

ESTIMACIÓN DEL ÁREA REAL DE NANOPARTÍCULAS DE AU SOBRE HOPG UTILIZANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

ESTIMATION OF THE REAL AREA OF AU NANOPARTICLES OVER HOPG USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

A. S. Fuentes^{*1}, A. Herrera¹, L. Avalle^{1,2} y E. Santos²

¹Laboratorio de Electroquímica Básica Experimental (LEBE) - ICEN-FACEN-UNCa
Av. Belgrano 300 (4700), Catamarca, Argentina.

²Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF-UNC),
Av. Medina Allende (5000), Córdoba, Argentina.

Recibido: 24/11/2020 ; Aceptado: 02/02/2021

Los electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o oxígeno en soluciones ácidas, por lo que es posible su caracterización por técnicas electroquímicas. En el presente trabajo se utilizará la electroreducción de especies oxigenadas para estimar las áreas reales de los electrodos diseñados con nanoestructuras de Au sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición. Los resultados permiten concluir que las nanoestructuras de Au sobre HOPG pueden alcanzar áreas electroactivas importantes. Es decir que, a pesar de sus tamaños nanométricos, tienen una elevada capacidad de experimentar transferencia de carga.

Palabras Clave: nanoestructuras de Au, técnicas electroquímicas, área real.

The metallic electrodes show a high affinity for the electroadsorption processes of hydrogen and/or oxygen in acid solutions, so it is possible to characterize them by electrochemical techniques. In the present work the electroreduction of oxygenated species will be used to estimate the real areas of the electrodes designed with Au nanostructures in HOPG at different times of deposition. The results allow to conclude that Au nanostructures in HOPG can reach important electroactive areas. That is to say that despite their nanometric sizes they have a great capacity to experience the transfer of charge.

Keywords: Au nanostructures, electrochemical technique, real area.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2021.32.2.48>



ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

El control dimensional y morfológico en la síntesis de nuevos materiales ha sido un reto importante para el desarrollo de diversas áreas científicas y tecnológicas, particularmente en el campo de la nanotecnología. Los estudios se han dirigido al desarrollo de nuevas rutas de síntesis que permitan el control de forma y tamaño durante el crecimiento de las nanoestructuras, implementando nuevas técnicas que puedan ofrecer mayor información de sus propiedades y características estructurales y morfológicas, así como creando nuevos sistemas basados en estos materiales que permitan mejorar o desarrollar nuevas capacidades tecnológicas [1-7]. Algunos de los aspectos fundamentales que se deben tener en cuenta son; la cinética de reacciones electroquímicas, así como las propiedades electrocatalíticas.

El comportamiento de electrodos nanoestructurados de metales nobles depende prioritariamente de las características de la superficie expuesta, en particular de la magnitud de su área y su configuración cristalográfica. Por lo tanto, una adecuada caracterización superficial no puede ser desestimada [8, 9].

En las últimas décadas, los métodos electroquímicos han permitido desarrollar técnicas de caracterización superficial

cada vez más adecuadas, en particular se destacan aquellas empleadas para electrodos constituidos de metales nobles [8, 9]. Es sabido que este tipo de electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia la electroadsorción de hidrógeno y oxígeno, lo que ha permitido su caracterización mediante estos procesos [8, 9]. El presente trabajo tiene como objetivo mostrar los resultados obtenidos en la estimación del área real de los electrodos diseñados con nanoestructuras de Au sobre HOPG a diferentes tiempos de deposición utilizando la electroreducción de especies oxigenadas.

II. MÉTODOS

Para obtener los electrodos de Au/HOPG se utilizó como sustrato un electrodo de HOPG, que consistió en una hoja de SPI-3 (7 × 7 × 1 mm), y como precursor 10 mM de H₂AuCl₄ (Sigma Aldrich) disuelta en H₂O a un pH de 2.6. Se depositó Au utilizando como técnica la deposición autocatalítica (deposición espontánea) a circuito abierto [10], esto es, se sumerge el sustrato en las soluciones que contienen el precursor disuelto durante 1 s, 10 s, 90 s y 180 s. Una vez finalizada la deposición, el sustrato con los depósitos se lava varias veces con agua ultra pura para asegurar así que no haya quedado exceso de la solución precursora.

El electrodo de Au policristalino ha sido empleado como electrodo de trabajo con el fin de comparar los pro-

* asfuentes@exactas.unca.edu.ar

cesos electroquímicos frente a los electrodos en estudio. Dicho electrodo fue preparado a partir de alambre de Au con una pureza del 99.99% suministrado por la compañía Mateck y un área geométrica de trabajo de 0.75 cm². Se ha realizado un tratamiento a la llama para conseguir superficies limpias y reproducibles [11]. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por voltamperometría cíclica (VC). Las medidas fueron realizadas utilizando un Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab, modelo PGS-TAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo Staircase y SCAN-GEN que utiliza el software Nova 2.1.4 Build 6899 Copyright 2018 de la misma compañía. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (25±1°C).

