

Ocampo Gerardo R^{1,2*}, Giussi Juan M¹, Von Bilerling Catalina¹, Benitez Guillermo¹, Kern Klaus^{3,4} y Grumelli Doris¹.

*gerardoocampo@inifta.unlp.edu.ar

Nanoelectrocatalysis_lab

¹INIFTA - UNLP - CONICET, La Plata, Argentina.

²CIDMEJu - UNJU - CONICET, Jujuy, Argentina.

³Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Alemania.

⁴Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza

Introducción y objetivos

Los porfirinas de hierro (FeP) son de gran interés para el desarrollo de electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), en reemplazo al Pt o al Ir, catalizadores por excelencia de esta reacción, aunque costosos y poco abundantes. Las FeP autoensambladas sobre superficies de oro (Au) exhiben una excelente actividad electrocatalítica para la ORR, pero su estabilidad a largo plazo necesita ser mejorada significativamente [1][2]. En este contexto, la modificación química de las superficies por electrografting de las sales de diazonio de FeP podría mejorar dicha estabilidad debido a la formación de enlaces covalentes con la superficie del electrodo.

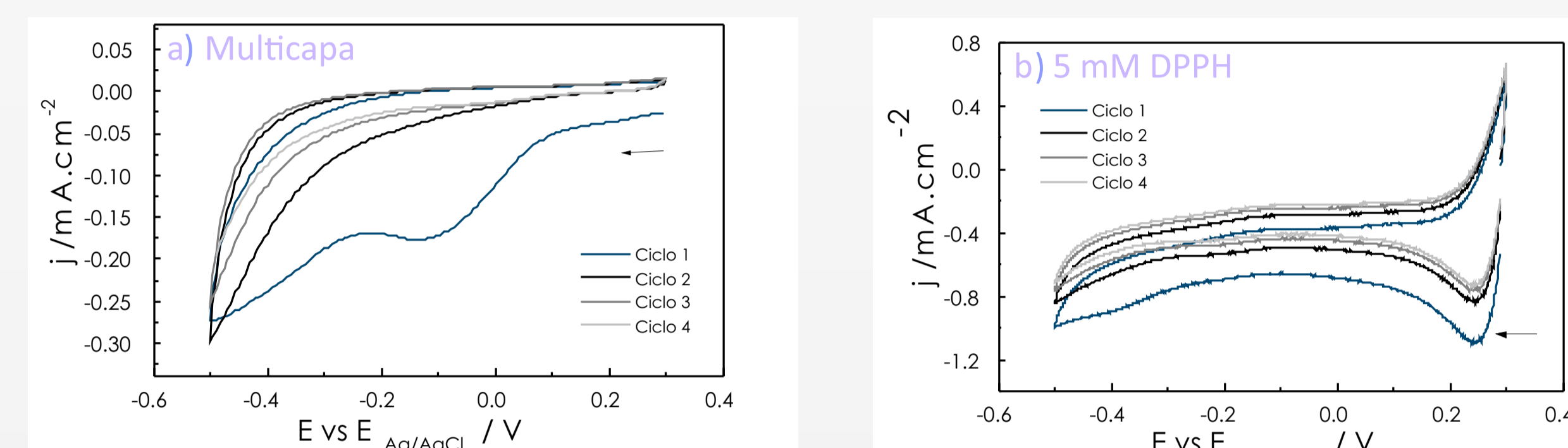
En este trabajo presentaremos los resultados del electrografting (EG) de la sal de diazonio del cloruro de Fe (III) meso-tetra (p-aminofenil)porfirina (FeTPP) sobre superficies de Au. Además, se demuestra el uso de 2,2-difenil-1-picrylhydrazil (DPPH) como atrapador de radicales libres, para controlar la formación de películas de FeP de distintos espesores.

Las diferentes muestras fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y voltamperometría cíclica (VC). Así mismo Experimentos de voltametría de barrido lineal (LSV) en medio alcalino fueron realizados para evaluar la performance de la ORR.

