveer información acerca de la topografía de la superficie, las imágenes contienen una gran cantidad de información relacionada a la estructura electrónica de la superficie<sup>43</sup>. No obstante, la interpretación de dichas imágenes no es trivial y por lo general requiere un entendimiento de los mecanismos de efecto túnel involucrados, además de conocer algunas variables relevantes que determinan el resultado experimental (tales como la densidad de estado de la punta, la densidad de estado de la muestra, la dependencia entre la corriente túnel y el potencial, entre otros.)<sup>43</sup>.

En el caso de moléculas con actividad redox, como lo son las moléculas de FeTPP, es posible realizar por esta técnica la identificación química de dichas especies en la superficie<sup>43</sup>. Gottfried y colaboradores<sup>44</sup> realizaron un experimento de metalación (con Fe) de porfirinas vacías unidas a la superficie de Ag (111) de manera acostada. En el mismo las porfirinas metálicas FeTPP se podían observar ya que aparecían en la imagen de STM en forma de puntos brillantes, generando un notable contraste en la imagen con respecto de las porfirinas vacías, lo que permitía no sola la identificación de dichas especies en la superficie, sino también, la determinación del grado de cubrimiento. Este experimento fué muy elegante, ya que al terminar la metalación se podían ver las moléculas de FeTPP perfectamente organizadas sobre la superficie de Ag (111).

En este trabajo, se aplicó una metodología similar para estudiar por STM las monocapas de FeTPP unidas de manera acostada a la superficie de Au (111), preparadas por evaporación molecular en UHV de FeTPP. Específicamente, la técnica permitió determinar el grado de cubrimiento en este tipo de película.

Los experimentos de STM con dichos sustratos de Au modificados se realizaron previo a los experimentos de electroquímica. Todas las imágenes de STM se obtuvieron en modo corriente constante, a temperatura ambiente, empleado puntas de W preparadas mediante “etching” electroquímico en una solución de NaOH 2 M antes de cada medición. Las imágenes adquiridas fueron procesadas con el software WSxM 5.0<sup>45</sup>.

Los experimentos de STM de Au (111) en condiciones de UHV fueron realizados en el laboratorio del Prof. Dr. Klaus Kern en el Instituto Max Planck de Física del Estado Sólido (MPI for Solid State Research) en Stuttgart, Alemania. El microscopio utilizado fue fabricado en dicho laboratorio. Todos los experimentos estuvieron a cargo de la Dra. Doris Grumelli.

## 2.7 Técnicas Espectroscópicas

### Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, del inglés "X-ray Photoelectron Spectroscopy"), o también llamada ESCA (del inglés, "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis") es una técnica clave para la caracterización y el análisis química de la superficie. La misma permite analizar prácticamente todos los elementos, a excepción del hidrógeno y del helio<sup>46</sup>.

En XPS un haz monocromático de rayos X (Mg K $\alpha$  con  $h\nu = 1253.6$  eV o Al K $\alpha$  con  $h\nu = 1486.6$  eV) irradia la superficie de una muestra (Figura 2.19) provocando la emisión de electrones mediante el efecto fotoeléctrico<sup>47</sup>.

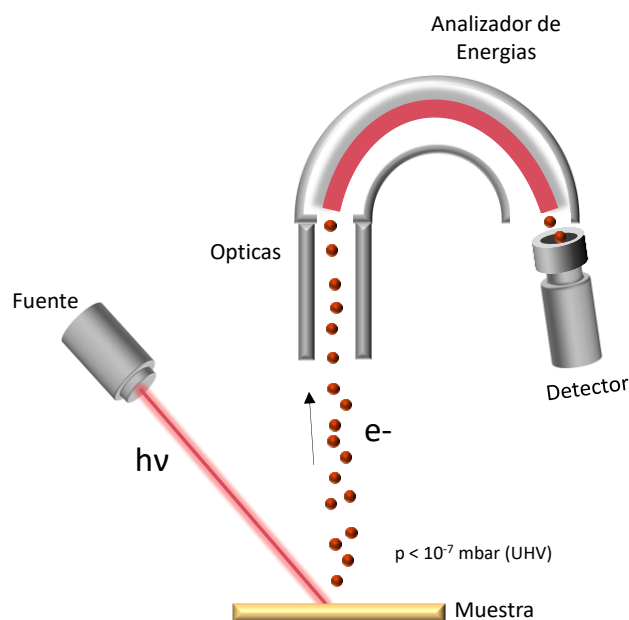


Figura 2.19. Esquema general del funcionamiento de los equipos de XPS.

En esta técnica los fotones de rayos X interactúan con los electrones de la capa interna de los átomos de la muestra, permitiendo la identificación elemental<sup>48</sup>. Particularmente, cuando un átomo de la muestra absorbe un fotón de esta energía, se produce la ionización por emisión de un electrón de la capa interna.

La emisión de los fotoelectrones se produce en todas las direcciones. Sin embargo, una parte de ellos atraviesan una hendidura e ingresan a un analizador de energías, el cual va separando los electrones emitidos según su energía cinética<sup>48</sup>. En este contexto resulta muy importante trabajar con una cámara de UHV que permita alcanzar presiones lo suficientemente bajas para asegurar que los electrones emitidos puedan llegar al analizador sin chocar con otras moléculas.

A continuación, estos atraviesan la rendija de salida del analizador y pasan por un detector de electrones (ver Figura 2.19).

Finalmente, se obtiene el espectro de XPS, en el cual se grafica el número de fotoelectrones detectados por unidad de tiempo (típicamente en cuentas por segundo) en función de su energía cinética<sup>47-49</sup>, aunque si se aplica la siguiente expresión también se puede expresar el espectro obtenido en función de la energía de enlace:

$$KE = hv - BE - \phi_s \quad (2.5)$$

En esta ecuación KE es la energía cinética de los electrones emitidos,  $hv$  es la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del orbital atómico a partir del cual se emiten los electrones y  $\phi_s$  es la función trabajo del espectrofotómetro. La elección de KE o BE debe realizarse con especial cuidado dado que para un dado espectro estas energías aumentan en direcciones opuestas<sup>48</sup>.

En este trabajo de tesis doctoral los experimentos de XPS se realizaron en dos laboratorios:

- 1. Experimentos en el instituto Max Planck (MPI) for Solid State Research:** Los espectros de XPS correspondientes a los electrodos de Au modificados por electrografting de las sales de diazonio FeT (p- N<sub>2</sub>) PP y H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> fueron realizados por la Dra. Kathrin Müller.

En estos ensayos, el equipo de XPS empleado fue un Kratos Axis Ultra, con una fuente de rayos X de Al K $\alpha$  monocromática (1486.6 eV). En este sistema el analizador fué normal a la superficie de la muestra, de modo que ángulo de colección de fotoelectrones fue de  $\approx 90^\circ$ .

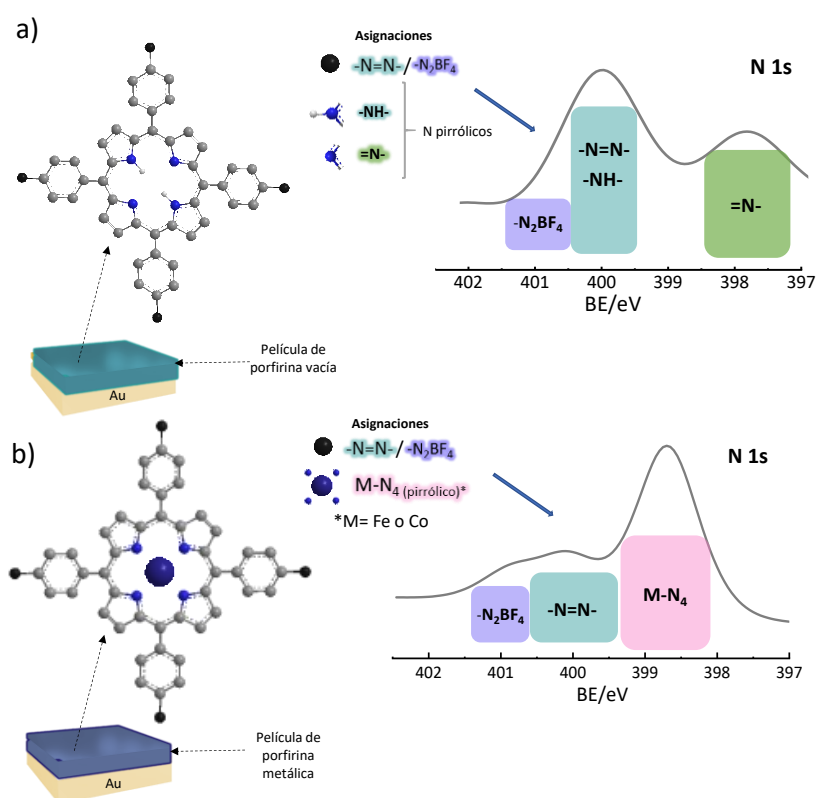
Los experimentos de XPS con los electrodos de Au (111) modificados por evaporación de FeTPP en condiciones de UHV fueron llevados a cabo por la Dra. Doris Grumelli. En este caso, el equipo de XPS consistía en una fuente de rayos X de doble ánodo y un analizador hemisférico SPECS PHOIBOS 150. En estas mediciones, el analizador empleado fué ortogonal a la superficie de la muestra y el haz de rayos X tenía un ángulo de inclinación de  $\approx 45^\circ$  con respecto a la misma. Previo a cada experimento, las muestras preparadas en la cámara de UHV se transferían al equipo de XPS, mediante una "suitcase" de vacío. El tamaño del spot de haz de rayos X fue de  $\approx 1 \text{ mm}^2$ . Todos los experimentos de XPS fueron llevados a cabo a temperatura ambiente.

- 2. Experimentos en el instituto INIFTA:** Para estos ensayos se utilizaron los electrodos de Au modificados por electrografting de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> en presencia de 20 mM de DPPH y posterior postmetalación con FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub> o mezclas de ambos. Dichos experimentos

estuvieron a cargo del Dr. Guillermo Benítez. El equipo empleado para estos ensayos poseía una fuente de rayos X XR50 (de SpecsGmbH), la cual cuenta con un ánodo dual, que permite elegir entre Mg K $\alpha$  o Al K $\alpha$ . Por otro lado, el equipo poseía un analizador hemisférico SPECS PHOIBOS 100 (normal a la muestra, ángulo de colección  $\approx 90^\circ$ ) y, finalmente, como sistema de detección un multiplicador de electrones channeltron. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

La técnica se empleó principalmente para identificar la presencia de los nitrógenos característicos de porfirinas vacías (Figura 2.20.a), o de porfirinas metálicas (figura 2.20.b), correspondientes al anillo tetrapirrólico, y de los grupos periféricos al anillo ( $-\text{N}_2\text{BF}_4$  y el puente  $-\text{N}=\text{N}-$ ) en las diferentes películas catalíticas formadas.

En la figura 2.20 se resumen las señales de N 1s que fueron de interés en la presente investigación, sus asignaciones y posiciones en el espectro.



**Figura 2.20.** Señales de interés de N 1s para las películas de porfirinas vacías (a) y de porfirinas metálicas (b) sobre Au. La imagen *inset* muestra el espectro típico de N 1s de alta resolución que se espera en cada caso. Los rectángulos indican las regiones correspondientes a las estructuras de interés.

En general, para todos los casos e independientemente del equipo utilizado primero se obtenía un espectro de baja resolución (*survey*) por medio de un escaneo rápido realizado en un

intervalo amplio de energías, seguido de un escaneo en las regiones energéticas de interés, para obtener espectros con mayor resolución de las señales de los elementos bajo estudio.

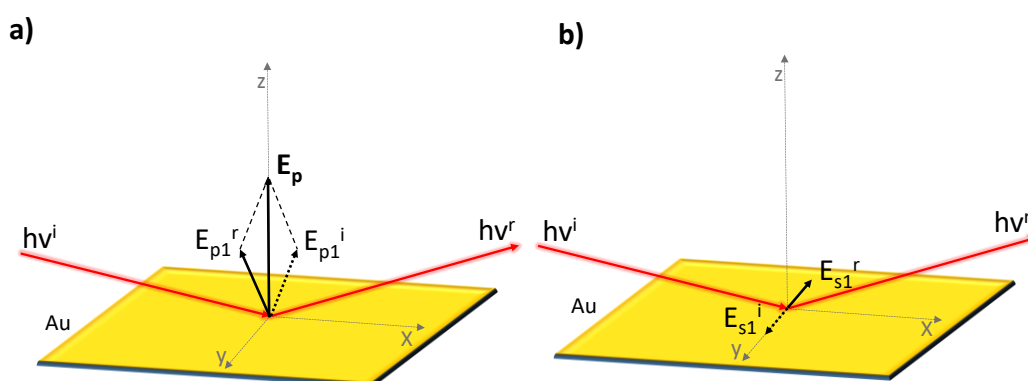
Concretamente las regiones examinadas fueron N 1s, Au 4f y Fe 2p (y/o Co 2p). Todas las señales fueron procesadas con el software CasaXPS.

Para el análisis de los datos se establecieron relaciones entre las intensidades relativas de las señales de N y Au obtenidas del ajuste, para obtener información de la integridad y grado de cubrimiento de las películas generadas, la cual se podía correlacionar con la información provenientes de otras técnicas (LSV, AFM, EQCM, etc.). Por otro lado, las señales de Fe 2p (y/o Co 2p según el tipo de muestra) y N 1s permitieron identificar la presencia de FeTPP (y/o CoTPP) en las diferentes películas generadas, lo cual fué fundamental para explicar las propiedades electrocatalíticas de ORR (y/o OER) en medio alcalino de los diferentes sistemas

### Espectroscopía Infrarroja de Reflexión-Absorción Modulada por Polarización (PMIRRAS)

La Espectroscopía Infrarroja de Reflexión-Absorción Modulada por Polarización (PMIRRAS) es una técnica fundamental en la caracterización estructural de películas orgánicas (por ejemplo, monocapas) unidas a superficies metálicas<sup>50</sup>.

En PMIRRAS, un haz incidente de radiación infrarroja ( $h\nu^i$ ) es modulado en dos direcciones ortogonales: perpendicular (luz polarizada p) y paralelo (luz polarizada s). En el primer caso, el campo eléctrico de la luz polarizada ( $E_{p1}^i$ ) en el plano de incidencia es desfasado mínimamente por reflexión (Figura 2.21.a) y la interferencia constructiva intensifica el campo eléctrico perpendicular ( $E_p$ ) a la superficie del metal. Por otra parte, en el caso de la luz polarizada s, el campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia ( $E_{s1}^i$ ) es desfasado  $180^\circ$  por reflexión (Figura 2.21.b), de modo que la interferencia destructiva hace despreciable el campo eléctrico neto en la superficie<sup>51</sup>.



**Figura 2.21. Direcciones de los vectores del campo eléctrico de los haces IR incidente y reflejado en la interfaz metal-aire para a) la luz polarizada p y b) la luz polarizada s**

En PMIRRAS, las reglas de selección de la superficie para la reflexión de la radiación infrarroja en un metal posibilitan la detección de aquellas moléculas unidas a la superficie que tengan una componente en su momento de transición dinámico perpendicular a la misma cuando se emplea luz polarizada p<sup>52</sup>. Esta señal es intensificada en la superficie, como se mencionó anteriormente, lo que permite la obtención del espectro de la película unida al metal.

En el caso de la señal de la luz polarizada s, esta no se modifica por la presencia de dichas moléculas en la superficie, por lo que se la suele tener en cuenta para trazar la línea de base.

Si bien la técnica es sensible a las moléculas unidas a las superficies (siempre cuando se cumplan las reglas de selección), también permite detectar moléculas (por ejemplo, CO<sub>2</sub> atmosférico y agua) que se encuentran alrededor de la misma a menos de  $\approx 1 \mu\text{m}$  de distancia<sup>51</sup>.

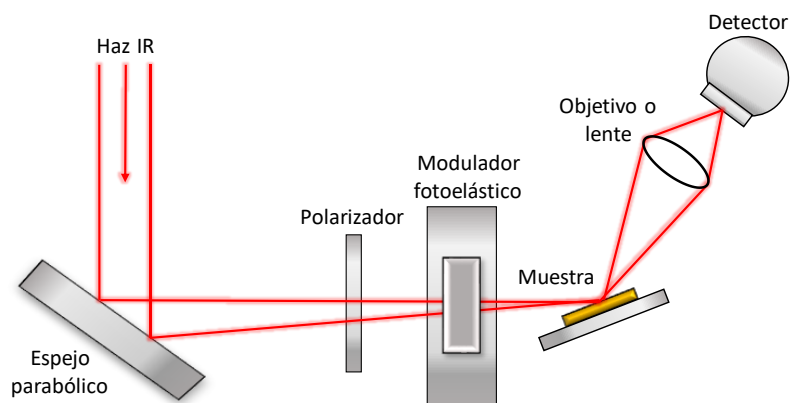
La modulación se realiza, entre los dos tipos de polarizaciones del haz, a una frecuencia de 50 kHz y el espectro de reflexión-absorción se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$\frac{\Delta R}{\langle R \rangle} = \frac{|R_s - R_p|}{(R_s + R_p)/2} \quad (2.6)$$

Donde  $R_s$  y  $R_p$  son las reflectividades de las componentes s y p de la modulación del haz infrarrojo respectivamente.

En la figura 2.22 se presenta el arreglo experimental de la técnica PMIRRAS. De modo general, un haz de luz IR proveniente del espectrómetro es dirigido hacia la muestra mediante un espejo parabólico. Antes de alcanzar la muestra, dicho haz atraviesa un polarizador, donde se genera la luz polarizada p. A continuación, el haz atraviesa un modulador fotoelástico (PEM) de ZnSe y, posteriormente, se dirige a la superficie de la muestra. El componente PEM mencionado, es un transductor piezoeléctrico, que transforma el potencial en una onda mecánica que expande o comprime el cristal de ZnSe<sup>53</sup>. Cuando esta deformación ocurre, se produce un cambio en el índice de refracción que altera la componente x de la intensidad de la luz polarizada p generada. Esto genera un retardo (o aceleración) generada por el PEM que varía según el potencial aplicado al mismo y la longitud de onda incidente ( $\lambda_0$ ). Típicamente, se configura el PEM para un dado valor de potencial y  $\lambda_0$ <sup>54</sup>

Una vez que el haz IR interacciona con la muestra, el mismo es colectado por un objetivo o lente y, finalmente, reenfocado hacia un detector<sup>51</sup>



**Figura 2.22. Esquema del arreglo experimental de PMIRRAS. La línea roja indica el camino óptico del Haz IR en el equipo de medida. Adaptado de referencia<sup>53</sup>.**

Los experimentos de PMIRRAS fueron realizados en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Dichos ensayos fueron llevados a cabo por la Dra. Lucila Méndez De Leo. Se empleó un espectrómetro Thermo Nicolet 8700 (Nicolet, Madison, WI) equipado con un montaje óptico de sobremesa externo a medida, un detector MCT-A (Nicolet), un PEM (PM-90 con cabeza óptica II/ZnSe 50 KHz, Hinds Instrument) y un modulador síncrono de muestreo (GWC instrument).

La adquisición de los espectros se realizó con un  $\lambda_0 = 1500 \text{ cm}^{-1}$  para analizar en las películas formadas las señales de ( $\nu$  C=C en  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , C=N en  $1339 \text{ cm}^{-1}$  y  $\text{FeN}_4$  en  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), características de la molécula FeTPP<sup>55</sup>. Además, en esta región se podía examinar la señal a  $1424 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace N=N<sup>56</sup> en la película unida a Au por electrografting. Por otro lado, se adquirieron espectro con un  $\lambda_0 = 2200 \text{ cm}^{-1}$  para analizar la región del estiramiento C-N<sub>2</sub> en la película, cuya señal suele aparecer típicamente entre  $2100\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ <sup>57,58</sup>.

En todos los casos, el ángulo de incidencia se fijó a  $\approx 80^\circ$ , el cuál proporciona la máxima intensidad del campo eléctrico para la interfaz aire-Au. Además, se utilizó la técnica de la demodulación desarrollada por Corn<sup>59,60</sup>.

La señal fue corregida por la respuesta PEM aplicando el modelo descrito por Frey y otros<sup>61</sup>. Cada experimento fue realizado promediando 1500 barridos por zona en el espectro y la resolución se ajustó a  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, en este trabajo de tesis doctoral los experimentos de PMIRRAS fueron realizados para determinar la orientación de las moléculas de porfirinas en las pseudo-monocapas de FeTPP unidas a los electrodos de Au robax por electrografting de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP en presencia de 50 mM de DPPH.

Dado que la intensidad de los picos de interés en esta técnica no solo se relacionan con la orientación de las moléculas sino también con el número de moléculas adsorbidas a la superficie, en esta investigación se determinó dicha cantidad mediante experimentos de EQCM del sistema, cuyos resultados se exhiben y se analizan en el capítulo 5 de la presente tesis.

### Referencias Bibliográficas

- (1) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J. C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochem commun* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (2) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; 1996.
- (3) Collins, G.; Fleming, P.; O'Dwyer, C.; Morris, M.; Holmes, J. D. Functionalization of Germanium Nanowires. In *ECS Transactions*; 2011; Vol. 35, pp 89–99. <https://doi.org/10.1149/1.3567740>.
- (4) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (14), 2905–2909. <https://doi.org/10.1021/cm401512c>.
- (5) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (6) Grumelli, D.; Wurster, B.; Stepanow, S.; Kern, K. Bio-Inspired Nanocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 2904. <https://doi.org/10.1038/ncomms3904>.
- (7) Nishimura, N.; Ooi, M.; Shimazu, K.; Fujii, H.; Uosaki, K. Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00287-9).
- (8) Chen, Y.; Zou, C.; Mastalerz, M.; Hu, S.; Gasaway, C.; Tao, X. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. MDPI AG December 18, 2015, pp 30223–30250. <https://doi.org/10.3390/ijms161226227>.
- (9) Griffiths, P. R.; Haseth, J. A. de. *Fourier Transform Infrared Spectrometry Second Edition*.
- (10) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (11) Collins, G.; Fleming, P.; O'Dwyer, C.; Morris, M.; Holmes, J. D. (Invited) Functionalization of Germanium Nanowires. In *ECS Transactions*; 2011; Vol. 35, pp 89–99. <https://doi.org/10.1149/1.3567740>.



- (12) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. (Professor). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press, 1991.
- (13) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta Edición.; 2008.
- (14) Carrera, H. Z. *Principios de Espectroscopia de RMN, Interpretación de Un Espectro de RMN y Problemas Comunes*; 2021. <https://www.news-courier.com/immunology/articles/nmr-spectroscopy-principles-interpreting-an-nmr-spectrum-and-common-problems-355891> (accessed 2022-09-10).
- (15) Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 11th Edition.; 2018.
- (16) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J. C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochem Commun* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (17) Hou, H. L.; Dasler, D.; Hauke, F.; Hirsch, A. Reductive Functionalization of Graphenides With Nickel(II) Porphyrin Diazonium Compounds. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* **2017**, *11* (11). <https://doi.org/10.1002/pssr.201700306>.
- (18) Kamble, S. S.; Shankarling, G. S. Room Temperature Diazotization and Coupling Reaction Using a DES-Ethanol System: A Green Approach towards the Synthesis of Monoazo Pigments. *Chemical Communications* **2019**, *55* (42), 5970–5973. <https://doi.org/10.1039/c9cc01114e>.
- (19) Shankar, S.; Peters, M.; Steinborn, K.; Krahwinkel, B.; Sönnichsen, F. D.; Grote, D.; Sander, W.; Lohmiller, T.; Rüdiger, O.; Herges, R. Light-Controlled Switching of the Spin State of Iron(III). *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 4750. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07023-1>.
- (20) Pawlik, M. J.; Miller, P. K.; Sullivan, E. P.; Levstik, M. A.; Almond, D. A.; Strauss, S. H. Comparison of Variable-Temperature <sup>1</sup>H NMR Spectra of Five-Coordinate High-Spin (S = 5/2) Iron(III) Porphyrins and Chlorins. *J Am Chem Soc* **1988**, *110* (10), 3007–3012. <https://doi.org/10.1021/ja00218a002>.
- (21) Green, M.; Medforth, C.; Muzzi, C.; Nurco, D.; Shea, K.; Smith, K.; Lebrilla, C.; Shelnut, J. Application of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry to the Analysis of Planar Porphyrins and Highly Substituted Nonplanar Porphyrins. *European Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *3* (1), 439. <https://doi.org/10.1255/ejms.178>.
- (22) Bartlett, M. G.; Busch, K. L.; Wells, C. A.; Schey, K. L. Use of 2-Hydroxy-1-Naphthoic Acid as a Matrix for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Low Molecular Weight Porphyrins and Peptides. *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, *31* (3), 275–279. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(199603\)31:3<275::AID-JMS294>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199603)31:3<275::AID-JMS294>3.0.CO;2-Q).
- (23) Singhal, N.; Kumar, M.; Kanaujia, P. K.; Viridi, J. S. MALDI-TOF Mass Spectrometry: An Emerging Technology for Microbial Identification and Diagnosis. *Frontiers in*

- Microbiology*. Frontiers Research Foundation 2015.  
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00791>.
- (24) Kim, Y. L.; Zhao, S.; Sharkey, A. G.; Hercules, D. M. Investigation of Porphyrins and Metalloporphyrins by Liquid Matrix-Assisted Laser Desorption Mass Spectrometry. *Mikrochim Acta* **1994**, *113* (1–2), 101–111. <https://doi.org/10.1007/BF01243142>.
- (25) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Bagotsky, V. S. *Electrochemical Methods Fundamentals of Electrochemistry*; 2001.
- (26) Vielstich, Wolf. *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, and Applications*; John Wiley & Sons, 2010.
- (27) Bandarenka, A. S.; Ventosa, E.; Maljusch, A.; Masa, J.; Schuhmann, W. Techniques and Methodologies in Modern Electrocatalysis: Evaluation of Activity, Selectivity and Stability of Catalytic Materials. *Analyst* **2014**, *139* (6), 1274–1291.  
<https://doi.org/10.1039/c3an01647a>.
- (28) Lee, K. J.; Elgrishi, N.; Kandemir, B.; Dempsey, J. L. Electrochemical and Spectroscopic Methods for Evaluating Molecular Electrocatalysts. *Nature Reviews Chemistry*. Nature Publishing Group January 11, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0039>.
- (29) Bagot'skiĭ, V. S. (Vladimir S. *Fundamentals of Electrochemistry*; Wiley-Interscience, 2006.
- (30) Zanello, P. *Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application*; 2003.
- (31) Scholz, F. *Electroanalytical Methods*.
- (32) Buttry', D. A.; Ward', M. D. *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*; 1992; Vol. 92.
- (33) Calvo, E. J.; Etchenique, R. A. *Chapter 12 Kinetic Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)*; Elsevier Masson SAS, 1999; Vol. 37.  
[https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(99\)80017-X](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(99)80017-X).
- (34) Carpick, R. W.; Salmeron, M. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy. **1997**.
- (35) Digital Instruments. Scanning Probe Microscopy Training Notebook. 2000.
- (36) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (1), 013705.  
<https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- (37) Santinacci, L.; Zhang, Y.; Schmuki, P. AFM Scratching and Metal Deposition through Insulating Layers on Silicon. *Surf Sci* **2005**, *597* (1–3), 11–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.05.069>.
- (38) Ton-That, C.; Shard, A. G.; Bradley, R. H. Thickness of Spin-Cast Polymer Thin Films Determined by Angle-Resolved XPS and AFM Tip-Scratch Methods. *Langmuir* **2000**, *16* (5), 2281–2284. <https://doi.org/10.1021/la990605c>.