La celda utilizada, con capacidad de 50 ml, presenta cinco entradas y una salida. De las entradas de la celda, tres fueron asignadas a los electrodos de trabajo, referencia (electrodo de hidrogeno) y contra-electrodo (electrodo de Pt). Las dos entradas restantes son empleadas para el llenado de la celda con electrolito soporte, y entrada de flujo de N₂ al sistema para mantener una atmosfera inerte durante los experimentos. Con el fin de lograr una superficie limpia y reproducible el electrodo de trabajo se lavó con agua ultrapura (18 MΩ cm) varias veces.

En una segunda etapa los sistemas obtenidos se caracterizaron a través de la Microscopía Electrónica de barrido SEM FEG/CARL ZEISS-Sigma y además se realizó Microsonda de electrones/Microanálisis de Rayos X Dispersivos en Energía (EPMA/EDS), ya que con esta técnica es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes presentes. Por último, también se caracterizó, HOPG y Au policristalino en las mismas condiciones de trabajo para luego utilizarlo como control o referencia y realizar una comparación de los resultados obtenidos.

III. RESULTADOS

Deposición Espontánea de Au sobre HOPG

La deposición espontánea de partículas de Au sobre HOPG fue seguida a través de la dependencia del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) con respecto al tiempo, el que se puede observar en la Fig. 1, ($E_{OCP} = 0.733$ V). Todos los experimentos llevados a cabo indican que el potencial de circuito abierto siempre estaba comprendido entre $0.70 \leq E_{OCP}/V \leq 0.80$, siendo aproximadamente constante en el tiempo. Estos valores son menores que los calculados a través de la ecuación de Nerst para las diferentes cuplas $AuCl_4^-/AuCl_2^-$, $AuCl_2^-/Au$ y $AuCl_4^-/Au$ (1.014 V, 1.154V, 1.041V vs ERH) en función de los potenciales estándar para la semi-reacción [12], teniendo en cuenta las concentraciones del complejo utilizando como precursor (10 mM) y el electrolito soporte (H₂O).

Sin embargo, tenemos que tener en cuenta que los valores termodinámicos de potencial dados para la segunda etapa, implica la formación de Au metálico masivo y no se considera la interacción con otro sustrato diferente al Au. En nuestro caso, la deposición ocurre sobre la superficie de HOPG. De acuerdo a los cálculos teóricos realizados

en colaboración con la Universidad de Ulm [13] el proceso espontáneo de deposición es mucho más complejo. Es probable, tal como también lo proponen diversos grupos de investigación en el tema [3, 14], que la deposición ocurra sobre defectos ya que los electrones libres de los grupos funcionales oxigenados (aldehídos y/o cetonas) en la superficie gráfica son los que permiten la reducción del Au.

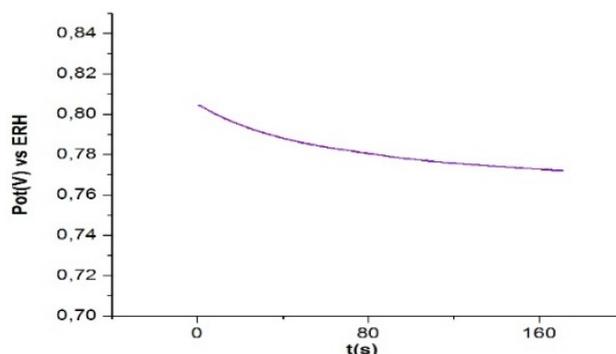
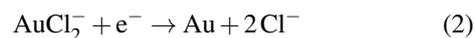
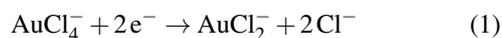


FIG. 1: Potencial a circuito abierto del HOPG sumergido en H₂AuCl₄ 10 mM a una temperatura de 25°C.

Sin embargo, en la interacción con el sustrato aparecen diversos procesos de relajación del sistema como la distorsión del escalón y del alambre formado, la remoción de los grupos funcionales, por mencionar algunos. Todos estos procesos implican un costo energético lo que explica el alto sobrepotencial observado.

Por lo que se podría decir que el proceso de reducción del AuCl₄⁻ a Au (0) ocurre en la superficie del HOPG, no en la solución. Conjeturando que la reducción de Au no es completa, si no que ocurre en dos etapas:



Caracterización electroquímica de depósitos de Au/HOPG

Se caracterizaron electroquímicamente los electrodos obtenidos a través de voltamperometría cíclica con un sistema de tres electrodos: electrodo de trabajo de área expuesta 0.20 cm², contra-electrodo (electrodo de Pt) y referencia (ERH). Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de potencial entre $-0.02 < E/V < 1.4$ vs ERH siempre a una velocidad de barrido de 0.100 V/s y temperatura de (25±1)°C. Las mediciones de VC se iniciaron a partir de 0.20 V vs ERH en dirección de barrido hacia potenciales (E) negativos. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias con ciclos sucesivos. Los ensayos se realizaron en atmósfera controlada burbujando N₂ con el fin de eliminar el O₂ atmosférico solubilizado. En la Fig. 2 se muestran los voltamogramas correspondientes Au/HOPG (tiempos de depósito: 1 s, 10 s, 90 s, 180 s) y HOPG teniendo en cuenta solamente la región donde ocurren los procesos de adsorción y desorción de las especies oxigenadas, trabajando en las mismas condiciones que para el Au (policristalino).