Preparación de la muestra: electrografting



Electrografting de FeTPP-(N₂)_x(BF₄)_y sobre superficie de Au



Voltametría cíclica de 0.5 mM FeTPP-(N₂)_x(BF₄)_y en 0.1 M NEt₄BF₄ en ACN/DMF (4:1) saturado en Ar a 0.1 V s⁻¹ (a) y (b) 5 mM de DPPH.

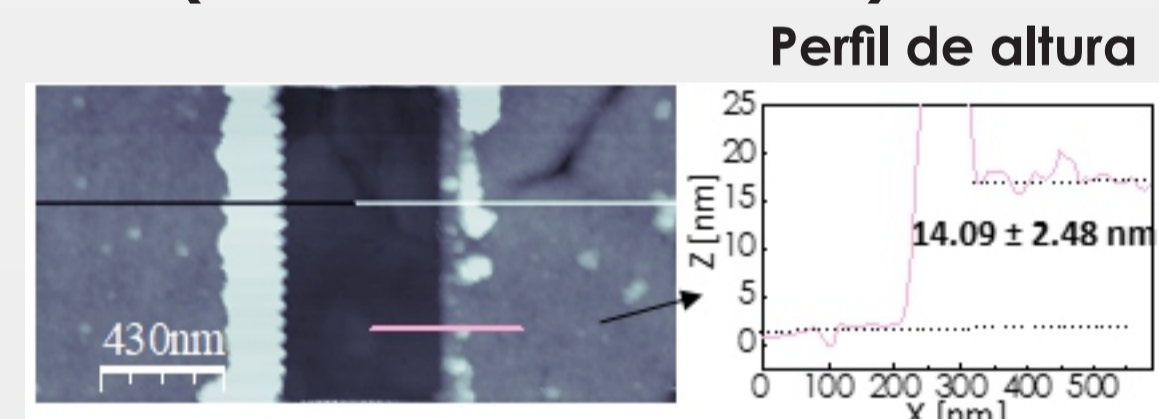
- En ambos casos se observa durante el primer ciclo, un pico catódico alrededor de -0,1 V el cual está relacionado con la reducción de los grupos diazo de FeTPP-(N₂)_x(BF₄)_y con formación de sus respectivos radicales libres y posterior unión covalente a la superficie [2,3].
- La disminución de la doble capa demuestra que la superficie está siendo modificada. En el caso de la muestra preparada a 5 mM de DPPH, se observa que la pasivación de la superficie es menos pronunciada durante los primeros ciclos, lo cual es consistente con un menor recubrimiento de la superficie (Ver Imágenes de AFM) [4].

Caracterización

Imágenes de AFM y perfiles de altura

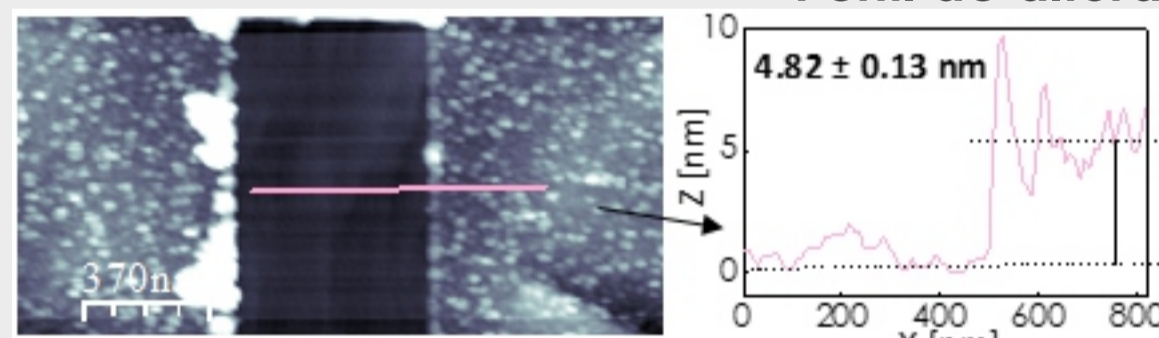
Imágenes topográficas de las películas formadas
ventana en modo contacto
modo tapping, punta FESP V2

a) FeTPP (en ausencia de DPPH)



