

CAPPELLARI, PAULA SOFIA

Estudio de puentes electrolíticos sobre electrolitos noconvencionales

75063

2016

75063



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

**Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y
Naturales**



CREER...CREAR...CRECER

Tesis Doctoral en Ciencias Químicas

***“Estudio de Procesos
Electrocatalíticos sobre
Electrodos Nanoestructurados”***

Paula Sofía Cappellari

63005

Marzo 2016

75063

MF
Class:
T. 1008

Director de Tesis: Dr. Gabriel A. Planes

Co-director de Tesis: Dr. Cesar A. Barbero

Jurado Especial de Tesis

Dr. Nelio R. Vettorazzi

Dr. José Luis Fernández

Dr. Fernando G. Fungo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO
Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales



Tesista: Paula S. Cappellari

Director de tesis: Dr. Gabriel A. Planes

Co-Director de tesis: Dr. César A. Barbero

JURADO ESPECIAL DE TESIS:

Dr. Nelo R. Vettorazzi

Dr. José Luis Fernández

Dr. Fernando G. Fungo

*“La mayor gloria no es nunca
caer, sino levantarse siempre”*

Nelson Mandela

*A Lucio
y a mi familia*

Agradecimientos

Por esta tesis, pero sobretodo, por el tiempo compartido:

A *Lucio* por su amor incondicional, su paciencia infinita y por alentarme en todos mis proyectos.

A mis padres, *Fanny y Adrián*, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica como de la vida.

A mis hermanas, *Nati y Mica*, por todo su amor, apoyo y contención, por ser mis verdaderas compañeras de vida.

A *mis abuelos*, por ser mi fuente constante de inspiración, fortaleza y superación, porque sus ejemplos de vida marcaron profundamente la mía.

A mis directores, *Gabriel Planes y Cesar Barbero*, por estar siempre disponibles para discusiones sobre mi investigación y guiarme estos años.

A mis jurados de tesis, *Nelio Vettorazzi, José Luis Fernández y Fernando Fungo* por su tiempo dedicado y la orientación brindada a lo largo de la tesis.

Al grupo donde trabajo, *Cristina, Gustavo, Diego, Claudia, Martín, Mariano, Rusbel, Angélica, Silvestre, Poli, Luciano, Rebe, Vicky M., Yani, Lucinda, Meme, Pablo* por su compañía y amistad en estos años.

A mi familia que me brindan todo su cariño y amor: mis tíos *Graciela, Evangelina, Horacio, Marcelo, Gustavo, Diani y Roberto*, a mis primos *José, Santiago, María, Chiara, Agos, Sofi y Magda*, a mis suegros *Mery y Miguel*, a mis cuñados *Flavia, José, Renzo y Martín*. Especialmente a mis sobrinos que son mi alegría y ternura constante; *Augusto, Alfonsina y Josefina*.

A mis amigas por estar siempre y compartir sus vidas conmigo, *Yoha, Flor, Mumi, Deni, Luci, Picha, Ñuñu, Heli, Rebe, Nati y Angel*. A sus pequeños soles, por permitirme compartir con ellas sus primeros años, *Antonia, Agostina, Malena y Catalina*.

A todos los integrantes del *Super Gran Becario*, *Mati, Vale, Cristian V., Vicky C., Bela, Eze, Lina, Dani, Albi, Emma, Maqui, Maxi, Clau, Jime, Sampa, Iván, Ana, Tefi, Caro, Nahir, Lore, Airam, Gastón, Lauri O., Rocio, Anto, Ceci, Lau H, Cristian, Fede, Juanse, Dario, Cesar, Paulo, Fede, Javi, Euge* por el tiempo y amistad compartida a lo largo de estos años.

Al grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna, *Elena, José Luis, Gonzalo, Olmedo, Jonathan, Rubén, Juan Carlos, Maricarmen, Carmen*, por recibirme y ofrecerme todo su apoyo durante las pasantías realizadas en Tenerife.

A la UNRC y a CONICET por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente y poder cumplir mis objetivos académicos.

A todas estas personas y aquellas que pude haber olvidado mencionar, les estoy muy agradecida.

RESUMEN

La investigación y el desarrollo de celdas de combustible han crecido en los últimos años conforme a la demanda mundial de energía. En particular, la nanotecnología se ha convertido recientemente en uno de los campos de vanguardia en esta área. Las nanopartículas metálicas (NPs) han generado un interés notable en catálisis y electrocatálisis, debido a que poseen una gran área superficial y una mayor contribución de sitios particularmente activos que favorecen determinados procesos electrocatalíticos.

En esta tesis se discute fundamentalmente el efecto que generan las superficies nanoestructuradas en distintas reacciones de interés en electrocatálisis. Para ellos se analizan los ensambles superficiales entre sustratos metálicos, centrando la atención en sistemas mixtos Pt/Au.

En particular, se realizó un estudio detallado del proceso de electro-oxidación de ácido fórmico en superficies Pt/Au generadas por deposición espontánea de átomos de Au sobre Pt policristalino. Utilizando técnicas electroquímicas y FTIR in situ se trató de vincular las modificaciones estructurales con la mejora de la corriente faradéica en el mencionado proceso.

Por otro lado, se sintetizaron NPs metálicas de tamaños menores a los 10 nm. Mediante diversas técnicas de caracterización se trató de establecer de qué manera afectan las condiciones de síntesis, el tamaño y las propiedades finales de las NPs. Estas dispersiones se utilizaron para generar superficies que sean aplicables como electrodos en reacciones electrocatalíticas fundamentales en celdas de combustibles y vincular las mejoras en las mismas con la estructura superficial de los materiales nanoestructurados.

Así mismo se desarrollaron diferentes materiales basados en Pt y Au para evaluar su comportamiento frente a la reacción de electrooxidación de ácido fórmico y poder relacionar estos resultados con los obtenidos en la superficie de Pt con depósitos espontáneos de átomos de Au.

ABSTRACT

In recent years, research and development of fuel cells have grown considerably as owing to global demand of energy. In particular, nanotechnology has recently become one of the front fields in this area. It is due to the unique properties of metallic nanoparticles (NPs); they are interesting in catalytic and electro-catalytic processes because they have a large ratio surface/mass and a great contribution of certain active sites that favor particular reaction pathways.

In this thesis is mainly discussed the effect generated by nanostructured surfaces on different reactions of interest in the field of electro-catalysis. In this context, the surface assemblies between metallic substrates are analyzed, focusing on Pt / Au mixed systems.

A thorough study about the electro-oxidation mechanism of formic acid in Pt/Au surfaces generated by spontaneous deposition of Au atoms on polycrystalline Pt was performed here. Moreover, a relation between structural modifications and the improving of faradic current in said process was made through the combination of electrochemical techniques and *in situ* FT-IR. In this form, these interesting results could be extrapolated to more complex reactions in this field of knowledge.

Furthermore, metallic NPs smaller than 10 nm of size were synthesized in this thesis. Using some characterization techniques was possible try to understand how the synthesis parameters and conditions affect the size and the final properties of the NPs. Dispersions obtained were used to generate surfaces that can be used as electrodes in basic electro-catalytic reactions on fuel cells and link them with improvements in the surface structure of nanostructured materials.

Also different materials based on Pt and Au were developed to evaluate their performance against the electro-oxidation reaction of formic acid. These results are in agree with those obtained on the surface of Pt atoms with spontaneous Au deposits.

CAPÍTULO I. OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN	2
I.1 Objetivo General.....	2
I.2 Objetivos Específicos	2
I.3 Introducción	3
I.3.1 Sistemas Nanométricos.	3
I.3.2. Sistemas Nanométricos en Electrocatalisis, Superficies Nanoestructuradas y Nanopartículas.	5
I.3.3. Sitios Activos y Efectos de Ensamblado Superficial	7
I.3.5. Actividad Catalítica de Nanopartículas de Oro.....	9
I.3.6 Electrodo de Pt modificados con monocapas atómicas de Au y su uso en reacciones de electrooxidación.....	11
CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES	18
II.1 Métodos usuales de síntesis de Nanopartículas Metálicas	18
II.1.1 Síntesis de Nanopartículas de Au	18
II.1.2 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsiones.....	23
II.2 Propiedades de las Nanopartículas Metálicas.....	25
II.2.1 Resonancia de Plasmón Superficial para Partículas Esféricas Pequeñas.	25
II.2.2 Fluorescencia de NPs Au.....	27
II.3 Procesos y Reacciones Fundamentales en Electrocatalisis	27
II.3.1 Estructura Superficial de materiales basados en Pt	27
II.3.2 Electrooxidación de Metanol y Ácido Fórmico en electrodos basados en Pt.....	30
II.3.2.1 Electrooxidación de Metanol en electrodos basados en Pt	30
II.3.2.2 Electrooxidación de Ácido Fórmico en electrodos basados en Pt	33
II.3.3 Oxidación de CO en superficies de Pt	36
II.4 Celdas de Combustible	38

II.4.1 Tipos de Celdas de Combustible	40
II.4.2 Celdas de Combustible de Metanol Directo	44
CAPÍTULO III TÉCNICAS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	50
III.1 Técnicas e Instrumental	50
III.1.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	50
III.1.2 Espectroscopia de Difracción de electrones (EDS)	51
III.1.3 Espectroscopia de Fluorescencia	53
III.1.4 Técnicas de Rayos X: SAXS, XANES y EXAFS	54
III.1.5 Auto-ensamblado capa por capa	59
III.1.6 Técnicas electroquímicas	60
III.1.6.1 Voltamperometría cíclica	61
III.1.6.1.1 Sistemas reversibles.....	63
III.1.6.1.2 Reacciones irreversibles	64
III.1.6.2 Cronoamperometría.....	64
III.1.7 Técnica UPD para la obtención de Pt con monocapas atómicas	65
III.1.8 Microscopia de Efecto Tunel (STM)	68
III.1.9 Espectroelectroquímica Infrarroja in-situ por Transformada de Fourier (FTIR <i>in situ</i>)	70
III.1.10 Espectroscopía Diferencial de Masa Electroquímica (DEMS).....	78
III.2 Desarrollo Experimental.....	82
III.2.1 Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína.....	82
III.2.1.1 Preparación de soluciones precursoras de NPs Au recubiertas por Cisteína.	82
III.2.1.2 Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína	83

III.2.1.3 Rol del exceso de L-Cys en NPs Au.....	84
III.2.1.4 Fluorescencia de NPs Au recubiertas por cisteína.....	85
III.2.1.5 Formación de películas de Cys-Au. Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína sobre electrodo de carbón vítreo.....	86
III.2.1.6 Auto-ensamblado capa por capa.....	87
III.2.2 Síntesis de otras NPs Metálicas.....	89
III.2.2.1 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Au sin agente estabilizante.....	89
III.2.2.2 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsión.....	89
III.2.3 Electrodeposición de Pt mesoporoso.....	90
III.2.4 Generación de electrodo de Pt policristalino para estudio en DEMS.....	91
III.2.5 Caracterización de electrodos y estudios Electroquímicos.....	92
III.2.5.1 Consideraciones generales y preparación de electrodos.....	92
III.2.5.2. Medida del área electroquímica de Pt.....	93
III.2.6 Estudio de Superficies Pt/Au.....	93
III.2.6.1 Deposición de monocapas atómicas de Au sobre Pt policristalino.....	93
III.2.6.2 Análisis de adsorbatos de ácido fórmico en superficies Pt/Au.....	95
III.2.6.3 Experimentos FTIR in-situ.....	95
III.2.7 Obtención de Carbón Poroso Jerárquico.....	96
CAPÍTULO IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NP METÁLICAS.....	100
IV.1 NP Au recubiertas de L-Cisteína.....	100
VI.1.1 Complejo polimérico precursor Au (I)-Cys.....	100
IV.1.1.1 Estabilidad del complejo precursor Au (I)-Cys en presencia de NaBH ₄ ... 100	
IV.1.1.2 Estudio del complejo Au-Cys.....	102
IV.1.2 Síntesis y Caracterización de NPs Au recubiertas por Cisteína.....	105

IV.1.2.1 Caracterización por técnicas Espectroscópicas y Microscópicas	105
IV.1.2.2 Caracterización por Dispersión de Rayos X	109
IV.1.3 Análisis XANES y EXAFS	112
IV.1.4 Fluorescencia de NPs Au.....	118
IV.1.5 Auto-ensamblado capa por capa.....	121
IV.1.6 Medidas Electroquímicas de NPs Au cubiertas por Cys	123
IV.2 Síntesis y Caracterización de NP Au sin agente estabilizante extra.....	127
IV.3 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsión	130
IV.3.1 Caracterización por STM (Microscopía de Efecto Túnel)	130
CAPÍTULO V MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE Pt CON DEPÓSITOS DE AD- ÁTOMOS DE Au.....	
V.1 Caracterización de los Depósitos de Au sobre Pt Policristalino.....	136
V.1.1 Métodos empleados en la Modificación superficial de Pt con depósitos de adátomos de Au.....	136
V.1.1.1 Deposición a subpotenciales de Cu y Reacción de Reemplazo Redox con Au (UPD-Cu-RRR Au).....	136
V.1.1.2 Deposición Espontanea de Au sobre Pt.....	139
V.1.2 Stripping de CO para depósitos de Au sobre Pt pc	144
V.1.3 Estudios FTIR <i>in situ</i> para la adsorción de CO en superficies Pt/Au	148
V.1.4 “Stripping” de CO para depósitos de Au sobre Pt policristalino en medio básico	150
V.2 Efecto de los iones cloruros en las superficies de Pt/ Au	152
V.2.1 Medidas voltamperométricas de superficies de Pt/ Au en presencia de Cl ⁻	152
V.2.2 Medidas de Stripping de CO en superficies de Pt/Au en presencia de Cl ⁻	155

CAPÍTULO VI ELECTROXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE Pt CON DEPÓSITOS ATÓMICOS DE Au.....	158
VI.1 Estudio electroquímico para la electro-oxidación de HCOOH en superficies Pt/Au	158
VI.1.1 Evaluación preliminar: electro-oxidación de HCOOH en superficies Pt/Au...	158
VI.1.2 Análisis de adsorbatos de ácido fórmico	162
VI.1.3 Análisis del mecanismo de electrooxidación de ácido fórmico en superficies Pt/Au.....	166
VI.1.4 Análisis del efecto de los iones cloruro en la oxidación de HCOOH	172
VI.2 Análisis de la oxidación de CO y HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ	174
VI.2.1 Análisis de la oxidación de CO para superficies de Pt/Au modificadas mediante espectroscopia FTIR in situ	174
VI.2.2 Análisis de la oxidación de HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ.....	178
VI.2.3 Análisis de adsorbatos de HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ.....	181
CAPÍTULO VII OTRAS SUPERFICIES DE Pt MODIFICADAS CON Au Y SU EVALUACIÓN EN LA ELECTROXIDACIÓN DE HCOOH	188
VII.1 Caracterización electroquímica de electrodos obtenidos a partir de microemulsiones de NP Pt	188
VII.2. Superficie de Pt plana con depósitos de NP Au	191
VII.2.1 Estudio electroquímico de superficie de Pt pc modificada con NP Au	191
VII.3 Pt mesoporoso modificado con depósitos de Au.....	195
VII.3.1 Estudio electroquímico y electrocatalítico para Pt mesoporoso modificado con depósitos de Au	195

VII.3.2 Estudio electroquímico y electro-catalítico para Pt mesoporoso modificado con depósitos de NP Au.....	200
VII.4 Nanopartículas de Pt/Au Soportadas en Carbón Poroso Jerárquico	203
VII.4.1 Caracterización del Material Poroso Jerárquico y Modificación con Átomos de Au.....	204
VIII.4.2 Electrooxidación de HCOOH en NP Pt/Au soportadas en Carbón Poroso Jerárquico	207
CAPÍTULO VIII ELECTROXIDACIÓN DE METANOL SOBRE Pt CON MONOCAPAS DE Au.....	212
VIII.1 Medidas Electroquímicas para la electrooxidación de CH ₃ OH sobre Pt con monocapas de Au.....	212
VIII.1.1 Evaluación preliminar para la electrooxidación de CH ₃ OH en superficies Pt/Au	212
VIII.1.2 Medidas Cronoamperométricas para la electro-oxidación de CH ₃ OH sobre Pt con monocapas de Au	216
VIII.2 Caracterización por FTIR	218
VIII.2.1 Adsorción de CH ₃ OH.....	219
VIII.3 Estudio mediante DEMS	221
Conclusiones Generales	226
Bibliografía.....	233
Glosario	249

Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de reacción de reducción de oxígeno (RRO) por vía directa (A: adsorción paralela a la superficie) y vía indirecta (B: adsorción perpendicular a la superficie). Adaptado referencia 32.	10
Figura 2. Ilustración esquemática de la oxidación de HCOOH en una superficie de Pt con adátomos de Au. Referencia 41.	14
Figura 3. Procedimiento de preparación de NPs Au estabilizadas con citrato en agua, representación del método de síntesis de Turkevich.	19
Figura 4. Esquema del método de dos fases de Brust-Schiffrin para la síntesis de NPs Au.	21
Figura 5. Método de reacción en microemulsiones O/W para la síntesis de nanopartículas metálicas.	24
Figura 6. Esquema de oscilación de plasmón para una esfera, que muestra el desplazamiento de los electrones de conducción de carga relativa a los núcleos.	26
Figura 7. Planos de bajo índice de Miller para un cristal fcc. Imagen adaptada de referencia 84. ..	28
Figura 8. Diferentes sitios catalíticos presentes en una superficie monocristalina escalonada. Adaptado de la referencia 84.	29
Figura 9. Los pasos iniciales en el mecanismo de doble vía para la oxidación electrocatalítica de metanol sobre Pt a CO ₂ . La ruta indirecta que procede a través de la formación de CO se muestra en el centro (en negro). Las vías directas que conducen a la formación de formaldehído y ácido fórmico se muestran en la parte superior e inferior, respectivamente (en azul). El formaldehído que se forma también puede reaccionar en solución para formar ácido fórmico o formiato adsorbido. La interconversión de estos pasos se esboza en rojo.	31
Figura 10. El esquema de reacción para la oxidación del ácido fórmico en Pt puro muestra tres rutas de reacción diferentes: la vía "indirecta", la "vía formiato" y la vía "directa".	34
Figura 11. Esquema del una celda de combustible, compuesto de un electrolito, un ánodo y un cátodo. La reacción química global es $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$. Las reacciones se pueden modificar para electrolitos con diferentes iones móviles, pero el principio general se mantiene sin cambios.	40
Figura 12. Esquema general del efecto del haz de electrones sobre una muestra que dan lugar a los tipos de microscopía electrónica más importantes.	51
Figura 13. Efecto fotoeléctrico, en el que se absorben rayos X y un electrón de un nivel profundo se emite fuera del átomo.	55

Figura 14. Representación de un haz de luz incidiendo en partículas de diferentes tamaños. Adaptado de la referencia 152.....	56
Figura 15. Esquema del proceso de absorción de rayos X. Cuando la energía del haz incidente de rayos X (E) es similar a la del nivel energético (E_0), la absorción tiene aumento brusco. Adaptado de referencia 154.....	58
Figura 16. Auto-ensamblado capa-por-capas de polielectrolitos.....	60
Figura 17. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de Voltamperometría cíclica.....	62
Figura 18. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversibles $O + ne^- \leftrightarrow R$	63
Figura 19. Ilustración del procedimiento de fabricación secuencial UPD-Cu-RR. Extraído de referencia 164.....	67
Figura 20. Esquema simplificado de un equipo de microscopia de efecto tunel STM.....	68
Figura 21. Esquema de la interacción de la sonda con la muestra en la técnica STM.....	69
Figura 22. Representación esquemática del modo de corriente constante.....	70
Figura 23. Diagrama de reflexión interna para espectroelectroquímica infrarroja.....	72
Figura 24. Reflexión de la luz polarizada s (perpendicular) y p (paralela) sobre una superficie conductora.....	73
Figura 25. Cambio de fase para la radiación polarizada paralela (luz p) y perpendicular al plano de incidencia (luz s) después de la reflexión.....	74
Figura 26. Instrumentación básica para un Espectrómetro de transformada de Fourier.....	76
Figura 27. Celda electroquímica de flujo utilizada en las medidas de espectroscopía infrarroja in-situ.....	77
Figura 28. Imagen del equipamiento utilizado en las medidas de espectroscopía infrarroja in-situ.....	78
Figura 29. Sistema de cámaras con bombas turbo-moleculares aplicados en DEMS.....	79
Figura 30. Esquema de la celda de flujo de DEMS para electrodos masivos empleada en la Referencia 180.....	80
Figura 31. Esquema de la celda de flujo de DEMS para electrodos porosos.....	81
Figura 32. Estructura de 3-(mercaptopropil) trimetoxisilano.....	88
Figura 33. Perfiles voltamperométricos anódicos para UPD-Cu, utilizando diferentes potenciales de deposición en 0,5 mM $CuSO_4$ + 0,5 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 10 mV/s.....	94
Figura 34. Espectros UV-Vis del polímero $-[Au(I)-Cys]_n-$ a diferentes pH.....	101

Figura 35. Espectros UV-Vis del polímero $-\text{[Au(I) Cys]}_n-$ a $\text{pH} = 11$ (línea de color negro) en presencia de NaBH_4 y del producto de reacción (línea roja) después de cambiar el pH (2,5 a 11) en presencia de NaBH_4 .	101
Figura 36. Espectro de absorción del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ lavado y su evolución con el tiempo a pH final 10.	103
Figura 37. Espectro de absorción del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ lavado con exceso de cisteína y su evolución con el tiempo a pH final 10.	104
Figura 38. EDS para NPs-Au sintetizadas a pH final de 7.	105
Figura 39. Imagen HR-TEM de NPs Au recubiertas con L-Cys. El punto de partida fue el $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ pH 2,5 y se fue incrementando hasta llegar a un pH final de: (A) 11, (B) 9,5, (C) 7,3, (D) 6.	106
Figura 40. Izquierda. Los espectros UV-visible de NPs Au en las soluciones de reacción, obtenidas a partir de $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, pH final = 11 (línea de color negro), $\text{pH} = 9,5$ (línea roja), $\text{pH} = 7,3$ (línea verde), $\text{pH} = 6$ (línea azul). Insertado; Cambio de escala de los espectros UV-Visible a $\text{pH} = 6$, que muestra el plasmón con más detalle. Derecha, el espectro UV-visible de NPs Au en las soluciones de reacción obtenidos a partir de $[\text{AuCys}]_{\text{básico}}$, pH final = 3.	108
Figura 41. Símbolos: curvas de intensidad SAXS experimentales correspondientes a muestras con pH final igual a 3, 8 y 9. Las líneas sólidas: curvas de intensidad modeladas que mejor se ajustan a las curvas experimentales SAXS. Las curvas se desplazan verticalmente.	110
Figura 42. Funciones de distribución de tamaño normalizados derivados del análisis de las curvas SAXS representados en la Figura 41.	111
Figura 43. Los espectros XANES en el borde L_3 de Au de complejos de Au-Cys en ácido (—) y básico (—) en comparación con la de oro metálico (—).	112
Figura 44. Los espectros EXAFS de complejo de Au-Cys en medio (a) ácido y (b) básico (izquierda) y sus correspondientes transformadas de Fourier (círculos, derecha) y las funciones ajustadas (líneas sólidas, a la derecha).	114
Figura 45. Espectros de emisión de NPs Au a diferentes pH finales. Longitud de onda de excitación a 380 nm.	119
Figura 46. Espectros de Fluorescencia del complejo Au (I)-Cys a diferentes pH .	120
Figura 47. Espectros de Fluorescencia de NPs Au recubiertas con Cys lavadas y con adición extra de cistamina a diferentes pH .	121

Figura 48. (a) Porta-objetos con complejo [Au-Cys] _{ácido} autoensamblado capa por capa. (b) Porta-objetos con complejo [Au-Cys] _{ácido} autoensamblado capa por capa después de la reducción con NaBH ₄ .	123
Figura 49. Voltagrama del Complejo [Au-Cys] _{ácido} sobre carbón, en 0,5 M H ₂ SO ₄ , Electrodo de referencia (ERH) velocidad de 5 mV/s.	124
Figura 50. Voltagrama del complejo [Au-Cys] _{ácido} reducido en 0,5 M H ₂ SO ₄ , Electrodo de referencia RHE velocidad de 5 mV/s.	125
Figura 51. Voltamperograma cíclico de las NPs Au recubiertas por Cys soportadas sobre el electrodo de carbón vítreo en presencia de oxígeno.	126
Figura 52. Espectro de absorción de NP Au, sintetizadas como se explica en la sección superior. Figura de la derecha, imagen de la solución de NP Au.	128
Figura 53. Imágenes TEM para NPs de Au sintetizadas en ausencia de un agente estabilizante externo.	129
Figura 54. El análisis transversal (arriba, tablas) y la imagen STM en nm ² (abajo) mostrando nanoislas de Pt. La altura de una isla (puntero de color rojo) y la de un típico escalón Au (111) monoatómico (punteros verdes) están indicados para comparar, tablas superiores. Microemulsión realizada usando 0,2 M de H ₂ PtCl ₆ .	131
Figura 55. La imagen STM en nm ² (parte superior de la figura) mostrando nanoislas de Pt y el análisis transversal (tablas). La altura de una isla (puntero de color rojo) y la de un típico escalón monoatómico de Au (111) (punteros verdes) están indicados para comparar, tablas superiores. Microemulsión realizada usando 0,1 M de H ₂ PtCl ₆ .	132
Figura 56. Perfiles voltamperométricos anódicos para UPD-Cu, utilizando diferentes potenciales de deposición en 0,5 mM CuSO ₄ + 0,5 M H ₂ SO ₄ . Velocidad de barrido 10 mV/s.	137
Figura 57. Relación de cargas de oxidación de Cu con respecto al potencial (E _{dep}) de deposición.	137
Figura 58. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl ₄ , registrados a 200 mV/s en 0,5 M H ₂ SO ₄ .	140
Figura 59. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl ₄ , registrados a 200 mV/s en 0,5 M H ₂ SO ₄ .	142
Figura 60. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl ₄ , registrados a 200 mV/s en 0,5 M H ₂ SO ₄ .	143

Figura 61. Voltamperogramas de Pt pc (policristalino) y luego de 20 horas en 40 μM HAuCl_4 , registrados a 200 mV/s en H_2SO_4 0,5 M.....	143
Figura 62. “Stripping” de CO para Pt pc con diferentes depósitos de Au, $E_{\text{ads}} = 0,2 V_{\text{ERH}}$ durante 10 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 , $v = 20$ mV/s, en H_2SO_4 . 0,5 M y $T = 25$ °C.....	145
Figura 63. “Stripping” de CO para Pt pc con diferentes depósitos de Au, $E_{\text{ad}} = 0,070 V_{\text{ERH}}$ durante 10 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 , $v = 20$ mV/s, H_2SO_4 . 0,5 M y $T = 25$ °C.	146
Figura 64. Pt pc, a)Espectros FTIR in situ para CO (10 minutos de burbujeo continuo) en 0,5 M H_2SO_4 ; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO_2) para los espectros FTIR in situ para la oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 0,5 M.	148
Figura 65. Pt pc 36% Au, a)Espectros FTIR in situ para CO (10 minutos de burbujeo continuo) en H_2SO_4 ; 0,5 M b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO_2) para los espectros FTIR in situ para la oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 0,5 M.....	149
Figura 66. Pt pc 73% Au, a)Espectros FTIR in situ para CO (15 minutos de burbujeo continuo) en 0,5 M H_2SO_4 ; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO_2) para los espectros FTIR in situ para la oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 0,5 M.....	149
Figura 67. “Stripping” de CO para Pt con diferentes depósitos de Au en 0,1 M de NaOH, cambiando en cada caso la velocidad de barrido. $E_{\text{ad}} = 0,1 V_{\text{ERH}}$ durante 5 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 . $T = 25$ °C.....	152
Figura 68. a) Pt pc con diferentes concentraciones de HCl en 0,5 M H_2SO_4 a 200 mVs $^{-1}$; b) Ampliación de la región de adsorción /desorción de H_2 de la parte a).....	153
Figura 69. Adsorción de iones Cl $^-$ para Pt cada 15 minutos en 1 mM HCl, se enjuaga con agua y se registra el CV en una solución 0,5 M H_2SO_4 , este procedimiento se realizó 3 veces consecutivamente.....	154
Figura 70. “Stripping” de CO para Pt pc en H_2SO_4 0,5 M (curva en azul) y en HCl 1 mM / H_2SO_4 0,5 M (curva en rojo). $E_{\text{ad}} = 0,100 V_{\text{ERH}}$, burbujeo de CO durante 10 minutos, luego 15 minutos de N_2 y se registra el VC a 20 mV/s.	156
Figura 71. Perfiles VC de barrido en el sentido anódico de los diferentes electrodos: HCOOH 0,5 M en H_2SO_4 . 0,5 M Velocidad de barrido 50 mV/s, ERH.	160
Figura 72 Perfiles de VC completos para Pt pc y Pt 52% Au en HCOOH 0,5 M en H_2SO_4 . 0,5 M Velocidad de barrido 50 mV/s, ERH.	161
Figura 73. Transitorios de oxidación de HCOOH para: Pt solo, Pt 36% Au, Pt 52% Au y Pt 75% Au en HCOOH 0,5 M en 0,5 M H_2SO_4 . Registrados a $0,250 V_{\text{ERH}}$	162

Figura 74. CV después de haber adsorbido HCOOH a 0,250 V en Pt con 52% de Au a 100 mV/s en 0,5 M H ₂ SO ₄	164
Figura 75. VC obtenidos después de haber adsorbido HCOOH a 0,250 V sobre diferentes superficies ($v = 100$ mV/s, solución = 0,5 M H ₂ SO ₄	164
Figura 76. Cargas normalizadas por área electroactiva de Pt obtenidas para los diferentes recubrimientos de Au sobre Pt a diferentes potenciales de adsorción de HCOOH 0,5 M durante 3 minutos y posterior lavado con H ₂ SO ₄ registrando la VC a partir del potencial de absorción.	165
Figura 77. VCs a diferentes tiempos de adsorción de HCOOH 0,1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M a 0,250 V para: a) Pt pc, b) Pt 35% Au y c) Pt 52% Au barriendo a 50 mV/s.....	167
Figura 78. VCs a diferentes tiempos de absorción de HCOOH 0,1 M + HClO ₄ 0,5 M a 0,250 V para: a) Pt pc y b) Pt 52% Au. Velocidad de barrido 50 mV/s.....	168
Figura 79. Potencial del primer pico ($E_{P(1)}$) en función del tiempo de adsorción para Pt puro () y Pt 52% Au () en 0,5 M HClO ₄ + 0,1 M HCOOH y Pt puro () y Pt 52% Au () en 0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M HCOOH.	169
Figura 80. VCs para Pt pc en HCOOH 0,5 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M con alícuotas de diferentes concentraciones de HCl. Velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹	173
Figura 81. Espectros FTIR in situ de stripping de CO para a) Pt policristalino, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. $E_{ad} = 0,1$ V _{ERH} durante 5 min burbujeo de CO y 15 min de N ₂ . T = 25 °C. R ₀ = 0,25% en 0,5 M HClO ₄	175
Figura 82. Curvas para el efecto Stark correspondiente a Pt pc, Pt 34% Au, Pt 47% Au y Pt 65% Au, indexado el valor correspondiente a la pendiente de la primer parte de la curva.	177
Figura 83. Espectros FTIR in situ para la oxidación de 0,5 M HCOOH + 0,5 M HClO ₄ . a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R ₀ = 0.25%.....	179
Figura 84. Pendientes de Stark para los espectros recalculados durante la oxidación de 0,5 M HCOOH en 0,5 M HClO ₄ . a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R ₀ = 0.25%.....	180
Figura 85 . Espectros FTIR in situ para adsorbatos de HCOOH 0,5 M en 0,5 M HClO ₄ . a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R ₀ = 0.25%.....	183
Figura 86. Voltamperogramas de un electrodo Au policristalino (a) y para el depósito de la microemulsión de Pt sobre el disco de Au y posterior reducción electroquímica (b). VC registradas a 200 mVs ⁻¹ en 0,5 M de H ₂ SO ₄	189

Figura 87. Voltamperogramas de HCOOH para electrodos de Au, el depósito de NPs Pt sobre el disco de Au y electrodo de Pt, registrados a 50 mVs^{-1} en $0,5 \text{ M}$ de HCOOH + $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4 ...	190
Figura 88 Voltamperogramas de electrodo de Pt pc, con diferentes depósitos de NP Au en $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 barriendo a 200 mV/s .	192
Figura 89. “Stripping” de CO para electrodo de Pt policristalino con los diferentes depósitos de NP Au, adsorbiendo CO durante 10 minutos a $0,200 \text{ V}$ y posterior purgado con N_2 . Registrando la VC a 20 mV/s .	192
Figura 90. Voltamperogramas en sentido positivo de electrodo de Pt pc plano, con diferentes depósitos de NP Au en HCOOH $0,5 \text{ M}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ barriendo a 50 mV/s .	194
Figura 91. Voltamperogramas de Pt mesoporoso con diferentes recubrimientos de Au, registrados en $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 a 200 mVs^{-1} .	196
Figura 92 “Stripping” de CO para los electrodos de Pt mesoporosos con los diferentes depósitos de Au, adsorbiendo CO durante 15 minutos a $0,200 \text{ V}$ y posterior purgado con N_2 . Registro de la VC a 20 mV/s .	197
Figura 93. Voltamperogramas de electrodos mesoporosos de Pt, con diferentes recubrimientos de Au en $0,5 \text{ M}$ HCOOH + $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 barriendo a 50 mV/s .	198
Figura 94. Transitorio de corriente oxidativa de HCOOH a $0,250 \text{ V}$ durante 10 minutos para: Pt mesoporoso (MP) solo, Pt MP 30% Au, Pt MP 45% Au y Pt MP 55% Au en HCOOH $0,5 \text{ M}$ + $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 .	199
Figura 95. Voltamperogramas para un electrodo mesoporoso de Pt con 2 depósitos diferentes de NP Au, registrados en H_2SO_4 a 200 mVs^{-1} .	200
Figura 96. “Stripping” de CO para electrodo de Pt mesoporoso con los diferentes depósitos de NP Au, adsorbiendo CO durante 10 minutos a $0,200 \text{ V}$ y posteriormente se purga con N_2 . Registrada la VC a 20 mV/s .	201
Figura 97. Voltamperogramas de electrodos mesoporosos de Pt, con diferentes depósitos de NP Au en HCOOH $0,1 \text{ M}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ barriendo a 50 mV/s .	202
Figura 98. Imágenes HRTEM de NP de Pt soportadas en carbón poroso jerárquico.	204
Figura 99. VC de tinta de NP de Pt soportadas en carbón poroso jerárquico y 2 modificaciones sucesivas de átomos de Au por deposición espontánea. $V = 200 \text{ mV s}^{-1}$, $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 .	206
Figura 100. Stripping de CO para NP Pt en carbón poroso jerárquico y 2 depósitos sucesivos de átomos de Au. $E_{\text{ad}} = 0,20 \text{ V}$, $t_{\text{ad}} = 10 \text{ min}$ $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, en $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 .	207

Figura 101. Barrido en sentido positivo para EOAF sobre NP Pt/Au soportadas en carbón poroso jerárquico con dos modificaciones superficiales de Au. En HCOOH 0,5 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M a 50 mVs ⁻¹	208
Figura 102. Transitorios de corrientes para NPs de Pt soportadas y las modificaciones con Au, 200 s a 0,90 V y 1200 s a 0,45 V y por último 200 s a 0,90 V en HCOOH 0,5 M / H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	209
Figura 103. Voltamperograma cíclico de Pt pc en CH ₃ OH 1 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M velocidad de barrido 20 mV/s.....	213
Figura 104. Voltamperometria cíclica de Pt 37% Au en CH ₃ OH 1 M + H ₂ SO ₄ ; 0,5 M velocidad de barrido 20 mV/s.....	214
Figura 105. Voltamperometria cíclica de Pt 73% Au en CH ₃ OH 1 M + 0,5 M H ₂ SO ₄ ; velocidad de barrido 20 mV/s.....	216
Figura 106. Transitorios de densidades de corrientes para la oxidación de metanol a 0,250 V _{ERH} en: Pt solo, Pt 37 % Au y Pt 73 % Au en CH ₃ OH 1 M en H ₂ SO ₄ 0,5 M.	217
Figura 107. Pt pc, a)Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H ₂ SO ₄ ; b)Relación de intensidades de bandas a 2050 cm ⁻¹ (CO _{ads}) y a 2350 cm ⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H ₂ SO ₄ 0,5 M.	219
Figura 108. Pt pc 37% Au, a)Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H ₂ SO ₄ ; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm ⁻¹ (CO _{ads}) y a 2350 cm ⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H ₂ SO ₄ 0,5 M.	220
Figura 109 Pt pc 73% Au, a)Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H ₂ SO ₄ ; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm ⁻¹ (CO _{ads}) y a 2350 cm ⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H ₂ SO ₄ 0,5 M.	221
Figura 110. Voltamperogramas cíclicos para Pt solo, Pt con un 34% de recubrimiento Au y 65% de recubrimiento Au en H ₂ SO ₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 200 mV/s.....	222
Figura 111 Corrientes iónicas y faradaicas registradas simultáneamente correspondientes al ión m/z=44 durante la oxidación de metanol 1 M en H ₂ SO ₄ 0,5 M para: a) Pt pc; b) Pt pc 34% Au y c) Pt pc 64% Au. Velocidad de barrido 5mV/s.	223

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de las diferentes celdas de combustible.....	43
Tabla 2. Parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste de curvas SAXS. Se presenta el número de nanopartículas por unidad de volumen NP (en unidades arbitrarias), el radio medio de la aritmética, $\langle R \rangle = e^{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2}$, la desviación estándar $sd = ((e^{\sigma^2} - 1) \langle R \rangle^2)^{1/2}$ para cada valor de pH.	111
Tabla 3. Resultados obtenidos constituyen las conexiones mostradas en la Figura 44.....	114
Tabla 4. Distintos recubrimientos de Au sobre la superficie de Pt, cálculo de las áreas electroactivas por stripping de CO y por integración de la región de adsorción/desorción de H ⁺ y el E del pico de oxidación de CO en cada superficie.	147
Tabla 5. Distintas superficies Pt/Au y los valores de corrientes transitorias registradas al final de la experiencia cronoamperométrica.	218
Tabla 6. Parámetros de interés obtenidos a partir de MSCV para la electrooxidación de metanol en 3 tipos de electrodos.....	224

Índice de ecuaciones

Ecuación (1)	20
Ecuación (2)	20
Ecuación (3)	37
Ecuación (4)	37
Ecuación (5)	45
Ecuación (6)	45
Ecuación (7)	45
Ecuación (8)	47
Ecuación (9)	47
Ecuación (10)	47
Ecuación (11)	56
Ecuación (12)	57
Ecuación (13)	57
Ecuación (14)	63
Ecuación (15)	64
Ecuación (16)	64
Ecuación (17)	65
Ecuación (18)	110
Ecuación (19)	146
Ecuación (20)	146
Ecuación (21)	184
Ecuación (22)	184
Ecuación (23)	184
Ecuación (24)	184

Capítulo I: Objetivos e Introducción

CAPÍTULO I. OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN

I.1 Objetivo General

Desarrollo y caracterización de pequeñas nanoestructuras metálicas y estudio de sus ensamblajes en procesos de interés en electrocatálisis.

I.2 Objetivos Específicos

- Estudiar y desarrollar métodos químicos o electroquímicos de síntesis, destinados a producir nano-objetos metálicos con dimensiones del orden del nanómetro.
- Caracterizarlos por métodos espectroscópicos, microscópicos, técnicas de luz sincrotrón (SAXS, EXAFS, XANES), electroquímicos, etc.
- Utilizar los mismos para el estudio de las propiedades fisicoquímicas individuales y/o colectivas, a partir de sus ensamblados para formar electrodos.
- Comprender la relación funcional existente entre los ensamblajes de las mismas y su vinculación con procesos electroquímicos de interés en catálisis.
- Depositar estos nano-objetos sobre electrodos para estudiar sus propiedades electroquímicas individuales (sub-monocapas) o colectivas (monocapas y multicapas) frente a reacciones de interés, con énfasis en las reacciones de electrooxidación de metanol y ácido fórmico (y sus derivados).

I.3 Introducción

I.3.1 Sistemas Nanométricos.

La nanotecnología es un campo emergente y dinámico. Es muy probable que la nanotecnología tenga un impacto horizontal a través de numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias. Entre ellas nuevas aplicaciones informáticas, con componentes increíblemente más rápidos, o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas, como así también formando parte de dispositivos destinados a la producción y/o almacenamiento de energía, entre otras muchas aplicaciones. Se puede decir que muchos progresos de la nanociencia estarán entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo.

Uno de los pioneros en el campo de la Nanotecnología fue el Físico estadounidense Richard Feynman, que en el año 1959 en un congreso de la sociedad americana de Física en Calltech, pronunció el discurso “There’s Plenty of Room at the Bottom” (Hay mucho espacio ahí en el fondo)¹ en el que describe un proceso que permitiría manipular átomos y moléculas en forma individual, a través de instrumentos de gran precisión. De esta forma se podrían diseñar y construir sistemas en la nanoescala ensamblando átomo por átomo. En este discurso, Feynman también advierte que las propiedades de estos sistemas nanométricos serían distintas a las presentes en la macroescala. Desde entonces, y particularmente en los últimos años, ha habido un creciente interés por el desarrollo de sistemas nanoestructurados. Con respecto a estos sistemas, el más estudiado y de mayor difusión, es el de las nanopartículas (NPs). En principio, las propiedades intrínsecas de estas nanoestructuras se pueden controlar ajustando su forma y tamaño. La síntesis de NPs metálicas es de gran interés debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas.²⁻⁴ El origen de estas propiedades valiosas en las NPs se puede atribuir, si se las compara con el material masivo o “bulk”, a dos efectos principales⁵: i) al reducir el tamaño se producen cambios en los niveles

electrónicos de las NPs y ii) la cantidad significativa de átomos que forman parte de la superficie de la NP respecto del total de átomos en la nanopartícula.⁶

Aunque se trata de un hecho independiente del tipo de partícula, puede ser útil ejemplificar esta dependencia a partir del análisis de lo que ocurre con un metal. En un metal, los electrones están altamente deslocalizados en el espacio, es decir, no están confinados.⁷ Esto se debe a que en un metal no existe separación entre las bandas de valencia y de conducción, proporcionando al material sus propiedades conductoras. Sin embargo, a medida que disminuye el tamaño del metal y al limitarse el movimiento electrónico la separación entre las bandas de valencia y de conducción se vuelve comparable o mayor que la energía asociada a la temperatura (kT), y el metal se convierte en un semiconductor. Si se aumenta aún más la separación entre los niveles energéticos, más confinamiento habrá, y el material finalmente se convertirá en un aislante.⁸ En el dominio de tamaño en el que se produce la transición metal-aislante, aparecen nuevas propiedades que difieren a las del material “bulk”, como así también a las de las moléculas o átomos que forman el metal.⁹

Como es sabido, la distancia entre los estados de energía contiguos aumenta de manera inversa a como lo hace el volumen de las partículas. Por lo tanto, el espectro continuo de bandas que refleja la situación del material masivo cambia hacia un conjunto de estados discretos al disminuir el tamaño al llegar al régimen nanométrico. El hecho de que el espectro se vuelva discreto lleva a profundas modificaciones en aquellas propiedades físicas que dependen de los electrones como son las propiedades ópticas, magnéticas o de conducción.¹⁰

Por otro lado, el grado de curvatura de la superficie, el aumento de la energía superficial por la mayor contribución de bordes de planos cristalinos, defectos, etc, o incluso la abundancia relativa de algunas superficies cristalinas en particular, hacen que los efectos del tamaño que posee una NP sean propicios para generar materiales con aplicaciones en diversas áreas. Un ejemplo de ello se presenta cuando las superficies de las NPs se utilizan para reacciones químicas, en procesos de catálisis heterogénea.

I.3.2. Sistemas Nanométricos en Electrocatálisis, Superficies Nanoestructuradas y Nanopartículas.

Las celdas de Combustible son dispositivos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica a través de una reacción química entre un combustible y oxígeno. La investigación y desarrollo de estos dispositivos han crecido en los últimos años. En particular, la nanotecnología se ha convertido recientemente en uno de los campos de vanguardia en catálisis y electrocatálisis, debido a las notables propiedades de los materiales nanométricos, en los cuales, existe una mayor contribución de sitios particularmente activos que favorecen determinados procesos de interés.

A las consideraciones generales descritas en los párrafos precedentes se le deben añadir los efectos que los sólidos nanoestructurados ejercen cuando forman parte de procesos de catálisis heterogénea, actuando ellos mismos como superficies catalíticas o modificando las características del segundo material.

La electrocatálisis, aplicada a los procesos de producción de energía trata con procesos de óxido-reducción de diferentes sustancias, gaseosas o líquidas, sobre la superficie de un catalizador sólido/conductor. Como resultado del proceso se obtiene energía y calor.

En el caso de la eficiencia electrocatalítica algunos estudios¹¹⁻¹⁴ muestran que la reducción del tamaño de partícula del catalizador contribuye a incrementar los sitios activos responsables de la reacción, de lo cual se puede inferir que a medida que se obtenga una mayor área superficial disponible para las reacciones de oxidación y de reducción, la probabilidad de disociación de un reactivo en particular por parte del catalizador se incrementará permitiendo emplear menos carga del mismo y consecuentemente reduciendo su costo.

Por otro lado se ha demostrado que la presencia de sitios borde es la razón principal de la baja actividad específica en la reacción de reducción de oxígeno sobre NPs debido a las intensas energías de unión metal-oxígeno en estos sitios.¹⁴ Este hecho evidencia que efectivamente la actividad catalítica depende en gran medida de la forma y tamaño de las NPs.

Consecuentemente la relación entre la forma de una partícula y su estructura superficial es un tema trascendental en catálisis y en electrocatálisis. Una de las vías para lograr una mejora de selectividad y eficiencia es la búsqueda de la distribución superficial de sitios adecuada para una dada reacción. Esto se logra observando la forma tridimensional de las partículas, buscando de esta manera una distribución cuya contribución de sitios sea idónea para obtener un producto determinado de reacción o para eliminar un compuesto no deseado. Hay un incentivo claro desde el punto de vista catalítico para distribuir una cantidad mínima de material catalítico, a menudo de alto costo, en partículas de dimensiones tan pequeñas como sea posible a fin de maximizar la relación superficie/volumen. Esto normalmente conduce a partículas de tamaño nanométrico (1-100 nm), las cuales son realmente estructuras de “nanomonocristales”, con una disposición de átomos en la superficie que es muy específica de su tamaño.¹⁵

Por otra parte, las NPs requieren estar dispersas sobre cierto tipo de material, un soporte, para ser utilizadas como electrodos efectivos en celdas de combustibles. En electrocatálisis, el material de soporte es a menudo un sustrato de carbono o un óxido conductor. La interacción del soporte con las NPs puede tener un impacto en las propiedades catalíticas en todo el sistema, de esta manera no es posible vincular directamente el comportamiento de estos materiales con los resultados aportados mediante estudios de la ciencia de superficie de monocristales.¹⁵

Por otro lado, en reacciones de oxidación no existe evidencia concreta de que los sitios bordes en nanopartículas tengan una reactividad especial.¹⁵ Más bien, se deben considerar los sitios defectos y escalón sobre las caras cristalinas de nanopartículas como los centros activos para muchas reacciones catalíticas, especialmente para

reacciones que presentan mayor actividad en los sitios escalón, de acuerdo a lo establecido por estudios de modelización de monocristales. Los efectos de tamaño de partícula para las reacciones que requieren altas densidades de sitios escalón y defectos podrían deberse a la menor probabilidad de generar defectos en partículas más pequeñas, además de la aparentemente mayor oxidabilidad de las partículas más pequeñas debido a la alta oxofilicidad de los sitios de borde en este tipo de estructuras.¹⁶

I.3.3. Sitios Activos y Efectos de Ensamblado Superficial

Durante una reacción electrocatalítica se rompen y forman enlaces, lo cual requiere que los reactivos, las especies intermediarias formadas en las etapas elementales de la reacción y los productos interactúen con un número dado de átomos de la superficie del catalizador. De esta manera, variando el número de grupos de átomos de la superficie con una disposición geométrica adecuada para una etapa determinada de reacción se podría modificar la actividad y/o selectividad del catalizador. Aunque la separación de efectos de ensamble atómicos meramente geométricas de efectos electrónicos no es sencilla, obtener conocimientos detallados sobre los efectos de ensamble atómicos pueden tener un profundo impacto en la determinación de los mecanismos de reacciones electrocatalíticas y, además, en el diseño de electrocatalizadores más activos y selectivos.¹⁷

El concepto de efecto ensamble atómico fue introducido en catálisis heterogénea en relación estrecha con los ligandos o efectos electrónicos a fin de explicar la mejor actividad y/o selectividad de catalizadores bimetalicos en comparación con los catalizadores constituidos por uno solo de los metales correspondientes.^{18,19} Estos dos conceptos se basan en el hecho de que si se considera un catalizador bimetalico compuesto por metales A y B, y si en cada etapa de la reacción catalítica se necesita un número dado de átomos superficiales de A y/o de B (Efecto de Ensamble Atómico), es razonable asumir que la presencia de átomos vecinos de B afectará en alguna medida a

la estabilidad del enlace entre los reactivos adsorbidos o intermediarios y un átomo de A, y viceversa (efecto ligando o electrónico).¹⁷

Obviamente, los efectos de ensamblajes atómicos se esperan también en los metales puros, donde se requiere un número dado de átomos con una simetría (disposición de sitios activos) específica para que las diferentes etapas de una reacción catalítica se lleven a cabo. Esto puede ser de suma importancia en reacciones en las que aparece un veneno catalítico, ya que la inactivación completa del catalizador puede ocurrir a una baja cobertura de veneno si la cantidad de grupos de átomo con la simetría necesaria se reduce drásticamente. Además, en un entorno electroquímico en el que la interacción entre los componentes del electrolito de soporte y la superficie del electrodo no se puede evitar, los efectos de ensamblajes atómicos pueden ser muy importantes incluso para electrocatalizadores de metal puro.¹⁷

La modificación de la actividad catalítica de electrodos con cantidades de diversos metales en forma de monocapas y sub-monocapas es un campo cada vez más importante de la investigación en electrocatálisis. En los últimos años se ha puesto especial interés en el llamado “diseño racional” de catalizadores.²⁰ La optimización requerida en la estructura electrónica de la superficie se puede realizar con éxito utilizando selectivamente una mínima cantidad de átomos extras al material de partida.²⁰ La capacidad de crear catalizadores activos y selectivos utilizando cantidades mínimas de materiales es especialmente importante hoy, cuando las preocupaciones sobre la disponibilidad de varios de ellos (principalmente metales preciosos) se incrementan significativamente.

Sin embargo, muchos tópicos deben ser abordados antes de que estas metodologías y propósitos se vuelvan factibles, o sea que puedan concretarse en la práctica diaria. Diversos enfoques sugieren que, al menos, en las futuras líneas de investigación es necesario lograr una mejor descripción de las relaciones estructura-actividad. En estos días, existen sistemas modelos que utilizan recursos computacionales a gran escala y tratan de brindar información sobre la relación estructura-actividad, pero

se han obtenido pocos conceptos teóricos al respecto. El problema es, esencialmente, revelar la actividad catalítica en función de la estructura electrónica de la superficie. Aunque se sabe, que varían proporcionalmente no hay relaciones simples y racionales de causa-efecto disponibles en la literatura, y solo es posible encontrar correlaciones.

I.3.5. Actividad Catalítica de Nanopartículas de Oro

La actividad catalítica de nanoestructuras de Au a sido de interés a partir del descubrimiento de Haruta et al.²¹, según el cual NPs Au soportadas en óxidos presentan una notable actividad para la oxidación de CO, permaneciendo muy activas incluso a temperaturas inferiores a 0 °C.^{21,22} Esto es importante ya que el Au “bulk” no presenta actividad catalítica. A partir de ese artículo han sido reportados muchos ejemplos de catálisis NPs Au, incluyendo la oxidación parcial de determinadas moléculas orgánicas y el aumento muy marcado en la eficiencia de la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno.²³⁻²⁷ El interés central que rodea a estos resultados ha sido establecer si las NPs Au por sí mismas son responsables de la actividad catalítica a través de, por ejemplo, un efecto cuántico de tamaño; o si la interacción entre las NPs y el soporte juega algún papel fundamental en dicho proceso.²⁸

Los electrodos modificados, en particular electrodos modificados con NPs metálicas, han sido ampliamente utilizados en los estudios electroquímicos debido a su mayor actividad catalítica y al aumento del área superficial del electrodo en comparación con las superficies de electrodos convencionales.²⁸ Las reacciones catalizadas por la superficie de electrodos modificados son extremadamente dependientes de la composición catalítica y de su método de preparación.²⁸

Un ejemplo muy característico de los efectos discutidos en esta sección, es el mecanismo de reacción de reducción del oxígeno (RRO). Este proceso está muy influenciado por el material del electrodo, el cual conduce a un proceso de dos o cuatro

electrones. Mientras que la formación de peróxido de hidrógeno ocurre por un proceso de reducción que involucra dos electrones, (Figura 1) en electrodos comunes, se observa un proceso de reducción directa de cuatro electrones sólo en algunas superficies de ciertos electrodos, debido a que existe una alta energía de disociación del enlace simple O-O en dichas superficies.^{29,30} Este proceso de cuatro electrones es importante para la RRO electrocatalítica en celdas de combustible.

Se considera al Au como uno de los catalizadores con más futuro en Celdas de Combustible, ya que muestra una buena actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.³¹ En estudios previos³² se utilizaron electrodos monocristalinos de Au en la RRO y se encontró que los planos cristalinos (100) son más activos que los planos (111) y (110). Esta diferencia en la actividad³³ surge del hecho de que se forman interacciones Au-OH durante la RRO, y el OH adsorbido sobre el plano Au (100) está más favorecido que en los otros planos, lo cual indica que el intermediario peróxido puede reducirse más fácilmente sobre Au (100) mediante la vía eficiente de cuatro electrones.¹²

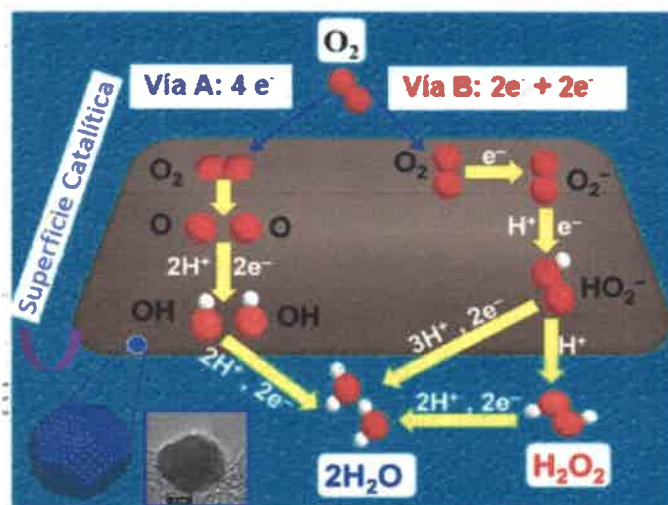


Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de reacción de reducción de oxígeno (RRO) por vía directa (A: adsorción paralela a la superficie) y vía indirecta (B: adsorción perpendicular a la superficie). Adaptado referencia 32.

Una de las potenciales ventajas que ofrecen los catalizadores basados en Au cuando se los compara con otros catalizadores de metales preciosos, es la reducción del costo y una mayor estabilidad.³⁴

Las propiedades especiales de materiales basados en Au, sobretodo su alta estabilidad y aplicabilidad electrónica, los hacen atractivos para aplicaciones de sensores. Por otra parte, y en base a la cantidad de trabajos de investigación actuales dedicados a catálisis en materiales constituidos por Au, existe un gran optimismo acerca de que muchas nuevas aplicaciones prácticas de catalizadores basados en Au surgirán en la próxima década.³⁵

I.3.6 Electroodos de Pt modificados con monocapas atómicas de Au y su uso en reacciones de electrooxidación

El foco central de diversos estudios es el diseño de un mejor catalizador que sea altamente eficiente, duradero y más económico que el platino por sí mismo.³⁶⁻³⁸

Durante los últimos años, han sido ensayados diversos catalizadores compuestos por Pt/Au utilizados con frecuencia en la electrooxiación tanto para metanol como para ácido fórmico, combustibles ampliamente manipulados en celdas de combustible.³⁹⁻⁴¹ En particular, se han reportado excelentes resultados para la Electrooxidación de Ácido Fórmico (EOAF). Esto incluye NPs de Pt decoradas con Au, Pt electrodepositado en Au, y las de aleaciones de NPs Pt-Au.⁴² Los catalizadores basados en Pt/Au no sólo exhiben corrientes de oxidación notablemente altas y durabilidad prolongada, sino que también muestran un aumento en la densidad de potencia en comparación con Pt/Ru. Se encontró que todas las superficies bimetálicas Pt-Au son más activas para la oxidación de ácido fórmico con respecto a Pt desnudo, donde la actividad máxima alcanzada ha sido para

los electrodos que contienen de un 15 a un 35% de Pt, en los cuales el factor de mejora es más de dos órdenes de magnitud.⁴³

Es normalmente aceptado que la EOAF sobre Pt ocurre mediante una ruta de oxidación indirecta a través de un envenenamiento por intermediario (CO) y una ruta de oxidación directa a través de intermediarios activos, como se mencionó en la sección anterior. Se ha sugerido que el efecto de mejora catalítica observado de Pt/Au para la oxidación de ácido fórmico es debido a su efecto de ensamble o efecto de tercer cuerpo, en el que el segundo metal tiende a obstruir (físicamente) la gran superficie de Pt, favoreciendo de este modo la vía de deshidrogenación.^{44,45} Puesto que el oro, por si mismo, no posee ninguna actividad catalítica observable a los potenciales donde se verifica el proceso electrocatalítico en los sistemas Pt/Au, se lo consideró propicio para conseguir disminuir los sitios de la superficie disponibles para el CO/(COH)_{abs}. La presencia de Au junto con Pt reduce las secuencias de átomos de platino consecutivas, favoreciendo de este modo el proceso de deshidrogenación, ya que este último tiene menos requerimientos de simetría.

Además, el uso de Au como segundo metal ofrece una importante ventaja adicional, se oxida a 1,2 V vs ENH, un potencial marcadamente mayor en comparación con otros metales como Fe, Sb, Ti, y Bi. Los potenciales de oxidación de estos metales son muy bajos, lo cual conduce a la disolución de material durante el funcionamiento de Celdas de Combustible de Ácido Fórmico Directo (DFAFCs). Esta es también una razón favorable para considerar la incorporación de Au.