La respuesta I vs V (corriente vs potencial) correspondiente al electrodo de HOPG como sustrato es la típica de

un proceso interfacial pseudo capacitivo [15], siendo las corrientes observadas mucho menores que las correspondientes a electrodos Au/HOPG.

En el voltamograma correspondiente al Au/HOPG a un tiempo de deposición de 1s (Fig. 2), se puede ver cómo los procesos de adsorción de las especies oxigenadas inician a un potencial cercano a 0.75 V. Observando en la zona de corriente anódica un hombro a potenciales 0.91 V, pasando por un mínimo a 1.12 V, y luego vuelve a incrementarse. En el caso de los demás electrodos el proceso de adsorción de oxígeno en las nanopartículas de Au se inicia a potenciales más positivos, esto podría deberse a la morfología que presentan las nanopartículas en esos tiempos. A diferencia del voltamograma obtenido para el Au (policristalino) (Fig. 3), en la región de adsorción de especies oxigenadas, la corriente es constante y próxima a cero antes de iniciar la subida de corriente catódica a 0.75 V hasta lograr su máximo a 0.7 V. Esto no ocurre en los depósitos de Au/HOPG (Fig. 2), cuya proceso de adsorción se inicia antes de los 0.75 V apreciándose un solo pico, por lo que se podría suponer que solo una especie oxigenada de oro se genera. Desde los trabajos de Hieking [16] se ha mostrado que la carga involucrada en la adsorción de oxígeno, y antes de que ocurra el desprendimiento del mismo, la relación más coherente es Au/O de 2/3 dada la estabilidad de la especie en la región de potencial de formación de monocapa.

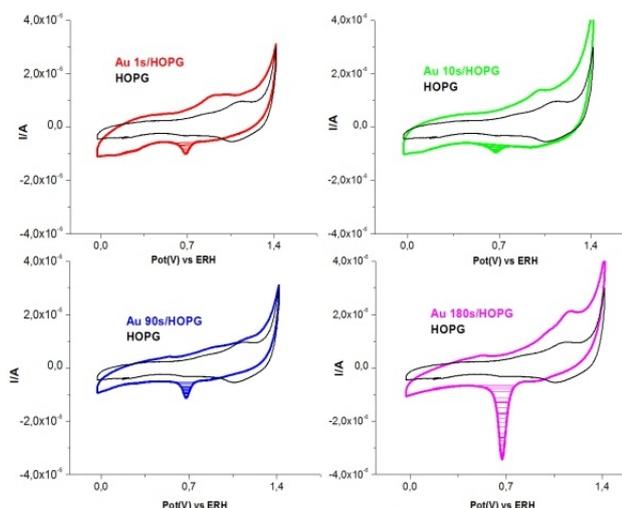


FIG. 2: Voltamperometría Cíclica de Au/HOPG a diferentes tiempos y HOPG en H_2SO_4 0.5 M.

Resultados similares fueron obtenidos por Gotti et al. [17] cuando electrodepositaron Au sobre carbón vítreo. Lo mismo observó Laffont et al. [18] al modificar carbón vítreo con nanopartículas de Au utilizando voltamperometría de extracción anódica de onda cuadrada incluyendo un paso de desorción de cloruro para la detección de trazas de mercurio (II). En cambio, no ocurrió lo mismo cuando Herrero-Calvillo et al. [19] obtuvieron nanopartículas de oro sobre carbón vítreo utilizando la química verde, esto es extracto de hoja de *Loeselia mexicana*.

En la zona de corriente catódica se observa, en todos los voltamogramas para los distintos tiempos de deposición, una modificación del perfil electroquímico, al presentar un pico en la región de desorción de especies oxigenadas. Ini-

ciando a 0.78V y desde ahí aumenta hasta lograr un máximo de reducción a potenciales cercanos a 0.70 V (Fig. 2), el cual es coincidente con los resultados obtenidos para el electrodo policristalino de Au (Fig. 3).