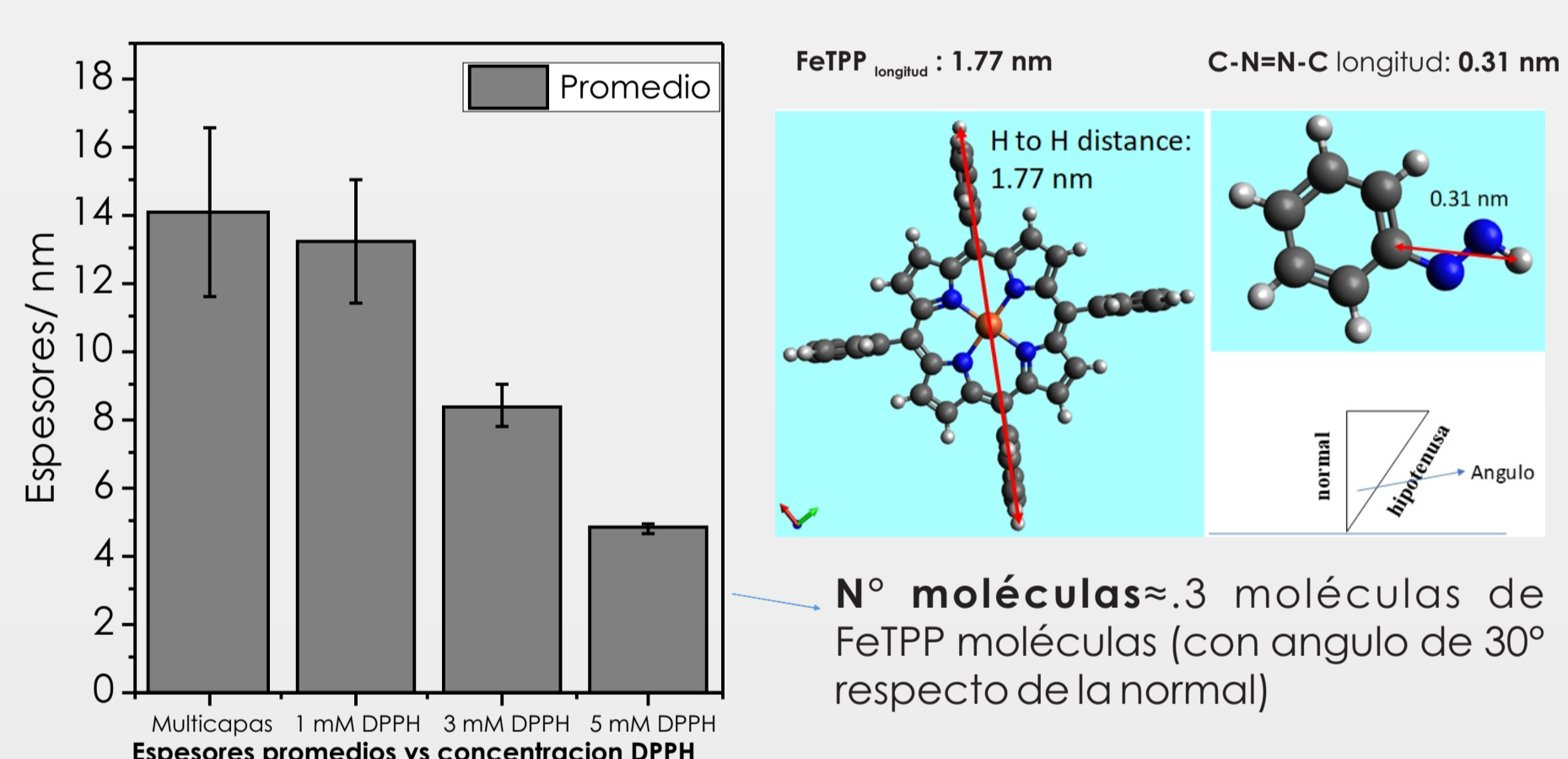
La altura promedio de la película es aprox. de 14 nm indicando la formación de multicapas en ausencia de DPPH