- (39) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching.” *Anal Chem* **2003**, *75* (15), 3837–3844. <https://doi.org/10.1021/ac034026v>.
- (40) Eaton, P. Jonathan.; West, Paul. *Atomic Force Microscopy*; Oxford University Press, 2010.
- (41) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*; 1996.
- (42) Wiesendanger, R.; Güntherodt, H.-J. *Scanning Tunneling Microscopy III*; Gomer, R., Ed.; 1996.
- (43) Bonnell, D. A. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Theory, Techniques, and Applications*; Wiley-VCH, 2001.
- (44) Buchner, F.; Schwald, V.; Comanici, K.; Steinrück, H. P.; Marbach, H. Microscopic Evidence of the Metalation of a Free-Base Porphyrin Monolayer with Iron. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (2), 241–243. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600698>.
- (45) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. <sc>WSXM</sc> : A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (1), 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- (46) Andrade, J. D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*; Springer US: Boston, MA, 1985; pp 105–195. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0_5).
- (47) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E. ; Bomben, K. D.; Chastain, J. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*.
- (48) HOLLAS, M. J. *MODERN SPECTROSCOPY*, Fourth Edition.; 2004.
- (49) Kaufmann, E. N. *CHARACTERIZATION OF MATERIALS*; 2003.
- (50) Zawisza, I.; Wittstock, G.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. PM IRRAS Investigation of Thin Silica Films Deposited on Gold. Part 1. Theory and Proof of Concept. *Langmuir* **2007**, *23* (18), 9303–9309. <https://doi.org/10.1021/la063488b>.
- (51) Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowski, J.; Ross, P. N. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; 2013; Vol. 13. <https://doi.org/10.1002/9783527633227>.
- (52) Urban, M. Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules and Macro-Molecules. In *Surface and Interface Analysis*; Interscience, W., Ed.; 1993; Vol. 23.
- (53) Barner, B. J.; Green, M. J.; Sáez, E. I.; Corn, R. M. *Polarization Modulation Fourier Transform Infrared Reflectance Measurements of Thin Films and Monolayers at Metal Surfaces Utilizing Real-Time Sampling Electronics*; 1991; Vol. 63. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- (54) Ricci, A. M. MODIFICACIÓN REDOX DE SUPERFICIES PARA ELECTRÓNICA MOLECULAR Y ELECTROCATÁLISIS, 2010.

- (55) Sun, Z. C.; She, Y. bin; Zhou, Y.; Song, X. F.; Li, K. Synthesis, Characterization and Spectral Properties of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron Chloride Complexes. *Molecules* **2011**, *16* (4), 2960–2970. <https://doi.org/10.3390/molecules16042960>.
- (56) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (8), 2119–2127. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100882>.
- (57) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (58) Collins, G.; Fleming, P.; O'Dwyer, C.; Morris, M.; Holmes, J. D. (Invited) Functionalization of Germanium Nanowires. In *ECS Transactions*; 2011; Vol. 35, pp 89–99. <https://doi.org/10.1149/1.3567740>.
- (59) Barner, B. J.; Green, M. J.; Sáez, E. I.; Corn, R. M. Polarization Modulation Fourier Transform Infrared Reflectance Measurements of Thin Films and Monolayers at Metal Surfaces Utilizing Real-Time Sampling Electronics. *Anal Chem* **1991**, *63* (1), 55–60. <https://doi.org/10.1021/ac00001a010>.
- (60) Green, M. J.; Barner, B. J.; Corn, R. M. Real-Time Sampling Electronics for Double Modulation Experiments with Fourier Transform Infrared Spectrometers. *Review of Scientific Instruments* **1991**, *62* (6), 1426–1430. <https://doi.org/10.1063/1.1142462>.
- (61) Frey, B. L.; Corn, R. M.; Weibel, S. C. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; 2003; Vol. 59. [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(02\)00151-8](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(02)00151-8).

# CAPÍTULO 3

Síntesis de Sales de Diazonio de Porfirinas

### 3.1 Introducción

La motivación para el empleo de las sales de diazonio de las porfirinas metálicas (FeTPP y CoTPP) en la presente investigación es que son el punto de partida para el desarrollo de las diferentes superficies electrocatalíticas de interés. Para sintetizarlas es necesario partir de la correspondiente amina primaria de la porfirina, disuelta en un medio orgánico aprótico (conteniendo ACN y THF)<sup>1</sup> o en un medio acuoso ácido (conteniendo HBF<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sup>2</sup>, en presencia de un agente diazotante (NOBF<sub>4</sub> o (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO).

En este trabajo se emplearon diferentes aminas primarias de porfirinas metálicas para sintetizar las sales de diazonio: Fe(p-NH<sub>2</sub>)PP y Co-(p-NH<sub>2</sub>)PP con cuatro grupos -NH<sub>2</sub> terminales y FeTPP-NH<sub>2</sub> con un grupo -NH<sub>2</sub> terminal. Por otro lado, se sintetizaron sales de diazonio de la amina H<sub>2</sub>TPP-NH<sub>2</sub>, sin metal coordinado y conteniendo un grupo -NH<sub>2</sub> terminal.

Los productos obtenidos de la reacción de diazotación fueron analizados por FTIR para confirmar la formación del grupo diazo (-N<sub>2</sub>) terminal característico de la sal de diazonio. En aquellas síntesis en los que el grupo -N<sub>2</sub> pudo ser detectado satisfactoriamente por FTIR, se empleaban otras técnicas como <sup>1</sup>H-RMN o MALDI-TOF para complementar el análisis.

### 3.2 Síntesis de FeT(p- N<sub>2</sub>)PP

La sal de diazonio FeT(p- N<sub>2</sub>)PP] fue sintetizada a partir de la reacción de diazotación de su amino derivado FeT(p- NH<sub>2</sub>)PP siguiendo el protocolo de Gross y colaboradores<sup>1</sup> (Figura 3.1). FeT (p- NH<sub>2</sub>)PP se encuentra disponible comercialmente, conteniendo ya el metal de interés incorporado.

Este procedimiento se realiza en ausencia de luz y en atmósfera saturada de Ar, utilizando NOBF<sub>4</sub> como agente diazotante. El arreglo experimental utilizado se describió detalladamente en la sección 2.3 del capítulo 2 de materiales y métodos de la presente tesis.

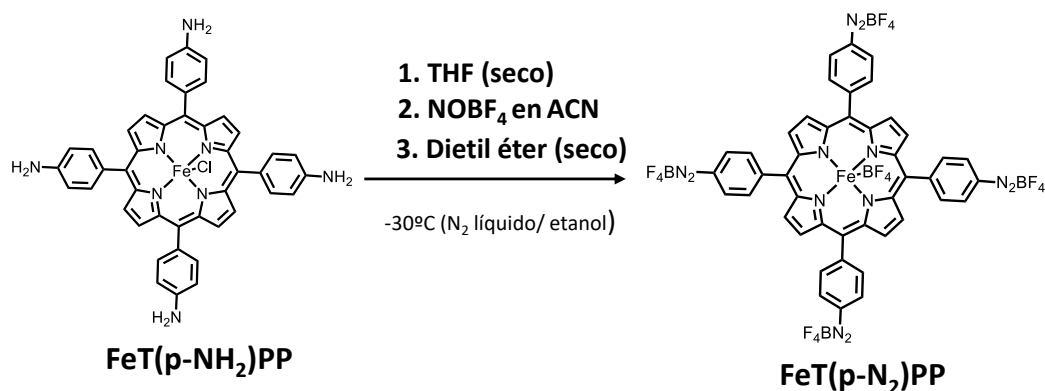


Figura 3.1. Esquema de la síntesis de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>)PP.

Para llevar a cabo esta reacción, se disolvieron  $5.82 \times 10^{-5}$  moles de FeT (p- NH<sub>2</sub>) PP en un volumen mínimo de THF seco, y se agregó gota a gota a una solución de NOBF<sub>4</sub> (1.2 Eq) en ACN seco manteniendo la mezcla de reacción a -30°C (mezcla de etanol y N<sub>2</sub> líquido) y bajo agitación constante durante 30 minutos.

A continuación, la sal de diazonio FeT (p-N<sub>2</sub>)PP se precipitó empleando dietil éter seco durante 24 horas a -20°C, se separó por filtración, realizando lavados con dietil éter, y, finalmente, se secó en condiciones de vacío. Una vez finalizado el secado, se tomó una alícuota del polvo obtenido para realizar su caracterización por FTIR.

En la figura 3.2 se exhibe el espectro FTIR obtenido de una pastilla de KBr preparada con el polvo resultante de la diazotación, la presencia de la banda a  $2250.6 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento del enlace C-N<sub>2</sub> característico del grupo diazonio ( $\nu_{\text{C-N}_2^+}$ ) confirmaba satisfactoriamente el éxito de la síntesis de FeT (p-N<sub>2</sub>)PP<sup>3,4</sup>.

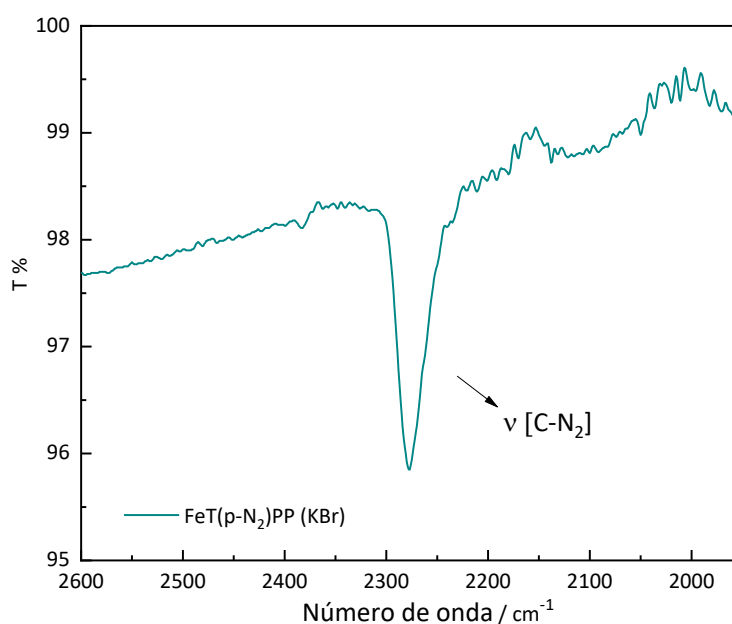


Figura 3.2. Espectros de FT-IR de una pastilla de la sal FeT (p- N<sub>2</sub>) PP en KBr.

El Fe<sup>3+</sup> coordinado al anillo de porfirina, al igual que sucede con otros iones de metales transición (Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Mn<sup>3+</sup>), es susceptible de cambiar su estado de spin dependiendo de su número de coordinación, lo que puede provocar grandes variaciones en la magnitud de su momento magnético local<sup>5</sup>, que convierten a las moléculas derivadas de FeTPP en una opción no conveniente para el estudio de la misma por <sup>1</sup>H-RMN<sup>6</sup>. De ese modo, para complementar la caracterización de FeT (p-N<sub>2</sub>)PP se utilizó, en lugar de <sup>1</sup>H-RMN, la espectrometría de masas MALDI-TOF.

En la figura 3.3 se exhibe el espectro de masas obtenido para la molécula en cuestión. En el mismo se observa un pico m/z a ≈ 662.94 que confirma satisfactoriamente la detección del radical de FeTPP formado durante la descomposición rápida de la sal de diazonio FeT (p- N<sub>2</sub>) PP, producida durante el experimento de MALDI-TOF. La presencia de este pico característico es otra prueba indicativa del éxito de la reacción. No obstante, el espectro revelaría en 722 la presencia de la amina FeT (p- NH<sub>2</sub>) PP, indicando que la diazotación no es completa.

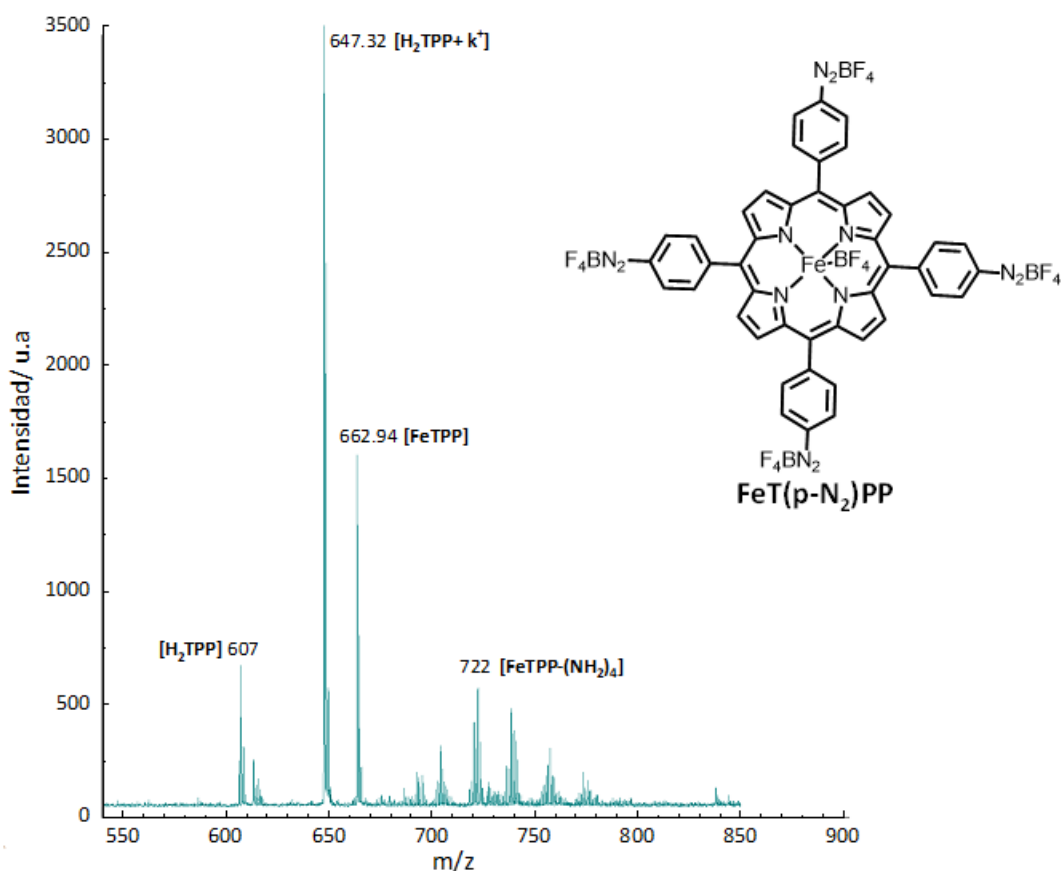


Figura 3.3. Espectro de masas (MALDI-TOF) del polvo de FeT (p- N<sub>2</sub>) PP.



La presencia como impureza de la amina sin diazotar no es una limitación en este caso en particular ya que el grupo  $-NH_2$  no es susceptible de reaccionar con la superficie del electrodo durante el proceso de electrografting de la sal de diazonio<sup>7</sup>. La amina primaria FeT (p-  $NH_2$ ) PP puede ser eliminada con la limpieza del sustrato luego de la modificación de la superficie.

Por otra parte, el pico  $m/z$  a  $\approx 607$  se asigna al radical del anillo de tetrafenilporfirina protonado ( $H_2TPP$ ), mientras que el pico a  $\approx 647.32$  eV es asignado al aducto  $[H_2TPP+K^+]$  formado entre dicho radical y los cationes  $K^+$  provenientes de la matriz empleada para realizar la medición. Estos dos picos son producto de la demetalación que sufren las porfirinas metaladas durante el experimento de MALDI<sup>8</sup>. En dicho proceso, además de perder el metal, dos (o tres) iones hidrógenos ( $H^+$ ) se incorporarían al anillo para formar el correspondiente catión radical<sup>8</sup>.

La síntesis descrita se realizó en colaboración con el Dr. Juan Giussi en el Laboratorio de Materia Blanda del Dr. Omar Azzaroni en el Instituto INIFTA.

### 3.3 Síntesis de FeTPP- $N_2$

Para diazotar la amina primaria FeTPP- $NH_2$  se realizó exactamente el mismo procedimiento (Figura 3.4) descrito para la síntesis de FeT(p- $N_2$ )PP en la sección 3.2. El espectro de FTIR de la pastilla de KBr conteniendo el producto final de la reacción no exhibió la banda característica del grupo diazonio  $-N_2BF_4$  en  $2200\text{ cm}^{-1}$ , indicando que la síntesis de la sal de diazonio tetrafluoroborato de 5-(4-diazo)-10,15,20 -(trifenil) porfirina de hierro (FeTPP- $N_2$ ) no fue exitosa.

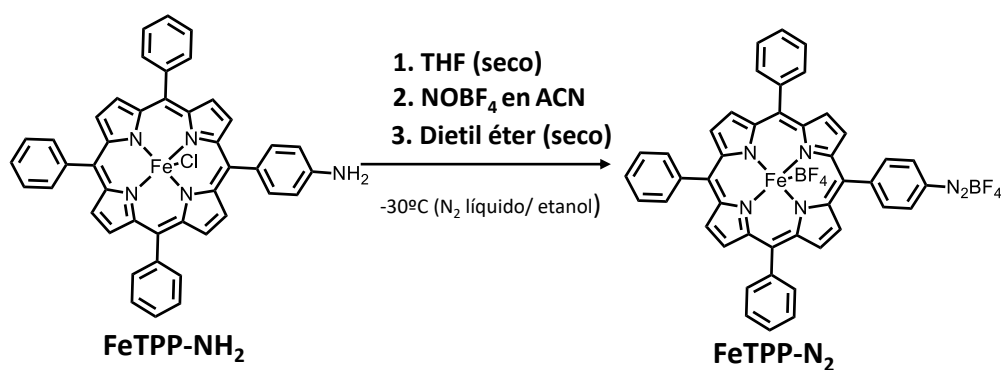


Figura 3.4. Esquema de la síntesis de FeTPP- $N_2$ .

Luego de intentar llevar a cabo la reacción en repetidas ocasiones, fueron notables las dificultades del protocolo en la etapa de precipitación, resultando en general muy difícil generar un precipitado de la mezcla de reacción, de manera tal que no fue posible obtenerlo.

### 3.4 Síntesis de CoT(p-N<sub>2</sub>)PP

Al igual que la diazotación de FeTPP-NH<sub>2</sub>, la diazotación de la amina CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP (Figura 3.5) tampoco resultó exitosa. No obstante, se intentó llevar a cabo la síntesis modificando ligeramente el protocolo descrito anteriormente. En este procedimiento se introducía en un balón de reacción 0.05 g de la amina primaria CoT(p-NH<sub>2</sub>) PP disueltos en un pequeño volumen de THF seco. A continuación, se agregaba gota a gota una solución de 0.022 g de NOBF<sub>4</sub> en un pequeño volumen de ACN seco. El sistema se mantuvo a agitación constante y a -30° C (en baño de N<sub>2</sub> líquido/etanol) durante un tiempo de 30 minutos.

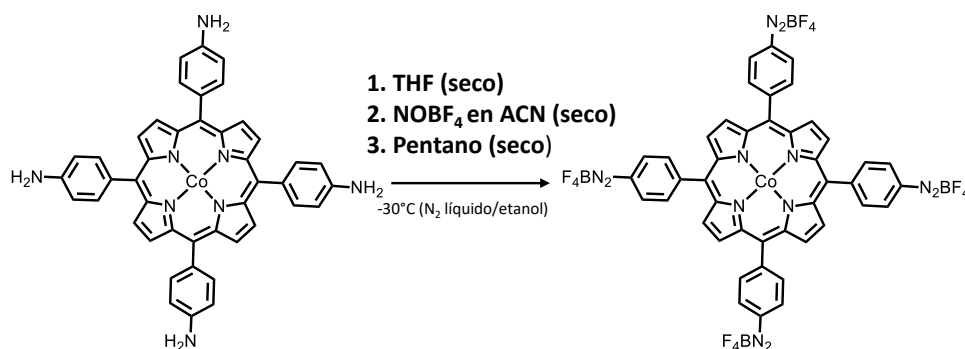


Figura 3.5. Esquema de la síntesis de Co(p-N<sub>2</sub>)PP.

El producto se precipitó con pentano seco, se filtró y se lavó con el mismo solvente y se secó al vacío.

Finalmente, se preparó una pastilla de KBr con el precipitado seco obtenido para realizar mediciones de FTIR. El espectro FTIR no exhibía el pico característico del grupo -N<sub>2</sub>, lo cual era indicativo de que la síntesis de la sal de diazonio tetrafluoroborato de tetra(p-diazo)fenilporfirina de cobalto (II) (Co(p-N<sub>2</sub>)PP) no fue exitosa. Por otro lado, se testeó, la solubilidad de CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP en THF colocando una alícuota de dicha especie en un tubo de ensayo junto con una cantidad del tamaño de un pulgar del solvente. No obstante, luego de agitar durante un tiempo la mezcla se comprobó que el reactivo no mostraba un buen grado de solubilidad en dicho solvente.

Este procedimiento se realizó en los laboratorios de la empresa PorphyChem, en la ciudad de Dijon, Francia.

### 3.5 Síntesis de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>

La reacción de diazotación (Figura 3.6) de la amina comercial H<sub>2</sub>TPP-NH<sub>2</sub>, se realizó siguiendo el procedimiento de Dasler<sup>2</sup> y Colaboradores, el cual emplea (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO como agente diazotante.

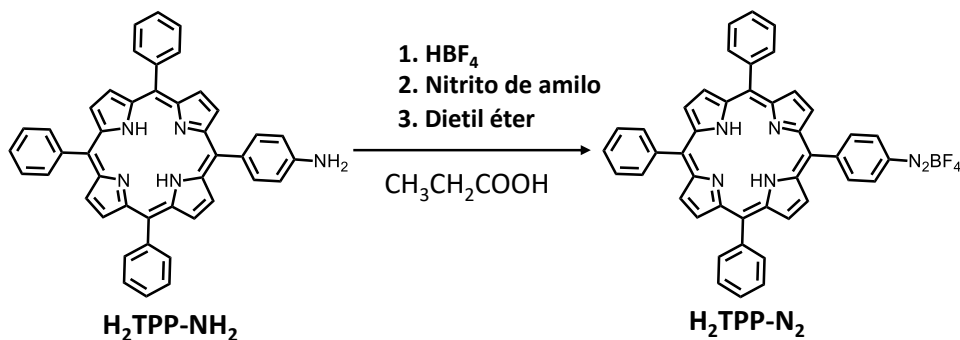


Figura 3.6. Esquema de la síntesis de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>.

En este procedimiento, primero en un balón de reacción se colocaban 0.15 g (0.25 mmol, 1.00 eq) de H<sub>2</sub>TPP-NH<sub>2</sub> disueltos en un pequeño volumen de 0.1 mL (1.59 mmol, 6.63 eq.) de HBF<sub>4</sub> (en 48% H<sub>2</sub>O). A continuación, se agregaban 10 mL de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH. En esta etapa se obtenía una solución de color verde a la que se agregaba gota a gota 0.1 mL (0.75 mmol, 3.13 eq.) de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO en solución con 5 mL de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Luego de 10 minutos, se agregaban 10 mL de dietil éter seco y se almacenaba la mezcla de reacción a -22 °C durante 6 horas para precipitar el producto final de la mezcla de reacción. Se obtenía un sólido verde, el cual se filtraba empleando filtros de tamaño de poro de 0.2 μm, se lavaba con dietil éter seco y se secaba al vacío. Finalmente, se monitoreaba la formación del grupo -N<sub>2</sub> por espectroscopia FTIR, para lo que se preparaba una pastilla de KBr a partir de una alícuota del sólido obtenido.

En la figura 3.7 se indica el espectro FTIR obtenido de una pastilla de KBr preparada con el sólido resultante de la diazotación, la presencia de la banda en  $\approx 2200 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento del enlace C-N<sub>2</sub> característico del grupo diazonio ( $\nu_{\text{C-N}_2^+}$ )<sup>3,4</sup> confirmaba satisfactoriamente el éxito de la síntesis del tetrafluoroborato de 5-(p-diazo)-10,15,20-(trifenil) porfirina (H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>).

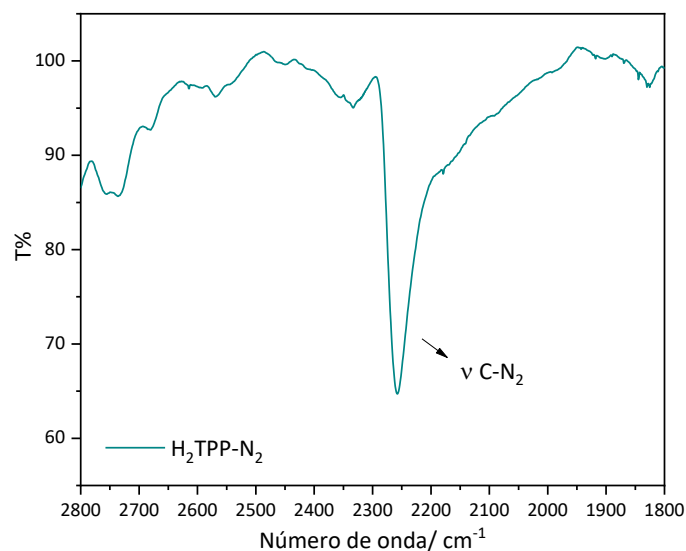


Figura 3.7. Espectros de FT-IR de una pastilla de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> en KBr.

La sal de diazonio H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> fue también caracterizada por <sup>1</sup>H-RMN en DMSO deuterado. En la figura 3.8 se presenta el espectro de <sup>1</sup>H-RMN obtenido con sus correspondientes asignaciones.

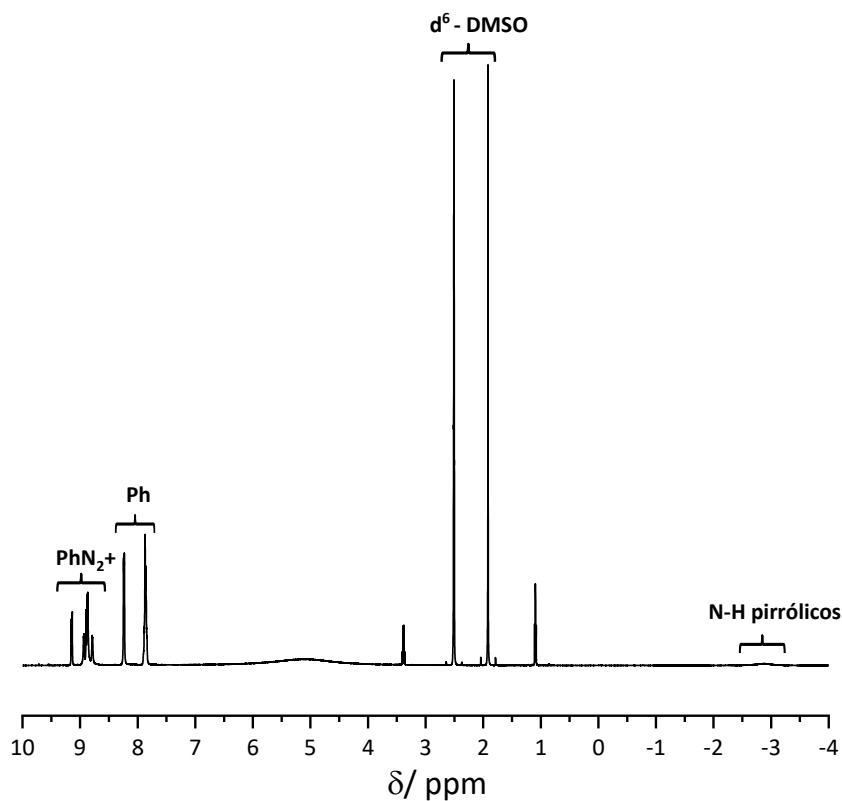


Figura 3.8. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO, 25°C) de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>.

Concretamente, las asignaciones realizadas de  $\delta$  en ppm fueron:

9.14 (d, 2H, -PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.94 (d, 2H, H β -pirrólicos-PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.87(m, 6H, H- β pirrólicos), 8.79 (d, 2H, -PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.24 (d, 6H, -Ph), 7.86 (d, 9H, -Ph) y -2.87 (s, 2H, N-H pirrólicos).

Los experimentos de esta síntesis se realizaron en colaboración con el Dr. Juan Giussi, en el laboratorio del Dr. Sergio Moya en el Instituto CIC biomaGUNE de la ciudad de Donostia, España.

La caracterización por MALDI-TOF de esta molécula quedó pendiente por realizar.