Recientemente se ha propuesto⁴⁵ que átomos de Au bien dispersos sobre Pt descomponen HCOOH a temperatura ambiente (cerca a los 350 K) para formar principalmente H₂ y CO₂. Así mismo, se ha sugerido que la presencia de átomos de Au facilitan la primera transferencia de electrones (Figura 2) durante la electrooxidación HCOOH a HCOO_{ads} y ayudan a la propagación efectiva de formiato adsorbido desde los átomos de Au a los sitios Pt, donde se oxida finalmente a CO₂.⁴⁶ En este contexto, estudios de Espectroscopia Raman de superficie mejorada *in situ* (SERS) revelaron³⁸ la

participación de formiato como el principal intermediario durante el proceso de electrooxidación de HCOOH en superficies de Pt modificado con Au.

La actividad catalítica de sistemas bimetalicos en la nanoescala requiere generalmente diseño y control de la disposición espacial de Au y Pt en nanopartículas Pt/Au, donde el Pt proporciona sitios para catalizar reacciones de oxidación de ácido fórmico o de reducción de oxígeno y el Au proporciona⁴⁷ sitios para la adsorción de grupos hidróxidos o favorecer determinadas vías de reacción para la generación de intermediarios activos. Los últimos estudios en esta área muestran que los catalizadores preparados a partir de precursores Pt y Au por impregnación son similares a los de los catalizadores monocristalinos de Pt, lo que sugiere que la presencia de Au no afecta al rendimiento catalítico de Pt de manera significativa, sino también la disposición y distribución de las diversas estructuras cristalinas.⁴⁸ Estos resultados se atribuyen a las propiedades entre las fases de los dos metales originadas por su miscibilidad.⁴⁹ Al respecto, poco se ha reportado sobre la evaluación de la correlación entre la segregación de fases y las propiedades catalíticas de las superficies bimetalicas Pt/Au hacia la oxidación ácido fórmico.

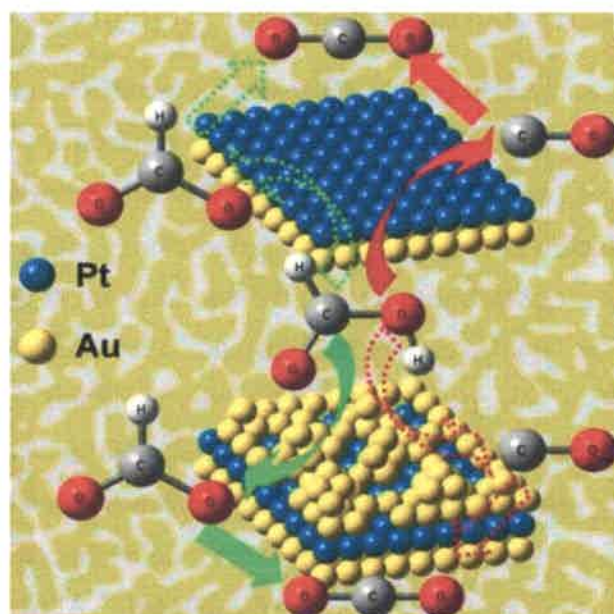


Figura 2. Ilustración esquemática de la oxidación de HCOOH en una superficie de Pt con adátomos de Au. Referencia 41.

De las consideraciones precedentes emerge la necesidad de avanzar en el conocimiento y estudio de los efectos de ensamblajes superficiales entre diversos sustratos metálicos, con énfasis en sistemas mixtos Pt/Au en reacciones de interés en electro-catálisis. Este es uno de los principales propósitos de este trabajo de tesis. Es por ello que se trabajó en el análisis del mecanismo de electro-oxidación de ácido fórmico en superficies Pt/Au.

En este contexto, uno de los objetivos propuestos es obtener por medio de nuevos métodos de síntesis, dispersiones de NPs metálicas de tamaños menores a los 10 nm para estudiar reacciones electro-catalíticas fundamentales en celdas de combustibles y vincular las mejoras en las mismas con la estructura superficial de los materiales nanoestructurados.

Así mismo se abordaron, utilizando para ello diferentes aproximaciones experimentales, modificaciones superficiales de Pt policristalino con adátomos de Au. Se trató de relacionar la presencia de los depósitos con las mejoras observadas en las

reacciones de electro-oxidación de ácido fórmico y metanol. Para el estudio de los procesos de electrodo se utilizaron tanto técnicas electroquímicas convencionales como espectro-electroquímicas *in situ*. Finalmente, y basándonos en los resultados obtenidos con electrodos masivos (planos), evaluamos la factibilidad de su implementación en sistemas soportados reales. Para ello se utilizará carbón poroso jerárquico modificado con NPs de Pt como material de partida. Este catalizador soportado sobre carbón fue, entonces, el sustrato sobre el cual se realizaron las modificaciones con depósitos de Au para su posterior evaluación de actividad electro-catalítica frente a la reacción de EOAF.

Capítulo II: Fundamentos Teóricos y Antecedentes

CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES

II.1 Métodos usuales de síntesis de Nanopartículas Metálicas

A lo largo de los años se han desarrollado muchas técnicas diferentes para generar nanopartículas metálicas.⁵⁰ Sin embargo todas las aproximaciones pueden reducirse a dos estrategias generales, desde abajo hacia arriba (“Bottom up”), donde los átomos (producidos a partir de la reducción de iones) se ensamblan para generar nanoestructuras, o el de arriba hacia abajo (“Top Down”), en el que se divide o elimina material del sustrato masivo, produciendo las nanoestructuras deseadas.

Tal como fue planteado en la introducción, las NPs han sido estudiadas extensamente por exhibir propiedades físicas y químicas únicas diferentes a las del estado “bulk”, debido al efecto de tamaño cuántico que resulta en estructuras electrónicas específicas.⁵¹ Las nanopartículas de oro (NPs Au) son probablemente los miembros más importantes de los grupos de NPs metálicas y han atraído considerable interés e impulsado una variedad de potenciales aplicaciones en catálisis, biología y óptica.^{52,53}

II.1.1 Síntesis de Nanopartículas de Au

Desde Faraday⁵⁴, quien fue el primero en exponer un método preparativo para dispersiones acuosas de partículas metálicas coloidales, las NPs metálicas han sido, comúnmente, producidas por reducción química de las sales metálicas correspondientes en disolución. Los precursores metálicos disueltos cuando se encuentran en presencia de agentes reductores adecuados y de moléculas estabilizantes orgánicas, producen la formación de NPs estables. Aunque los métodos químicos son capaces de producir una gran cantidad de materiales, el agente reductor se mantiene en la solución y es muy

difícil de quitar. Además, en muchos casos, el agente reductor puede tener características tóxicas, lo que limita sus aplicaciones.⁵⁵

Por su elevada energía superficial, las NPs tienen predisposición a aglomerarse. Dependiendo de las condiciones de preparación las NPs pueden, eventualmente, perder su carácter disperso y terminar formando agregados. Más aún, la eliminación del disolvente generalmente conduce a la pérdida completa de la capacidad de reconstituir el carácter coloidal de una disolución de NPs.

Entre los métodos convencionales de síntesis de NPs-Au por reducción de derivados de Au (III), el más popular durante mucho tiempo ha sido el de reducción de HAuCl₄ en agua mediante el uso de citrato, que fue presentado por Turkevitch⁵⁶ en 1951, el cuál conduce a la obtención de NPs-Au de 20 nm, Figura 3. En un principio, para obtener NPs-Au de tamaño previamente elegido (entre 16 y 147 nm) a través de su formación controlada, se propuso un procedimiento en donde se varió la relación entre el reductor y los agentes estabilizantes.

Este método se utiliza muy a menudo, variando ligandos que se requieren alrededor del núcleo de oro con el fin de preparar un precursor único y específico de NPs Au.^{57,58}

Estabilidad Coloidal

• Nanopartículas de Au estabilizadas por citrato

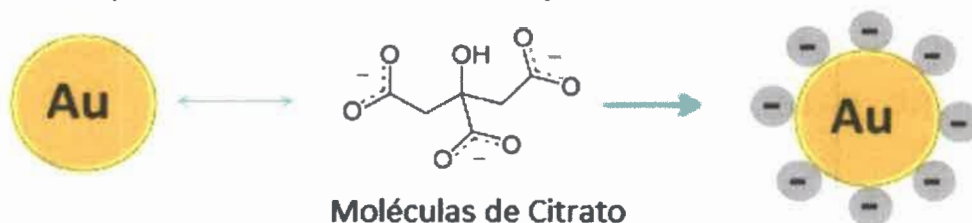
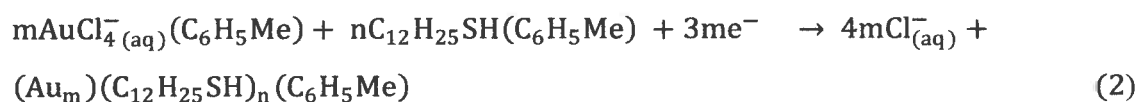
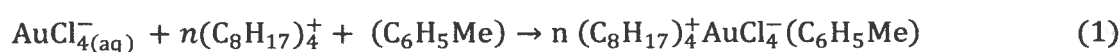


Figura 3. Procedimiento de preparación de NPs Au estabilizadas con citrato en agua, representación del método de síntesis de Turkevich.

La preparación de metales coloidales⁵⁹ en un sistema de dos fases, consiste en reducir una sal metálica acuosa transferida al solvente orgánico y obtener una solución de partículas dispersas. La combinación de este enfoque de dos fases con las técnicas más recientes de extracción de iones y la formación de monocapas auto-ensambladas con alcanotioles, describen un método de un solo paso para la preparación de un nuevo material metálico de partículas de oro funcionalizadas de tamaño manométrico.^{60,61} La estrategia consiste en el crecimiento de los clústers metálicos con la formación, en simultáneo, de monocapas auto-ensambladas de tiol en los núcleos en crecimiento⁶². A fin de permitir que la reacción superficial tenga lugar durante las etapas de nucleación y crecimiento metálico, las partículas se forman en un sistema de dos fases. Las reacciones redox en dos fases pueden ser llevadas a cabo por la elección apropiada de los reactivos redox presentes en las fases contiguas. En este caso, $AuCl_4^-$ se transfiere desde una solución acuosa a tolueno, usando bromuro de tetraoctilamonio como el reactivo de transferencia de fase, donde luego se reduce con borohidruro sódico acuoso en presencia de dodecanotiol ($C_{12}H_{25}SH$). Durante la adición del agente reductor, la fase orgánica cambia de color de naranja a marrón oscuro en unos pocos segundos. La reacción global se resume en las ecuaciones. (1) y (2), donde la fuente de electrones es BH_4^-



Las condiciones de la reacción se ajustan para determinar la proporción de tiol a oro, es decir, la relación $n \setminus m$.

El método de dos fases Brust-Schiffrin⁶³ para la síntesis de NPs Au protegidas con tiolato ha sido una gran influencia en la química de los nanomateriales.⁶¹ Ha

inspirado una serie de planteamientos relacionados y sigue siendo ampliamente empleado después de 20 años de su publicación inicial.⁵⁵ Es fiable, produce grandes cantidades de muestras de nanocristales relativamente pequeños y monodispersos (1-6 nm), Figura 4. Este tipo de síntesis permite fácilmente el intercambio de ligandos y pueden ser convenientemente secados, purificados, y luego re-disueltos. En efecto, estas NPs Au pueden ser repetidamente aisladas y se redisuelven en disolventes orgánicos comunes sin agregación irreversible o descomposición, y pueden ser fácilmente manipuladas y funcionalizadas con compuestos orgánicos y moleculares estables.

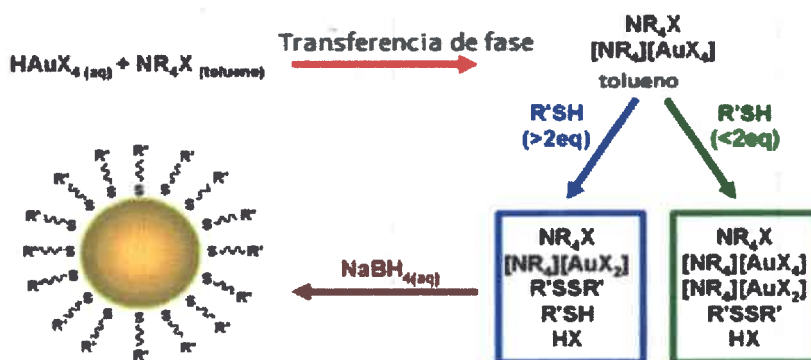


Figura 4. Esquema del método de dos fases de Brust-Schiffrin para la síntesis de NPs Au.

Brust y Schiffrin desarrollaron también un método propicio para la síntesis de NPs Au de una sola fase que se lleva a cabo en un disolvente polar y posee los atributos del enfoque de dos fases. Ambos métodos han sido aplicados con éxito a otros metales, como Ag y Cu.⁶⁴ A pesar de que estas reacciones se han estudiado ampliamente por muchos grupos de investigación, y sus productos han sido extensamente caracterizados, sigue habiendo importantes interrogantes en cuanto a sus mecanismos.⁶⁴ En particular, se conoce definitivamente poco acerca de las especies precursoras presentes en solución antes de la reducción con NaBH_4 . Cuando se ha abordado la cuestión de los precursores,

los investigadores han asumido generalmente la formación de polímeros M (I)-tiolato en las reacciones tanto de una o de dos fases (donde M= Au, Ag, Cu). Dado que el tamaño y las propiedades de los productos de estas síntesis son dependientes de las condiciones de reacción, y, por tanto implícitamente en los intermediarios de reacción, es necesario establecer claramente la composición de las soluciones precursoras.

Después de años de esfuerzos, se ha desarrollado con éxito una metodología universal para la síntesis nano-clusters $Au_n(SR)_m$, en un sistema de dos fases con control atómico del tamaño.^{65,66} En este método, se obtiene una adecuada distribución de NPs Au dentro del rango de 1 a 4 nm. Se realiza primero mediante control cinético de la reducción de precursor de oro (típicamente sal) con $NaBH_4$; a continuación, los nanoclusters de diferentes tamaños se someten en condiciones apropiadas⁶⁷ (por ejemplo, a 80 °C y en presencia de un exceso de tiol), en virtud de los cuales los nanoclusters, no tan estables, se descomponen o se convierten en el tamaño estable. Eventualmente sólo los más estables o resistentes de la distribución quedan luego del proceso de “homogenizado” del tamaño. En definitiva, la supervivencia de los más resistentes.⁶⁸ Mediante el ajuste de la gama de tamaño inicial a través del control cinético como primer paso, con posterioridad a la orientación del tamaño más estable, aparecen una serie de productos de tamaño discreto⁶⁸, los nanoclusters $Au_n(SR)_m$.

Por otra parte, actualmente se ha avanzado en nuevos métodos sintéticos simples para la obtención de nanoclusters de Au fluorescentes, solubles en agua con diferentes ligandos y longitudes de onda de emisión que se establecen como una nueva clase de fluoróforos biocompatibles ultra-pequeños, para aplicaciones tanto biológicas como optoelectrónicas.⁶⁹ En general, la reducción de los iones metálicos en solución acuosa genera NPs grandes en lugar de pequeñas nanoestructuras debido a la tendencia de los nanoclusters a agregarse. Además, la naturaleza de los ligandos utilizados para bloquear la superficie de la partícula puede afectar notablemente sus propiedades de emisión.⁷⁰ Por lo tanto, la elección de agentes adecuados capaces de estabilizar la agregación de las NPs metálicas (“clústers”) y mejorar sus propiedades es fundamental en los métodos sintéticos aquí descritos.

II.1.2 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsiones

Otra aproximación diferente a la síntesis de nanopartículas es la denominada “Método de Reacción en Microemulsión” (MRM).⁷¹ Este método consiste en la promoción de reacciones de formación de especies en micelas de tamaño nanométrico, cada una de las cuales podría ser considerado como un nano-reactor individual⁷².

Las microemulsiones son “nano-dispersiones” coloidales de agua en aceite (o aceite en agua) estabilizadas por una interfase de agente tensioactivo o surfactante.⁷³ Estas dispersiones termodinámicamente estables pueden considerarse como verdaderamente nano-reactores que pueden ser utilizados para llevar a cabo reacciones químicas y, en particular, para sintetizar los nano-materiales. La idea principal detrás de esta técnica es que mediante el control adecuado de los parámetros de síntesis, se puede utilizar estos nano-reactores para producir distintos materiales a un nivel de nanoescala con propiedades nuevas y especiales. Las mezclas de agua y aceite son naturalmente inestables, pero se pueden estabilizar por la adición de surfactantes. Estas moléculas contienen un grupo polar (soluble en agua) y uno alifático (soluble en aceite). Ellos optimizan sus interacciones al estar en la interfase agua-aceite y logran reducir drásticamente la energía interfacial.⁷⁴

Las microemulsiones son sistemas dinámicos. Debido al movimiento browniano continuo, las colisiones entre las micelas son frecuentes.⁷⁵ Cuando estas colisiones son suficientemente fuertes, la capa de surfactante se rompe, lo que lleva a la formación de especies transitorias y se puede producir el intercambio micelar del interior de las mismas. Este dinamismo facilita su uso como medio de reacción confinado. Se ha demostrado que el intercambio del contenido en el interior micelar puede ocurrir en la escala de tiempo del orden de milisegundos a microsegundos.⁷⁵

Para realizar la síntesis de NPs metálicas mediante esta técnica, se añaden pequeñas cantidades de agua a una solución de surfactante/aceite: la mezcla resultante se conoce como una microemulsión de agua-fase orgánica. Si un precursor metálico está contenido

dentro del interior acuoso de las micelas⁷⁶, la adición de un agente reductor puede resultar en la formación de partículas de metal en el interior acuoso de estos nanoreactores. Por lo tanto, las reacciones químicas realizadas en dichas micelas pueden producir nanopartículas monodispersas. El tamaño de las micelas en una microemulsión agua-en-aceite se puede variar mediante la elección de la relación de agua a surfactante (W), y así afectar el tamaño de las NPs obtenidas.

Si se escogen surfactantes especiales, o si se agrega al surfactante un “co-surfactante” (usualmente un alcohol con cadena de entre 4 y 6 carbonos), se obtiene, un líquido transparente no viscoso llamado microemulsión. Las NPs metálicas obtenidas dentro del entorno micelar tienen un tamaño pequeño (~ 10 nm).

La síntesis se logra a través de mezclar volúmenes iguales de dos microemulsiones que tienen una misma relación molar ($W_0 = 3,8$), Figura 5. La cantidad de surfactante representa 16,54% del volumen de la microemulsión⁷⁷. Una microemulsión contiene la solución acuosa del precursor metálico (Pd o Pt), y la otra una solución acuosa del reductor. Se deja reaccionar por una determinada cantidad de tiempo y se logra de esta manera obtener nanopartículas del metal precursor⁷⁸.

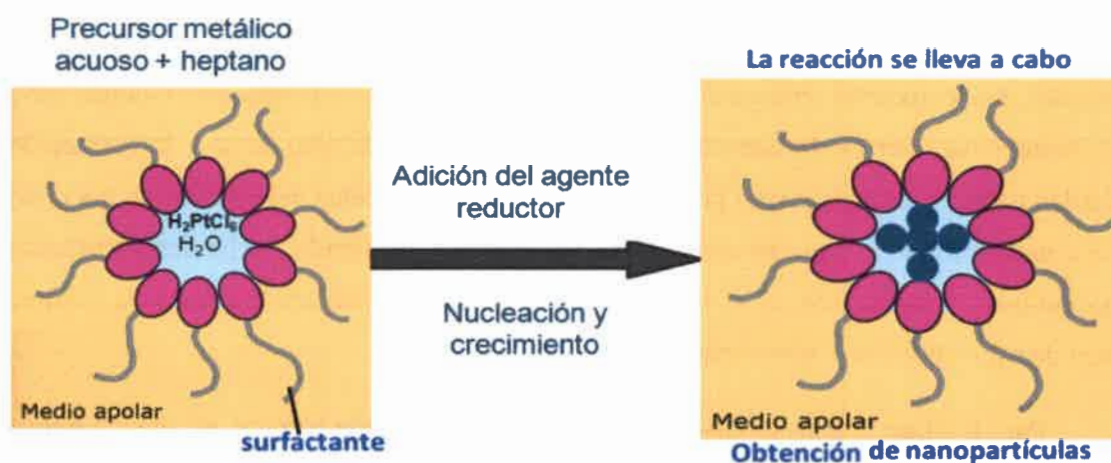


Figura 5. Método de reacción en microemulsiones O/W para la síntesis de nanopartículas metálicas.

II.2 Propiedades de las Nanopartículas Metálicas

II.2.1 Resonancia de Plasmón Superficial para Partículas Esféricas Pequeñas.

Cuando una pequeña NP metálica esférica es irradiada por la luz, el campo eléctrico externo hace que los electrones de conducción oscilen coherentemente. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 6. Cuando los electrones se desplazan con relación a los núcleos, una fuerza de restauración surge de la atracción coulombica entre los electrones y los núcleos que se traduce en la oscilación del conjunto de electrones en relación con el entorno nuclear. En las NPs metálicas, las oscilaciones colectivas de electrones, son conocidas como plasmón superficial (PS), y puede ser excitado por la luz. Estas excitaciones electrónicas elementales han sido objeto de una extensa investigación, tanto fundamental como aplicada. En partículas compuestas por metales alcalinos, nobles, y otros metales, los plasmones se manifiestan como resonancias ópticas pronunciadas, en las regiones visible o ultravioleta del espectro.

La frecuencia de oscilación está determinada por cuatro factores: la densidad de electrones, la masa eficaz del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga.^{10,79} A veces se denota “dipolo de resonancia de plasmón” para poder distinguirlo de la excitación de plasmones que ocurre en la superficie del metal “bulk”. Pueden ocurrir modos más altos de excitación de plasmones, tales como el modo de cuadrupolo donde, la mitad de los electrones se mueven de forma paralela al campo aplicado y la otra mitad se mueve en dirección antiparalela al campo aplicado⁷⁹.

Para un metal, la frecuencia de plasmón también está influenciada por otros electrones tales como aquellos en los orbitales d, y esto impide que la frecuencia de plasmón pueda ser determinada fácilmente mediante cálculos de estructura electrónica⁷⁹. Sin embargo, no es difícil de relacionar la frecuencia de plasmón a la constante dieléctrica del metal, que es una propiedad que se puede medir como una función de longitud de onda para el metal.

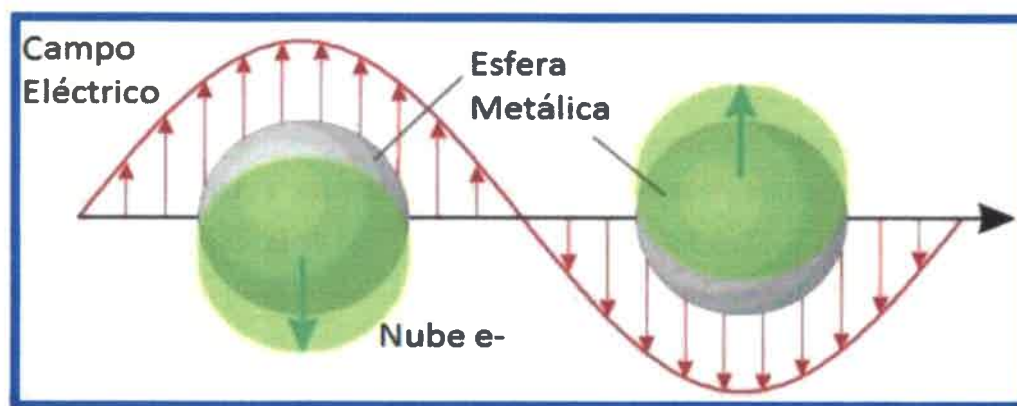


Figura 6. Esquema de oscilación de plasmón para una esfera, que muestra el desplazamiento de los electrones de conducción de carga relativa a los núcleos.

La Resonancia de Plasmón Superficial (RPS) se describe cuantitativamente mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell para partículas esféricas con las condiciones de contorno adecuadas⁵². Diversos artículos y reportes correlacionan el comportamiento espectroscópico de NPs Au con la teoría de Mie.^{52,80-82} Las principales características de la banda espectral del PS de NPs Au son (i) su posición en torno a 520 nm; (ii) su fuerte depreciación con la disminución de tamaño con diámetros de 1,4 a 3,2 nm debido a la aparición de efectos cuánticos de tamaño que son significativos para partículas con tamaños medios de < 3 nm de diámetro y que también causan un ligero cambio hacia el azul (la de amortiguación de la RPS sigue una dependencia $1/r$ debido esencialmente a la dispersión de los electrones superficiales de conducción; esta disminución de la intensidad de la banda del SP con el decrecimiento del tamaño de partícula está acompañada por la ampliación del ancho de la RPS); y (iii) estructuras espectrales escalonadas que indican las transiciones discretas a los niveles no ocupados de la banda de conducción de NPs Au monodispersas con diámetros entre 1,1 y 1,9 nm.

II.2.2 Fluorescencia de NPs Au

Se han llevado a cabo estudios de fluorescencia de NPs Au bajo diversas condiciones, incluyendo la emisión de femto-segundo y la investigación de estado estacionario de la interacción entre ligandos tiolato y el núcleo de Au.^{83,84} De hecho se observó, en NPs Au fluorescentes cubiertas por ligandos, transferencia de energía de resonancia, este fenómeno es de gran interés en biofotónica y ciencia de los materiales.^{85,86} Las velocidades tanto para procesos radiativos, como no radiativos dependen críticamente del tamaño y la forma de las NPs Au, la distancia entre el núcleo metálico y los ligandos, la orientación del dipolo con respecto al eje nanopartícula-ligando, y la superposición de la emisión de la molécula del ligando con el espectro de absorción de la nanopartícula⁸⁷. Eficiencias de fluorescencia de órdenes de magnitud muy altas se obtuvieron con NPs de Au de aproximadamente 1 nm de diámetro⁸⁸. El aumento observado en el rendimiento de fluorescencia refleja la supresión del decaimiento no radiativo de la unión de NPs Au. Se ha reportado luminiscencia visible para NPs Au solubles en agua, para lo cual se ha sugerido⁵² un mecanismo hipotético que implica transición interbanda $5d^{10} \rightarrow 6(sp)^1$.

II.3 Procesos y Reacciones Fundamentales en Electrocatálisis

II.3.1 Estructura Superficial de materiales basados en Pt

Es necesario establecer la composición y forma estructural de los materiales basados en Pt, ya que es el principal componente en los electrocatalizadores discutidos a lo largo de todo el trabajo de tesis. Las estructuras cristalinas metálicas más comunes son: cubica centrada en el cuerpo (bcc), cúbica centrada en la cara (fcc) y empaquetado hexagonal compacto (hcp), la estructura que predomina para materiales basados en Pt es la fcc. Una superficie fcc está representado por tres caras cristalinas principales: (100), (110) y (111), también conocidas como los planos de bajo índice de Miller.^{89,90} Por lo tanto, si el cristal se

corta a lo largo de la normal de estos tres vectores, los cristales individuales que se pueden obtener con un alto grado de simetría corresponden lo exhibido en la Figura 7.

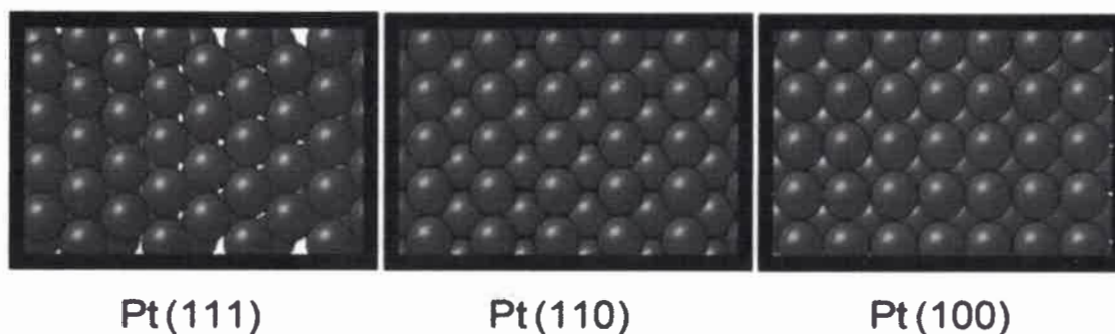


Figura 7. Planos de bajo índice de Miller para un cristal fcc. Imagen adaptada de referencia 84.

Consecuentemente, si el cristal se corta a lo largo de un ángulo diferente en alguna de las superficies de bajo índice, se obtendrán los planos de alto índice. Estas superficies consisten en terrazas, que tienen una disposición atómica idéntica con la superficie de bajo índice correspondiente, separadas por escalones monoatómicos y/o bordes. Estos escalones monoatómicos tienen una geometría local similar a las superficies (111) o (100). La Figura 8 muestra los diferentes sitios geométricos en una superficie monocristalina escalonada.

Las superficies escalonadas o defectuosas no sólo son diferentes con respecto a los planos de bajo índice a través de la geometría o el orden de la superficie atómica, sino también, y tal vez no menos importante, por la energía superficial. La presencia de defectos en la superficie altera la unión local y, como consecuencia la reactividad se vuelve diferente a los sitios terraza. Para un átomo en un sitio escalón, la banda local d se hace más estrecha y su nivel energético cambia ascendentemente, más cerca del nivel de Fermi.¹⁶

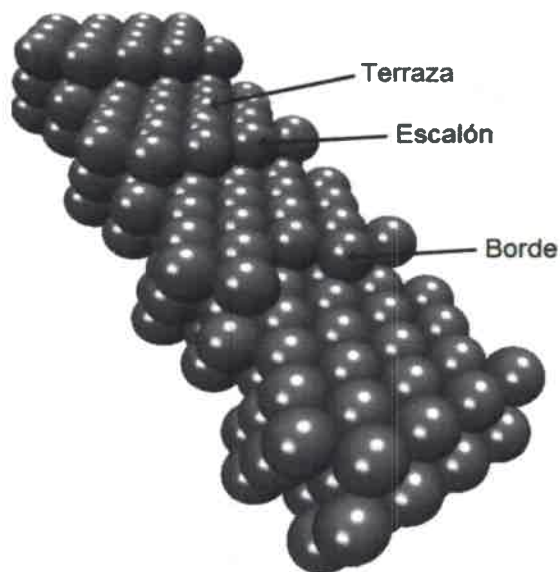


Figura 8. Diferentes sitios catalíticos presentes en una superficie monocristalina escalonada. Adaptado de la referencia 84.

En consecuencia, es razonable pensar que la reactividad y la difusión de las especies adsorbidas están influenciadas por este fenómeno electrónico superficial. Además, dado que las superficies atómicas con coordinación inferior (es decir, superficies escalonadas y abiertas) tienen una energía superficial más alta, existe una tendencia fuerte a reconstruirse, y es probable que esto afecte también a la reactividad catalítica.

Por lo tanto, con el fin de estudiar y esclarecer el papel de la estructura de la superficie (es decir, el sitio catalítico) en la catálisis heterogénea, es común el uso de superficies monocristalinas escalonadas. En el campo de la electroquímica, para producir electrodos monocristalinos con diversas cantidades de escalones, bordes y terrazas planas, la técnica más comúnmente empleada es el método Clavilier.⁹¹

II.3.2 Electrooxidación de Metanol y Ácido Fórmico en electrodos basados en Pt

Desde hace unos años se han llevado a cabo una gran cantidad de estudios sobre electro-oxidación de metanol y de ácido fórmico, ya que se presentan como los combustibles más promisorios para ser utilizados en celdas de combustible de baja temperatura.^{11,92-94}

Las electrooxidaciones, tanto de metanol como de ácido fórmico, se conocen por ser procesos sensibles a la estructura de las superficies de platino y han sido objeto de investigación exhaustiva a lo largo de las tres últimas décadas. Recientemente se ha profundizado el análisis sobre los diferentes pasos o vías involucrados en estas reacciones electro-catalíticas.^{95,96,97}

II.3.2.1 Electrooxidación de Metanol en electrodos basados en Pt

Pt es el mejor catalizador para la Reacción de Oxidación Metanol (ROM) y ha sido el electrocatalizador modelo más frecuentemente utilizado para los estudios sobre el mecanismo y cinética en la ROM^{98,99}. En el electrodo de Pt, el metanol puede ser completamente oxidado a CO₂ o bien incompletamente a productos secundarios tales como HCHO y HCOOH. Esto se puede ver esquemáticamente en un diagrama simplificado en la Figura 9. Para la oxidación completa de metanol a CO₂, se ha propuesto un mecanismo dual con dos vías ampliamente aceptadas^{100,101}, la vía directa que va a través de adsorbatos distintos a CO_{ad}, mientras que la indirecta ocurre a través de la formación de CO y su posterior oxidación. Mediante el seguimiento de la señal de masa correspondiente a CO₂ y formiato de metilo (usando espectrometría de masas diferencial DEMS) pueden ser evaluadas las tasas de producción de CO₂ y HCOOH. sin embargo, no hay información cuantitativa sobre la contribución de la vía directa e indirecta hasta el momento.¹⁰²

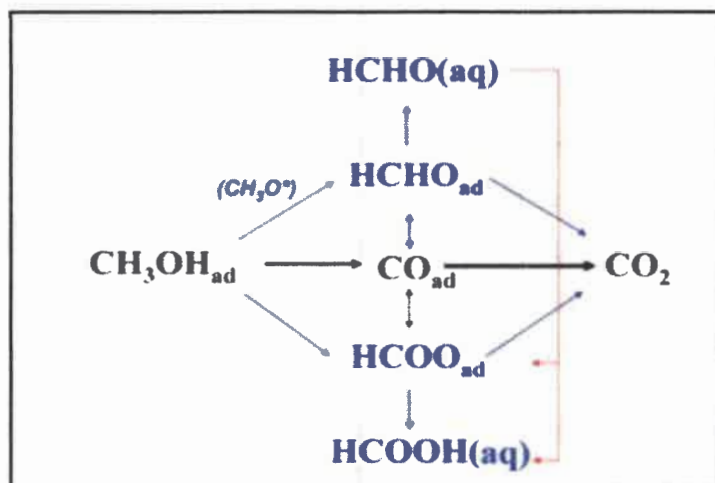


Figura 9. Los pasos iniciales en el mecanismo de doble vía para la oxidación electrocatalítica de metanol sobre Pt a CO₂. La ruta indirecta que procede a través de la formación de CO se muestra en el centro (en negro). Las vías directas que conducen a la formación de formaldehído y ácido fórmico se muestran en la parte superior e inferior, respectivamente (en azul). El formaldehído que se forma también puede reaccionar en solución para formar ácido fórmico o formiato adsorbido. La interconversión de estos pasos se esboza en rojo.

La investigación de la naturaleza de metanol adsorbido en Pt policristalino¹⁰³ fue el principal tema en uno de los primeros artículos publicados utilizando espectroscopia IR de reflexión externa (EMIRS). La adsorción de metanol es una reacción sensible a la superficie según los voltamperogramas cíclicos que muestran reactividades muy diferentes de los tres planos basales de Pt.^{104,105} La sensibilidad de la superficie también se demostró por estudios de FTIR de metanol adsorbido en pequeñas partículas de Pt depositado sobre grafito.¹⁰⁴

La reacción directa a través de monóxido de carbono adsorbido, CO_{ad}, implica varios pasos de deshidrogenación, que pueden ocurrir a través de especies adsorbidas a la superficie mediante la unión -C, según lo sugerido por Bagotski et al.¹⁰⁶



Esta secuencia de pasos muestra que son necesarios varios sitios de Pt vecinos (x) para la oxidación a través de CO_{ad} . Se comprobó, por técnicas espectroscópicas, la presencia de CO_{ad} y de las especies hidrogenadas, en este tipo de reacción.^{98,107} Estas especies están fuertemente unidas a la superficie. Así mismo los intermediarios solubles de las vías indirectas, formaldehído y ácido fórmico, o bien pueden someterse a una oxidación adicional para formar CO_2 o difundir lejos del electrodo.

La adición de un segundo o tercer elemento, M, a Pt puede mejorar la reacción de electro-oxidación de metanol. El rendimiento superior para este tipo de electro-catalizador binario o ternario en la reacción de oxidación de metanol (ROM) con respecto a Pt solo se atribuyó al efecto bi-funcional (mecanismo promovido) y/o a la interacción electrónica entre Pt y metales ligados (mecanismo intrínseco). Según este mecanismo, la oxidación de las especies que contienen oxígeno fuertemente adsorbido se facilita en presencia de óxidos de M mediante el suministro de átomos de oxígeno en un sitio adyacente a un potencial menor que el respectivo de Pt puro.

El mecanismo intrínseco postula que la presencia de M modifica la estructura electrónica de Pt, y, como consecuencia, la adsorción de las especies que contienen oxígeno o incluso para la adsorción disociativa de metanol¹⁰⁸. Por ejemplo, la adsorción de CO sobre Pt se estabiliza por dos efectos simultáneos: transferencia de electrones (donación) de los orbitales moleculares 5σ llenos a la banda $d\sigma$ vacía de Pt; la retro-donación de electrones desde el orbital $d\pi$ del metal hacia los orbitales anti-enlazantes $2\pi^*$ de CO. En las aleaciones tipo Pt-M se produce una modificación de la densidad de estados electrónicos vacíos en Pt, con un cambio de la relación de los niveles de energía de Fermi con respecto a la energía del orbital molecular de CO. En tal situación, el mecanismo sinérgico de interacción en la unión Pt-CO pierde su efecto estabilizador.¹⁰⁸

La ROM depende fundamentalmente del tamaño de la superficie de Pt. Esto se atribuyó a una combinación¹⁰¹ de aumento de la fuerza de adsorción de ambos CO_{ads} y OH_{ads} sobre partículas de Pt inferiores a 5 nm, o a un “efecto de ensamble”, donde la

deshidrogenación fue impedida por la disponibilidad marcadamente decreciente de sitios de Pt terrazas contiguos para partículas de Pt inferiores a 4 nm.

Además, Feliu et al^{95,109} establecieron la conexión entre la comprensión fundamental de las superficies monocristalinas y los comportamientos electro-catalíticos en nanopartículas de Pt poliorientadas, preferencialmente con orientaciones de las caras cristalinas (100), (111) y la combinación de ambas (100)-(111).¹¹⁰ La ROM en planos basales de Pt manifestó un aumento de la actividad máxima en el siguiente orden Pt (111) < Pt (110) < Pt (100).

De acuerdo con estudios fundamentales sobre electrodos monocristalinos, las nanopartículas de Pt con orientación preferencial (111) demostraron ser más activas hacia MOR en el rango de bajos potenciales debido a su baja tasa de envenenamiento. Además, se indicó que el rendimiento de catalizadores basados en Pt podría mejorarse de manera efectiva mediante el control de la forma de las nanopartículas.

II.3.2.2 Electrooxidación de Ácido Fórmico en electrodos basados en Pt

Como combustible líquido, el ácido fórmico ha sido propicio debido a su alto potencial termodinámico de celda y a la alta fuerza electromotriz calculada a partir de la energía libre de Gibbs. La oxidación de ácido fórmico en Pt se considera una reacción modelo en electrocatálisis.^{111,112} Esto se debe a que la oxidación de ácido fórmico es un proceso sencillo, sensible a la estructura superficial involucra sólo dos electrones. La oxidación de ácido fórmico se especula que es significativamente más fácil que el metanol, ya que, por ejemplo, en la oxidación de metanol se produce ácido fórmico como intermediario activo. Este hecho es consistente con que el ácido fórmico se oxida a potenciales significativamente menores. Se han sugerido en la literatura¹¹³ tres caminos diferentes para la oxidación de ácido fórmico a CO₂. Chen et al¹¹⁴ realizaron una extensa investigación de la oxidación electroquímica de ácido fórmico sobre electrocatalizadores de

Pt en medio ácido, mediante técnicas FTIR in situ, donde se reveló una vía llamada “ruta de oxidación directa”, a través de la conversión directa de HCOOH_{ad} a CO_2 , mientras que la “vía de formiato” ocurre a través de la formación de HCOO_{ad} y posterior oxidación a CO_2 , y por último la “vía indirecta” (a través de la formación de CO_{ad}) resulta ser inhibitoria, Figura 10. La comprensión completa de este mecanismo se podría transferir a los casos más complicados de importancia tecnológica, tales como la oxidación de metanol.

Sin embargo, como se ha demostrado recientemente por Osawa et al¹¹⁵ el mecanismo de camino triple propuesto por Chen et al¹¹⁴ probablemente es cuestionable y formiato adsorbido debe ser el único intermedio activo. De la misma manera, Cuesta et al¹¹⁶ han revelado que dicha especie puede llegar a ser el principal intermediario en la deshidratación de ácido fórmico.

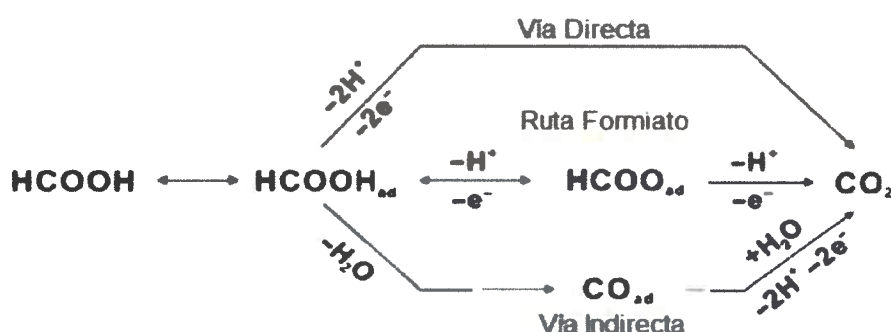


Figura 10. El esquema de reacción para la oxidación del ácido fórmico en Pt puro muestra tres rutas de reacción diferentes: la vía "indirecta", la "vía formiato" y la vía "directa".

El CO fue identificado como el intermediario venenoso por espectroscopia infrarroja.¹¹⁷ El intermediario activo propuesto con mayor reconocimiento ha sido formiato, aunque este tema sigue siendo objeto de debate. En el estudio realizado por Chen et al¹¹⁴ utilizando la espectroscopia electroquímica infrarroja in situ bajo configuración de la reflexión total atenuada (CE-ATR-FTIRS) junto con una celda de flujo de capa fina, se pudo determinar la velocidad de formación CO_{ad} bajo condiciones donde la tasa de oxidación CO_{ad} es insignificamente pequeña (es decir $\theta_{\text{CO}} \sim 0$).^{114,118} El acoplamiento de

los CE-ATR-FTIRS con la celda de flujo elimina en gran medida la influencia del transporte de masa, como comúnmente se encuentra en celdas estacionarias, y de la re-adsorción y la reacción subsiguiente de los productos secundarios (tales como HCHO y HCOOH en ROM), y esto permite el análisis de la cinética de las reacciones complejas tales como ROM.¹¹⁶

Los resultados demostraron¹¹⁹ que la vía indirecta representa una vía minoritaria a potenciales menores que 0,75 V (vs ERH), lo que contribuye en menos de 0,1 % de la corriente farádica total de (i_{tot}) a temperatura ambiente. Se llegó a la conclusión de que CO actúa principalmente como una especie que envenena, bloqueando la vía directa para la oxidación de ácido fórmico en el electrodo de Pt, y aún así la mayoría de la corriente para la oxidación de ácido fórmico procede de la vía directa. Esta aseveración también está bien sustentada por estudios en electrodos de Pt monocristalino mediante técnicas electroquímicas convencionales.¹¹⁷

En la vía directa, el ácido fórmico se oxida a través de algunos productos intermediarios de reacción débilmente adsorbidos. El mecanismo exacto de la vía directa y la naturaleza de los productos intermediarios de reacción débilmente adsorbidos son actualmente objeto de debate¹²⁰. Se ha sugerido que especies tales como CHO, COOH y HCOO podrían establecerse como los productos intermedios para esta vía de reacción directa.¹²¹

La adición a Pt de elementos oxógenos, tales como rutenio (Ru), molibdeno (Mo), osmio (Os), y estaño (Sn), a Pt puede mejorar la tolerancia al envenenamiento.¹²² Estos aditivos típicamente forman óxidos superficiales más fácilmente que Pt y, por lo tanto, oxidan CO desde la superficie del catalizador a potenciales menores para liberar sitios catalíticamente activos.¹²²

La técnica espectroscópica SEIRA resuelta en el tiempo demostró que se puede lograr una mayor actividad catalítica mediante el cambio de las vías de reacción empleando clústeres de Au sobre superficies de Pt, que también contribuyen a la estabilización del catalizador¹²³. Estudios con electrodos monocristalinos demuestran

que la superficie de Pt (111) presenta densidades de corriente más altas que las superficies de Pt (110) y (100) hacia la oxidación de ácido fórmico debido a su menor preferencia para la formación de productos intermedios de reacción fuertemente adsorbidos.¹²⁴ La introducción de escalones monoatómicos disminuye la actividad catalítica de la superficie de Pt (111) debido al aumento resultante en la velocidad de formación de los intermedios fuertemente unidos en los sitios escalón, mientras que para las superficies de Pt (110) y (100), los sitios de escalón aumentan su actividad catalítica para la electrooxidación ácido fórmico. Se sabe que la cinética de oxidación de ácido fórmico está dominada fuertemente por la formación de veneno, CO, que a su vez depende de la estructura de la superficie. De esta manera, la reactividad casi insignificante del electrodo de Pt (100) en el barrido de sentido positivo es una consecuencia de su rápido envenenamiento.¹²⁵

La deshidratación de ácido fórmico causa el envenenamiento de la superficie con CO adsorbido. El orden decreciente para el envenenamiento de la superficie es de Pt (110) > Pt (100) > Pt (111).¹²⁶

II.3.3 Oxidación de CO en superficies de Pt

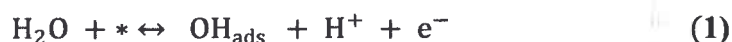
La adsorción y oxidación de CO en las superficies de Pt en soluciones acuosas de electrolitos se ha estudiado ampliamente¹²⁷⁻¹²⁹, sobre todo debido a la importancia de CO como veneno para el catalizador y también como un producto intermedio de reacción para los catalizadores basados en Pt en celdas de combustible de baja temperatura. Se ha demostrado que electrolitos alcalinos poseen algunas ventajas para la oxidación de CO en catalizadores de Pt, como el inicio de la oxidación de CO sobre Pt que se produce a potenciales relativos menores en medios alcalinos que en medios ácidos.¹³⁰

La oxidación de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) en las superficies metálicas de Pt es a menudo vista como una reacción ideal para las investigaciones fundamentales de la catálisis

heterogénea.¹³¹ Esta reacción dispone de muchos de los pasos elementales implicados en un sistema catalítico heterogéneo típico: adsorción /desorción molecular de los reactivos ($\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_{\text{ads}}$), la adsorción disociativa de un reactivo ($\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{ads}}$), reacción en la superficie ($\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2$), y la reacción de inhibición/envenenamiento superficial (formación de óxido). Como resultado, los investigadores han encontrado que esta reacción aparentemente “simple” puede llegar a ser bastante compleja. Por lo tanto, a pesar de que han transcurrido casi 100 años desde las investigaciones clásicas de oxidación de CO sobre Pt por Langmuir, la reacción de oxidación de CO sigue siendo una de las reacciones más investigadas en catálisis heterogénea: estudios recientes plantean nuevos interrogantes acerca de este prototipo de sistema ampliamente estudiado.¹³²⁻¹³⁵

El mecanismo fundamental que se produce durante la reacción catalítica, está fuertemente vinculado a la estructura de Pt, siendo difícil de revelar y hay un fuerte debate sobre la influencia de la distribución de la superficie en la cinética de oxidación de CO. El conocimiento de la movilidad de los adsorbatos en reacciones catalizadas por superficies es de importancia fundamental en la comprensión de la reactividad global del catalizador.

Esta reacción es generalmente aceptada ser de tipo Langmuir- Hinshelwood¹³⁵, y se presume que el mecanismo general es representado por los siguientes pasos



Donde “*” denota un sitio activo superficial libre.

En una reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood la reactividad global se determina en gran medida por la velocidad de difusión de los reactivos en la superficie. Una tasa de difusión baja de los reactivos puede dar lugar a una actividad catalítica baja.

Uno de los métodos más eficaces para la obtención de conocimiento a nivel molecular sobre el mecanismo de reacción, y también del que mayor cantidad de

información se dispone en bibliografía, es utilizar superficies atómicamente bien definidas, es decir monocristales.

En los estudios realizados por García et al^{136,137}, en los cuales se emplearon electrodos de Pt escalonados en medios alcalinos, se observaron cuatro sitios de oxidación activos diferentes en la superficie durante voltamperometría de stripping de CO, es decir, sitios con orientación (111), (110), y (100), así como los sitios pliegues, evidenciando una baja movilidad de CO en las terrazas (111). Se supone que el CO adsorbido a un lado del sitio escalón es muy reactivo, mientras que el CO situado en el otro lado (presumiblemente adsorbido en la parte superior del escalón) es menos activo y reacciona con OH desde sitios terraza.¹²⁴

En los sitios escalones y los sitios bordes, los átomos tienen un número de coordinación más bajo y por lo tanto son, en general, más reactivos que los átomos en una superficie plana.⁸⁹ Una forma alternativa de razonar la mejora de la actividad en los defectos superficiales es a través de la estructura electrónica alterada en tales sitios, ya que la banda d local se hace más estrecha y se desplaza ascendentemente más cerca del nivel de Fermi. Esto se traduce en una energía de adsorción más alta para muchos adsorbatos moleculares y atómicos en los sitios escalones y bordes.⁸⁹ Como consecuencia, se observan a menudo, energías de activación más bajas para reacciones de disociación molecular en los sitios escalones y sitios bordes, y se encontró que estas vías de reacción dominan totalmente la reactividad en algunos casos.

II.4 Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química, existente en el combustible y el comburente, directamente en energía eléctrica con una alta eficiencia y baja emisión de contaminantes. Las celdas de combustible atraen cada vez más atención y especialmente en las últimas décadas debido a las altas demandas de energía, a

las señales del agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación del medio ambiente en todo el mundo. El gas H_2 , fue el principal y primer elemento utilizado como combustible en las celdas de combustible (Fuel Cell, FC). En la actualidad los principales retos en la investigación,^{138,139} de este tipo de sistemas se centran en la producción, el almacenamiento y el transporte de H_2 , y además las celdas de combustible tienen problemas de fiabilidad y durabilidad. Las celdas de combustible de metanol directo DMFC, utilizando como combustible metanol líquido a temperatura ambiente, se han considerado como una opción favorable en términos de consumo de combustible y las estrategias de alimentación. Una diferencia fundamental con las baterías es que en estas últimas se regeneran al menos uno de los reactivos (ej. combustible). Sin embargo, las celdas reversibles de hidrógeno representarían un sistema que sería una celda de combustible y batería.

Los componentes principales de una celda de combustible son un electrolito de conducción de iones, un cátodo, y un ánodo, como se muestra esquemáticamente en la Figura 11. A estos tres elementos juntos se los denomina, a menudo, como el conjunto de membrana-electrodo (MEA), o celda de combustible simple. En el ejemplo más simple, un combustible, tal como H_2 , se pone en el compartimiento del ánodo y un oxidante, típicamente oxígeno, en el compartimiento de cátodo, Figura 11.

En el proceso global de una celda de combustible el oxígeno y el hidrógeno generados reaccionan para producir agua. La combustión química directa está impedida por el electrolito que separa el combustible (H_2) desde el oxidante (O_2). El electrolito sirve como barrera a la difusión de gas, pero permitirá que los iones migren a través de ella. Por consiguiente, las reacciones de hemi-celda que se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo que producen iones los cuales pueden atravesar el electrolito y de esta manera poder circular.

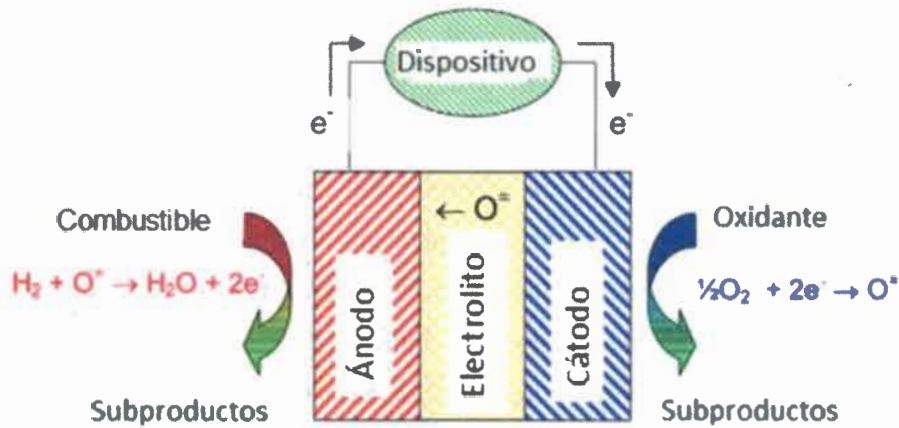


Figura 11. Esquema de una celda de combustible, compuesta de un electrolito, un ánodo y un cátodo. La reacción química global es $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$. Las reacciones se pueden modificar para electrolitos con diferentes iones móviles, pero el principio general se mantiene sin cambios.

Las celdas de combustible pueden ser diseñadas de varias formas -de cámara simple, cámara doble, etc.- incluyendo varias formas geométricas, plana, tubular, radial, etc., y pueden utilizarse diversos combustibles y electrolitos transportadores de iones.

II.4.1 Tipos de Celdas de Combustible

Diferentes condiciones pueden ser utilizadas para diferenciar las celdas de combustible:

1. *pH de trabajo:* en principio las celdas de combustible pueden tener electrolito ácido, alcalino o neutro. La formación de iones durante las reacciones hacen difícil mantener la neutralidad del medio aunque se han propuesto celdas de combustible cercanas a la neutralidad. Específicamente las bioceldas de combustible que usan organismos biológicos (o sus partes) operan cerca de la neutralidad debido

a la inestabilidad de los sistemas biológicos a pH extremos. Sin embargo la mayoría de las celdas son ácidas o alcalinas. El pH de trabajo afecta fuertemente los parámetros de la celda y la compatibilidad con el combustible y/o con impurezas en el combustible o comburente.

2. *Tipo de electrolitos.* Aparte de los electrolitos líquidos comunes (es decir, soluciones acuosas, de ácidos, álcalis y sales; sales fundidas), las celdas de combustible a menudo utilizan electrolitos sólidos (es decir, polímeros orgánicos conductores iónicos, compuestos de óxido inorgánico). Los electrolitos sólidos reducen el peligro de fugas de líquidos de la celda (que puede conducir a interacciones corrosivas con los materiales que constituyen de la celda y también puede ocasionar cortocircuitos, debido al contacto entre el electrolito con las diferentes partes de celda). Los electrolitos sólidos también sirven como separadores, previniendo que los reactivos lleguen a lugares incorrectos de la celda.

3. *Temperatura de trabajo.* Se distinguen celdas de combustible de baja temperatura, las que tienen una temperatura de trabajo de no más de 120 a 150 °C; celdas de combustible temperatura intermedia, 150 a 250 °C; y celdas de combustible de alta temperatura, más de 650 °C. Las celdas de combustible de baja temperatura incluyen celdas de combustible de tipo membrana, así como la mayoría de celdas de combustible alcalinas. Celdas de combustible de temperatura intermedia son aquellas con electrolito de ácido fosfórico, así como celdas alcalinas del tipo Bacon.¹⁴⁰ Las celdas de combustible de alta temperatura incluyen celdas de combustible con carbonato fundido (temperaturas de 600 a 700 °C) y celdas de combustible de óxido sólido (temperatura de trabajo por encima de 900 °C). En los últimos años, se han introducido las celdas de combustible de temperatura transitoria, con una temperatura de trabajo en el rango de 200 a 650 °C. Estas incluyen ciertas variedades de celdas de combustible de óxido sólido desarrollados más recientemente.

4. *Tipo de combustible y comburente.* Como combustible (un agente reductor), las celdas de combustible pueden usar hidrógeno, metanol, metano, monóxido de

carbono (CO), y otras sustancias orgánicas, así como algunos agentes reductores inorgánicos [por ejemplo, sulfuro de hidrógeno (H_2S), hidracina (N_2H_4)]. Como comburente, las celdas de combustible pueden utilizar oxígeno puro, el oxígeno del aire, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y cloro. También se han propuesto versiones con otros reactivos menos comunes (Ej. Al). Aunque existen incompatibilidades entre ciertos combustibles/comburentes y algunos electrolitos, el desarrollo tecnológico tiende a generar nuevas alternativas en las cuales estas incompatibilidades son minimizadas o eliminadas.

5. *La elección del electrolito* determina el rango de temperatura de operación de la celda. La temperatura de operación de la celda y las propiedades fisicoquímicas y termo-mecánicas de los materiales usados en los componentes de la misma (electrodos, electrolito, interconectores, colectores de corriente, etc.) establecen o condicionan la vida útil de la misma. Los electrolitos acuosos están limitados por la temperatura de operación la cual es inferior a $100\text{ }^{\circ}C$ debido a su presión de vapor y rápida degradación a temperaturas mayores. La temperatura de operación juega un papel determinante en el grado de procesamiento del combustible.

En la tabla 1 se puede observar un resumen de las características principales de las celdas de combustible más comunes:

Tabla 1. Resumen de las diferentes celdas de combustible

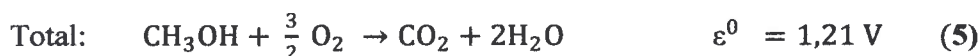
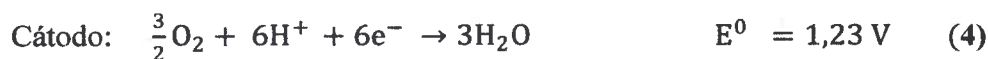
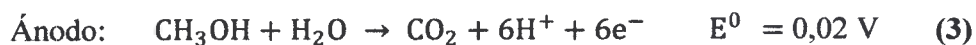
	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de intercambio iónico	Hidróxido de potasio móvil o inmovilizado en matriz de asbesto	Ácido fosfórico líquido inmovilizado en SiC	Carbonato fundido inmovilizado en LiAlO ₂	Óxido sólido (cerámica), ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃
Electrodos	Carbón	Metales de transición	Carbón	Níquel y óxido de Níquel	Materiales cerámicos-metálicos
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Material de Electrodo	El material del Electrodo
Interconector	Carbón o metal	Metal	Grafito	Acero inoxidable o Níquel	Níquel, cerámica, o acero
Temperatura de operación	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Carga transportada por la membrana	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁼
Componentes principales de la celda	Basados en Carbon	Basados en Carbon	Basados en grafito	Basados en acero inoxidable	Cerámica
Manejo del calor como producto	Procesado del Gas + enfriamiento del medio líquido	Procesado del Gas + Circulación del electrolito	Procesado del Gas + enfriamiento del medio líquido o Generación de vapor	Reformación interna + Procesado del Gas	Reformación interna + Procesado del Gas

II.4.2 Celdas de Combustible de Metanol Directo

El metanol es un tipo de combustible prometedor para celdas de combustible. Su estado líquido a temperatura ambiente lo hace fácil de almacenar y menos peligroso que H_2 gaseoso. Estas ventajas de metanol son particularmente importante para las aplicaciones en dispositivos móviles, y más particularmente, las pequeñas celdas de combustible de baja potencia destinada a alimentar dispositivos portátiles electrónicos (por ejemplo, ordenadores personales, teléfonos móviles, y similares).¹⁴¹ En contraste con los hidrocarburos y otros tipos combustibles orgánicos, el metanol tiene una actividad electroquímica bastante alta. Su contenido de energía específica de aproximadamente 6 kWh/kg, aunque menor que la de la gasolina (alrededor de 10 kWh/kg), sigue siendo bastante satisfactoria. Por esta razón, incluso su uso en celdas de combustible para plantas de energía más grandes o en vehículos eléctricos, es ampliamente discutido en la actualidad.¹⁴²

Existe un consenso sobre el hecho de que el éxito de la tecnología de celdas de combustible depende en gran medida de dos materiales fundamentales: la membrana y el electro-catalizador.¹⁴³ Estos dos materiales también están directamente vinculados a los principales desafíos que se enfrentan en DMFC (celdas de combustible de metanol directo), incluyendo (1) la transferencia metanol del ánodo al cátodo (“crossover”), que sólo puede ser superado por el desarrollo de nuevas membranas; (2) la cinética lenta del ánodo puede ser mejorada mediante el desarrollo de nuevos catalizadores anódicos. Con respecto a los nuevos catalizadores anódicos DMFC, hay dos retos principales, a saber, el rendimiento, incluyendo la actividad, la fiabilidad y la durabilidad, y la reducción de costos.