b) FeTPP + 5 mM DPPH



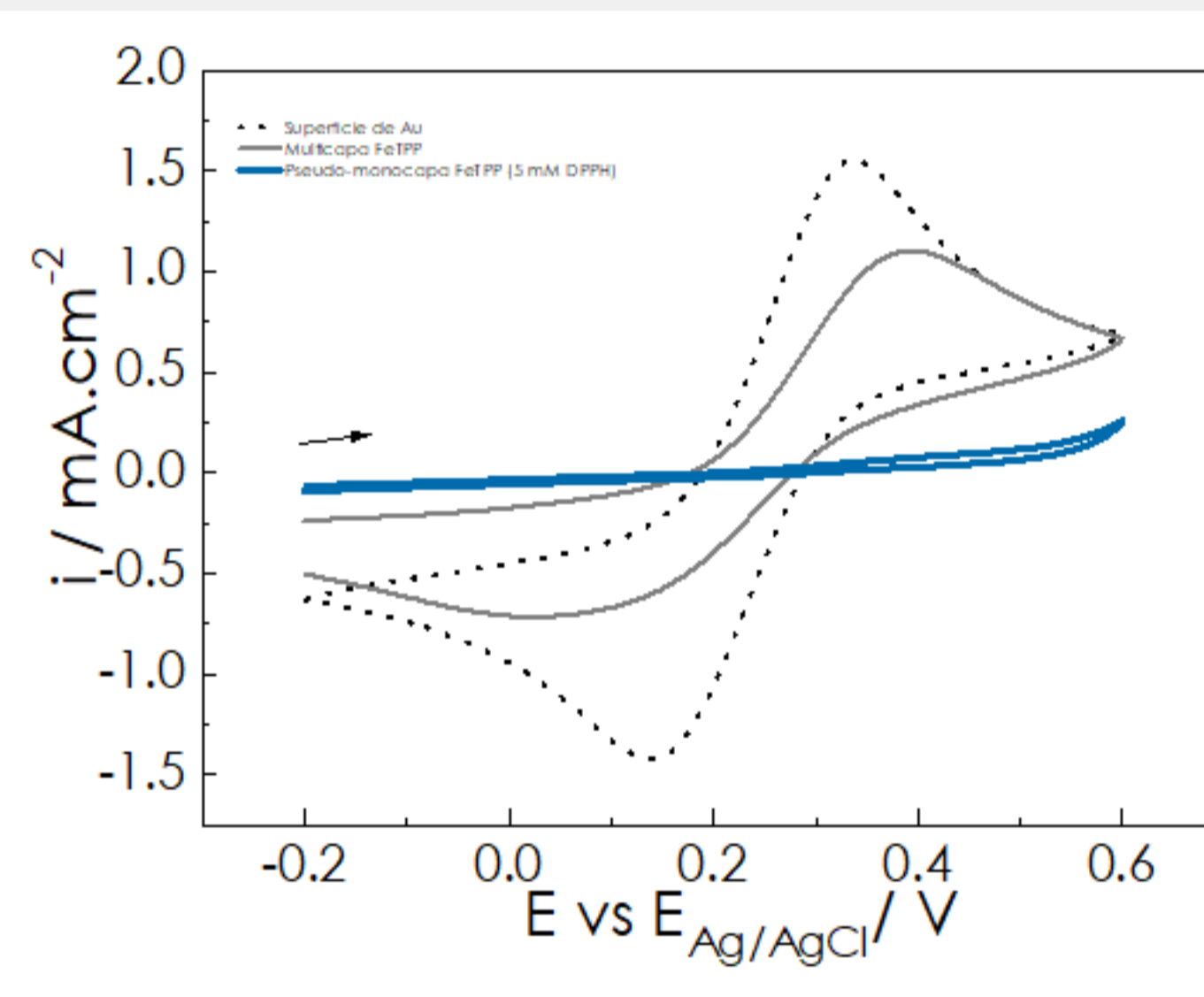
Empleando 5 mM en la solución de EG la altura promedio es aprox. de 4.82 nm indicando la obtención de una película mas delgada

Dependencia del espesor de las películas en función de la concentración de DPPH



- Los diagramas de barra representan los espesores promedio de las distintas películas de FeTPP obtenidas por EG a diferentes concentraciones de DPPH. Los espesores fueron extraídos de los perfiles de altura de las ventanas realizadas en modo contacto. Se examinaron al menos 3 zonas diferentes por muestra.
- A 5 mM de DPPH, el procedimiento empleado crea capas de ≈ 3 moléculas de FeTPP con orientación cuasi-perpendicular a la superficie.