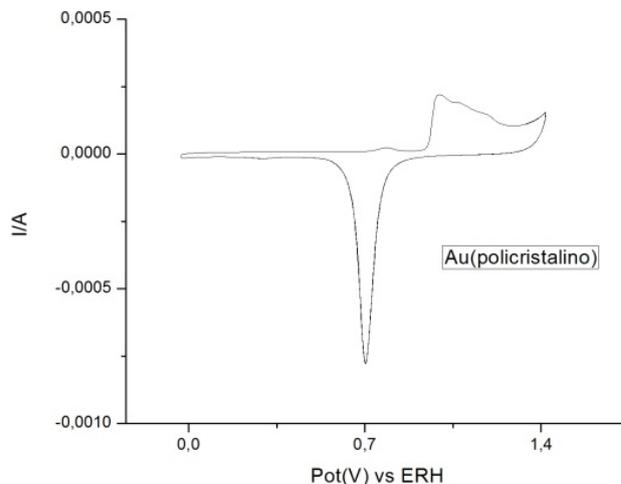


FIG. 3: Voltamperometría Cíclica Au (policristalino) en H_2SO_4 0.5 M, $v = 0.100$ V/s.

La corriente correspondiente a este pico se incrementa con el tiempo de depósito siendo máxima para un tiempo de deposición de 180 s. Estos resultados corroboran la existencia de depósitos de Au sobre HOPG. Mientras que, si se analizan los voltamogramas de HOPG limpio y exfoliado, y se compara con los obtenidos para las diferentes deposiciones, se observa que en esa región no ocurren estos procesos de electroreducción como se puede observar en la Fig. 4.

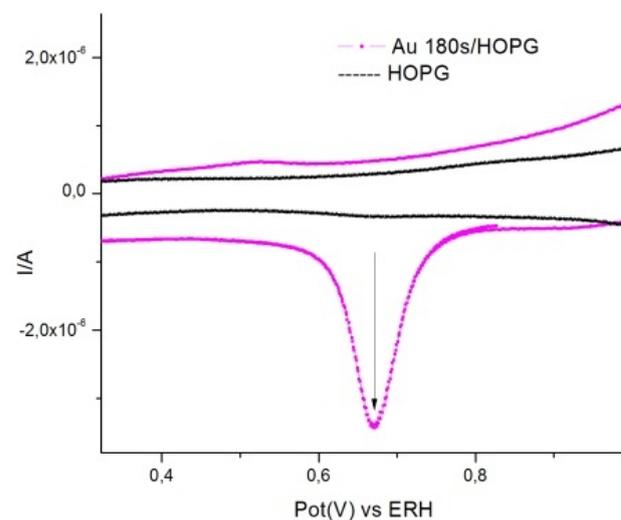


FIG. 4: Zona ampliada del VC de deposición de Au/HOPG a 180 s y HOPG en H_2SO_4 0.5M a 25°C.

Diferentes autores [17-20] obtuvieron resultados similares a los nuestros cuando estudiaron la estabilidad de nanopartículas de oro sobre soportes carbonosos. La forma característica de los voltamogramas de oro se vuelve más definido a un tiempo de deposición de 180 s, esto podría estar relacionado con la reconstrucción de las nanopartículas a geometrías más estables. Debido a que el pico de reducción de oxígeno de los depósitos se encuentran en el mismo intervalo de potencial que el electrodo de Au (policristalino), se podría suponer que el óxido formado en los depósitos es

TABLA 1: Valores de cargas experimentales, áreas reales y áreas relativas de las nanoestructuras de Au/HOPG a diferentes tiempos.

Au/HOPG Tiempos de deposición	$Q_{Au/HOPG}$	A_{rNAu}	$A_{re}(NAu/HOPG)$ ($A_{rNAu}/A_g(HOPG)$)
1 s	0.38 μC	$9.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	4.70×10^{-3}
10 s	0.28 μC	$7.00 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	3.50×10^{-3}
90 s	0.47 μC	$1.17 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	5.85×10^{-3}
180 s	2.35 μC	$5.90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	2.95×10^{-2}

de Au_2O_3 . Y si además consideramos que las nanoestructuras de Au generadas presentan un comportamiento similar al Au policristalino, donde varias orientaciones cristalinas están expuestas al electrolito, se puede estimar el área de igual forma que se determinó para Au (policristalino) [16, 21, 22].

Para poder estimar el área real de las nanoestructuras de Au se tiene en cuenta la zona de reducción de óxidos. La carga se calculó con la integración numérica de las curvas de reducción de óxido usando una línea de base constante entre los dos potenciales en los que se observa el proceso de desorción.

De los compuestos oxigenados de Au el más estable es Au_2O_3 . Así el área real de electrodos constituidos por nanoestructuras de Au sobre HOPG se puede determinar en base a la estequiometría AuO de 2/3 y utilizando la siguiente ecuación [22]:

$$A_r = \frac{q_{des}^{Au:O} \mu C}{400 \mu C \text{ cm}^{-2}}, \quad (3)$$

donde $q_{des}^{Au:O} \mu C$ es la carga experimental integrada del perfil potenciodinámico catódico entre los intervalos de potencial apropiados y $400 \mu C \text{ cm}^{-2}$ es el estándar convencional de carga para electrodo de Au [22-26] y considerando un proceso que intercambia tres electrones por átomo superficial de Au.