### 3.6 Conclusiones del capítulo

Recapitulando lo más importante, las sales diazonio obtenidas satisfactoriamente fueron FeT(p-N<sub>2</sub>)PP y H<sub>2</sub>TPPN<sub>2</sub>. Estas moléculas (Figura 3.9) fueron las sales de diazonio utilizadas en los procesos de electrografting empleados en la fabricación de las diferentes películas electrocatalíticas que se analizan en los siguientes capítulos.

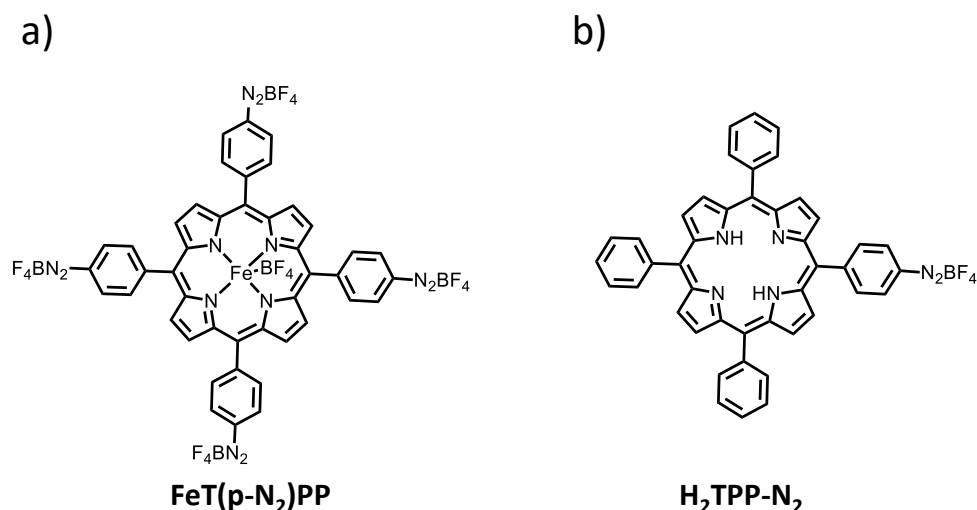


Figura 3.9. Sales de diazonio utilizadas para realizar electrografting: a) FeT(p-N<sub>2</sub>)PP con 4 grupos -N<sub>2</sub> terminales y b) H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> con 1 grupo -N<sub>2</sub> terminal.

Respecto de la sal de diazonio obtenida H<sub>2</sub>TPPN<sub>2</sub>, si bien se pudo confirmar el éxito de la reacción de diazotación por medio de los resultados de espectroscopia FTIR y <sup>1</sup>H-RMN como se indicó en la sección 3.5 de este capítulo, para la fabricación de la película de H<sub>2</sub>TPP por electrografting, se empleó también una sal de diazonio comercial obtenida por la empresa porphychem.

### Referencias Bibliográficas

- (1) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J. C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an

- Aryldiazonium Salt. *Electrochem commun* **2011**, *13* (11), 1236–1239.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (2) Dasler, D.; Schäfer, R. A.; Minameyer, M. B.; Hitzenberger, J. F.; Hauke, F.; Drewello, T.; Hirsch, A. Direct Covalent Coupling of Porphyrins to Graphene. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (34), 11760–11765. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04122>.
- (3) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501.  
<https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (4) Collins, G.; Fleming, P.; O'Dwyer, C.; Morris, M.; Holmes, J. D. (Invited) Functionalization of Germanium Nanowires. In *ECS Transactions*; 2011; Vol. 35, pp 89–99.  
<https://doi.org/10.1149/1.3567740>.
- (5) Shankar, S.; Peters, M.; Steinborn, K.; Krahwinkel, B.; Sönnichsen, F. D.; Grote, D.; Sander, W.; Lohmiller, T.; Rüdiger, O.; Herges, R. Light-Controlled Switching of the Spin State of Iron(III). *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 4750. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07023-1>.
- (6) Pawlik, M. J.; Miller, P. K.; Sullivan, E. P.; Levstik, M. A.; Almond, D. A.; Strauss, S. H. Comparison of Variable-Temperature <sup>1</sup>H NMR Spectra of Five-Coordinate High-Spin ( $S = 5/2$ ) Iron(III) Porphyrins and Chlorins. *J Am Chem Soc* **1988**, *110* (10), 3007–3012.  
<https://doi.org/10.1021/ja00218a002>.
- (7) Dasler, D. Highly Functional Graphene Architectures Through the Systematic Implementation of Reductive Covalent Adduct Formation. **2020**, 191.
- (8) Green, M.; Medforth, C.; Muzzi, C.; Nurco, D.; Shea, K.; Smith, K.; Lebrilla, C.; Shelnut, J. Application of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry to the Analysis of Planar Porphyrins and Highly Substituted Nonplanar Porphyrins. *European Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *3* (1), 439.  
<https://doi.org/10.1255/ejms.178>.

# CAPÍTULO 4

Evaluación de la Performance Electrocatalítica Para  
la Reacción de Reducción de Oxígeno:  
Películas Multicapas y Pseudo-monocapas de FeTPP  
Preparadas por Electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP

## 4.1 Introducción

En este capítulo, se exhiben los resultados de la modificación química de las superficies de Au robax y  $C_{\text{vitreo}}$  por electrografting de  $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$  PP. Se presentan los resultados de las películas de FeTPP formadas a partir del agregado de diferentes concentraciones de DPPH al medio de electrografting sobre Au robax. Las películas formadas se analizan por XPS, AFM y CV de la cupla  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solución acuosa. Se evalúa la actividad electrocatalítica de ORR en medio alcalino mediante experimentos de LSV. Finalmente, se emplea la técnica de RDE para determinar el  $n$ , en las superficies de  $C_{\text{vitreo}}$  modificadas.

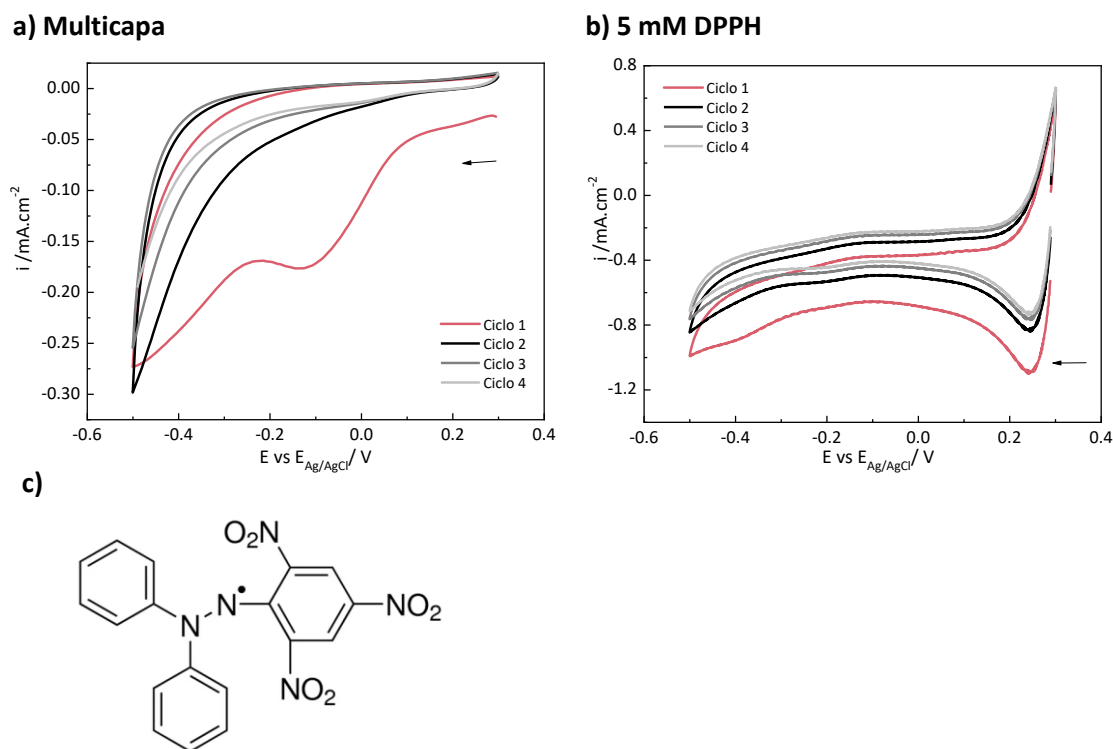
## 4.2 Electrografting de $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$ PP en ausencia y en presencia de DPPH.

Como se explicó en el capítulo 2 de la presente tesis (ver sección 2.3), la preparación de las películas electrocatalíticas por electrografting de  $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$  PP se realizó sobre dos superficies: Au robax y  $C_{\text{vitreo}}$ .

En el caso del Au robax, la superficie se sometía a un *annealing* previo a la modificación por electrografting de modo de formar terrazas planas de Au (111), que permitan la posterior evaluación del espesor de la película formada en cada caso mediante AFM. Los detalles de este tratamiento de la superficie se describieron en el capítulo 2, sección 2.5.

En la figura 4.1.a se exhibe el voltamperograma generado de modificar una superficie Au robax por electrografting de una solución 0.5 mM de la sal de diazonio de  $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$  PP en  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{BF}_4$  0.1 M en ACN: DMF (4:1) secos saturada en  $\text{N}_2$ . Se realizaron 4 ciclos de CV a 100 mV/s entre 0.3 V y -0.5 V. Este procedimiento permite unir de manera covalente a dicha superficie una multicapa, derivada de la especie  $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$  PP, por medio de la reducción electroquímica del grupo  $-\text{N}_2$  terminal<sup>1</sup>. En el primer ciclo de CV (figura 4.1.a) se observa en  $\approx -0.1$  V el pico catódico característico correspondiente al proceso electroquímico mencionado, cuya densidad de corriente disminuye (o desaparece) en los ciclos subsiguientes debido al bloqueo (o pasivación) de la superficie generado por la formación de la multicapa. Por otra parte, la disminución observada en la doble capa es consistente con el proceso de modificación de la superficie<sup>2,3</sup>.





**Figura 4.1.** Perfil del electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>) PP sobre Au robax obtenido por CV en una solución 0.5 mM de dicha sal de diazonio en [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1 M en ACN: DMF (4:1) secos en ausencia de DPPH (a) y cuando se adiciona a la solución anterior un exceso de 5 mM de DPPH (b). En ambos casos (a y b) se realizaron 4 ciclos a 100 mV/s entre 0.3 V y -0.5 V. Atmósfera saturada con N<sub>2</sub>. Estructura química del DPPH (c).

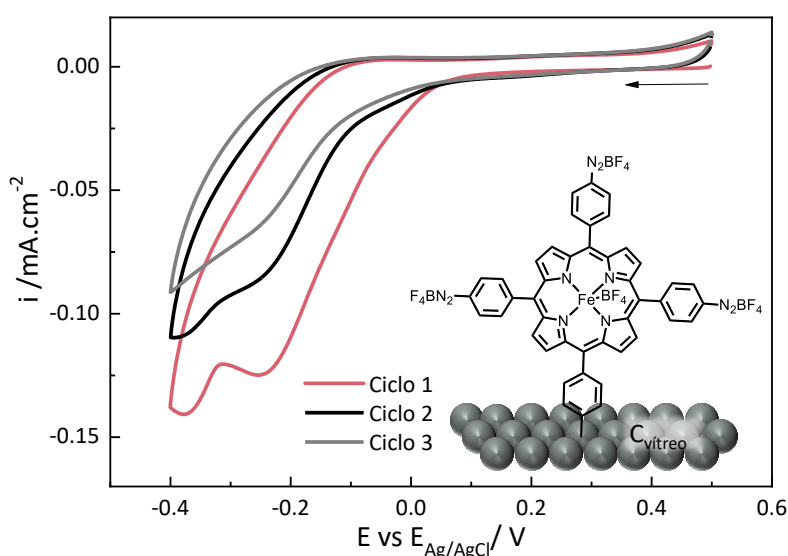
Como se mencionó el capítulo 2 empleamos al DPPH (estructura química en Figura 4.1.c) como atrapador de radicales para tener control en la formación de monocapas. En la figura 4.1.c se muestra la estructura química de la molécula del DPPH.

Cuando se agrega un exceso de 5 mM de DPPH a la solución de electrografting antes descrita, se obtiene la CV de la figura 4.1.b. En este caso una segunda cupla redox aparece en  $\approx 0.24$  V, la cual está relacionada a la respuesta electroquímica reversible del DPPH<sup>2,3</sup> en solución. Al igual, que en la CV de la figura 4.1.a, la disminución de la doble capa durante el proceso de electrografting (ciclo 2 en adelante) confirma satisfactoriamente el proceso de modificación en la superficie<sup>2,3</sup>. No obstante, el decaimiento de  $i$  entre el primer ciclo y los subsecuentes es más tenue para el electrografting en presencia de DPPH, lo que es indicativo de la formación de un recubrimiento más delgado en la superficie<sup>2</sup>.

Para concentraciones de DPPH entre 1 y 50 mM se obtuvieron resultados similares a los exhibidos en la figura 4.1.b (1 mM, 3 mM, 10 mM, 20 mM y 50 mM).

En el caso del electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP sobre C<sub>vitreo</sub>, la superficie se pulió mecánicamente previo a realizarse el experimento. Los detalles de este tratamiento ya fueron descritos en el capítulo 2, sección 2.5.

En la figura 4.2 se exhibe el voltamperograma obtenido de modificar químicamente el electrodo de C<sub>vitreo</sub> a partir de una solución 0.5 mM de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP en [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1 M en ACN: DMF (4:1) secos. Se realizaron 3 ciclos entre 0.5 V y -0.4 V a 100 mV/s. Al igual que en los CV de electrografting sobre Au robax, en el primer ciclo se observa el pico característico de la reducción electroquímica del grupo -N<sub>2</sub> de la sal de diazonio, cuya *i* disminuye en los ciclos siguientes debido al proceso de modificación de la superficie<sup>4,5</sup>.

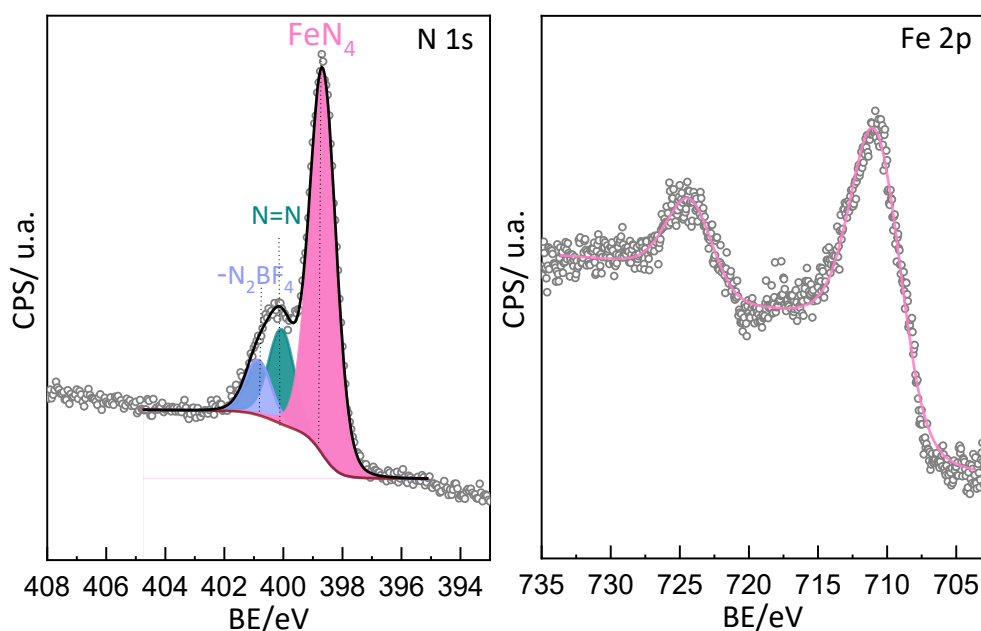


**Figura 4.2.** Electrografting sobre C<sub>vitreo</sub> de una solución 0.5 mM de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP en [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1 M en ACN: DMF (4:1) secos. Se realizaron 3 ciclos de CV a 100 mV/s entre 0.5 V y -0.4 V. El *inset* exhibe la estructura química de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP unida a C<sub>vitreo</sub>.

Como resultado de esta modificación se obtuvieron multicapas, derivadas de la sal de diazonio FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP, unidas covalentemente a la superficie de C<sub>vitreo</sub>. Una vez realizada la preparación, con este tipo de electrodos se realizaron experimentos con la técnica de RDE para determinar el número de electrones transferidos (*n*) en la ORR en medio alcalino.

### Caracterización por XPS

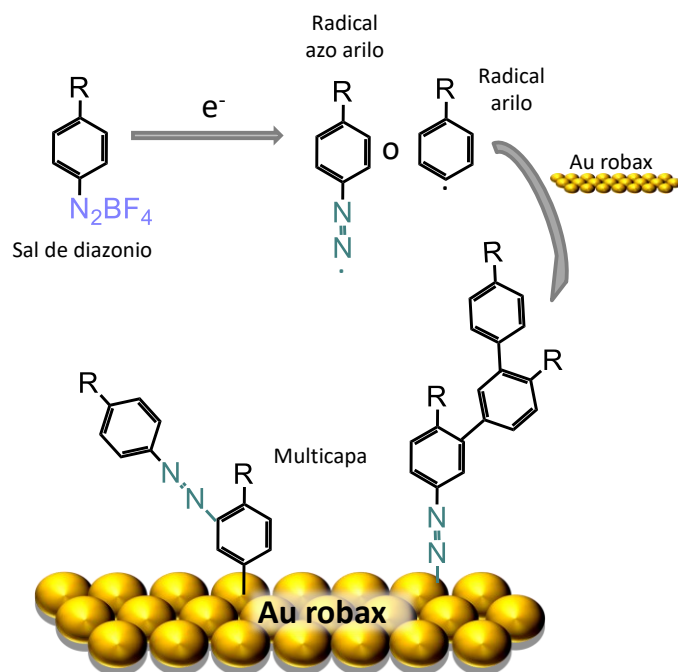
Las superficies de Au robax modificadas, fueron examinadas por XPS. Para lo que se llevaron a cabo experimentos con la multicapa obtenida por electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP sin atrapador de radicales y con películas obtenida en presencia de un exceso de 5 mM de DPPH. La figura 4.3 muestra los espectros de XPS de alta resolución de N 1s y Fe 2p de la multicapa obtenida en ausencia de DPPH.



**Figura 4.3.** Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N 1s y Fe 2p de un electrodo de Au robax modificado por electrografting de Fe(T(p-N<sub>2</sub>)PP) en ausencia de DPPH. La línea negra en el espectro del N 1s es un ajuste del espectro, mientras que la línea rosa en el espectro del Fe 2p es sólo una guía para el ojo.

Como se puede apreciar en el espectro, la señal del N 1s exhibe un pico ancho y asimétrico, que se puede ajustar satisfactoriamente por medio de tres componentes.

Las dos componentes de mayor energía se asignan a los N 1s del grupo diazo tetrafluoroborato (-N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>) en 401.5 eV<sup>6,7,8</sup> y al puente diazo (N=N) en 400 eV<sup>9-11</sup>. En el primer caso, la señal puede ser indicativa de que no todos los grupos -N<sub>2</sub> terminales de la sal de diazonio utilizada son reducidos electroquímicamente durante el electrografting, aunque no se puede descartar que su presencia también se deba a moléculas de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP) fisisorbidas en la película. En el segundo caso, la presencia del enlace N=N se puede deber a la formación de los radicales azoarilos<sup>10,12</sup> formados tras la reducción electroquímica del grupo -N<sub>2</sub> terminal de la sal de diazonio, los cuales se pueden unir directamente al electrodo, formando enlaces N=N con la superficie, o a las moléculas aromáticas previamente unida a la misma, generando enlaces N=N entre moléculas (ver figura 4.4). Respecto de este mecanismo alternativo, si bien el mecanismo principal implica la formación del radical arilo tras la pérdida del N<sub>2</sub> gaseoso liberado (por dediazonización homolítica) durante la reducción electroquímica de la sal de diazonio<sup>13</sup>, también hay evidencia experimental en la literatura a favor de la formación del enlace N=N<sup>14,10,11</sup> en este tipo de películas durante la modificación de la superficie por electrografting.



**Figura 4.4. Representación gráfica del mecanismo alternativo planteado para la modificación de la superficie de Au robax tras la reducción electroquímica de la sal de diazonio.**

En cuanto a la componente de N 1s localizada en 398.6 eV, la misma es asignada a los nitrógenos equivalentes contenidos en el anillo macrocíclico de porfirina, los cuales se encuentran coordinados al Fe, formando el sitio activo Fe-N<sub>4</sub><sup>15</sup> característico de la molécula FeTPP. Finalmente, en la región de Fe 2p del espectro se observa la señal de un doblete, el cual es consistente con la presencia de FeTPP<sup>16,17</sup> en la multicapa.

Por otro lado, en la figura 4.5 se exhibe el espectro de alta resolución de XPS de N 1s y Fe 2p de la película obtenida por electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP en presencia de un exceso de 5 mM de DPPH.

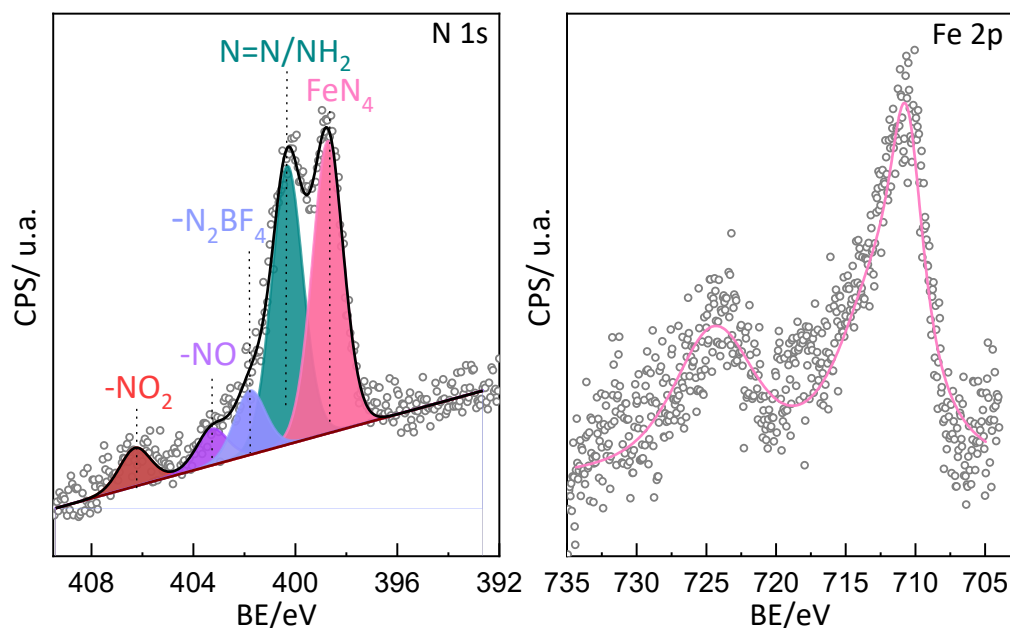


Figura 4.5. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s y Fe 2p para Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP) unida a Au por electrografting en presencia de un exceso de 5 mM de DPPH.

En general, si comparamos la señal de N 1s de ambos tipos películas (figura 4.3 y figura 4.5), se puede observar que cuando el DPPH es agregado a la solución de electrografting, el espectro de N 1s de alta resolución obtenido se torna más complejo de analizar. En este caso, además de las señales descritas previamente (-N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, N=N y FeN<sub>4</sub>), en el espectro aparecen dos nuevas componentes de mayores energías, una en 406 eV y la otra en 402.5 eV. La componente a 406 eV se puede asignar a los grupos NO<sub>2</sub><sup>18</sup> provenientes del DPPH, cuya presencia indicaría que hay moléculas del atrapador de radicales que aún permanecen en la película a pesar de los lavados realizados en la superficie una vez terminado el experimento de electrografting (ver detalles en el capítulo 2, sección 2.3). En el caso de la componente a 402.5 eV, la misma se asigna a grupos NO<sup>19</sup>, generados de la reducción parcial de los grupos NO<sub>2</sub> del DPPH producida en las condiciones de trabajo empleadas durante el electrografting. Igualmente, la componente a 400 eV asignada anteriormente al enlace N=N, ahora también presenta una pequeña contribución debido a los grupos NH<sub>2</sub><sup>10,20,21</sup> generados por la reducción química de la especie NO<sub>2</sub> debido a la exposición del sustrato al haz de rayos X durante el experimento de XPS<sup>21</sup>. Si se compara la señal obtenida de N=N en ambos tipos de películas, se puede observar el notable incremento de la intensidad de dicha señal cuando el DPPH es incorporado a la solución de electrografting, lo que podría indicar que una mayor fracción de moléculas de FeTPP se encuentran unidas por medio de este enlace generado (entre moléculas o con la superficie). Este incremento en la proporción de enlaces N=N ya fue observado por Menanteau y colaboradores<sup>22</sup> para el electrografting en presencia de DPPH de las sales p-carboxibenceno diazonio, p-nitrobenzenodiazonio, p-

trifluorobenceno diazonio, entre otras, otorgando una evidencia significativa del protagonismo del mecanismo alternativo de electrografting de la sal de diazonio.

En cuanto a la señal del Fe 2p, la misma no cambiaría en principio tras el agregado de DPPH a la solución de electrografting, por lo que se confirma satisfactoriamente la presencia del sitio activo FeN<sub>4</sub> de la FeTPP en ambos tipos de películas catalíticas.

Por otro lado, se exploró la región del Au 4f en ambos tipos de películas (Figura 4.6). Teniendo en cuenta la intensidad relativa de las señales obtenidas de Au 4f, se establecieron relaciones con las intensidades relativas de las señales de N 1s descriptas previamente (relación N/Au). Asimismo, se calcularon las relaciones entre la intensidad relativa de la componente de N 1s asociadas al sitio activo Fe-N<sub>4</sub> con la intensidad relativa del Fe 2p (N\*/Fe) y del Au 4f (N\*/Au). Los resultados se indican en la tabla 4.1, junto con las intensidades relativas obtenidas del ajuste.

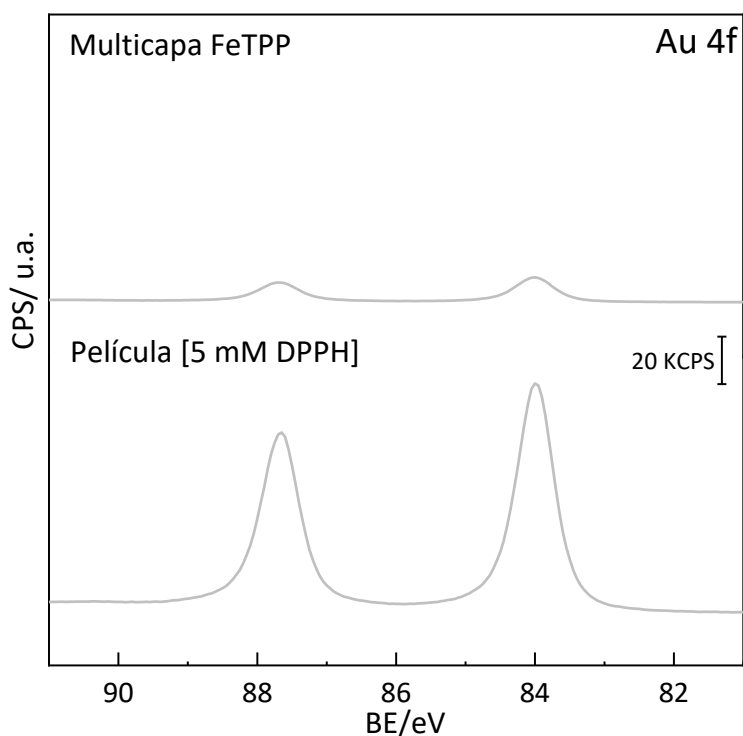


Figura 4.6. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones Au 4f de la multicapa de FeTPP unida a Au por electrografting y de la película delgada de FeTPP obtenida por electrografting en presencia de 5 mM DPPH.