Evaluación electroquímica de las películas



VC de K₄Fe(CN)₆ 5 mM y K₃Fe(CN)₆ 5 mM en 0.1 M KCl, pH=7.00 a v=100 mV/s saturado en N₂ sobre: Au sin modificar, multicapas de FeTPP y pseudo-monocapas de FeTPP.

• **Au.** La repuesta electroquímica de la cupla redox K₄Fe(CN)₆ y K₃Fe(CN)₆ exhibe un comportamiento reversible durante el proceso de transferencia electrónica controlado por el transporte de masa por ambas especies redox en solución.

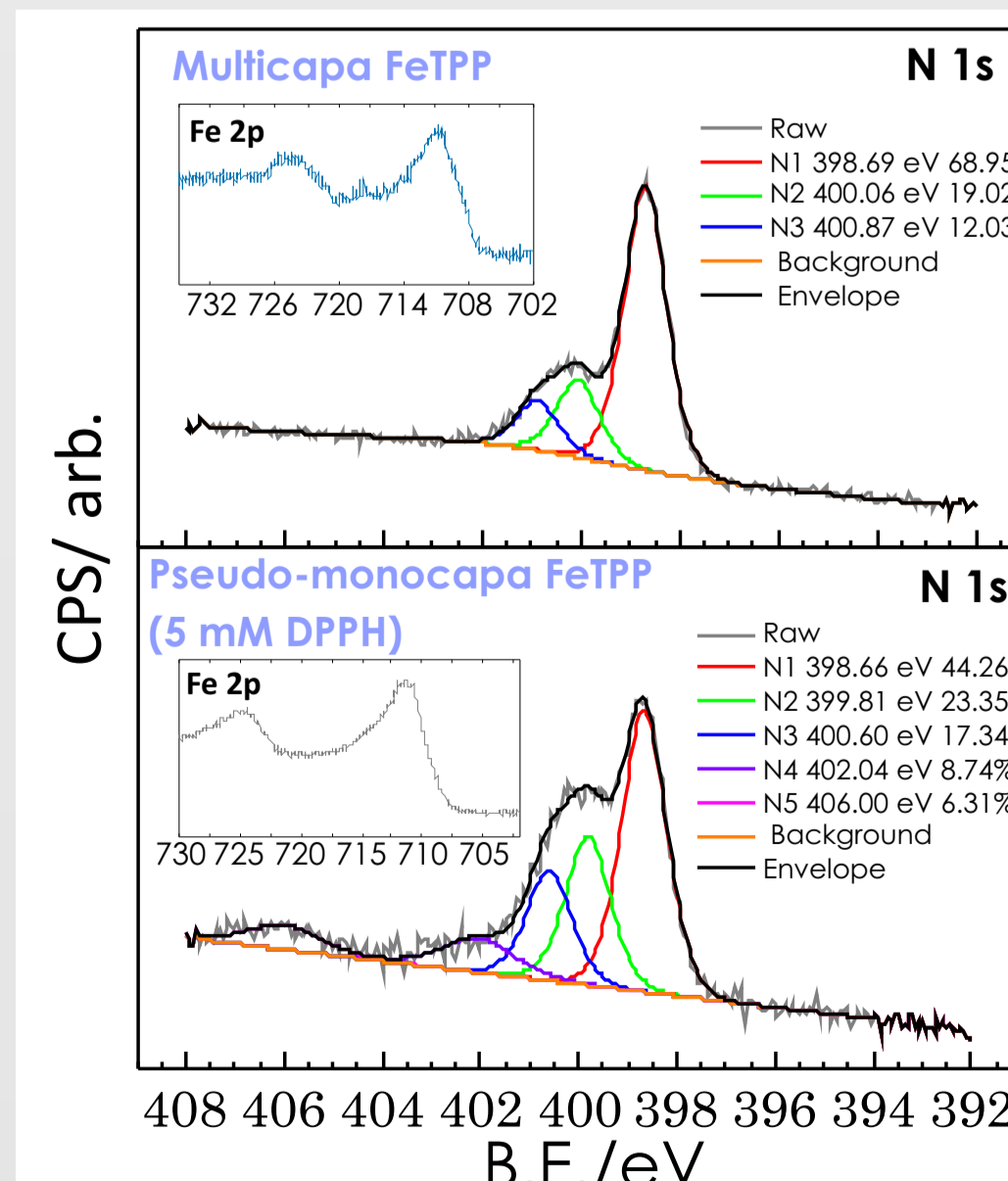
• **Multicapa.** Para las películas de espesores ~14 nm se observa que el proceso de transferencia de carga de la cupla redox K₄Fe(CN)₆ y K₃Fe(CN)₆ se encuentra bloqueado casi en su totalidad.