Los valores obtenidos de las cargas experimentales ($q_{Au/HOPG}$), el valor del área real (A_r) y área relativa ($A_{re}(M/HOPG)$) se informan en la Tabla 1. El $A_{re}(M/HOPG)$ se determinó teniendo en cuenta el área real en función el área geométrica del sustrato ya que este nos brinda una idea de la cantidad de nanopartículas de Au depositadas sobre el HOPG.

Sabiendo que el área expuesta (área geométrica) de los electrodos de trabajo es de 0.20 cm^2 , se observa que los valores de A_{rNAu} estimados son mucho menores a las geométricos. Si se comparan las A_{rNAu} obtenidas entre las nanopartículas, se observa que la que posee mayor área real es a un tiempo de deposición de 180 s, aproximadamente cinco veces mayor con respecto a las otras deposiciones. También se observa claramente que el crecimiento de las nanoestructuras de Au con el tiempo de deposición no es monótono. Mukouyama et al. [27] fabricaron nanopartículas de oro (AuNP) sobre carbón vítreo (GC) como cátodo mediante una electrólisis galvanostática empleando un alambre Au como ánodo. Ellos obtuvieron áreas activas mayores a nuestro trabajo, pero observaron que estas aumentaban monótonamente a medida que aumentaba la corriente aplicada.

Es de destacarse que el área relativa $A_{re}(NAu/HOPG)$ definida como el cociente entre el área real y el área geométrica del sustrato muestra valores menores a uno. Se debe tener en

cuenta que este parámetro es diferente a lo que normalmente se calcula como rugosidad de un electrodo metálico. En nuestro caso nos aporta una idea de que la cantidad de Au expuesto al electrolito es muy pequeña, aun considerando la rugosidad de las nanoestructuras en sí mismas. Solamente una pequeña fracción del sustrato se cubre con el depósito metálico. El área real estimada y el área relativa no aumentan linealmente con el tiempo de deposición. La cantidad de Au depositado depende estrictamente del tipo de defectos del HOPG utilizado, y del modo en que se han nucleado y crecido las nanopartículas de Au sobre el HOPG.

Estudio por SEM de depósitos de Au sobre HOPG

A partir de las imágenes obtenidas a través de SEM después de la inmersión del sustrato HOPG en la solución de ácido tetracloroáurico se observa que los átomos que llegan a la superficie se depositan preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada, esto es, a lo largo de los bordes de los escalones y/o defectos del HOPG (Fig. 5a). Su distribución no es uniforme, donde el tamaño varía entre 9 nm a 50 nm. A medida que aumenta el tiempo de deposición (10 s) las partículas de Au comienzan a agruparse provocando un crecimiento de los núcleos y dando lugar a la formación de racimos en forma de nanoalambres (NW) (Fig. 5b). La longitud de NW está comprendida entre 50 nm y 600 nm aproximadamente. Cuando mayor es el tiempo de deposición (90 s) se observa que la formación de islas o aglomerados atómicos es más favorable obteniéndose así estructuras nanométricas del tipo “nanoflor”, depositándose estas sobre los defectos del sustrato (Fig. 5c) con un tamaño aproximado que oscilan entre 150 nm y 300 nm. En la deposición de 180 s se observa que las nanoflores generadas (300 nm) comienzan a aglomerarse (Fig. 5d), obteniéndose nanoalambres mucho más compactos en comparación a los obtenidos a 10 s (Fig. 5b) y de mayor longitud que oscilan entre $1.5 \mu m$ y $2 \mu m$.

De acuerdo a las Ecs. (1) y (2) analizadas anteriormente, se podría presumir que la presencia de H_2O e iones Cl^- en la superficie de las nanopartículas puede aumentar la movilidad de esta en la superficie [28, 29] generando estructuras dendríticas (nanoflor) como la que obtuvimos en este trabajo (Fig. 5b).

A través del EPMA/EDS se han obtenido espectros de los depósitos de Au a diferentes tiempos de inmersión: 90 s (Fig. 6) y 180 s (Fig. 7). Se seleccionó en cada micrografía una región donde se encuentran nanoestructuras de Au y poder así obtener el espectro deseado. En ellos se visualiza además del C (perteneciente a los grafenos del HOPG) y Au (nanoestructuras generadas), la presencia de O (oxígeno). Éste es un indicativo de especies oxigenadas presentes en la