Como se puede observar en la tabla 4.1, la relación N/Au (y N\*/Au) disminuye cuando se agrega un exceso de 5 mM de DPPH a la solución de electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP, lo cual coincide con el menor recubrimiento esperado de la superficie tras el agregado del atrapador de radicales en exceso<sup>2</sup>. Igualmente, en la figura 4.6 se observa que la atenuación de la señal de Au 4f es mayor (o casi total) para la multicapa, que para la película obtenida en presencia de DPPH. Estos resultados evalúan la concentración superficial en ambos casos de manera relativa, aportando

otra evidencia de las diferencias en la cantidad de moléculas de porfirinas depositadas sobre la superficie de Au robax en un caso y en el otro. No obstante, en la siguiente sección, se evalúan de manera precisa las alturas de las películas obtenidas del electrografting en presencia de las diferentes concentraciones de DPPH empleadas, aportando una información más exacta de las películas formadas. Del mismo modo, en el siguiente capítulo se evalúa el grado de cubrimiento de este tipo de películas mediante experimentos de EQCM.

**Tabla 4.1. Análisis de XPS de la composición superficial para la multicapa y la película delgada de FeTPP (5 mM DPPH) unida covalentemente a la superficie de Au robax por electrografting.**

Muestra	Porcentaje atómico [%]								Relaciones atómicas		
	Au 4f	Fe 2p	N 1s 398.6 <sup>a</sup>	N 1s 400 <sup>a</sup>	N 1s 400.8 <sup>a</sup>	N 1s 402.8 <sup>a</sup>	N 1s 406 <sup>a</sup>	N 1s <sup>a</sup>	N/Au <sup>b</sup>	N*/Au <sup>b</sup>	N*/Fe
Multicapa	32.82	7.93	42.63	10.51	6.12	-	-	59.26	1.81	1.30	5.38
5 mM DPPH	82.87	1.67	6.37	6.07	1.40	0.79	0.84	15.46	0.19	0.08	3.81

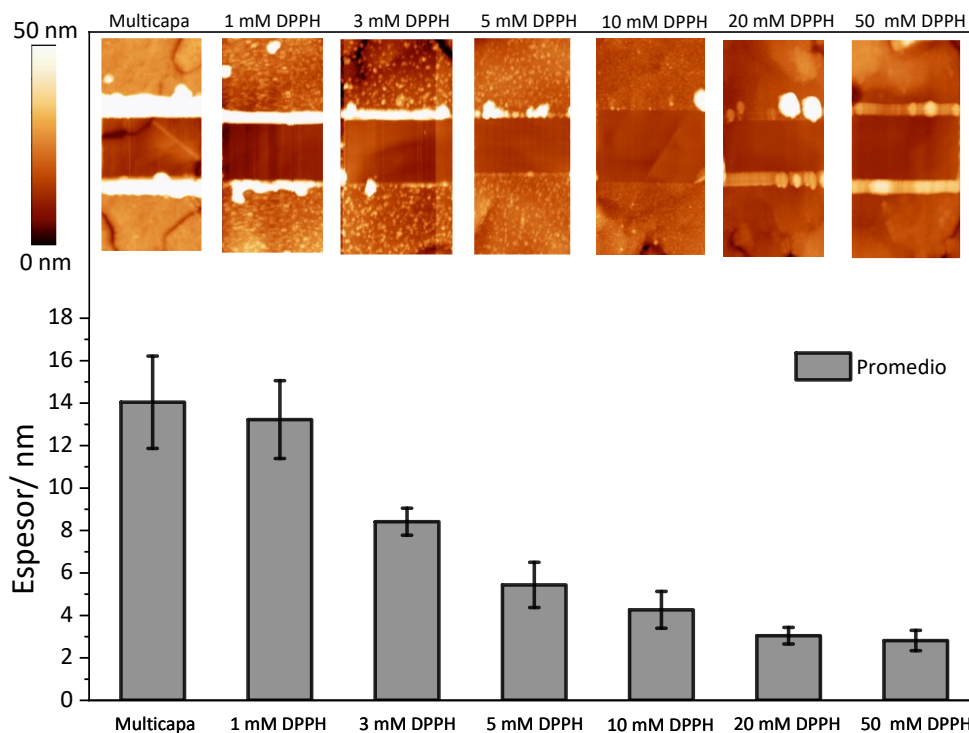
<sup>a</sup> N 1s 398,6: corresponde a los nitrógenos de Fe-N<sub>4</sub>. N1s 400: se asigna al enlace -N=N- (y en menor grado al grupo -NH<sub>2</sub>). N 1s 400,8: se asigna al grupo -N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. N 1s 402,8 y N1s 406: estas componentes se asignan a los nitrógenos del grupo -NO y del -NO<sub>2</sub> (del DPPH). N 1s: corresponde a la sumatoria de todas las componentes de N1s que contiene la señal. <sup>b</sup>N/Au: relación de intensidades entre N 1s y Au 4f. N\*/Au: relación de intensidades entre N 1s 398,6 y Au 4f. N\*/Au: relación de intensidades entre N 1s 398,6 y Fe 2p.

En cuanto a la relación N\*/Fe, se observan en ambos casos valores claramente diferentes de lo esperado para el sitio activo FeN<sub>4</sub> de FeTPP, cuyo espectro de XPS de N 1s debería aparecer normalmente como un pico singlete asociado a 4 nitrógenos equivalentes por cada átomo de Fe. Sin embargo, de acuerdo a lo reportado en bibliografía, estas discrepancias pueden ser causadas por varios factores. Uno de ellos está vinculado a la presencia de un pico satélite que puede aparecer a la misma energía de enlace (BE, del inglés *Binding Energy*) que el de los nitrógenos pirrólicos<sup>23</sup>. Otros autores han reportado que dichas diferencias pueden ser debido a factores instrumentales, como ser la descomposición de la muestra debido durante el experimento de XPS o incluso demetalación del anillo tetrapirrólico durante la preparación de muestras, entre otras razones<sup>24,25</sup>.

### Caracterización por AFM: Evaluación del Espesor de la Películas formadas

Los espesores de las diferentes películas preparadas sobre Au robax en las condiciones descritas se examinaron por AFM mediante la técnica de *scratching*, la cual fue descrita en el capítulo 2, sección 2.6. En la figura 4.7 se indican los resultados del análisis estadístico llevado a cabo a partir de los espesores obtenidos de los perfiles de altura (trazados en la zona del *scratch*) para cada tipo de muestra. Las barras indica el valor promedio del espesor (en nm)

obtenido en cada caso y su correspondiente error (desvío estándar). Encima de cada barra se exhibe una imagen topográfica de AFM en la región del *scratch* micrométrico (de 1  $\mu\text{m}$  x 0.5  $\mu\text{m}$ ) realizado con la punta FESP V-2 en modo contacto.



**Figura 4.7.** Diagramas de barras de los espesores promedios de la multicapa de FeTPP y las películas obtenidas en presencia de distintas concentraciones de DPPH (1 mM, 3 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM y 50 mM de DPPH). El *inset* exhibe las imágenes de AFM (2  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ ) tomadas en la zona del *scratch* realizado (de 1  $\mu\text{m}$  x 0.5  $\mu\text{m}$ ) en cada caso.

Sin DPPH, el espesor promedio obtenido fue de 14.04 nm  $\pm$  2.17. Este resultado es indicativo de la formación de multicapas y es consecuencia directa del proceso de electrografting, por el cual se espera que tras la reducción electroquímica del grupo  $-\text{N}_2$  de la sal de diazonio en solución se formen radicales libres que ataquen no solamente a la superficie, sino también a la primera capa de moléculas unidas previamente para formar multicapas<sup>4</sup>. Por otro lado, para las películas obtenidas por electrografting en presencia de DPPH, se observa que los espesores obtenidos van disminuyendo, a medida que se emplean concentraciones crecientes del atrapador de radicales, hasta alcanzar un valor estable de  $\approx$  3 nm para un exceso de 20 mM de DPPH. Este valor es considerablemente menor al obtenido en ausencia de DPPH, y refleja la intervención del DPPH en la prevención del mecanismo radicalario de formación de multicapas.

Para analizar los resultados obtenidos se estimó la altura de la molécula de FeTPP a partir de la optimización de su estructura química realizada por cálculos DFT (Figura 4.8.a), utilizando el método tradicional B3LYP. Estos cálculos se realizaron con el software Orca 4.01, los mismos



estuvieron a cargo del Dr. Rico Gutzler, del MPI for Solid State Research de Stuttgart, Alemania. La medición del tamaño de la molécula se realizó con el triplete de menor energía, utilizando el software Avogadro.

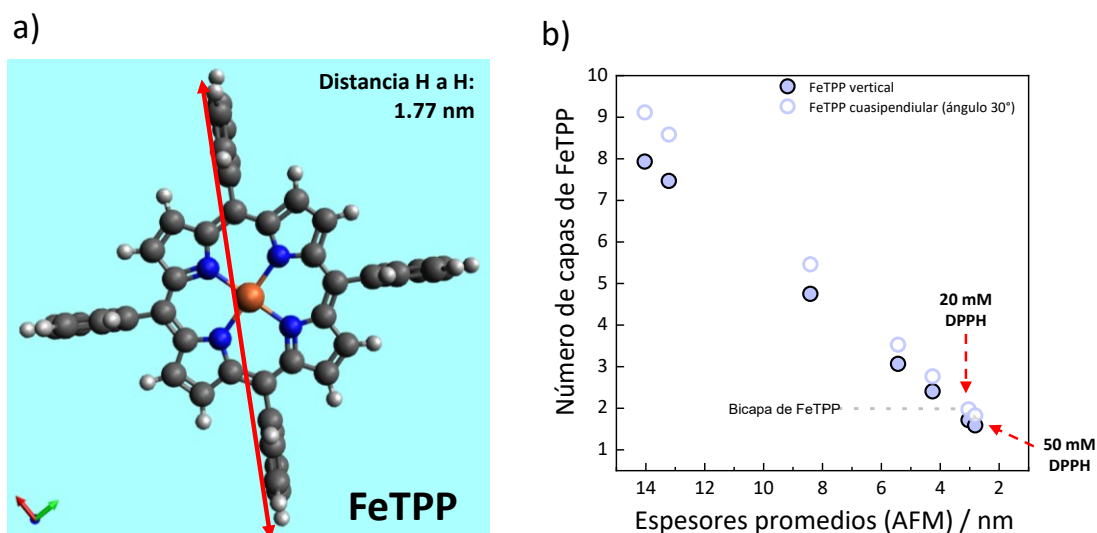


Figura 4.8. a) Estructura de FeTPP optimizada por cálculos DFT B3LYP. En la línea roja se indica la distancia molecular trazada de extremo a extremo (Distancia H a H) de la molécula. b) Representación gráfica de los espesores promedios (eje X) determinados por AFM para las películas de FeTPP obtenidas y el número de capas de FeTPP (eje Y).

El resultado obtenido fue de 1.77 nm, el cual es un valor menor al de las alturas de todas las películas que se reportan en la figura 4.7. Esto indicaría en principio que en todos los casos se formaron multicapas, obteniéndose las películas más delgadas para 20 mM de DPPH y 50 mM de DPPH.

Si se divide la altura de la molécula obtenida en los diferentes espesores, y se considera que las moléculas se encuentran orientadas verticalmente a la superficie, es posible estimar el número de capas de FeTPP en cada película (Figura 4.8.b). Por otro lado, si se considera que las moléculas de FeTPP se orientan en un ángulo de 30° respecto de la normal, entonces se puede estimar el número de capas de FeTPP dividiendo el espesor de las películas en el coseno de dicho ángulo.

De acuerdo a la figura 4.4.b a 20 mM y 50 mM de DPPH, la película resultante en cada caso tiene una altura cercana a la de una bicapa de FeTPP, orientada ya sea normal a la superficie o con una inclinación de 30° respecto de la normal (orientación cuasi perpendicular).

Desde nuestra comprensión, el espesor de la película generada en estas concentraciones en exceso de DPPH no difiere significativamente, resultando en ambos casos consistente con la formación de una bicapa, a la cual llamaremos pseudo-monocapa de aquí en más. Por lo tanto, agregando un exceso de 20 mM de DPPH (o 50 mM) a la solución de electrografting, en el cual

la mayoría de los radicales arilos son capturados, es posible obtener sobre la superficie de Au robax pseudo-monocapas de FeTPP orientadas verticalmente. En el siguiente capítulo se analiza la orientación de este tipo de pseudo-monocapas generadas y se provee evidencia espectroscópica al respecto.

### CV de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : Evaluación de las propiedades de bloqueo

A pesar de que los resultados de AFM fueron consistentes con la formación de multicapas y pseudo-monocapas de FeTPP sobre la superficie de Au robax, ambos sistemas fueron examinados mediante experimentos de CV de la cupla redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solución acuosa. Dichos ensayos son muy importantes de realizar a la hora de desarrollar una película con propiedades electrocatalíticas, ya que permiten evaluar las propiedades de bloqueo<sup>11</sup> de los electrodos modificados por medio de los cambios que exhibe la cupla reversible  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solución. Este par redox es bien conocido por tener una electroquímica sensible a las características estructurales de la superficie, siendo una herramienta valiosa en los estudios de electrocatálisis.

La figura 4.9 presenta los voltamperogramas obtenidos a 100 mV/s de los electrodos de Au robax modificados con la multicapa (curva azul) y pseudo-monocapa (curva rosa) de FeTPP y de un electrodo de Au robax desnudo previamente flameado (curva gris) en la solución electrolítica de KCl 0.1 M conteniendo  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM (saturada en  $\text{N}_2$ ).

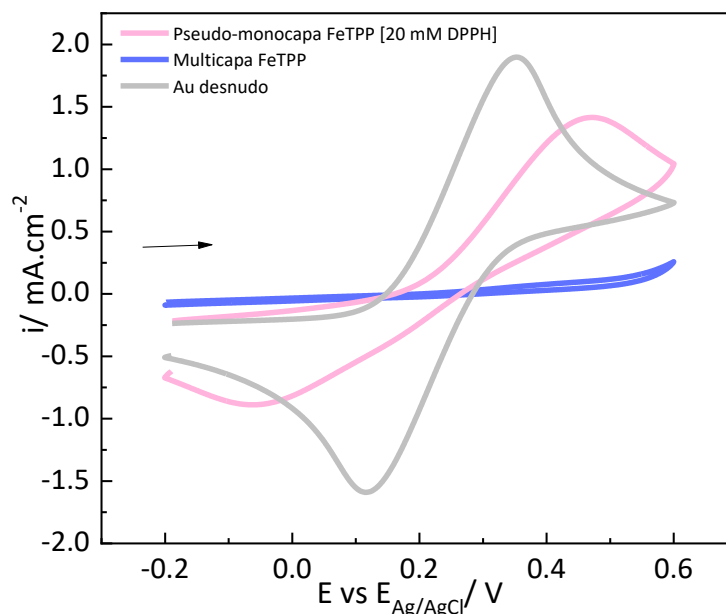


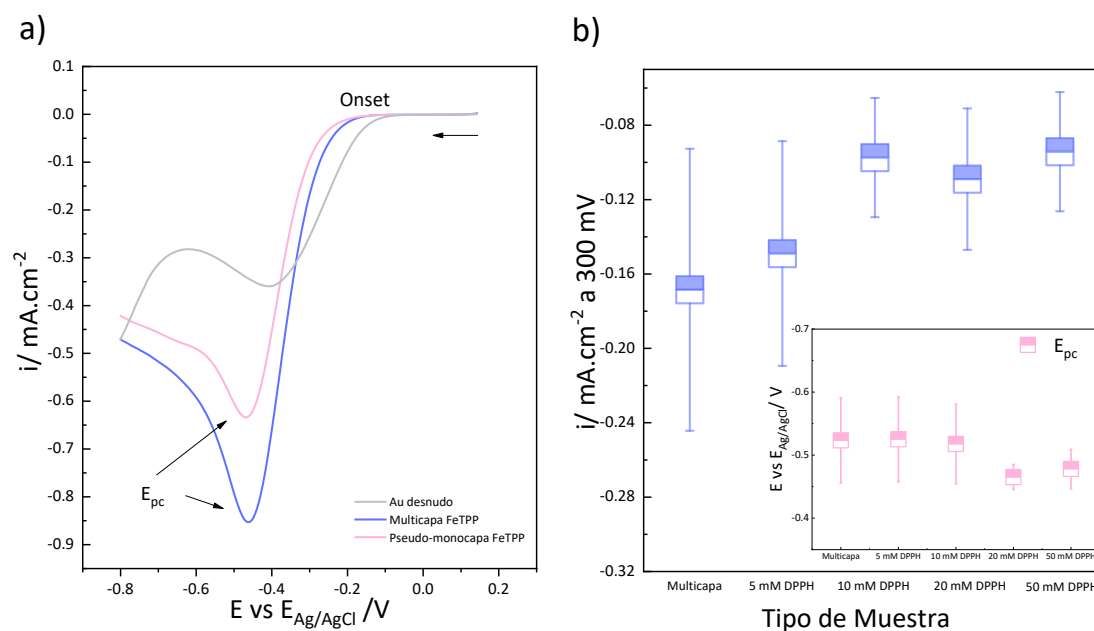
Figura 4.9. Voltamperometría cíclica (saturada en  $\text{N}_2$ ) del electrodo de Au desnudo (línea gris), y modificado por electrografting de FeT (p-  $\text{N}_2$ ) PP en ausencia (línea azul) y en presencia de un exceso de 20 mM de DPPH (línea rosa) en una solución electrolítica de KCl 0,1 M conteniendo  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM y  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM. En todos los casos,  $v= 100$  mV/s.

En el caso del Au robax desnudo, la respuesta electroquímica de la cupla redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  exhibe un comportamiento completamente reversible, exhibiendo la forma típica de un proceso de transferencia electrónica controlado por el transporte de masa (difusión) de ambas especies redox en solución. Por el contrario, cuando la multicapa de FeTPP se encuentra covalentemente unida a la superficie de oro, el proceso reversible de transferencia de carga se bloquea totalmente. Esto quiere decir que las especies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solución no están disponibles (o están impedidas) para transferir electrones a la superficie del electrodo, a medida que difunden a su superficie. Este comportamiento es consistente con lo que se espera para un sistema constituido por multicapas, dada la gran cantidad de material que recubre la superficie de Au. Por otro lado, la voltamperometría del electrodo de Au robax modificado con la pseudo-monocapa de FeTPP exhibe un pico catódico y un pico anódico que se atribuye a la respuesta electroquímica de dicha cupla redox en solución acuosa. No obstante, estos picos exhiben una mayor separación entre sus máximos, además, la  $i$  de pico para ambos es menor que la que se observa para el Au robax desnudo. Estas diferencias pueden ser correlacionadas con el menor recubrimiento de la superficie para las pseudo-monocapas de FeTPP (con altura de bicapa) con respecto a la de las multicapas obtenidas en las condiciones de electrografting descritas previamente. Por lo tanto las propiedades de bloqueo del par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  son mejores para la multicapa que para la pseudo-monocapa de FeTPP unida covalentemente a la superficie de Au robax.

### 4.3 Actividad Electrocatalítica de ORR en Medio Alcalino

Una vez analizada la composición química de la superficie (por XPS), determinada la altura de las películas de FeTPP obtenidas (por AFM) y examinadas las propiedades de bloqueo (cupla redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), finalmente, se evalúa la actividad electrocatalítica de ORR en medio alcalino tanto para la multicapa como para la pseudo-monocapa de FeTPP unidas a Au por electrografting de la sal de diazonio FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP.

La figura 4.10 exhibe las voltamperometrías obtenidas en la solución de NaOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub> de dichos electrodos de Au robax modificados y de un electrodo de Au robax desnudo previamente flameado. Como se espera para un sistema que contiene moléculas de FeTPP inmovilizadas en la superficie de Au, ambas películas formadas exhiben actividad electrocatalítica para la ORR<sup>26</sup>. La  $i$  del pico catódico es mayor en los dos tipos de películas unidas a Au con respecto a la respuesta de ORR observada para el Au robax desnudo. Sin embargo, el  $E_{pc}$  y el potencial *onset* de la reacción fueron ligeramente más negativos para ambas películas que los observados para Au robax desnudo.



**Figura 4.10. a)** LSV de ORR en una solución de NaOH 0.1 M (saturada en  $O_2$ ) a 50 mV/s del electrodo de Au modificado con la multicapa (línea azul), pseudo-monocapa de FeTPP [20 mM DPPH] (línea rosa), y de un Au robax desnudo previamente flameado (línea gris). **b)** i a -300 mV de la multicapa de FeTPP y las películas delgadas de FeTPP unidas a Au por electrografting en presencia de DPPH (5 mM DPPH, 10 mM DPPH, 20 mM DPPH y 50 mM DPPH). El *inset* indica el potencial de pico ( $E_{pc}$ ) de la ORR en cada tipo de muestra.

La ORR sobre un electrodo de Au es un proceso bien conocido, en el cual la molécula de  $O_2$  es reducida parcialmente a peróxido de hidrógeno ( $HO_2^-$  en medio alcalino) mediante el mecanismo de  $2e^-$ <sup>27-29</sup>, descrito en detalle en el capítulo 1.2. Por lo tanto, la respuesta electroquímica sobre Au observada en la curva LSV corresponde a la transferencia total de dos electrones. Igualmente, la literatura indica que en medio alcalino los electrodos modificados con FeTPP catalizan preferentemente la ORR por un mecanismo de  $4e^-$  para dar agua<sup>30,31</sup> (o  $OH^-$  en medio alcalino). En consecuencia, se podría afirmar que la mejora en la  $i$  observada en ambos casos, tras la incorporación de dichas moléculas a la superficie de Au, sea debido al efecto de dicho mecanismo general de reacción.

En general la mejora descrita en la  $i$  del pico catódico de ORR (comparado a Au desnudo) se observó también para el resto de las películas preparadas por electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>) PP en presencia de DPPH (no mostrado aquí). Para comparar la actividad electrocatalítica de ORR en las diferentes películas generadas se graficó (Figura 4.10.b) la  $i$  a -300 mV (vs Ag/AgCl, KCl) para la multicapa (8-10 capas de FeTPP, ver figura 4.8.b) y para las películas obtenidas por electrografting realizado a partir de un exceso de DPPH de 5 mM (altura de 3-4 capas de FeTPP), 10 mM (altura de 3 capas de FeTPP), 20 mM (altura de 2 capas de FeTPP) y 50 de mM (altura de 2 capas de FeTPP). En el *inset* de la figura 4.10.b se grafica el potencial de pico ( $E_{pc}$ ) de la ORR

para cada tipo de muestra. Los valores promedios de  $E_{pc}$  y de  $i$  a  $-300$  mV (y su error), se calculó a partir de al menos 6 experimentos de LSV realizados por tipo de muestra. Para cada LSV se empleó una película recién preparada.

Como se puede apreciar en la figura 4.10.b no hay una mejora sustancial de la actividad electrocatalítica de ORR en medio alcalino al incrementar la altura (y grado de cubrimiento en general) de las películas de FeTPP obtenidas, siendo en principio  $E_{pc}$  y la  $i$  a  $-300$  mV independientes del tipo de película generada. No obstante, la mejora en la  $i$  del pico catódico observada claramente en la LSV de la figura 4.10.a para las multicapas de FeTPP en comparación a la pseudo-monocapa, puede ser indicativa de un mayor número de moléculas de FeTPP unidas a la superficie que están en contacto eléctrico con el electrodo de Au robax durante el experimento de electrocatalisis de ORR. Dicha respuesta es interesante de analizar, ya que, si se compara el número de capas FeTPP calculadas anteriormente para ambas arquitecturas (figura 4.8.b), se deduce que la multicapa podría tener por lo menos 6 capas más de FeTPP orientadas verticalmente que la pseudo-monocapa de FeTPP que solo posee 2 capas de FeTPP inmovilizadas verticalmente sobre la superficie con una pequeña inclinación. Así mismo, se podría asumir que dichas capas no son compactas, permitiendo el acceso de  $O_2$  a los sitios activos  $FeN_4$ , ya que la  $i$  a  $-300$  mV arroja el mayor valor. Sin embargo, a pesar de incrementar demasiado el número de FeTPP en la superficie, y, por ende, de los sitios activos  $Fe-N_4$  catalíticos de la ORR, no se observa un incremento proporcional a esta cantidad en la actividad electrocatalítica de ORR del sistema. Probablemente, el área electroactiva del sistema se sature en algún punto del crecimiento de estas multicapas unidas a Au por electrografting en ausencia de DPPH.

Este comportamiento podría ser explicado satisfactoriamente si se evaluara la respuesta electroquímica de los centros electrocatalíticos  $Fe-N_4$  contenidos en las diferentes películas de porfirinas frente a una solución de NaOH 0.1 M desoxigenada (no mostrado aquí). Sin embargo, como es indicado en literatura, la respuesta electroquímica de las porfirinas metálicas en estos tipos de sistemas, por lo general, exhiben picos redox no del todo claros, que vuelve difícil la determinación de los sitios activos  $Fe-N_4$ <sup>32,33</sup> por medio de este método, y más aún en multicapas.

Respecto del  $E_{pc}$  analizado en el *inset* de la figura 4.10.b, se puede observar que en promedio el valor generado es ligeramente más negativo para las películas más gruesas de FeTPP (multicapa, 5 mM de DPPH y 10 mM de DPPH), en comparación a las pseudo-monocapas de FeTPP (20 mM de DPPH y 50 mM de DPPH). Este corrimiento en la  $E_{pc}$  (en promedio) de ORR en NaOH 0.1M ya fue observado por otros autores<sup>34</sup> en sistemas similares, en el que inmovilizaban moléculas de

ftalocianinas de Fe (con similares propiedades para la ORR que FeTPP) sobre películas de p-aminobenceno, con distintos grados de cubrimientos, generadas sobre Au por electrografting de p-nitrobenceno diazonio en ausencia de DPPH (multicapas) y en presencia de DPPH (películas delgadas), seguido de una etapa de reducción electroquímica de los grupos  $-\text{NO}_2$  a  $-\text{NH}_2$  terminales.

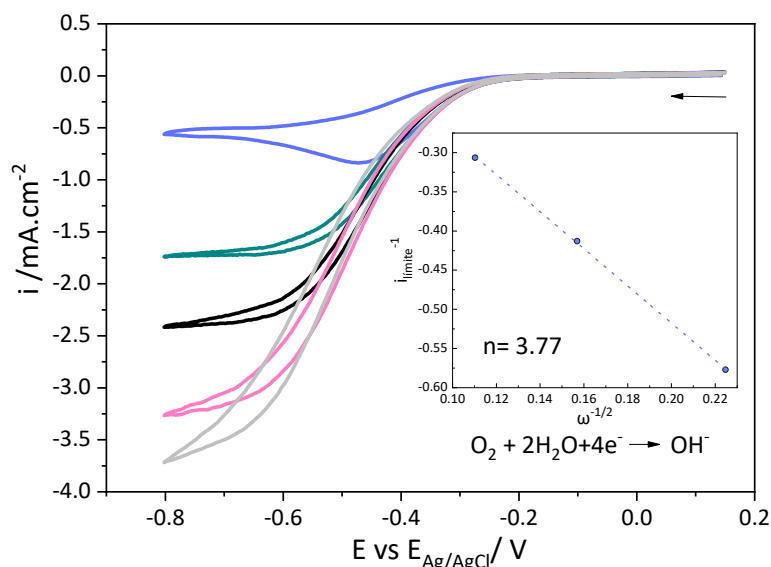
Dado que la ORR en estos sistemas<sup>34</sup> es un proceso controlado por transporte de masa, la actividad de ORR es dependiente de la posibilidad de interacción del  $\text{O}_2$  (en solución) con los sitios catalíticos ( $\text{FeN}_4$  en nuestro trabajo) contenidos en la película. De modo que, en una estructura tipo multicapa, como la que se presenta en nuestros resultados, donde evidentemente no todas las moléculas unidas a la superficie son activas en el proceso electrocatalítico, es la misma red de moléculas la que limita parcialmente el acceso del  $\text{O}_2$  a los sitios activos  $\text{FeN}_4$  durante la ORR, generando una cinética más lenta de ORR (o más irreversible) cuanto más limitado sea el acceso a los mismos, lo cual se confirma por el corrimiento observado del pico catódico de ORR hacia más potenciales más negativos. Por otro lado, el mayor error en  $E_{pc}$ , que en general se observa para las películas más gruesas de FeTPP obtenidas, puede estar relacionado a los mismos problemas que posee el método de electrografting de las sales de diazonio, donde los radicales libres generados durante la reducción electroquímica del grupo  $-\text{N}_2$  pueden reaccionar entre sí y/o con la superficie, formando películas aromáticas gruesas, conteniendo los centros catalíticos  $\text{FeN}_4$  en nuestro caso, sin un control de la organización y del espesor<sup>35,36</sup>.