Las reacciones generales que ocurren en el cátodo y en el ánodo de una celda de combustible de metanol directo son las siguientes:



CO₂ generado puede ser un problema a la hora de optimizar el funcionamiento de una celda. Los protones generados en el ánodo pasan a través de la membrana hacia el cátodo, donde se combina con los electrones y el oxígeno reduciéndose este último a agua.

II.4.3 Celdas de combustible ácido fórmico directo (DFAFC)

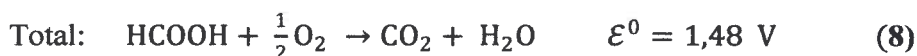
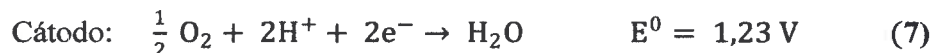
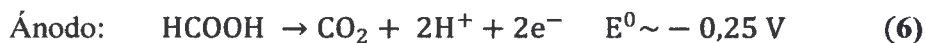
El ácido fórmico es un líquido a temperatura ambiente y las soluciones diluidas de ácido fórmico se encuentran en la lista de aditivos de Alimentos y Medicamentos Estadounidenses que son generalmente reconocidos como seguros.¹⁴⁴ Estudios extensos se han reportado en la electrooxidación de ácido fórmico usando catalizadores basados en platino, y en comparación con otros combustibles (por ejemplo, metanol) es considerado generalmente como seguro para manejar, fácil transportar y almacenar.

El ácido fórmico exhibe un crossover más pequeño a través de Nafion® que el de metanol,¹⁴⁵ lo que permite el uso de soluciones de combustible altamente concentradas y membranas más delgadas en DFAFCs. También poseen una fuerza electromotriz superior (FEM), calculada a partir de la energía libre de Gibbs, con respecto a celdas de combustible de metanol directo o de H₂. En sólo unos pocos años de investigación, la tecnología DFAFC ha mostrado una actividad de oxidación electrocatalítica muy superior a DMFC y en algunos casos las actividades se aproximan a las de las celdas de combustible PEM-H₂. La mayor desventaja de ácido fórmico como combustible es que su densidad de energía volumétrica es considerablemente más baja que la de metanol puro.¹⁴⁴ Sin embargo, esta

desventaja se puede compensar mediante el uso de una alta concentración de ácido fórmico. Es de destacar que el funcionamiento de la celda de combustible con ácido fórmico altamente concentrado puede deteriorar los componentes del conjunto de MEA, en particular la membrana polimérica usada como electrolito. Sin embargo no se ha estimado la estabilidad a largo plazo, mientras que el rendimiento de energía se ha evaluado, solamente, con respecto al catalizador y su desactivación debido al envenenamiento. Aunque el uso de ácido fórmico altamente concentrado puede ser eficaz en la integración del sistema, no sólo puede reducir la eficiencia del combustible debido al aumento de crossover del combustible, sino también inducir la deshidratación de la membrana debido a la propiedad higroscópica de ácido fórmico y hacer que las propiedades de la membrana de electrolito de polímero cambien, lo que afectaría las propiedades de la membrana, resultando eventualmente en la reducción de la capacidad de intercambio de iones de membrana de polímero, así como la cantidad de iones en la capa de catalizador.¹⁴⁶ Obviamente estos problemas pueden solucionarse con el uso de otros materiales de membrana.

Por lo tanto, para muchos sistemas, especialmente en los sistemas de energía pequeños, las ventajas de DFAFC pueden pesar más que las propiedades de las celdas que utilizan metanol como combustible primario DMFC.

Al igual que con todas las celdas de combustible basadas en membrana polimérica de electrolitos, la celda de combustible de ácido fórmico directo, DFAFC, también utiliza un cátodo de aire. La reducción del oxígeno, a través de una reacción de cuatro electrones en el cátodo, es por lo general facilitada por un catalizador a base de platino. En el ánodo, la oxidación directa de ácido fórmico libera dos electrones por molécula. Las reacciones generales que ocurren en el cátodo y en el ánodo de una celda de combustible de ácido fórmico directa se describen como:



La celda de combustible de ácido fórmico directa tiene una fuerza electromotriz (FEM) $\sim 1,48 \text{ V}$; potencial de circuito abierto (OCV). Estos valores varían ligeramente dependiendo de la fuente. La densidad de energía teórica de ácido fórmico se determina como: $2F \times \text{OCV} \times (\text{MW})^{-1}$. A partir del peso molecular MW (kg mol^{-1}), el potencial (V) de circuito abierto OCV y la constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C}^{-1} \text{ mol}$), el ácido fórmico tiene la densidad de energía intrínseca de 1725 Wh kg^{-1} . Teniendo en cuenta que la densidad de este líquido ($1,22 \text{ kg L}^{-1}$), la densidad de energía teórica de ácido fórmico también se puede expresar como 2104 WhL^{-1} .

La demanda de fuentes de energía con un rendimiento superior se ha incrementado como resultado del rápido crecimiento del mercado de la electrónica portátil. En él hay potenciales aplicaciones en las microceldas de combustible para proporcionar más energía por volumen y por peso que las baterías convencionales. Las DFAFCs parecen ser candidatos atractivos para la creciente demanda en la densidad de potencia. Con las ventajas de la alta fuerza electromotriz, crossover de combustible limitado, y densidades de potencia prácticos altos a baja temperatura, las DFAFC son una fuente de energía muy prometedora para el futuro próximo.¹⁴⁴

Capítulo III: Técnicas y Desarrollo Experimental

CAPÍTULO III TÉCNICAS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Técnicas e Instrumental

III.1.1 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM, de sus siglas en inglés: *Transmission Electron Microscopy*), se utiliza para revelar la estructura sub-microscópica fina interna en los sólidos. La cantidad y la magnitud de la información,¹⁴⁷ que se puede extraer por TEM depende fundamentalmente de cuatro parámetros; el poder de resolución del microscopio (por lo general mejor que 0,3 nm); la propagación de la energía del haz de electrones (a menudo varios eV); el espesor de la muestra (casi siempre significativamente menor que 1 micra), y; la composición y la estabilidad de la muestra. El primero y el segundo de ellos dependen en gran medida del valor económico del equipo. El tercero se determina generalmente por habilidad experimental, mientras que, el último depende de la suerte o de la elección del sistema experimental.¹⁴⁸

Los electrones, en la TEM, se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos mediante un potencial eléctrico (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de aceleración de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0,037 Å (0,01 Å para 1 MV).

La interacción entre los electrones y la materia es tan intensa que no se cumple la teoría cinemática (fenómenos de difracción múltiples) y por tanto interpretar las intensidades de la difracción de electrones es muy complicado.¹⁴⁹ En la Figura 12 se resumen los fenómenos que ocurren durante la interacción de los electrones con la materia.

Una parte de los electrones son dispersados o absorbidos por la muestra y otros la atraviesan. Cualquier variación en la naturaleza del sistema en estudio causará que una fracción diferente de la intensidad del haz incidente sea difractada hacia fuera, provocando una variación en la luminosidad de la imagen observada.¹⁵⁰



Figura 12. Esquema general del efecto del haz de electrones sobre una muestra que dan lugar a los tipos de microscopía electrónica más importantes.

Los electrones no dispersados son los que se transmiten sin interactuar con la muestra. La transmisión de electrones no dispersados es inversamente proporcional al espesor del espécimen. Así la transmisión de dichos electrones a través de áreas más gruesas será menor y aparecerán como áreas oscuras en la imagen. Lo opuesto es válido para áreas finas.¹⁴⁹

III.1.2 Espectroscopia de Difracción de electrones (EDS)

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador Espectrométrico de Dispersión de Energía (EDS) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e

imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material.

En el caso del EDS, la energía de los electrones incidentes causa eyección de electrones de los niveles electrónicos internos en los átomos de la muestra. El hueco es llenado por electrones de niveles superiores con emisión de fotones de alta energía (rayos X) cuya energía corresponde a la diferencia de niveles electrónicos. Estos fotones son integrados por un amplificador de señales con salida de pulsos, estos pulsos de salida son medidos y contados por un analizador multicanal.

Este tipo análisis de elementos se puede clasificar, a grandes rasgos, dentro de la categoría de análisis cualitativo, por el cual se estudian los elementos que están contenidos, y también puede ser utilizado con carácter cuantitativo, para determinar la proporción de cada elemento presente. El análisis cualitativo se puede efectuar con relativa facilidad, porque los elementos solamente se identifican sobre la base de la posición de los picos en un espectro. En el caso de elementos de número atómico alto, esta identificación se complica por la cercanía, en energía, de picos característicos de diferentes elementos (ej. Pt y Au). Por otra parte, los picos corresponden a transiciones electrónicas entre las capas internas de los átomos, pudiendo presentar múltiples transiciones para un mismo elemento. Por el contrario, el análisis cuantitativo no logra efectuarse tan fácilmente, porque la cantidad de los mismos se calcula mediante la sustitución de parámetros en fórmulas complicadas incluyendo diversos factores, entre ellos valores experimentales obtenidos en diferentes condiciones.¹⁵¹ Por el contrario, se puede cuantificar usando materiales estándar puros (ej. Cu) en las mismas condiciones de trabajo.

En el analizador EDS de rayos X se realizan diversos análisis representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. La formación de un espectro EDS de Rayos x se obtiene mediante un software que recoge durante un determinado tiempo (minutos) los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el

eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectronvoltios) y el eje de las Y el Número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de estos en un cm^2 .

Dado que la penetración de electrones de alta energía es relativamente grande (hasta algunas micras) y los rayos X emitidos son poco atenuados por la muestra, la técnica permite medir las propiedades de toda o de capas profundas de la muestra, siendo menos sensible a la contaminación que otras técnicas como el XPS. Por contrapartida, en el estudio de nanomateriales se debe tener en cuenta las propiedades del sustrato, ya que se observaran señales debidas a este.

III.1.3 Espectroscopia de Fluorescencia

La luminiscencia es la emisión de luz producida por una sustancia, y se origina a partir de estados electrónicos excitados. La luminiscencia está formalmente dividida en dos categorías -fluorescencia y fosforescencia- dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En los estados excitados singlete, el electrón en el orbital excitado se asocia (por espín opuesto) con el segundo electrón en el orbital del estado fundamental. Por lo tanto, se trata de una transición permitida y se produce con rapidez. Los tiempos de vida promedio de emisión de fluorescencia son típicamente 10^{-8} s, por lo que el tiempo de vida medio es de cerca de 10 ns (10×10^{-9} s).

La fosforescencia es la emisión de la luz de los estados excitados tripletes, en el que el electrón en el orbital excitado tiene la misma orientación de espín del electrón en estado fundamental. Las transiciones al estado fundamental están prohibidas y las velocidades de

emisión son lentas (10^3 a 100 s^{-1}), por lo que los tiempos de vidas para los procesos de fosforescencia son típicamente milisegundos a segundos¹⁵².

Cabe señalar que la distinción entre la fluorescencia y fosforescencia no siempre está clara. La transición en complejos metal-ligando (CLM), que contienen un metal y uno o más ligandos orgánicos, muestran estados singlete-triplete mixtos. Estos CLM poseen tiempo vidas intermedios de cientos de nanosegundos a varios microsegundos.

III.1.4 Técnicas de Rayos X: SAXS, XANES y EXAFS

Todos los átomos en un objeto, independientemente de su distribución, siempre se dispersan en fase a lo largo de la dirección de un haz de rayos X incidente. El reconocimiento de este fenómeno formó la base de la técnica de dispersión de bajo ángulo, cuyo objetivo es obtener información estructural sobre los sistemas deficientemente ordenados.¹⁵³ Ya que la intensidad dispersada es baja, se requiere una fuente de alta intensidad. Un sincrotrón es un acelerador de partículas en el cual parte de la energía de la partículas se emite como radiación en todo el espectro electromagnético. De esta manera el sincrotrón produce un haz de luz, de pequeño tamaño y de gran energía (ej. 1,37 GeV), que puede ser empleado, por diferentes técnicas de análisis, para estudiar la estructura de la materia. La luz generada, posee una longitud de onda que va desde el infrarrojo a los rayos X. Actualmente es la fuente de rayos X de mayor intensidad, aunque se espera que sea superada por los laser de electrones libres.

Por otra parte, el desarrollo tecnológico de detectores de mayor sensibilidad y estabilidad ha permitido realizar dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) con el continuo de emisión de fuentes convencionales de rayos X (“bremsstrahlung”) permitiendo operar equipos SAXS de costos 100.000 veces inferiores a una luz sincrotrón. Aunque las medidas requieren largos tiempos de integración, son aceptables para sistemas estables.

La SAXS permite, por ejemplo, el estudio de las características estructurales de sistemas coloidales. La técnica se basa en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero. Al igual que otras técnicas de dispersión de luz, este procedimiento se fundamenta en la relación recíproca que existe entre el tamaño de una partícula y el ángulo de dispersión¹⁵⁴.

Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, la radiación electromagnética interactúa con los electrones de los átomos. Se producen entonces diversos procesos como dispersión o absorción¹⁵⁵. Para el caso de rayos X duros, con energías del orden de decenas de KeV, dominan los efectos fotoeléctricos, en los cuales se emite un fotoelectrón al continuo desde un nivel atómico interno, excitado por la radiación absorbida incidente, Figura 13.

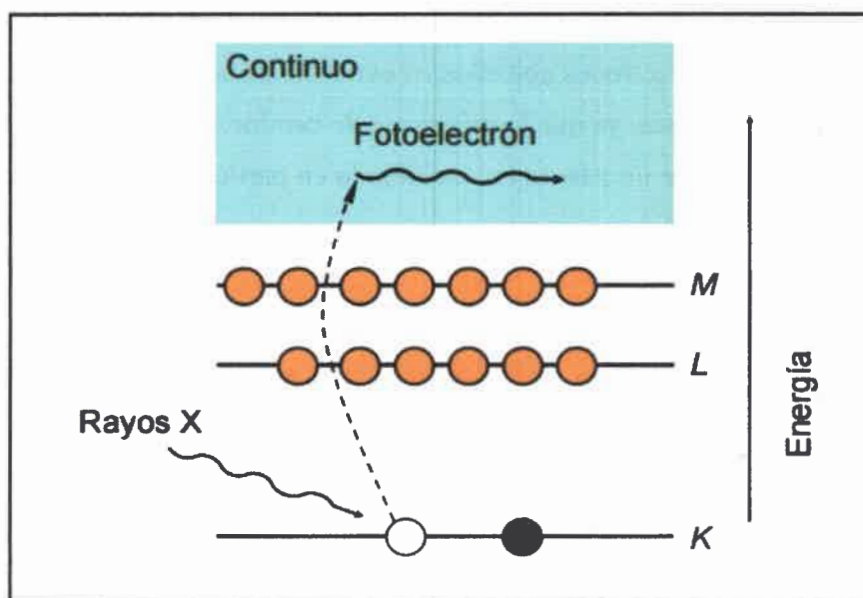


Figura 13. Efecto fotoeléctrico, en el que se absorben rayos X y un electrón de un nivel profundo se emite fuera del átomo.

Si incide un haz paralelo de rayos X monocromático de intensidad I_0 sobre una muestra de espesor t , la intensidad transmitida I se reduce de acuerdo a la ley de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (9)$$

Donde μ es el coeficiente de absorción, que depende de la energía del haz de rayos X y del material (a través de su número atómico Z , número másico A y de su densidad).

Una parte de los electrones que interactúan con la radiación de los rayos X emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente existirá un máximo, que es la intensidad de luz detectada. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia). Si se considera un objeto de longitud del orden del ángstrom, la interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda λ . Para un objeto de mayor tamaño la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo 2θ menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor. En la Figura 14 se muestra la representación de un haz de luz incidiendo en partículas de diferentes tamaños y el ángulo de luz dispersada.¹⁵⁶

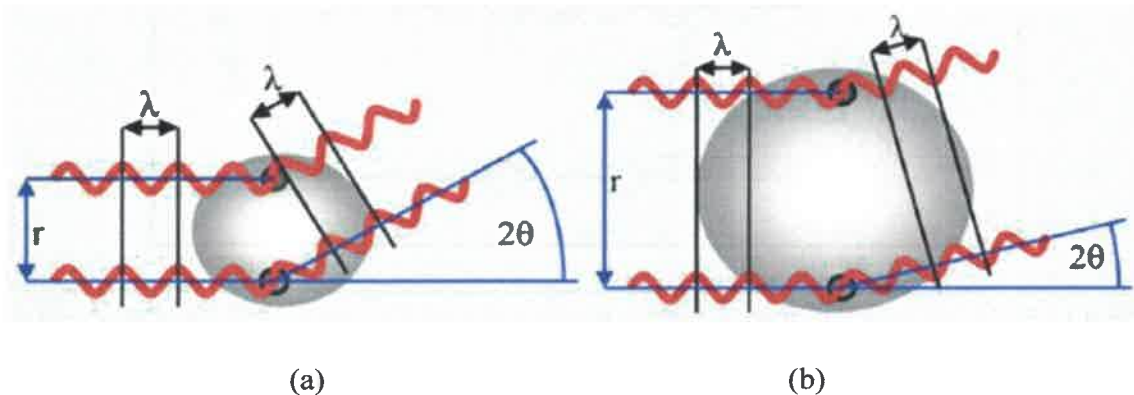


Figura 14. Representación de un haz de luz incidiendo en partículas de diferentes tamaños. Adaptado de la referencia 152.

La intensidad de la luz emitida se calcula en base a la ecuación 12:

$$I(k) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(r) \sin kr}{kr} dr \quad (10)$$

En donde k está definida por la ecuación 13:

$$k = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (11)$$

Para partículas pequeñas se considera que tienen densidad electrónica uniforme. Cuando se trata con materiales reales se debe considerar que el ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no habría dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste”¹⁵⁷.

En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. No es ese el caso donde los sistemas son heterogéneos, más densos. El problema del SAXS es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Se debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.¹⁵⁸

A ciertas energías, debido al carácter discreto de los niveles electrónicos, la absorción se incrementa drásticamente y da lugar a los bordes de absorción. Estos bordes ocurren cuando la energía de los fotones incidentes, E , es suficiente como para causar la excitación del átomo absorbente hasta el continuo, produciendo un fotoelectrón.¹⁵⁵ En este proceso, el nivel interno, E_0 , se destruye y se crea un fotoelectrón que viaja como una onda cuya longitud de onda es proporcional a $(E-E_0)^{-1/2}$, Figura 15.

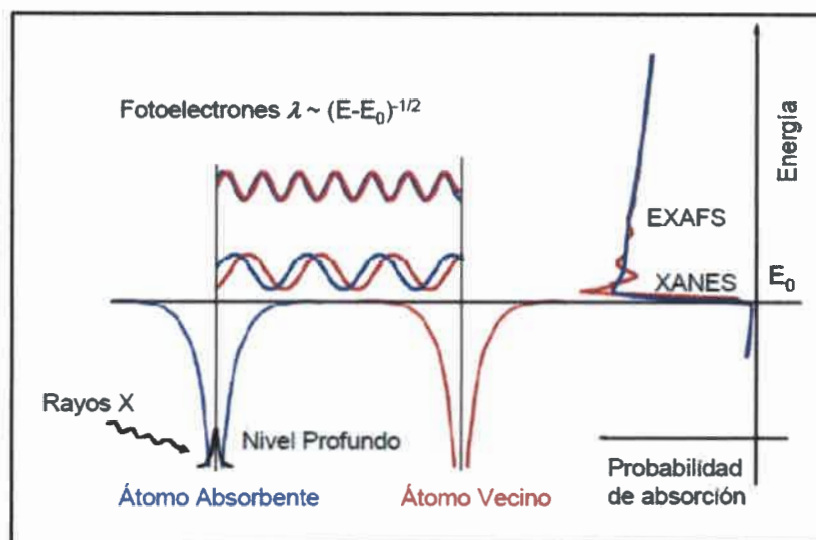


Figura 15. Esquema del proceso de absorción de rayos X. Cuando la energía del haz incidente de rayos X (E) es similar a la del nivel energético (E_0), la absorción tiene aumento brusco. Adaptado de referencia 154.

El espectro de absorción de rayos X se divide principalmente en dos zonas, señalizadas en la Figura 15:

- La zona llamada Estructura Cerca del Borde de Absorción de rayos X (XANES), del inglés *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*. En la región XANES, cercana al borde de absorción, las transiciones ocurren desde niveles atómicos profundos a niveles del continuo. Debido a la alta probabilidad de esta transición, se produce un enorme aumento en la probabilidad de absorción, Figura 15. Este régimen es muy sensible al estado de oxidación, a la coordinación química del átomo absorbente y ofrecen información sobre la estructura electrónica del átomo.

- La zona llamada de “Absorción de Estructura Fina de rayos X Extendida”, (EXAFS, *Extended X-Ray Absorption Near Fine Estructure Spectroscopy*). Es la parte oscilatoria del espectro a energías mayores que la del borde de absorción, producida por la dispersión de los fotoelectrones con los átomos vecinos. El fotoelectrón dispersado puede

volver hacia el átomo absorbente, modulando la amplitud de la longitud de onda del fotoelectrón. Se producen también ondas retrodispersadas que dan lugar a fenómenos de interferencia. Todo esto causa una modulación del coeficiente de absorción, $\mu(E)$, Figura 15. La información obtenida en esta zona del espectro es utilizada para determinar distancias interatómicas, número de coordinación o identificar vecinos del átomo absorbente.

III.1.5 Auto-ensamblado capa por capa

Este proceso se fundamenta en el hecho de que muchas moléculas y macromoléculas orgánicas poseen la capacidad de "auto-organización" o "auto-ensamblado".¹⁵⁹ Mediante estas propiedades las moléculas de manera espontánea, se organizan sin necesidad de una operación individual sobre ellas.

Utilizando la técnica de auto-ensamblado es posible obtener, sobre la superficie de un material determinado, estructuras organizadas de manera espontánea. Normalmente el auto-ensamblado da lugar a monocapas moleculares, y de ahí que se conozcan con el nombre de SAMs (de sus siglas en inglés, "self assembled monolayers"). La organización de unidades moleculares dentro de una estructura ordenada es generada por medio de interacciones no covalentes, en forma espontánea y reversible. El autoensamblado de multicapas es una manera simple de crear nanoestructuras con capas funcionales ordenadas en el espacio. La formación de multicapas autoensambladas electrostáticamente fue propuesta por Decher en 1991. Las técnicas de ensamblado capa-por-capa de polielectrolitos pueden usarse para crear nanoestructuras de polímeros y otros materiales.¹⁶⁰

El principio de fabricación de estas estructuras es la adsorción de polielectrolitos de carga opuesta, por inmersión de una superficie cargada en soluciones de distintos polielectrolitos. Estos se adsorben de forma secuencial, como se observa en la Figura 16, dependiendo de su carga, formando estructuras repetitivas.

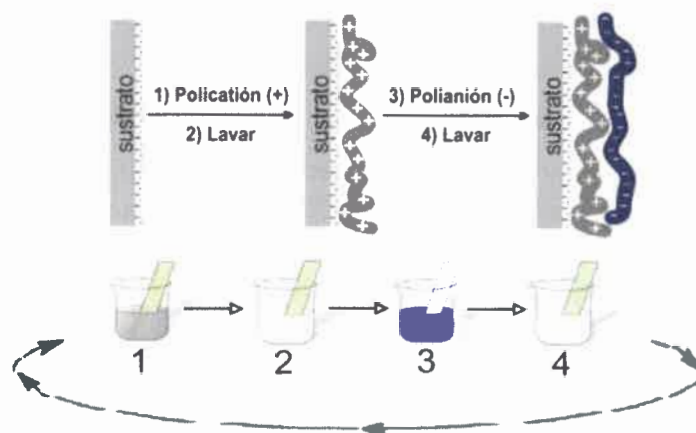


Figura 16. Auto-ensamblado capa-por-capa de polielectrolitos.

La estabilidad de las capas auto-ensambladas no sólo se debe a las interacciones electrostáticas, sino que también depende de otras contribuciones, como la que aporta entropía. Al auto-ensamblar moléculas relativamente grandes, como polielectrolitos, el cambio entrópico que sufre el sistema desde su estado inicial (polielectrolitos en la solución) hasta su estado final (polielectrolitos adsorbidos sobre el sustrato) es un proceso reversible. Si bien las cadenas de polielectrolito se ordenan sobre un sustrato (proceso entrópico irreversible), se produce un aumento de la entropía total debido a la expulsión de contraiones y moléculas de solvatación que interactúan con el polielectrolito, debido a la nueva interacción sustrato-polielectrolito o polielectrolito-polielectrolito.

III.1.6 Técnicas electroquímicas

Los estudios experimentales en electroquímica permiten determinar: las propiedades masivas (“bulk”) de distintos materiales, de electrolitos (conductividad, etc.); potenciales de electrodos en equilibrio y no equilibrio; la estructura, propiedades, y la condición de las interfaces entre diferentes fases (electrolitos y conductores electrónicos, otros electrolitos, o

aisladores); y la naturaleza, la cinética, y el mecanismo de las reacciones electroquímicas.¹⁶¹

Las técnicas electroquímicas, así como las *no electroquímicas* se utilizan en el estudio de estas características particulares. Las técnicas electroquímicas son comúnmente utilizadas, también, en el análisis químico, en la determinación de las propiedades de varias sustancias y para otros fines. Las técnicas *no electroquímicas* incluyen métodos químicos (la determinación de la identidad y la cantidad de productos de reacción), radiosonda, ópticos, espectrales, y muchos otros métodos físicos. A veces, estos procesos se combinan con métodos electroquímicos: por ejemplo, en el estudio de las propiedades ópticas de la superficie de un electrodo, mientras este es polarizado¹⁶¹.

El uso de técnicas electroquímicas fue imprescindible para el desarrollo de todo el trabajo de tesis. Se utilizaron principalmente las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, y sus fundamentos se describen brevemente en las próximas secciones.

III.1.6.1 Voltamperometría cíclica

La Voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas para adquirir información cualitativa de las reacciones electroquímicas. La Voltamperometría cíclica nos da información acerca de la termodinámica de un proceso redox, sobre la cinética de las reacciones de transferencia electrónica heterogénea, y sobre reacciones químicas acopladas o procesos de adsorción. La Voltamperometría¹⁶² cíclica nos da una idea de la localización de los potenciales redox de las especies electro-activas, y una evaluación del efecto del medio sobre un proceso redox determinado¹⁶².

La técnica consiste en barrer linealmente el potencial aplicado a un electrodo de trabajo (Figura 17). Dependiendo de la información que se requiera se pueden realizar ciclos simples o múltiples. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la

corriente que resulta del potencial aplicado. Una voltamperometría cíclica es un gráfico de la corriente vs el potencial. Un voltamperograma cíclico es una función dependiente del tiempo y de un gran número de parámetros físicos y químicos.

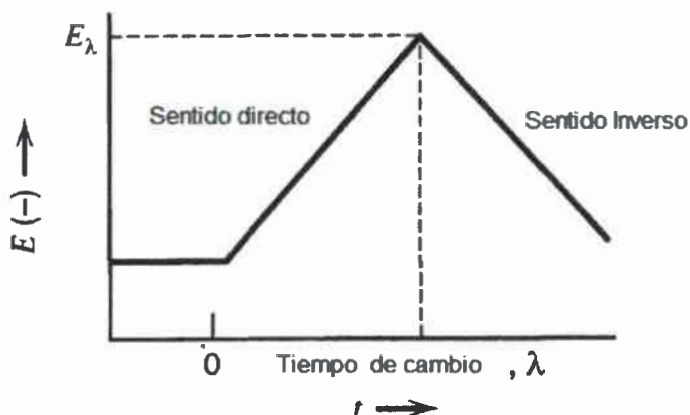


Figura 17. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de Voltamperometría cíclica.

En la Figura 18 se puede observar la respuesta de una cupla redox reversible durante un ciclo de potencial.

Asumiendo que solo la especie oxidada O está presente inicialmente, se inicia el barrido empezando por un valor donde no ocurre la reducción.¹⁶² A medida que el potencial aplicado aumenta, pasando por el valor característico de E° para el proceso redox $O \rightarrow R$, la corriente catódica comienza a crecer, alcanzando un máximo (i de pico) cuando $E = (E \text{ de pico})$. Cuando la dirección del barrido se invierte, las moléculas¹⁶³ R son reoxidadas hasta O. E° es el potencial del sistema en condiciones estándar.

A medida que el potencial aplicado aumenta, pasando por el valor característico de E° para el proceso redox $O \rightarrow R$, la corriente catódica comienza a crecer, alcanzando un máximo (i de pico) cuando $E = (E \text{ de pico})$. Cuando la dirección del barrido se invierte, las moléculas¹⁶³ R son reoxidadas hasta O. E° es el potencial del sistema en condiciones estándar.

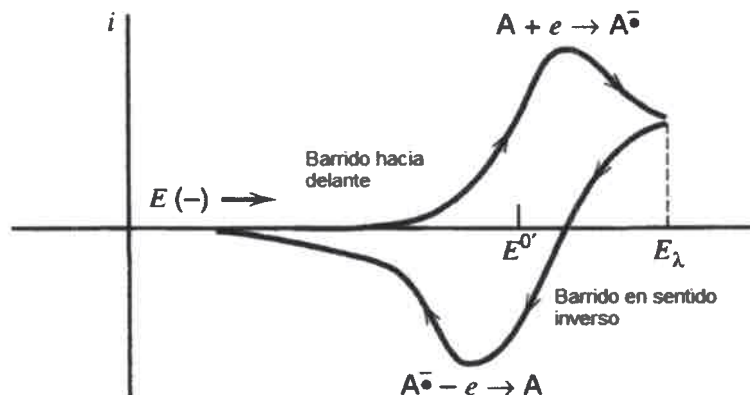


Figura 18. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversibles $O + ne^- \leftrightarrow R$.

III.1.6.1.1 Sistemas reversibles

En un proceso reversible, (intercambio de electrones rápido), la corriente de pico para un sistema simple a 25 °C está dada por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (12)$$

Donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (en cm^2), C es la concentración (en mol cm^{-3}), D es el coeficiente de difusión (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), y v es la velocidad de barrido (en Vs^{-1}). La corriente es directamente proporcional a la concentración y aumenta con el cuadrado de la velocidad de barrido. La relación de $i_{p,r} / i_{p,f}$ es uno para una reacción reversible. Las corrientes de pico se miden por extrapolación de la línea de base de la corriente. La posición de los picos en la abscisa (E_p) está relacionada con el potencial formal del proceso redox E^0 .

III.1.6.1.2 Reacciones irreversibles

En un proceso irreversible (intercambio de electrones lento), los picos individuales se reducen en tamaño y amplitud. Los sistemas totalmente irreversibles se caracterizan por un cambio en el potencial de pico con la velocidad:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{K}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (13)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones involucrados en el paso de transferencia de carga. E_p ocurre a potenciales mayores que E° , con un sobrepotencial relacionado con k (constante de velocidad de transferencia de carga heterogénea) y α .

La corriente de pico está dada por:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (14)$$

La i_p es directamente proporcional con la concentración¹⁶³. A partir de esta ecuación se pueden determinar parámetros electroquímicos de interés, tales como α , n_a , o D .

III.1.6.2 Cronoamperometría

La perturbación aplicada en este método consiste en pulsos o escaleras de potencial, donde se estudian cambios de corrientes en función del tiempo. La relación matemática i - t puede ser deducida tomando en cuenta la segunda ley de Fick y ciertas condiciones de contorno. Dicha relación es conocida como la ecuación de Cottrel, a partir de la cual se puede fácilmente apreciar que existe una relación lineal entre i y $t^{1/2}$. Así mismo, aplicando esta ecuación se pueden determinar ciertos parámetros de interés en sistemas simples: área

de electrodo de trabajo, coeficiente de difusión de la especie electroactiva y el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

Ecuación de Cottrel:

$$i_d = \frac{nFA D^{1/2} C_0^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (15)$$

En resumen¹⁶², la exactitud de los valores empleados en la ecuación de Cottrel y por ende de su aplicabilidad depende principalmente de tres factores: i) la difusión debe ser el único mecanismo de transporte de masa, por esta razón la celda debe estar termostalizada y la solución en estudio debe contener un exceso de electrolito soporte ii) el potencial del electrodo debe ser llevado desde un valor donde la corriente sea igual a cero hasta otro donde la reacción electródica sea controlada por difusión y iii) el tiempo de duración del pulso debe seleccionarse de manera tal que no haya interferencia con la carga de la doble capa o la convección natural ($1\text{ms} < t < 10\text{ s}$).¹⁶²

III.1.7 Técnica UPD para la obtención de Pt con monocapas atómicas

Una gran variedad de pares metálicos han sido investigados por métodos electroquímicos a fin de obtener información sobre la formación de monocapas a subpotenciales. El recubrimiento de la monocapa se define desde el punto de vista electroquímico, como la cantidad de superficie electrodepositada del metal M sobre el sustrato M' por unidad de área superficial antes del desarrollo de una segunda capa.¹⁶⁴

La formación de sub-monocapas y monocapas en dos dimensiones, recubriendo la superficie por la adsorción de átomos de metales pesados, nobles y metales de transición a potenciales más positivos que el correspondiente potencial de Nernst¹⁶⁵ es un método para modificar la superficie del electrodo proporcionando una mayor actividad electrocatalítica. A este fenómeno se refiere la frase “deposición a subpotencial” UPD.

La deposición de un metal con precisión atómica sobre un sustrato metálico es de gran importancia y también un reto técnico en la ciencia de superficies y catálisis heterogénea. Se espera que estos sistemas bimetálicos exhiban propiedades físico-químicas muy diferentes de sus contrapartes compuestas solamente con un tipo de metal. La deposición electroquímica tradicional de un metal sobre un sustrato dará lugar a la formación de una nueva fase sólida, que generalmente tiene lugar en los potenciales termodinámicamente reversibles o potenciales más negativos. Sin embargo, a veces la adsorción electroquímica de un metal (M, tales como Cu) en otro metal (N, tal como Au) sustrato, puede ocurrir en una región de menor potencial respecto al potencial reversible para la deposición del mismo metal. Esto es debido a que la interacción entre M y N es más fuerte que la de M-M. Este fenómeno inusual se llama deposición a sub-potencial (UPD) se basa en el hecho que la interacción entre los átomos adsorbidos (ej. Cu) y el metal sustrato (ej. Pt) es mayor que entre átomos del mismo metal (ej. Cu). Bajo estas condiciones, los átomos de M se pueden depositar sobre el sustrato N en forma de una monocapa o sub monocapa, pero a estos potenciales el metal (ej. Cu) no se deposita sobre capas del mismo metal por lo cual el proceso se auto regula.¹⁶⁶ El proceso de UPD es muy importante desde el punto de vista electroquímico, y tomando ventaja de la UPD, es posible de construir una monocapa de átomos de metal sobre una superficie metálica exterior con gran facilidad. Por ejemplo, Adzic,¹⁶⁷ y Weaver,¹⁶⁸ fueron de los primeros en demostrar que la UPD metálica podría ser utilizada como un medio in situ, en las reacciones redox de sustitución para depositar metales preciosos como Pt y Pd sobre las superficies de los electrodos (sustrato) con precisión atómica¹⁶⁴. Considerando que la UPD de Cu puede ocurrir tanto en superficies de Au y de Pt, se ha propuesto que empleado una combinación de UPD y RRR (reacción de reemplazo redox)¹⁶⁴ se pueden preparar películas ultrafinas de Pt con espesor bien controlado. Se ha demostrado que con la utilización de las mencionadas técnicas se pueden generar agrupamientos atómicos de Au (Figura 19) sobre sustratos de Pt.¹⁶⁹

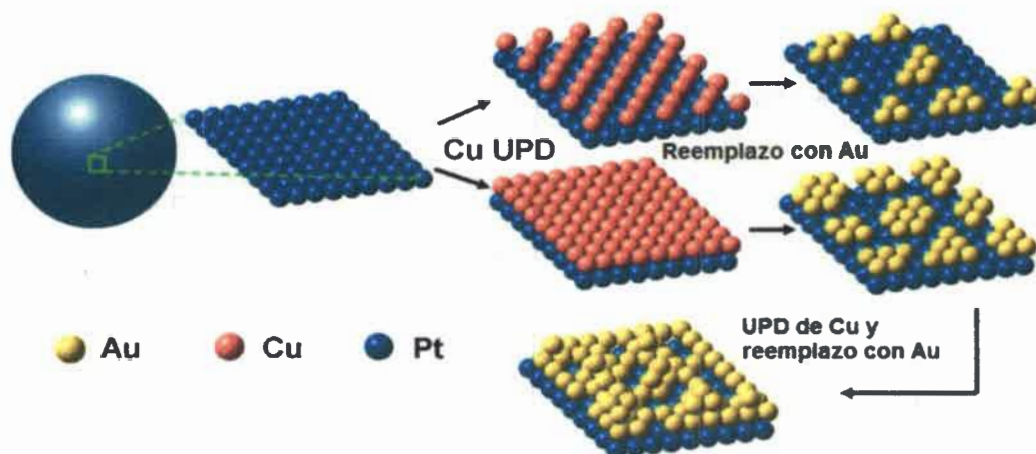


Figura 19. Ilustración del procedimiento de fabricación secuencial UPD-Cu-RR. Extraído de referencia 164.

Aunque idealmente UPD puede controlar con precisión la cantidad de capa adsorbida de metal exterior sobre el sustrato, todavía no se han reportado evidencias concretas de la formación de la estructura de "monocapa" en el sustrato poli-cristalino mediante técnica de UPD reemplazo-redox. En primer lugar, se trata de la dificultad observar in-situ la morfología de la UPD, así como utilizar microscopía para visualizar la capa la redox sustituida. Hasta ahora casi todas las investigaciones con microscopía in situ se llevaron a cabo usando superficies monocristalinas como sustrato.¹⁶⁶

En segundo lugar, el potencial y el tiempo que se emplea para formar una monocapa en la región UPD son arbitrarios. Muchos investigadores seleccionan un potencial empírico justo por encima de donde comienzan los depósitos y afirman que se ha generado una monocapa. Ya que la UPD puede desarrollarse en una amplia gama de posibilidades, el potencial al que se realiza la UPD puede tener gran efecto en la cobertura de la capa de Cu resultante. Si se asume que durante el proceso de UPD de cobre, se puede distinguir cuales sitios han sido bloqueados, se pueden utilizar estos datos para obtener información valiosa sobre la estructura de los catalizadores que operan bajo condiciones similares a las celdas de combustible.¹⁷⁰

III.1.8 Microscopia de Efecto Tunel (STM)

Desde su creación del microscopio de efecto túnel (STM),¹⁷¹ conjuntamente con el microscopio de fuerza atómica, se han establecido como los instrumentos más importantes en las investigaciones de ciencia de superficies. Por otra parte, se han utilizado para caracterizar la fabricación de estructuras superficiales que van desde ~ 100 nm a las dimensiones atómicas.

El microscopio de efecto túnel (STM) fue inventado por Binnig y Rohrer e implementado por Binnig, Rohrer, Gerber, y Weibel.¹⁷¹ La Figura 20, muestra sus elementos esenciales. Una punta (sonda), por lo general de aleación de W o Pt-Ir, se adjunta a una unidad piezoeléctrica, que consta de tres transductores,¹⁷² piezoeléctricos mutuamente perpendiculares: piezoeléctrico x, piezoeléctrico y, y piezoeléctrico z.

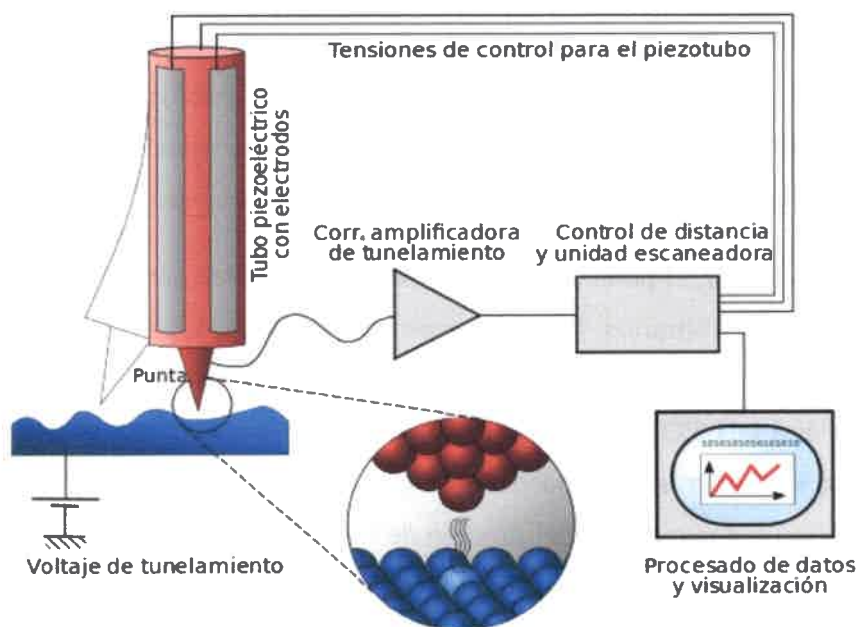


Figura 20. Esquema simplificado de un equipo de microscopia de efecto tunel STM.

En la técnica de STM la punta metálica afilada se pone muy cerca ($< 10 \text{ \AA}$) a una superficie conductora (Figura 21). Cuando se coloca un voltaje de polarización a través de la unión de la punta-muestra, los electrones atraviesan el “gap” y producen una corriente túnel medible (típicamente de 10 p\AA a 10 n\AA). Esta corriente tiene una dependencia exponencial con la separación del tip a la muestra, lo que deriva en la resolución atómica de características de la superficie.¹⁷²

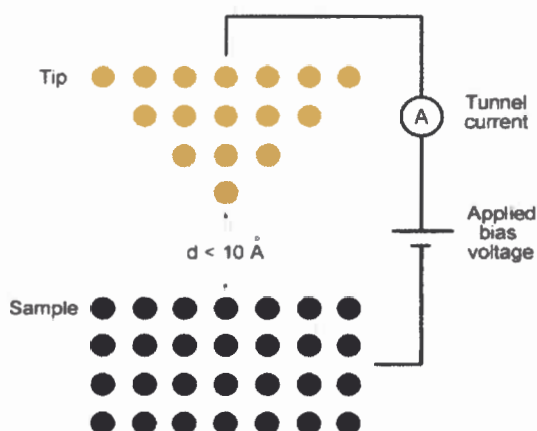


Figura 21. Esquema de la interacción de la sonda con la muestra en la técnica STM.

Durante la adquisición de imágenes, los barridos de la punta a través de la muestra se realizan utilizando elementos piezoeléctricos en x e y (la punta se puede mover en todas las dimensiones con una precisión mejor que $0,01 \text{ \AA}$), y un circuito de retroalimentación ajusta la altura de la punta (z elemento piezoeléctrico) a fin de mantener una corriente constante, Figura 22

A continuación se muestra la altura de la punta de la señal que resulta en una imagen STM, que contiene tanto la información topográfica y como la electrónica.

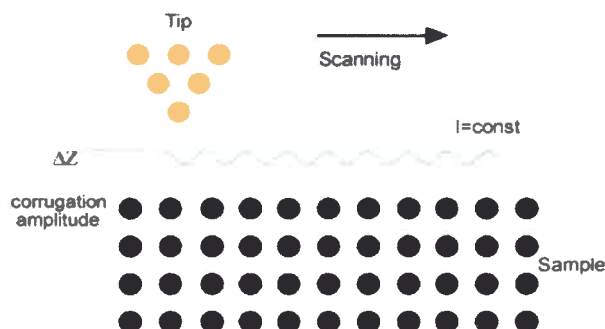


Figura 22. Representación esquemática del modo de corriente constante.

La amplitud de corrugación medida en STM es una cantidad que se define como la diferencia entre las distancias más grandes y más pequeñas de la punta a la muestra en un experimento de corriente constante. Debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con el ancho de la barrera, es decir, la distancia de muestra a la punta, la configuración experimental permite una alta resolución vertical a la superficie.

Combinado con la alta precisión de la colocación de la punta paralela a la superficie, se pueden obtener las imágenes con una amplitud menor que $0,01 \text{ \AA}$. Los escalones e islas se asignan fácilmente y si la configuración experimental es lo suficientemente estable se puede lograr resolución atómica. En las imágenes con resolución atómica, se observan átomos individuales en la capa superior de la superficie.

III.1.9 Espectroelectroquímica Infrarroja in-situ por Transformada de Fourier (FTIR *in situ*)

La capacidad de las técnicas espectroscópicas para proveer información a escala molecular, con alta sensibilidad y selectividad, ha sido ampliamente utilizada en muchas áreas de la química. La ciencia de superficies se ha beneficiado, particularmente, con el

desarrollo de un grupo de métodos espectroscópicos para examinar superficies sólidas, tanto en el vacío como en fase gaseosa.

La espectroelectroquímica infrarroja (IR) in situ fue iniciada por Bewick y colaboradores¹⁷³ a principios de 1980, y puede proporcionar, a nivel molecular, información valiosa sobre las especies involucradas en las reacciones electroquímicas, como adsorción, desorción, la unión de superficie, la orientación y la coordinación. Esta poderosa técnica in-situ se ha aplicado ampliamente en diversas reacciones electroquímicas¹⁷⁴, y originó un notable progreso sobre nuestro conocimiento de la interfaz electrodo/electrolito¹⁷⁵. Actualmente, el desarrollo de la espectroscopia de IR in situ se centra en el área de la espectroscopia IR resuelta en el tiempo y la espectroscopia IR resuelta en el espacio. En particular, la combinación de la espectroscopia IR de reflexión in-situ con electrodos nanoestructurados ha mejorado significativamente la sensibilidad de la espectroscopia de IR, ya que las superficies nanoestructuradas a menudo presentan fenómenos ópticos no lineales, tales como, absorción infrarroja de superficie mejorada (SEIRA) y los efectos infrarrojos anormales (AIREs), que mejoran notablemente la intensidad de la banda de IR de adsorbatos¹⁷⁴.

Cuando se realiza la medición de espectros de reflectancia IR de la interfaz sólido-líquido, usando materiales sólidos no transparentes, el principal problema con la mayoría de los disolventes es su propia absorción de la radiación IR. Este inconveniente es particularmente grave en el caso del agua, que exhibe bandas muy fuertes que cubren intervalos amplios en la región del infrarrojo medio. Para superar este problema, Bewick y colaboradores sugirieron que el electrodo se puede ajustar muy cerca de la ventana de IR, formando una capa muy delgada (1-10 μm), llamada capa fina, de la solución de electrolito entre el electrodo y la ventana.^{173,176,177} La configuración más usual, representada en la Figura 23, es el modo de reflexión externa, donde la radiación infrarroja pasa a través de un prisma o una ventana de CaF_2 y de una fina capa de solución y refleja en el electrodo para ser posteriormente detectada.

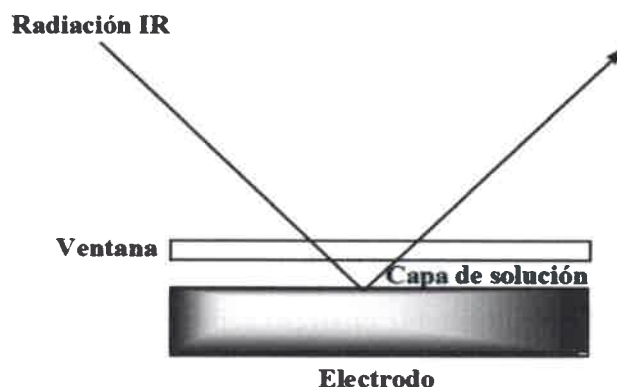


Figura 23. Diagrama de reflexión interna para espectroelectroquímica infrarroja.

La compensación de la absorción de fondo en la trayectoria del haz (disolvente, aire, óptica, etc.), se lleva a cabo restando dos espectros de simple haz de la muestra, recogidos a dos potenciales diferentes. De esta manera el potencial es modulado entre un valor donde la especie de interés está ausente y otro donde la especie es electroquímicamente generada. Así, la técnica permite detectar las especies generadas discriminando el solvente y las especies disueltas cuyas absorbancias IR no son afectadas por la modulación de potencial. Este procedimiento, en el cual el potencial es modulado a energía de radiación incidente fija se conoce como Espectroscopia Infrarroja Modulada Electroquímicamente (*Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy* EMIRS), y se usa el hecho de que los centros de la banda de superficie generalmente cambian con los cambios del potencial aplicado, mientras que las características del fondo se mantienen sin cambios. En este caso, la técnica aplicada de detección sensible a la fase, optimiza la relación señal-ruido. Sin embargo, la necesidad de utilizar una configuración de capa fina presenta el problema de una resistencia relativamente alta en el electrolito, y por lo tanto, un tiempo de respuesta ampliada. Debido a esto, la modulación de potencial implicaba una gran incertidumbre en el valor real del potencial aplicado.

En esta técnica el potencial es modulado entre un valor donde la especie de interés está ausente y otro donde la especie es electroquímicamente generada. Así, la técnica permite detectar las especies generadas discriminando el solvente y las especies disueltas cuyas absorbancias IR no son afectadas por la modulación de potencial.¹⁷⁷

Con la incorporación de la Transformada de Fourier (FT) a los espectrofotómetros IR los problemas causados por el potencial de modulación fueron superados, ya que el ruido se suprime estadísticamente con la acumulación de espectros. Además, la adquisición de todo el espectro es simultánea, lo que contribuye a que la medida sea más rápida y eficaz.

Cuando la luz se refleja sobre una superficie metálica los electrones causan una fuerte proyección del campo eléctrico paralelo a la superficie. En consecuencia, la radiación polarizada s (perpendicular al plano de reflexión), Figura 24, puede ser considerada activa sólo para las especies en solución. La luz polarizada s no interacciona con las moléculas adsorbidas o muy cercanas al electrodo, se considera “ciega” respecto a las especies adsorbidas y sólo será activa a las especies en la disolución. Mientras que la radiación polarizada p (paralelo al plano de reflexión) es activa, tanto para especies en solución, como para especies adsorbidas superficiales.¹⁷⁵ La intensidad de absorción de la radiación depende del ángulo de incidencia y es máxima para ángulos rasantes en el caso de una interfase metal/aire.

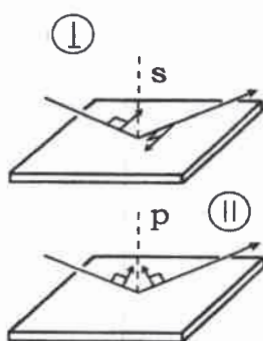


Figura 24. Reflexión de la luz polarizada s (perpendicular) y p (paralela) sobre una superficie conductora.

El cambio de fase para la radiación perpendicular al plano de incidencia (luz polarizada s) es aproximadamente 180° para todos los ángulos de incidencia, mientras que para la polarización paralela al plano de incidencia (luz polarizada p), el cambio de fase es dependiente del ángulo de incidencia y varía drásticamente entre 60° y 90° (Figura 25).

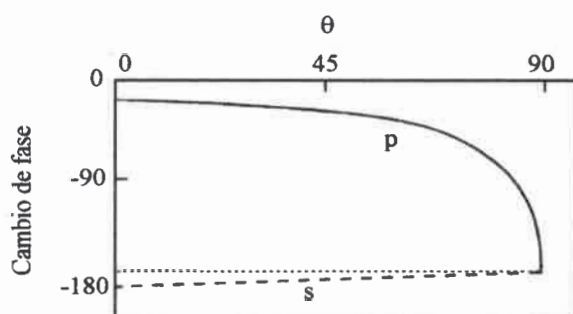


Figura 25. Cambio de fase para la radiación polarizada paralela (luz p) y perpendicular al plano de incidencia (luz s) después de la reflexión.

Estos resultados tienen dos consecuencias prácticas muy importantes en la espectroscopia de reflexión: (a) la dependencia de la intensidad de la banda con el ángulo de incidencia; y (b) la introducción de la regla de selección de la superficie.

Los experimentos SNIFTIRS se pueden realizar en modo bloque y en el modo “*staircase*”. En el modo bloque los espectros se toman a dos potenciales antes y después de la aparición de la especie de interés como se mencionó anteriormente. Lo que generalmente se hace es acumular espectros a ambos potenciales para mejorar la relación señal-ruido. En el modo *staircase*, el cual es una modificación del modo bloque convencional, el potencial se incrementa por escalones sucesivos. Los espectros obtenidos de experimentos realizados en este modo pueden ser presentados como espectros de diferencia normalizados ($\Delta R/R$) en dos formas. La primera compara los espectros tomados a varios potenciales con los espectros tomados al potencial inmediato anterior.

La segunda forma de normalización trata de comparar los espectros sucesivos (R_x) con uno tomado como referencia, usualmente el espectro tomado al primer potencial (R_1).

Este método presenta los datos como un espectro acumulativo; un espectro es sumado sucesivamente en cada paso. Este proceso puede ser visualizado, al igual que en el caso anterior, pero esta vez restando el espectro al potencial E_N (donde $N > 1$) al tomado al primer potencial E_1 . Este modo de presentación de los datos muestra como el espectro va evolucionando con el potencial y a este tipo de normalización se le denomina Normalización con referencia estática.

En el caso de espectroscopia infrarroja in-situ EMIRS o SNIFTIRS los espectros no se presentan de la manera que lo hacen en espectroscopia infrarroja ex-situ. En el último caso todos los grupos funcionales presentan bandas positivas. En las técnicas in-situ el espectro exhibirá bandas negativas para incremento en la absorbancia espectral y bandas positivas para una disminución en la misma. Dicho en otras palabras se observarán bandas negativas cuando una nueva especie se está generando y bandas positivas cuando una determinada especie se está consumiendo en el electrodo. Otra posibilidad es que alguna de las bandas se corra en energía sin cambiar la concentración. Si esto ocurre se estaría generando una banda bipolar con una componente positiva en la región donde inicialmente aparecía la banda y una componente negativa en la zona donde ahora aparece la banda. Esta última componente no sería una banda debida a la aparición de una especie en particular.

Regla de selección de la superficie: La interacción de la radiación únicamente puede tener lugar con aquellos dipolos que presentan la misma dirección del campo eléctrico incidente. De esta manera sólo los dipolos perpendiculares a la superficie van a ser activos en la espectroscopia de absorción-reflexión. Por lo tanto la luz polarizada s no interacciona con los dipolos superficiales y empieza a ser activa al alejarse de la superficie. Para el caso de la luz polarizada p, el campo eléctrico disminuye cuando se aleja de la superficie y la intensidad del campo se vuelve igual a la de la luz polarizada s a una distancia de la superficie de aproximadamente 2,5 nm en una interface metal/aire. Sin embargo, a diferencia de la luz polarizada s, la luz polarizada p interacciona con los dipolos superficiales. En consecuencia, surge la siguiente regla de selección de superficie: “Sólo aquellos modos vibracionales que impliquen cambios en la componente perpendicular a la superficie del momento del dipolo serán activos en el infrarrojo”.

Equipamiento utilizado: en la Figura 26 se muestra un diagrama simplificado para un instrumento utilizado en la técnica más empleada en este trabajo, SNIFTIRS. La parte de la figura marcada con un círculo muestra la disposición de los espejos que se necesita para llevar a cabo experimentos por reflexión interna.

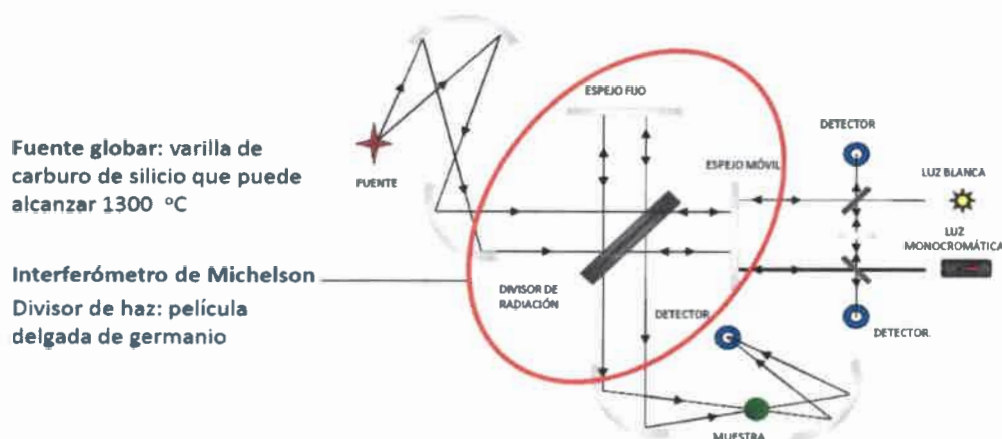


Figura 26. Instrumentación básica para un Espectrómetro de transformada de Fourier.

El haz incidente se alinea modificando la posición del electrodo y los espejos a la vez que se controla el interferograma en tiempo real. El detector utilizado en este equipo es un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Teluro), es un detector selectivo, ya que su respuesta depende de la frecuencia de la radiación. Se trata de una celda fotoconductor que posee una respuesta muy rápida y de elevada sensibilidad. El detector MCT enfriado con nitrógeno líquido presenta una conductividad eléctrica creciente al ser iluminado con radiación IR.

La disposición de los electrodos en la celda y la celda misma en el espectrómetro se muestra en la Figura 27. En una celda electroquímica de flujo el reagrupamiento de tres electrodos siempre queda cubierto por el electrolito, asegurando en todo momento el control del potencial del electrodo de trabajo. El electrodo generalmente se ubica al final de un pistón de manera que pueda ajustarse el espaciado entre el electrodo y la ventana. Aunque la capa de solución es delgada, la absorbancia de las especies de interés es

generalmente mucho más pequeña que la de la solución, de manera que frecuentemente es necesario emplear técnicas de modulación o diferencia para obtener señales aceptables.