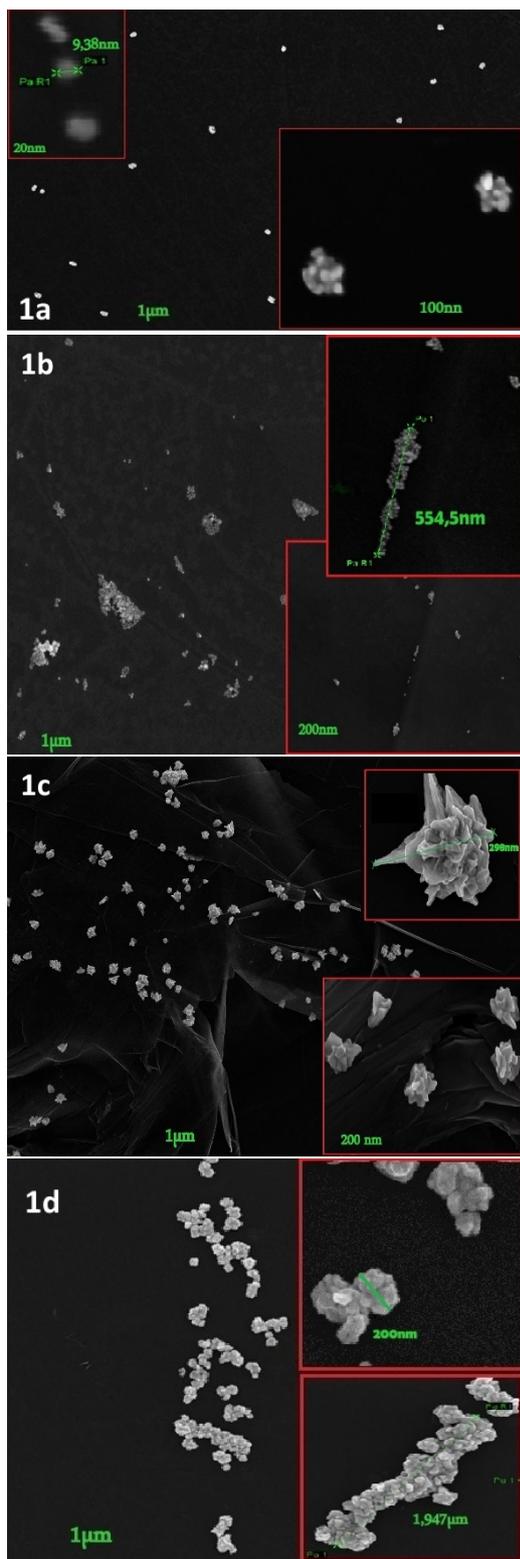


FIG. 5: Micrografías SEM mostrando la influencia del tiempo en la deposición de catalizadores de Au sobre HOPG. a) 1 s; b) 10 s; c) 90 s; d) 180 s.

superficie del sustrato, pudiendo ser grupos carbonilos o cetonas como lo indica Zoval et al. [10]. El proceso de formación y/o nucleación se inicia en los defectos como también así en los bordes de escalón, favoreciendo el desarrollo de las nanoestructuras. Esto es posible ya que, durante el crecimiento de las nanopartículas de Au, la funcionaliza-

ción de los defectos se lleva a cabo de forma simultánea. Por lo tanto, carbonilos, éteres o grupos hidroxilos se pueden formar, suministrando los centros reductores necesarios para la deposición del metal.

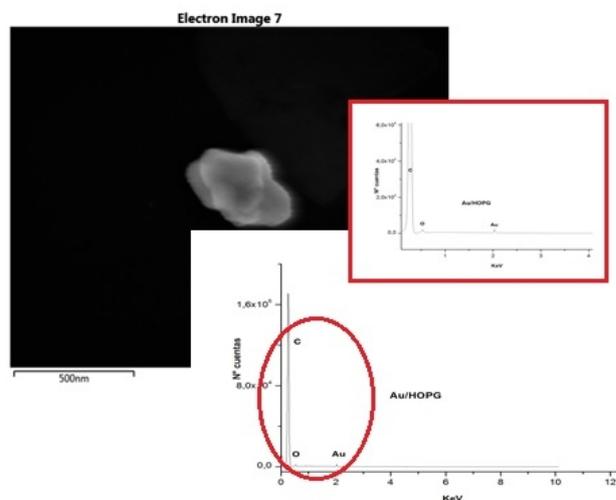


FIG. 6: Microscopia SEM para depósitos de Au /HOPG y espectros obtenidos a través de EPMA/EDS para un tiempo de deposición de 90 s.

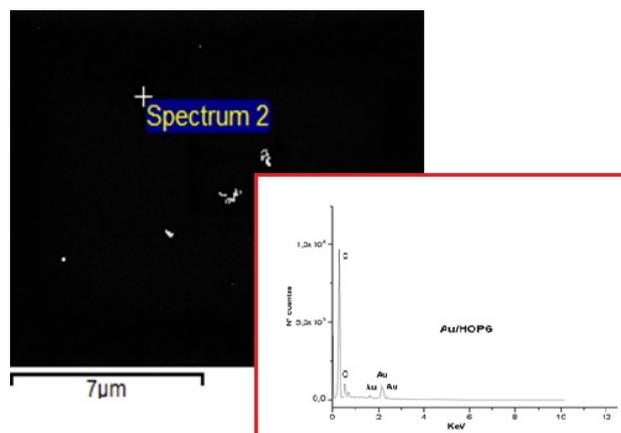


FIG. 7: Microscopia SEM para depósitos de Au /HOPG y espectros obtenidos a través de EPMA/EDS para un tiempo de deposición de 180 s.