Por lo tanto, en términos de sobrepotenciales las pseudo-monocapas de FeTPP (20 mM DPPH y 50 mM de DPPH) exhiben la mejor actividad electrocatalítica de ORR en medio alcalino en comparación a las películas más gruesas. Por otra parte, aunque la eficiencia electrocatalítica de ORR (dada por la  $i$  a  $-300$  mV) es mejor para la multicapa de FeTPP, este tipo de arquitectura no otorga las mejores condiciones desde un punto de vista estructural para lograr que la interacción del  $\text{O}_2$  con los sitios activos  $\text{FeN}_4$  de FeTPP en la multicapa sea óptima, ya que no todas las moléculas FeTPP contenidas en la película participan del proceso catalítico, siendo  $E_{pc}$  (en promedio) más negativa.

#### Determinación de $n$

Por último, se evalúa el número de electrones en la película de FeTPP obtenida por electrografting de FeT-(p- $\text{N}_2$ ) PP (en ausencia de DPPH) sobre  $C_{\text{vítreo}}$ . En la figura 4.11 se exhiben los voltamperogramas generados en la ventana de potencial adecuada para este sistema con diferentes frecuencias de rotación (0, 200, 400, 800 y 1200 rpm) a 50 mV/s en una solución de

NaOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub>. En general, se observa que las corrientes límites sólo se alcanzaron a las frecuencias de rotación más bajas (200, 400 y 800 rpm). A partir de 1200 rpm (curva gris) no fue posible alcanzar dichas corrientes, por lo que la determinación de n se realizó con las primeras. En todas las curvas CV generadas se muestra que el proceso de reducción de oxígeno comienza a un valor de potencial *onset* de ≈ 0.2 V (vs Ag/AgCl)



**Figura 4.11. Voltamperogramas obtenidos a diferentes frecuencias de rotación (0, 200, 400, 800 y 1200 rpm) en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub> a 50 mV/s para un electrodo de C<sub>vitréo</sub> modificado por electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP. La grafica *inset* indica la relación lineal de  $i_{\text{límite}}^{-1}$  versus  $\omega^{-1/2}$  para 200 rpm, 400 rpm y 800 rpm. A partir de la pendiente de la recta se obtiene n. En el *inset* también se representa la ORR de acuerdo al n obtenido.**

Como se detalló en el capítulo 2, sección 2.5, si se grafica la inversa de la corriente límite ( $i_{\text{límite}}^{-1}$ ) en función de la raíz cuadrada de la inversa de la frecuencia de rotación ( $\omega^{-1/2}$ ), siguiendo la expresión matemática de Koutecky- Levich, se puede obtener una recta (ver *inset* en figura 4.11), cuya pendiente es igual a la inversa de la constante B (constante de Levich), la cual se puede expresar según la ecuación de Levich de la siguiente manera:

$$B = 0.620 A n F C_{O_2} (D_{O_2})^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (4.1)$$

Donde A es el área geométrica del electrodo de C<sub>vitréo</sub>, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, C<sub>O<sub>2</sub></sub> es la solubilidad del O<sub>2</sub> en NaOH 0.1 M, D<sub>O<sub>2</sub></sub> es el coeficiente de difusión de O<sub>2</sub> y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del electrolito.

Por tanto, conociendo B (calculado de la pendiente) y asumiendo que A = 0,196 cm<sup>2</sup>, F = 96485 C.mol<sup>-1</sup>, C<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,22.10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup><sup>37</sup>, D<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,90.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s<sup>37,38</sup> y  $\nu$  = 0,01 cm<sup>2</sup>/s<sup>37,39</sup> se pudo estimar satisfactoriamente n, con un valor igual a 3.77 (≈ 4 e<sup>-</sup> transferidos por molécula de O<sub>2</sub>). Este resultado es consistente con el mecanismo deseado de reducción completa (vía 4e<sup>-</sup>), mediante

el cual el  $O_2$  se transforma directamente en  $H_2O$  (o  $OH^-$  en medio alcalino), aprovechando al máximo la corriente generada, sin formación de  $H_2O_2$  como subproducto.

#### **4.4 Conclusiones del capítulo**

Los resultados de este capítulo exhiben una alternativa para el control de crecimiento del número de capas de FeTPP unidas a la superficie de los electrodos de Au robax por electrografting de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>) PP en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de DPPH en exceso. En todas las películas de FeTPP generadas, se observó la disminución de la doble capa luego de repetidos ciclos en la CV del electrografting, lo cual fue consistente con la modificación química de la superficie en todos los casos.

Los resultados de XPS de N 1s y Fe 2p, confirmaron satisfactoriamente la presencia del sitio activo FeN<sub>4</sub> de FeTPP en la multicapa generada por electrografting en ausencia de DPPH y en la película de FeTPP obtenida en presencia de 5 mM DPPH. Por otro lado, del análisis de la relación N/Au (y N\*/Au) se observó que este valor disminuía tras el agregado de DPPH a la solución de electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP, lo cual permitió corroborar las cantidades relativas de las moléculas de FeTPP unidas en un caso y en el otro. Respecto de estas moléculas, por medio del ajuste de las señales del N 1s, y comparando la intensidad de las componentes asignadas a N=N y FeN<sub>4</sub> en ambas películas, se pudo determinar que en presencia de DPPH, hay una mayor fracción de moléculas de FeTPP unidas por medio de enlaces N=N entre si y con la superficie, en comparación a lo que se obtiene en ausencia de DPPH.

En ausencia de DPPH, el método permite obtener multicapas con un espesor promedio (evaluado por AFM) de 14.02 nm (8-10 capas de FeTPP). No obstante, cuando una cantidad en exceso (de 20 mM o 50 mM de DPPH) es agregada de dicho atrapador de radicales a la solución de electrografting, el espesor de este tipo de películas disminuye considerablemente con respecto al de la multicapa descrita, siendo su altura cercana a la de una bicapa de FeTPP inclinada con un pequeño ángulo respecto de la normal de la superficie (pseudo-monocapa de FeTPP). La evaluación electroquímica mediante experimentos de CV de la cupla redox  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  en solución acuosa indican que la multicapa unida a Au bloquea completamente el proceso faradaico con la superficie mientras que la pseudo-monocapa aun permite que dicho proceso redox tenga lugar.

El estudio de la electrocatálisis de ORR en medio alcalino, reveló que las pseudo-monocapas obtenidas (20 mM DPPH y 50 mM DPPH) exhiben las mejores propiedades electrocatalíticas en este sistema en términos de sobrepotencial de ORR en comparación a las multicapas de FeTPP.



Sin embargo, la  $i_a$  a -300 mV (en promedio) y la  $i$  del pico catódico fueron mayor para estas últimas.

A modo de conclusión se puede afirmar que el agregado en exceso de DPPH (20 mM o 50 mM según estos resultados), es importante para mejorar la actividad electrocatalítica de las películas generadas por electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>) PP sobre Au, ya que permite obtener pseudo-monocapas, que optimizan la interacción de O<sub>2</sub> con los sitios activos FeN<sub>4</sub>, promoviendo la ORR a menores sobrepotenciales (en término de E<sub>pc</sub> promedio).

No obstante, dado que en todas las películas generadas la respuesta de ORR ocurre a mayores sobrepotenciales con respecto al del Au robax desnudo, a partir de lo expuesto se puede interpretar que para mejorar la performance de ORR en medio alcalino en este tipo de películas, no basta con sólo disminuir la cantidad de moléculas depositadas en la superficie, sino que hay que tener en cuenta otro tipo de características que permitan optimizar las propiedades del sistema. En el siguiente capítulo se analiza el efecto de la orientación de las FeTPP en la superficie, la cual es otro factor decisivo en la definición de las propiedades electrocatalíticas de ORR del sistema.

Finalmente, de los experimentos de RDE realizados con la película de FeTPP obtenida por electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>) PP sobre el electrodo de C<sub>vitreo</sub> se determinó que el número de electrones transferidos por molécula de O<sub>2</sub> fue 3.77 ( $\approx$  4), indicando que en este tipo de sistema el mecanismo de ORR ocurre vía 4e<sup>-</sup>.

### Referencias Bibliográficas

- (1) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem Soc Rev* **2005**, *34* (5), 429–439. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (2) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (3) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (14), 2905–2909. <https://doi.org/10.1021/cm401512c>.

- (4) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem Soc Rev* **2005**, *34* (5), 429–439. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (5) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (8), 4423–4429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12565>.
- (6) Tian, Z.; Dai, S.; Jiang, D. E. Stability and Core-Level Signature of Nitrogen Dopants in Carbonaceous Materials. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (16), 5775–5781. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02370>.
- (7) Akula, S.; Parthiban, V.; Peera, S. G.; Singh, B. P.; Dhakate, S. R.; Sahu, A. K. Simultaneous Co-Doping of Nitrogen and Fluorine into MWCNTs: An In-Situ Conversion to Graphene Like Sheets and Its Electro-Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction. *J Electrochem Soc* **2017**, *164* (6), F568–F576. <https://doi.org/10.1149/2.0501706jes>.
- (8) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (32), 11767–11778. <https://doi.org/10.1021/la3011103>.
- (9) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (8), 2119–2127. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100882>.
- (10) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (18), 4570–4575. <https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- (11) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. *Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups*; 1996; Vol. 23.
- (12) Ricci, A. M. *MODIFICACIÓN REDOX DE SUPERFICIES PARA ELECTRÓNICA MOLECULAR Y ELECTROCATÁLISIS*.

- (13) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3995. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (14) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (8), 2119–2127. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100882>.
- (15) Marbach, H. Surface-Mediated in Situ Metalation of Porphyrins at the Solid-Vacuum Interface. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (9), 2649–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00243>.
- (16) Lal, C.; Jain, I. P.; di Santo, G.; Caputo, M.; Panighel, M.; Taleatu, B. A.; Goldoni, A. XPS Study of 2H-TPP at Fe/Si(111) System. In *AIP Conference Proceedings*; 2013; Vol. 1512, pp 696–697. <https://doi.org/10.1063/1.4791228>.
- (17) Zhong, Y. Q.; Hossain, M. S.; Chen, Y.; Fan, Q. H.; Zhan, S. Z.; Liu, H. Y. A Comparative Study of Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Iron Complexes of Corrole and Porphyrin from Acetic Acid and Water. *Transition Metal Chemistry* **2019**, *44* (5), 399–406. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00307-5>.
- (18) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (19) D'Amours, M.; Bélanger, D. Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (20), 4811–4817. <https://doi.org/10.1021/jp027223r>.
- (20) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (21) Mendes, P.; Belloni, M.; Ashworth, M.; Hardy, C.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D.; Critchley, K.; Evans, S.; Preece, J. A Novel Example of X-Ray-Radiation-Induced Chemical Reduction of an Aromatic Nitro-Group-Containing Thin Film on SiO<sub>2</sub> to an Aromatic Amine Film. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (8), 884–889. <https://doi.org/10.1002/cphc.200300699>.

- (22) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (8), 4423–4429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12565>.
- (23) Nishimura, N.; Ooi, M.; Shimazu, K.; Fujii, H.; Uosaki, K. Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1–2), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00287-9).
- (24) Sarno, D. M.; Matienzo, L. J.; Jones, W. E. X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Intermolecular Interactions in Porphyrin Polymer Thin Films. *Inorg Chem* **2001**, *40* (24), 6308–6315. <https://doi.org/10.1021/ic010315v>.
- (25) Liu, G.; Wang, W. XPS Characterization of Porphyrin Based Self-Assembled Monolayers on Gold. *Adv Mat Res* **2012**, *548*, 234–238. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.548.234>.
- (26) Masa, J.; Ozoemena, K.; Schuhmann, W.; Zagal, J. H. Oxygen Reduction Reaction Using N4-Metallomacrocyclic Catalysts: Fundamentals on Rational Catalyst Design. *J Porphy Phthalocyanines* **2012**, *16* (7–8), 761–784. <https://doi.org/10.1142/S1088424612300091>.
- (27) Zurilla, R. W.; Sen, R. K.; Yeager, E. The Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction on Gold in Alkaline Solution. *J Electrochem Soc* **1978**, *125* (7), 1103–1109. <https://doi.org/10.1149/1.2131628>.
- (28) Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O. M. Hydrogen Peroxide Formation in Oxygen Reduction at Gold Electrodes. II. Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1967**, *15* (C), 173–180. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)85021-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)85021-6).
- (29) Ponce, I.; Silva, J. F.; Oñate, R.; Rezende, M. C.; Paez, M. A.; Zagal, J. H.; Pavez, J.; Mendizabal, F.; Miranda-Rojas, S.; Muñoz-Castro, A.; Arratia-Pérez, R. Enhancement of the Catalytic Activity of Fe Phthalocyanine for the Reduction of O<sub>2</sub> Anchored to Au(111) via Conjugated Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols as Compared to Cu Phthalocyanine. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (29), 15329–15341. <https://doi.org/10.1021/jp301093q>.
- (30) Rigsby, M. L.; Wasylenko, D. J.; Pegis, M. L.; Mayer, J. M. Medium Effects Are as Important as Catalyst Design for Selectivity in Electrocatalytic Oxygen Reduction by Iron-Porphyrin

- Complexes. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (13), 4296–4299. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00359>.
- (31) Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry* **2012**, *2012*, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2012/491604>.
- (32) Hutchison, J. E.; Postlethwaite, T. A.; Murray, R. W. Molecular Films of Thiol-Derivatized Tetraphenylporphyrins on Gold: Film Formation and Electrocatalytic Dioxygen Reduction. *Langmuir* **1993**, *9* (11), 3277–3283. <https://doi.org/10.1021/la00035a084>.
- (33) Postlethwaite, T. A.; Hutchison, J. E.; Hathcock, K. W.; Murray, R. W. Optical, Electrochemical, and Electrocatalytic Properties of Self-Assembled Thiol-Derivatized Porphyrins on Transparent Gold Films. *Langmuir* **1995**, *11* (10), 4109–4116. <https://doi.org/10.1021/la00010a076>.
- (34) Olgúin, C. F.; Agurto, N.; Silva, C. P.; Candia, C. P.; Santander-Nelli, M.; Oyarzo, J.; Gómez, A.; Silva, J. F.; Pavez, J. Tuning the Covering on Gold Surfaces by Grafting Amino-Aryl Films Functionalized with Fe(II) Phthalocyanine: Performance on the Electrocatalysis of Oxygen Reduction. *Molecules* **2021**, *26* (6). <https://doi.org/10.3390/molecules26061631>.
- (35) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono-and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching.” *Anal Chem* **2003**, *75* (15), 3837–3844. <https://doi.org/10.1021/ac034026v>.
- (36) Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir* **2001**, *17* (19), 5947–5951. <https://doi.org/10.1021/la010415d>.
- (37) Srejić, I.; Smiljanić, M.; Rakočević, Z.; Štrbac, S. Oxygen Reduction on Au(100)-like Polycrystalline Gold Electrode in Alkaline Solution. *Int J Electrochem Sci* **2016**, *11* (12), 10436–10448. <https://doi.org/10.20964/2016.12.51>.
- (38) Pizarro, A.; Abarca, G.; Gutiérrez-Cerón, C.; Cortés-Arriagada, D.; Bernardi, F.; Berrios, C.; Silva, J. F.; Rezende, M. C.; Zagal, J. H.; Onate, R.; Ponce, I. Building Pyridinium Molecular Wires as Axial Ligands for Tuning the Electrocatalytic Activity of Iron Phthalocyanines for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal* **2018**, *8* (9), 8406–8419. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01479>.

- (39) Zagal, J.; Bindra, P.; Yeager, E. A. Mechanistic Study of O<sub>2</sub> Reduction on Water Soluble Phthalocyanines Adsorbed on Graphite Electrodes. *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series* **1980**, *127*, 1506–1517.

# CAPÍTULO 5

Películas de FeTPP unidas a Au: Influencia de la Orientación en la Actividad Electrocatalítica de la ORR

## 5.1 Introducción

Como se indicó en el capítulo anterior, resulta fundamental para optimizar la eficiencia de ORR en el sistema bajo estudio, lograr un control preciso (a escala molecular) del proceso de formación de las películas de FeTPP sobre la superficie. En este contexto, el control de la orientación espacial que tendrán las moléculas de FeP una vez unidas al electrodo de trabajo (Au en este caso) constituye uno de los desafíos más importantes de llevar a cabo antes de lograr mejorar las propiedades electrocatalíticas del sistema.

El propósito de este capítulo es demostrar como la orientación de las moléculas de FeTPP, y, por ende, la disposición de sus centros activos catalíticos ( $\text{FeN}_4$ ) pueden influir en la performance de la ORR en medio alcalino. Se comparan dos tipos de sistemas que inmovilizan a las FeTPP con distintas orientaciones. Por un lado, las pseudo-monocapas de FeTPP unidas a Au mediante electrografting de  $\text{Fe}(\text{p-N}_2)\text{PP}$  controlado en presencia de DPPH (presentada en el capítulo 4), en el cual las moléculas de FeTPP adquieren una orientación cuasi perpendicular, y por otro, las monocapas de FeTPP inmovilizadas sobre Au por evaporación en UHV que da lugar a monocapas de moléculas acostadas sobre la superficie, que llamaremos orientación paralela.

A continuación, se presentan: **i.** Los resultados de la modificación de las superficies por los dos métodos definidos; **ii.** Una completa caracterización mediante EQCM, PMIRRAS, STM, AFM y XPS, y; **iii.** La evaluación realizada de la performance electrocatalítica de ORR en medio alcalino de la película de FeTPP formada en cada caso.

## 5.2 Orientación de las pseudo-monocapas de FeTPP obtenidas por electrografting controlado en presencia de DPPH

La preparación de las pseudo-monocapas de FeTPP se realizó sobre Au robax por electrografting de la sal de diazonio  $\text{Fe}(\text{p-N}_2)\text{PP}$  en presencia de un exceso de 50 mM de DPPH. En la figura 5.1 a) se exhibe la voltamperometría cíclica del electrografting realizado, mientras que en la b) se resume gráficamente la modificación que se produce en la superficie durante el proceso. La explicación de estos resultados ya fue realizada detalladamente en el capítulo 4 de esta tesis. Este tipo modificación permitía generar películas con alturas ( $2.82 \pm 0.48$  nm) cercana a la a de una bicapa de FeTPP orientada verticalmente con una pequeña inclinación respecto de normal, es decir, cuasi perpendicular a la superficie.



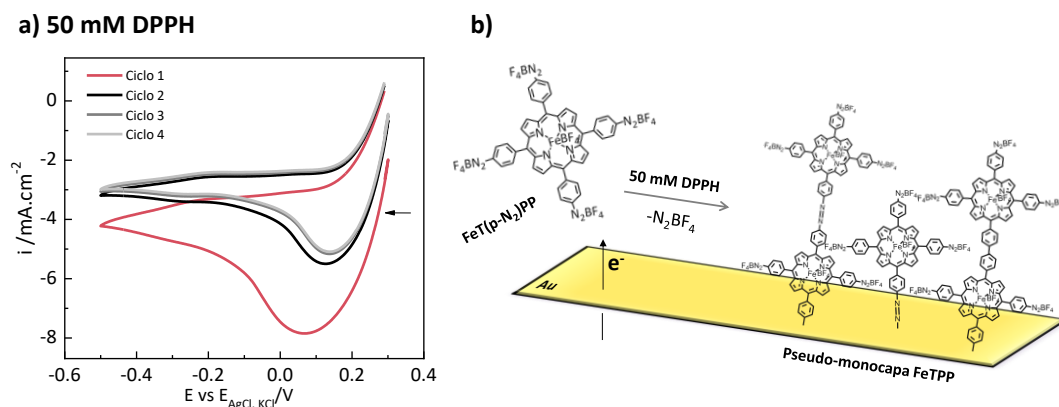


Figura 5.1. a) CV del electrografting de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP) 0.5 mM y DPPH 50 mM sobre Au robax a partir de una solución electrolítica conteniendo [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1 M en una mezcla ACN: DMF (4:1) secos. Velocidad de barrido=100 mV/s. Atmósfera saturada con N<sub>2</sub>. b) Resumen gráfico del proceso de modificación en la superficie.

### Determinación del cubrimiento superficial mediante experimentos de EQCM

En la figura 5.2 se exhiben las curvas de EQCM adquiridas para monitorear los cambios de masa ( $\Delta m$ ) en la superficie del cristal de cuarzo recubierto con Au (ver arreglo experimental en capítulo 2, sección 2.5) del proceso de electrografting de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP) 0.5 mM en ausencia y en presencia de 50 mM de DPPH, en las condiciones electroquímicas descritas anteriormente. En ausencia del atrapador de radicales DPPH, se puede observar que la masa depositada varía significativamente durante el electrografting, siendo más significativos los cambios de masa que ocurren en el barrido anódico de 0.3 V a -0.5 V, que durante el barrido catódico. Una vez finalizados los 4 ciclos de electrografting, se observa solo un leve aumento de la masa.

Por otro lado, en presencia de un exceso de 50 mM de DPPH, se puede observar que el perfil obtenido de  $\Delta m$  en función del tiempo es notablemente distinto, exhibiendo una menor variación de la masa durante los 4 ciclos de CV del proceso de electrografting.

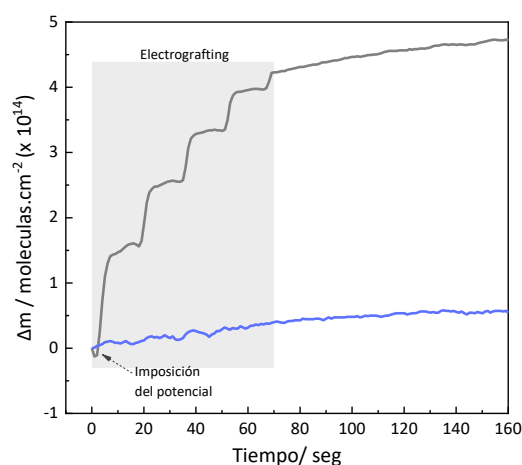


Figura 5.2. Variación del cubrimiento superficial ( $\Delta m$ ) en función del tiempo de un cristal cuarzo recubierto con Au examinada por EQCM del electrografting de Fe(T(p-N<sub>2</sub>) PP) 0.5 mM en [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1

**M, ACN: DMF (4:1) secos, en ausencia (línea gris) y en presencia de 50 mM DPPH (línea azul).  
Velocidad de barrido=100 mV/s. 4 ciclos de VC entre 0.3 V y -0.5 V. El recuadro gris indica el tiempo aproximado que dura el electrografting.**

Considerando como 0 el tiempo en el que se realizó la imposición del potencial (ver figura 5.2), se estimó la masa depositada (o cubrimiento superficial) en ambos tipos de películas al terminar el proceso de electrografting. En ausencia de DPPH el valor obtenido fue de  $\approx 4.2 \times 10^{14}$  moléculas.cm<sup>-2</sup>, mientras que en presencia de 50 mM de DPPH el valor fue de  $\approx 4.16 \times 10^{13}$  moléculas.cm<sup>-2</sup>, siendo este último aproximadamente de un orden de magnitud menor al primero. Ahora bien, es importante aclarar que el recubrimiento obtenido mediante este tipo de experimentos, corresponde a la película unida a la superficie de Au (pseudo-monocapa de FeTPP) más una cantidad de material fisorbido a la misma, proveniente de la solución de electrografting, lo cual es en general distinto al cubrimiento que se presenta más adelante obtenido mediante experimentos ex situ de STM, donde la película no está expuesta a una solución.

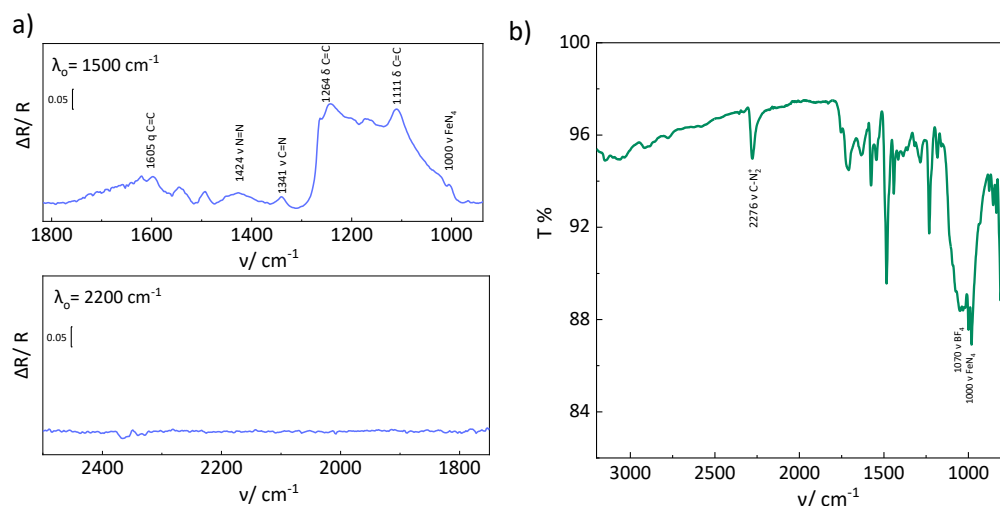
El valor obtenido en presencia de 50 mM de DPPH es consistente con la masa reportada por otros autores<sup>1</sup> para monocapas de porfirinas autoensambladas orientadas verticalmente sobre Au, donde se obtiene un cubrimiento en el intervalo de  $(3.5 - 7.0 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>), calculado a partir de espectros UV-Visible y aplicando la Ley de Lambert-Beer.

Este experimento empleando la EQCM fue realizado más de 3 veces, obteniendo siempre resultados similares.

### **Caracterización por PMIRRAS**

Tal como se explicó en el capítulo 2 (sección 2.7), la ventaja de preparar películas de FeTPP sobre Au, es que permite estudiar la orientación de las moléculas sobre la superficie por experimentos PMIRRAS.

Una vez preparadas las pseudo-monocapas de FeTPP, se realizaron experimentos de PMIRRAS para examinar la orientación de las moléculas de FeTPP en las películas formadas. En la figura 5.3 se presentan los espectros de PMIRRAS obtenidos con un  $\lambda_0$  de 1500 cm<sup>-1</sup> y de 2200 cm<sup>-1</sup> junto con el espectro de FTIR de una pastilla de KBr de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>) PP. Las asignaciones de las señales observadas se indican en la tabla 5.1.



**Figura 5.3. a) Espectro de PMIRRAS de la pseudo-monocapa de FeTPP obtenida por electrografting en presencia de 50 mM de DPPH tomado con  $\lambda_0 = 1500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\lambda_0 = 2200 \text{ cm}^{-1}$ . b) Espectro de FT-IR de una pastilla de la sal FeT (p- N<sub>2</sub>) PP en KBr.**

La señal observada a  $2276 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la pastilla de FeT(p-N<sub>2</sub>)PP en KBr (Figura 5.3.b) corresponde al estiramiento del enlace C-N<sub>2</sub> característico de las sales de diazonio<sup>2,3</sup>. La ausencia de esta respuesta en el espectro de PMIRRAS de la pseudo-monocapa de FeTPP (Figura 5.3.a), provee evidencia de la pérdida de nitrógenos durante la reducción electroquímica del grupo -N<sub>2</sub>, así como también de la formación de radicales arilos sobre la superficie de Au<sup>4</sup>.