• **Pseudo-monocapa.** Para las películas obtenidas por EG en presencia de 5 mM de DPPH, se observa que la separación entre el pico catódico y anódico de la cupla K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ es mayor y una menor densidad de corriente de pico en comparación a lo que se observa para la superficie de Au descubierta.

• Estos resultados demuestran que las películas de FeTPP mas gruesas (multicapas) bloquean más la superficie que las películas más delgadas (pseudo-monocapas).

Espectros de XPS

Espectros de XPS de alta resolución en las regiones de N1s y Fe2p para multicapa y pseudo-monocapa de FeTPP

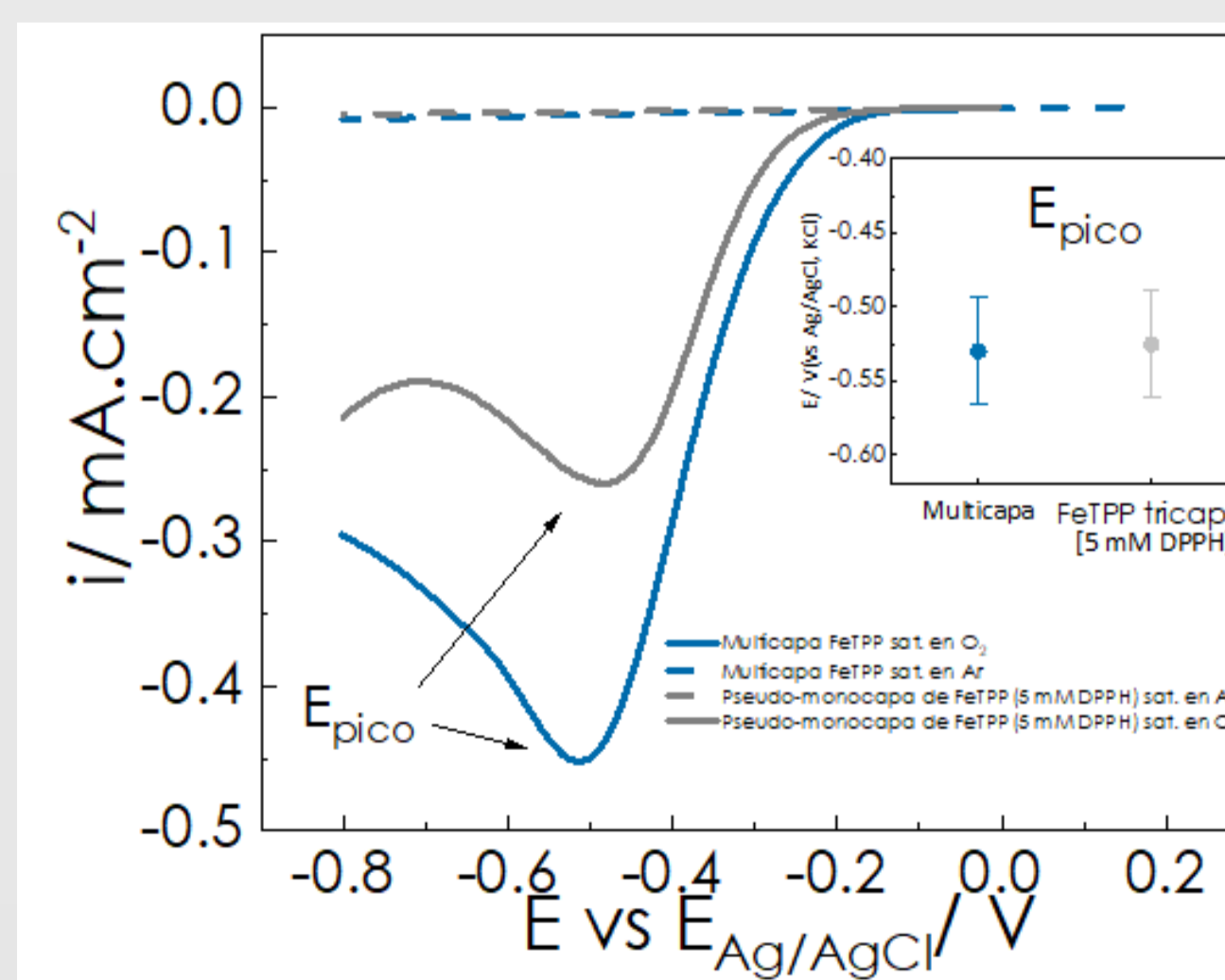


- La componente a 398.69 eV indica la presencia de la porfirina tetracoordinada a Fe³⁺ en ambos casos.
- La componente a 400 eV indica que la proporción del puente -N=N- es mayor en la muestra preparada a 5 mM de DPPH con respecto a la multicapa.
- La componente a 406 eV proviene del N del grupo -NO₂ del DPPH, indicando un pequeño grado de contaminación por su incorporación a la solución de EG.
- La señal del Fe 2p es consistente con una película que contiene Fe en el estado de oxidación 3+.

Asignaciones

N1: Fe-N₄ N2: -N=N- N3: -N₂BF₄ N4: -NO N5: -NO₂ N-NH₂

Actividad electrocatalítica de ORR



• Tanto multicapas como pseudo-monocapas de FeTPP unidas covalente a la superficie exhiben propiedades electrocatalíticas para la ORR en medio alcalino [1].