McDermott et al. [30] obtuvieron nanoalambres de Pt sobre bordes de escalón utilizando deposición física de vapor (PVD) al igual que Cross [31] que con la misma técnica obtuvo nanoalambres de Au. En este trabajo se demuestra que se puede obtener NW de Au partiendo de un precursor como es el complejo ácido cloroáurico y utilizando deposición espontánea. Cuando aumenta el tiempo de deposición, es decir a 90 s, mayor cantidad de Au se encuentra en la superficie provocando el inicio del crecimiento de islas sobre las terrazas o en defectos (Fig. 5c). A un tiempo de 180 s las nanoflores se unen generando así nanoalambres de mayor tamaño (Fig. 5d). Nuestro grupo [32] ha realizado deposición autocatalítica de Au sobre tela de carbono funcionalizado por sonicado, en una mezcla de ácido $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, las nanoflores y los conglomerados.

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante la síntesis de nanopartículas de Au sobre HOPG a partir de deposición autocatalítica (a circuito abierto) en diferentes tiempos, se considera que este es un método alternativo adecuado para la formación de nanoestructuras y que la utilización de técnicas electroquímicas convencionales y técnicas microscópicas como el SEM ofrecen una visión extremadamente rica en los procesos de deposición/HOPG, para poder así comprender los procesos de adsorción/desorción que tienen lugar sobre la superficie de los electrodos diseñados en este trabajo. Se puede concluir que el HOPG utilizado como sustrato presenta radicales oxigenados. Esto fue confirmado por los espectros obtenidos a través de EPMA/EDS que mostró la presencia de oxígeno, lo que indica que funcionalidades tales como carboxilos, éteres, aldehídos o hidroxilos pueden estar presentes en los defectos favoreciendo así la nucleación y crecimiento del Au. El HOPG utilizado como sustrato, influye con su topografía, ya que los bordes, escalones y/o defectos se van modificando cada vez que se activan, favoreciendo la formación de las nanoestructuras obtenidas y esto se observó en las micrografías SEM. Las nanopartículas obtenidas por deposición autocatalítica tienen un mecanismo de crecimiento 3D Volmer-Weber, donde se puede describir este proceso mediante un modelo de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional bajo control difusional, generando islas o núcleos de nanopartículas de Au, los cuales están sometidos a un rápido proceso de relajación durante su propio crecimiento debido a la difusión superficial de los adátomos. Las técnicas electroquímicas de caracterización mostraron que las nanoestructuras de metales nobles como el Au sobre HOPG pueden alcanzar áreas electroactivas importantes utilizando técnicas de deposición espontánea. Es decir que, a pesar de sus tamaños nanométricos y de la cantidad de nanopartículas depositadas sobre el sustrato, tienen la capacidad de experimentar transferencia de carga.