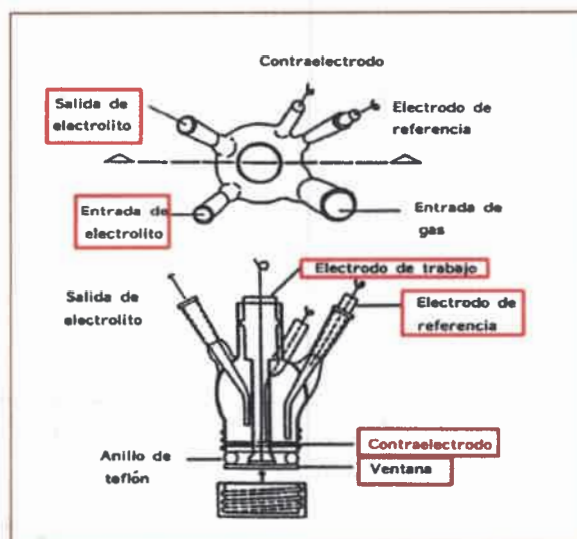


Figura 27. Celda electroquímica de flujo utilizada en las medidas de espectroscopía infrarroja in-situ.

Al presionar el electrodo de trabajo sobre la ventana o el prisma situado en la base de la celda (Figura 28), se origina una fina capa de electrolito, con un espesor de pocas micras, adecuada para minimizar las pérdidas de intensidad de la radiación infrarroja de las especies reaccionantes.

Los inconvenientes que se presentan en la configuración de celda aplicada son:

- Las especies que reaccionan y se forman en la superficie del electrodo no pueden ser fácilmente reemplazadas por las especies del seno de la disolución (variaciones localizadas de concentración o de pH).

- La capa fina presenta una elevada resistencia eléctrica debido a la disposición de los electrodos.

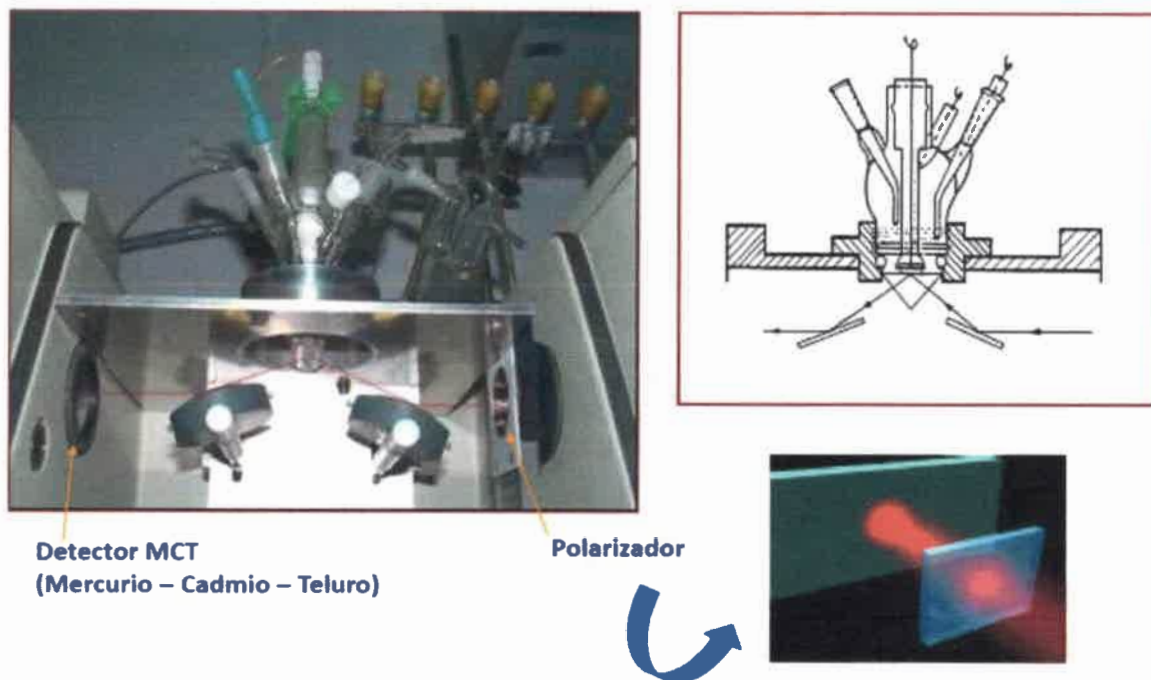


Figura 28. Imagen del equipamiento utilizado en las medidas de espectroscopía infrarroja in-situ.

III.1.10 Espectroscopía Diferencial de Masa Electroquímica (DEMS)

Esta técnica permite detectar los productos gaseosos o volátiles generados en los procesos electroquímicos, de especial interés para el caso de sistemas electrocatalíticos. La detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas provenientes de los productos volátiles se identifica por el cociente de su masa (m) y la carga (z) producida por éstas especies en el espectrómetro de masas. El análisis instantáneo,¹⁷⁸ del espectro de masas de estas sustancias durante su producción en la celda electroquímica constituye el vínculo directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo.¹⁷⁹

La posibilidad de identificar los productos de una reacción electroquímica conectando una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue sugerida por primera

vez en 1984 en 1984 por Bruckenstein y Gadde,¹⁸⁰ en 1971, pero fueron Wolter y Heitbaum.¹⁷⁹, quienes llevaron a cabo el avance más importante de la técnica mediante el uso de un sistema diferencial de vacío empleando dos cámaras con una bomba turbo-molecular cada una, Figura 29.

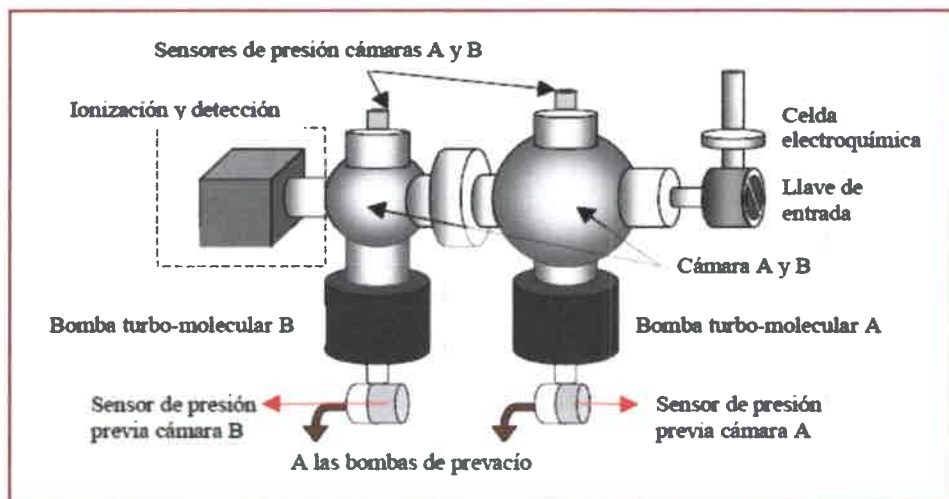


Figura 29. Sistema de cámaras con bombas turbo-moleculares aplicados en DEMS.

En la primera cámara se eliminan la mayoría de los gases que entran en el espectrómetro, y sólo una pequeña parte llega a la segunda cámara donde está el analizador, en la que se alcanza una presión inferior a 10^{-5} mbar. De esta manera se puede realizar la espectrometría de masas diferencial, en la que se consigue no sólo que las sustancias lleguen rápidamente a la cámara de ionización del espectrómetro, sino que además, apenas se detecten, sean eliminadas del sistema con el fin de evitar la acumulación de productos que impediría su detección diferencial. Esta detección se realiza con una gran sensibilidad, ya que prácticamente todas las especies producidas se analizan. La velocidad de formación de los productos es proporcional a la intensidad de masa en un amplio intervalo de

operación, de tal manera que la señal de masa detecta, casi simultáneamente, cualquier cambio rápido en la velocidad de formación.

El hecho de disponer de una celda electroquímica conectada a un espectrómetro de masas permite registrar simultáneamente los voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (VCSMs): $(m/z) - \text{potencial}$; y los voltamperogramas cíclicos (VCs): corriente faradaica - potencial. La intensidad de la señal de masa ofrece en muchas investigaciones una respuesta más sensible a las condiciones superficiales que un simple VC.

Las modificaciones más recientes tienden a simplificar el sistema de acoplamiento entre el espectrómetro de masas y la celda electroquímica utilizando (Figura 30) una sola bomba turbomolecular en el sistema diferencial de vacío,¹⁸¹ o extendiendo los estudios al empleo de electrodos masivos mediante el diseño de nuevas celdas electroquímicas para investigaciones con superficies monocristalinas,¹⁸² catalizadores soportados (Figura 31),^{183,184} y con sistemas fotoelectroquímicos.¹⁸⁵

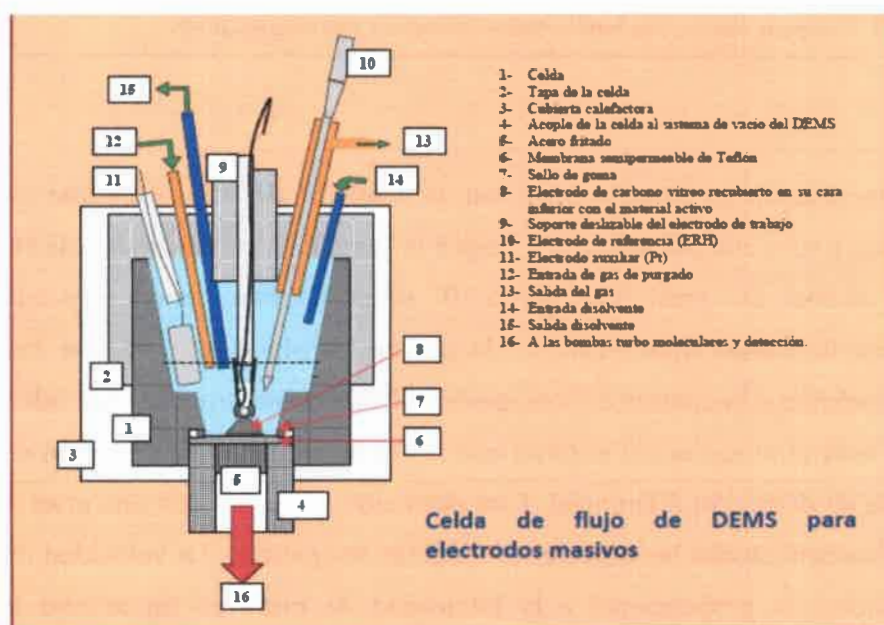


Figura 30. Esquema de la celda de flujo de DEMS para electrodos masivos empleada en la Referencia 180.

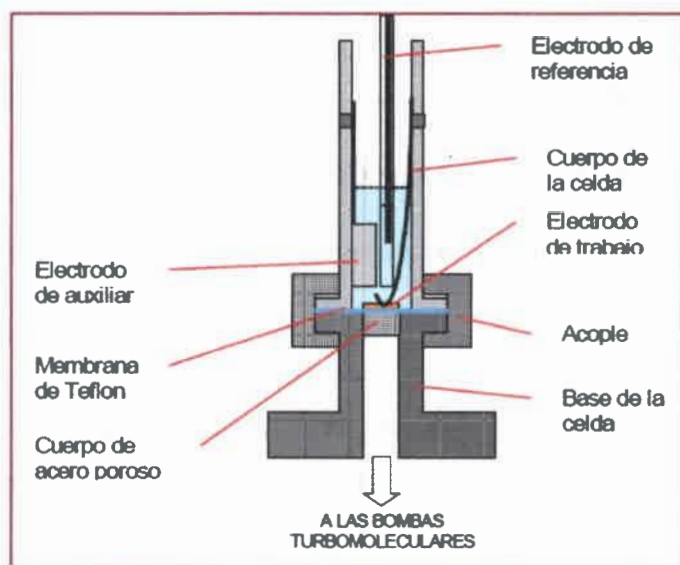


Figura 31. Esquema de la celda de flujo de DEMS para electrodos porosos.

III.2 Desarrollo Experimental

III.2.1 Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína.

III.2.1.1 Preparación de soluciones precursoras de NPs Au recubiertas por Cisteína.

La síntesis de NPs Au recubiertas con Cisteína (Cys) comienza con la preparación de la solución 0,01 M de L-Cys, tanto en medio básico como en medio ácido.¹⁸⁶ Para obtener dicha solución en medio ácido se disolvieron 0,12 g de L-Cisteína con 5 mL de HCl 0,5 M, y se lleva a un volumen final de 100 mL con agua mili-Q, el pH final resultante es 2. A esta solución se la llama (Cys)_{ac}.

De manera similar, se preparó la solución en medio básico mediante la disolución de 0,12 g de L-Cys con 5 mL de NaOH 0,5 M, se lleva a un volumen final de 100 mL con agua mili-Q, pH=12. A esta solución se la llama (Cys)_{bas}.

El complejo precursor de las NPs Au, constituido por Au/Cys ([AuCys]_{ácido}), se preparó unos minutos antes de ser utilizado, por adición de 0,5 mL de HAuCl₄ (50 mM) y se lleva a un volumen final de 25 mL con la solución (Cys)_{ac}. De la misma forma se obtuvo el precursor en medio básico, por adición de 0,5 mL de HAuCl₄ 50 mM, se lleva a un volumen final de 25 mL con la solución de (Cys)_{ba} con la consiguiente generación del complejo [AuCys]_{básico}.

La formación espontánea del precursor de Au(I)-Cys, [AuCys]_{ácido}, se ha reportado anteriormente.¹⁸⁷ En este proceso, Au (III) es reducido a Au (I) por el grupo tiol presente en la estructura de la L-Cys. Esta reducción se hace visible ya que el aspecto final de la solución es de una dispersión amarilla opalescente del polímero $-[Au(I)/Cys]_n-$. Es interesante observar que se obtiene un precursor análogo a pH=10,5, [AuCys]_{básico}, pero en este caso la disolución es completamente translúcida e incolora. De hecho, una disminución del pH de la disolución de [AuCys]_{básico} desde 10,5 a 2,5 conduce a la aparición espontánea de opalescencia, característica del polímero [AuCys]_{ácido}. Este hecho indica la completa reversibilidad el complejo polimérico Au/L-Cys en cada extremo de la escala de pH.¹⁸⁶

Como agente reductor se empleó una solución de NaBH_4 0,01 M, que fue preparada justo antes de ser utilizada y mantenida a $0\text{ }^\circ\text{C}$ en baño de hielo.

III.2.1.2 Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína

Las NPs Au fueron sintetizadas de tres maneras diferentes:

1. A partir del complejo precursor $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, adicionando NaBH_4 (0,01 M), luego se agrega rápidamente, y en agitación constante, 0,1 M de NaOH hasta lograr $\text{pH}=11$.
2. A partir del complejo precursor $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$, adicionando NaBH_4 (0,01 M), luego se agrega rápidamente, y en agitación constante, 0,1 M de HCl hasta lograr $\text{pH}=2$.
3. A partir de cualquiera de los 2 complejos precursores, $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ o $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$, en presencia de NaBH_4 (0,01 M), pero llevando el pH final a valores entre $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=9$.

En una síntesis típica, se parte de 4 mL de $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$ ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 12$), se agregan 0,8 mL del reductor, se agita para obtener una correcta mezcla de ambas disoluciones y luego se adiciona una alícuota de una solución de HCl 0,1 M. Si el procedimiento se inicia utilizando el complejo precursor $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, se opera de la misma manera pero al final se agrega una disolución de NaOH 0,1 M. De esta forma se logró obtener NPs de Au-Cys a diferentes pH finales.

Dependiendo del pH final de síntesis, se obtuvieron soluciones transparentes de distinta coloración. Se obtuvieron NPs Au-Cys partiendo de $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ y con pH finales en un rango de 6 a 11. Se procedió de la misma forma partiendo de $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$ con la consiguiente formación de NPs Au-Cys a valores de pH en el rango de 10 a 5.

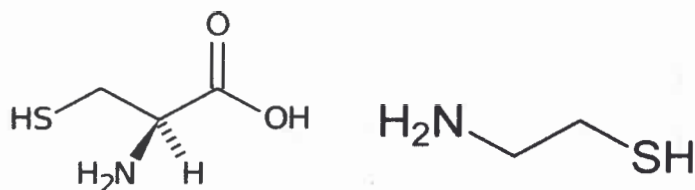
Una vez que han sido sintetizadas, las soluciones de NPs Au-Cys son muy estables. La única condición es que la L-Cisteína libre y el agente reductor remanente se remuevan del medio. Por ello el siguiente paso es lavarlas y aislarlas mediante centrifugación, y de esta forma eliminar los restos tanto del reductor como el complejo precursor.¹⁸⁶

Las nanopartículas así obtenidas se estudiaron mediante TEM, EDS, SAXS, XANES, EXAFS y espectroscopia de absorción UV-Vis, resultados que se discutirán en el capítulo IV.

III.2.1.3 Rol del exceso de L-Cys en NPs Au

Dado que el objetivo es entender mejor las variables que afectan la síntesis, se realizaron experiencias tendientes a determinar cuál es el rol que juega la L-Cys libre en el proceso¹⁸⁶. Para ello, se deben comparar dos sistemas donde la única diferencia es la presencia/ausencia de L-Cys. Con este fin se obtienen, por centrifugación, dos disoluciones diferentes en las que se ha eliminado el exceso de L-Cys, una de ellas contiene el complejo precursor Au(I)-Cys, y otra NPs Au-Cys ya sintetizadas.

Para obtener la primera de ellas, se formó inicialmente el complejo en medio ácido [AuCys]_{ácido}. Como este complejo es insoluble a pH menores que 4, es posible eliminar el sobrenadante que contiene la L-Cys que no ha formado complejo con el Au (III) por medio de centrifugación. Este proceso se realizó durante 10 min a 600 rpm. Posteriormente se eliminó el sobrenadante y se produce la dispersión del precipitado con agua mili-Q. Se repitió dicha secuencia 3 veces.



a) Cisteína

b) Cisteamina

Para la segunda disolución, se realizó la síntesis de NP Au recubiertas por L-Cys como se describió en la sección anterior, y luego por centrifugación se eliminó cualquier remanente de L-Cys no ligada (soluble) del medio de síntesis. A través de espectroscopias de absorción UV-Vis y de emisión de fluorescencia se analizaron disoluciones libres de L-Cys, con/sin el agregado de una molécula de estructura similar a la Cys, la Cisteamina (2-aminoetanotiol). A diferencia de la Cisteína, la Cisteamina no posee el grupo carboxílico, pero mantiene el -SH, lo que permite entender el rol que juega este grupo. En todas las determinaciones se utilizó una solución 0,1 M de Cisteamina en agua, que fue agregada a la solución de NPs Au-Cys (sin L-Cys libre), como así también al complejo Au(I)-Cys_{ac} libre de L-Cys, y se estudió su efecto en la síntesis y propiedades de ambos sistemas.

III.2.1.4 Fluorescencia de NPs Au recubiertas por cisteína

Puesto que se ha reportado la existencia de fluorescencia en NP similares a las descritas anteriormente,¹⁸⁸ se realizaron estudios destinados a comprobar este fenómeno fotoquímico en las soluciones de NPs Au recubiertas por cisteína. El principal problema es separar las contribuciones asociadas al propio complejo precursor Au(I)-Cys, por lo que todos los resultados reportados mediante esta técnica son de carácter comparativo/cualitativo.

Se llevaron a cabo estudios de fluorescencia, tanto de NPs Au-Cys, como del complejo Au(I)-Cys. Para ello, se utilizaron tres diferentes tipos de disoluciones:

- a) Tal como fueron preparadas.
- b) Libres del exceso de L-Cys.
- c) Libres del exceso de L-Cys, pero con el agregado de Cisteamina.

Para cada determinación se utilizaron 2 mL de cada una de las soluciones de partida. El estudio se llevó a cabo para cada uno de los pH mencionados en el método de síntesis.¹⁸⁸

III.2.1.5 Formación de películas de Cys-Au. Síntesis de NPs Au recubiertas por Cisteína sobre electrodo de carbón vítreo.

Se realizaron algunos ensayos tendientes a caracterizar electroquímicamente películas de NPs de Au-Cys obtenidas por reducción química.

Inicialmente, se intentó realizar la reducción del complejo Au/L-Cys electroquímicamente desde una película previamente depositada de precursor [AuCys]_{ácido}. Para ello se depositó 15 µL de [AuCys]_{ácido} sobre un electrodo de carbón vítreo, que es el electrodo de trabajo en el sistema electroquímico. Para realizar la experiencia, el depósito se dejó secar en estufa a 100 °C durante 15 min, hasta evaporación del líquido y la consiguiente formación de una película sobre la superficie del electrodo.

Se utiliza una celda de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia un electrodo de Hidrógeno (ERH) y como contra electrodo una lámina de carbón. Como electrolito soporte se utilizó una solución de H₂SO₄ 0,5 M. Aunque se realizaron diferentes barridos de potencial, a diferentes velocidades, y entre distintos límites de potencial, no pudo observarse una respuesta electroquímica que pudiera asociarse a la presencia de NPs-

Au soportadas sobre carbón,¹⁸⁹ por lo que se asume que la reducción del [AuCys]_{ácido} por vía electroquímica no es posible.

Por esta razón se ensaya la reducción química del complejo depositado sobre el electrodo. Para tener una referencia rápida que permita ajustar las condiciones de depósito, se realizaron en paralelo diversos depósitos de [AuCys]_{ácido} en la mismas condiciones que las empleadas para el depósito sobre portaobjetos de vidrio, en la mismas condiciones con las que se depositó sobre el electrodo de carbón vítreo. Sobre este material es más fácil apreciar el cambio de coloración originado por la presencia del plasmón de las NP de Au. Ajustando la cantidad de agente reductor (NaBH₄) se realizó primeramente la reducción sobre las películas depositadas en vidrio, para luego repetir el procedimiento sobre el electrodo de carbón. Los resultados se discuten en el capítulo IV, sección IV.6.

III.2.1.6 Auto-ensamblado capa por capa

En el procedimiento anterior, el complejo precursor se formó en una disolución que contiene L-Cys y HAuCl₄, luego este precursor es purificado para eliminar los excesos del aminoácido libre y finalmente se forma una fina lámina con una textura superficial granulada. Para intentar obtener superficies más homogéneas se ensayó un procedimiento diferente, el auto-ensamblado capa por capa. Este proceso se fundamenta en el hecho de que muchas moléculas y macromoléculas orgánicas poseen la capacidad de "auto-organización" o "auto-ensamblado",¹⁵⁹ tal como se detalló en la sección III.1.5.

En este caso, el autoensamblado se realizará utilizando, por una lado L-Cys y por el otro una disolución de Au (III). Como fue descrito previamente, la interacción de L-Cys con Au (III) produce un complejo cargado, formado por Au (I)-Cys, que precipita a pH < 5.

Estos auto-ensamblados fueron realizados sobre portaobjetos de vidrio. Como requisito indispensable, para garantizar la adherencia de las películas formadas, se procedió a funcionalizar este sustrato con un mercapto-silano, capaz de unirse al vidrio y, por el otro

III.2.2 Síntesis de otras NPs Metálicas

III.2.2.1 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Au sin agente estabilizante

El método de síntesis propuesto tiene como fin producir una dispersión limpia de NP Au, sin surfactante orgánico extra, para luego modificar superficies que serán utilizadas como electrodos en reacciones electrocatalíticas de interés. La misma consistió en reducir 4 mL de HAuCl_4 1mM con 30 μL de NaBH_4 0,01 M. Como resultado del proceso se observa la aparición de una coloración rojiza en la disolución, característica de la formación de NP de Au.¹⁹⁰ Previo a depositarlas en las diversas superficies de Pt, se procedió a realizarles espectroscopia de absorbancia UV-Vis, para corroborar la presencia de plasmón superficial y de esta manera poder caracterizar dichas disoluciones. También se sometió a la solución a un estudio de microscopía electrónica de barrido, TEM, confirmando la formación de NP de Au monodispersas, los resultados son expuestos en el capítulo IV.

III.2.2.2 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsión

Las nanopartículas de Pt se obtuvieron por reducción de H_2PtCl_6 (8% w/w; Aldrich) utilizando para ello Hidracina monohidratada, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,0% Fluka), como agente reductor. El proceso consiste en la formación de una microemulsión agua / aceite constituida por agua/ polietilenglicol-dodecileter (BRIJ 30) en n-heptano.⁷⁴ El tamaño de la gota de microemulsión se determinó por la relación molar (R) de agua/surfactante, que en este caso se fijó en 4. La concentración del agente tensioactivo, en este caso Brij 30, se ajustó en 16,54% w/w, y se utilizaron dos concentraciones diferentes del agente precursor metálico:

- a) Solución de H_2PtCl_6 0,2 M (en la fase acuosa)
- b) Solución de H_2PtCl_6 0,1 M

El empleo de la segunda tiene como objetivo relacionar la concentración inicial con el tamaño de las NPs de Pt, para lo cual se empleó STM.

Para obtener las NPs de Pt, se mezclan 2 microemulsiones; una de ellas contiene la solución de ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 en la fase acuosa. La fase orgánica que consiste del solvente apolar n-heptano y Brij 30. La segunda microemulsión se constituye con N_2H_4 y las mismas proporciones de Brij30 / n-heptano que la anterior. Las microemulsiones individuales se mantuvieron en agitación constante durante 10 horas, hasta que se obtuvo una solución homogénea clara (esto es un punto clave en la síntesis: tiempos más cortos promovieron la aparición de un precipitado oscuro durante la síntesis). Después de eso, se combinaron en agitación permanente para formar una sola microemulsión. Dicha solución se deja en agitación toda la noche, mostrando una coloración marrón-rojiza al siguiente día.

III.2.3 Electrodeposición de Pt mesoporoso

Para obtener este material se utilizó una celda electroquímica termostatazada de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se encuentran separados del electrodo de referencia por un pequeño capilar. La celda incluye un alambre de Pt (contraelectrodo) y un electrodo de referencia de hidrógeno (ERH). El compartimiento en el que se encuentran el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se llena con el precursor líquido-cristalino, una disolución acuosa de H_2PtCl_6 (8%, 0,47 mL) y 0,38 g polietilenglicol-hexadeciléter ($C_{16}HO_8$), comercialmente conocido como Brij 56 (fracción en peso de 50%).

El electrodo de Pt mesoporoso, (MPt)¹⁸⁴ se obtiene por reducción electroquímica del precursor sobre un electrodo de Au ($\varnothing = 5$ mm), a 60 °C, y para ello se utiliza una secuencia de pulsos, aplicando 0,85 V_{ERH} por 10 s y luego 600 s a 0,15 V_{ERH} . Los resultados en el presente trabajo corresponden a un electrodo obtenido después de pasar una carga de 208

mC durante la deposición. A continuación, el electrodo se deja en agua destilada durante 48 h, con la sustitución del líquido cada 2 h.

Asumiendo el 75 % de eficiencia para la reducción de Pt^{+4} y una carga de 208 mC, se puede asumir un depósito de $7,9 \times 10^{-5}$ g de Pt.

Esta superficie fue utilizada como sustrato para la deposición espontánea de Au, como así también de NP de Au, resultados exhibidos en el capítulo VII.

III.2.4 Generación de electrodo de Pt policristalino para estudio en DEMS

Para realizar las medidas en DEMS (Espectroscopía de Masa Diferencial Electroquímica) se fabricó un electrodo de Pt pc sobre un sustrato de Au. El electrodo consiste de un alambre de Au que ha sido fundido en un extremo para formar una pequeña esfera, y luego adaptado dentro de la punta de micropipeta, que actúa de soporte y contención del sistema Au-Pt pc.

El depósito de Pt se realizó por cronoamperometría, aplicando un pulso de potencial al electrodo de trabajo, en este caso el alambre de Au, durante un tiempo suficiente como para reducir cationes de Pt de una solución 4 mM de H_2PtCl_6 . Para ello se utilizó la secuencia de pulsos descrita en la sección anterior, aplicando $0,85 V_{\text{ERH}}$ por 10 s y luego 600 s a $0,15 V_{\text{ERH}}$.

De esta manera se obtuvo un electrodo conveniente para ser usado en estudios DEMS. El electrodo fue luego evaluado por voltamperometría cíclica, presentando el aspecto característico de Pt pc en 0,5 M H_2SO_4 .

Para ser utilizado convenientemente en el equipo DEMS, es preciso quitar el capuchón de plástico protector y colocarlo en condición próxima al contacto, sobre el soporte del electrodo de trabajo, como se explicó en la descripción de la técnica DEMS, enfrentándolo de esta forma a la sonda que conduce al detector.

III.2.5 Caracterización de electrodos y estudios Electroquímicos

III.2.5.1 Consideraciones generales y preparación de electrodos

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un Potenciostato (AUTOLAB PGSTAT30) controlado con el software NOVA. En todos los experimentos se empleó una celda electroquímica de tres electrodos. Se utilizaron distintos tipos de electrodos de trabajo. Como material de partida para las modificaciones espontáneas de Pt con átomos de Au se empleó, inicialmente, un electrodo de disco plano de platino (Pt) de $0,07 \text{ cm}^2$ de área, previamente acondicionado por pulido mecánico con alúmina y colocado en un lavador ultrasónico por 5 minutos, primero en agua y luego en acetona. Para realizar estudios electroquímicos y electrocatalíticos en las NPs de Pt obtenidas por el método de microemulsión, se utilizó como sustrato un electrodo de Au. Este consiste en un alambre de Au que ha sido fundido en un extremo para formar una pequeña esfera, y luego adaptado dentro de la punta de micropipeta. Al igual que el electrodo de Pt se lo somete a un procedimiento de pulido para obtener finalmente un electrodo de disco plano de $0,02 \text{ cm}^2$ de área superficial. En algunas de las experiencias se empleó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo. En todas las medidas electroquímicas se recurrió a un alambre de Pt con un área superficial aproximada de 2 cm^2 como contraelectrodo. El electrodo de referencia en todos los casos fue el electrodo normal de Hidrógeno (ERH). Previo a cada medida se burbujeó nitrógeno a través de la solución durante 10 minutos para evitar el oxígeno disuelto. Los electrolitos soportes utilizados en la diversas experiencias fueron H_2SO_4 0,5 M, HClO_4 0,1 M y NaOH 0,1 M, disoluciones preparadas con agua de calidad mili-Q.

III.2.5.2. Medida del área electroquímica de Pt

Para calcular el área electroactiva de Pt se realizó Voltamperometría Cíclica barriendo a una velocidad de 200 mV/s en una ventana de potencial de 0,05-1,5 V_{ERH} . El área de Pt se calculó a partir de la integración de los picos característicos de adsorción/desorción de H_2 asumiendo $210 \mu C/cm^2$. En paralelo también se realizaron ensayos de eliminación de una monocapa adsorbida de CO sobre la superficie ("*stripping*" de CO), operando para ello de la siguiente manera:

a) Se burbujea CO durante 10 minutos a 2 potenciales de adsorción (E_{ads}) diferentes de 0,200 V_{ERH} y 0,070 V_{ERH} .

b) Se elimina el CO no absorbido (remanente en disolución) burbujeando la celda durante 15 minutos con N_2 , manteniendo el control de potencial.

c) Comenzando en el potencial de adsorción, se realiza un barrido en sentido positivo a una velocidad de 20 mV/s, con la consiguiente formación de un pico anódico asociado a la eliminación del CO por oxidación a CO_2 . Se integra el área de dicho pico y, para el cálculo del área, se asume una carga de $420 \mu C/cm^2$ de Pt.¹⁹¹

III.2.6 Estudio de Superficies Pt/Au

III.2.6.1 Deposición de monocapas atómicas de Au sobre Pt policristalino

Para obtener superficies de Pt modificadas con adátomos de Au se utilizó, en un principio, la técnica de Deposición a Subpotencial de Cu y Reacción de Reemplazo Redox [UPD-Cu-RRR], con una solución que contiene cationes Au (III). Se comenzó buscando las condiciones necesarias para controlar adecuadamente la deposición de Cu sobre Pt. Por esta razón se sometió al electrodo de trabajo a varios potenciales de deposición (E_{dep}) en

presencia de Cu^{2+} y se analizó la respuesta del mismo. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

- En una disolución de CuSO_4 0,5 mM + de H_2SO_4 0,5 M se mantiene el potencial a 1,2 V_{ERH} durante 120 segundos.
- Luego 300 segundos a un potencial previamente seleccionado, (E_{dep}), partiendo de 0,20 V_{ERH} y aumentando gradualmente este valor por cada ciclo de depósito hasta un valor superior de 0,55 V_{ERH} .
- Se registró en cada caso la voltamperometría a 10 mV/s. Se obtuvieron los perfiles anódicos que se visualizan en la Figura 33, cuyos resultados serán discutidos y analizados con mayor detalle en el capítulo V.

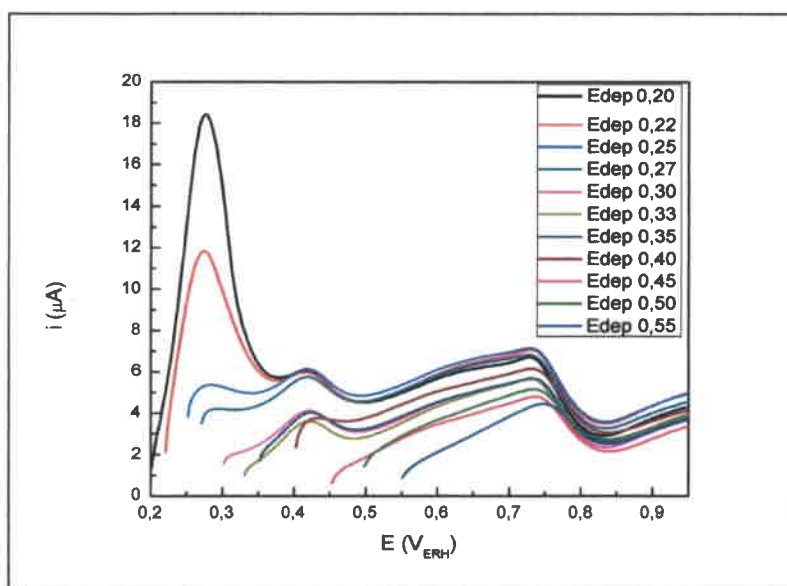


Figura 33. Perfiles voltamperométricos anódicos para UPD-Cu, utilizando diferentes potenciales de deposición en 0,5 mM CuSO_4 + 0,5 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 10 mV/s.

Para tratar de comprender como ha sido el depósito de Cu sobre la superficie de Pt, se grafica la carga, el área comprendida entre los distintos picos de oxidación mostrados en

la Figura 33, de cada uno de los depósitos con respecto al potencial de deposición y normalizada con respecto el área de adsorción/desorción de H₂. El análisis completo de estos resultados se realiza en el capítulo V.

III.2.6.2 Análisis de adsorbatos de ácido fórmico en superficies Pt/Au

A continuación se describen las condiciones experimentales para estudiar el comportamiento de las superficies Pt/Au frente a la reacción de oxidación de HCOOH. Para evaluar el efecto de diferentes tiempos de exposición de ácido fórmico, previo a la oxidación del mismo, se mantiene el electrodo de trabajo (superficie Pt/Au) en una solución de HCOOH 0,1 M / de H₂SO₄ 0,5 M ó HCOOH 0,1 M / HClO₄ 0,1 M bajo potencial controlado (0,25 V_{ERH}) durante un tiempo específico ($1 \leq t \leq 600$ s) y posteriormente se registró un VC barriendo positivamente hasta 1,1 V a 50 mV/s.

Para la determinación de adsorbatos en la reacción de deshidratación HCOOH sobre las superficies Pt/Au en función del potencial de adsorción (E_{ad}) aplicado, se realiza una experiencia similar a las descritas para stripping de CO. Con este propósito, se sumergió el electrodo Pt/Au en la solución de ácido fórmico al potencial de solución ($0,1 \leq E_{ad} \leq 0,6$ V) durante 3 minutos, después HCOOH fue eliminado por el intercambio de electrolito (con control potencial), y, finalmente se registra el VC a 50 mV/s en el dirección anódica. Los resultados de esta experiencia se discuten en el capítulo VI.

III.2.6.3 Experimentos FTIR in-situ

Los espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier In-situ se tomaron con un espectrómetro Bruker Vector 22, equipado con una celda espectroelectroquímica de vidrio con un prisma de CaF₂ a 60° en la parte inferior. Estas medidas fueron realizadas en la

Universidad de La Laguna, Tenerife, España. El sistema fue diseñado para utilizar el modo de reflexión externa en una configuración de capa fina. Los espectros IRTF se obtuvieron de un promedio de 128 exploraciones y con una resolución de 8 cm^{-1} . En la celda se utilizó un sistema de tres electrodos, respetando la misma configuración que se detalló en la sección III.2.5.1. Como electrodo de trabajo para estas mediciones se emplearon las superficies de Pt/Au y Pt pc. El potencial de la celda cambia cada $0,05 V_{\text{ERH}}$ entre cada espectro y desde $0,05 V_{\text{ERH}}$ a $1,1 V_{\text{ERH}}$. Todos los espectros que se informan mediante esta técnica se representan como la relación R/R_0 , donde R y R_0 son la reflectancia medida en la muestra y la reflectancia al potencial de referencia ($R_0 = 0,05 V_{\text{ERH}}$), respectivamente¹⁹². En consecuencia, las bandas positivas y negativas corresponden a la pérdida y la ganancia de las especies en el potencial de la muestra, respectivamente. A fin de evitar la adsorción de aniones provenientes de H_2SO_4 , los experimentos FTIR in situ se llevaron a cabo en HClO_4 $0,1 \text{ M}$.

Para tratar de reproducir la experiencia electroquímica de adsorbatos de HCOOH descrita en la sección anterior (III.2.6.2) se debieron ajustar las condiciones para adaptarla a esta técnica. La experiencia consiste en la introducción de los electrodos Pt/Au en la solución de ácido fórmico ($0,5 \text{ M HCOOH} + 0,5 \text{ M HClO}_4$) a potencial fijo de $0,6 V_{\text{ERH}}$. Después de 10 minutos de estabilización de la configuración, se saltó al potencial de referencia ($R_0 = 0,05 V_{\text{ERH}}$) y luego se realizaron medidas a potenciales individuales cada $0,05 V_{\text{ERH}}$ en la dirección positiva hasta $1,1 V_{\text{ERH}}$. Estos resultados son analizados y discutidos en detalle en el capítulo VI.

III.2.7 Obtención de Carbón Poroso Jerárquico

Finalmente, y debido a las mejoras observadas en las diversas superficies de Pt/Au para la reacción de oxidación de HCOOH , se propone utilizar como sustrato para la modificación con Au utilizando el proceso desarrollado en esta tesis, un catalizador soportado sobre carbón. Este soporte fue sintetizado y caracterizado anteriormente en el

grupo de trabajo por la Dra. Angélica M. Baena-Moncada.¹⁹³ Dicho material puede ser útil como catalizador en Celdas de Combustible de ácido fórmico (FAFC).

El mismo se obtiene mediante la utilización de moldes rígidos de óxido de silicio de 400 nm, los cuales forman un sólido poroso que es luego impregnado con un precursor polimérico compuesto por resorcinol/formaldehído. Posteriormente, el material compuesto SiO₂-Resina es carbonizado a 850 °C bajo condiciones no oxidativas. Por último el material obtenido es tratado con HF diluido para eliminar el molde, obteniéndose una matriz porosa de carbón de alta superficie. El material carbonoso fue impregnado por el método del ácido fórmico con una carga de Pt de aproximadamente el 30 % con relación al peso del carbón. Este tipo de materiales ya ha sido caracterizado con anterioridad y se ha comprobado su aplicabilidad para catalizar la oxidación de metanol,¹⁹³ lo que se pretende ahora es la modificación superficial de las NP de Pt contenidas dentro del mismo mediante depósitos espontáneos con átomos de Au.

Capítulo IV: Síntesis y Caracterización de NP Metálicas

CAPÍTULO IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NP METÁLICAS

IV.1 NP Au recubiertas de L-Cisteína

VI.1.1 Complejo polimérico precursor Au (I)-Cys

IV.1.1.1 Estabilidad del complejo precursor Au (I)-Cys en presencia de NaBH_4

La formación espontánea del complejo precursor Au (I)-Cys en medio ácido $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, se produce mediante la combinación de L-Cys y el catión Au (III) proveniente de la sal HAuCl_4 , la conjugación de estos componentes conlleva a la reducción de Au (III) a Au (I). La formación del complejo se ha informado con anterioridad,¹⁸⁷ así como también se ha detallado en el capítulo III. En este procedimiento, el Au (III) se reduce a Au (I), por el grupo tiol -SH- presente en la molécula de L-Cys. Es interesante indicar que se obtiene de manera similar un precursor a $\text{pH} = 10,5$, con apariencia distinta, ya que se trata de una disolución incolora y traslúcida. De hecho, una disminución del pH de 10,5 a 2,5 en el complejo precursor $[\text{AuCys}]_{\text{básico}}$ resulta en la aparición espontánea e instantánea de opalescencia, característica del polímero $-\text{[Au(I)Cys]}_n-$ a este pH . El complejo precursor a $\text{pH} \leq 5$ presenta en los espectros Uv-Vis dos bandas bien definidas a 270 nm y a 380 nm originadas por la transferencia de carga de los centros metálicos¹⁹⁴⁻¹⁹⁹ en el polímero $-\text{[Au (I) Cys]}_n-$ debido a la interacción Au(I)-Au(I) (Figura 34). En algunos casos, en los espectros de absorción UV-Vis de las NP Au se encontrará este pico en 380 nm, si el pH final después de la reducción se encuentra por debajo de 5.

La adición de NaBH_4 al polímero $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ no produce cambios significativos en la apariencia de dicho compuesto, la disolución se presenta blanca y opalescente debido al polímero. Esta observación indica que incluso un agente reductor fuerte, tal como NaBH_4 , no puede reducir al precursor para dar NPs Au, como se muestra en la Figura 35.¹⁸⁶ De hecho, la solución resultante se mantiene inalterada en el tiempo.

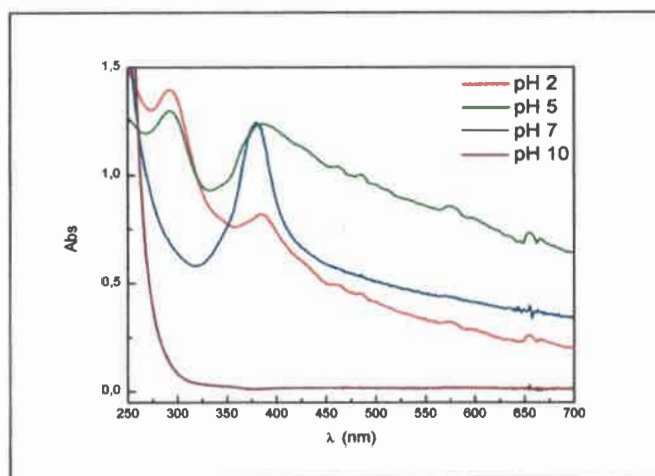


Figura 34. Espectros UV-Vis del polímero $-[Au(I)-Cys]_n-$ a diferentes pH.

De una manera similar, cuando se añadió $NaBH_4$ al precursor $[AuCys]_{básico}$, la solución transparente e incolora no se modifica con la presencia del agente reductor, con la ausencia de cualquier banda en el espectro de absorción UV-visible asignable a la resonancia de plasmón superficial de NPs Au, Figura 35.

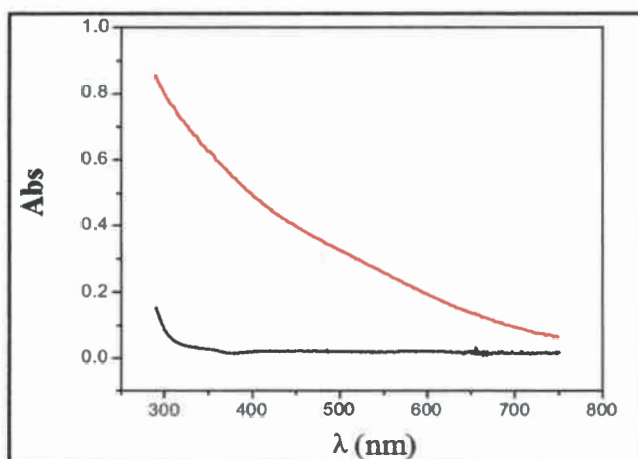


Figura 35. Espectros UV-Vis del polímero $-[Au(I) Cys]_n-$ a pH = 11 (línea de color negro) en presencia de $NaBH_4$ y del producto de reacción (línea roja) después de cambiar el pH (2,5 a 11) en presencia de $NaBH_4$.

A pH = 11, se espera que no haya absorción por parte de los restantes grupos Au(I)-Au(I) no reducidos. La observación del espectro correspondiente al precursor no reducido en presencia de NaBH₄, (línea de negra en la Figura 35) muestra solo la línea de base, sin ninguna absorción significativa en la región visible del espectro. Después de la reducción (el cambio de pH = 2,5 a pH = 11 en presencia de NaBH₄) el espectro observado cambia ya que el producto formado absorbe fuertemente en la región UV y se visualiza un incremento notable de la intensidad de la absorción a partir de 800 nm hacia la región UV-Vis (línea roja). El continuo aumento de la absorción a λ menores es un comportamiento distintivo para pequeñas NPs de Au, y es también la razón del color amarillo/marrón observado. La asociación entre este comportamiento óptico y la presencia de pequeñas nanopartículas de oro ha sido reportada en la literatura.²⁰⁰⁻²⁰² Estos resultados dan evidencia concreta que la formación de las NP Au-Cys solo se da cuando hay un cambio de pH en el complejo precursor. Por esta razón se requiere una comprensión más detallada del rol que desempeña el $-\text{[Au(I) Cys]}_n-$ en la síntesis de las NPs Au-Cys reportada en esta tesis.

IV.1.1.2 Estudio del complejo Au-Cys

Previo al estudio y caracterización de las NPs Au-Cys se trató de comprender la naturaleza y comportamiento del complejo y posible polímero ($-\text{[Au(I) Cys]}_n-$). La primera observación que debemos destacar es que durante el curso de los experimentos se observó una fuerte dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de Cys libre, presente en exceso en la mezcla de reacción. De hecho, después de la eliminación de este exceso de Cys por centrifugación, el proceso de cambio entre las formas ácida y básica del precursor no fue posible (o es muy lento). Obviamente, el control del tamaño de las NPs Au-Cys bajo esta condición es prácticamente imposible.

Para entender mejor cual es el efecto de los grupos $-\text{SH}$ se realizaron diferentes experiencias por espectroscopia de absorción UV-Vis. Como se pudo observar en la Figura 34, a pH básicos el complejo Au-Cys no presenta absorbancia alguna en la región del

espectro UV-Vis. Esto puede emplearse como herramienta para estudiar la conversión del complejo entre sus formas ácida y básica con el cambio de pH, y el efecto del exceso de Cys.

Para ello el primer paso es eliminar la Cys libre, por lo tanto se procede a lavar el complejo en medio ácido por medio de centrifugación (como fue descrito en la parte experimental). Se realizó entonces una comparación entre la respuesta (UV-Vis) al cambio de pH que experimenta esta disolución, y la que experimenta esta misma cuando se ha agregado una alícuota de la solución de cisteamina. Se siguió la cinética por medio de la banda de absorción a 380 nm, luego de la adición una alícuota de 0,1 M NaOH (momento tomado como $t=0$) y se observa la evolución temporal. Ambas experiencias se muestran en la Figura 36 y Figura 37 respectivamente.

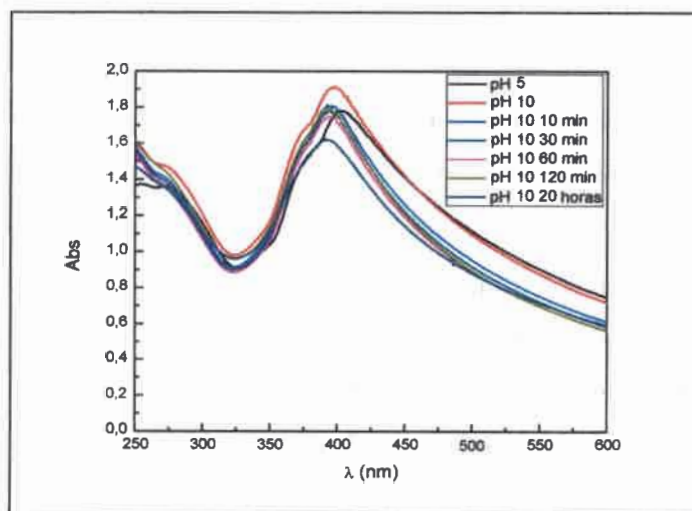


Figura 36. Espectro de absorción del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ lavado y su evolución con el tiempo a pH final 10.

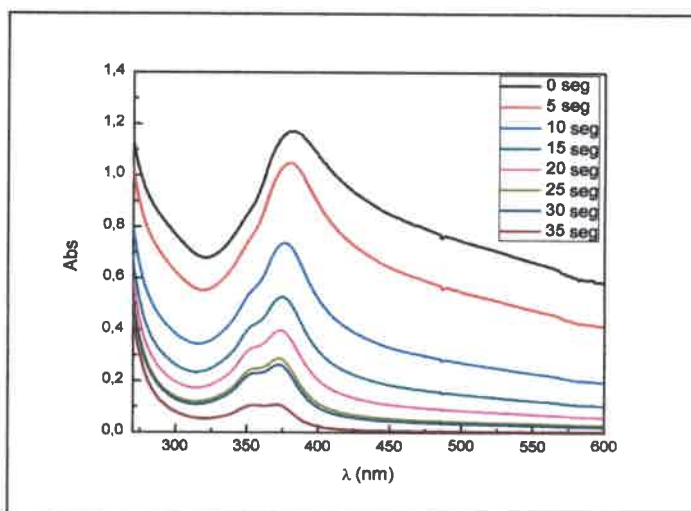


Figura 37. Espectro de absorción del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ lavado con exceso de cisteína y su evolución con el tiempo a pH final 10.

La banda de absorción a 380 nm del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ se puede deber a la transición $d_{\sigma^*} \rightarrow p_{\sigma}$ similar a la observada para puentes difosfina binucleares de complejos Au(I), lo cual es un indicio de la interacción metal-metal.²⁰³ En términos del ángulo (φ) de Au-S(φ)-Au, los datos obtenidos mediante espectroscopia UV-vis revelan la existencia de un ángulo más pequeño a pH más bajos, y un ángulo mayor a pH más altos. Estos datos han sido constatados con resultados obtenidos mediante los análisis de XANES y EXAFS, que se muestran en las próximas secciones. Esta experiencia simple demuestra y revela los primeros indicios de cómo afecta la variación del pH al complejo precursor de NPs Au. Lo que se buscará establecer con las demás técnicas es la relación de la estructura del polímero predecesor con el tamaño final de las NPs Au.

Se puede concluir que la adición de cualquier compuesto soluble que contiene grupo-SH (ensayado con el 2-aminoetanotiol) permite recuperar la capacidad de interconversión entre ambas formas del complejo precursor (ácido y básico). Una explicación posible para este hecho podría ser que el reordenamiento del complejo polimérico, como consecuencia del cambio del pH, requiere de grupos-SH libres "móviles"

Es importante notar que la reducción del complejo precursor por el NaBH_4 presente en la disolución no ocurre hasta que el pH no es alterado (a pH 2,5 no se observa reacción alguna). Este hecho muestra que el complejo de Au(I)-Cys es muy estable a este pH. Con el fin de poder corroborar la capacidad de reducción del NaBH_4 en estas condiciones de pH, se efectúa también una reacción de control con Au (III) en ausencia de Cisteína, resultando en la síntesis inmediata de NP de Au estabilizadas por carga superficial.

La Figura 39A muestra las NPs Au-Cys obtenidas por un salto desde pH=2.5 a pH=11, algunas de ellas con tamaños que no superan los 1,2 nm. Por otro lado, se observó que las exposiciones prolongadas al haz de electrones en el HR-TEM producían un visible crecimiento de las NPs Au-Cys. Es indudable que las condiciones de análisis ex-situ alteran las características de las NP producidas.¹⁸⁶ Posiblemente, el proceso implica la presencia de precursor sin reaccionar (el complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$) que rodea a las NPs Au-Cys, capaz de reducirse en las condiciones de análisis HR-TEM.²⁰⁴

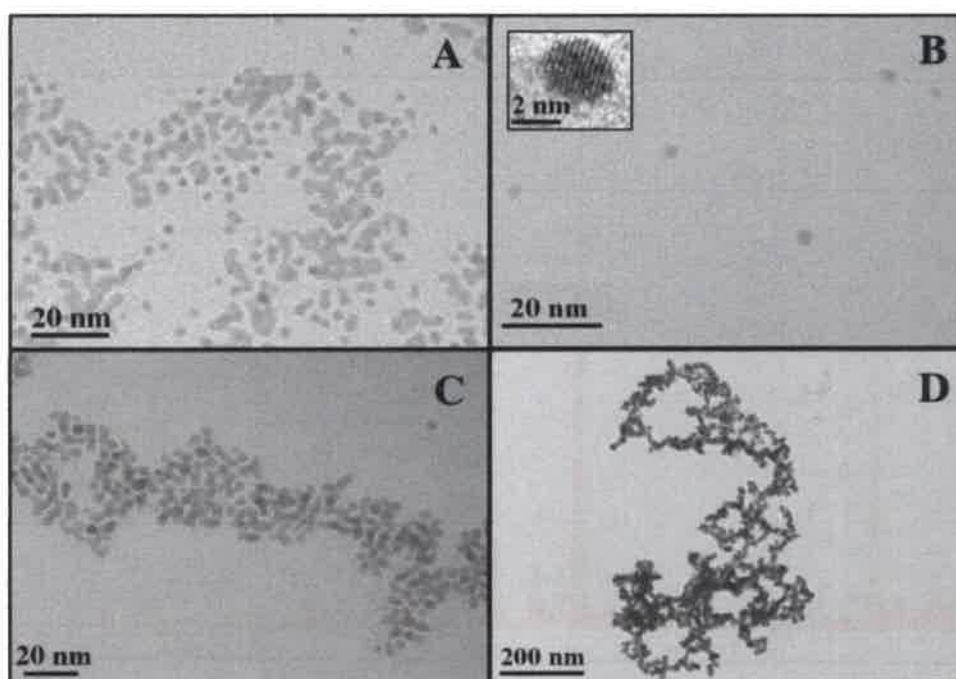


Figura 39. Imagen HR-TEM de NPs Au recubiertas con L-Cys. El punto de partida fue el $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ pH 2,5 y se fue incrementando hasta llegar a un pH final de: (A) 11, (B) 9,5, (C) 7,3, (D) 6.

Los espectros UV-Vis correspondiente a NPs Au sintetizadas a un pH final de cerca de 11 (Figura 40, curva color negro) muestran una banda de absorción fuerte, que comienza en 800 nm y aumenta progresivamente su intensidad en región UV-vis. Esta absorción ha sido asociada, en la literatura²⁰⁵ a los pequeños “clústers” de Au. Por otra parte no se observa la banda ca. 520 nm, con frecuencia asociada al plasmón superficial de NPs Au.^{206,207} De hecho, la absorción se extiende en la región entre 280 y 700 nm con un hombro en 380 nm. Mediante las imágenes HRTEM se visualizan, Figura 39 (A), NPs Au con un diámetro medio de alrededor de 1,2 nm. En la Figura 39 (A) se muestra también varias NPs Au con tamaños que exceden en gran medida el 1,2 nm. La presencia de NPs Au de mayor tamaño en disolución debe producir un desplazamiento marcado hacia el rojo en el espectro de absorción, sin embargo esto no se observa en las muestras estudiadas. Por otro lado, se observó un crecimiento visible de NPs Au después de pocos minutos de la exposición al haz de electrones durante los experimentos TEM.

Se obtuvieron resultados similares cuando el experimento se realizó a partir de $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$ (disolución cristalina e incolora), añadiendo a continuación 0,01 M NaBH_4 y finalmente 0,1 M HCl, para cambiar el pH desde el valor original de 10,5 a diferentes valores de pH final.

Los espectros de absorción de las NPs Au-Cys se obtuvieron partiendo tanto del complejo $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, como de $[\text{AuCys}]_{\text{básica}}$ (Figura 40).

Después de unos pocos segundos de reacción, los espectros UV-Vis muestran una banda de absorción fuerte a 258 nm a pH final 7 y 6 y la ausencia de la banda alrededor de 520 nm, con frecuencia asociada al plasmón de NPs-Au.^{202,205,206,208,209} De hecho, la absorción se extiende en la región entre 280 y 700 nm con un hombro a ~ 380 nm. Además, la presencia de la absorción a 550 nm del plasmón empieza a hacerse visible para pH finales superiores a 7. En este punto, debe tenerse en cuenta que todas las características observadas en el espectro UV-visible han sido asociados en bibliografía para NPs Au-Cys con diámetros inferiores a 2 nm.^{186,202,203,205} La banda de absorción a 380 nm se define

completamente cuando el pH final de la síntesis es menor a 7 y sólo es visible para un pH final de alrededor de 5.

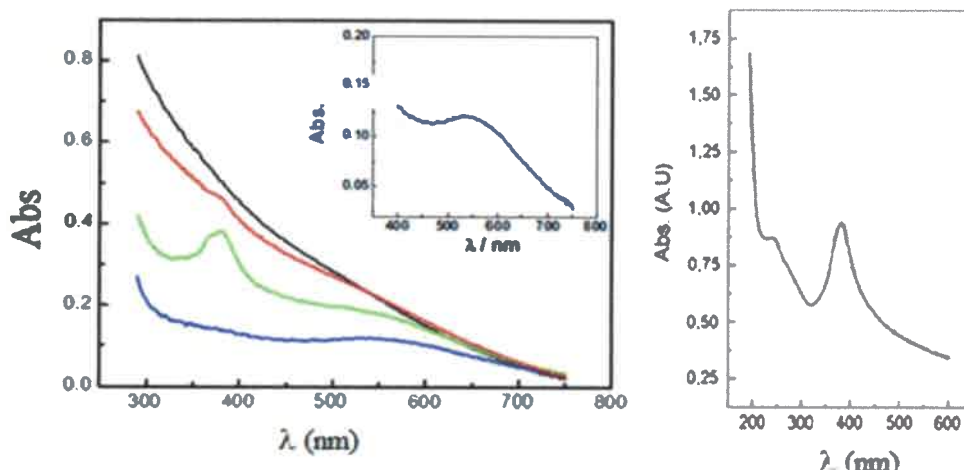


Figura 40. Izquierda. Los espectros UV-visible de NPs Au en las soluciones de reacción, obtenidas a partir de $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$, pH final = 11 (línea de color negro), pH = 9,5 (línea roja), pH = 7,3 (línea verde), pH = 6 (línea azul). Insertado; Cambio de escala de los espectros UV-Visible a pH = 6, que muestra el plasmón con más detalle. Derecha, el espectro UV-visible de NPs Au en las soluciones de reacción obtenidos a partir de $[\text{AuCys}]_{\text{básico}}$, pH final = 3.