**Tabla 5.1. Asignación de la señales observadas en el espectro FTIR de FeT(p-N<sub>2</sub>)PP en KBr y los espectros PMIRRAS de la pseudo-monocapa de FeTPP unida a Au por electrografting en presencia de 50 mM DPPH . La frecuencia es expresada en  $\text{cm}^{-1}$ .**

FeT(p-N <sub>2</sub> )PP (KBr)	Pseudo-monocapa de FeTPP (50 mM DPPH)	Asignaciones
2276	-	v C-N <sub>2</sub>
-	1605	q C=C
-	1424	v N=N
-	1339	v C=N
-	1264	delta C=C
-	1111	delta C=C
1070	-	v BF <sub>4</sub>
1000	1000	v FeN <sub>4</sub>

El espectro de PMIRRAS exhibe algunas de las señales características de la molécula de FeTPP<sup>5</sup>, tales como q C=C en  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo colectivo en cuadrante de los anillos aromáticos<sup>6,7</sup>, y los estiramientos v C=N en  $1339 \text{ cm}^{-1}$  y v FeN<sub>4</sub> en  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, las señales delta C=C observadas a  $\approx 1264 \text{ cm}^{-1}$  y  $\approx 1111 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la deformación del anillo aromático<sup>6,7</sup>.

La señal  $\nu$  N=N observada en el espectro de PMIRRAS a  $\approx 1424 \text{ cm}^{-1}$  (y ausente en el espectro de la pastilla de KBr) corresponde al estiramiento<sup>7,8</sup> de los enlaces N=N formados durante el proceso de electrografting entre moléculas de FeTPP o entre la película de FeTPP y la superficie.

En general, la presencia de todas estas bandas de absorción en el espectro de PMIRRAS provee evidencia espectroscópica de que la pseudo-monocapa de FeTPP presenta una orientación perpendicular con respecto a la superficie del Au robax, lo cual es válido si consideramos las reglas de selección<sup>9,10</sup> de la superficie para la reflexión IR de un metal. De este modo los resultados sugieren que el sistema absorbe la luz polarizada-p, y que las moléculas unidas a la superficie presentan una componente en el momento dipolar de transición perpendicular a la misma.

Una vez confirmada la orientación de las moléculas de FeTPP en la pseudo-monocapa unidas a Au robax, es posible estimar matemáticamente el ángulo  $\alpha$  de inclinación de FeTPP si tenemos en cuenta el espesor promedio obtenido por AFM (en este caso 2.82 nm) y el tamaño de la bicapa de FeTPP (1.77 nm x 2  $\approx$  3.54 nm). De este modo si se dividen ambos valores (Espesor/tamaño de la bicapa), se puede calcular  $\alpha$  aplicando la función Arco coseno al valor resultante de la división. El resultado obtenido fue de  $\approx 37.1^\circ$ . Es muy importante destacar, que este valor es sólo una estimación y que para obtener un valor del  $\alpha$  promedio por PMIRRAS se debe complementar el estudio con cálculos teóricos. Este valor, sin embargo, está de acuerdo con valores de ángulos reportados para películas de moléculas aromáticas inmovilizadas sobre la superficie por electrografting<sup>11,12</sup>.

### Caracterización por XPS

En la figura 5.4 se exhiben los espectros de XPS de alta resolución de N1s y Fe 2p obtenidos para la pseudo-monocapa de FeTPP unida covalentemente a Au mediante electrografting en presencia de 50 mM de DPPH. El pico ancho y asimétrico de la señal de N 1s se ajustó por medio de 5 componentes (FeN<sub>4</sub> a 398.6<sup>13</sup> eV, N=N<sup>8</sup> /NH<sub>2</sub><sup>14,2,15</sup> a 400 eV, -N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub><sup>16,17,18</sup> a 400.8 eV, -NO a 402.4 eV<sup>19</sup> y -NO<sub>2</sub> a 406 eV<sup>20</sup>), tal como se indicó en el capítulo 4 de la presente tesis para este tipo de muestras.

La señal del Fe 2p observada es consistente con la de una película de FeTPP unida a la superficie del electrodo<sup>21</sup>.

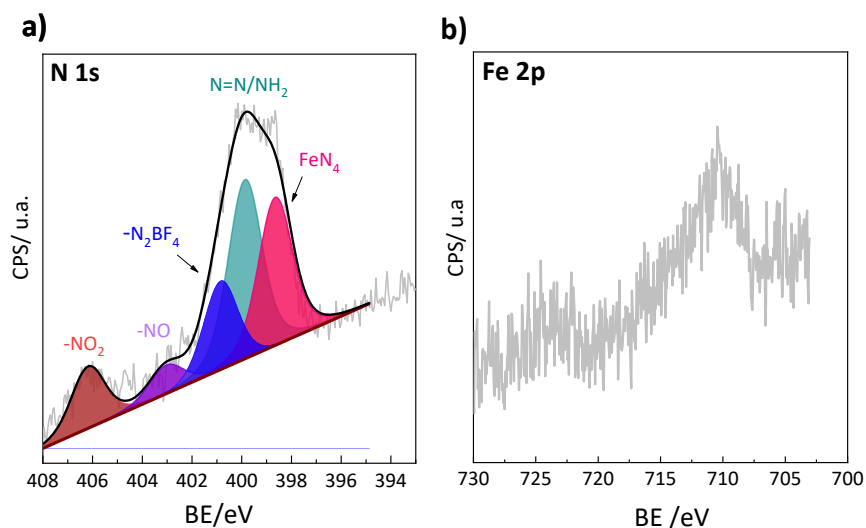


Figura 5.4. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s (a) y Fe 2p (b) de la pseudo-monocapa de FeTPP unida a oro por electrografting en presencia de 50 mM DPPH.

La región de Au 4f fue también analizada para este sistema, para lo cual se estableció una relación entre la intensidad relativa de dicha señal y la del N 1s (relación N/Au). Del mismo modo, las respuestas de Au 4f y Fe 2p fueron igualmente relacionadas con la intensidad relativa de la componente de N1s asignada a los nitrógenos pirrólicos del sitio activo FeN<sub>4</sub> de FeP.

En la tabla 5.1 se indican los resultados numéricos de las señales de N1s, Fe 2p y Au 4f ajustadas, así como también, las relaciones de intensidades relativas entre las distintas señales que resultaron significativas para el análisis.

Tabla 5.1. Análisis de XPS para la pseudo-monocapa de FeTPP unida covalentemente a Au robax mediante electrografting en presencia de 50 mM de DPPH.

Muestra	Porcentaje atómico [%]								Relaciones entre intensidades relativas		
	Au 4f	Fe 2p	N 1s 398.6 <sup>a</sup>	N 1s 400 <sup>a</sup>	N 1s 400.8 <sup>a</sup>	N 1s 402.8 <sup>a</sup>	N 1s 406 <sup>a</sup>	N 1s <sup>a</sup>	N/Au <sup>b</sup>	N*/Au <sup>b</sup>	N*/Fe
Pseudo-monocapa FeTPP-Au [50 mM DPPH]	75.55	0.91	3.47	4.21	1.98	0.67	1.44	11.77	0.15	0.046	3.83

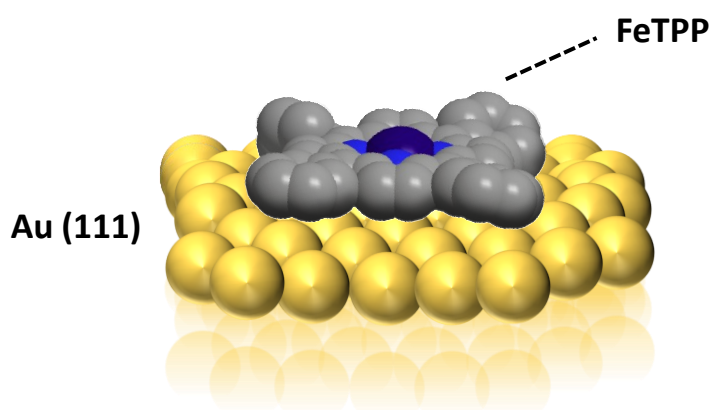
<sup>a</sup> **N1s 398.6**: corresponde a la componente atribuida a los 4 nitrógenos equivalentes del núcleo pirrólico de la porfirina (Fe-N<sub>4</sub>). **N1s 400**: corresponde a la señal de los nitrógenos del puente diazo (-N=N-) y, en menor grado, al grupo amino proveniente de la reducción del grupo nitro del DPPH. **N1s 400.8**: esta componente se asigna a nitrógenos provenientes del grupo diazo tetrafluoroborato (-N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>). **N1s 402.8 y N1s 406**: estas componentes se asignan a los nitrógenos del grupo nitroso (-NO) y del grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) del DPPH. **N 1s**: corresponde a la sumatoria de todas las componentes de N1s que contiene la señal. <sup>b</sup>**N/Au**: relación de intensidades entre N 1s y Au 4f. **N\*/Au**: relación de intensidades entre N1s 398.6 y Au 4f y **N\*/Fe**: relación de intensidades entre N1s 398.6 y Fe 2p.

Además de proporcionar información química de los átomos, la técnica de XPS permite monitorear la atenuación de la señal de los átomos propios de la superficie (de metales o semiconductores) permitiendo realizar una estimación del espesor de la película orgánica unida a la misma<sup>22</sup> y de su grado de cubrimiento relativo<sup>23</sup>. De este modo, con el propósito de comparar

el grado de cubrimiento, entre la pseudo-monocapa de FeTPP obtenida por electrografting y la monocapa autoensamblada de FeTPP obtenido en UHV unidas a Au, se examinará la relación N/Au en ambos casos (discusión en la siguiente sección).

### 5.3 Orientación de monocapas autoensambladas de FeTPP en UHV

La preparación de las monocapas autoensambladas de FeTPP se realizó sobre el monocristal de Au (111) mediante evaporación molecular de FeTPP en condiciones de UHV. Como resultado de esta modificación, las moléculas de FeTPP se orientaban de manera paralela (o acostada) a la superficie (ver figura 5.5).



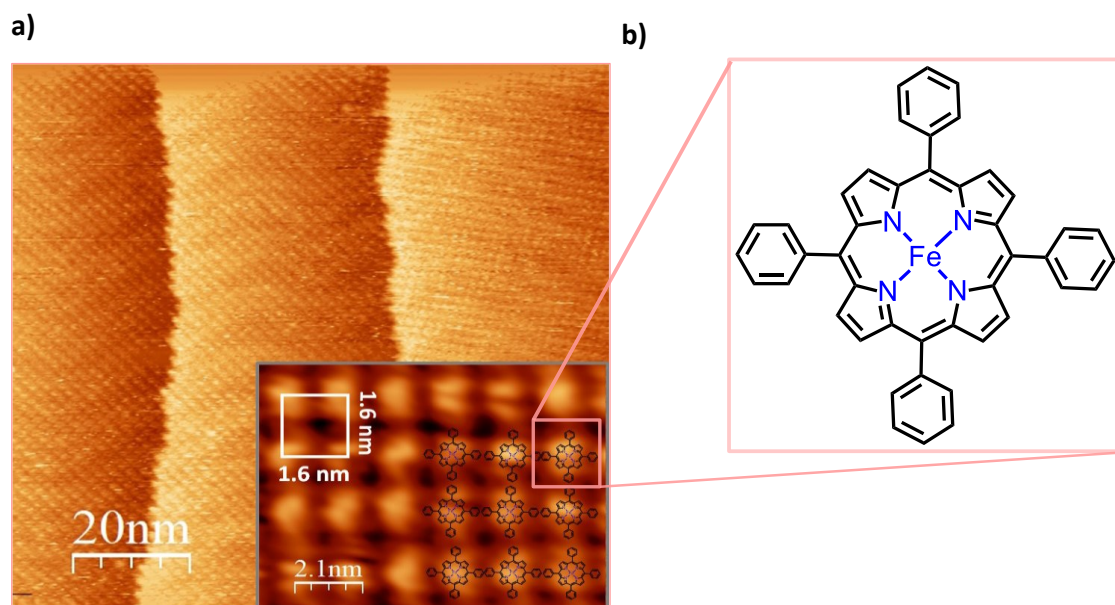
**Figura 5.5. Representación esquemática de la orientación de FeTPP en las monocapas obtenidas en condiciones de UHV.**

Los detalles de este tipo de preparación ya fueron descritos en la sección 2.3, del capítulo 2 de la presente tesis. A continuación, se describen, los resultados de STM y XPS para este sistema.

#### **Caracterización por STM: Determinación del cubrimiento superficial**

La Figura 5.4.a exhibe la imagen de STM de campo grande de un electrodo de Au (111) recubierto con una monocapa autoensamblada en UHV de moléculas de FeTPP. Trabajos previos en la preparación de porfirinas por este método revelan que estos puntos brillantes, que se muestran en la imagen de STM, están relacionados con la molécula de porfirina, esto estaría indicando que la molécula cae acostada, quedando con una orientación paralela a la superficie. Este tipo de orientación se debe a que los electrones localizados en los anillos aromáticos de porfirina interactúan con los electrones d del metal Au, generando una fuerte interacción de tipo Van der Waals, de manera tal de que las moléculas se encuentren fisisorbidas sobre la superficie de Au<sup>24</sup>.

Cabe destacar que estas moléculas se encuentran fisisorbidas mediante interacciones de Van der Waals con el sustrato de Au<sup>25,26</sup> y que ocupan la totalidad de la superficie del mismo, llegando a recubrir incluso escalones (ver imagen de STM gran escala). Por otro lado, la imagen de alta resolución (*inset*) muestra el arreglo que adoptan las moléculas de FeTPP en la superficie, con una celda unidad de 1.6 x 1.6 nm<sup>2</sup>.



**Figura 5.4. a) Imágenes de STM de gran escala (100 nm x 100 nm) y alta resolución (*inset*). El recuadro en blanco indica el tamaño de la celda unidad. B) Estructura de FeTPP, asociada a los puntos brillantes en la imagen de STM.**

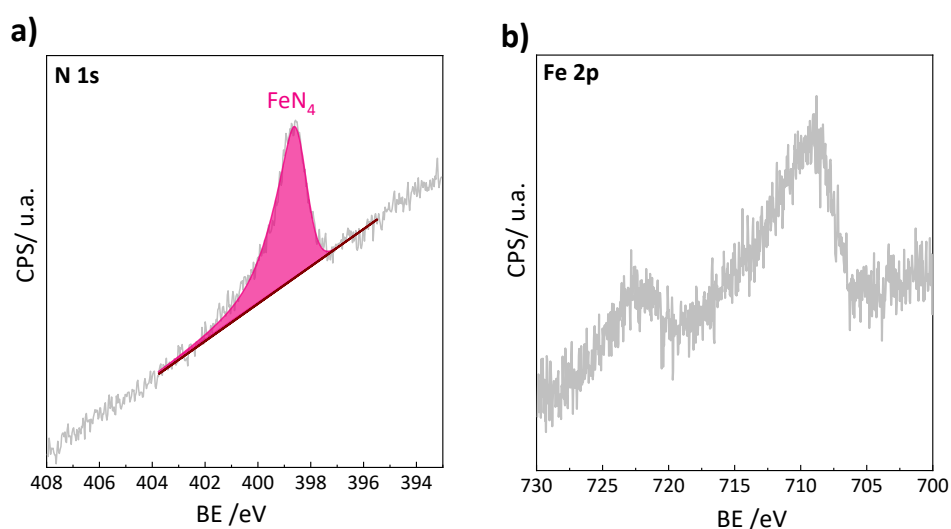
A partir de estos resultados se estimó el cubrimiento superficial (teniendo en cuenta la celda unidad y un área = 0.196 cm<sup>2</sup>). El valor obtenido fue de  $\approx 3.04 \times 10^{-13}$  moléculas.cm<sup>-2</sup>. Al igual que el cubrimiento obtenido por EQCM para las pseudo-monocapas de FeTPP, este valor es consistente con lo reportado en bibliografía para sistemas similares<sup>1</sup>.

Si se comparan los cubrimientos obtenidos para los dos tipos de películas que se presentan en este trabajo, se puede observar que son bastante similares. No obstante, el espesor medido para las pseudo-monocapas es consistente con alturas de bicapas de FeTPP, mientras que en el sistema obtenido en UHV son monocapas de FeTPP acostadas. Dado la similitud de los valores, se puede interpretar que al pasar de la monocapa acostada a la pseudo-monocapa orientada verticalmente, hay un menor grado de compactación entre las moléculas que constituyen la bicapa versus la monocapa. Sin embargo, esta interpretación de los resultados puede ser errónea ya que según Olszowski y colaboradores<sup>1,27</sup> los sistemas que orientan las moléculas de porfirinas de manera verticalmente a la superficie por lo general poseen mayores cubrimientos. Asimismo, Fernández y colaboradores<sup>1</sup> observaron menores cubrimiento en sistemas que

orientaban dichas moléculas de manera acostada, es decir, con una geometría plana de adsorción.

### Caracterización por XPS

En la figura 5.5 se observan los espectros de alta resolución de las regiones de N 1s y Fe 2p obtenidos para la monocapa autoensamblada en UHV de FeTPP sobre Au (111). Como se puede apreciar, la señal de N1s a 398.69 eV consiste meramente de un solo pico, característico de los nitrógenos equivalentes del anillo tetrapirrólico de FeTPP<sup>13</sup> coordinados al centro metálico de hierro.



**Figura 5.5. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s y Fe2p para la monocapa de FeTPP (UHV) unida a oro.**

La señal del Fe 2p (Figura 5b) es consistente con la respuesta esperada del sitio activo FeN<sub>4</sub> de la película de FeTPP.

Las señales de N 1s, Fe 2p y Au 4f fueron ajustadas satisfactoriamente con una única componente en cada caso. En la tabla 4.2 se indican las relaciones de intensidades establecidas para este sistema.

En este sistema, la relación N/Au es menor con respecto a la obtenida para la pseudo-monocapa de FeTPP unida a oro por electrografting en presencia de 50 mM DPPH. Este resultado es acorde a lo esperado ya que en un caso se trata de una bicapa de FeTPP, aunque con orientación cuasi perpendicular a la superficie, mientras que en el segundo es una monocapa acostada de FeTPP sobre oro. Sin embargo, cuando relacionamos la intensidad relativa de la componente de N 1s asignada a la especie FeN<sub>4</sub> con la intensidad del Au 4f (Ver N\*/Au en tabla 5.1) para la pseudo-monocapa, se obtiene un valor de 0.046 que es bastante similar al valor de N/Au (tabla 5.2) de la monocapa autoensamblada de FeTPP en UHV, la cual exhibe un valor de 0.042. Esto podría



indicar que, si bien N/Au es distinta en ambas películas, el número de moléculas de FeTPP presente en ambos casos se especula que podría ser comparable, a pesar de que su organización en la película formada y orientación sobre la superficie sean distintas. De hecho, los cubrimientos exhibidos previamente para ambos sistemas (ver resultados de EQCM y STM), son consistentes con lo que indican estas cantidades relativas determinadas por XPS.

La señal de N 1s a 398.6 eV de la pseudo-monocapa de FeTPP fue también relacionada con la de Fe 2p para obtener la relación N\*/Fe (tabla 5.1), la cual fue de 3.83. Igualmente, para la monocapa autoensamblada de FeTPP (UHV) se relacionaron las intensidades relativas de Fe 2p y N 1s, para obtener la relación N/Fe (tabla 5.2) con un valor de 4.18. Como se puede observar ambos resultados difieren del valor ideal esperado de cuatro átomos de N por cada átomo de Fe para el sitio activo FeN<sub>4</sub> de FeTPP. Las causas de estas desviaciones, ya fueron descritas en el capítulo 4.

**Tabla 5.2. Resultados del ajuste de XPS de señales de Fe 2p, N 1s y Au 4f para la monocapa acostada de FeTPP unida a Au (111) (UHV)**

Muestra	Porcentaje atómico [%]			Relaciones entre intensidades relativas	
	Au 4f	Fe 2p	N 1s <sup>a</sup>	N/Au <sup>b</sup>	N/Fe
FeTPP-Au (UHV)	95.12	0.94	3.94	0.042	4.18

<sup>a</sup> N 1s: corresponde a los 4 nitrógenos equivalentes del núcleo pirrólico de la porfirina (Fe-N<sub>4</sub>). <sup>b</sup>N/Au: relación de intensidades entre N 1s y Au 4f. N/Au: relación de intensidades entre N1s y Au 4f y N/Fe: relación de intensidades entre N1s y Fe 2p.

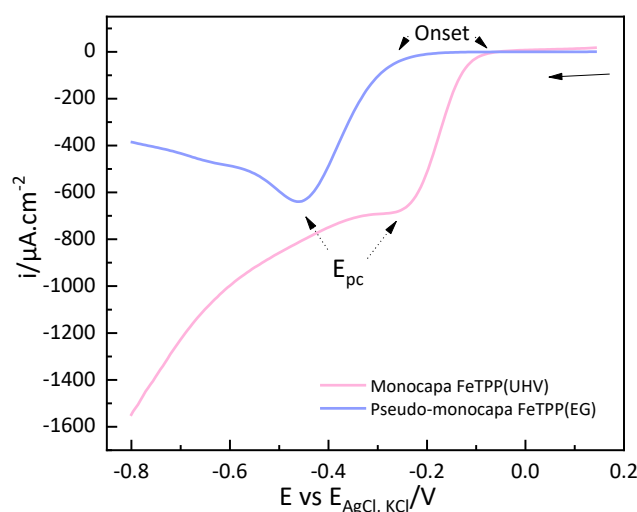
Pese a las diferencias en los espectros de XPS de ambos tipos de películas, el sitio activo FeN<sub>4</sub> pudo ser identificado satisfactoriamente en ambos casos, lo cual es importante para describir las propiedades electrocatalíticas de ORR de ambos sistemas, facilitando así la comparación.

Tal como sucede con la pseudo-monocapa de FeTPP obtenida por electrografting, el centro metálico de Fe en la monocapa autoensamblada de FeTPP sobre Au (111) actúa como el centro activo catalítico para reducir el O<sub>2</sub> completamente a HO<sup>-</sup> (en medio alcalino) vía 4e<sup>-28,29,30</sup>. En la siguiente sección se discutirán los resultados obtenidos de la evaluación de la performance de ORR de ambos sistemas.

## 5.4 Performance de ORR en medio alcalino: Pseudo-monocapa de FeTPP (EG) versus monocapa autoensamblada de FeTPP (UHV)

La performance hacia la ORR en medio alcalino fue evaluada para los dos tipos de sistemas de FeTPP unida a Au, descritos anteriormente en este capítulo.

En la figura 4.6 se exhibe las curvas de LSV de la ORR en una solución de NaOH 0.1 M saturada en oxígeno para la monocapa autoensamblada obtenida en UHV sobre Au (111) y la pseudo-monocapa de FeTPP unida a Au por electrografting en presencia de 50 mM de DPPH.



**Figura 5.6** Curvas LSV de ORR en una solución de NaOH 0.1 M (saturada en O<sub>2</sub>) a una velocidad de barrido de 50 mV/s de la monocapa obtenida en UHV sobre Au (111) (curva rosa) y de la pseudo-monocapa de FeTPP unida a Au por electrografting en presencia de 50 mM de DPPH (curva azul).

Como puede observarse, ambos sistemas presentan actividad electrocatalítica para la ORR en medio alcalino, con una densidad de corriente catódica ( $i_{pc}$ ) comparable. No obstante, la monocapa de FeTPP preparada en UHV exhibe mejores propiedades puesto que el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) de la ORR es de -0.23 V para el primer caso y -0.49 V para el segundo. Igualmente, el potencial *onset* de la LSV de ORR es menor para la monocapa obtenida en UHV que para la obtenida por electrografting en presencia de DPPH.

Estas diferencias pueden ser debido a las dos diferentes orientaciones que adquiere la FeTPP en la superficie de oro. Básicamente, cuando la molécula de FeTPP se encuentra acostada en la superficie (imagen de STM de Figura 4.3, *inset*) la distancia entre el centro metálico de hierro y la superficie de oro es menor que cuando la molécula se encuentra orientada verticalmente, lo que facilita al proceso de transferencia de electrones desde el electrodo de oro hacia el centro metálico de hierro, permitiendo que la ORR ocurra con menores sobrepotenciales ( $E_{pc}$  y *onset*).

En cuanto a los valores de  $i_{pc}$ , sería muy importante para la comparación que el número de moléculas de FeTPP sean las mismas en ambos casos, así como también el número de capas de FeTPP que recubre dicha superficie. Sin embargo, los resultados de AFM revelaron inexorablemente que el sistema obtenido por electrografting resulta ser una bicapa de FeTPP unida covalentemente a oro, en lugar de ser una monocapa. Así mismo, del análisis de XPS de las señales de N1s y Au 4f se obtuvo un mayor valor de N/Au para la bicapa obtenida por electrografting, indicando un mayor grado de cubrimiento en comparación a la monocapa de FeTPP depositada en UHV. Mientras que la relación N\*/Au para el primer sistema dio un valor muy similar al de N/Au del segundo. En adición a esto último, se especula que la cantidad de FeTPP es similar en ambos sistemas y que probablemente esta sea la razón por la que sus  $i_{pc}$  para catalizar la ORR en medio alcalino sean también semejantes.

### 5.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se prepararon satisfactoriamente electrodos de Au modificados con FeTPP, con un control efectivo de la disposición de las moléculas sobre la superficie, mediante dos métodos de preparación distintos. El primero, es el electrografting de Fe(T(p-N<sub>2</sub>)PP en presencia de un exceso de DPPH (50 mM en este capítulo), el cual permite obtener bicapas de FeTPP unidas covalentemente a la superficie, con una orientación cuasi perpendicular a la misma. El segundo, es el autoensamblado en UHV, que permite obtener monocapas de FeTPP con una orientación paralela (o acostada) sobre la superficie.

La determinación del recubrimiento superficial (resultados de EQCM y STM) arrojó valores similares en ambos tipos de sistema. No obstante, los espesores son distintos.

Los resultados de XPS, confirmaron satisfactoriamente en ambos casos la presencia de los sitios activos FeN<sub>4</sub>, catalíticos de ORR.

Por último, la evaluación de la performance de ORR indican que ambos tipos de películas electrocatalíticas son electroquímicamente activas para reducir el oxígeno, siendo la conformación que se encuentra acostada sobre la superficie la que presenta la mejor actividad electrocatalítica representada por su  $E_{pc}$ , *onset* y densidad de corriente de pico (figura 5.6), no obstante, dado que este tipo de unión es física (sin formación de enlaces covalente) el mismo no es estable luego de varios ciclos de ORR. Por otro lado, la orientación cuasi perpendicular correspondiente a la pseudo-monocapa de FeTPP muestra un buen compromiso entre sus propiedades electrocatalíticas y su estabilidad, dada por la formación de enlaces covalentes con la superficie.

A modo de conclusión resaltamos la importancia del método de preparación, empleado para la generación de películas catalítica de FeTPP unidas a Au con distintas orientaciones, para mejorar la performance electrocatalítica hacia la ORR.