REFERENCIAS

- [1] L.-C. Jiang y D. Pletcher. A substrate effect on the catalytic activity of electrodeposited platinum layers. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **149**, 237-247 (1983).
- [2] J. Feliú, E. Herrero y V. Climent. *Electrocatalytic Properties of Stepped Surfaces* en *Catalysis in Electrochemistry* (eds. Santos, E. y Schmickler, W.) (Wiley, New York, 2011). Cap. 4.
- [3] D. V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic y N. M. Markovic. The role of anions in surface electrochemistry. *Faraday Discuss.* **140**, 25-40 (2009).
- [4] A. Zolfaghari, B. E. Conway y G. Jerkiewicz. Elucidation of the effects of competitive adsorption of Cl- and Br- ions on the initial stages of Pt surface oxidation by means of electrochemical nanogravimetry. *Electrochim. Acta* **47**, 1173-1187 (feb. de 2002).
- [5] D. M. Novak y B. E. Conway. Competitive adsorption and state of charge of halide ions in monolayer oxide film growth processes at Pt anodes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77**, 2341 (1981).
- [6] B. E. Conway y J. Mozota. Chloride-ion effects on the reversible and irreversible surface oxidation processes at Pt electrodes, and on the growth of monolayer oxide films at Pt. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **78**, 1717-1732 (1982).
- [7] N. Li y J. Lipkowski. Chronocoulometric studies of chloride adsorption at the Pt(111) electrode surface. *J. Electroanal. Chem.* **491**, 95-102 (2000).
- [8] C. M. Elliott y R. W. Murray. Chemically modified carbon electrodes. *Anal. Chem.* **48**, 1247-1254 (1976).
- [9] R. Woods. Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **49**, 217-226 (1974).
- [10] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer y R. M. Penner. Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1166-1175 (1998).
- [11] J. Clavilier, D. Armand, S. Sun y M. Petit. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **205**, 267-277 (1986).
- [12] D. Shriver y P. Atkins. *Apéndice 3* en *Química Inorgánica* (Ed. Mac GrawHill, 2006), 782-783.
- [13] M. F. Juárez, S. Fuentes, G. J. Soldano, L. Avalle y E. Santos. Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): an ab initio and experimental study. *Faraday Discuss.* **172**, 327-347 (2014).
- [14] J. L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J. M. Vara, W. E. Triaca, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia. Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway. *J. Phys. Chem.* **97**, 5095-5102 (1993).
- [15] F. Guo, N. Gupta y X. Teng. *Enhancing Pseudocapacitive Process for Energy Storage Devices: Analyzing the Charge Transport Using Electro-kinetic Study and Numerical Modeling in Supercapacitors* (ed. Liudvinavičius, L.) (IntechOpen, Rijeka, 2018). Cap. 5.
- [16] A. Hickling. The anodic behaviour of metals. Part II.—Gold. *Trans. Faraday Soc.* **42**, 518-522 (1946).
- [17] G. Gotti, K. Fajerwerg, D. Evrard y P. Gros. Electrodeposited gold nanoparticles on glassy carbon: Correlation between nanoparticles characteristics and oxygen reduction kinetics in neutral media. *Electrochim. Acta* **128**, 412-419 (mayo de 2014).
- [18] L. Laffont, T. Hezard, P. Gros, L.-E. Heimbürger, J. E. Sonke, P. Behra y D. Evrard. Mercury(II) trace detection by a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode using square-wave anodic stripping voltammetry including a chloride desorption step. *Talanta* **141**, 26-32 (2015).
- [19] R. Herrero-Calvillo, A. Santoveña-Urbe, R. Esparza y G. Rosas. A photocatalytic and electrochemical study of gold nanoparticles synthesized by a green approach. *Mater. Res. Express* **7**, 015019 (2020).
- [20] J. T. Steven, V. B. Golovko, B. Johannessen y A. T. Marshall. Electrochemical stability of carbon-supported gold nanoparticles in acidic electrolyte during cyclic voltammetry. *Electrochim. Acta* **187**, 593-604 (2016).
- [21] H. Kubicka. The specific activity of technetium, rhenium, ruthenium, platinum, and palladium in catalytic reactions of benzene with hydrogen. *J. Catal.* **12**, 223-237 (1968).

- [22] S. Trasatti y O. A. Petrii. Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure Appl. Chem.* **63**, 711-734 (1991).
- [23] A. Michri, A. Pshchenichnikov y R. K. Burshtein. Determining the actual surface area of smooth gold electrodes. *Elektrokhimiya* **8**, 351-352 (1972).
- [24] T.-H. Lin y W.-H. Hung. Electrochemical Deposition of Gold Nanoparticles on a Glassy Carbon Electrode Modified with Sulfanilic Acid. *J. Electrochem. Soc.* **156**, D45 (2009).
- [25] M. Tian, W. G. Pell y B. E. Conway. Nanogravimetry study of the initial stages of anodic surface oxide film growth at Au in aqueous HClO₄ and H₂SO₄ by means of EQCN. *Electrochim. Acta* **48**, 2675-2689 (ago. de 2003).
- [26] S. G. Shackelford, C. Boxall, S. N. Port y R. J. Taylor. An in situ electrochemical quartz crystal microbalance study of polycrystalline gold electrodes in nitric acid solution. *J. Electroanal. Chem.* **538-539**, 109-119 (2002).
- [27] Y. Mukouyama, Y. Fukuda, H. Okada, M. Saito y T. Nishimura. Fabrication of Uniformly Sized Gold Nanoparticles on Glassy Carbon by Simple Electrochemical Method. *J. Electrochem. Soc.* **166**, D669-D675 (2019).
- [28] B. Mahdavi, D. Miousse, J. Fournier, H. Ménard y J. Lesard. Hydrogen evolution reaction at nickel boride electrodes in aqueous and in aqueous methanolic and ethanolic solutions. *Can. J. Chem.* **74**, 380-388 (1996).
- [29] J. O. Bockris y B. E. Conway. Studies in hydrogen overpotential. The effect of catalytic poisons at platinized platinum and nickel. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 989 (1949).
- [30] M. Aktary, C. E. Lee, Y. Xing, S. H. Bergens y M. T. McDermott. Surface-Directed Deposition of Platinum Nanostructures on Graphite by Chemical Vapor Deposition. *Langmuir* **16**, 5837-5840 (2000).
- [31] C. E. Cross, J. C. Hemminger y R. M. Penner. Physical Vapor Deposition of One-Dimensional Nanoparticle Arrays on Graphite: Seeding the Electrodeposition of Gold Nanowires. *Langmuir* **23**, 10372-10379 (2007).
- [32] D. Reartes, A. S. Fuentes y H. J. Fasoli. Preparación de electrocatalizadores de oro sobre tela de carbono para su uso en celdas de combustibles. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **11**, 11-19 (2020).