En la Figura 39 (B), (imagen HRTEM), se observan NPs Au con un tamaño cercano a 3 nm. A partir de una interpretación directa de la HRTEM y UV-Vis, podría deducirse que las NPs Au más grande (5-7 nm) se sintetizaron cuando el pH final se ajustó en el intervalo de 6 a 8. Si bien la tendencia observada en el tamaño de las nanopartículas es correcta, los tamaños obtenidos por HRTEM deben ser corroborados por técnicas in situ, como SAXS. La razón se ha indicado anteriormente: la existencia de NPs Au que crecen en la columna TEM. Por otro lado, la L-Cys ligada las en NPs Au puede donar un par de electrones en orbitales desocupados de Au sobre la superficie de la partícula. De esta manera, las partículas reciben una densidad de carga negativa (δ^-) que puede inducir a un

desplazamiento hacia el rojo de la banda asociada a la resonancia del plasmón superficial, característico de NPs Au.

IV.1.2.2 Caracterización por Dispersión de Rayos X

Con el fin de obtener una estimación del tamaño, propagación, y aglomeración de NPs Au-Cys obtenidas a pH finales diferentes, se realizaron experiencias de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS).

El estudio SAXS se efectuó mediante una celda construida ad-hoc para realizar las mediciones in situ. Esta celda permite la introducción de los tres reactivos al mismo tiempo. Con este fin, se utilizó un doble inyector controlado por motores paso a paso, con conexión a una cámara de mezclado donde ocurre la reacción. Los reactivos son mezclados e inmediatamente inyectados a la cámara del SAXS. Las mediciones de SAXS se llevaron a cabo en la línea SAXS-1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campinas, Brasil. Las curvas SAXS se normalizaron con la intensidad del haz de rayos X incidente para compensar la disminución continua de emisión de la fuente de sincrotrón. La intensidad SAXS se determinó como una función del módulo del vector de dispersión $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta)$, siendo λ la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda = 1,61 \text{ \AA}$) y el ángulo de dispersión 2θ . Las curvas SAXS fueron registrados por un detector Pilatus. Las curvas SAXS en unidades absolutas obtenidas para NPs Au a pH 3, 8 y 9 se muestran en la Figura 41. Para caracterizar el estado final, las curvas fueron obtenidas al observarse que no hay más evolución de la señal producida por las NPs.

El análisis que sigue fue realizado en conjunto con el grupo del Dr. Félix Requejo (UNLP). Con el fin de determinar los tamaños de las NPs hemos analizado las curvas SAXS a partir de un modelo simple de solución diluida que contiene un conjunto monodisperso de NPs esféricas. Este enfoque está justificado por los resultados HRTEM, lo que demuestra que las nanopartículas aisladas son bastante esféricas.

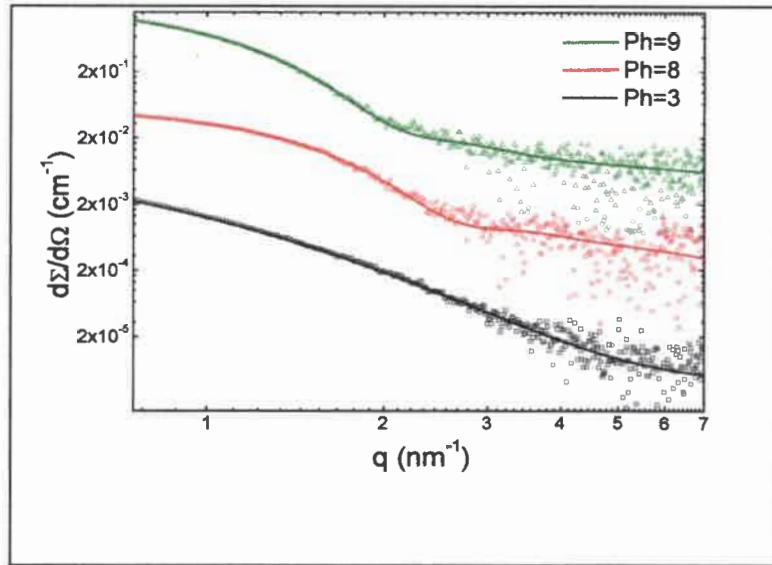


Figura 41. Símbolos: curvas de intensidad SAXS experimentales correspondientes a muestras con pH final igual a 3, 8 y 9. Las líneas sólidas: curvas de intensidad modeladas que mejor se ajustan a las curvas experimentales SAXS. Las curvas se desplazan verticalmente.

Las curvas SAXS experimentales que se representan gráficamente en la Figura 41 no presentan las formas clásicas que se espera para un conjunto de NPs esféricas idénticas, es decir $I(q) \propto v^2 |\phi(q, R)|^2$ donde v es el volumen de las NP y $\phi(q, R)$ es el factor de forma teórica asociada a la amplitud de dispersión de NPs esféricas $\phi = 3[\sin(qR) - qR - \cos(qR)]/(qR)^3$. El segundo paso fue asumir una distribución de radios de NPs, $N(R)$, descrito por la función logarítmica normal. La función de intensidad SAXS $I(q)$ que se aplicó para el modelado de las curvas experimentales de SAXS está dada por

$$I(q) \propto \int N(R)R^6 \Phi(q, R)dR \quad \text{donde} \quad N(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln R - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (16)$$

La distribución del tamaño $N(R)$ asociado a la función de modelado $I(q)$ que exhibe un buen ajuste a la curva experimental SAXS correspondiente a las muestras con pH final igual a 3, 8 y 9, Figura 41, se representan en la Figura 42. Los principales parámetros de tamaño derivadas del análisis descrito de nuestros resultados de SAXS se reportan en la Tabla 2.

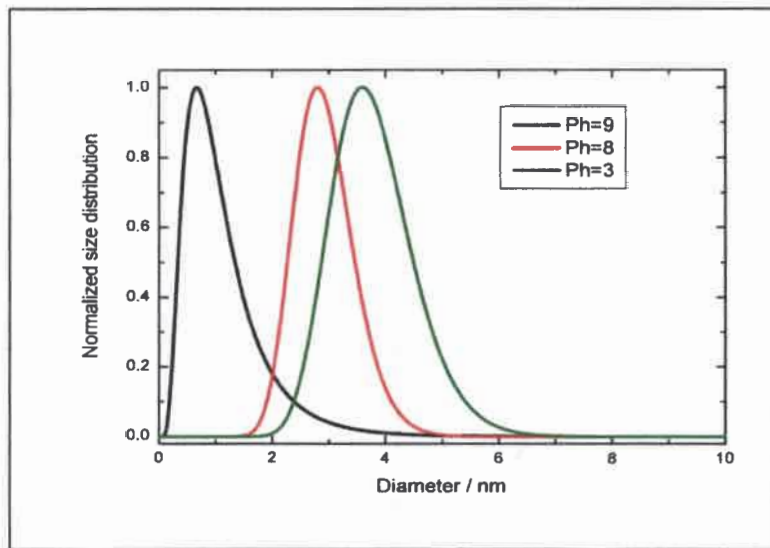


Figura 42. Funciones de distribución de tamaño normalizados derivados del análisis de las curvas SAXS representados en la Figura 41.

Tabla 2. Parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste de curvas SAXS. Se presenta el número de nanopartículas por unidad de volumen NP (en unidades arbitrarias), el radio medio de la aritmética, $\langle R \rangle = e^{\frac{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2}{2}}$, la desviación estándar $sd = ((e^{\sigma^2} - 1) \langle R \rangle^2)^{1/2}$ para cada valor de pH.

	pH 9	pH 8	pH 3
N_p / arb. Units	$7,94 \pm 0,07$	$9,7 \pm 2$	390 ± 10
$\langle R \rangle$ /nm	$1,862 \pm 0,006$	$1,490 \pm 0,009$	$0,6 \pm 0,1$
sd /nm	$0,191 \pm 0,002$	$0,166 \pm 0,003$	$0,37 \pm 0,08$

IV.1.3 Análisis XANES y EXAFS

El comportamiento del precursor polimérico $-\text{[Au(I) Cys]}_n-$ con la variación del pH de la solución, mencionado anteriormente demanda el subsiguiente análisis, a partir del cual se tratará de identificar la naturaleza química en la vecindad inmediata del átomo de oro, y su estado de oxidación. Con este fin, se utilizaron las técnicas espectroscópicas XANES y EXAFS. La caracterización in situ del estado de oxidación del oro en el precursor [AuCys] a dos valores de pH se llevó a cabo por medio de espectroscopia de XANES en el borde L_3 del Au y los resultados se muestran en la Figura 43. El borde de absorción L_3 de metales de transición presenta características importantes, a través de las cuales se puede sondear la ocupación de los estados electrónicos d. Por ejemplo, los metales de transición de la tercera fila presentan un pico grande después del borde de absorción, generalmente se llama "línea blanca", que corresponde principalmente a la transición electrónica permitida del dipolo eléctrico de los estados $2p$ a los $5d$. La intensidad de la línea blanca está directamente relacionada con la densidad de estados desocupados.

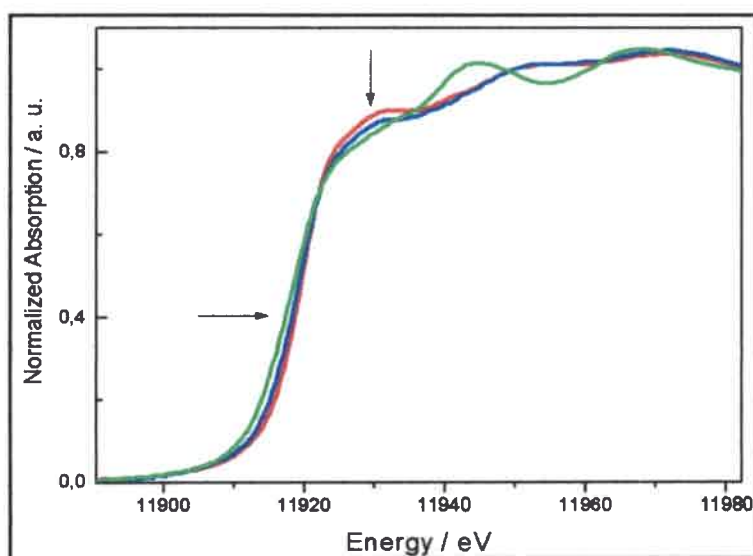


Figura 43. Los espectros XANES en el borde L_3 de Au de complejos de Au-Cys en ácido (—) y básico (—) en comparación con la de oro metálico (—).

Lytle et al.,²¹⁰ estudiaron el borde de absorción L_3 de Au, Pt, Ir y Ta y demostraron que la línea blanca aumenta con el aumento del número de huecos 5d. Esto dio una herramienta para estimar la densidad de estados vacíos en metales del tercer período de transición. Mansour et al.,²¹¹ y Ankudinov et al.²¹² propusieron métodos para la determinación del número de estados vacíos a través de la medición de los bordes de absorción L_2 y L_3 . En particular, el espectro XANES del borde L_3 de Au metálico no presenta una línea blanca indicando que los estados 5d están llenos. Además, se ha demostrado que para los metales de transición del tercer período, la posición del borde de absorción y la intensidad de la línea blanca en el borde L_3 están ambos directamente relacionados con el número de oxidación del átomo absorbente²¹³. A medida que el número de oxidación del átomo absorbente aumenta, el borde se mueve a mayor energía y la intensidad de la línea blanca aumenta debido a la mayor densidad de estados vacíos.^{213,214}

El cambio en el estado de oxidación de Au se observa para ambos complejos $[\text{AuCys}]_{\text{ácido}}$ y $[\text{AuCys}]_{\text{básico}}$ con respecto al oro metálico. La posición del borde se mueve a mayor energía y hay un aumento de la intensidad de "línea blanca" de los complejos de Au-Cys. La tendencia demuestra que en medio ácido los cambios de borde son de mayor energía que en medio básico, y el aumento de la línea blanca es más grande. Ambos hechos son inferencias de que el oro se encuentra más reducido en solución básica.

La Figura 44 muestra los espectros EXAFS y la correspondiente transformada de Fourier, de los complejos de Au-Cys. La espectroscopia EXAFS proporciona información estructural de la absorción en los alrededores de un átomo. En particular se puede determinar la distancia, el número y tipo de unión de los átomos en las primeras capas. Ambos espectros, tanto en medio ácido como en medio básico, presentan un pico a 1,8 Å sin correcciones de fase que indican la presencia de los vecinos en la primera capa de coordinación. No se observa ninguna evidencia de presencia de átomos de oro. Con el fin de analizar cuantitativamente estos datos, los picos principales se aislaron y se ajustaron utilizando procedimientos estándar. Se utilizan diferentes átomos para ajustar ambos

espectros: N, O y S. Los valores teóricos se han generado por el programa FEFF.²¹⁵ Como un cálculo ab initio, el FEFF utiliza una lista de las coordenadas atómicas de un clúster y la información física del sistema, como el tipo de absorción atómica y el nivel central excitado. En nuestro caso, la lista de coordenadas atómicas se simplificó utilizando el código ÁTOMOS,²¹⁶ a partir de una descripción cristalográfica del sistema. El parámetro E_0 para cada par atómico se dejó a variar de forma independiente. El valor del factor de reducción $S_0^2 = 0.93$ se obtuvo a partir de una lámina de Au y se mantiene fija para todas las muestras. Los ajustes de las funciones se muestran como líneas continuas en las transformadas de Fourier de la Figura 44.

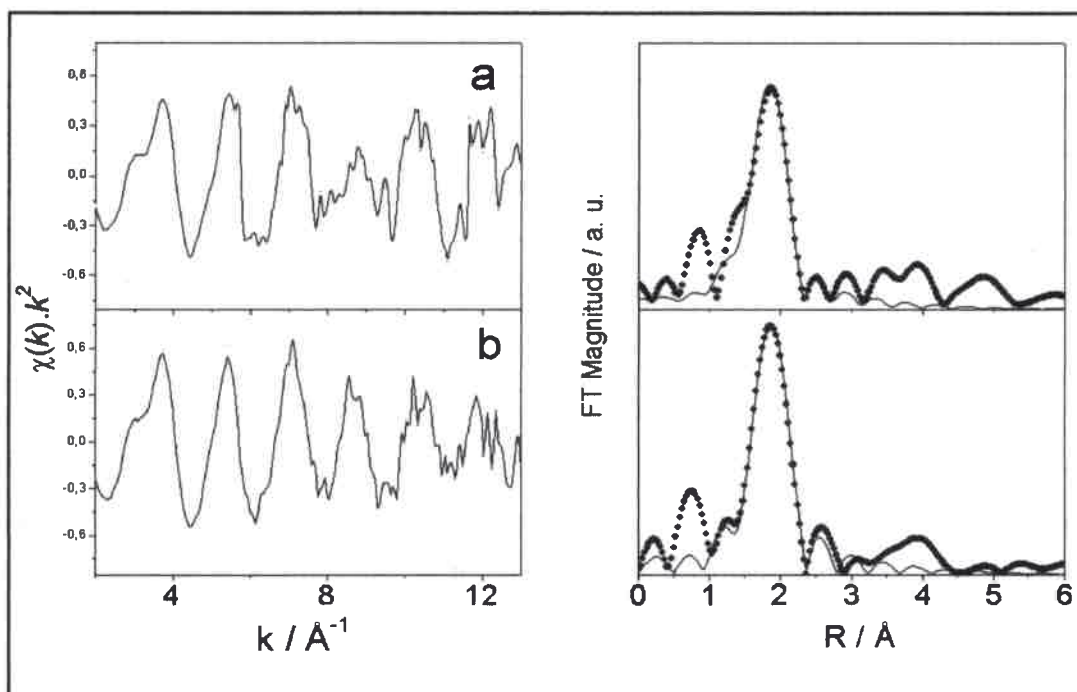


Figura 44. Los espectros EXAFS de complejo de Au-Cys en medio (a) ácido y (b) básico (izquierda) y sus correspondientes transformadas de Fourier (círculos, derecha) y las funciones ajustadas (líneas sólidas, a la derecha).

Tabla 3. Resultados obtenidos constituyen las conexiones mostradas en la Figura 44.

	N	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^{-2}$	E_0 / eV
[Au-Cys] _{basico}	2,0 ± 0,2	2,31 ± 0,01	0,003 ± 0,001	4 ± 1
[Au-Cys] _{acido}	2,1 ± 0,3	2,29 ± 0,02	0,006 ± 0,002	3 ± 1

N: número de coordinación promedio, R: distancia interatómica, σ^2 : factor de Debye-Waller, E_0 : parámetro de cambio de energía.

Los resultados que se muestran en la Tabla 3, son los parámetros obtenidos de la Figura 44. Los átomos de nitrógeno y de oxígeno no ajustan bien los datos y sólo una capa de átomos de azufre resultó en un buen ajuste con los parámetros. En ambos casos el modelo arroja que se encuentran 2 átomos de azufre en la primera capa de coordinación de los átomos de Au. Sin embargo ambos sistemas no son iguales; se encontró una ligera diferencia en la distancia de Au-S, 2,31 Å para la solución en medio básico y 2,29 Å para medio ácido. Esta distancia de enlace más corto para la solución de ácido es una indicación de un estado de oxidación superior, conforme con los resultados XANES²¹⁷. Además, hay un gran aumento en el factor de Debye-Waller en la solución de ácido probablemente lo que significa que en tal caso, el complejo de Au-Cys es más desordenado y menos definido.

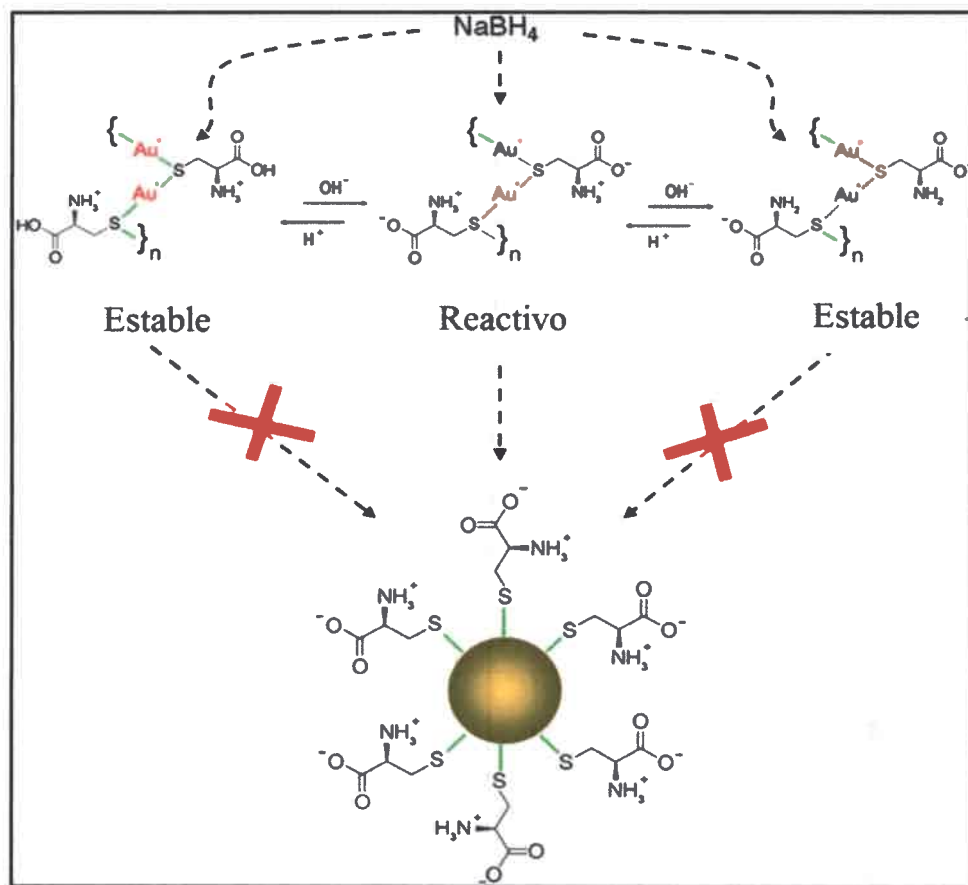
Considerando los resultados obtenidos por XANES y EXAFS para los precursores de reacción, se puede concluir que el pH no sólo modifica el estado de carga del polímero sino también su ordenamiento estructural. Este mismo efecto ha sido reportado por Briñas et al para polímeros Au-SGH.¹⁹⁹ Estos investigadores han estudiado NPs de Au con glutatión (SGH) como agente de protección en lugar de cisteína, de hecho informan un método para sintetizar NPs Au con tamaño controlables, con diámetros que van de 2 a 6 nm, mediante la variación del pH de la solución antes de la reducción. El mecanismo con el que se controla el tamaño se ha atribuido a una dependencia del tamaño del polímero precursor con el pH. Al igual que ocurre con la Cisteína, el glutatión forma un complejo con Au (I) [Au (I)-glutatión]. El diámetro que alcanzan las NPs de Au es más pequeño cuando el valor de pH se aproxima a l punto isoeléctrico (PI) del GSH (alrededor de pH 3). Para el caso particular de los precursores con Au(I)-Cys, con un PI cercano a 5, el

mecanismo propuesto puede ser estudiado a pH por debajo y por encima del PI. De hecho, los cambios en el pH también modifican considerablemente el estado oxidación de los centros metálicos y en el número de coordinación entre Au-S. El polímero debe experimentar, por lo tanto, interacciones adicionales Au-S a valores de pH bajos. De hecho, el complejo Au-Cys presenta un marcado pico de absorción en 380 nm, visible solamente a pH de alrededor de 5. Se ha propuesto que esta absorción se origina por interacciones Au(I)-Au(I) debido a la proximidad entre centros metálicos. Los experimentos XANES y EXAFS realizados proporcionan, además, evidencia de que los centros metálicos y las moléculas de cisteína presentan algunas interacciones adicionales.

Independientemente de las rutas sintéticas utilizadas (precursor básico o ácido), aparece el mismo color amarillo/marrón asociado al plasmón de pequeñas NPs Au en disolución, en claro acuerdo con el mecanismo sintético propuesto por Briñas et al.¹⁹⁹. Sin embargo, el papel inhibitorio desempeñado por la Cys, dificultando la reducción de Au (I) a pH <3 y pH > 9 (ver Esquema 1) es más difícil de predecir.¹⁸⁶ La dependencia de la cinética de reacción sobre la existencia de grupos -SH adicionales sugiere que algún requisito adicional debe ser satisfecho para que la reducción sea posible. Es probable que la ausencia de grupos -SH "libres" afecten la velocidad de ordenamiento del polímero de acomodarse como resultado de un cambio de pH, que es un requisito necesario durante la reducción de Au (I) a Au (0). Esta hipótesis es apoyada también por la lentitud observada en la interconversión del complejo cuando se cambia el pH en la ausencia de otros grupos-SH. Específicamente, los grupos -SH unidos a Au (I) tienen movilidad reducida. Al igual que ocurre en los polímeros entrecruzados, cualquier cambio en la conformación requiere superar una barrera energética.

En el Esquema 1 se muestra la dependencia del tamaño con el pH. Sin embargo, ya que hay otros grupos capaces de interactuar con el Au (I), no está claro si el cambio en el pH también está acompañado por un cambio en la naturaleza química del estado de oxidación en el complejo, en el metal, etc.

En este punto, el análisis XANES y EXAFS proporciona evidencia de que están también presentes en esta condición algunas interacciones adicionales entre los centros metálicos y las moléculas de L-Cys (esquema 1). En la solución ácida el borde se desplaza a una energía superior que en solución básica y el aumento de la línea blanca es más grande. Ambos son indicadores de que el Au está más reducido en solución básica; este hecho es consistente con la característica de ácido del tiol. Además, EXAFS también proporciona evidencia sólida de que es el átomo de S, y no otro, el enlazador entre Au (I) y cisteína a cualquier pH. Este dato podría estar justificando el posible reordenamiento del polímero $-\text{[Au-SH]}_n-$ con el cambio de pH, como la principal causa de la reactividad.



Esquema 1. Correlación entre la estructura, la reactividad y el pH del complejo Au-Cys.

Los resultados de SAXS confirman las observaciones anteriores de TEM en cuanto a la formación de NPs Au ultrapequeñas cuando se cambia el pH entre ambos estados no reactivos (nótese que en este caso, las NPs Au fueron obtenidos por los saltos de un pH inicial =11 hasta pH =3, pH =8 y pH =9, respectivamente). Las características claramente diferentes de las curvas mostradas en Figura 41 indican que el tamaño de las NPs Au depende del valor de pH final. Todas las muestras presentan una distribución de radios de volumen ponderado de modo único, con un diámetro promedio creciente a medida que aumenta el pH.

IV.1.4 Fluorescencia de NPs Au

Sarangi et al¹⁸⁸ reportaron una fuerte emisión de fluorescencia de NPs Au recubiertas por Cys, con un tamaño promedio de 2 nm. Resulta interesante que en dicho trabajo se menciona que la dependencia de la actividad óptica de NPs Au varía con la cantidad adicionada de una solución de L-Cys. Sin embargo, no se indicaron procesos fluorescentes propios del complejo Au(I)-Cys.

Primeramente lo que se hizo fue estudiar la fluorescencia de las NPs Au-Cys a diferentes pH finales, por el método de síntesis anteriormente discutido. Se utilizó en toda la experiencia una longitud de onda de excitación de 380 nm. Se seleccionó esta longitud de onda porque está presente una banda de absorción en todos los espectros a los diferentes pH finales.

Como se puede observar en la Figura 45, en las disoluciones que contiene NPs existe una fuerte emisión de fluorescencia, a pH final de 3 y de 5, ubicada en 395 nm y 415 nm. También se observan bandas de menor intensidad a 465 y 495 nm. A pH 7, solo puede ser apreciable una banda de emisión a 415 nm y de menor intensidad que a pH más ácidos. Algo muy diferente ocurre a pH 9, donde se pueden apreciar diferentes bandas de emisión a 395, 415, 425, 435 y a 445 nm.

Como se estableció en las secciones anteriores, el complejo precursor Au(I)-Cys presenta un interesante comportamiento frente a distintas condiciones externas. En base a esto se decidió estudiar la emisión del mismo a diferentes pH y su dependencia con tamaño de las NPs Au-Cys. En todos los análisis se encuentran presentes cantidades apreciables del complejo Au (I)-Cys, que no puede ser eliminado del medio dada su similitud con las propias NPs Au-Cys, y por esto el análisis se torna más complejo.

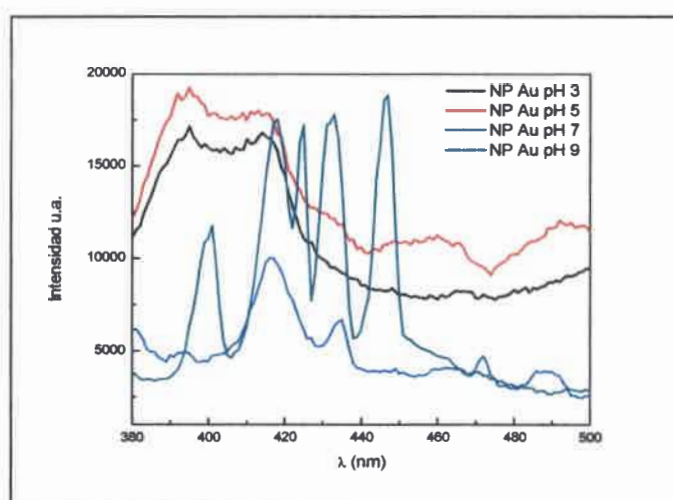


Figura 45. Espectros de emisión de NPs Au a diferentes pH finales. Longitud de onda de excitación a 380 nm.

Suponiendo que la banda de absorción a 380 nm, como se ha discutido anteriormente, se debe a las transiciones entre los núcleos metálicos Au (I) presentes en el complejo, se presume que la banda de emisión a 395 nm podría deberse a esta transición, y efectivamente como se observa en la Figura 45 la banda de emisión a 395 nm se encuentra presente en los espectros de fluorescencia del complejo a pH 3 y 5.

Por otro lado, se realizaron los espectros de emisión de las NPs Au-Cys en ausencia de L-Cys libre y con un agregado de la solución de Cisteamina, Figuras 46 y 47 respectivamente, observándose el efecto de los grupos -SH añadidos.

Como se puede observar en la Figura 46, la banda de emisión a 415 nm no está presente en los espectros de emisión del complejo puro Au(I)-Cys (sin reducir), por lo tanto se puede atribuir esta banda a la emisión de las NPs Au-Cys, la cual es de menor intensidad que la de 395 nm. La banda de emisión de 445 nm está presente tanto en los espectros de NPs Au-Cys como en el complejo precursor a diferentes pH, por lo que también se puede atribuir al complejo. Por lo tanto, observando los espectros de fluorescencia a pH 9 se observa que las NPs Au-Cys exhiben bandas de emisión que no son atribuibles al complejo Au-Cys al mismo pH. Se puede suponer, entonces, que dichas bandas de emisión se deben a transiciones electrónicas presentes en NPs de tamaño muy reducido, de las cuales no se conocen reportes previos y por lo tanto es importante destacar que este hecho también influye en la fluorescencia de las NPs Au-Cys.¹⁸⁸

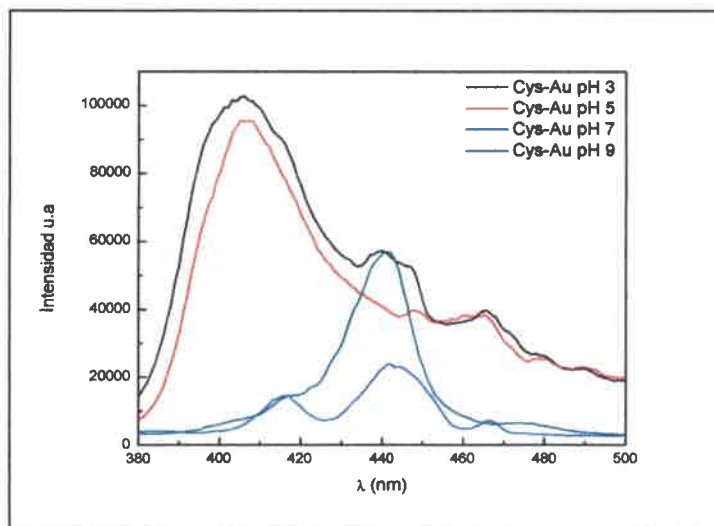


Figura 46. Espectros de Fluorescencia del complejo Au (I)-Cys a diferentes pH.

En la Figura 47 se puede apreciar los espectros de emisión de las NPs Au-Cys, que han sido sometidas, por centrifugación, a la eliminación de L-Cys no ligada y también con la adición de un alícuota de cisteamina. Como se observa en dicha figura la banda a 395 nm

no es muy significativa, comparada con la de 415 nm. Por lo tanto se puede especular que dicha banda, 395 nm, tiene solo relación con lo que ocurre en el complejo Cys-Au. Este hecho confirma que las interacciones responsables de esta banda se deben a la proximidad entre los núcleos metálicos, dependiente de la presencia del polímero $(-S-Au(I)-)_n$ y por lo tanto del pH. Las demás bandas presentes en esta figura coinciden con las de la Figura 46, en la que se exhiben los espectros de emisión de las NPs Au-Cys, tal como fueron sintetizadas.

A través de este análisis, se puede inferir que no solo las NPs-Au poseen fluorescencia, debido a su escaso tamaño, sino que también el complejo Au-Cys presenta un interesante comportamiento óptico, posiblemente por la gran cantidad de núcleos metálicos presentes en su estructura.

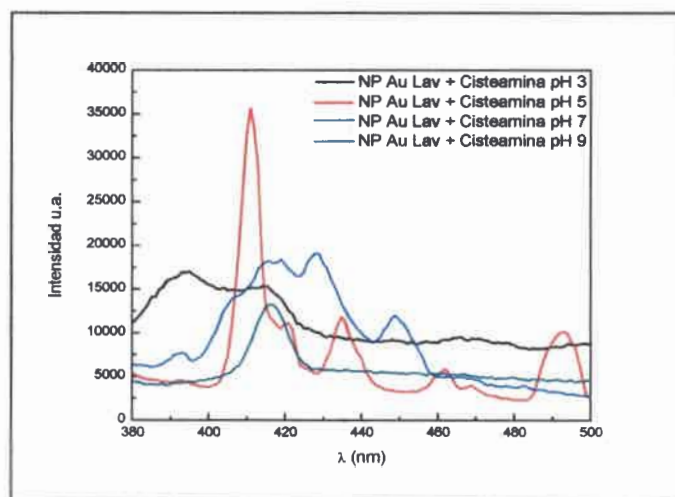


Figura 47. Espectros de Fluorescencia de NPs Au recubiertas con Cys lavadas y con adición extra de cistamina a diferentes pH.

IV.1.5 Auto-ensamblado capa por capa

Con todo el análisis anterior del polímero precursor de las NPs Au-Cys en solución, resulta interesante estudiar el comportamiento del complejo Au-Cys y de las NPs Au-Cys, sobre superficies. Para ello se propuso la síntesis de las mismas sobre portaobjetos de vidrio. El objetivo es comprobar, al menos cualitativamente, si son capaces de generar estructuras auto-ensambladas y, sobre todo, si el método de control de tamaño observado en disolución opera sobre una película. De ser factible, el método permitiría obtener NPs Au-Cys de forma ordenada y controlada, para ser aplicadas sobre electrodos y finalmente analizar su capacidad electrocatalítica.

Para iniciar el autoensamblado se funcionalizó un vidrio con un mercapto-silano, capaz de unirse al vidrio (silicato) y, por el otro lado, tener un grupo afin con la sal de Au (III). Por ello se utilizó el 3-(Mercaptopropil) trimetoxisilano, procedimiento ya detallado en el capítulo III.

Como se observa en la Figura 48, después de los ciclos de auto-ensamblado (b) y antes de la reducción (a), se forma una película con una coloración muy similar a la coloración del complejo en solución, amarillento, opaco y translucido. La Figura 48 se muestra el estado posterior a la reducción con NaBH_4 , como se puede percibir la coloración es más oscura, indicando efectivamente la formación de NPs Au recubiertas de Cys, (cualitativamente, es el mismo color que se observa para NPs Au a pH 5).

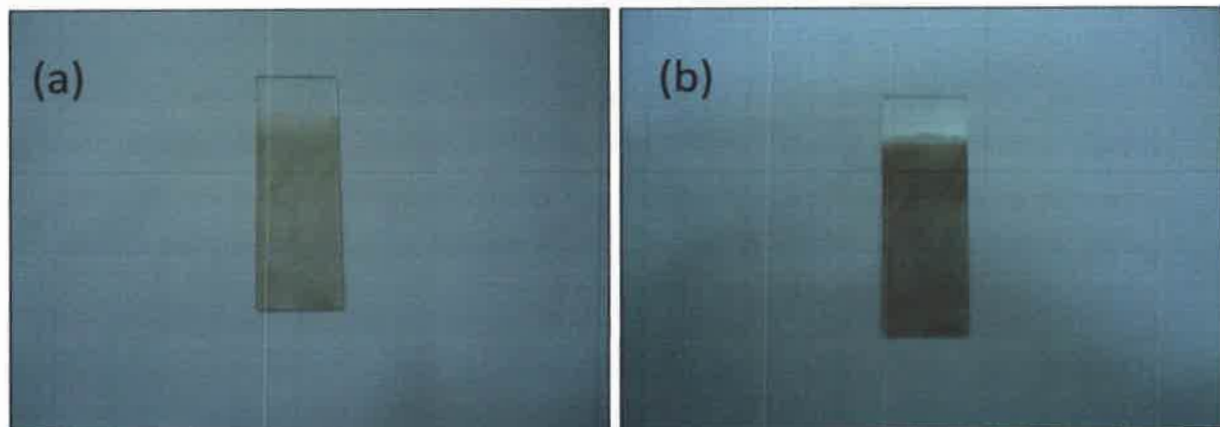


Figura 48. (a) Porta-objetos con complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{acido}}$ autoensamblado capa por capa. (b) Porta-objetos con complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{acido}}$ autoensamblado capa por capa después de la reducción con NaBH_4 .

Se intentó tomar espectros de absorción UV-Vis de estas películas, pero los registros fueron de muy mala calidad debido a los procesos de dispersión asociados a la misma. Cabe destacar que este ensayo se realiza para adaptar el método de síntesis anteriormente discutido a sustratos que sirvan a fines electroquímicamente prácticos. Asumimos, por lo tanto, que el cambio de color indica que, efectivamente, el proceso conlleva a la formación de NPs Au-Cys.

IV.1.6 Medidas Electroquímicas de NPs Au cubiertas por Cys

Para evaluar la actividad electrocatalítica del sistema NPs Au-Cys, se procedió a depositar $45 \mu\text{L}$ del complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{Acido}}$ previamente lavado 3 veces, sobre un electrodo de carbón vítreo (Figura 49). Luego del depósito se deja secar en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se registra un voltamperograma en H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ a una velocidad de barrido de 5 mV/s como se observa en la Figura 49. En dicha figura se puede apreciar un hombro a $1,4 \text{ V}_{\text{ERH}}$, este valor puede asignarse al potencial de oxidación de oro¹⁸⁷, pero el mismo desaparece cuando se adquiere el segundo ciclo, posiblemente por desprendimiento.

Se intentó la reducción del complejo por vía electroquímica llevando al sistema a potenciales más bajos y empezando el ciclo en sentido catódico, sin éxito alguno. También se cambió el pH del sistema, empleando pH más básicos en la solución de electrolito soporte. Los voltamperogramas no detectaron la presencia de los picos asociados al Au (0).

Se decidió producir la reducción química con NaBH_4 , de la siguiente manera: primero se realizan depósitos del complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{acido}}$ sobre vidrio y se dejaron secar en estufa, de la misma forma que sobre el electrodo de carbón vítreo.

Luego se realiza la reducción por vía química agregando una alícuota de la solución del reductor sobre el complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{acido}}$, observando la coloración marrón asociada a la presencia de pequeñas NPs Au (experiencia control). Se repite el proceso, pero para una película depositada sobre el electrodo de carbón vítreo. Como se muestra en la Figura 50, se registra por voltamperometría cíclica a 5 mV/s en H_2SO_4 0,5 M, cuál fue el comportamiento electroquímico de este sistema.

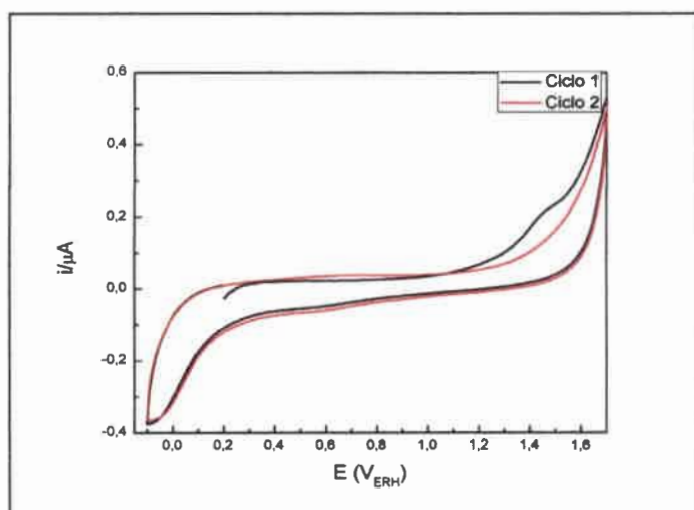


Figura 49. Voltagrama del Complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{acido}}$ sobre carbón, en 0,5 M H_2SO_4 , Electrodo de referencia (ERH) velocidad de 5 mV/s.

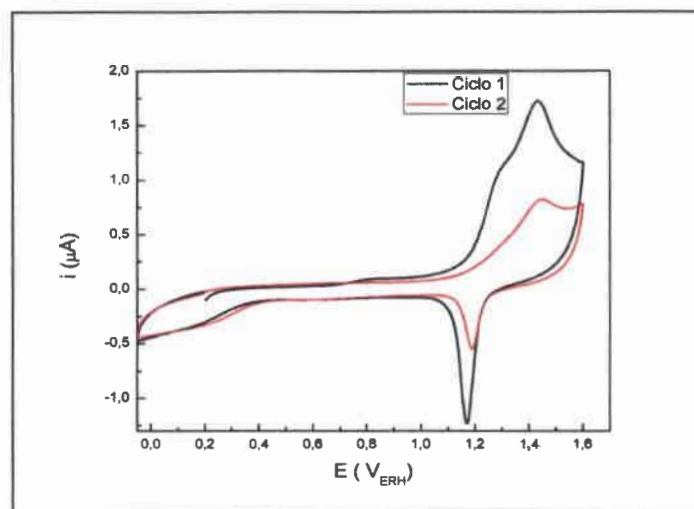


Figura 50. Voltagrama del complejo $[\text{Au-Cys}]_{\text{ácido}}$ reducido en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, Electrodo de referencia RHE velocidad de 5 mV/s .

En la Figura 50, el primer ciclo del voltamperograma muestra los picos de oxidación, a $1,4 \text{ V}_{\text{ERH}}$, y de reducción, a $1,2 \text{ V}_{\text{ERH}}$, característicos de $\text{Au}(0)$, más intensos que los observados en el transcurso del segundo ciclo. Esta disminución en las corrientes observadas se puede deber a diferentes causas, como el desprendimiento de las NPs, la pérdida de contacto eléctrico de las mismas con el electrodo, aglomeración, etc.

Un aspecto de interés, sobre todo en función del objetivo del trabajo, es corroborar si las películas creadas de esta manera presentan actividad electrocatalítica¹⁹¹ para la reacción de reducción de oxígeno. El voltamperograma de la Figura 50 se realizó en un ambiente libre de oxígeno, ya que previamente se burbujeó con N_2 durante 20 minutos. Entonces se procede a cambiar la solución de la celda electroquímica y a burbujear durante 20 minutos O_2 , de modo de saturar la disolución con este gas. Luego se registra un voltamperograma en las mismas condiciones anteriores, mostrado en la Figura 51.

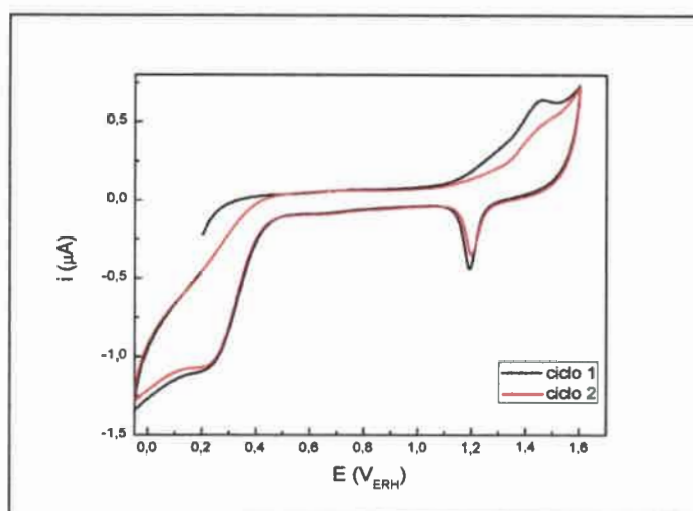


Figura 51. Voltamperograma cíclico de las NPs Au recubiertas por Cys soportadas sobre el electrodo de carbón vítreo en presencia de oxígeno.

Como se puede apreciar en la Figura 51, la presencia de O_2 en disolución se manifiesta con un pico de reducción a $0,25 V_{ERH}$, que se puede asignar a la reducción de oxígeno.¹⁸⁹ Con lo cual se corrobora que la superficie del material no está inhibida por la presencia del grupo $-S-$ de la Cys, y retiene la capacidad catalítica de las NPs de Au.

Este punto es muy importante, porque se comprobó la formación de las NPs Au-Cys sobre un sustrato carbonoso y su capacidad para la reducción de O_2 . Además hay que destacar el especial interés de este tipo de materiales para ser utilizado como cátodo de oxígeno en baterías Li-aire.²¹⁸

Como se estableció anteriormente, poder corresponder los efectos estructurales de estas nanoestructuras, más allá de su tamaño, con la actividad electrocatalítica no es un hecho trivial. Se ha discutido anteriormente que las NPs Au-Cys poseen restos del complejo precursor Au (I)-Cys alrededor de su núcleo metálico por lo que la interpretación del comportamiento electroactivo del sistema podría dificultarse.

No obstante, aunque se trata de una superficie activa, la imposibilidad de obtener una superficie completamente limpia, sin restos del complejo precursor como así también

de Cys, derivó en la búsqueda de otros métodos de modificación superficial con el fin de obtener nanoestructuras de Au y poder de esta manera vincular efectos de ensambles con reacciones de interés en electrocatálisis.

De todas maneras el método de síntesis descrito en las secciones precedentes es interesante por sí mismo, ya que permitió establecer importantes relaciones con respecto a la influencia de la condiciones de síntesis en el tamaño final de las NPs Au-Cys.

IV.2 Síntesis y Caracterización de NP Au sin agente estabilizante extra

La formación de NPs de Au en ausencia de agente estabilizante es un tópico que se estudia con frecuencia en distintas áreas de la nanotecnología, de hecho se han reportado diversos artículos,^{58,219-222} que obtienen resultados interesantes y en cierta medida coincidentes con los que se presentan en esta sección. El método de síntesis expuesto aquí es sencillo, reproducible y limpio, permite obtener NPs de Au con alto grado de estabilidad y diámetros menores a los 10 nm. Previo a depositarlas en las diversas superficies de Pt, se procedió a registrar un espectro de absorbancia Uv-Vis para corroborar la presencia del plasmón superficial y de esta manera poder caracterizar dichas disoluciones.

Como se detalló en el capítulo III, sección III.2.1, se sintetizaron NP de Au en ausencia de un agente estabilizante externo. Se logró obtener una dispersión homogénea y de coloración rojiza, tal como se observa en la Figura 52.

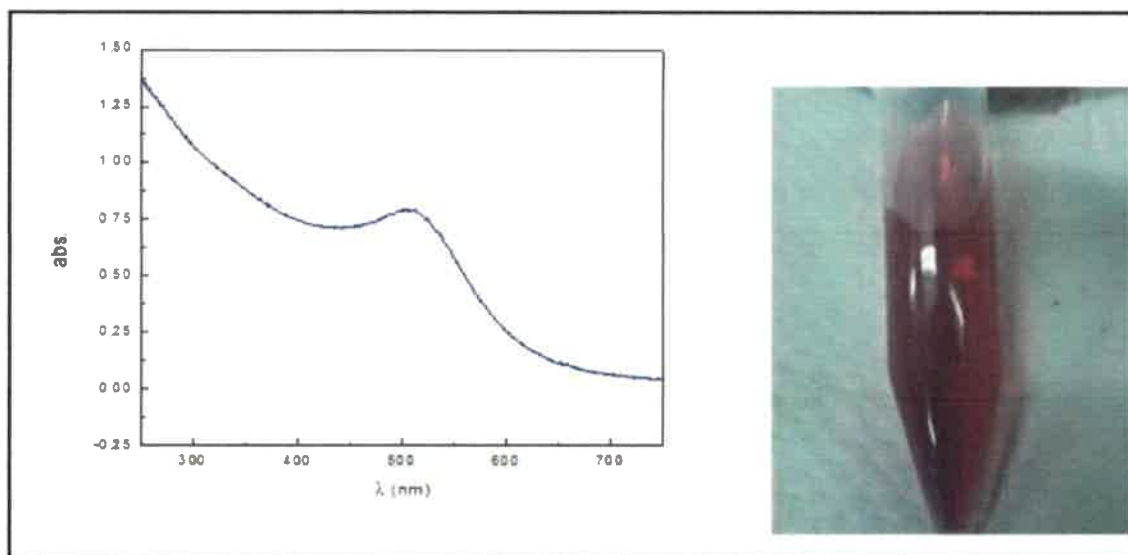


Figura 52. Espectro de absorción de NP Au, sintetizadas como se explica en la sección superior. Figura de la derecha, imagen de la solución de NP Au.

La banda que se visualiza a aproximadamente 510 nm, se asocia con la presencia del plasmón superficial en NPs de Au. Esto es compatible con resultados encontrados en bibliografía,^{200,223-225} para diversas NPs Au de aproximadamente 10 nm de diámetro. Para obtener una estimación más precisa del tamaño de dichas NPs de Au se procedió a analizarlas mediante microscopía electrónica de barrido (TEM), medidas realizadas por el equipo del Dr. Sergio Moreno en el Centro Atómico Bariloche, cuyas imágenes se muestran en la Figura 53.

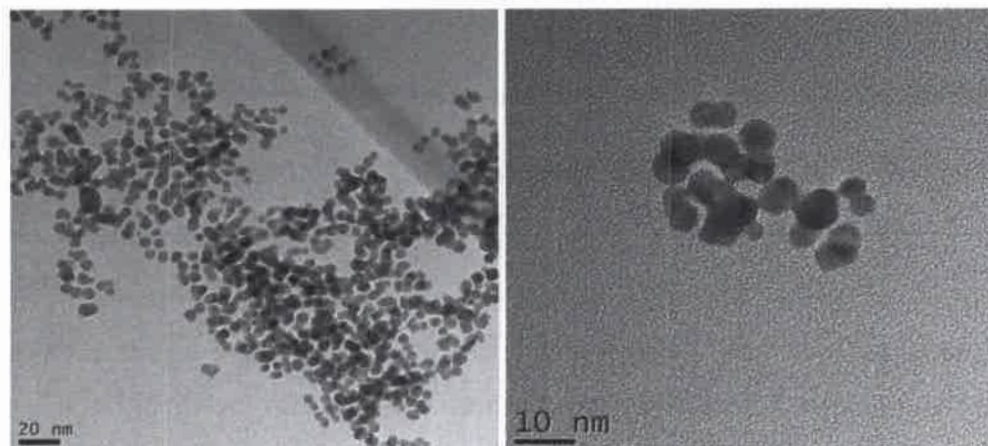


Figura 53. Imágenes TEM para NPs de Au sintetizadas en ausencia de un agente estabilizante externo.

Mediante las imágenes TEM se puede inferir que las NPs de Au, obtenidas a partir de este tipo de síntesis, poseen una distribución de tamaño homogéneo, un diámetro medio de 7 nm, además de poseer forma circular uniforme. En base a esta última proposición, se justificaría que las NPs de Au podrían llegar a estabilizarse mediante interacciones electrostáticas por parte de los aniones Cl^- presentes en el medio de reacción. De esta manera, la posibilidad de obtener NPs Au, de tamaño pequeño, en ausencia de cualquier compuesto orgánico, es importante para modificar superficies de Pt y así comparar el comportamiento electrocatalítico con los resultados discutidos hasta ahora de las superficies de Pt pc con depósitos espontáneos de Au.

IV.3 Síntesis de Nanopartículas (NP) de Pt en Microemulsión

IV.3.1 Caracterización por STM (Microscopía de Efecto Túnel)

Como se explicó en la sección experimental, capítulo III, se realizaron 2 síntesis de microemulsiones de NP Pt, utilizando Brij 30 como surfactante y agente protector de las mismas. Se utilizaron 2 concentraciones distintas del precursor metálico, H_2PtCl_6 , 0,2 y 0,1 M respectivamente. Las medidas se hicieron en el Servicio de Microscopía de Fuerzas Atómicas (SMFA), SEGAI (Servicio General de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de La Laguna. Se registraron las respectivas imágenes STM de estas muestras (Figura 54). Como sustrato fueron utilizadas placas de Au ($1 \times 0,5 \text{ cm}^2$). Después de realizarle tratamiento con llama (“flame annealing”), estas placas consistieron en cristales de Au orientados preferiblemente (111), de tamaño micrométrico con terrazas atómicamente⁷⁴ lisas separadas por escalones de altura monoatómica. Se utilizó la altura de estos escalones ($0,24 \pm 0,02 \text{ nm}$) para calibrar el piezoeléctrico del STM en la dirección z. Para la deposición de micelas sobre Au (111), la placa metálica de Au se mantuvo a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, aplicándole a intervalos de 15 minutos baños en acetona ultra pura. Se realizó el depósito de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de la microemulsión en 2 placas diferentes. En la Figura 54 se analizan las dos distribuciones de NP Pt.

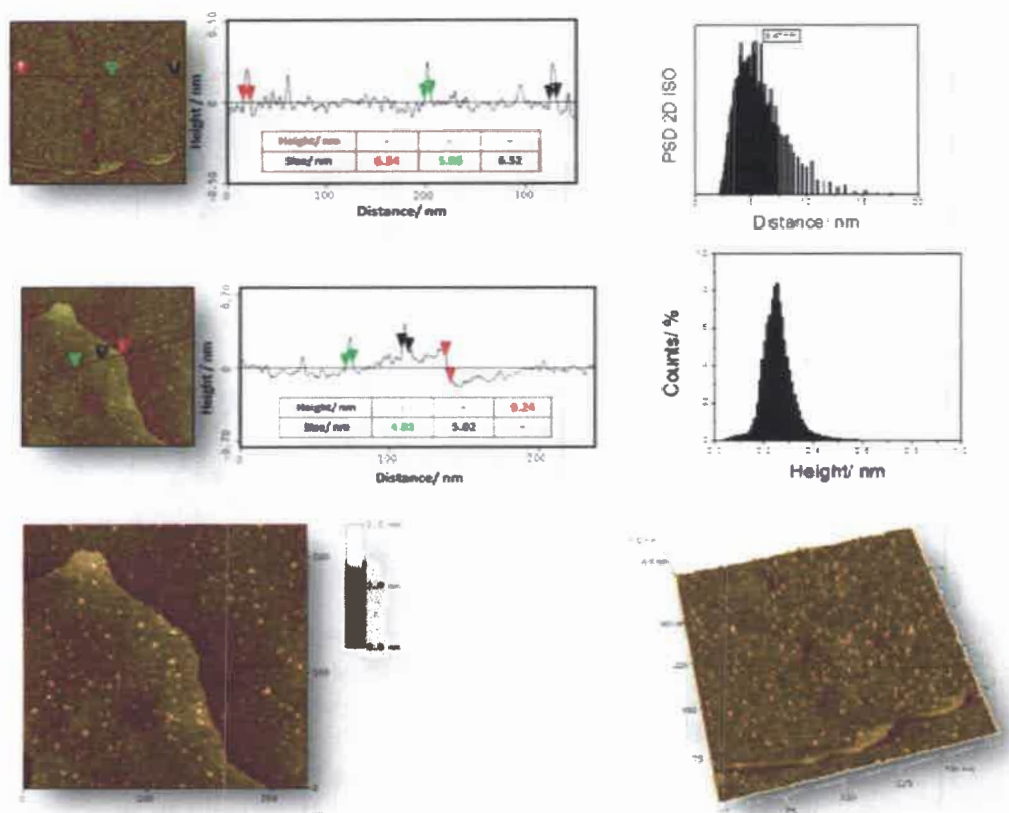


Figura 54. El análisis transversal (arriba, tablas) y la imagen STM en nm² (abajo) mostrando nanoislas de Pt. La altura de una isla (puntero de color rojo) y la de un típico escalón Au (111) monoatómico (punteros verdes) están indicados para comparar, tablas superiores. Microemulsión realizada usando 0,2 M de H₂PtCl₆.

Se procedió de la misma manera para depositar sobre placas de Au con orientación (111) la microemulsión de NP Pt partiendo de H₂PtCl₆ 0,1 M. Los resultados obtenidos por STM se presentan en la Figura 55.

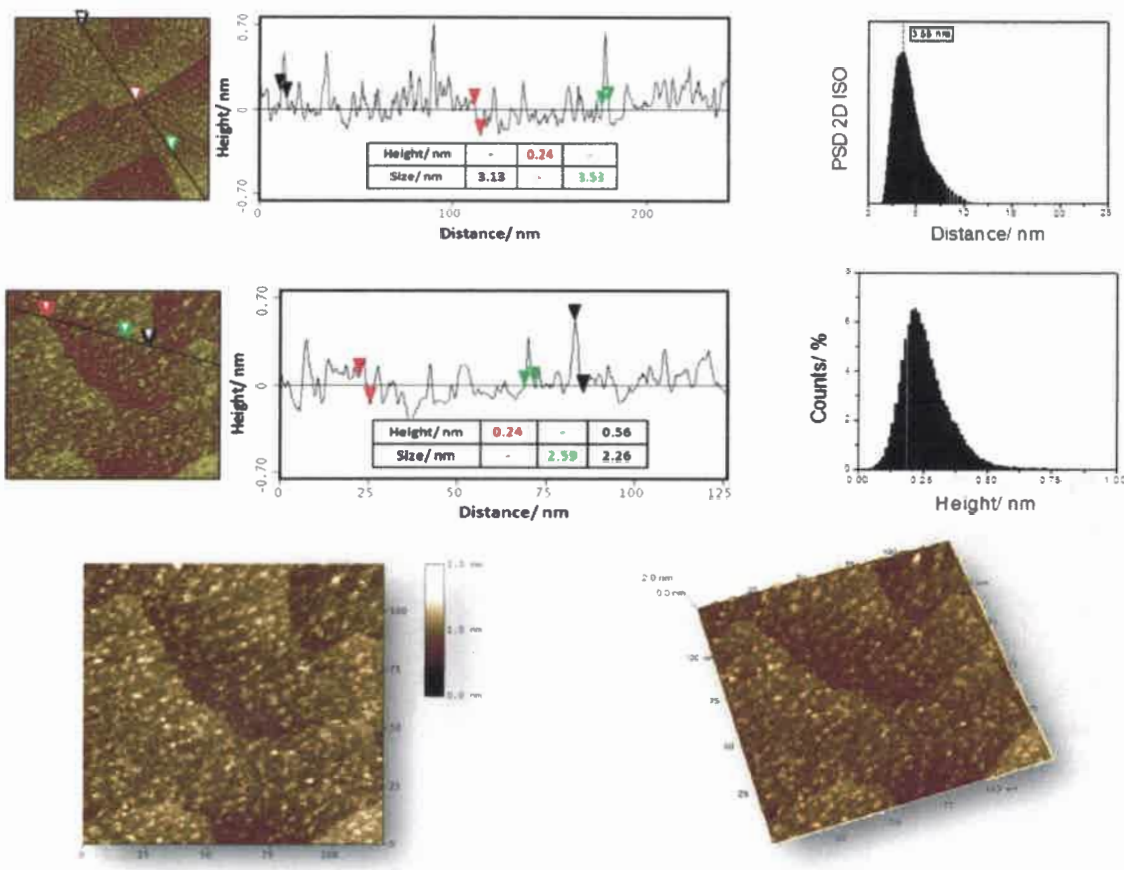


Figura 55. La imagen STM en nm² (parte superior de la figura) mostrando nanoislas de Pt y el análisis transversal (tablas). La altura de una isla (puntero de color rojo) y la de un típico escalón monoatómico de Au (111) (punteros verdes) están indicados para comparar, tablas superiores. Microemulsión realizada usando 0,1 M de H₂PtCl₆.