## Referencias Bibliográficas

- (1) Carolina Fernández, C.; Beatriz Tudino, M. Estudios Fundamentales Sobre La Adsorción y Reactividad de Porfirinas En Superficies, 2021.
- (2) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (3) Collins, G.; Fleming, P.; O'Dwyer, C.; Morris, M.; Holmes, J. D. (Invited) Functionalization of Germanium Nanowires. In *ECS Transactions*; 2011; Vol. 35, pp 89–99. <https://doi.org/10.1149/1.3567740>.
- (4) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3995–4048. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (5) Sun, Z. C.; She, Y. bin; Zhou, Y.; Song, X. F.; Li, K. Synthesis, Characterization and Spectral Properties of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron Chloride Complexes. *Molecules* **2011**, *16* (4), 2960–2970. <https://doi.org/10.3390/molecules16042960>.
- (6) Alejandra Marcela Ricci. Modificación Redox de Superficies Para Electrónica Molecular y Electrocatálisis. **2010**.
- (7) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. (Professor). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press, 1991.
- (8) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (8), 2119–2127. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100882>.
- (9) Urban, M. Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules and Macro-Molecules. In *Surface and Interface Analysis*; Interscience, W., Ed.; 1993; Vol. 23.
- (10) Yates, J. T.; Powell, C. J.; Czanderna, A. W.; Hercules, D. M.; Madey, T. E.; Yates Editors, J. T. *Methods of Surface Characterization Series Editors: Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*.
- (11) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J. C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochem commun* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (12) Anariba, F.; Viswanathan, U.; Bocian, D. F.; McCreery, R. L. Determination of the Structure and Orientation of Organic Molecules Tethered to Flat Graphitic Carbon by

- ATR-FT-IR and Raman Spectroscopy. *Anal Chem* **2006**, *78* (9), 3104–3112. <https://doi.org/10.1021/ac052042h>.
- (13) Marbach, H. Surface-Mediated in Situ Metalation of Porphyrins at the Solid-Vacuum Interface. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (9), 2649–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00243>.
- (14) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (18), 4570–4575. <https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- (15) Mendes, P.; Belloni, M.; Ashworth, M.; Hardy, C.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D.; Critchley, K.; Evans, S.; Preece, J. A Novel Example of X-Ray-Radiation-Induced Chemical Reduction of an Aromatic Nitro-Group-Containing Thin Film on SiO<sub>2</sub> to an Aromatic Amine Film. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (8), 884–889. <https://doi.org/10.1002/cphc.200300699>.
- (16) Tian, Z.; Dai, S.; Jiang, D. E. Stability and Core-Level Signature of Nitrogen Dopants in Carbonaceous Materials. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (16), 5775–5781. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02370>.
- (17) Akula, S.; Parthiban, V.; Gouse Peera, S.; Singh, B. P.; Dhakate, S. R.; Sahu, A. K. Simultaneous Co-Doping of Nitrogen and Fluorine into MWCNTs: An In-Situ Conversion to Graphene like Sheets and Its Electro-Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction. *J Electrochem Soc* **2017**, *164* (6), F568–F576. <https://doi.org/10.1149/2.0501706jes>.
- (18) Mesnage, A. Diazonium Salts Induced Anchoring Process: Mechanism, Application(s), Ecole Polytechnique X, 2011.
- (19) D'Amours, M.; Bélanger, D. Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (20), 4811–4817. <https://doi.org/10.1021/jp027223r>.
- (20) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (21) Buchner, F.; Flechtner, K.; Bai, Y.; Zillner, E.; Kellner, I.; Steinrück, H. P.; Marbach, H.; Gottfried, J. M. Coordination of Iron Atoms by Tetraphenylporphyrin Monolayers and Multilayers on Ag(111) and Formation of Iron-Tetraphenylporphyrin. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (39), 15458–15465. <https://doi.org/10.1021/jp8052955>.
- (22) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem Soc Rev* **2005**, *34* (5), 429–439. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (23) Kim, Y. S.; Fournier, S.; Lau-Truong, S.; Decorse, P.; Devillers, C. H.; Lucas, D.; Harris, K. D.; Limoges, B.; Balland, V. Introducing Molecular Functionalities within High Surface Area Nanostructured ITO Electrodes through Diazonium Electrografting. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (13), 1625–1630. <https://doi.org/10.1002/celec.201800418>.

- (24) Hötger, D.; Etkorn, M.; Morchutt, C.; Wurster, B.; Dreiser, J.; Stepanow, S.; Grumelli, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Stability of Metallo-Porphyrin Networks under Oxygen Reduction and Evolution Conditions in Alkaline Media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (5), 2587–2594. <https://doi.org/10.1039/c8cp07463a>.
- (25) Wurster, B.; Grumelli, D.; Hötger, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Driving the Oxygen Evolution Reaction by Nonlinear Cooperativity in Bimetallic Coordination Catalysts. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (11), 3623–3626. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10484>.
- (26) Grumelli, D.; Wurster, B.; Stepanow, S.; Kern, K. Bio-Inspired Nanocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 2904. <https://doi.org/10.1038/ncomms3904>.
- (27) Olszowski, P.; Zając, L.; Godlewski, S.; Such, B.; Jöhr, R.; Glatzel, T.; Meyer, E.; Szymonski, M. Role of a Carboxyl Group in the Adsorption of Zn Porphyrins on TiO<sub>2</sub>(011)-2×1 Surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (37), 21561–21566. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07002>.
- (28) Masa, J.; Ozoemena, K.; Schuhmann, W.; Zagal, J. H. Oxygen Reduction Reaction Using N<sub>4</sub>-Metallomacrocyclic Catalysts: Fundamentals on Rational Catalyst Design. *J Porphyr Phthalocyanines* **2012**, *16* (7–8), 761–784. <https://doi.org/10.1142/S1088424612300091>.
- (29) Zagal, J. H.; Beidoudui, F. *Electrochemistry of N<sub>4</sub> Macrocyclic Metal Complexes*; Zagal, J. H., Bedioui, F., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31332-0>.
- (30) Zagal, J. H.; Griveau, S.; Silva, J. F.; Nyokong, T.; Bedioui, F. Metallophthalocyanine-Based Molecular Materials as Catalysts for Electrochemical Reactions. *Coord Chem Rev* **2010**, *254* (23–24), 2755–2791. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.001>.

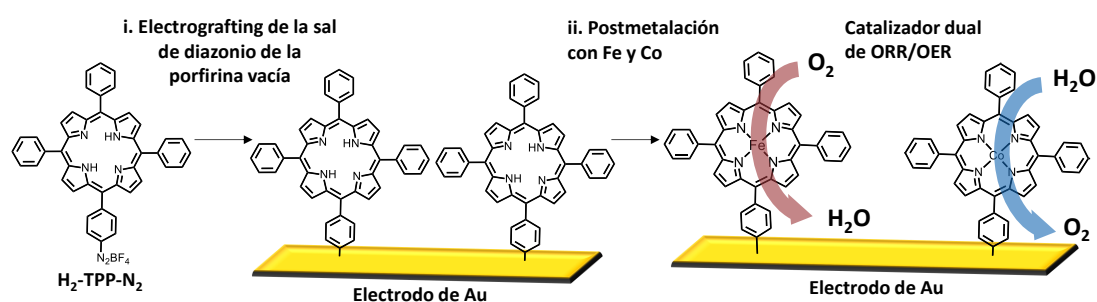
# CAPÍTULO 6

Catalizadores duales de ORR y OER basados en  
mezclas de FeTPP y CoTPP

## 6.1 Introducción

En los capítulos anteriores, se empleó la sal de diazonio  $\text{FeT}(\text{p-N}_2)$  PP, con cuatro grupo  $-\text{N}_2$  terminales para fabricar satisfactoriamente películas de FeTPP con propiedades electrocatalíticas de ORR. Dado que la diazotación de  $\text{CoT}(\text{p-NH}_2)$ PP no fue exitosa (ver capítulo 3), en este trabajo de tesis doctoral se recurrió a un método alternativo a la propuesta original de mezclar sales de diazonio de FeTPP y CoTPP, para la fabricación de catalizadores duales bimetalógicos de ORR y OER por electrografting.

Tal como se describió en el capítulo 2 (sección 2.3), para la implementación de esta segunda metodología se propuso como primera etapa realizar el electrografting de  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$  en presencia de un exceso de DPPH para fabricar películas de porfirina sin metal coordinado ( $\text{H}_2\text{TPP}$ ), seguido de una etapa de postmetalación para introducir el metal de interés (Fe, Co, o Mezcla de Co: Fe) al anillo de la porfirina previamente unida a la superficie (figura 6.1).



**Figura 6.1.** Esquema de la estrategia alternativa de fabricación del catalizador dual de ORR y OER basado en mezclas de porfirinas de Fe y Co: i. Electrografting de sal de diazonio de porfirinas vacías seguido de ii. Postmetalación con Fe y/o Co de las porfirinas previamente unidas a la superficie del electrodo.

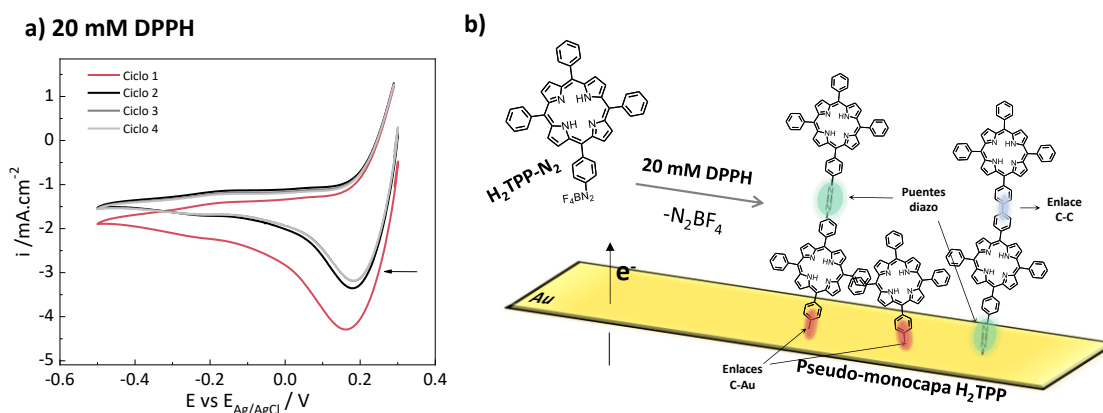
En este capítulo se presentan los resultados de la implementación de dicha estrategia alternativa. Primero se exhiben los resultados de la preparación y las diferentes estrategias de postmetalación implementadas. Luego, se analizan las superficies de Au robax modificados por XPS, AFM y por VC de la cupla  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solución acuosa. Finalmente, se exhiben los experimentos de LSV en medio alcalino realizados para evaluar la performance de la ORR y OER antes y después de la etapa postmetalación de las pseudo-monocapas de  $\text{H}_2\text{TPP}$ .

## 6.2 Preparación de pseudo-monocapas de porfirinas no metaladas

Se comenzó con la preparación de las pseudo-monocapas de porfirinas no metálicas por electrografting de  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$  0.5 mM en solución con  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{BF}_4$  0.1 M en ACN: DMF (4:1) secos y en presencia de un exceso de 20 mM de DPPH. En la figura 6.2.a se presenta la curva de VC correspondiente a dicho proceso realizada entre 0.5 y -0.3 V a una velocidad de barrido de 100



mV/s. Tal como ocurre para el electrografting de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>) PP en presencia de DPPH (capítulo 4), entre el primer ciclo y los siguientes se exhibe la disminución de la doble capa, la cual demuestra que la superficie está siendo modificada durante el proceso.

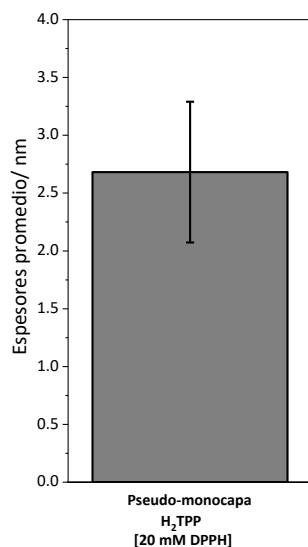


**Figura 6.2.** a) CV del electrografting de 0.5 mM H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> y 20 mM DPPH sobre Au robax en [Et<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 0.1 M en una mezcla ACN: DMF (4:1) secos a v=100 mV/s entre -0.5 y 0.3 V. Atmósfera saturada con N<sub>2</sub>. b) Resumen gráfico del proceso de modificación de la superficie. Las flechas indican los diferentes tipos de enlaces.

La principal reacción que modifica la superficie tras la reducción de la sal de diazonio es debido a la unión de los radicales arilos<sup>1</sup> formados a partir de la liberación del grupo -N<sub>2</sub> de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> (ver figura 6.2.b), dicho proceso conduce a la formación de enlaces C-C entre moléculas y enlaces con la superficie (C-C o C-Au, dependiendo del tipo de electrodo empleado). Sin embargo, una parte de estas moléculas también pueden formar radicales azo arilo, capaces de formar puentes diazo (-N=N-)<sup>2,3</sup> entre moléculas o con la superficie. En la figura 6.2.b se indican los diferentes tipos de enlaces que se pueden formar, cuando el proceso de electrografting se realiza sobre Au.

### Caracterización por AFM: Determinación del espesor

El espesor de la película obtenida fue examinado por AFM mediante la técnica de *scratching*, dando un valor promedio de 2.43 nm ± 0.59. Este valor indicaría que el procedimiento permite la formación de bicapas de H<sub>2</sub>TPP con orientación cuasi perpendicular a la superficie, considerando que el tamaño de la molécula es 1.77 nm.



**Figura 6.3.** Diagrama de barra del espesor promedio obtenido por el método de *scratching* (AFM) para la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP unida a Au robax (previamente flameado) por electrografting en presencia de un exceso de 20 mM de DPPH. El error indica el desvío estándar.

Al comparar estos resultados con los exhibidos en el capítulo 4 para el electrografting de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>)PP con 4 grupos -N<sub>2</sub> terminales, se observa que en ambos casos el espesor promedio es consistente con la formación de bicapas de porfirinas cuando se emplea un exceso de 20 mM de DPPH (o 50 mM de DPPH). Es decir, que la altura promedio de la película unida a Au robax no variaba significativamente a pesar de haber empleado en dicha preparación una sal de diazonio de porfirina con un sólo grupo -N<sub>2</sub> terminal (H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>), de menor reactividad a la superficie que la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>)PP.

### Caracterización por XPS

La pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP unida a Au robax fue también analizada por XPS. En la figura 6.4 se exhibe el espectro de XPS de alta resolución obtenido en la región de N 1s y sus principales asignaciones.

Las componentes =N- y -NH- localizadas respectivamente en 397.7 eV y 400 eV, son características del anillo de porfirina no metalado<sup>4,5,6</sup>. -N=N- corresponde al puente diazo formado durante el electrografting<sup>7</sup>, el mismo puede ser entre H<sub>2</sub>TPP y la superficie de Au o entre moléculas de H<sub>2</sub>TPP. -N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> se asigna el grupo diazo tetrafluoroborato de la molécula H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub><sup>8,9,2</sup>. -NO<sub>2</sub><sup>10</sup> y -NO<sup>11</sup> provienen del DPPH. -NH<sub>2</sub><sup>12,13,14</sup> es típico de los experimentos de XPS realizados con molécula que contiene grupo nitro derivados.

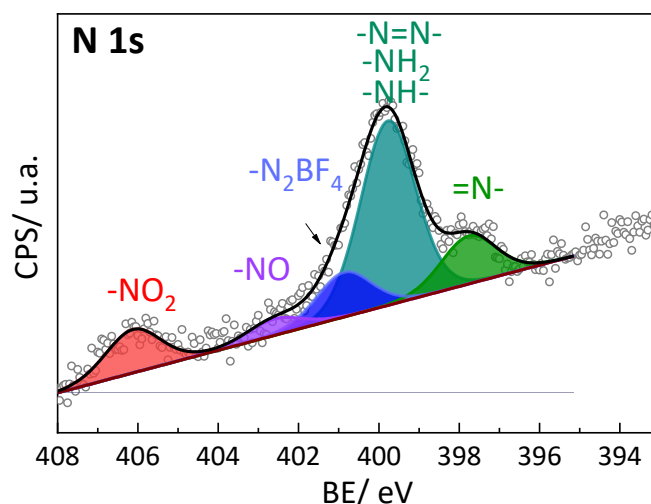


Figura 6.4. Espectro de XPS de alta resolución de N1s de la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP unida a Au por electrografting en presencia de 20 mM de DPPH.

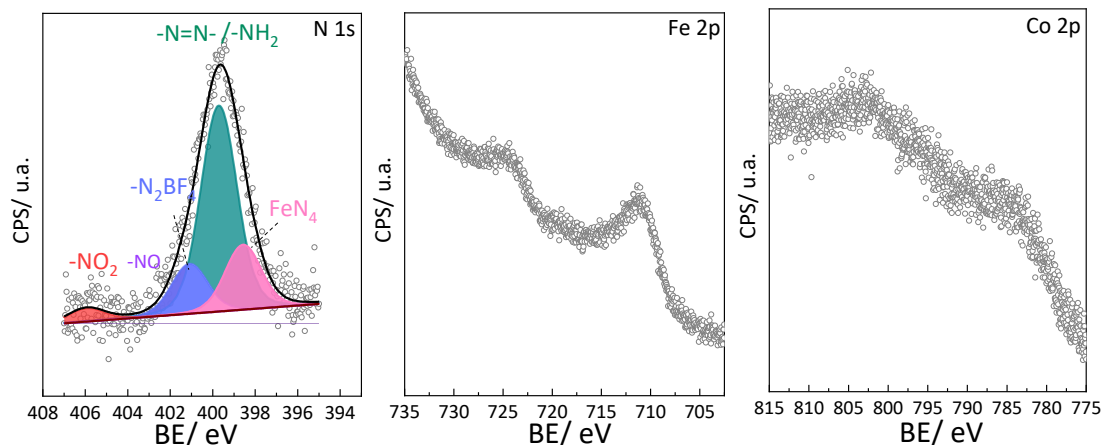
### 6.3 Fabricación de Catalizadores duales: Etapa de postmetalación

Una vez obtenidas las monocapas de H<sub>2</sub>TPP se emplearon diferentes estrategias en la etapa de postmetalación para intentar fabricar catalizadores duales de ORR y OER basados en mezclas de FeTPP y CoTPP, a partir de las pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP unidas a Au robax, cuya preparación ya se describió en la sección anterior. Tal como se detalló en el capítulo 2 (sección 2.3), la inserción del metal se monitoreaba en cada caso mediante experimentos de XPS, siguiendo las regiones del N 1s, Fe 2p y Co 2p.

La primera estrategia consistió en exponer los sustratos de Au modificados con las pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP, durante un tiempo 3h, a una solución a reflujo conteniendo 0.015 g de CoCl<sub>2</sub> y 0.035 g de FeCl<sub>3</sub> disueltos en la mezcla de CHCl<sub>3</sub> (50 mL) / CH<sub>3</sub>OH (5 mL). Estas cantidades se calculaban a partir de 0.05 g, que es la masa utilizada (en solución con dicha mezcla de solventes) por Nishimura <sup>4</sup> en su protocolo para introducir Fe (II), Ni (II), Cu (II), Co (II), Zn (II) en monocapas de porfirinas vacías, considerando que la mezcla de ambos metales era 30% de CoCl<sub>2</sub> y 70% de FeCl<sub>3</sub>. Al terminar el experimento la superficie, se enjuagó con abundante CH<sub>3</sub>OH y se secó en corriente de N<sub>2</sub>.

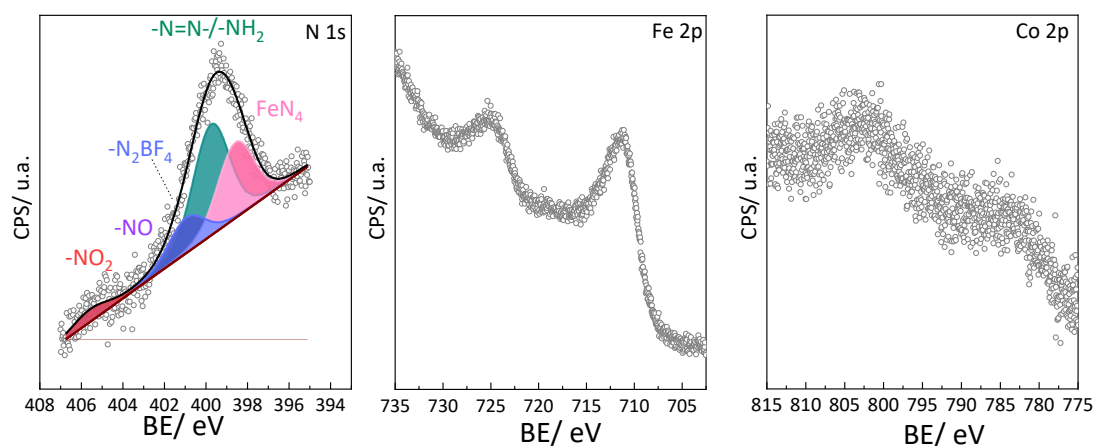
En la figura 6.5 se exhibe el espectro de XPS de alta resolución en las regiones de N 1s, Fe 2p y Co 2p. La señal de N 1s se ajustó por medio de 5 componentes. En este sistema, además de las señales asignadas de  $-\text{N}_2\text{BF}_4$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{NO}_2$  y  $-\text{NO}$  (observadas previamente en la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP), se observa que la señal de menor energía se desplaza ligeramente a mayores BE, con respecto a la señal  $=\text{N}-$  a 397.7 eV observada antes de la metalación (Figura 6.4). Este corrimiento coincide con el avance de la reacción de metalación en general. No

obstante, para identificar de que metal se trata se examinaron directamente las regiones de Fe 2p y Co 2p. En principio, solo fue detectable la señal del doblete de Fe 2p, característico de FeTPP<sup>15,16</sup>. Mientras que en la región del Co 2p solo se observó un doblete de muy baja intensidad. De esta forma, se asigna la componente de N 1s a 398.6 eV principalmente a los sitios FeN<sub>4</sub><sup>17</sup>, característicos de FeTPP.



**Figura 6.5. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s, Fe 2p y Co 2p para la pseudo-monocapa de H2TPP (20 mM DPPH) luego de la metalación realizada a partir de una solución de CoCl<sub>2</sub> (30%): FeCl<sub>3</sub> (70%) a reflujo durante un tiempo de 3h.**

La segunda estrategia consistió en 2 etapas de postmetalación consecutivas, en la primera se puso el electrodo de Au robax modificado con la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP a una solución a reflujo de 0.05 g CoCl<sub>2</sub> disueltos en la mezcla de CHCl<sub>3</sub> (50 mL) / CH<sub>3</sub>OH (5 mL) durante un tiempo de 20 min. Este tiempo era menor a las 3 h utilizadas por Nishimura<sup>4</sup>, donde se logró realizar la metalación completa del Co en las monocapas de H<sub>2</sub>TPP, y de ese modo, empleando dichos tiempos se podía asegurar una cantidad de porfirinas vacías en la superficie disponibles la introducción del segundo metal. En la segunda etapa, se introdujo el electrodo en una solución a reflujo de 0.05 g FeCl<sub>3</sub> disueltos en dicha mezcla de solventes durante un tiempo de 2 h 40 min. Al terminar cada etapa la superficie, se enjugó con abundante CH<sub>3</sub>OH y se secó en corriente de N<sub>2</sub>. En la figura 6.6 se exhiben los espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N 1s, Fe 2p y Co 2p del sistema porfirinas vacías metalado en las condiciones descriptas. En general, como se puede apreciar, en las tres regiones se obtuvieron resultados similares a los descriptos anteriormente. Detectando únicamente FeTPP (confirmado de la señal del Fe 2p y de la componente de N1s a 398.6 eV) en la película inmovilizada a la superficie de Au robax.



**Figura 6.6. Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s, Fe 2p y Co 2p para la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>PP (20 mM DPPH) luego de una etapa de metalación con una solución a reflujo de CoCl<sub>2</sub> en CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH durante 20 minutos, seguido de una metalación con una solución a reflujo FeCl<sub>2</sub> en CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH durante 2h 40 min.**

Por otro lado, se aplicó la misma estrategia descrita previamente de 2 etapas de postmetalación consecutivas, empleando 1 h para la metalación con CoCl<sub>2</sub> y 2 h para la metalación con FeCl<sub>3</sub>. No obstante los espectros obtenidos arrojaron resultados similares a los expuestos en la figura 6.4 y 6.5, detectando únicamente la señal N 1s y Fe 2p.

Por lo tanto, a partir de la aplicación de las estrategias de metalación propuestas, solo fue posible obtener películas de FeTPP unidas covalentemente a la superficie de Au.

Los espesores de todas las películas metaladas, se determinaron mediante el método de *scratching* (AFM). En la figura 6.7 se comparan los espesores promedios (y su error) de las pseudo-monocapas de porfirinas metaladas con el espesor reportado previamente para la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP (previo a la metalación).

Como se puede apreciar en el diagrama de barras de la figura 6.7, los espesores obtenidos no varían significativamente luego de las etapas de metalación en las condiciones descritas. Este resultado es indicativo de la buena adherencia al sustrato y estabilidad de la pseudo-monocapa a las condiciones de reflujo que aquí se reportan. Más adelante, se evalúa la estabilidad en una multicapa de H<sub>2</sub>TPP unida a Au robax, obtenida por electrografting de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> en ausencia de DPPH, frente a las condiciones de reflujo, mediante AFM y CV de la cupla redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

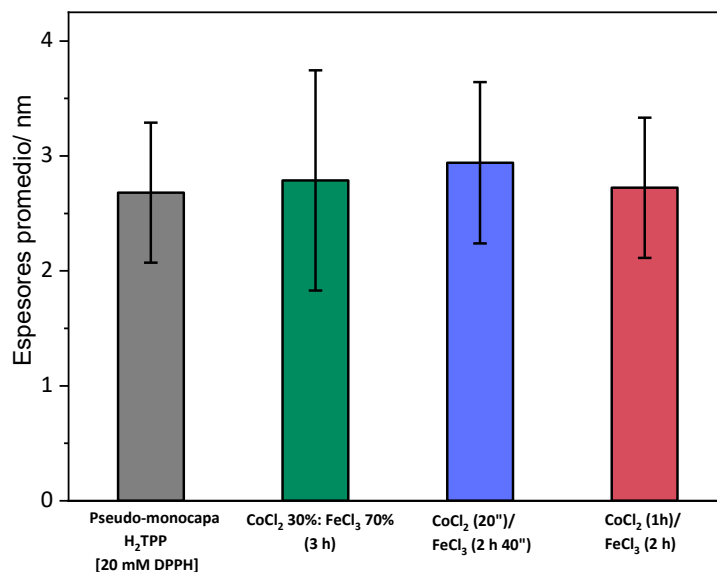
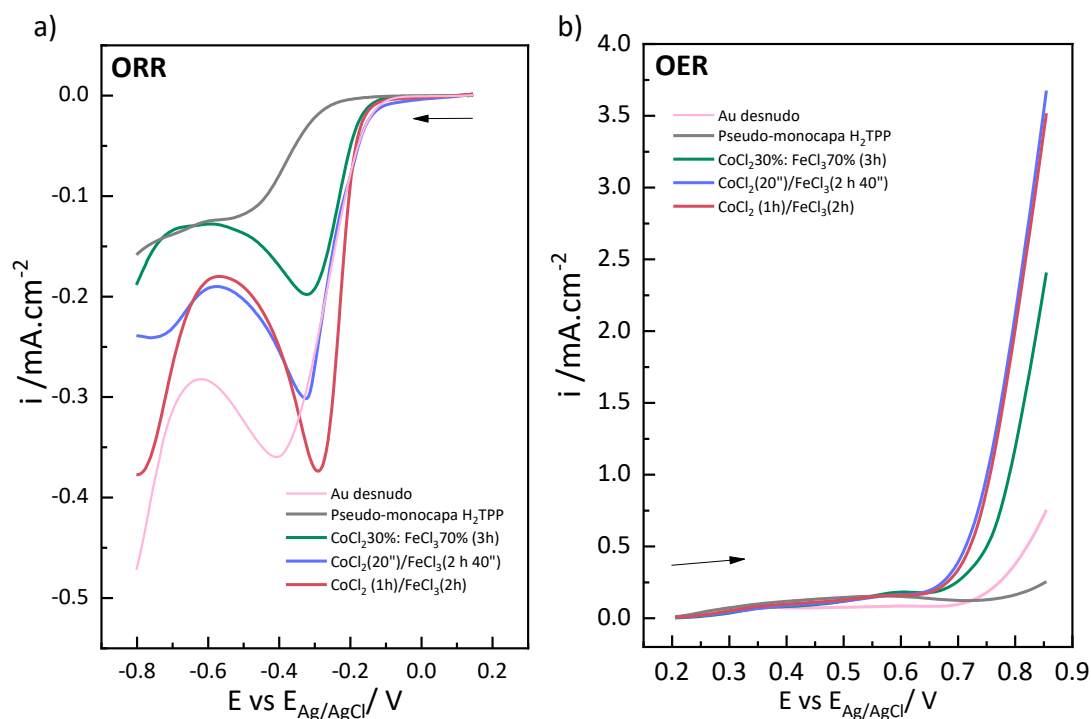


Figura 6.7. Diagramas de barras de los espesores promedio obtenidos por el método de *scratching* (AFM) para la pseudo-monocapa de H<sub>2</sub>TPP unida a Au robax (previamente flameado) por electrografting en presencia de un exceso de 20 mM de DPPH, antes y luego de la postmetalación. El error indica el desvío estándar.