• En ambos casos se obtienen potenciales de pico (E_p) comparables (inset); mientras la multicapa de FeTPP exhibe una mayor densidad de corriente electrocatalítica comparado a la pseudo-monocapa.

Conclusiones

- La disminución de la doble capa luego de 4 ciclos de EG, es consistente con la formación de una película quimisorbida sobre la superficie.
- A partir de las imágenes de AFM se demuestra que el empleo del atrapador de radicales (DPPH) reduce el espesor de la película de 14 nm a 4.82 nm, permitiendo de esta manera formar películas multicapa (en ausencia de DPPH) y pseudo-monocapas (en presencia de 5 mM de DPPH), pasando por películas de espesores intermedios según incrementa la concentración de DPPH.
- Los resultados de VC de la cupla K₄Fe(CN)₆ y K₃Fe(CN)₆ indican que la multicapa bloquea la superficie mientras que la pseudo-monocapa permite el intercambio electrónico para que ocurra el proceso redox de la correspondiente cupla.
- Los estudios de ORR en medio alcalino indican que ambas películas poseen similares propiedades electrocatalíticas, presentando la multicapa una mayor eficiencia electrocatalítica (mayor densidad de corriente), debido a una mayor cantidad de centros de Fe.

Referencias

- 1) Wurster B., J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138 (11), 3623–3626.
- 2) Hötger D., Phys.Chem.Chem.Phys., **2019**, 21, 2587.
- 3) Gross A. J., Electrochem. Commun., **2011**, 13, 1236–1239.
- 4) Menanteau T., Levillain E., Breton T., Chem. Mater. **2013**, 25, 2905–2909.