Comparando la Figura 54 con la Figura 55 se puede considerar que utilizando una concentración menor del precursor metálico, 0,1 M de H₂PtCl₆, se obtiene una mayor cantidad de NP Pt y de menor tamaño, comparado con la síntesis realizada utilizando 0,2 M. Utilizando 0,1 M de H₂PtCl₆ se obtuvieron NP Pt con un tamaño promedio de 2,5 - 3,4 nm, mientras que utilizando 0,2 M el tamaño de las NP Pt es de 5 - 6 nm, en buen acuerdo a lo reportado en la referencia 71. Hay una reducción de tamaño casi de la mitad usando una solución de H₂PtCl₆ con una concentración menor. En las Figuras 54 y 55 se observa que la

superficie de oro se cubre con estructuras circulares. La máxima altura alcanzada por las nanopartículas de Pt nunca sobrepasa 0,8 nm, y la mayoría de ellos alrededor de 0,6 nm de alto. Es decir, poseen un aspecto más parecido al de discos planos que al de esferas. Por lo tanto, se estima que una sola nano-isla se compone de un total de unos 500 átomos de Pt.

Es probable que el proceso empiece con una determinada cantidad de clúster metálico dentro de las micelas de la microemulsión. Al depositar la solución sobre la superficie, aparecen dos niveles de organización: el primero, en relación con la interacción entre las micelas de microemulsión y la superficie (en este caso particular de Au) promueve la formación de una monocapa compuesta de matrices circulares de esos grupos.¹⁶⁴ Los diámetros de las islas corresponden aproximadamente a los nano-islas, pero son sólo 0,6 nm de altura. El nivel siguiente y más complejo implica la formación espontánea de líneas alternadas, de cientos de nanómetros de largo, compuesto de micelas vacías y llenas de clúster. Por otra parte, este nivel atípico de orden no se puede entender en términos clásicos, tales como estructura de la superficie del sustrato o disposición sencilla de los objetos indistinguibles, y es una propiedad gobernada (al menos parcialmente) por la naturaleza de los contenidos micelares.⁷⁴ Los resultados expuestos muestran que puede identificarse claramente la formación de nanopartículas, a través de clústeres especialmente estables.

El interés fundamental de obtener este tipo de NPs de Pt radica en la utilización de dichas superficies como electrodos eficientes para la oxidación de ácido fórmico y poder comparar dichos resultados con los obtenidos en las superficies Pt/Au. De esta manera se tratará de establecer relaciones útiles entre las diversas superficies y la mejora observada en la electrocatálisis de ácido fórmico, estos resultados se discutirán en el capítulo VII.

**Capítulo V:
Modificación
Superficial de Pt con
Depósitos de Ad-
átomos de Au**

CAPÍTULO V MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE Pt CON DEPÓSITOS DE AD-ÁTOMOS DE Au

V.1 Caracterización de los Depósitos de Au sobre Pt Policristalino

V.1.1 Métodos empleados en la Modificación superficial de Pt con depósitos de adátomos de Au

V.1.1.1 Deposición a subpotenciales de Cu y Reacción de Reemplazo Redox con Au (UPD-Cu-RRR Au)

El objetivo principal de generar superficies de Pt modificadas con ad-átomos de Au es establecer la relación que existe entre los ensambles superficiales y los cambios observados en algunas de las reacciones electrocatalíticas de interés en celdas de combustible. Como se mencionó en el capítulo anterior, la dificultad de obtener superficies limpias a partir de NPs Au recubiertas por L-Cisteína por vías electroquímicas derivó en la búsqueda de técnicas alternativas de modificación superficial para generar electrodos con depósitos de Au. Para obtener estas superficies se comenzó implementado la técnica UPD-Cu-RRR con Au por dos razones principales: por una lado existía mucha información disponible al respecto en bibliografía;^{123,164,170,226} y por otro lado, la técnica de UPD de Cu es un proceso ampliamente experimentado.²²⁷⁻²²⁹ Como se explicó en el capítulo III, el procedimiento se realizó variando el potencial de deposición, E_{dep} , y luego se registró el voltamperograma en sentido positivo. Los perfiles anódicos de cada uno de estos VC se exhiben en Figura 33.

Para tratar de comprender como ha sido el depósito de Cu sobre la superficie de Pt, se grafica la carga, el área comprendida entre los distintos picos de oxidación mostrados en la Figura 56, de cada uno de los depósitos con respecto al potencial de deposición y normalizada con respecto el área de adsorción/desorción de H_2 . De esta forma se buscó

relacionar el grado de recubrimiento obtenido (monocapa, submonocapas o multicapas) con el potencial al cuál se realizó el depósito, Figura 57.

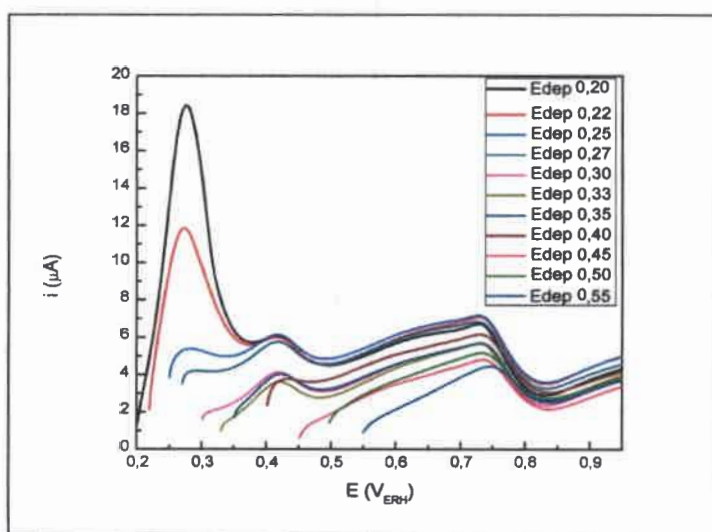


Figura 56. Perfiles voltamperométricos anódicos para UPD-Cu, utilizando diferentes potenciales de deposición en 0,5 mM CuSO₄ + 0,5 M H₂SO₄. Velocidad de barrido 10 mV/s.

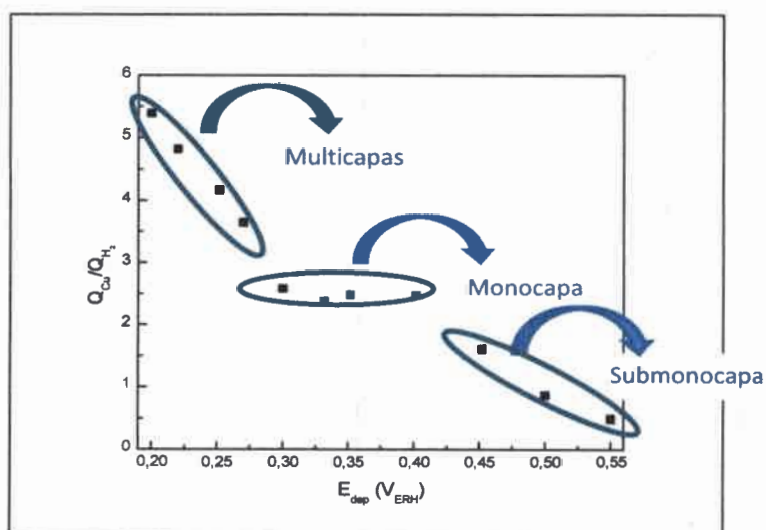


Figura 57. Relación de cargas de oxidación de Cu con respecto al potencial (E_{dep}) de deposición.

Como se muestra en la Figura 57, considerando que la relación de electrones para la reducción de $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}^0$ a $\text{H}^+ / \text{H}_{\text{ad}}$ es 2 se puede concluir que en el gráfico hay tres regiones bien definidas, las cuales se indican con círculos.

En función a este análisis se seleccionan valores de potenciales de deposición a partir de los cuales se puede llegar a obtener un recubrimiento superficial de una monocapa de ad-átomos de Cu depositados sobre Pt pc. Para ello se optó por los E_{dep} de 0,27, 0,30, 0,33 y 0,35 V_{ERH} .

Por lo tanto se procedió a realizar la UPD-Cu a los potenciales indicados y según las condiciones reveladas anteriormente. Posterior a esto, se llevó a cabo la reacción de reemplazo redox (RRR) del Cu por Au. Dicho procedimiento consiste simplemente en introducir el electrodo de Pt con la monocapa de Cu en una solución 0,5 mM de $\text{HAuCl}_4/\text{HClO}_4$ durante 15 minutos. Se considera que este tiempo es suficiente como para que ocurra el reemplazo redox de átomos de Cu por átomos de Au. Luego se registra el voltamperograma en H_2SO_4 entre 0,05 -1,5 V_{ERH} barriendo a 200 mV/s, para comprobar la presencia de Au sobre Pt. El área de Pt libre de Au se calculó mediante la integración de los picos característicos de adsorción/desorción de H_2 , comparando dicha área con un blanco previo del electrodo de Pt en H_2SO_4 0,5 M. Sorprendentemente y, aunque se utilizaron distintos potenciales de deposición de Cu, se pudo comprobar que se obtenía el mismo porcentaje de recubrimiento de Au sobre Pt. Por ello se seleccionaron valores de potenciales mayores, realizando la UPD-Cu a 0,70 V_{ERH} , luego RRR con Au y evaluando la zona de adsorción/desorción de H_2 , sorprendentemente se obtuvo un porcentaje de recubrimiento muy similar a los anteriores. Finalmente, se realiza un "blanco", que consiste en sumergir el electrodo de Pt, sin el previo depósito de Cu, en la solución de HAuCl_4 durante 15 minutos. Luego se registró en voltamperograma y se calculó el área de H_2 . El porcentaje de recubrimiento de Au fue el mismo que los alcanzados previamente por la técnica de UPD. Sin lugar a dudas, estos resultados demuestran que el Au^{3+} se deposita espontáneamente sobre Pt, sin la necesidad de utilizar la técnica de UPD-Cu y que, de hecho, el Cu no parece cumplir ninguna función en el control del grado de recubrimiento de Au. Estos hechos también explicarían la razón por la cual, en la literatura, siempre se

obtienen los mismos recubrimientos, no necesariamente relacionados estequiométricamente con el Cu presente en la superficie.²³⁰ Más allá de ello, lo interesante de este método directo de modificación de Pt a partir de Au es que aporta una vía más limpia y sin intermediarios. En este caso se puede controlar el porcentaje de recubrimiento variando el tiempo de exposición del electrodo de Pt a la solución de HAuCl₄. El proceso se inicia exponiendo el electrodo de Pt pc durante 15 minutos a una disolución de 1×10^{-3} M de HAuCl₄/HClO₄, luego se quita el electrodo de esta disolución y se lava. Posteriormente se obtiene el voltamperograma evaluando la zona de adsorción/desorción de H₂. El recubrimiento de Au obtenido se puede expresar en términos del porcentaje de la superficie original del Pt cubierta. A este procedimiento lo denominamos “*Deposición Espontanea de Au sobre Pt*”.

Seguidamente a las pruebas iniciales, las condiciones de deposición fueron optimizadas. Para ello la deposición se llevó a cabo usando una concentración menor de sal precursora de oro, 40 μM de HAuCl₄/0,1 M HClO₄, exponiéndose la superficie de Pt a dicha solución durante ciclos de 5 minutos. Se obtuvieron, de esta manera, superficies de Pt modificadas con Au con grados de recubrimiento de Au similares a los que se registraron utilizando una concentración mayor de HAuCl₄. Estas superficies fueron utilizadas como electrodos de trabajo para reacciones de oxidación de Metanol, Ácido Fórmico y CO (capítulos V, VI y VIII).

V.1.1.2 Deposición Espontanea de Au sobre Pt

De acuerdo con lo discutido en la sección anterior, mediante la técnica de deposición espontánea se logró el mismo tipo de modificación superficial que el obtenido por UPD-Cu-RRR Au (*Deposición a Sub-potencial de Cu y Reacción de Reemplazo Redox con Au*), por lo tanto se utiliza este tipo de procedimiento para obtener superficies de Pt pc modificadas con depósitos atómicos de Au. En las secciones y capítulos siguientes se utiliza, únicamente, este tipo de técnica para lograr modificaciones en superficies de Pt con

depósitos de Au. Este capítulo tratará la caracterización electroquímica de esta clase de superficies.

Se utilizaron diferentes modificaciones de un electrodo de disco plano de Pt de área geométrica de $0,11 \text{ cm}^2$ empleando depósitos de Au obtenidos por la técnica de deposición espontánea. En cada depósito se expuso al electrodo de Pt pc durante 15 min en una solución 1 mM de $\text{HAuCl}_4 / 0,1 \text{ M HClO}_4$, se enjuaga el electrodo con agua y luego se adquieren los voltamperogramas a 200 mV/s . Se repite la exposición de solución de Au después de cada CV. En la Figura 58 se pueden ver los voltamperogramas obtenidos después de cada depósito.

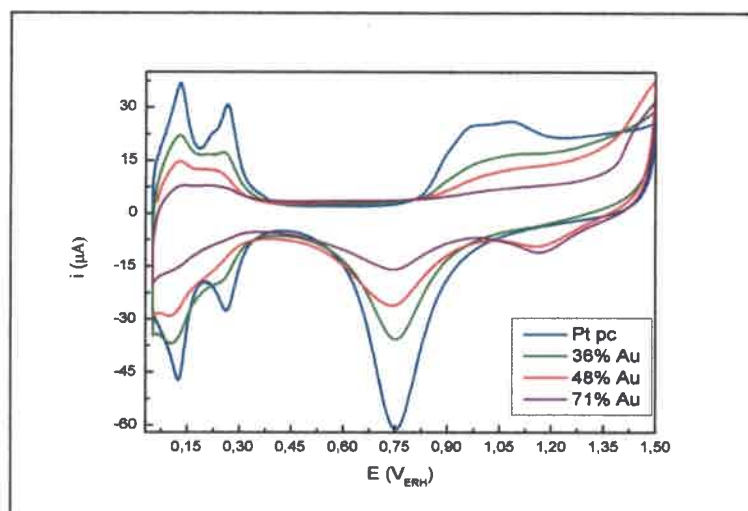


Figura 58. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl_4 , registrados a 200 mV/s en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

En esta última figura se muestran los voltamperogramas cíclicos,⁴³ (VC) para Pt pc y Pt pc modificado con Au en $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$. Cada uno de los VC de la Figura 58 corresponden a diferentes recubrimientos de electrodos con Au, obtenidos por sucesivas exposiciones a la disolución de HAuCl_4 . El porcentaje de Au sobre la superficie de Pt pc se

calcula mediante la relación de áreas de los picos característicos de adsorción/desorción de H_2 para cada una de los depósitos con respecto al blanco de Pt pc. De esta manera se puede obtener el área electroactiva, asumiendo que la carga requerida para la adsorción/desorción de una monocapa de H_2 sobre la superficie de Pt es de $210 \mu C cm^{-2}$, tal como se explicó en el capítulo III.

La modificación Au puede observarse fácilmente por la aparición del pico característico de reducción de óxido Au, alrededor de $1,2 V_{ERH}$. La presencia de átomos de Au también se hace evidente en la región de adsorción de hidrógeno ($E < 0,4 V_{ERH}$). En el electrodo de Pt pc sin modificar son claramente visibles los picos asociados a todos los aportes de las distintas caras cristalinas características presentes en las superficies de platino, compuesto mayoritariamente por las contribuciones de Pt (111), (110) y (100).^{231,232} Después de la modificación de Pt con Au, los picos a $0,11$ y $0,24 V_{ERH}$, asociados con la adsorción/desorción de H_2 en los sitios de Pt con orientaciones (110) y (100), están notoriamente suprimidos. Por lo tanto, es indudable, que algunos sitios de adsorción para el hidrógeno son bloqueados por Au.^{0,233} Así mismo, se puede apreciar que existe una disminución notoria de la formación de óxidos superficiales de Pt, picos anódicos ($0,85 V_{ERH}$), así como del pico de reducción de los mismos ($0,75 V_{ERH}$) a medida que aumenta el porcentaje de Au depositado sobre Pt pc.

El mismo procedimiento se realizó cambiando el tiempo de exposición y la concentración de $HAuCl_4$. Se emplearon para ello soluciones más diluidas, utilizando $40 \mu M AuHCl_4 / 0,1 M HClO_4$ y tiempos de exposición de 5 minutos. Este mismo procedimiento se repitió 5 veces. Los resultados de dicha experiencia se esquematizaron en la Figura 59. También se realizaron depósitos de Au con la misma solución diluida, pero con tiempo de exposición de 15 minutos, registrándose luego el VC para 2 modificaciones sucesivas, como se muestra en la Figura 60.

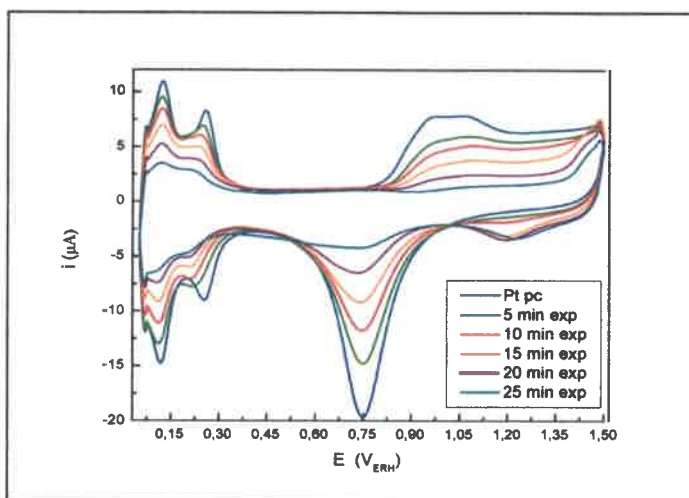


Figura 59. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl₄, registrados a 200 mV/s en 0,5 M H₂SO₄.

En todas las deposiciones se observa la misma tendencia, disminuyen los picos de adsorción/desorción de H₂, con el crecimiento del pico de reducción de óxidos de Au a 1,2 V_{ERH}, a medida que se incrementa el tiempo de exposición del electrodo en la solución de AuHCl₄.

Observando las Figuras 58, 59 y 60 resulta evidente que utilizando una solución más diluida de AuHCl₄ es posible tener mayor control de la deposición de Au sobre la superficie de Pt. De esta manera se emplearon soluciones 40 μM HAuCl₄ / 0,1 M HClO₄ para las modificaciones por la técnica de deposición espontánea.

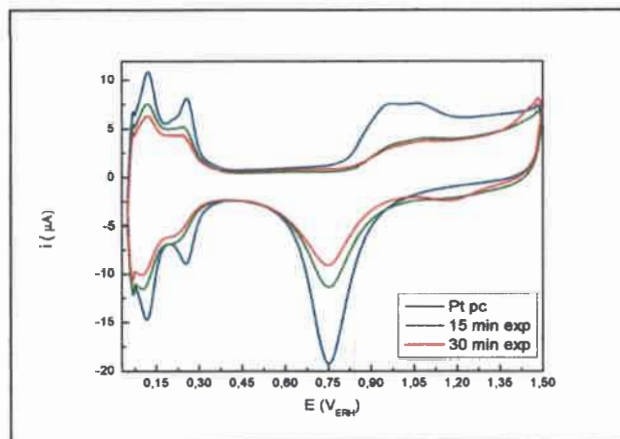


Figura 60. Voltamperogramas de Pt con diferentes depósitos de HAuCl_4 , registrados a 200 mV/s en 0,5 M H_2SO_4 .

Es importante destacar que en todos los casos de deposición espontanea se observa el mismo comportamiento. A medida que aumentan los ciclos de exposición del electrodo de Pt a la dilución de HAuCl_4 existe una mayor supresión de los picos en la región H_{ad} típicos de una superficie de Pt pc y una mayor preponderancia de los picos de formación de los óxidos superficiales para Au y de reducción del mismo. Finalmente, se ensayó una única exposición por 20 horas a la solución $40 \mu\text{M}$ HAuCl_4 / $0,1 \text{ M}$ HClO_4 , cuyo resultado se puede ver en la Figura 61.

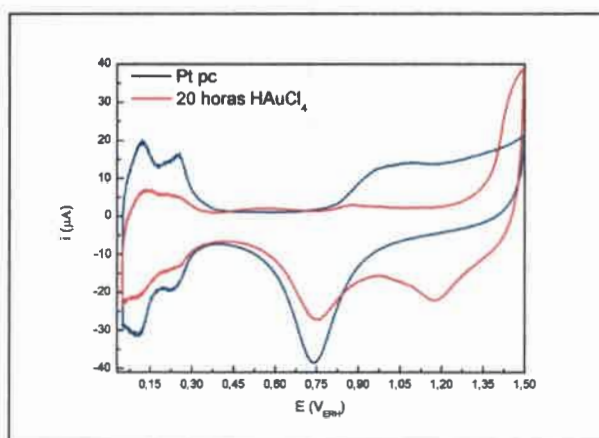


Figura 61. Voltamperogramas de Pt pc (policristalino) y luego de 20 horas en $40 \mu\text{M}$ HAuCl_4 , registrados a 200 mV/s en H_2SO_4 0,5 M.

Después de 20 horas de exposición del electrodo de Pt a la solución de HAuCl_4 se obtiene un recubrimiento máximo de Au del 75 %, similar a lo que observa luego de 40 minutos de exposición reiteradas de 5 minutos cada una. Sin embargo, luego de 24 horas de exposición los picos característicos de Au aumentan considerablemente, con lo cual se puede inferir que a tiempos mayores a 40 minutos los átomos de Au se podrían depositarse sobre los “clústers” de Au previamente formados, incrementando la presencia de multicapas según se aumentan los tiempos de deposición. Otro dato relevante que nos aporta la Figura 61 es que, independientemente del tiempo de exposición, quedan sitios libres de Pt (específicamente visibles en la zona de adsorción de H_2). Este hecho podría reforzar el supuesto de que los átomos de Au tienen preferencia a depositarse sobre ciertos sitios específicos de Pt, dejando libres algunos sitios determinados.

V.1.2 “Stripping” de CO para depósitos de Au sobre Pt pc

Para obtener información más detallada sobre la actividad electro-catalítica de las superficies en estudio,⁴³ se realizaron experiencias de eliminación oxidativa de una monocapa adsorbida de CO, “stripping” de CO, en soluciones de H_2SO_4 0,5 M empleando dos potenciales de adsorción diferentes, 0,200 V_{ERH} y 0,070 V_{ERH} , para evaluar si el potencial de adsorción revela algún efecto superficial. Luego de adsorber CO se purga la celda con N_2 durante 15 minutos, manteniendo siempre el potencial al valor de adsorción. Posterior a esto se registra el voltamperograma cíclico a 20 mV/s, cuyo resultado se puede ver en la Figura 62. Esta experiencia se realizó para el electrodo de Pt pc modificado con Au que se exhibió la Figura 59.

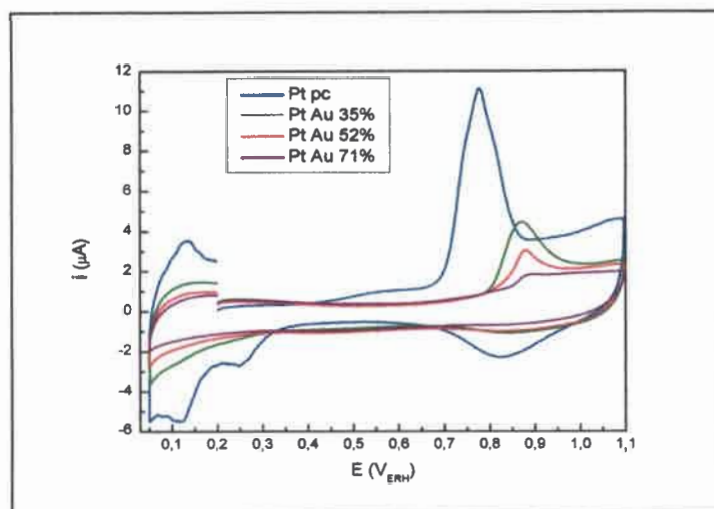


Figura 62. “Stripping” de CO para Pt pc con diferentes depósitos de Au, $E_{ads} = 0,2 V_{ERH}$ durante 10 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 , $v = 20 \text{ mV/s}$, en H_2SO_4 , 0,5 M y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las áreas obtenidas a partir de los experimentos de “stripping” de CO (considerando $420 \mu\text{Ccm}^{-2}$ para una monocapa completa) no difieren significativamente de los obtenidos de H_{ad} ($Q_H/Q_{CO} \sim 0,5$, Tabla 4). El pico de oxidación de CO se encuentra en $0,77 V_{RHE}$ en Pt pc y se desplaza a potenciales más positivos con las modificaciones con Au (Figura 62). El mismo comportamiento se observa cuando el E_{ads} es de $0,07 V_{ERH}$, Figura 63.

En este sentido, se observa que el cambio de potencial del pico anódico hacia valores más positivo es proporcional a la cobertura de Au. Esto significa que la oxidación de CO adsorbido es más difícil en la superficie modificada. Dado que la oxidación de CO requiere un sitio contiguo de Pt-OH (ecuaciones 19 y 20) en la superficie, o al menos una movilidad considerable de CO para alcanzar dichos sitios, la presencia de Au puede actuar bloqueando⁴³ la difusión superficial hacia los sitios superficiales activos a la formación de Pt-OH, es decir, la disociación del agua.²³⁴

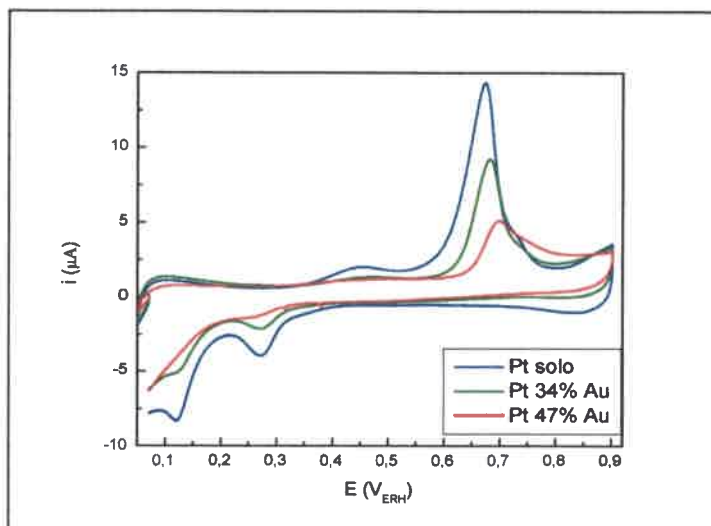
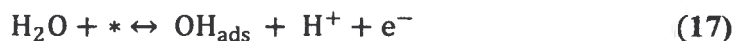


Figura 63. “Stripping” de CO para Pt pc con diferentes depósitos de Au, $E_{ad} = 0,070 V_{ERH}$ durante 10 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 , $v = 20 \text{ mV/s}$, H_2SO_4 , 0,5 M y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Hay suficiente evidencia²³⁵⁻²³⁸ del mecanismo de oxidación de CO sobre distintas superficies de Pt y se conoce que las superficies con estructuras más abiertas, como los sitios de Pt (110), (100) y los sitios defectos son más reactivos a la disociación del agua que una superficie compacta, por ejemplo, Pt (111).^{239,240} Por lo tanto, el cambio de potencial del pico anódico, que se observa en las Figura 62 y Figura 63, hacia valores más positivos, mas la ausencia de la corriente anódica a potenciales menores de $0,5 V_{ERH}$ puede estar relacionado con la disminución de las contribuciones de éstas estructuras superficiales más abiertas de Pt, cuando se deposita Au. Es razonable pensar que los depósitos de Au se establecerían específicamente en sitios de geometría más abierta o en defectos,²⁴¹ en lugar de sitios compactos de la superficie, lo cual está en total acuerdo con el comportamiento observado en la región de adsorción/desorción de hidrógeno (Figura 58). Otro hecho

notable que se percibe en estas experiencias, es la supresión del pre-pico en el intervalo de 0,5 a 0,7 V_{ERH} para Pt pc con depósitos de Au, asociado a la oxidación de CO sobre sitios defectos o sitios escalones.¹³⁶ De hecho, el voltamperograma de stripping de CO de Pt pc modificado con Au se asemeja bastante al que presenta el electrodo de Pt (111).^{239,242}

En la Tabla 4 se exhiben los valores de las áreas electroactivas de las distintas superficies Pt/Au calculadas por integración de los picos de la región de adsorción/desorción de H^+ de la Figura 60 y por “stripping” de CO de la Figura 63.

Tabla 4. Distintos recubrimientos de Au sobre la superficie de Pt, cálculo de las áreas electroactivas por “stripping” de CO y por integración de la región de de adsorción/desorción de H^+ y el E del pico de oxidación de CO en cada superficie.

Tipo de electrodo	Área por H_2	Área por “stripping” de CO	Pico de oxidación de CO
Pt pc	0,11 cm^2	0,12 cm^2	0,67 V
Pt pc + 15 minutos de deposición de Au	0,07 cm^2 (66% Pt, 34% Au)	0,08 cm^2 (67% Pt, 33% Au)	0,68 V
Pt pc + 30 minutos de deposición de Au	0,06 cm^2 (53% Pt, 47% Au)	0,06 cm^2 (55% Pt, 45% Au)	0,70 V

Como se mencionó anteriormente, se las experiencias de stripping de CO se realizaron bajo idénticas condiciones variando únicamente el E_{ads} , con el objetivo de poder obtener información electro-catalítica complementaria sobre la superficie en cuestión.

Como se puede ver, que comparando la Figura 62 con la Figura 63, el cambio del E_{ad} no afecta en el desplazamiento del pico anódico de oxidación de CO en presencia de Au. Además, en todos los casos se produce una disminución notoria en la carga relacionada con la oxidación del mismo a media que aumenta la cantidad de Au sobre la superficie,

hecho que es lógico por la evidente falta de sitios activos de Pt para lograr la adsorción y posterior oxidación de CO, los cuales encontrarían ocupados por átomos de Au.

Para obtener información adicional sobre el estado de la superficie se realizaron estudios empleando FTIR con respecto a la adsorción de CO. Los mismos se detallan y discuten en la próxima sección.

V.1.3 Estudios FTIR *in situ* para la adsorción de CO en superficies Pt/Au

En las figuras 64, 65 y 66 se pueden apreciar los espectros FTIR *in situ* de Pt pc y modificaciones sucesivas con depósitos espontáneos de Au, previa adsorción de CO. Primeramente se seleccionó el potencial al que debía realizarse dicha adsorción. El potencial elegido fue de 0,070 V_{ERH}, y como se ha explicado en la sección anterior, su valor no es determinante en las medidas. Se mantiene el potencial en la celda mientras se burbujea a flujo continuo CO durante 10 minutos. Luego, manteniendo el potencial, se burbujea N₂ durante 15 minutos más, con la intención de desplazar cualquier remanente de CO sin adsorber. Seguidamente se adquieren los espectros, cada 100 mV.

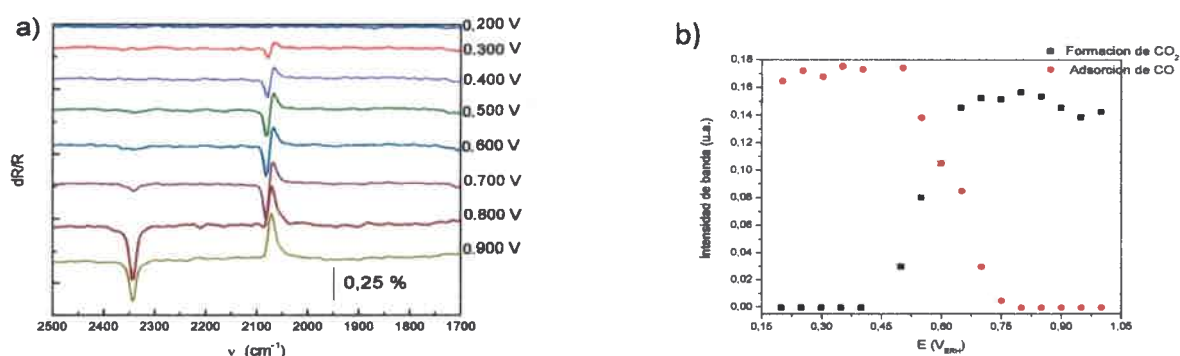


Figura 64. Pt pc, a) Espectros FTIR *in situ* para CO (10 minutos de burbujeo continuo) en 0,5 M H₂SO₄; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO₂) para los espectros FTIR *in situ* para la oxidación de CO_{ads} en H₂SO₄ 0,5 M.

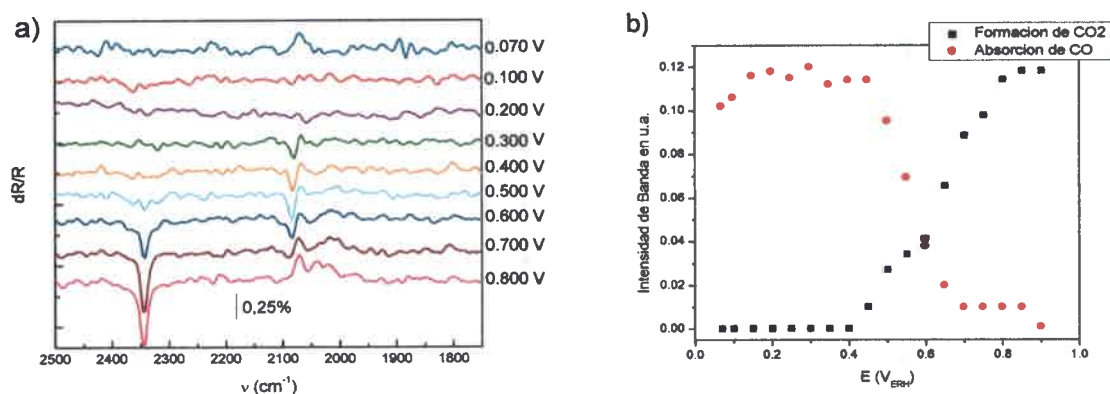


Figura 65. Pt pc 36% Au, a) Espectros FTIR in situ para CO (10 minutos de burbujeo continuo) en H_2SO_4 ; 0,5 M b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO_2) para los espectros FTIR in situ para la oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 0,5 M.

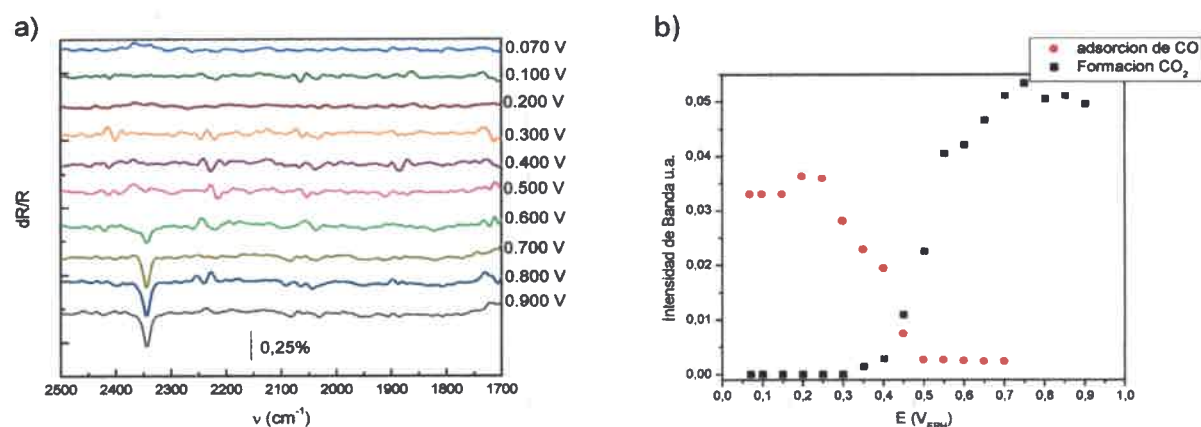


Figura 66. Pt pc 73% Au, a) Espectros FTIR in situ para CO (15 minutos de burbujeo continuo) en 0,5 M H_2SO_4 ; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm^{-1} (CO_{ads}) y a 2350 cm^{-1} (CO_2) para los espectros FTIR in situ para la oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 0,5 M.

Como se observa en las figuras anteriores, a medida que aumenta el recubrimiento de ad-átomos de Au en la superficie de Pt se retrasa la aparición de la banda a 2050 cm^{-1} ,

asociada al consumo de CO, con respecto a Pt pc puro. Este hecho es coincidente a las medidas voltamperométricas de “stripping” de CO realizadas en la sección anterior. Asimismo se observa una marcada disminución de la intensidad de esta banda en las superficies que contienen Au. Además se evidencia un cierto desplazamiento de la posición de la banda asociada a la adsorción de CO, hecho que será discutido en profundidad en el capítulo VII. Esta tendencia también se observó en los espectros FTIR in situ para el estudio de adsorbatos de CH₃OH y de HCOOH.

V.1.4 “Stripping” de CO para depósitos de Au sobre Pt policristalino en medio básico

Se pretende utilizar los resultados obtenidos mediante esta técnica para tratar de dilucidar si existen sitios específicos sobre la superficie de Pt donde se depositan los átomos de Au preferencialmente. La cantidad de CO oxidado en los diferentes sitios activos frente a la cantidad de CO que se oxida en los sitios de terraza (111) depende de la concentración de los sitios activos,²⁴³ y el tiempo requerido para que el CO unido a la terraza llegue al sitio activo.²⁴⁴ Por ello, las medidas de stripping de CO a diferentes velocidades de barrido permiten evaluar el papel de la difusión superficial CO en diferentes superficies.

Asimismo se registraron voltamperogramas de “stripping” de CO en NaOH 0,1 M para Pt pc y 2 deposiciones de Au diferentes a distintas velocidades de barrido. En la Figura 67 se esquematizan las medidas solo para dos velocidades de barrido, 200 y 20 mVs⁻¹, por cuestiones de espacio. Cabe destacar que estas experiencias se realizaron también a 100, 50 y a 10 mVs⁻¹. En soluciones ácidas, el “stripping” de una monocapa saturada de CO en electrodos de Pt escalonados conduce típicamente a un solo pico principal, correspondiente a la oxidación de CO en los sitios escalón, estos son más activos para este tipo de reacción. Sin embargo, para CO adsorbido en soluciones alcalinas presenta varios picos de “stripping”, asociados a la oxidación de CO a CO₂ en diferentes sitios superficiales. Como se puede apreciar en la Figura 67, a altas velocidades de barrido, se exhiben contribuciones

de 2 picos para la oxidación de CO sobre Pt. Sin embargo, en las velocidades más bajas aparece una contribución adicional en la región de $0,15 - 0,3 V_{ERH}$. Dichos picos se hacen más evidentes a medida que se disminuye la velocidad de barrido y probablemente se deben a la gran cantidad de defectos superficiales. El pico que se encuentra a mayor sobrepotencial, $0,6-0,75 V_{ERH}$, está asociado a la oxidación de CO en los sitios terrazas (111), que baja su contribución al total hasta ser imperceptible a bajas velocidades (donde la oxidación en los defectos se hace importante). Los sitios con orientación (110) y (100) son más activos que los sitios de terraza, con potenciales de oxidación en $0,45$ y $0,6 V_{ERH}$, respectivamente (a 20 mV s^{-1}).

Se puede observar, mediante la Figura 67, que a elevadas velocidades de barrido (200 mV s^{-1}), el CO es oxidado sin la posibilidad de moverse sobre la superficie hacia sitios más reactivos. En estas condiciones, cada una de las contribuciones a la corriente de oxidación guarda proporcionalidad con la abundancia relativa de estos diferentes tipos de sitios. Si se compara el comportamiento de las 3 superficies a 200 mV s^{-1} , es notable que la presencia de Au suprime sensiblemente la contribución a $0,6 V_{ERH}$ (visible como un hombro). Con lo cual, se puede inferir que los átomos de Au estarían bloqueando²⁴¹ la difusión hacia los sitios más activos para la oxidación de CO, tal como se mencionó anteriormente. Cuando la velocidad es baja, ($< 50 \text{ mV s}^{-1}$) el CO puede alcanzar los sitios defectuosos presentes en la superficie, lo que se traduce en una contribución importante de la corriente para $E < 0,45 V_{ERH}$.

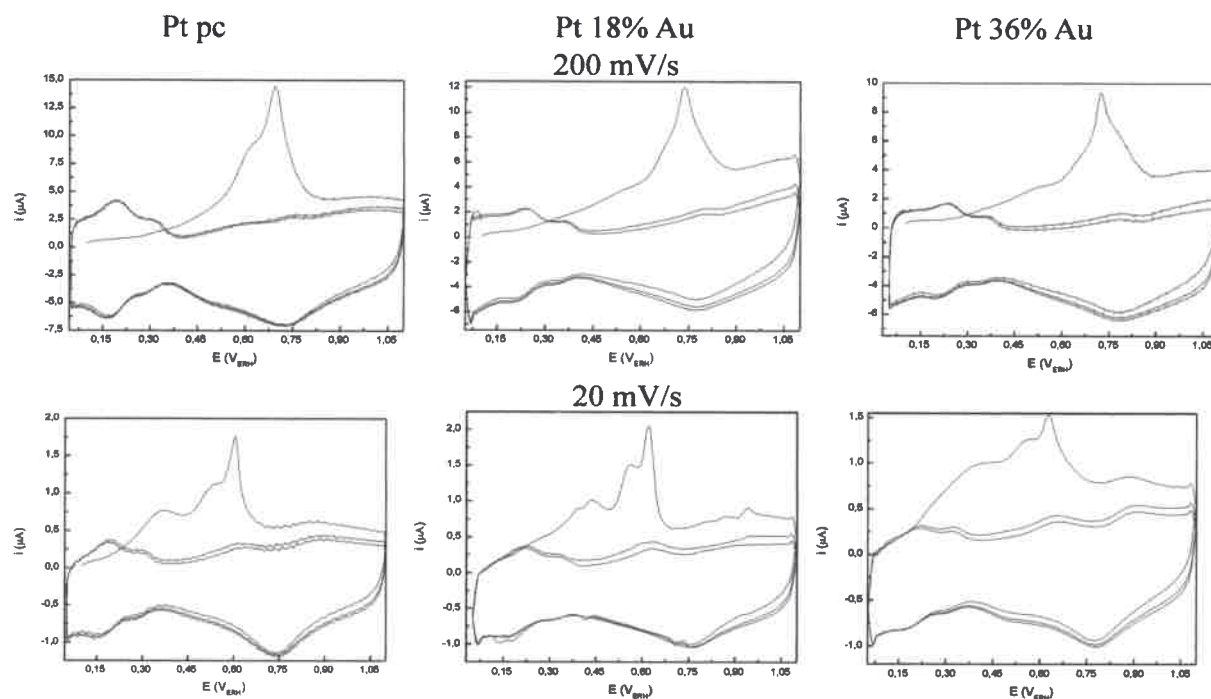


Figura 67. “Stripping” de CO para Pt con diferentes depósitos de Au en 0,1 M de NaOH, cambiando en cada caso la velocidad de barrido. $E_{ad} = 0,1 V_{ERH}$ durante 5 min burbujeo de CO y 15 min de N_2 . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V.2 Efecto de los iones cloruro en las superficies de Pt/ Au

V.2.1 Medidas voltamperométricas de superficies de Pt/ Au en presencia de Cl^-

Debido a que las modificaciones superficiales de Pt con depósitos espontáneos de Au se realizaron utilizando $HAuCl_4$, se realizaron algunas experiencias con el objetivo de determinar cuál es el efecto de los aniones Cl^- en este proceso. Para ello se realizaron medidas complementarias tratando de identificar qué función cumple el anión Cl^- . Existe mucha información, en la literatura²⁴⁵⁻²⁴⁷ que da cuenta la afinidad de este anión por la superficie de Pt.²⁴⁸ Se ha reportado la formación de un complejo Pt-cloruro a potenciales bajos, dicho complejo es reducido a potenciales más positivos que los que se requieren para la reducción de los óxidos superficiales de Pt.

Se comenzó este estudio registrando los VC de Pt pc en H_2SO_4 0,5 M con distintas concentraciones de HCl, como se muestra en la Figura 68. Se puede corroborar que el perfil votamperométrico, en presencia de iones cloruro, es bastante diferente a lo observado en las modificaciones con depósito espontáneo de ad-átomos de Au sobre Pt pc. Como se visualiza en la Figura 68 (a), con el aumento de concentración de iones Cl^- en la solución se observa un evidente desplazamiento hacia valores más positivos tanto en el potencial de inicio de la formación de óxidos superficiales de Pt, como en el potencial de reducción de los mismos. Asimismo en la región de adsorción/desorción de H_2 se manifiesta un cambio de potencial en los picos característicos de Pt pc con el incremento de la concentración de aniones cloruro.

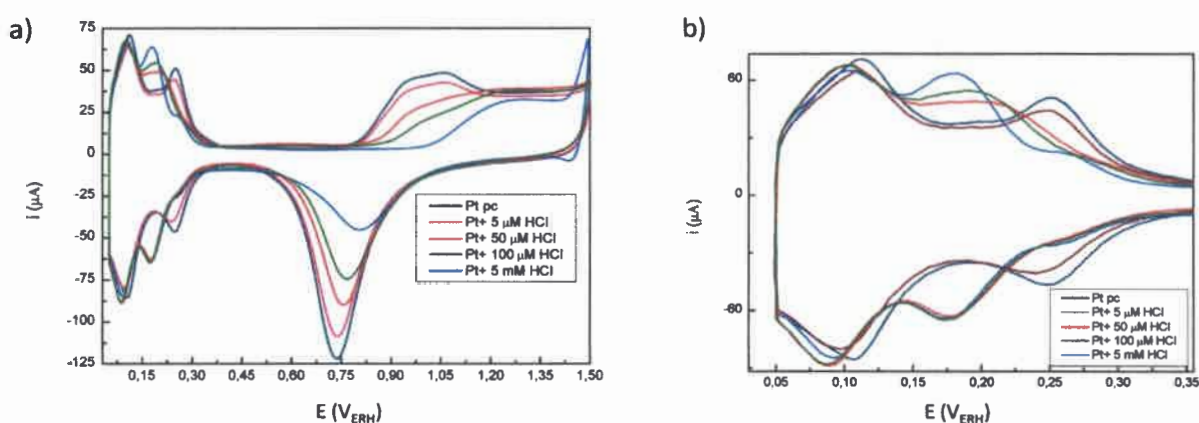


Figura 68. a) Pt pc con diferentes concentraciones de HCl en 0,5 M H_2SO_4 a 200 mVs^{-1} ; b) Ampliación de la región de adsorción /desorción de H_2 de la parte a).

La Figura 68 refleja el comportamiento típico de superficies de Pt pc en presencia de aniones cloruro,²⁴⁹ y se puede apreciar que no hay supresión de los picos asociados a la región H_{ad} , como sí ocurre en las deposiciones espontáneas con átomos de Au.⁴³ La modificación más notoria por efecto de los iones cloruros es el desplazamiento, hacia valores menores de potencial del pico, que en ausencia de Cl^- se encuentra a $0,24 \text{ V}_{\text{ERH}}$, asociado a la contribución de la cara cristalina (100).

Se realizó, a su vez, otra experiencia adicional para determinar el efecto de aniones cloruros en el procedimiento de deposición espontánea de átomos de Au. Para ello se sumerge el electrodo 15 minutos en una solución HCl 1 mM, se enjuaga con agua y luego se registra el CV en una solución limpia de 0,5 M H₂SO₄, este procedimiento se realizó 3 veces consecutivamente, tal como se muestra en la Figura 69. Estas condiciones son similares a las condiciones de la técnica de Deposición Espontánea de Au sobre Pt.

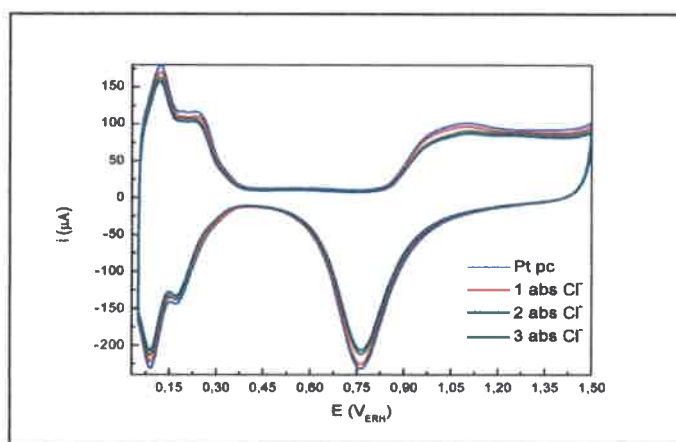


Figura 69. Adsorción de iones Cl⁻ para Pt cada 15 minutos en 1 mM HCl, se enjuaga con agua y se registra el CV en una solución 0,5 M H₂SO₄, este procedimiento se realizó 3 veces consecutivamente.

En la Figura 69 se observa que el comportamiento de la superficie de Pt pc, luego de ser expuesta a 1 mM HCl es muy similar al blanco de Pt pc. En este caso, los VCs fueron registrado en una solución limpia, H₂SO₄ 0,5 M, con lo cual se puede suponer que si hubo una adsorción de iones cloruro en la superficie no es perceptible en el comportamiento electroquímico.²⁴⁹ Por lo tanto a esta concentración de iones Cl⁻ adsorbidos no hay cambio apreciable en el VC de Pt pc. En la solución de H₂AuCl₄ 40 μM hay una concentración 0,16 mM de iones Cl⁻, con lo que se podría suponer que dicha cantidad de aniones en solución no afectaría significativamente en el depósito espontáneo de Au. Cabe destacar que el perfil de cambio voltamperométrico en presencia de de iones cloruros (Figura 69) es muy distinto

al obtenido para los depósitos espontáneos de Au sobre la superficie de Pt pc. En este contexto, la presencia de iones cloruro varía principalmente el potencial de los picos de adsorción /desorción de Hidrógeno a $0,24 V_{ERH}$, sin afectar la intensidad de los mismos. Mientras que la modificación de la superficie de Pt por átomos de Au disminuye simultáneamente ambos picos de adsorción/desorción de Hidrógeno a $0,11$ y $0,24 V_{ERH}$, sin cambiar la posición del potencial en el que se registran.

V.2.2 Medidas de “Stripping” de CO en superficies de Pt/Au en presencia de Cl^-

Otra experiencia adicional que se realizó fue el “stripping” de CO en presencia de HCl 1 mM y se lo comparó con el realizado en la solución limpia (Figura 70). Como se puede observar en este caso, el pico de oxidación de CO en la solución que contiene aniones Cl^- sufre un desplazamiento bastante notorio hacia potenciales más positivos, pero no así el pre-pico. Se puede considerar, que la tendencia de retraso de oxidación de CO absorbido en presencia de iones cloruros es bastante diferente a lo que se informó para las experiencias de “stripping” de CO en las superficies Pt/Au.

En base a los resultados obtenidos podemos asumir que la presencia de los aniones cloruro en las modificaciones espontáneas de las superficies de Pt con átomos de Au no es muy significativa y definitivamente el efecto que genera la adsorción de estos iones sobre Pt pc es muy diferente a lo que se obtiene en las modificaciones de depósito espontáneo con ad-átomos de Au.

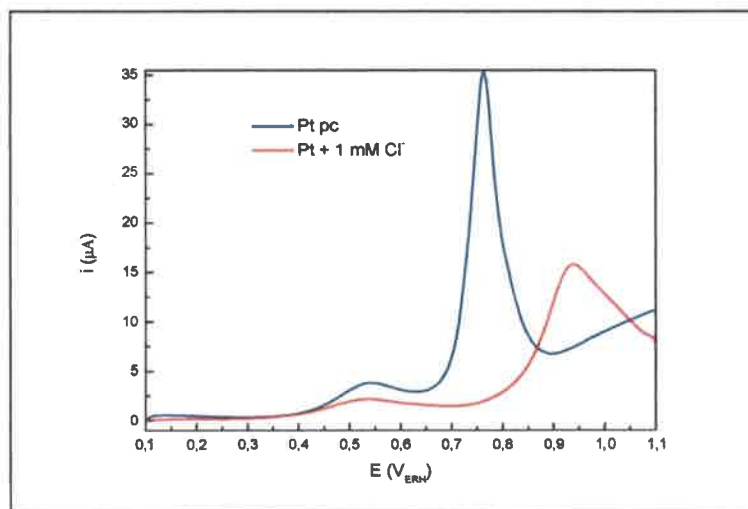


Figura 70. “Stripping” de CO para Pt pc en H_2SO_4 0,5 M (curva en azul) y en HCl 1 mM / H_2SO_4 0,5 M (curva en rojo). $E_{ad} = 0,100 V_{ERH}$, burbujeo de CO durante 10 minutos, luego 15 minutos de N_2 y se registra el VC a 20 mV/s.

En el capítulo VI se realizará un análisis similar para evaluar si existe algún efecto de la presencia de iones Cl^- en la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico.

Capítulo VI:
Electrooxidación de
Ácido Fórmico sobre
Pt con Depósitos
Atómicos de Au

CAPÍTULO VI ELECTROXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE Pt CON DEPÓSITOS ATÓMICOS DE Au

VI.1 Estudio electroquímico para la electro-oxidación de HCOOH en superficies Pt/Au

VI.1.1 Evaluación preliminar: electro-oxidación de HCOOH en superficies Pt/Au

El estudio y desarrollo de diversos materiales Pt/Au como catalizadores eficaces para la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico (EOAF) se ha intensificado en la actualidad. Los resultados informados indican una mejora notable en la corriente faradaica para la EOAF sobre electrodos Pt/Au con respecto a superficies de Pt.^{43,47,250} Hasta el momento no se conoce con certeza cuál es el efecto que ocasiona la presencia de Au sobre la superficie de Pt, aunque se cree que la composición y la estructura de la superficie son las principales responsables de la mejora en la EOAF.^{11,251}

Por otra parte, existe suficiente evidencia sobre los intermediarios venenosos (por ejemplo CO) generados en la superficie de Pt durante la EOAF y como la presencia de ad-átomos sobre la misma puede llegar a disminuir este efecto. Sin embargo el rol que desempeñan los átomos de Au en los electrodos Pt/Au en la formación y/o eliminación de tales especies químicas es controversial.^{43,252}

Por lo tanto, en este capítulo se busca establecer cuál es la relación entre los ensambles superficiales de distintos recubrimientos de Pt pc con depósitos espontáneos de átomos de Au y su efecto en la mejora de la EOAF. Asimismo se tratará de establecer que tipos de especies intermediarias se generan o favorecen en este tipo de materiales.

Como se detalló en el capítulo anterior, se realizó la deposición de Au sobre un disco de Pt pc de 0,11 cm² de área geométrica, empleando la técnica de deposición espontánea. Estos depósitos fueron evaluados por voltamperometría cíclica, y mediante

integración del área de adsorción/desorción de H_2 , se calculó el porcentaje de recubrimiento de la superficie de Pt por ad-átomos de Au, como se mencionó en el capítulo V. Se han empleado para este tipo de análisis tres recubrimientos diferentes sobre la superficie de Pt pc, alcanzándose 35, 52 y 75% de superficie cubierta por Au. Es importante aclarar que este último valor es el mayor grado de recubrimiento que se ha podido alcanzar empleando la mencionada técnica.

En la Figura 71 se exhiben los voltamperogramas para Pt pc y para cada una de las superficies modificadas en HCOOH 0,5 M / H_2SO_4 0,5 M. Para una comprensión más clara de los mismos solo se muestran los barridos en sentido directo o positivo. En esta figura se puede observar claramente como la presencia de Au sobre la superficie afecta el mecanismo de electro-oxidación de ácido fórmico. Para el caso de Pt pc, se observa un pico anódico ancho a 0,55 V_{ERH} (pico I) seguido de un pico agudo a aproximadamente a 0,9 V_{ERH} (pico II). A medida que aumenta la cantidad de Au sobre la superficie de Pt, el perfil de oxidación de HCOOH cambia significativamente. El cambio se manifiesta²⁵³ como un aumento notorio de la intensidad de corriente del pico I, junto a un desplazamiento a menor potencial. Además, el pico II disminuye apreciablemente su intensidad con cambios poco significativos en cuanto al potencial del mismo. Cabe recordar lo planteado en el capítulo II: el HCOOH se oxida sobre superficies de Pt mediante un mecanismo de doble vía²⁵⁴, una vía directa, con intermediarios activos, que se oxidan a bajos potenciales, y una vía indirecta con generación de intermediarios venenosos, presumiblemente en su mayoría formado por CO_{ads} . La explicación, que se admite hasta el momento, para este comportamiento es la siguiente: a bajos potenciales, el ácido fórmico se oxida a través de la vía directa, con la formación simultánea de CO_{ads} a través de la vía indirecta. El aumento de CO_{ads} reduce la cantidad de superficie de Pt disponible para la vía directa, y por lo tanto la densidad de corriente alcanza una meseta que se asigna como pico I para Pt pc, (ver Figura 71). La formación posterior de especies que contienen oxígeno (Pt-OH) permite la eliminación oxidativa de CO_{ads} . A medida de que más sitios de Pt están siendo liberados aumenta la densidad de corriente, hasta que se alcanzan valores de potenciales propicios para la formación de óxidos de Pt, lo que provoca la inactivación para la oxidación de

HCOOH.²⁵⁵ Esto resulta en el pico de corriente a $0,90 V_{ERH}$ aproximadamente (designado como pico II) en la Figura 71.

De esta figura puede deducirse que, en las condiciones ensayadas, un incremento en la cantidad de Au superficial mejora tanto la densidad de corriente faradaica, como el adelanto del inicio de la EOAF.

Sin embargo, el origen exacto de cada uno de los picos y su relación con la estructura de la superficie no está completamente establecido, por ejemplo se ha propuesto que podría relacionarse con la presencia de distintas estructuras cristalinas sobre la superficie de Pt y la influencia de las mismas en las distintas vías para la EOAF.²⁵⁶

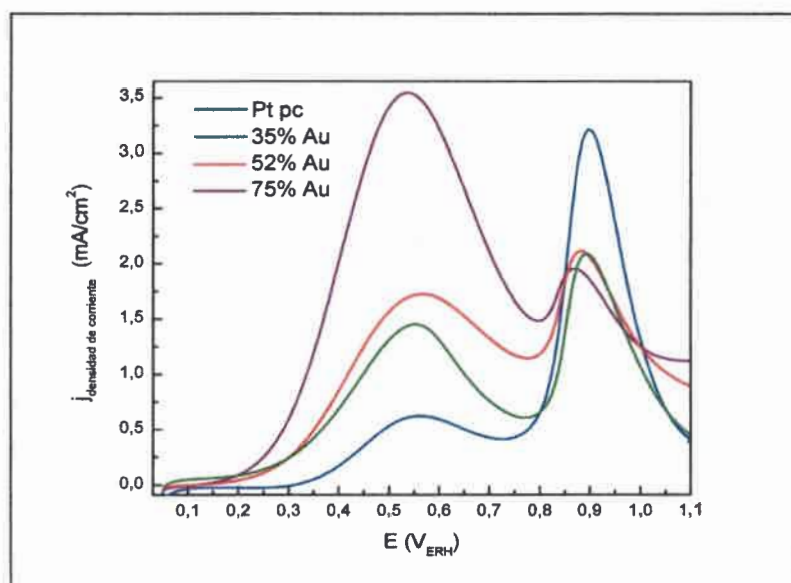


Figura 71. Perfiles VC de barrido en el sentido anódico de los diferentes electrodos: HCOOH 0,5 M en H₂SO₄, 0,5 M Velocidad de barrido 50 mV/s, ERH.