#### 6.4 Actividad electrocatalítica de ORR y OER en medio alcalino

A continuación, se evaluó la actividad electrocatalítica de ORR y OER en medio alcalino de las diferentes pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP postmetaladas mediante experimentos de LSV. En la figura 6.8 se exhiben las curvas LSV obtenidas en una solución de NaOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub> (a) y saturada en N<sub>2</sub> (b) a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



**Figura 6.8. a) LSV de ORR en NaOH 0.1 M, solución saturada en  $O_2$  y b) LSV de OER en NaOH 0.1 M, solución saturada en  $N_2$  de superficies de Au desnudo (curva rosa) y Au modificada con la pseudo-monocapa de  $H_2TPP$  (curva gris), y después de la postmetalación con: CoTPP 30%: FeTPP 70% durante 3h (curva verde);  $CoCl_2$  20'' y  $FeCl_3$  durante 2 h 40'' (curva azul); y con  $CoCl_2$  1 h y  $FeCl_3$  2 h (curva roja).**

En general se observa que las películas catalíticas formadas presentan diferentes comportamientos. Por un lado, la pseudo-monocapa de  $H_2TPP$  exhibe una actividad catalítica baja (curva gris) tanto para la ORR como para la OER. Esto es consistente con lo que se espera de este tipo de películas conteniendo porfirinas vacías (sin metalar) unidas a la superficie de Au, las cuales se comportan más como un dieléctrico, que, como un material conductor, en esa región de potencial, bloqueando la transferencia electrónica entre el metal y el oxígeno<sup>18,19</sup>.

En el caso de las pseudo-monocapas metaladas, se observa que en todos los casos hay actividad electrocatalítica para la ORR como para la OER medio alcalino. En el caso de la ORR, todas las películas exhiben un corrimiento del pico catódico de ORR, catalizando la reacción a menores sobrepotenciales que la ORR de Au robax (*onset*  $\approx$  -0.10 V).

En el caso de la OER, se observa una tendencia similar, pero en términos de la  $i$  en  $\approx$  0.80 V, siendo en general mayor la actividad electrocatalítica para todas las películas metaladas con respecto a la de Au robax.

Por lo tanto, la incorporación únicamente de Fe en la pseudo-monocapas de  $H_2TPP$  (ver resultados de XPS), en general mejora las propiedades electrocatalíticas de ORR y OER.

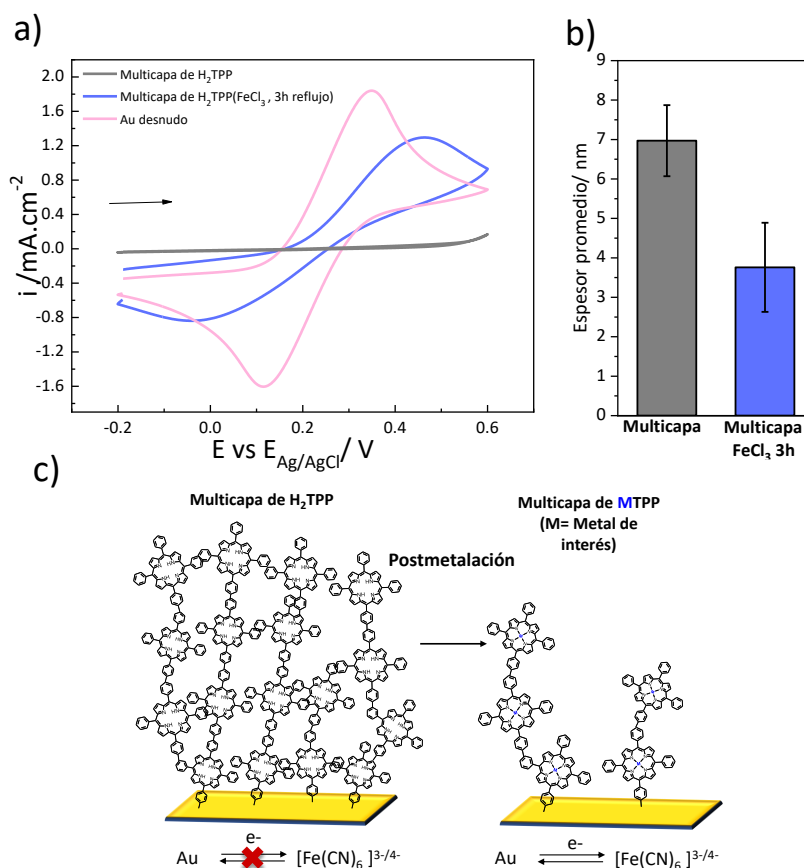
## 6.5 Estabilidad de las películas de porfirinas no metálicas unidas a Au frente a las condiciones de postmetalación

En general, los resultados expuestos hasta aquí fueron indicativos de que las pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP formadas son estables al reflujo empleado, y en principio no experimentarían problemas de desorción de moléculas. Al menos no detectable al comparar los espesores (figura 6.7). No obstante, la estabilidad reportada en literatura para las películas obtenidas por electrografting de sales diazonio, frente al reflujo en solventes orgánicos en general no han dado buenos resultados, siendo incluso menos estables a dichas condiciones que las películas unidas a Au vía enlaces tiol-Au<sup>20</sup>.

En esta sección se describe la evaluación de la estabilidad de la superficie realizada mediante experimentos de CV de la cupla [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> en solución acuosa, para examinar por electroquímica los posibles cambios estructurales<sup>20</sup> que ocurren en la película unida covalentemente al sustrato, tras 3 horas de exposición a las condiciones de reflujo empleadas en la postmetalación. En esta evaluación se emplearon multicapas de H<sub>2</sub>TPP obtenidas por electrografting de H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> en ausencia de DPPH, de manera de asegurar inicialmente el bloqueo completo de la respuesta electroquímica de las especies redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/ [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> en la ventana de potencial empleada.

En la figura 6.9 a) se presenta la CV en KCl 0.1 M conteniendo K<sub>3</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> 5 mM/ K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> 5 mM de los electrodos de Au robax modificado con la multicapa de H<sub>2</sub>TPP antes (curva gris) y después (curva azul) de 3 horas de exposición a una solución de FeCl<sub>3</sub> en CHCl<sub>3</sub> (50 mL) /CH<sub>3</sub>OH (5 mL) a reflujo. Además, se incluye la CV de Au desnudo (curva rosa), la cual exhibe la típica cupla reversible asociada a la transferencia de la cupla [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/ [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> en solución.





**Figura 6.9. a)** CV de oro desnudo (línea rosa), y modificado por electrografting de  $H_2TPP-N_2$  antes (línea negra) y después (línea azul) de la postmetalación con  $FeCl_3$  (3 h de reflujo) en una solución de  $KCl$  0.1 M conteniendo  $K_3Fe(CN)_6$  5 mM y  $K_4Fe(CN)_6$  5 mM. Todos los experimentos fueron realizados a una velocidad de barrido de 100 mV/s y con la solución saturada en  $N_2$ . **b)** Espesores promedio (AFM) de la multicapa de  $H_2TPP$  antes y después de la postmetalación **c)** Esquema de la posible estructura de la multicapa de  $H_2TPP$  antes y después de la postmetalación.

Antes de la exposición a las condiciones de reflujo, la multicapa de  $H_2TPP$  unida a Au bloquea completamente la transferencia de electrones entre la superficie de Au y las especies redox  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  en solución (Figura 6.9.a), indicando que la película se encuentra densamente empaquetada inicialmente. Sin embargo, luego de la exposición, el bloqueo de la transferencia de electrones se vuelve más débil. Al comparar esta respuesta con la del electrodo de Au desnudo, se puede comprobar que una parte de la película de  $H_2TPP$  aún permanece anclada a la superficie tras las condiciones en que se realiza la postmetalación, y que esta cantidad remanente es suficiente para bloquear parcialmente la transferencia electrónica entre la superficie de Au y las especies  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  en solución, aunque con una mayor separación entre los picos redox.

En complemento a estos experimentos, se examinaron en ambos casos los espesores por medio de la técnica de *scratching* de AFM (figura 6.9.b). Los resultados revelaron una disminución del espesor promedio de  $\approx 6.97$  nm a  $\approx 3.76$  nm.

Ante los resultados expuestos, se puede afirmar que las multicapas de H<sub>2</sub>TPP resisten menos las condiciones de reflujo empleadas que las pseudo-monocapa H<sub>2</sub>TPP. Este comportamiento es consistente con la estabilidad al reflujo reportada para este tipo de películas obtenidas por electrografting de sales de diazonio<sup>20</sup>.

### 6.6 Conclusiones

Los resultados de este capítulo son consistentes con anteriores investigaciones relacionadas en términos de la estructura que adquiere la película obtenida por electrografting de la sal de diazonio H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub> sobre Au en presencia de DPPH. El estudio realizado indica que se puede controlar el espesor de las películas obtenidas mediante la incorporación de un exceso de 20 mM DPPH a la solución e electrografting, lo que permite la obtención de pseudo-monocapas de la porfirina con un espesor promedio de  $\approx 2.43$  nm (altura de bicapas).

Los resultados de XPS revelaron que tras aplicar las diferentes estrategias de postmetalación de la pseudo-monocapas de H<sub>2</sub>TPP, solo fue posible la obtención de películas de FeTPP, dado que tras examinar las regiones de Fe 2p y Co 2p, únicamente se pudo detectar la presencia Fe (coordinados a los nitrógenos pirrólicos).

A pesar de las limitaciones del método de preparación, la evaluación de la electrocatálisis de ORR y OER en medio alcalino indicaría que las pseudo-monocapas metaladas (conteniendo FeTPP) exhiben buena actividad electrocatalítica.

Por último, los estudios de estabilidad realizados revelaron que las pseudo-monocapas son más estables a las condiciones de reflujo utilizadas que las multicapas de H<sub>2</sub>TPP.

En el capítulo final se discuten posibles alternativas para la incorporación exitosa de Co.

### Referencias Bibliográficas

- (1) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3995. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (2) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (32), 11767–11778. <https://doi.org/10.1021/la3011103>.
- (3) Jiang, C.; Moraes Silva, S.; Fan, S.; Wu, Y.; Alam, M. T.; Liu, G.; Justin Gooding, J. Aryldiazonium Salt Derived Mixed Organic Layers: From Surface Chemistry to Their

- Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *785*, 265–278.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.043>.
- (4) Nishimura, N.; Ooi, M.; Shimazu, K.; Fujii, H.; Uosaki, K. Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00287-9).
- (5) Marbach, H. Surface-Mediated in Situ Metalation of Porphyrins at the Solid-Vacuum Interface. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (9), 2649–2658.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00243>.
- (6) Buchner, F.; Flechtner, K.; Bai, Y.; Zillner, E.; Kellner, I.; Steinrück, H. P.; Marbach, H.; Gottfried, J. M. Coordination of Iron Atoms by Tetraphenylporphyrin Monolayers and Multilayers on Ag(111) and Formation of Iron-Tetraphenylporphyrin. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (39), 15458–15465. <https://doi.org/10.1021/jp8052955>.
- (7) Ricci, A. M.; Méndez De Leo, L. P.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. Some Evidence for the Formation of an Azo Bond during the Electroreduction of Diazonium Salts on Au Substrates. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (8), 2119–2127.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201100882>.
- (8) Tian, Z.; Dai, S.; Jiang, D. E. Stability and Core-Level Signature of Nitrogen Dopants in Carbonaceous Materials. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (16), 5775–5781.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02370>.
- (9) Akula, S.; Parthiban, V.; Peera, S. G.; Singh, B. P.; Dhakate, S. R.; Sahu, A. K. Simultaneous Co-Doping of Nitrogen and Fluorine into MWCNTs: An In-Situ Conversion to Graphene Like Sheets and Its Electro-Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction. *J Electrochem Soc* **2017**, *164* (6), F568–F576.  
<https://doi.org/10.1149/2.0501706jes>.
- (10) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142.  
<https://doi.org/10.1039/c5cp01401h>.
- (11) D'Amours, M.; Bélanger, D. Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (20), 4811–4817. <https://doi.org/10.1021/jp027223r>.
- (12) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (18), 4570–4575.  
<https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- (13) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501.  
<https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (14) Mendes, P.; Belloni, M.; Ashworth, M.; Hardy, C.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D.; Critchley, K.; Evans, S.; Preece, J. A Novel Example of X-Ray-Radiation-Induced Chemical

- Reduction of an Aromatic Nitro-Group-Containing Thin Film on SiO<sub>2</sub> to an Aromatic Amine Film. *ChemPhysChem* **2003**, *4* (8), 884–889. <https://doi.org/10.1002/cphc.200300699>.
- (15) Lal, C.; Jain, I. P.; di Santo, G.; Caputo, M.; Panighel, M.; Taleatu, B. A.; Goldoni, A. XPS Study of 2H-TPP at Fe/Si(111) System. In *AIP Conference Proceedings*; 2013; Vol. 1512, pp 696–697. <https://doi.org/10.1063/1.4791228>.
- (16) Zhong, Y. Q.; Hossain, M. S.; Chen, Y.; Fan, Q. H.; Zhan, S. Z.; Liu, H. Y. A Comparative Study of Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Iron Complexes of Corrole and Porphyrin from Acetic Acid and Water. *Transition Metal Chemistry* **2019**, *44* (5), 399–406. <https://doi.org/10.1007/s11243-019-00307-5>.
- (17) Marbach, H. Surface-Mediated in Situ Metalation of Porphyrins at the Solid-Vacuum Interface. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (9), 2649–2658. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00243>.
- (18) Nishimura, N.; Ooi, M.; Shimazu, K.; Fujii, H.; Uosaki, K. Post-Assembly Insertion of Metal Ions into Thiol-Derivatized Porphyrin Monolayers on Gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00287-9).
- (19) Hötger, D.; Eitzkorn, M.; Morchutt, C.; Wurster, B.; Dreiser, J.; Stepanow, S.; Grumelli, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Stability of Metallo-Porphyrin Networks under Oxygen Reduction and Evolution Conditions in Alkaline Media. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (5), 2587–2594. <https://doi.org/10.1039/c8cp07463a>.
- (20) Shewchuk, D. M.; McDermott, M. T. Comparison of Diazonium Salt Derived and Thiol Derived Nitrobenzene Layers on Gold. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4556–4563. <https://doi.org/10.1021/la8040083>.

# CAPÍTULO 7

Conclusiones

## 7.1 Resumen de conclusiones

A continuación se resumen las principales conclusiones de los capítulos de resultados experimentales:

### Capítulo 3: Síntesis de Sales de Diazonio de Porphirinas Metálicas y Vacías

En este capítulo se describieron las estrategias de síntesis implementadas para la obtención de las sales de diazonio. Se emplearon diferentes estrategias sintéticas y se partió de diferentes porfirinas conteniendo grupos amino: FeTPP- NH<sub>2</sub>, CoT(p-NH<sub>2</sub>)PP, H<sub>2</sub>TPP-NH<sub>2</sub> y FeT(p-NH<sub>2</sub>)PP.

Resultaron exitosas las síntesis que dieron como productos finales las sales de diazonio, FeT(p-N<sub>2</sub>)PP y H<sub>2</sub>TPP-N<sub>2</sub>, las cuales fueron debidamente caracterizadas (FTIR, MALDI-TOF, NMR), siendo las sales con las que se trabajó en los capítulos posteriores. No fue posible obtener la sal de diazonio conteniendo cobalto como centro metálico y cuatro grupos diazo (CoT(p-N<sub>2</sub>)PP) ni la sal de Fe conteniendo un solo grupo diazo (FeTPP-N<sub>2</sub>).

### Capítulo 4: Electrocatálisis de ORR en Medio Alcalino: Multicapas versus Pseudo-monocapas de FeTPP Preparadas por Electrografting de FeT-(p-N<sub>2</sub>) PP

En este capítulo se obtuvieron exitosamente películas de FeTPP a partir del electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>)PP realizado sobre Au robax y C<sub>vítreo</sub>. La disminución de la doble capa luego de varios ciclos es consistente con la formación de una película quimisorbida en todos los casos.

Para controlar el espesor de las películas formadas sobre Au se emplearon diferentes concentraciones (en exceso) del atrapador de radicales DPPH. Las diferencias de espesores de las películas formadas para cada condición fueron monitoreadas por AFM (método de *scratching*). A medida que se incrementa la concentración de DPPH a la solución de electrografting, se obtienen películas más delgadas de FeTPP. En ausencia de este atrapador de radicales, se obtuvieron películas de espesores de  $\approx 14$  nm, consistentes con la formación de multicapas de FeTPP (8-10 capas de FeTPP). En presencia de un exceso 20 mM DPPH (y 50 mM DPPH) los valores de espesores obtenidos por AFM ( $\approx 3$  nm) fueron cercanos a la de una bicapa de FeTPP (Pseudo-monocapas de FeTPP), suponiendo que las películas adquieren una orientación vertical en la superficie con un pequeño ángulo de inclinación ( $\approx 37.1^\circ$ ) respecto de la normal.

Estos resultados están de acuerdo con los experimentos electroquímicos realizados estudiando la respuesta de la cupla redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sobre películas de FeTPP de diferentes espesores. Las películas multicapas de FeTPP crecidas en ausencia de DPPH bloquean totalmente la respuesta electroquímica reversible de la cupla redox mencionada. Por otro lado, las pseudo-monocapas de FeTPP crecidas en presencia de 20-50 mM de DPPH, bloquean

significativamente la respuesta electroquímica de la cupla redox bajo estudio, estando estos resultados consistentes con películas de diferentes espesores.

De la evaluación de la performance de ORR en NaOH 0.1 M (satura en O<sub>2</sub>) realizada para ambos sistemas mediante experimentos de LSV, se obtuvo que las pseudo-monocapas de FeTPP (20 mM DPPH y 50 mM DPPH) catalizan la ORR a menores sobrepotenciales que las películas más gruesas preparadas (teniendo en cuenta E<sub>pc</sub> promedio). No obstante, la *i* observada a -300 mV para las multicapas de FeTPP es ligeramente mayor, lo que cual es indicativo de un mayor número de FeTPP en contacto eléctrico con la superficie de Au durante el experimento de ORR.

Los experimentos de XPS confirmaron satisfactoriamente la presencia del sitios activos FeN<sub>4</sub> en la películas generada por electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>)PP en ausencia de DPPH y en presencia de DPPH, lo cual es muy importante para poder explicar las propiedades electrocatalíticas de ORR en estos tipos de sistemas.

Por último, los experimentos de RDE realizados a diferentes velocidades de rotación con el electrodo rotante de C<sub>vitreo</sub> confirmaron satisfactoriamente que el mecanismo por el cual ocurre la ORR en este tipo de sistema es por 4 e<sup>-</sup>, siendo el *n* obtenido de ≈3.77.

### **Capítulo 5: Películas de FeTPP unidas a Au: Influencia de la Orientación en la Actividad Electrocatalítica de la ORR**

En este capítulo se analizó como influía la orientación de las moléculas de FeTPP unidas a Au en las propiedades electrocatalíticas de ORR en medio alcalino. La característica más notoria de las dos orientaciones estudiadas (paralela vs. perpendicular) es la distancia del centro catalíticamente activo con la superficie de Au, siendo la conformación perpendicular en la que el centro FeN<sub>4</sub> se encuentra más alejado de la superficie, mientras que, en la conformación paralela, el centro activo está en íntimo contacto con la superficie del electrodo. La pseudo-monocapa de FeTPP (altura de bicapa de FeTPP) crecida sobre Au robax por electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>)PP en presencia de 50 mM de DPPH da lugar a moléculas absorbidas en una conformación cuasi perpendicular, orientación confirmada mediante experimentos de PMIRRAS. Por otro lado, las monocapas autoensambladas de FeTPP por evaporación molecular en condiciones de UHV sobre superficies monocristalinas de Au(111) se encuentran en una conformación paralela a la superficie en las que las moléculas de FeTPP quedan acostadas sobre las superficies del sustrato.

Ambas películas de FeTPP sobre Au robax exhibieron recubrimientos similares, y consistentes con valores de reportado de monocapas de porfirinas. En el caso de la pseudo-monocapas de FeTPP la determinación se realizó mediante experimentos in situ de EQCM, mientras que en el

caso de la monocapa obtenida en UHV el cubrimiento se calculó a partir de las imágenes obtenidas de STM de alta resolución. Por otro lado, por XPS se evaluó la concentración relativa de los nitrógenos pirrólicos coordinados a Fe (del sitio activo  $\text{FeN}_4$ ) con respecto a la señal del Au 4f, y se obtuvieron valores similares en ambos casos.

La evaluación de la performance de ORR en medio alcalino realizada en ambos sistemas demostró que ambos tipos de películas exhiben actividad electrocatalítica para reducir el oxígeno. En ambos las  $i_{pc}$  observadas son comparables, lo cual se puede correlacionar con los cubrimientos obtenidos, no obstante, hay que tener presente que los espesores son distintos en ambos casos y también la organización de las moléculas. En cuanto al potencial *onset* y  $E_{pc}$ , es la monocapa de FeTPP (orientada paralela a la superficie) la que exhibe las mejores propiedades, diferencia que puede ser atribuida a la orientación de FeTPP en la superficie de Au(111), ya que en esta disposición el sitio activo está más cercano a la superficie conductora, lo que vuelve más rápida la cinética del proceso electrocatalítico, en comparación a la pseudo-monocapa de FeTPP.

En resumen, la orientación de las moléculas de FeTPP afecta a la distancia en la que se encuentra el sitio activo  $\text{FeN}_4$  con respecto al electrodo de trabajo. Cuanto menor es esta distancia más eficiente es el proceso catalítico.

### Capítulo 6: Catalizadores Duales de ORR y OER Basados en Mezclas de FeTPP y CoTPP

Para preparar sistemas bicatalíticos conteniendo dos metales diferentes se realizaron metalaciones de las moléculas de porfirinas ya incorporadas en la superficie por electrografting de  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$ . Este cambio respecto a la estrategia propuesta inicialmente se debe a que, como se menciona en el capítulo 3, la síntesis de la sal de diazonio de la porfirina conteniendo Co como centro activo no tuvo un resultado exitoso. Siendo así, en este capítulo se exploraron diferentes estrategias de metalación, con Fe y Co, de pseudo-monocapas de  $\text{H}_2\text{TPP}$  (altura de bicapas) obtenidas por electrografting sobre Au robax de  $\text{H}_2\text{TPP-N}_2$  en presencia de un exceso de 20 mM DPPH, para fabricar catalizadores duales de ORR y OER basados en mezclas de FeTPP y CoTPP. No obstante, los resultados de XPS confirmaron únicamente la presencia de Fe, coordinado a los N pirrólicos (de los sitios  $\text{FeN}_4$ ), en dichas pseudo-monocapas. De modo que en todos los casos el protocolo de metalación utilizado permitía obtener películas catalíticas de FeTPP unidas covalentemente a Au robax, en lugar de las mezclas de FeTPP y CoTPP deseadas.

Los estudios de estabilidad realizados, revelaron que las pseudo-monocapas obtenidas eran más estables a las condiciones de reflujo empleadas en comparación a las multicapas de  $\text{H}_2\text{TPP}$ . En



general, las alturas de las pseudo-monocapas (examinadas por AFM) no varían significativamente luego de la etapa de postmetalación.

A pesar de no haber logrado la inserción de ambos metales, se observó que el sistema generado exhibía buena actividad electrocatalítica para catalizar la ORR en medio alcalino a menores sobrepotenciales de reacción (dada por  $E_{pc}$  y el potencial *onset*) con respecto al de Au robax. Igualmente, las  $i$  observada a  $\approx 0.85$  V en las LSV de OER para todas películas metaladas era mucho mayor que la  $i$  del Au robax en esa región de potencial, exhibiendo notables corrientes catalíticas.

Por tanto, a partir de lo expuesto, se puede afirmar que la coordinación con Fe en las pseudo-monocapas de  $H_2TPP$ , en general, mejora las propiedades catalíticas de ambas reacciones.

### 7.2 Perspectivas

El principal desafío a futuro que surge de la tesis doctoral, es lograr la obtención de catalizadores duales bimetalicos de ORR y OER (Figura 7.1.a), candidatos ideales para los cátodos de baterías tipo litio-aire, mediante la técnica electrografting de las sales de diazonio, la cual permite generar películas con buena adherencia al sustrato mediante etapas de preparación relativamente sencillas. Sin embargo, los resultados expuestos en este trabajo de tesis doctoral solo permitieron la obtención de electrocatalizadores bifuncionales de ORR y OER (pseudo-monocapas de FeTPP), conteniendo un único metal (Fe) coordinados al anillo macrocíclico de las porfirinas (figura 7.1.b). A pesar de esto, el sistema generado demostró tener buenas propiedades para catalizar ambas reacciones en medio alcalino, en comparación a la pseudo-monocapa de porfirina sin ningún metal y a la superficie de Au desnuda (**capítulo 6**)

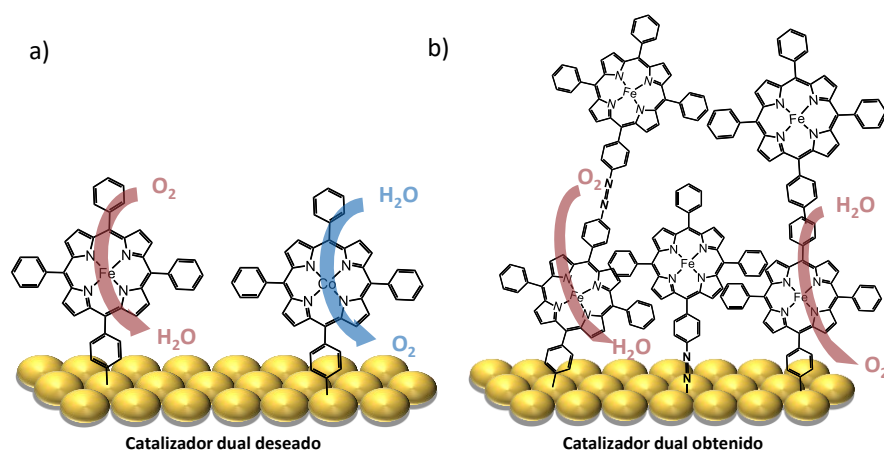


Figura 7.1. Representación esquemática de a) el catalizador dual bimetalico de ORR y OER, basados en mezclas de FeTPP y CoTPP deseados en los objetivos de la presente tesis doctoral y de b) el catalizador dual de ORR y OER obtenido en esta investigación, tras la metalación con Fe de las pseudo-monocapas de  $H_2TPP$ .

Respecto del electrografting de la sal de diazonio FeT(p-N<sub>2</sub>) PP (**Capítulo 4 y 5**), se puede afirmar que en las condiciones de trabajo en la que se aplicaba dicho método de preparación, es notorio como se fueron mejorando las propiedades catalíticas de las películas de porfirinas de Fe obtenidas. En este contexto, es destacada la participación del DPPH (agregado en exceso de 20 mM o 50 mM a la solución de electrografting), como atrapador de radicales, para controlar el electrografting de FeT(p-N<sub>2</sub>) PP, evitando la formación multicapas en la superficie y logrando la obtención de películas de FeTPP con alturas de bicapas (pseudo-monocapas de FeTPP), con mejores propiedades electrocatalíticas de ORR que las multicapas.

Asimismo, la preparación de *pesudo* monocapas empleando DPPH como atrapador de radicales libres permite obtener películas más estables que las respectivas multicapas cuando son expuestas a condiciones de reflujo necesaria para la post metalación.

En el laboratorio donde se realizó este trabajo de tesis doctoral se continua con estos estudios evaluando diferentes alternativas de metalación, con respecto a las mencionadas, a la vez que se busca mejorar las rutas sintéticas para la preparación de la porfirina de cobalto. En relación a esto último, se están planteando estrategias de purificación del agente diazotante y una mejor elección del solvente para solubilizar la porfirina de partida.