Para tener un conocimiento más amplio del proceso de electro-oxidación de HCOOH sobre estas superficies se debe evaluar el voltamperograma completo, tanto en el

barrido en sentido positivo, como en sentido negativo. En la Figura 72 se puede observar el VC completo para Pt pc y Pt con 52% de Au en presencia de HCOOH, en el barrido en sentido negativo existe un fuerte aumento de la corriente de oxidación HCOOH que coincide con el proceso de reducción de los óxidos de Pt. Las corrientes son mayores que en el barrido en sentido positivo a causa de que en la superficie Pt se liberó de CO_{ads} , lo que permite que HCOOH sea oxidado a través de la vía directa o deshidrogenación.²⁵⁰

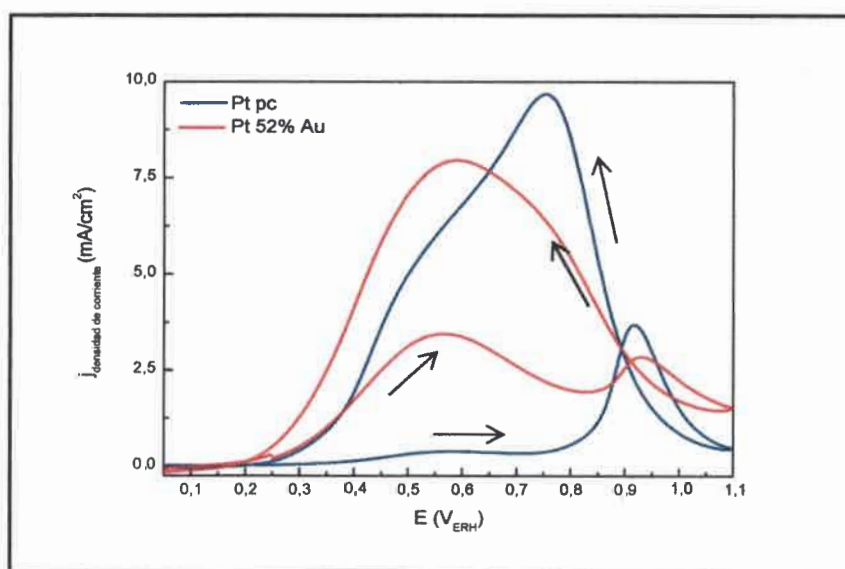


Figura 72 Perfiles de VC completos para Pt pc y Pt 52% Au en HCOOH 0,5 M en H_2SO_4 0,5 M Velocidad de barrido 50 mV/s, ERH.

En las superficies Pt/Au, la reacción comienza a potenciales más bajos que en Pt (Figura 72). El pico II disminuye con el aumento de la cantidad de Au depositado, mientras que el pico I aumenta considerablemente. Esto indica que en la oxidación de ácido fórmico en el electrodo con más cantidad de Au y menos disponibilidad de Pt se hace más importante la vía de deshidrogenación. Se ha demostrado^{35,257} que para la vía directa son suficientes los átomos aislados de Pt, pero en la vía indirecta, se requiere un conjunto de

átomos de Pt vecinos o sea largas extensiones de sitios activos de Pt consecutivos, que es en gran medida coherente con los fenómenos observados en este capítulo.

Para obtener información adicional sobre el sistema se realizaron medidas cronoamperométricas a $0,250 V_{ERH}$, registrando los transitorios de corrientes durante 10 minutos (Figura 73). Como se puede observar, las densidades de corrientes aumentan apreciablemente conforme aumenta el recubrimiento de Au en la superficie de Pt, no observándose la tendencia asintótica que se presentaba frente a la oxidación de metanol (ver capítulo VIII). No obstante se observa una ligera tendencia a la inactivación de la superficie.

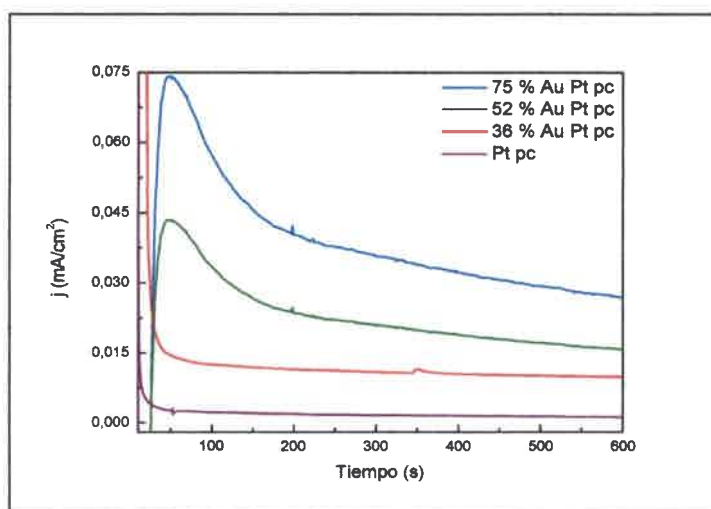


Figura 73. Transitorios de oxidación de HCOOH para: Pt solo, Pt 36% Au, Pt 52% Au y Pt 75% Au en HCOOH 0,5 M en 0,5 M H₂SO₄. Registrados a $0,250 V_{ERH}$.

VI.1.2 Análisis de adsorbatos de ácido fórmico

De acuerdo a lo discutido en el trabajo realizado por Wang et al¹²³, se propone que la mejora en EOAF para superficies Pt/Au se debe a un cambio en las vías de reacción,

aunque no aporta precisión en cuanto a la influencia y generación de especies intermediarias en este proceso. Por esta razón se planteó analizar cómo se comportan los adsorbatos generados por exposición a la solución de HCOOH, previa a registrar la EOAF y que efectos generan los mismos en el cambio de perfil de los VC.

Se comenzó analizando la dependencia con el potencial al que se realiza la adsorción. Para independizar la medida del aspecto temporal, se emplean tiempos de adsorción largos (180 segundos). Se registraron los voltamperogramas después de haber expuesto al electrodo durante 3 minutos en una solución de HCOOH en H₂SO₄ y posterior lavado con H₂SO₄, variando en todos los casos los valores de potencial de adsorción. Los resultados de esta experiencia se exhiben en la Figura 74 y en la Figura 75.

A partir de los resultados obtenidos, parece razonable pensar que el CO podría llegar a ser el adsorbato más importante producido en estas condiciones, principalmente debido a la semejanza del perfil voltamperométrico obtenido en esta experiencia al registrado en las medidas de “stripping” de CO (capítulo V). Puesto que el CO no se absorbe sobre Au en medio ácido, la cobertura del adsorbato se normalizó con respecto a la superficie de Pt libre. Es notable que la cobertura de CO obtenida a partir de la reacción de deshidratación de ácido fórmico es significativamente menor cuando se lo compara con la obtenida a partir de la exposición directa a una disolución conteniendo CO una monocapa adsorbida de CO (ver, por ejemplo, los resultados conseguidos en las diferentes experiencias de “stripping” de CO, capítulo V).

La experiencia se repite para todos los recubrimientos, en el rango de potenciales de 0,1-0,6 V, (cada 100 mV) obteniéndose en cada caso respuestas similares al que se observa en la Figura 74. Por cuestiones de espacio, solo se exhibe el VC completo y los 2 ciclos consecutivos para el 52% Au. Con respecto a esta figura, es importante destacar la semejanza de estos VC con lo registrado en los “stripping” de CO indicados anteriormente. Como se puede apreciar en la Figura 74 efectivamente se trata de una especie absorbida sobre la superficie⁴³, ya que en el segundo ciclo la especie se eliminó completamente y se obtiene la respuesta típica de un VC para una superficie 52% Au. A modo de comparación

se exhibe en la Figura 75 el primer ciclo de la experiencia descrita anteriormente para Pt con diferentes grados de recubrimientos de Au.

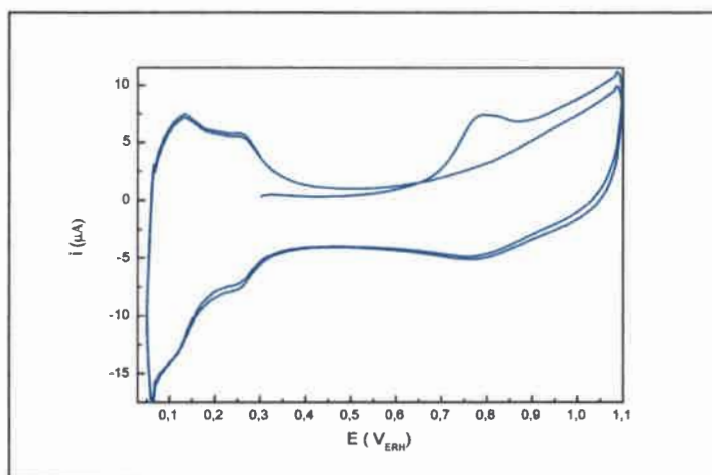


Figura 74. CV después de haber adsorbido HCOOH a 0,250 V en Pt con 52% de Au a 100 mV/s en 0,5 M H₂SO₄.

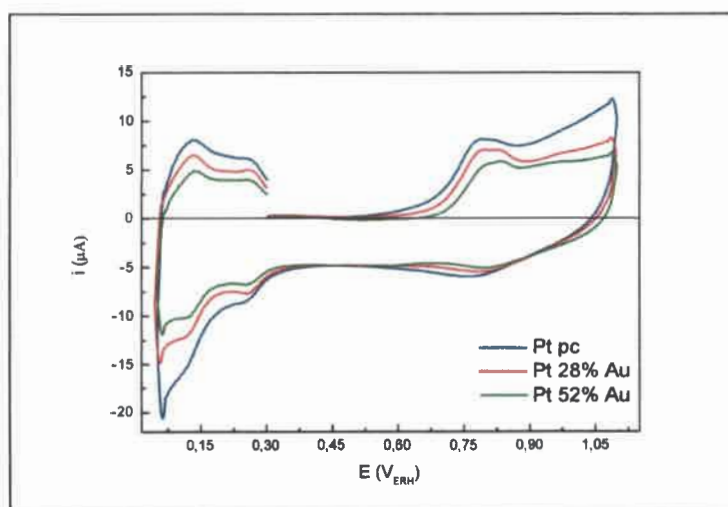


Figura 75. VC obtenidos después de haber adsorbido HCOOH a 0,250 V sobre diferentes superficies ($v = 100$ mV/s, solución = 0,5 M H₂SO₄).

En la Figura 75 se puede advertir que a medida que aumenta el porcentaje de Au sobre la superficie de Pt, la intensidad del pico que revela la presencia del adsorbato decae levemente. Para poder interpretar cual es la real tendencia de este efecto se debe normalizar dicha carga con respecto al área electroactiva de Pt. Debido a esto se calculó la carga del pico entre 0,7 y 0,9 V_{ERH} normalizada por área electroactiva de Pt en cada uno de los casos. La totalidad de la información registrada mediante este estudio se esquematizó en la Figura 76, a partir de cuya lectura se puede asumir que el potencial donde se registra una mayor carga de la especie adsorbida, para todas las superficies Pt/Au, es de 0,250 V. Este valor de potencial coincide con lo discutido en bibliografía para la máxima adsorción de CO en superficies de Pt.^{258,259} Es indudable que la presencia de Au no afecta el potencial al cual ocurre el máximo recubrimiento, aunque sí afecta la cantidad de adsorbatos presentes.⁴³

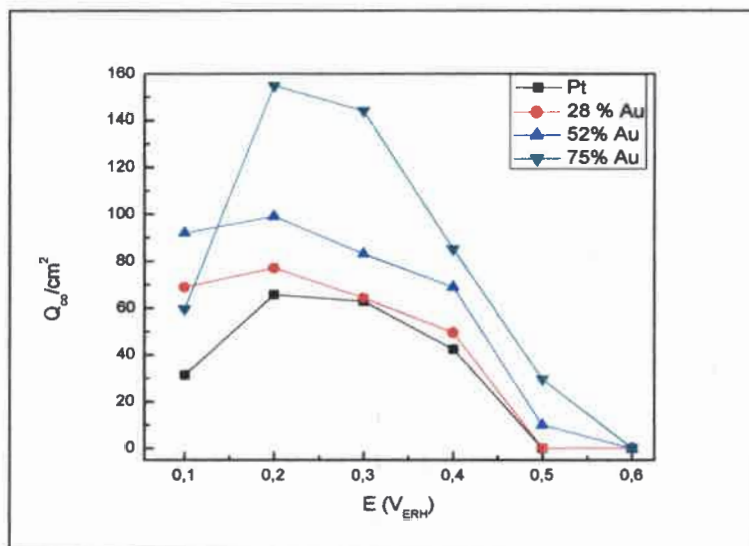


Figura 76. Cargas normalizadas por área electroactiva de Pt obtenidas para los diferentes recubrimientos de Au sobre Pt a diferentes potenciales de adsorción de HCOOH 0,5 M durante 3 minutos y posterior lavado con H_2SO_4 registrando la VC a partir del potencial de adsorción.

La Figura 76 muestra un incremento de la carga anódica con el aumento de la cobertura de Au sobre Pt en $E_{ad} < 0,6$ V. Si se supone que toda la corriente de carga está asociada a la oxidación CO_{ad} que se formó previamente a potencial controlado por la deshidratación de ácido fórmico, estos resultados contrastan con los reportados en la literatura²⁶⁰, en los cuales se establece que la presencia de Au en la superficie de Pt previene la formación de CO. Sin embargo, como se discutirá en la próxima sección, la carga anódica puede implicar especies adsorbidas diferentes a CO, o al menos eso es lo que puede llegar a suceder en las superficies de Pt con depósitos de átomos de Au que se utilizaron a lo largo de todo este estudio.⁴³

VI.1.3 Análisis del mecanismo de electrooxidación de ácido fórmico en superficies Pt/Au

Otro aspecto importante que puede condicionar la respuesta del electrodo y por lo tanto brindar información adicional sobre el mecanismo, es el tiempo de exposición del electrodo a la solución de HCOOH previo a registrarse el VC. Es importante notar que, a pesar de la relevancia de este análisis, no se encontraron en la literatura estudios similares. Para ello, se introduce el electrodo en la solución que contiene HCOOH 0,5 M en H₂SO₄ 0,5 M, justo en el momento en que comienza el barrido en sentido positivo, dicho tiempo se referencia como tiempo cero. En las experiencias posteriores se incrementa el tiempo de exposición en 5 segundos c/u, hasta alcanzar un valor total de 30 s. A partir de aquí cada 10 segundos hasta alcanzar los 60 segundos. Finalmente, el tiempo de exposición se incrementó en múltiplos de 50 segundos hasta llegar al tiempo final de 10 minutos. Estas experiencias se realizaron sobre Pt pc, Pt con 36% de Au y Pt con 52% de Au, tanto en H₂SO₄ como en HClO₄. El cambio de electrolito se debe a que, a diferencia del anión sulfato, el perclorato no se adsorbe fuertemente en la superficie de Pt y debido a esto es interesante ver cuál es el efecto que ejerce sobre la reacción en estudio. Se eligió el

potencial de 0,250 V para la adsorción de HCOOH. Se muestran estos resultados en las Figura 77 y Figura 78.

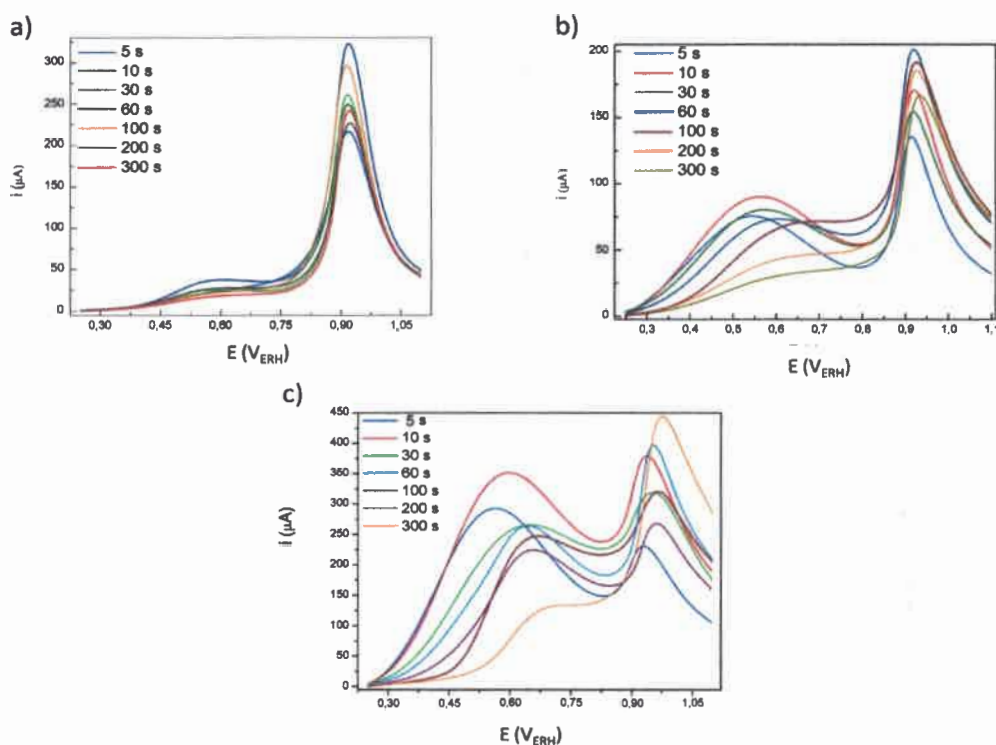


Figura 77. VCs a diferentes tiempos de adsorción de HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M a 0,250 V para: a) Pt pc, b) Pt 35% Au y c) Pt 52% Au barriendo a 50 mV/s.

En la Figura 77 se percibe que la respuesta de los electrodos modificados es muy sensible al tiempo de exposición a HCOOH, y se distingue claramente del electrodo de Pt sin modificar, cuyo perfil se mantiene prácticamente invariable con el incremento del tiempo de exposición. Se puede ver que a medida que aumenta el tiempo de exposición los CVs evolucionan de tal forma que el pico anódico (I), asociado a la vía directa, comienza a disminuir su intensidad a expensas de una mayor densidad de corriente del pico (II).

Finalmente la proporción del pico (II) se incrementa notablemente. A su vez, la tendencia explicada anteriormente se ve más acentuada con el agregado de los depósitos de Au sobre la superficie. Como se mencionó anteriormente, el pico (I) ha sido atribuido a la oxidación directa de ácido fórmico para formar CO_2 (paso directo de deshidrogenación), mientras que el pico (II) está relacionado con la oxidación del ácido fórmico mediante la formación de CO como intermediario generado a partir de la etapa de adsorción disociativa³⁵ (ruta de deshidratación).

Con respecto a los datos (Figura 78) obtenidos utilizando HClO_4 el comportamiento es similar al reportado para H_2SO_4 pero con la salvedad de que las intensidades de corrientes son menores y el cambio observado es un tanto más paulatino que el caso anterior.

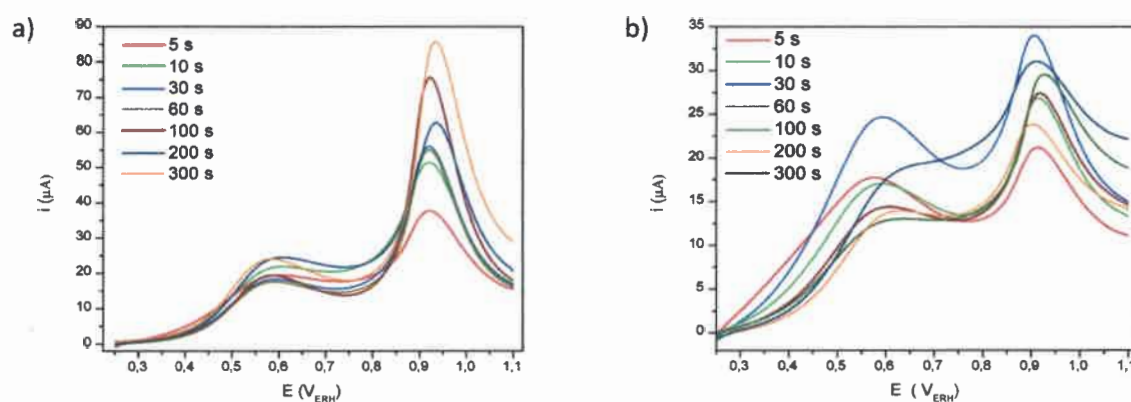


Figura 78. VCs a diferentes tiempos de absorción de HCOOH 0,1 M + HClO_4 0,5 M a 0,250 V para: a) Pt pc y b) Pt 52% Au. Velocidad de barrido 50 mV/s.

En este punto debemos recordar que para obtener electrocatalizadores eficaces se busca favorecer, a través de la superficie catalítica, la ruta de deshidrogenación (pico I), debido a que la vía de deshidratación por lo general genera CO como intermediario (pico

II) que envenenan significativamente la actividad de los catalizadores de Pt. Así, la magnitud y posición de estos dos picos da una idea de la actividad de los electrocatalizadores, siendo el pico (II) una manifestación de la cantidad de CO adsorbido sobre la superficie del Pt durante la reacción de oxidación⁹³ de HCOOH.

Resumiendo los datos reportados anteriormente, en la Figura 79 se muestran como han sido los desplazamientos de potenciales del pico I con respecto a los diferentes tiempos de exposición a la solución de HCOOH de las diversas superficies Pt/Au previo a registrar el VC en cada experiencia en particular.

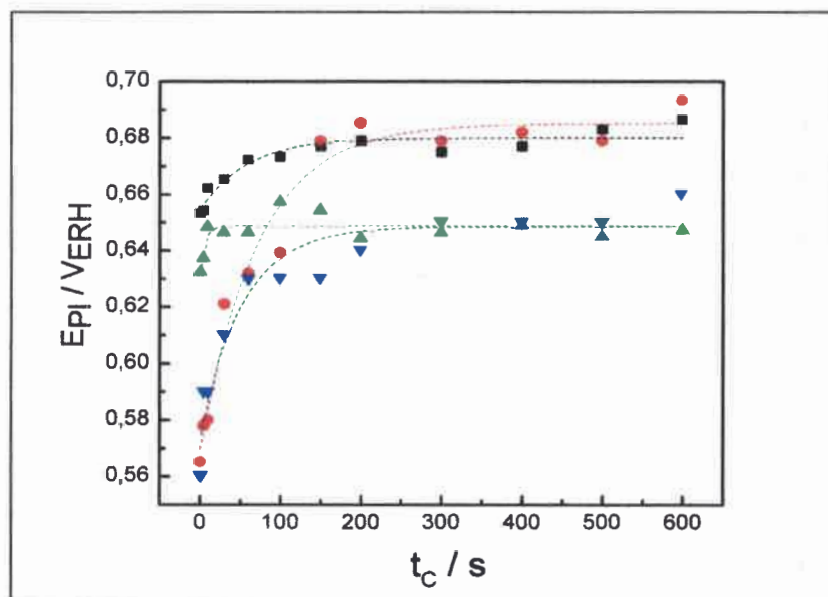


Figura 79. Potencial del primer pico ($E_{P(I)}$) en función del tiempo de adsorción para Pt puro (▲) y Pt 52% Au (▼) en 0,5 M HClO₄ + 0,1 M HCOOH y Pt puro (■) y Pt 52% Au (●) en 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH.

Para realizar este análisis⁴³, se efectuó la deconvolución de los picos presentes en los CVs reportados en las Figuras 77 y 78, de modo de obtener un valor más preciso del potencial de pico I a los diferentes tiempos de adsorción. Como se puede observar en ambas figuras, la posición del pico (II) no experimenta cambios apreciables.

La Figura 79, entonces, muestra la posición del primer pico (I), en función del tiempo de adsorción ($E_{ad} = 0,25 V_{ERH}$) para dos aniones y para dos superficies distintas. Tanto el potencial del pico (I) ($E_{p(I)}$) como la corriente alcanzada ($I_{p(I)}$) son fuertemente dependientes del grado de recubrimiento. Sin embargo, para tiempos de exposiciones mayores que 200 s no se observa diferencias entre los electrodos ensayados. Por otro lado, el potencial final al que se encuentra el pico (I) se alcanza casi espontáneamente en el caso de los electrodos no modificados por Au.

Por lo tanto, los perfiles voltamperométricos registrados en la Figura 77 a $t_c \leq 10$ s son coincidentes con lo observado en la Figura 71 y están de acuerdo con el mecanismo propuesto por Capon y Parson.²⁶¹

Estos resultados son interesantes ya que sugieren que el Au depositado sobre la superficie del Pt no impide el envenenamiento de la misma, como ha sido propuesto en la literatura, sino que solo lo hace más lento. Este resultado es muy importante porque hasta el momento se proponía que los propios ad-átomos de Au bloqueaban los sitios de adsorción requeridos por el proceso indirecto, la deshidratación que resulta en CO_{ad} . El hecho de que a tiempos de exposición suficientemente prolongados se alcance el mismo estado final implica que los sitios están disponibles y por lo tanto, no sería solamente un efecto asociado a la disponibilidad de los mismos o su simetría.

T. Iwasita y colaboradores¹²⁶ estudiaron experiencias de “stripping” de adsorbatos para HCOOH formado sobre Pt (111) a $0,45 V_{ERH}$ entre 50 y 360 s en medio ácido. Los resultados obtenidos en este estudio indican un incremento de la carga anódica con el tiempo de adsorción, que se asoció a la producción de CO adsorbido a partir de la reacción de deshidrogenación de HCOOH. Sorprendentemente, el voltamperograma de HCOOH registrado después de 360 s de tiempo de adsorción se asemeja al obtenido para el electrodo Pt/ Au en $t_c = 600$ s de la Figura 76c). En el mencionado artículo se plantea que el proceso de adsorción de ácido fórmico es más lento para el electrodo monocristalino Pt (111) que para los electrodos Pt (110) y Pt (100), aunque una mejor descripción puede implicar que la vía indirecta sea más lenta en superficies que poseen empaquetamiento más compacto.

Efectivamente, nuestros resultados sugieren que en las superficies Pt/Au estudiadas, permanecen libres, o de hecho no se ven afectadas por la existencia de Au, principalmente las estructuras abiertas de Pt y los sitios con orientación Pt (111). En consecuencia, mostramos aquí evidencia concreta de que la presencia átomos de Au afecta a los sitios activos para la vía indirecta y actúa como un promotor aparente para la ruta directa. Esta hipótesis está de acuerdo con lo que se establece en un trabajo realizado por H.-X. Liu et al²⁶⁰ donde se estudió la EOAF en NPs Pt tetra/hexaédricas decoradas con ad-átomos de Au, se observó altas corrientes catalíticas con una mayor producción de CO₂ a bajos sobrepotenciales. Sin embargo, la reacción de oxidación de CO no fue mejorada por la presencia de Au, y por lo tanto se sugiere que su papel es de promover la vía directa.

De hecho los resultados expuestos en las secciones precedentes podrían llegar a ser coincidentes con el modelo propuesto por Jiang et al²⁶², donde la función del Au es facilitar la primera etapa de transferencia de electrones y la deshidrogenación del HCOOH a HCOO_{ads} (vía directa), para luego transferir el HCOO_{ads} hacia los sitios activos de Pt, donde posteriormente es oxidado a CO₂, ya que, justamente, no se manifiesta una disminución en la generación del intermediario venenoso CO para la EOAF en las superficies Pt/Au, pero si una preferencia notable hacia la vía directa a tiempos cortos de exposición en la solución de HCOOH.³⁸ Sin embargo en las superficies estudiadas aquí no se puede asegurar que la presencia de Au desempeñe un rol activo en el mecanismo de EOAF.

De esta manera nuestros resultados también se podrían interpretar como un proceso de competencia: Por un lado el aporte de HCOO_{ads} desde la superficie de los átomos de Au a los sitios contiguos de Pt, a través de la frontera de contacto entre ambos, y por el otro su posterior eliminación oxidativa a CO₂ sobre Pt, en consonancia con lo planteado por Ranjani Muralidharan et al³⁸. A los potenciales donde se registra el mayor recubrimiento ($E_{ad} = 0,25 V_{ERH}$, Figura 75) los procesos de oxidación sobre el Pt son deficientes o muy lentos, como puede ser observado en las figuras 76 y 77, por lo que finalmente el único adsorbato detectado es CO (Figura 74). Sin embargo estos resultados no permiten saber si este CO es producido por acumulación y posterior a la reconversión de HCOO_{ads} que ha

sido transferido desde el Au o si, en cambio, es resultado de un proceso de competencia con nuevas moléculas de HCOOH que al llegar al Pt se adsorben para dar CO, desplazando al HCOO_{ads}. Para ello se utilizarán técnicas de espectroscopía FTIR in situ, lo que permite obtener información sobre las especies absorbidas sobre la superficie durante la electrooxidación de HCOOH.

VI.1.4 Análisis del efecto de los iones cloruro en la oxidación de HCOOH

Como se mencionó en el capítulo V, se indagó si la presencia de aniones cloruro presenta alguna similitud con lo observado en el cambio del mecanismo de EOAF para las superficies Pt/Au discutido en las secciones anteriores. Para ello se utilizó el electrodo de disco plano de Pt pc, en ausencia de las modificaciones con Au y se registraron los VC en presencia de HCOOH y diferentes concentraciones de HCl. Estos resultados se esquematizan en la Figura 80.

Como se puede inferir a partir de los VCs de la Figura 80 que el efecto más destacable es la importante disminución en los valores de las intensidades de corriente con el aumento de la cantidad de iones Cl⁻ en el medio de reacción. Otro hecho para remarcar de estas experiencias, es que la intensidad de corriente del barrido en sentido inverso posee una tasa de decrecimiento mayor a la que se registra en el barrido en sentido positivo o directo. Además en todos los casos se observa que el pico I, asociado con la vía directa, se suprime marcadamente mientras que el pico II, vía indirecta, no sufre modificación aparente. Este efecto es muy similar a lo que ocurre en la desactivación por envenenamiento con CO, dado que los iones Cl⁻ tienen también una gran tendencia a ser adsorbidos en superficies de Pt. Esta adsorción consume parcialmente la superficie activa Pt disponible para la oxidación de HCOOH.²⁶³

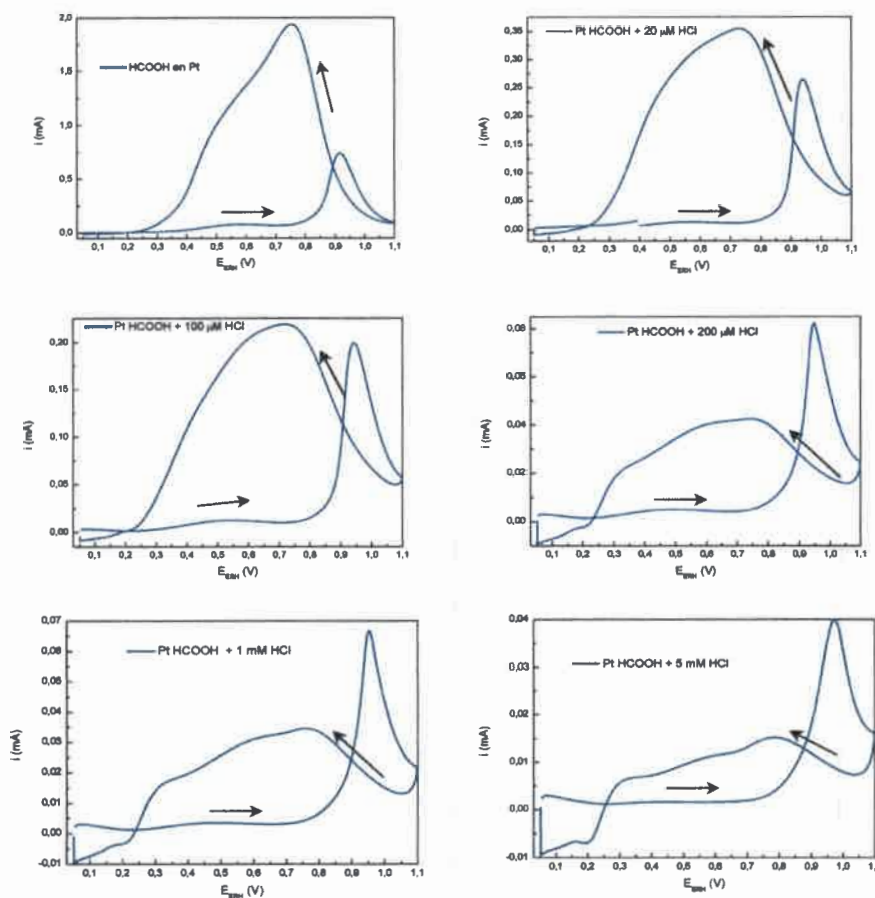


Figura 80. VCs para Pt pc en HCOOH 0,5 M / H₂SO₄ 0,5 M con alícuotas de diferentes concentraciones de HCl. Velocidad de barrido 50 mVs⁻¹.

La cobertura de iones Cl⁻ adsorbidos sobre la superficie de Pt aumenta, desafortunadamente con la concentración Cl⁻, lo que disminuye significativamente las intensidades de corriente. En el dominio de potenciales altos, donde la vía indirecta de la EOAF domina, se espera que los iones cloruros adsorbidos se desprendan a valores de potenciales elevados y que la superficie de Pt se recupere de la cobertura Cl⁻.

Por lo tanto se puede corroborar que el efecto que ocasiona la presencia de iones Cl⁻ en los perfiles voltamperométricos para la EOAF, es muy diferente a lo que se percibe en

las superficies Pt/Au para esta reacción. De esta manera se puede desvincular el efecto que ejerce la presencia de iones Cl^- absorbidos en la mejora en la EOAF para las superficies Pt/Au.

VI.2 Análisis de la oxidación de CO y HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ

Se obtuvieron espectros FTIR mediante un espectrómetro Bruker Vector 22 equipado con una celda para medidas in situ. Dichas experiencias fueron llevadas a cabo en la Universidad de La Laguna, Tenerife, España. Para realizar estas medidas, se utilizó una celda electroquímica de vidrio soportada sobre un prisma de CaF_2 a 60° . La celda fue diseñada para el modo de reflexión externa en una configuración de capa fina. La configuración de la celda es similar a la descrita anteriormente en el capítulo III. Los espectros de FTIR se registraron a partir de un promedio de 128 barridos obtenidos con una resolución de 8 cm^{-1} a los potenciales seleccionados, mediante la aplicación de potenciales individuales a partir de uno de referencia en la dirección positiva y continua hasta 1,10 V. Los espectros son representados como la relación R/R_0 , donde R y R_0 son la reflectancia medida en la muestra y la reflectancia de referencia, respectivamente. En consecuencia, bandas positivas y negativas corresponden a la pérdida y la ganancia de las especies a un potencial específico, respectivamente.

VI.2.1 Análisis de la oxidación de CO para superficies de Pt/Au modificadas mediante espectroscopia FTIR in situ

En esta sección se muestran los resultados para Pt (pc) y 3 depósitos de Au diferentes, 34, 47 y 65%. Se utilizó como electrolito HClO_4 , en lugar de H_2SO_4 , con el

objetivo de no tener influencia del anión sulfato en los espectros. Estos resultados se presentan en este capítulo dado que se realizará constantemente la comparación de los mismos con los obtenidos, utilizando la misma técnica, para la EOAF. Los experimentos se realizaron adsorbiendo CO durante 5 minutos a 0,100 V y luego purga con N₂ durante 15 minutos. Posterior a este procedimiento, se registran los espectros FTIR in situ, variando el potencial cada 50 mV hasta 1,1 V. Estos resultados se exhiben la Figura 81.

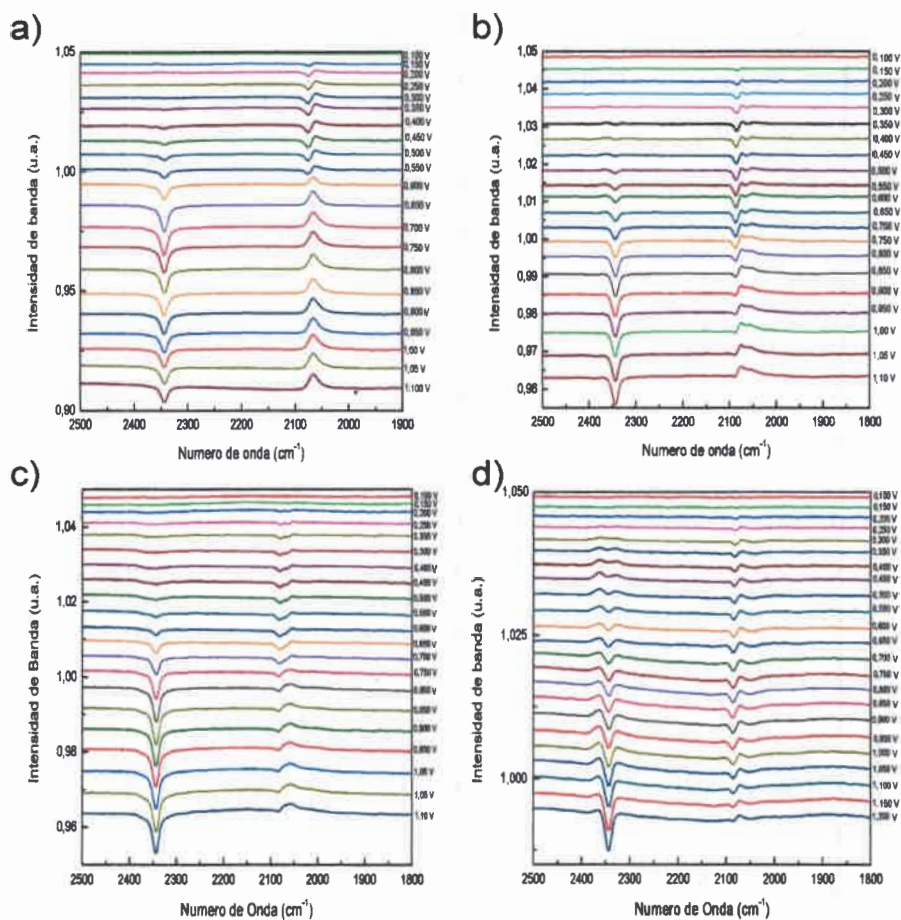


Figura 81. Espectros FTIR in situ de stripping de CO para a) Pt policristalino, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. $E_{ad}=0,1 V_{ERH}$ durante 5 min burbujeo de CO y 15 min de N₂. $T = 25 ^\circ C$. $R_0 = 0,25\%$ en $0,5 M HClO_4$.

También se recalcularon dichos espectros con el objetivo de conocer el perfil de cambio de frecuencia de la banda de CO_L ($2065\text{-}2035\text{ cm}^{-1}$) con respecto al potencial. Para ello se dividen todos los espectros por el último y se procede a graficar el cambio de la frecuencia de esta banda con respecto al potencial donde fue adquirido cada uno de los espectros.

Se sabe que el cambio de frecuencia del centro de la banda con el potencial²⁶⁴ (efecto Stark o transferencias de electrones d a $\pi\text{-}\pi^*$ en la unión CO -metal) depende de dos factores; del grado de cobertura la superficie con CO y/o del tamaño de la isla de CO . La posición del centro de la banda sobre el electrodo Pt sin modificar en $0,100\text{ V}_{\text{RHE}}$ está situado a 2062 cm^{-1} , valor que se encuentra en buen acuerdo con lo reportado en la literatura para electrodos de Pt , y dicha frecuencia se asocia a una baja cobertura de CO_L . Por otro lado, el centro de la banda para $\text{Pt Au } 47\%$ se encuentra en 2033 cm^{-1} . Esta tendencia también se ha detallado^{89,120} para la interacción de CO con superficies de aleaciones²⁶⁵ PtAu/Pt (111) .

El desplazamiento del centro de la banda de CO_L puede ser interpretado de dos maneras diferentes⁸⁹: o bien las moléculas de CO no están tan densamente agrupadas en los sitios libres Pt restantes en el electrodo Pt/Au , o las islas que se forman sobre este último son más pequeñas. Con el fin de comprender el origen del cambio en la frecuencia de esta banda, se recalculan los espectros de la Figura 81, para ello se normalizan todos los espectros con respecto al último. De esta forma fue posible obtener los valores de las pendientes de Stark y en la Figura 82 se los exhibe recalculados con sus respectivas curvas y pendientes para el cambio de posición de la banda asignada a CO versus el potencial aplicado.

A partir de la Figura 82 se puede llegar a interpretar que la ocupación de los sitios de Pt por el CO adsorbido en la región de potenciales entre $0,1\text{-}0,6\text{ V}_{\text{RHE}}$ es mayor para las superficies que contienen Au que para el electrodo de Pt *pc*, efecto que se vislumbra con el aumento de las pendientes de Stark a medida que se incrementa el porcentaje de Au sobre la superficie de Pt . Este resultado es central, ya que se ha propuesto que la presencia de Au

inhibe la adsorción de CO. Un análisis cuidadoso de los resultados de este capítulo sugiere, en cambio, que para tiempos de adsorción suficientes, el CO también se adsorbe sobre estas superficie, aunque las islas de CO_L resultantes no sólo son más pequeñas¹⁷⁵, y además poseen una estructura más compacta que las que se generan en el electrodo de Pt.

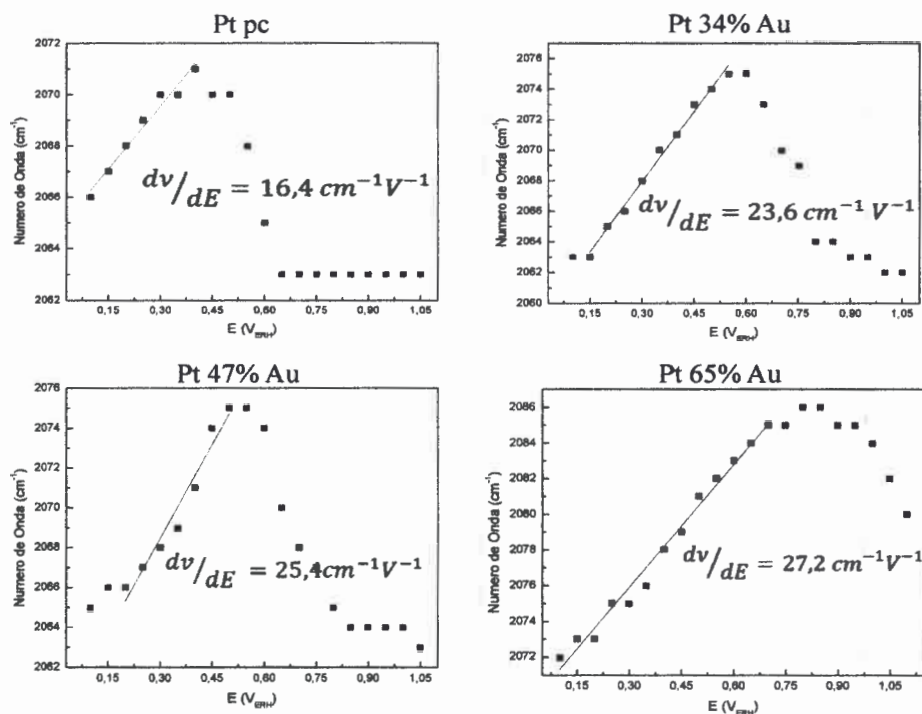


Figura 82. Curvas para el efecto Stark correspondiente a Pt pc, Pt 34% Au, Pt 47% Au y Pt 65% Au, indexado el valor correspondiente a la pendiente de la primera parte de la curva.

Este contraste con los datos presentes en la literatura merece un análisis más detallado. Un aspecto importante que se debe considerar, ausente en toda la bibliografía consultada y probable fuente de errores de interpretación, es que de la mera observación de los espectros de FTIR para CO_{ad} sobre Pt y Pt/Au no se pueden obtener conclusiones cuantitativas respecto a la cantidad de CO presente en la superficie. La evidencia más fuerte de esta afirmación la aportan las figuras 64,65, 66 y 76 del capítulo precedente, donde se

observa claramente como la presencia de Au enmascara la señal del CO adsorbido (notar las diferencias en intensidades comparando con la señal del CO₂, una especie en disolución, insensible a la naturaleza de la superficie, Figuras 64-66), y que la cantidad de CO_{ad} no disminuye (Figura 76). Dicho de otra manera, las superficies que se pretenden comparar no son iguales o comparables. No considerar este hecho puede llevar a pensar que una señal de CO_{ad} mas pequeña implica una menor cantidad de CO_{ad} en la superficie y, por lo tanto, proponer que la diferencia fundamental en el mecanismo es que, en presencia de Au, el CO no se adsorbe. Aunque este puede ser el caso, el análisis no es tan directo.

VI.2.2 Análisis de la oxidación de HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ

En idénticas condiciones que lo informado en la sección anterior, se han registrado los espectros FTIR in situ de las cuatro superficies, para la oxidación de HCOOH utilizando como electrolito HClO₄. Como así también se ha observado el efecto Stark para la banda de CO_L mediante los espectros recalculados. En la Figura 83 se visualizan los espectros como han sido adquiridos y, en la Figura 84, se ve la variación de la posición del centro de la banda a 2065 cm⁻¹ con respecto al potencial.

La formación de CO por deshidratación de HCOOH sobre la superficie de Pt requiere de sitios de defecto y de una gran superficie de Pt, como ya se mencionó anteriormente.¹²⁰ Los estudios que utilizan electrodos de Pt monocristalinos muestran que las superficies de Pt (100) y Pt (110) son más activas¹¹ para el envenenamiento por CO adsorbido resultante de la reacción de deshidratación de HCOOH. Por otro lado, la adsorción de HCOOH para producir CO adsorbido sobre electrodos monocristalinos de Pt (111) es un proceso relativamente lento.¹²⁶ Todos estos resultados concuerdan con el comportamiento observado para las modificaciones con Au sobre la superficie de Pt pc que se observan aquí. Por otra parte, los experimentos de “stripping” de CO (Figura 81) apoyan la idea que la modificación superficial en electrodo de Pt pc por átomos de Au es selectiva,

ya que se observa una menor tolerancia a CO con el aumento de la cobertura de Au. Este último detalle es claro a partir de la supresión de sitios activos de Pt (sitios extensos y abiertos en la superficie de Pt) para la disociación del agua, reacción requerida para poder oxidar CO adsorbido.

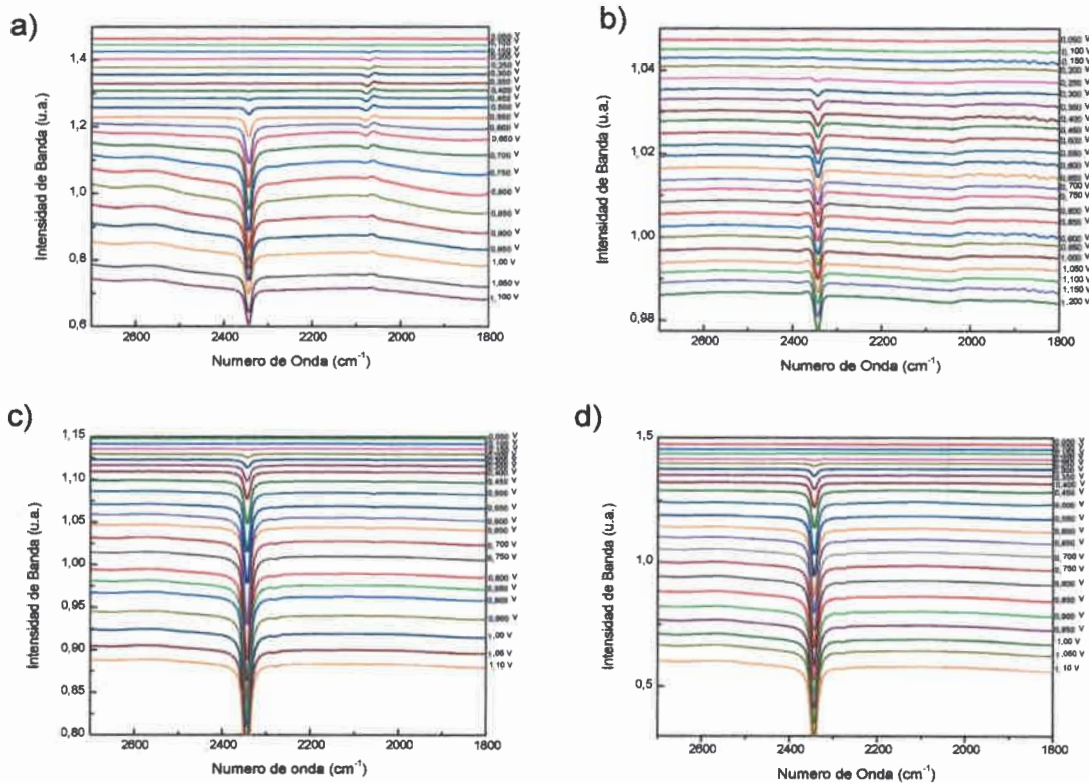


Figura 83. Espectros FTIR in situ para la oxidación de 0,5 M HCOOH + 0,5 M HClO₄. a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R₀ = 0.25%

Se han reportado⁹³ resultados que demuestran que la cobertura de CO obtenido por oxidación de HCOOH sobre partículas policristalinas disminuye notablemente cuando se reduce la extensión de las terrazas Pt. Además, la oxidación del CO adsorbido que es producido por ambas vías (deshidratación de HCOOH o adsorción directa de CO) requiere

un cierto grado de movilidad del CO adsorbido, hecho que probablemente está impedido en las superficies modificadas con Au.

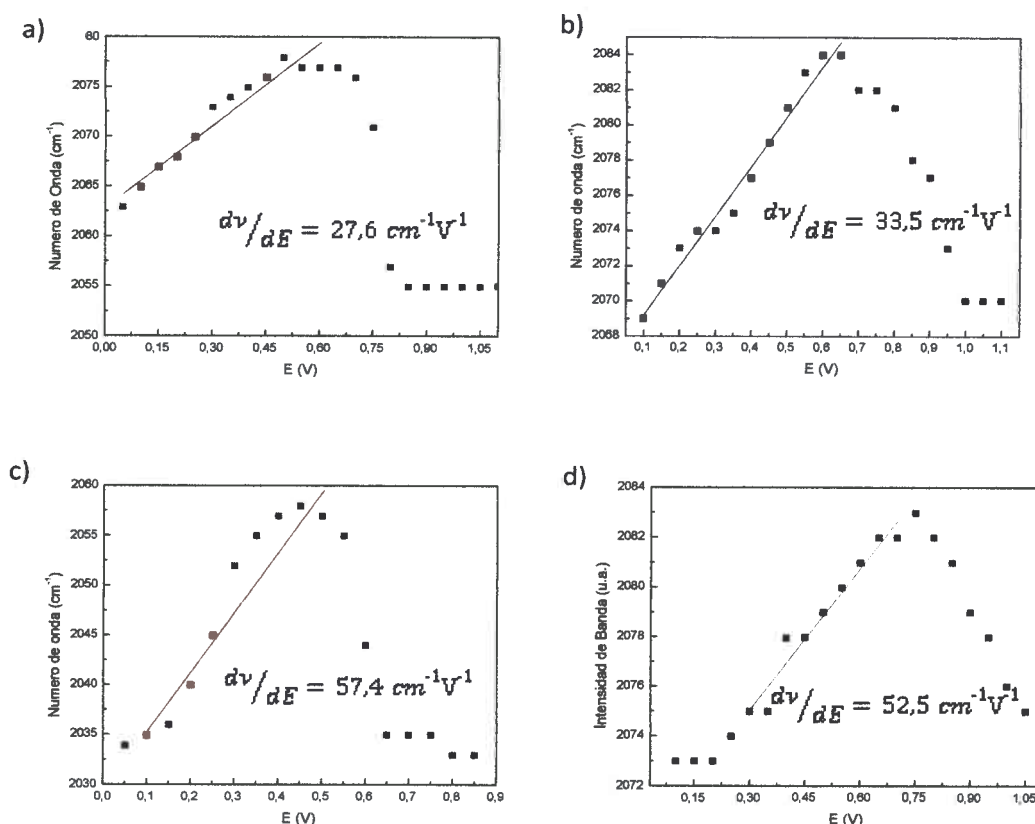


Figura 84. Pendientes de Stark para los espectros recalculados durante la oxidación de 0,5 M HCOOH en 0,5 M HClO₄. a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R₀ = 0.25%

De acuerdo a los resultados expuestos en la Figura 84 y a los valores de las pendientes de Stark es evidente que CO adsorbido, producto de la deshidratación de HCOOH, no está tan densamente empaquetado comparado con los valores obtenidos de la reacción de oxidación de CO adsorbido, Figura 82.

Se observa en estas experiencias un alto grado de cobertura de CO para la superficie de Pt pc modificada con Au. Como demostraron Weaver y al.²⁶⁶, la cobertura fraccional

(θ) de CO resultante de la quimisorción disociativa de ácido fórmico en las superficies de bajo índice de Pt (Pt (111), Pt (110) y Pt (100)) varían de $\theta = 0,15$ para Pt (111) $\theta = 0,8$ para Pt (100) y $0,9$ para Pt (110). En consecuencia, un incremento en la cobertura de CO debe estar asociado a una mayor abundancia de sitios superficiales de Pt (110) y/o Pt (100), lo opuesto a lo observado nuestro caso. Sin embargo, hay que señalar que en estos estudios, se utilizaron superficies monocristalinas, con bajo número de defectos, en las cuales moléculas de CO adsorbidas pueden moverse libremente y producir una disminución en sus interacciones laterales. Por otro lado, la superficie desarrollada y utilizada aquí es bastante diferente debido a que, como vimos Au se podría estar alojando en sitios Pt de geometría abierta y además obstruir la movilidad de CO por la segregación de los sitios libres de Pt, fraccionando la superficie para formar islas. De hecho, se ha informado²⁴¹ que la cobertura de CO obtenido por oxidación de HCOOH sobre partículas policristalinas disminuye notablemente cuando se reduce la extensión de terrazas Pt.

Finalmente, y a partir de los resultados previos, la alta actividad observable en las condiciones experimentales utilizadas aquí y, también reportadas en bibliografía, hacia EOAF exhibida por los electrodos Pt/Au parece responder a dos efectos competitivos: i) la lenta tasa de envenenamiento por CO, debido a la reducida cantidad de los sitios abiertos (110) y (100), y ii) la alta velocidad de barrido que permite, en tiempos cortos, llegar a los potenciales a los que CO adsorbido se puede quitar rápidamente de la superficie.

VI.2.3 Análisis de adsorbatos de HCOOH para superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au mediante espectroscopia FTIR in situ

Como se discutido en la sección VI.1.2, se utilizó la técnica espectroscopia FTIR in situ para explorar el efecto de las especies adsorbidas durante la electro-oxidación de HCOOH en Pt pc y con 3 modificaciones con ad-átomos de Au sobre esta superficie. La experiencia consiste en la introducción de cada uno de los electrodos en la solución de

ácido fórmico (0,5 M HCOOH + 0,5 M HClO₄) a potencial fijo de 0,6 V_{ERH}. Se optó por este potencial debido a que se pretende eliminar CO que se pudo generar por la exposición de las distintas superficies de HCOOH. Después de 10 minutos de estabilización de configuración, el potencial se cambió al potencial de referencia (R₀ = 0,05 V) y luego se realizaron medidas potenciales individuales cada 0,05 V en dirección positiva hasta alcanzar 1,0 V. En el capítulo III se explicó detalladamente este procedimiento, se trató de adaptar las condiciones experimentales que permitieron evaluar el comportamiento de adsorbatos en la EOAF descrita en la sección VI.1.3.

En la Figura 85 se muestran los espectros FTIR in situ para los adsorbatos de HCOOH en Pt pc y Pt/Au con tres recubrimientos diferentes. Es interesante observar que existen bandas similares para las distintas superficies. Estas bandas difieren levemente en los potenciales de aparición en cada una de las superficies. A potenciales superiores a 0,5 V_{ERH} son evidentes cuatro contribuciones positivas en 1630, 1225, 1400 y 1720 cm⁻¹. La primera se asocia al modo de flexión del O-H en el agua, que perturba la región espectral entre 1700 y 1400 cm⁻¹, mientras que las demás bandas están asociadas con el consumo de ácido fórmico¹²⁶. Además, la banda negativa a 2343 cm⁻¹ revela la formación de CO₂ y la banda bipolar a aproximadamente 2070 cm⁻¹, cuya posición varía con el potencial aplicado se atribuye a CO adsorbido de forma lineal (CO_L) en Pt. Las bandas en 1225 y 1400 cm⁻¹ han sido asignadas a HCOO_{ad}.

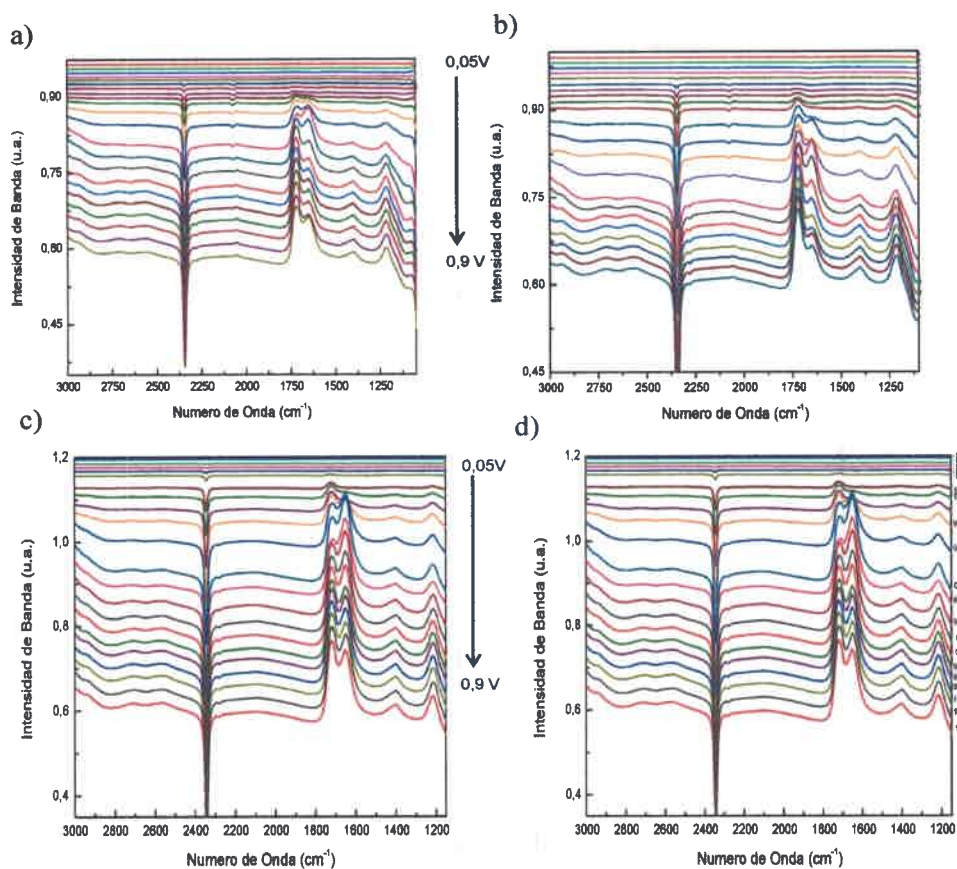


Figura 85 . Espectros FTIR in situ para adsorbatos de HCOOH 0,5 M en 0,5 M HClO₄. a) Pt pc, b) Pt 34% Au, c) Pt 47% Au y d) Pt 65% Au. T = 25 °C. R₀ = 0.25%

Los resultados más interesantes se observan para los espectros registrados a $E < 0,5 V_{\text{ERH}}$, en el que CO_{ads} y CO_2 soluble son los principales productos, tanto en electrodos de Pt pc y también en Pt/Au. Resulta llamativo la pequeña cantidad de CO_{ads} que aparece como una banda negativa en 2043 cm^{-1} para las superficies de Pt que contienen depósitos de adátomos de Au (Figura 85). Por otro lado, es notable que las intensidades de banda de CO_2 en 2343 cm^{-1} son más altas para las superficies de Pt modificado con Au, con respecto a la de Pt pc. Por lo tanto, se podría concluir que la reacción principal que sucede en los

electrodos Pt/Au, para potenciales $E < 0,5$ V, es la de la vía indirecta, o sea de deshidratación (notar el consumo de HCOO_{ad})



A potenciales más positivos, CO_{ad} puede ser eliminado de la superficie por especies oxigenadas adsorbidas, que se forman previamente por la reacción de disociación de agua en Pt:



Por otra parte, la oxidación de ácido fórmico en los electrodos modificados Pt/Au sigue principalmente la vía directa (deshidrogenación), en la que adsorben especies (por ejemplo, HCOOH , HCOO , COOH) que pueden actuar como intermediario rápido:



A partir de los resultados presentados anteriormente, se puede lograr una interpretación más general de la oxidación de ácido fórmico en electrodos de Pt pc y Pt pc modificado con Au en un medio ácido. Las reacciones (21) y (22) son rápidas en estructuras de Pt abiertas, tales como son los sitios con orientaciones (110) y (100) y sitios de defecto (sitios bordes y sitios escalón)^{89,14}. Por lo tanto, estos sitios no solo son más tolerantes a CO_{ads} , y también promueve la vía indirecta, que lo produce a partir de la deshidratación de HCOOH . Por otro lado, los sitios de Pt con orientación (111) son menos reactivos hacia la reacción de disociación del agua, ó reacción (22), y por lo tanto son susceptibles al envenenamiento¹⁴ por CO_{ads} . Sin embargo, la vía directa de la oxidación de ácido fórmico reacción (24) se ve favorecida sobre electrodos monocristalinos Pt (111), y por lo tanto, se observa baja producción de la especie de envenenamiento²⁶⁰, reacción (21).

Se observa claramente que los depósitos de Au sobre Pt pc ejercen un cambio significativo en el mecanismo de la EOAF. En los resultados expuestos, se vislumbra que la ruta de deshidrogenación predomina durante la reacción de oxidación de HCOOH para las superficies Pt/Au. La presencia de ad-átomos de Au promovería, también, una mejora en la actividad para reacciones de oxidación de CO y de HCOOH a potenciales mayores²⁶⁷ a 0,5 V, aunque no se puede descartar que los depósitos de Au sean los responsables de los efectos de mejora a valores de sobrepotenciales bajos para dichas reacciones. En consecuencia, el comportamiento de los depósitos de Au sobre la superficie de Pt para la EOAF a potenciales menores a $0,5 V_{ERH}$ se parece más a un efecto de tercer cuerpo donde, la vía indirecta es más lenta (bloqueada) en electrodos de Pt modificados con Au y la ruta directa aparece como la vía favorecida en este tipo de procesos. Por lo tanto, estas consideraciones podrían llegar a ser las principales razones de la alta actividad desarrollada de las superficies Pt/Au en EOAF a potenciales inferiores a $0,5 V_{ERH}$.

**Capítulo VII. Otras
superficies de Pt
modificadas con Au y
su evaluación en la
electrooxidación de
HCOOH**

CAPÍTULO VII OTRAS SUPERFICIES DE Pt MODIFICADAS CON Au Y SU EVALUACIÓN EN LA ELECTROXIDACIÓN DE HCOOH

VII.1 Caracterización electroquímica de electrodos obtenidos a partir de microemulsiones de NP Pt

El tipo de material que se describe en esta sección, desde el punto de vista estructural, es inverso²⁵⁵ al tipo de sistemas analizados hasta el momento en el presente manuscrito, ya que solo se han presentado resultados de electrodos de Pt pc modificados con depósitos espontáneos de Au como electrocatalizadores para la EOAF. En este caso el sistema consta de una superficie de Au modificada con depósitos de NPs Pt obtenidas mediante reducción electroquímica desde una microemulsión. La intención de utilizar esta clase de materiales es evaluar su desempeño en la EOAF y poder vincular estos resultados con los descritos en los capítulos anteriores.

Para generar y obtener las superficies de Au con depósitos de NPs de Pt se procedió a depositar 15 μL de una solución con heptano, Brij 30 y 0,2 M de H_2PtCl_6 sobre un disco de Au policristalino. Se dejó secar bajo lámpara durante 90 minutos, luego se lo sumerge en acetona ultra pura durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo se realiza la reducción electroquímica en 0,5 M de H_2SO_4 , a 0,15 V durante 15 minutos. El electrodo se deja en reflujo de etanol a una temperatura de 60 °C (grado analítico, durante 2 horas). Antes de realizar el análisis electroquímico, y con el objetivo de eliminar cualquier resto de surfactante adherido a la superficie, el electrodo se limpia ciclando (100 ciclos) en 0,5 M de H_2SO_4 a 500 mVs^{-1} . Estos resultados se exhiben en la Figura 86 donde se puede observar a la izquierda de la misma el blanco del electrodo de Au, previo al depósito y reducción de la microemulsión. En la parte derecha se visualiza el VC luego de haberse producido la reducción de la microemulsión. De hecho, el VC que se observa en la Figura 86 (b), es muy similar a los informados en el capítulo VI, para Pt con 65% de ad-átomos de Au obtenido por el método de deposición espontánea. Por esta razón, se procedió a evaluar este sistema

frente a la electrooxidación de HCOOH y en base a lo discutido en el capítulo VI, tratar de evidenciar si este tipo de material presenta un comportamiento electrocatalítico similar que las superficies Pt/Au.

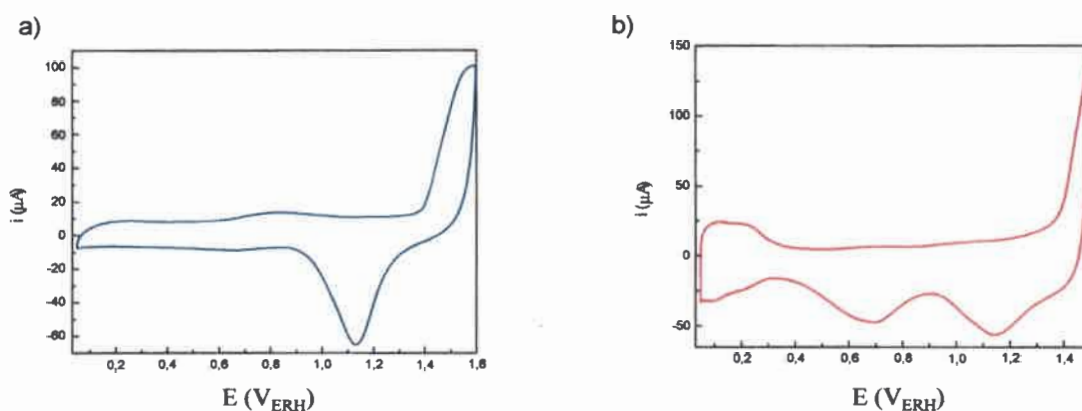


Figura 86. Voltamperogramas de un electrodo Au policristalino (a) y para el depósito de la microemulsión de Pt sobre el disco de Au y posterior reducción electroquímica (b). VC registradas a 200 mVs^{-1} en $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4 .

Por lo que se puede apreciar en la Figura 86, es evidente que luego de realizarse el depósito y posterior reducción de la microemulsión de Pt sobre el electrodo de Au policristalino (b) se evidencia la aparición del pico de reducción de óxidos de Pt, en aproximadamente $0,75 \text{ V}_{\text{ERH}}$. Además, la presencia de Pt sobre la superficie de Au también se manifiesta por el incremento de la densidad de corriente en la región característica para la adsorción/desorción de H_2 a $0,05\text{-}0,35 \text{ V}_{\text{ERH}}$, de lo que se deduce que la deposición de NP Pt sobre la superficie de Au ha sido exitosa²⁵⁵.

En la Figura 87 se observan los VC en $0,5 \text{ M}$ de HCOOH para un electrodo de Au policristalino, para la superficie de Au con el depósito de NP Pt y también para un electrodo de Pt pc. De esta manera se buscó relacionar y comparar estos 3 voltamperogramas para obtener una perspectiva general del comportamiento de la superficie²⁶⁸ de Au con el depósito de las NPs Pt en la electrooxidación de HCOOH.

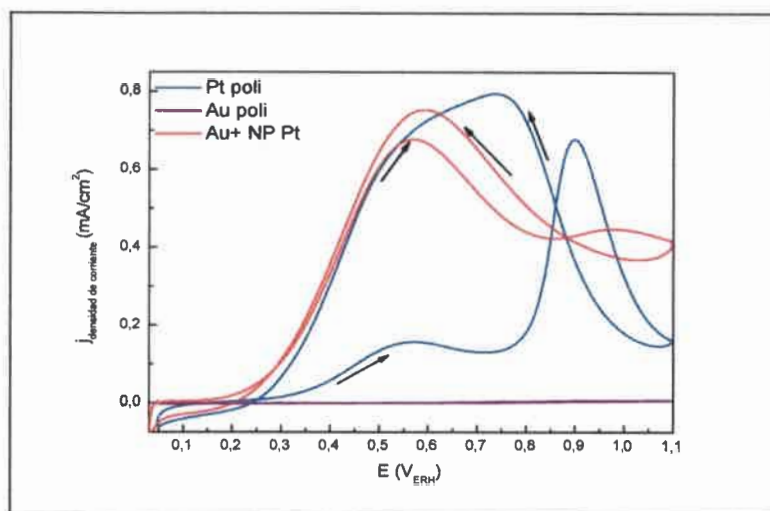


Figura 87. Voltamperogramas de HCOOH para electrodos de Au, el depósito de NPs Pt sobre el disco de Au y electrodo de Pt, registrados a 50 mVs^{-1} en $0,5 \text{ M}$ de HCOOH + $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4

La contribución de Au policristalino para la EOAF, en la ventana de potencial utilizada es despreciable. En el caso de Pt pc, se observa un pico anódico a $0,55 \text{ V}_{\text{ERH}}$ (pico I) seguido de un pico agudo a aproximadamente $0,95 \text{ V}_{\text{ERH}}$ (pico II), tal como se discutió en el capítulo VI. Para la superficie Au modificada con NPs Pt se manifiesta un aumento notorio de la intensidad de corriente del pico I, junto a un desplazamiento del inicio del mismo a potenciales menores. Además, el pico II disminuye apreciablemente su intensidad con cambios poco significativos en cuanto al potencial del mismo. Debido a estos resultados, se puede asumir que el desempeño de la superficie de Au con NPs de Pt en la electro-oxidación de HCOOH es similar a lo informado para una superficie de Pt con depósitos de ad-átomos de Au, con la consiguiente mejoría y cambio de mecanismo de reacción comparado con a Pt pc. De esta manera se podría asumir que en las diversas superficies²⁵⁵, Pt/Au y Au/Pt, existen dominios de átomos aislados de Pt o sitios activos, donde la vía o ruta del mecanismo que prevalece mayoritariamente para la electro-oxidación de HCOOH es la vía directa o mediante la ruta de deshidrogenación.

VII.2. Superficie de Pt plana con depósitos de NP Au

VII.2.1 Estudio electroquímico de superficie de Pt pc modificada con NP Au

Con el propósito de evaluar y estudiar la actividad del ensamble superficial de los ad-átomos de Au sobre de Pt en la EOAF se generaron distintos tipos de materiales cuyos componentes fundamentales fueron Pt y Au. De esta manera se sintetizaron NPs de Au sin agente estabilizante, tal como se mencionó en el capítulo III donde se precisan las condiciones y detalles experimentales del procedimiento sintético. Se utilizó esta dispersión de NPs como material de partida para modificar una superficie de Pt pc. Aquí se presentan resultados electroquímicos para un electrodo de Pt pc, modificado con 2 depósitos sucesivos de una alícuota de la solución de NP Au. Los resultados voltamperométricos de los diferentes depósitos de NP Au se muestran en la Figura 88. Para ello se sumerge el electrodo de Pt durante 10 minutos en la solución de NP Au, se enjuaga bien el electrodo con agua y luego se registra el VC en H_2SO_4 0,5 M.

Como se puede ver en los VC de cada una de las exposiciones de la Figura 88, luego del primer tratamiento con NP de Au se obtiene una disminución de 21% de la superficie accesible de Pt, y con la segunda exposición este valor aumenta hasta alcanzar 43%, siempre referido al área de adsorción/desorción de H_2 . Lo llamativo en este caso es que no se observan picos de oxidación y reducción característicos de Au, como se visualiza en el capítulo V, hecho que se detectó como un rasgo representativo de superficies de Pt pc modificadas con depósitos espontáneos de Au. Sin embargo, la disminución en las densidades de corriente de los picos de oxidación y reducción característicos de Pt, ocurre y se observa concordancia con lo informado precedentemente.

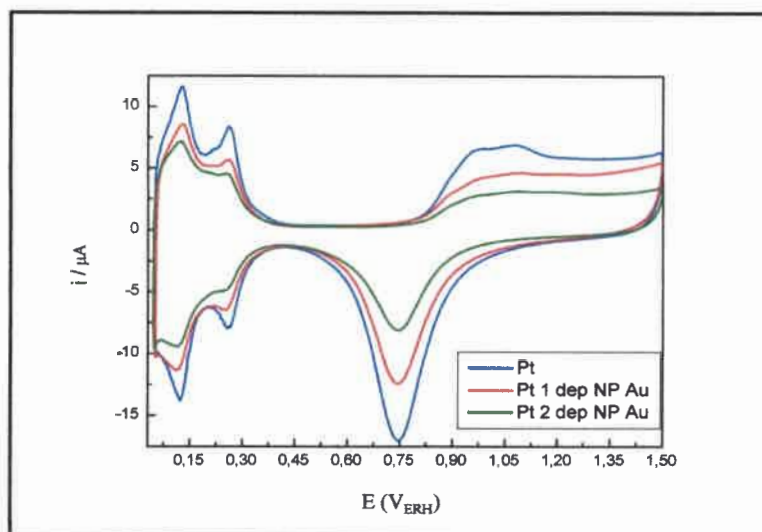


Figura 88 Voltamperogramas de electrodo de Pt pc, con diferentes depósitos de NP Au en 0,5 M H₂SO₄ barriendo a 200 mV/s.

En la Figura 89 se muestran los “stripping” de CO para modificaciones de Pt pc con NPs de Au.

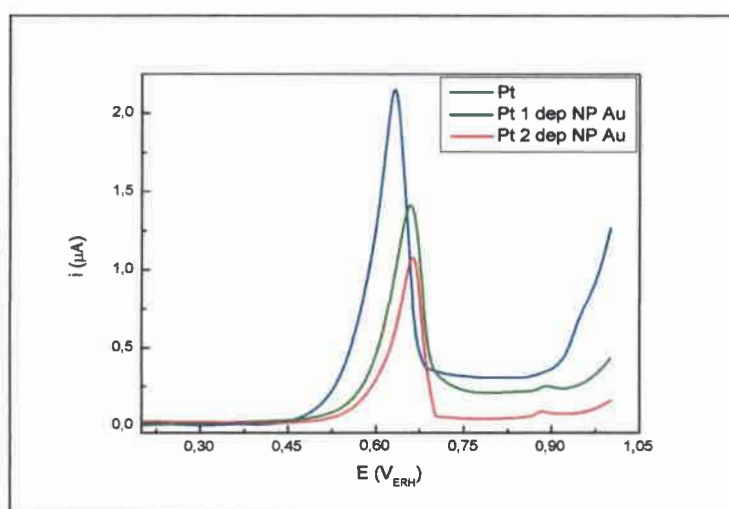


Figura 89. “Stripping” de CO para electrodo de Pt policristalino con los diferentes depósitos de NP Au, adsorbiendo CO durante 10 minutos a 0,200 V y posterior purgado con N₂. Registrando la VC a 20 mV/s.

Como se puede ver en esta figura la tendencia observada en estos voltamperogramas es muy similar a lo informado anteriormente para superficies de Pt donde se depositó Au^{3+} . A medida que aumenta la cantidad de NPs de Au depositadas se hace más difícil oxidar el CO absorbido previamente sobre la superficie. Este efecto se demuestra con el desplazamiento de la posición del pico de oxidación de CO a potenciales mayores. A su vez, la intensidad del mismo disminuye, evidenciando la depreciación del área electroactiva de Pt para este proceso. Por lo tanto el comportamiento para estas superficies es coincidente a lo reportado con depósitos de Au mediante la técnica de deposición espontánea de cationes de Au^{3+} . Cabe destacar que este efecto no es trivial, ya que el sustrato que se utilizó para modificar la superficie de Pt pc consta de NP de Au de tamaño y formas definidos. En cambio, las modificaciones por deposición espontánea de cationes de Au^{3+} requiere una acción extra, la reducción de dichos cationes. Por lo tanto, las similitudes en el comportamiento de estos dos sistemas nos llevan a suponer que en la técnica de deposición espontánea se podrían formar clústeres de Au de características similares a las NPs Au. Cabe resaltar que esta última aproximación está basada en medidas electroquímicas, y que el hecho se debería corroborar por otra técnica de caracterización. Sin embargo las similitudes en el comportamiento electroquímico son notables y presentan evidencia concreta con respecto al sistema en estudio.

El desempeño para este tipo de sistema en la electrooxidación de HCOOH se esquematiza Figura 90.

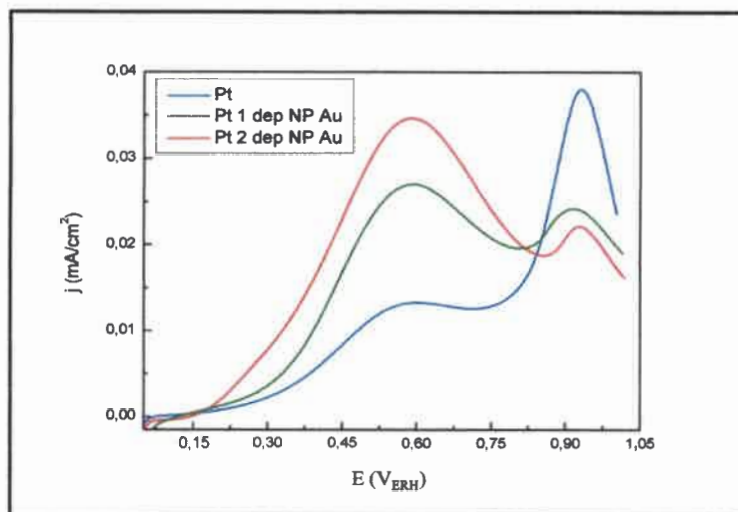


Figura 90. Voltamperogramas en sentido positivo de electrodo de Pt pc plano, con diferentes depósitos de NP Au en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M barriendo a 50 mV/s.

Como se muestra en la figura anterior, el comportamiento para Pt pc con depósitos de NP Au hacia la electrooxidación de HCOOH presenta el mismo perfil que para Pt pc plano con depósitos de ad-átomos de Au (obtenido a partir de solución de H₂AuCl₄). En este caso con el segundo depósito de NP (43 % de recubrimiento), el VC es similar al caso anterior con 71% Au sobre la superficie de Pt. No obstante, la tendencia es que a medida que se aumenta la cantidad de Au sobre la superficie de Pt se incrementa la intensidad del pico I y disminuye significativamente el pico II. Para el tipo de deposición realizada aquí, es suficiente con 2 depósitos sucesivos de NP Au, mientras que para el caso que se utiliza una solución de H₂AuCl₄ se precisaron 3 deposiciones para lograr un efecto semejante.

VII.3 Pt mesoporoso modificado con depósitos de Au

VII.3.1 Estudio electroquímico y electrocatalítico para Pt mesoporoso modificado con depósitos de Au

Como se mencionó en la parte experimental, se han fabricado electrodos mesoporosos (MP) de Pt, tal como se ha reportado en el trabajo de G. Planes et al,¹⁸⁴ por medio del método de cristal líquido (LC). Estos tipos de electrodos poseen un área geométrica de $0,04 \text{ cm}^2$ y un área electroactiva, calculada por integración de carga en la VC de adsorción/desorción de H_2 (y por “stripping” de CO), de $6,2 \text{ cm}^2$, generando un factor de rugosidad de 155.¹⁸⁴

Como se puede observar en la Figura 91, se realizaron una serie de depósitos de Au mediante la técnica de deposición espontánea de cationes Au^{3+} , sobre Pt. El cambio de los perfiles voltamperométricos es similar al reportado para superficies planas de Pt, discutido en capítulos anteriores. Para este tipo de electrodos se han estudiado 3 tipos diferentes de recubrimientos, de 30, 45 y 55%. Para calcular dicho recubrimiento, se empleó tanto el área de adsorción/desorción H_2 , como así también la obtenida por “stripping” de CO.

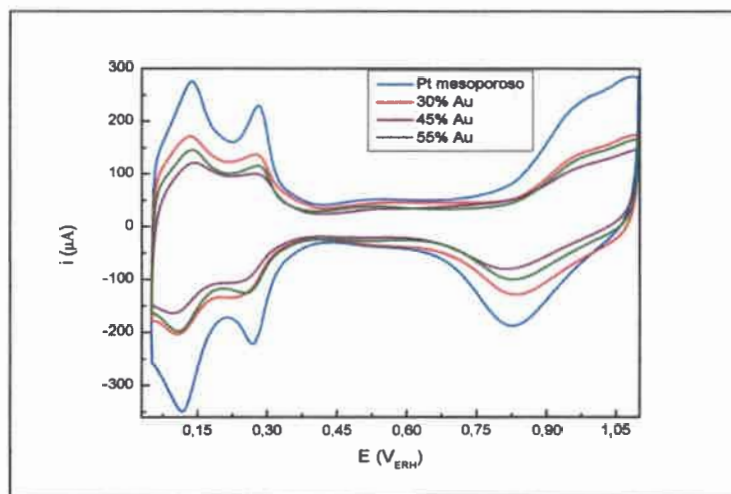


Figura 91. Voltamperogramas de Pt mesoporoso con diferentes recubrimientos de Au, registrados en 0,5 M H_2SO_4 a 200 mVs^{-1} .

Según lo discutido anteriormente, se procedió a realizar la evaluación para este tipo de materiales hacia la electrooxidación de HCOOH . Previo a esto, se realizó “stripping” de CO sobre estas superficies, en condiciones idénticas a lo reportado previamente para las demás superficies planas de Pt. Este análisis se perfila en la Figura 92, se representan los perfiles voltamperométricos para el barrido en sentido positivo con el objetivo de poder apreciar con mayor claridad este proceso.

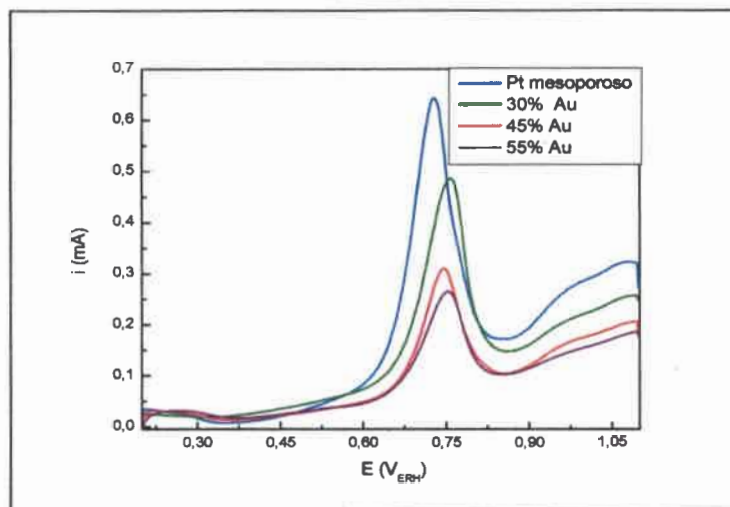


Figura 92 "Stripping" de CO para los electrodos de Pt mesoporosos con los diferentes depósitos de Au, adsorbiendo CO durante 15 minutos a 0,200 V y posterior purgado con N₂. Registro de la VC a 20 mV/s.

Analizando la Figura 92, se observa que la oxidación del CO_{ads} con las modificaciones hechas sobre el electrodo MP de Pt ocurre a potenciales levemente mayores a medida que aumenta el porcentaje de Au en la superficie, en buen acuerdo con lo informado en secciones precedentes para otros sistemas similares. En todos los casos la presencia de Au dificulta la oxidación de CO. Además el área electroactiva de Pt, obtenida mediante esta técnica, disminuye a medida que aumenta la cantidad de Au depositada, lo cual es un indicio que existen menos sitios activos libres de Pt para llevar a cabo la reacción deseada.

En la Figura 93 se exhiben los voltamperogramas para los electrodos mencionados anteriormente de HCOOH 0,5 M en H₂SO₄ 0,5 M. Como en los casos anteriores, para una mejor comprensión de los datos se visualizan los perfiles voltamperométricos de barrido en sentido positivo.

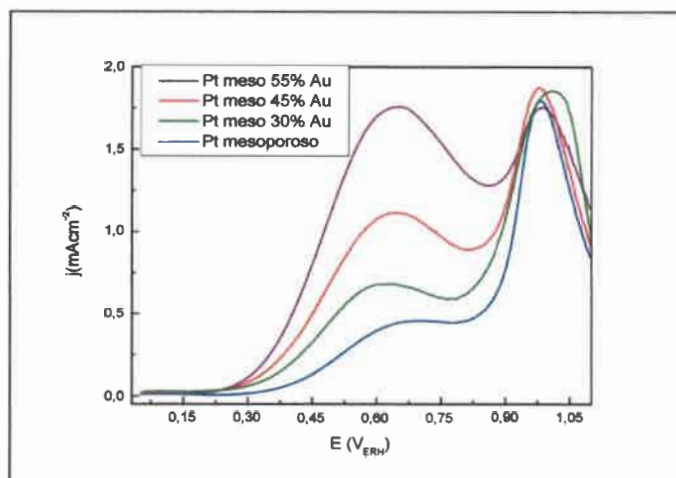


Figura 93. Voltamperogramas de electrodos mesoporosos de Pt, con diferentes recubrimientos de Au en 0,5 M HCOOH + 0,5 M H₂SO₄ barriendo a 50 mV/s.

En esta última figura, se puede apreciar que el aspecto de estos VCs es muy similar a lo registrado para electrodos de Pt planos (capítulo VI). Con el aumento del porcentaje de Au depositado se incrementa la intensidad del pico I de oxidación, pero con respecto al pico II no se aprecia disminución evidente que, como fue mostrado anteriormente, se hace presente en los electrodos planos.

Debido a que estos electrodos, a diferencia de los electrodos planos convencionales con los que se venía trabajando, tienen características que los hacen aplicables a desarrollos concretos en DFAFCs, principalmente en las denominadas micro-FCs se realizaron ensayos de viabilidad en condiciones más parecidas a las de funcionamiento de una celda.¹⁸⁴ En la Figura 94 se muestran las corrientes cronoamperométricas obtenidas a partir de un salto de potencial de 0,05 a 0,250 V_{ERH} durante 10 minutos. Los resultados presentados en el capítulo VII reflejan un idéntico perfil de cambio para superficies planas con depósitos espontáneos de Au. En este caso se puede apreciar que a medida que se incrementa el porcentaje de Au sobre la superficie un aumento en el transitorio de corriente, lo que puede atribuirse a una mejora en la actividad de estos electrodos para la reacción de electrooxidación de HCOOH.

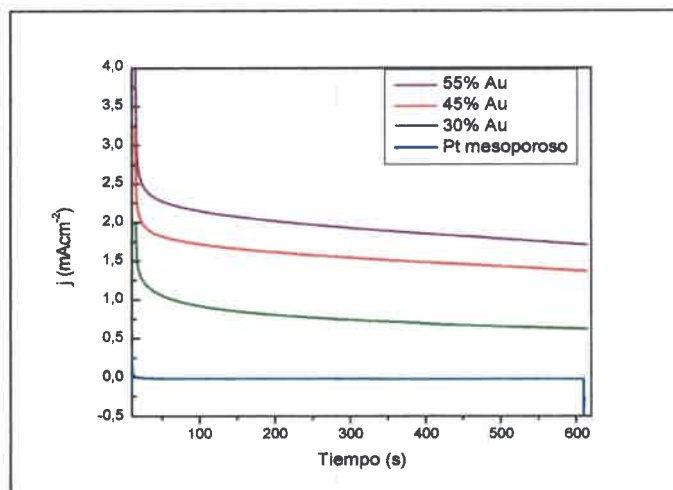


Figura 94. Transitorio de corriente oxidativa de HCOOH a 0,250 V durante 10 minutos para: Pt mesoporoso (MP) solo, Pt MP 30% Au, Pt MP 45% Au y Pt MP 55% Au en HCOOH 0,5 M + 0,5 M H₂SO₄.

Es importante destacar dos hechos interesantes que se manifiestan con estos resultados:

1) El primero es que la técnica de depósito espontáneo de cationes Au³⁺ se adaptó con éxito a una superficie muy diferente a la utilizada inicialmente. Es decir, hay que acentuar la versatilidad de este procedimiento, ya que se aplicó sobre una superficie mesoporosa de Pt y reveló resultados que se ajustan en buen grado a los obtenidos para una superficie de Pt pc plana.

2) El segundo hecho de consideración es que en estas superficies se observa un comportamiento semejante, frente a la electro-oxidación de HCOOH, al registrado por los electrodos de Pt pc plano con depósitos de Au.

Por lo tanto, estos resultados son una evidencia adicional a la que se registró en el capítulo VI, que revelan una tendencia general en el comportamiento de electrodos formados por la combinación Au/Pt o Pt/Au, y que demuestran que el método puede ser utilizado en electrodos de elevada área superficial y, por lo tanto, ser integrados en sistemas reales para la producción de energía.

VII.3.2 Estudio electroquímico y electro-catalítico para Pt mesoporoso modificado con depósitos de NP Au

En esta sección se discute resultados para las experiencias similares a las informadas en la sección anterior, pero en lugar de utilizar una solución de HAuCl_4 , se utilizan alícuotas de NPs Au sin agente estabilizante extra, fabricadas tal como se explicó en sección experimental III.2.2.1 Para ello se sumerge el electrodo de Pt mesoporoso en 5 mL de la solución de NP Au durante 10 minutos y luego se obtiene el voltamperograma correspondiente (Figura 95) de la misma manera que se enunció en la sección anterior. Se realizaron 2 deposiciones sucesivas de NP Au.

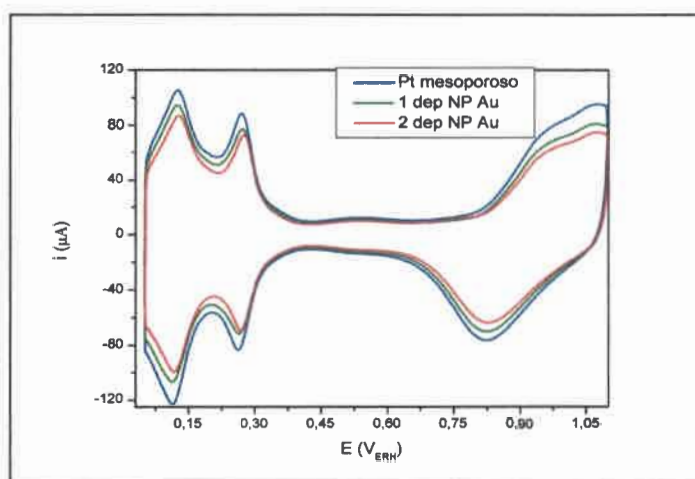


Figura 95. Voltamperogramas para un electrodo mesoporoso de Pt con 2 depósitos diferentes de NP Au, registrados en H_2SO_4 a 200 mVs^{-1} .

Como se puede observar en la figura anterior (Figura 95), el recubrimiento por parte de NP Au sobre Pt mesoporoso es menor al que se reportó para la misma superficie expuesta a una solución de HAuCl_4 . En este caso para el primer depósito se logró un

recubrimiento del 12 %, calculado por integración del área de adsorción/desorción H_2 . En el segundo deposito, el porcentaje de recubrimiento de NP Au fue del 21 %. Se registraron los VC para las experiencias de “stripping” de CO en idénticas condiciones a las informadas previamente para estas modificaciones (Figura 96).

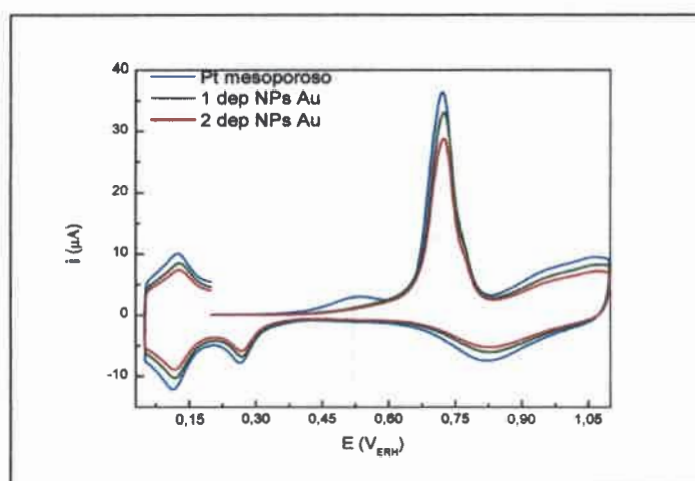


Figura 96. “Stripping” de CO para electrodo de Pt mesoporoso con los diferentes depósitos de NP Au, adsorbiendo CO durante 10 minutos a 0,200 V y posteriormente se purga con N_2 . Registrada la VC a 20 mV/s.

Mediante microscopía de barrido electrónico se ha reportado que el tamaño de poro de las superficies mesoporosas de Pt, obtenidas en idénticas condiciones a las que se informaron aquí, es de aproximadamente de 3,3 nm.^{184,269} Debido a esto, es razonable pensar que las NPs Au, a diferencia de los depósitos de Au espontáneos a partir de Au(III), son capaces de recubrir solamente la parte exterior del material mesoporoso, no llegando al interior de la estructura mesoporosa del electrodo, generando grados de recubrimiento más bajos.

Independientemente del tipo y magnitud de la modificación superficial resultante en cada caso planteado, esta experiencia simple nos demuestra que el proceso de modificación responsable de la alteración en respuesta electroquímica está asociado al Au, y no a

especies remanentes en disolución. Los mesoporos representan una barrera física para las nanopartículas, pero no para el resto de los elementos presentes en disolución, tales como los iones cloruro. Es claro que la imposibilidad física de acceso del Au (aquí se trata de NPs de Au) restringe su acción modificatoria a un entorno “de contacto” que, en este caso, solo representa una porción mínima (exterior) del área total del electrodo.

El comportamiento para el material en cuestión hacia la electrooxidación de HCOOH se estudió mediante VC y se aprecia en la Figura 97.

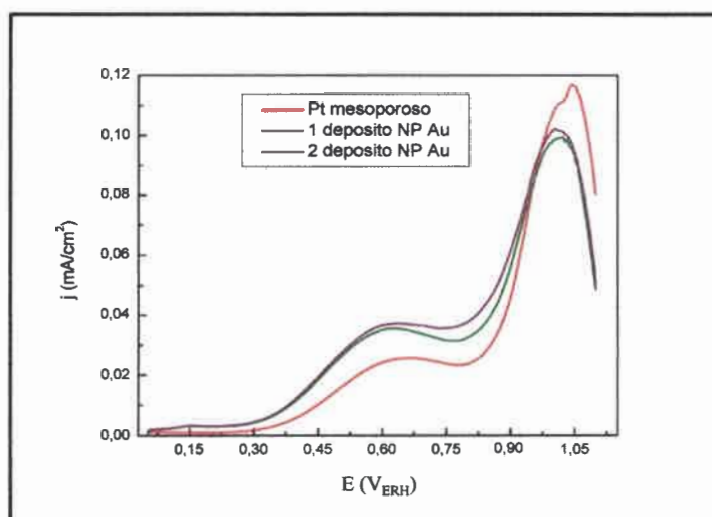


Figura 97. Voltamperogramas de electrodos mesoporosos de Pt, con diferentes depósitos de NP Au en HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M barriendo a 50 mV/s.

En esta experiencia se observa la misma tendencia de cambio en el perfil voltamperométrico que para lo informado en los casos anteriores, aunque en una forma menos marcada debido al menor grado de modificación de la superficie. A medida que se aumenta la cantidad de Au, se incrementa la intensidad del pico I, asociado a la vía directa de oxidación de ácido fórmico (deshidrogenación), y disminuye paulatinamente el pico II, relacionado con el intermediario venenoso CO. El pico anódico a mayor potencial

disminuye en menor proporción, si se lo compara con el mismo estudio en superficies planas modificadas con Au, lo cual, podría asociarse al hecho mencionado anteriormente.

VII.4 Nanopartículas de Pt/Au Soportadas en Carbón Poroso Jerárquico

Finalmente, el proceso se ensayará sobre electrodos de Pt soportados en carbón de alta superficie. Los electrodos soportados, compuestos por algún tipo de carbón conteniendo una dispersión de nanopartículas de catalizador, son los que más frecuentemente se emplean en celdas de combustible operativas, y por lo tanto es importante ver si el procedimiento estudiado hasta aquí se puede emplear en este tipo de electrodos. Con excepción de los electrodos mesoporosos metálicos discutidos en el punto anterior, todos los demás sistemas estudiados hasta aquí son de considerable interés para entender el proceso que ocurre sobre el electrodo, y sobre todo si está restringido a algún tipo de estructura/composición pero su utilidad desde el punto de vista aplicado es muy restringida. Ello es debido a que, en general, en las DFAFCs se utilizan electrodos de Pt, Pd o sus aleaciones, soportados sobre carbón.²⁷⁰⁻²⁷²

Por esta razón, y para evaluar la viabilidad del sistema Pt/Au, se estudió un electrodo con el catalizador soportado sobre carbón.

Como se indicó en el capítulo III, se ha utilizado un material constituido principalmente por nanopartículas de Pt que son inicialmente sintetizadas dentro de un carbón poroso con estructura jerárquica de poros. Con este fin, la obtención del material carbonoso se logró mediante impregnación, empleando una modificación del método del ácido fórmico, desarrollado específicamente para este tipo de soporte²⁷³. Las nanopartículas así obtenidas son modificadas superficialmente mediante depósitos espontáneos con átomos de Au y se estudia su comportamiento electroquímico frente a la electro-oxidación de HCOOH.

El material carbonoso fue impregnado por el método del ácido fórmico con una carga de Pt de aproximadamente el 30 % con relación al peso del carbón.

VII.4.1 Caracterización del Material Poroso Jerárquico y Modificación con Átomos de Au

Como se señaló en el capítulo III, el carbón con estructuras porosas y jerárquicas²⁷³ fue sintetizado por la Dra. Angélica Baena Moncada. Este material carbonoso con las NPs de Pt fue caracterizado primeramente, mediante microscopía electrónica de barrido (TEM). Estos resultados se muestran en la Figura 98.

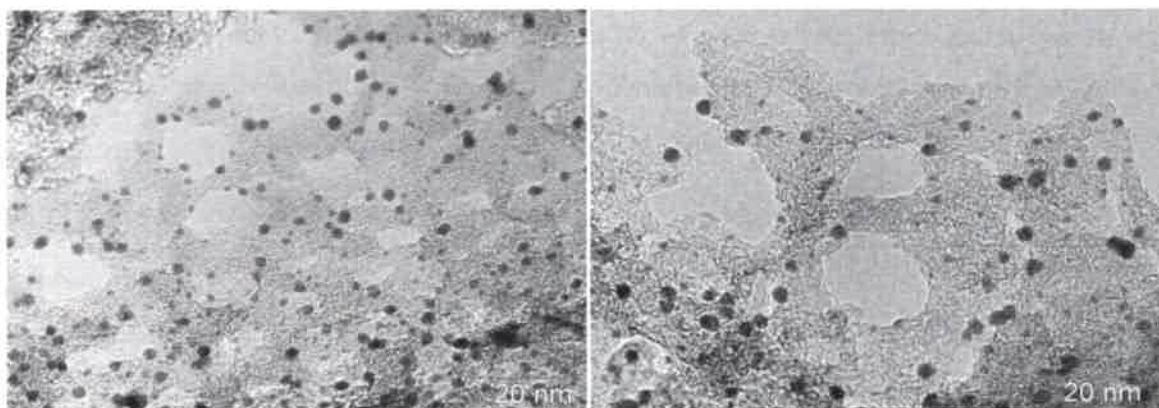


Figura 98. Imágenes HRTEM de NP de Pt soportadas en carbón poroso jerárquico.

Como se puede ver en la imagen HRTEM, el sustrato utilizado para el depósito de Au^{3+} consta de NPs de Pt de aproximadamente 3 nm de diámetro insertas en los poros del material carbonoso. El material carbonoso está constituido por macroporos (diámetro medio de 400 nm) delimitado por paredes mesoporosas altamente permeables. Las paredes porosas están compuestas de formas de carbono reticulares²⁷³, con espesor de las

ramificaciones del carbono en la escala de 10 nm. El material de carbono que se obtiene muestra por lo tanto, un segundo nivel de porosidad.

Las partículas de Pt así depositadas son modificadas superficialmente por deposición espontánea de Au, alcanzando recubrimientos que van desde 8 a 14 % de la superficie, como se muestra en la Figura 99. Para ello, se utilizó un electrodo de trabajo que consiste en una capa delgada (10-20 nm) de soporte carbonoso conteniendo NPs de Pt, depositada sobre un disco de carbono vítreo ($\varnothing = 3$ mm). Para obtener esta película se parte de una suspensión acuosa de 4,0 mg/mL de material, disperso en 15 ml de Nafion (5 wt. %) y agua milliQ (1mL). Una alícuota (20-50 μ L de la suspensión se depositó en la superficie de carbón vítreo y se secó a temperatura ambiente bajo atmósfera de N₂. Las modificaciones con adátomos de Au se logran por deposición espontánea, sumergiendo el electrodo durante 15 minutos en una solución 0,5 mM de HAuCl₄/HClO₄.

Como se ve en la Figura 99, el grado de recubrimiento por parte de Au en la superficie de las NPs de Pt, es más bajo cuando se lo compara con lo informado para otras superficies de Pt. Esto se puede originar por la imposibilidad de los ad-átomos de Au acceder a todos los sitios donde se encuentran alojadas las NPs de Pt, aunque no se pueden descartar otras contribuciones, tales como la elevada curvatura superficial de las NPs de Pt de este tipo de sustrato, o la propia superficie de carbón que puede, por si misma, aportar sitios de anclaje para el Au.

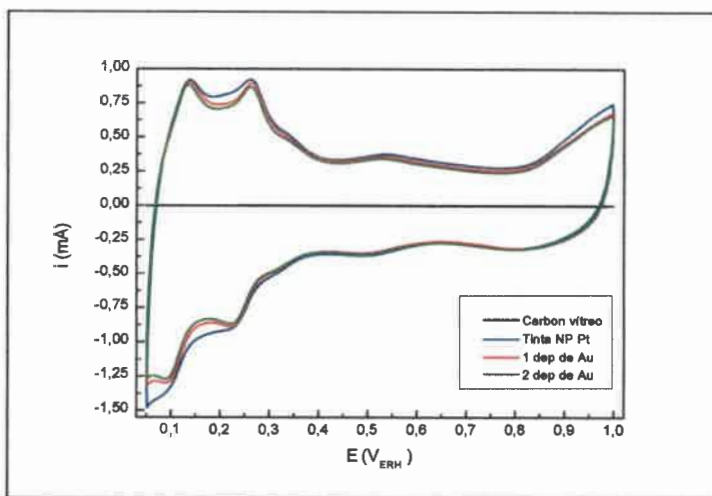


Figura 99. VC de tinta de NP de Pt soportadas en carbón poroso jerárquico y 2 modificaciones sucesivas de átomos de Au por deposición espontánea. $V = 200 \text{ mV s}^{-1}$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

En las modificaciones con los depósitos de Au se logra con el primer depósito un recubrimiento del 8 % en la superficie de las NPs de Pt, calculado por integración de carga en la región de adsorción/ desorción de H_2 . En el segundo depósito se obtiene un recubrimiento del 14 %, en ambos casos es menor a lo que se alcanzó para la superficie de Pt pc plano. Asimismo se realizaron las experiencias de “striping” de CO, y los resultados se exhiben en la Figura 100.

Con respecto a estos resultados, se visualiza un leve desplazamiento hacia potenciales mayores del pico de oxidación de CO. Esta tendencia fue más acentuada que lo observado anteriormente para otras superficies Pt/Au. Considerando que la oxidación de CO requiere de sitios contiguos de Pt-OH en la superficie, o al menos buena movilidad superficial de CO para alcanzar dichos sitios, la presencia de Au puede actuar bloqueando, tanto la difusión superficial, como los sitios superficiales preferidos para la formación de Pt-OH (disociación del agua). A su vez, el porcentaje de área de NPs de Pt recubiertas por Au, es mayor en este tipo de estudio que el obtenido por la integración de carga del área H_{ads} . Para el primer depósito se calculó un 12% y para el segundo un 25%. Esta

discrepancia existe, cada vez que se realiza esta comparación, y se atribuye a las diferencias propias de cada método en particular.

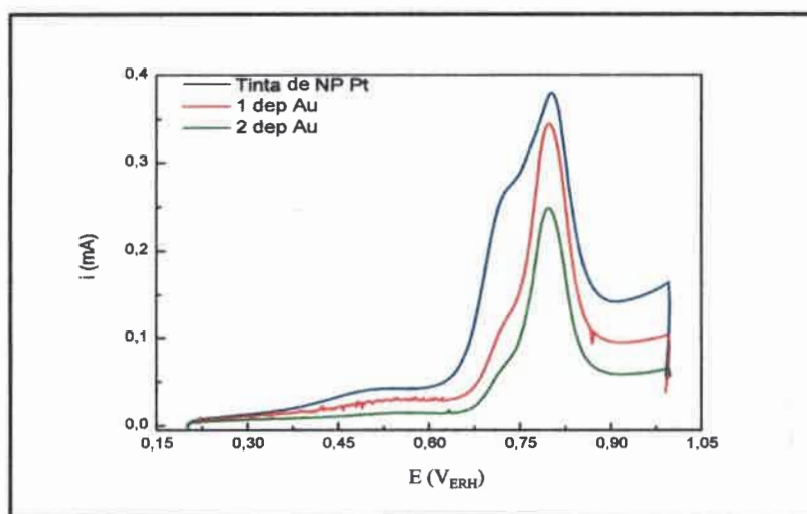


Figura 100. Stripping de CO para NP Pt en carbón poroso jerárquico y 2 depósitos sucesivos de átomos de Au. $E_{ad} = 0,20$ V, $t_{ad} = 10$ min $v = 20$ mV s⁻¹, en 0,5 M H₂SO₄.

VIII.4.2 Electrooxidación de HCOOH en NP Pt/Au soportadas en Carbón Poroso Jerárquico

En función a lo discutido en capítulos anteriores se evidenció que el uso de electrodos basados en Pt/Au para la electrooxidación de ácido fórmico genera una gran mejora en la eficiencia catalítica de dicho proceso. La presencia del Au sobre la superficie del Pt resulta clave para mejorar el desempeño del electrodo, incluyendo su estabilidad. En base a esto se analizó la capacidad de las NPs de Pt/Au soportadas en carbón poroso jerárquico en la electrooxidación de HCOOH. En la Figura 101 se exhiben los perfiles voltamperométricos del barrido en sentido positivo en la EOAF para los electrodos expuestos en esta sección.

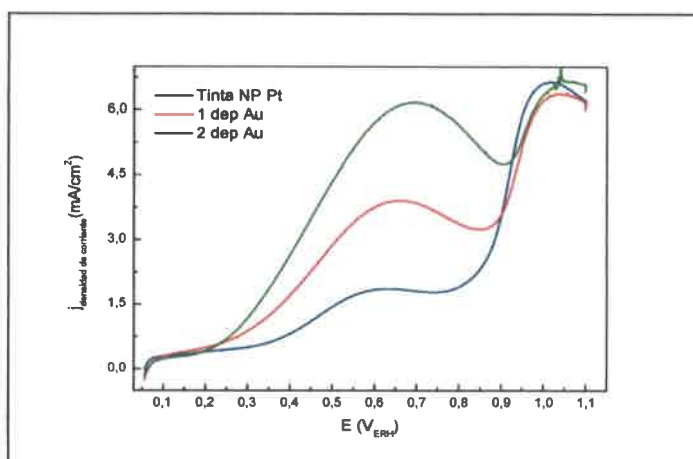


Figura 101. Barrido en sentido positivo para ETOAF sobre NP Pt/Au soportadas en carbón poroso jerárquico con dos modificaciones superficiales de Au. En HCOOH 0,5 M / H₂SO₄ 0,5 M a 50 mVs⁻¹.

Para la ETOAF en las NP de Pt, se observa un pico anódico a 0,55 V_{ERH} (pico I) seguido de un pico agudo a aproximadamente 0,95 V_{ERH} (pico II), Figura 102. Para modificaciones con Au se manifiesta un aumento notorio de la intensidad de corriente del pico I, junto a un desplazamiento del potencial de pico en sentido negativo. Esto es un claro indicio de que la presencia de Au favorece la vía directa, o de deshidrogenación.

Mediante el análisis de los transitorios de corriente se puede apreciar un aumento importante en la densidad de corriente con la presencia de Au en las NPs de Pt. A su vez hay que destacar, que los valores de las densidades de corriente presentados aquí son marcadamente superiores cuando se lo compara con lo registrado en la ETOAF con otras superficies de Pt modificadas con depósitos espontáneos de Au. Debido a esto, se convierte en un sustrato óptimo para ser adaptado en celdas de combustible. Otro hecho a remarcar es que el pico II no disminuye demasiado su intensidad, resultado que es coincidente con la registrado para las modificaciones con Au en Pt mesoporoso.

Con respecto a los resultados obtenidos en esta última figura, se evidencia que a medida que se incrementa el porcentaje de Au sobre las NPs de Pt los valores de las densidades de corriente para el valor de potencial más alto (0,90 V_{ERH}) disminuyen, tanto al

principio de la experiencia como al final, y para el potencial de $0,45 V_{ERH}$ se observa un aumento continuo de las densidades de corrientes. Esta última apreciación es coherente con lo que se ha discutido anteriormente con respecto al mecanismo de la electrooxidación de HCOOH en las diversas superficies Pt/Au. A bajos potenciales predomina en este tipo de materiales, Pt/Au, la vía directa, hecho que se evidenció mediante espectroscopía FTIR in situ en el capítulo VI para Pt con depósitos espontáneos de Au.

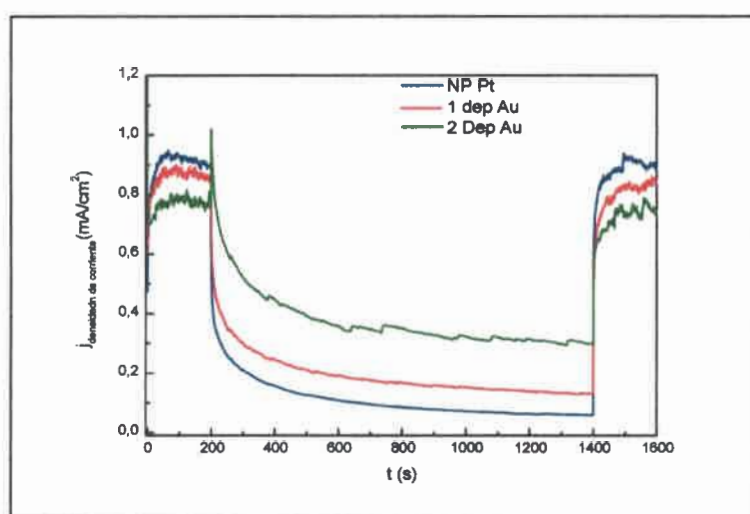


Figura 102. Transitorios de corrientes para NPs de Pt soportadas y las modificaciones con Au, 200 s a $0,90 V$ y 1200 s a $0,45 V$ y por último 200 s a $0,90 V$ en HCOOH $0,5 M / H_2SO_4 0,5 M$

Haciendo un balance general, se puede percibir que este tipo de sistema posee cualidades óptimas para aplicarse a ánodos en FAFC, ya que el sustrato es un material carbonoso y posee baja carga tanto de Pt como de Au y además presenta un comportamiento electrocatalítico mejorado hacia la EOAF con prevalencia de la vía directa o deshidrogenación análogo a lo registrado en las otras superficies de Pt pc con depósitos espontáneos de Au estudiadas en esta Tesis.

Capítulo VIII: Electrooxidación de Metanol sobre Pt con Monocapas de Au

CAPÍTULO VIII ELECTROXIDACIÓN DE METANOL SOBRE Pt CON MONOCAPAS DE Au

VIII.1 Medidas Electroquímicas para la electrooxidación de CH₃OH sobre Pt con monocapas de Au

VIII.1.1 Evaluación preliminar para la electrooxidación de CH₃OH en superficies Pt/Au

Se mencionó anteriormente que el propósito más importante de desarrollar superficies de Pt pc modificadas con depósitos espontáneos de átomos de Au, es evaluar su capacidad como electrocatalizadores. Entender y comprender en detalle el proceso de oxidación⁴³ de HCOOH sobre estas superficies genera valiosa información que puede extrapolarse para el estudio de la oxidación de metanol. Como se mencionó en el capítulo II, el ácido fórmico es un subproducto en la oxidación de metanol y una reacción modelo en electrocatálisis. Así mismo se señaló que las DMFC producen mayor potencia en comparación con la DFAFC, por lo que entonces es de suma importancia evaluar las superficies Pt/Au frente la electrooxidación de metanol.

Para ello, como primer paso, se registraron los voltamperogramas cíclicos en 1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄. Se comenzó el estudio registrando un voltamperograma con la superficie de Pt sin modificar, el que se tomará como parámetro de comparación, Figura 103. Como se puede observar la intensidad de corriente en el barrido en sentido positivo empieza a ser apreciable a partir de los 0,55 V. Esto se debe a que a potenciales menores a este valor los sitios activos se encuentran bloqueados debido a la formación y adsorción de CO que pudo generarse como subproducto de metanol²⁷⁴ a bajos potenciales. Las intensidades de corrientes obtenidas en el barrido en sentido negativo son elevadas a causa de la oxidación del intermediario venenoso a potenciales superiores a 0,70 V_{ERH}.

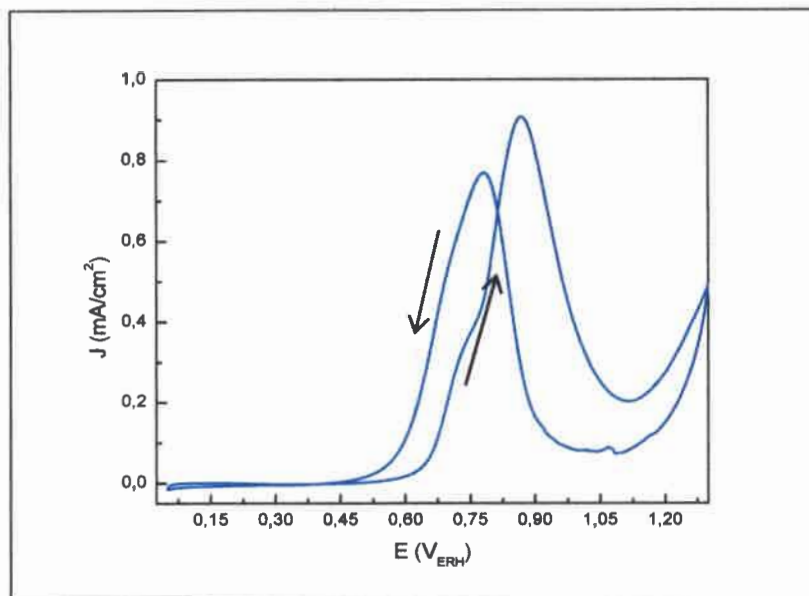


Figura 103. Voltamperograma cíclico de Pt pc en CH_3OH 1 M + H_2SO_4 0,5 M velocidad de barrido 20 mV/s.

Se realiza la misma experiencia en Pt 37 % Au y Pt 73 % Au, en condiciones idénticas a las anteriores, registrándose los voltamperogramas de las Figuras 104 y 105.

En todos los casos se registraron perfiles voltamperométricos similares, que se identifican por la presencia de 2 picos anódicos²⁵¹ característicos, un pico en el barrido en sentido positivo y el otro pico en el barrido en sentido negativo, lo que es un comportamiento típico del proceso de oxidación de metanol sobre materiales basados en Pt. El pico en aproximadamente $0,87 V_{\text{ERH}}$, Figura 103, en el barrido hacia adelante surgió de la oxidación de metanol, y el pico de corriente en aproximadamente $0,75 V_{\text{ERH}}$ en el barrido en sentido inverso se atribuyó a la eliminación oxidativa de CO y otras especies carbonosas formadas en el barrido directo incompletamente oxidadas²⁷⁵.

Como se puede ver hay un progreso notable para la electrooxidación de CH_3OH en las superficies Pt/Au. Se puede atribuir esta mejora a tres factores principales:

(1) La actividad bifuncional de las superficies²⁷⁶ Pt/Au, en la que determinados sitios de Pt permiten la deshidrogenación de CH₃OH y los sitios de Au permiten la oxidación de los compuestos intermediarios²⁷⁷, tales como CO;

(2) El efecto electrónico²⁷⁸ entre Au y Pt; y

(3) El mayor número de sitios activos en la interfaz entre los átomos de Au y la superficie de Pt, lo que lleva a una mayor actividad electrocatalítica²⁷⁷.

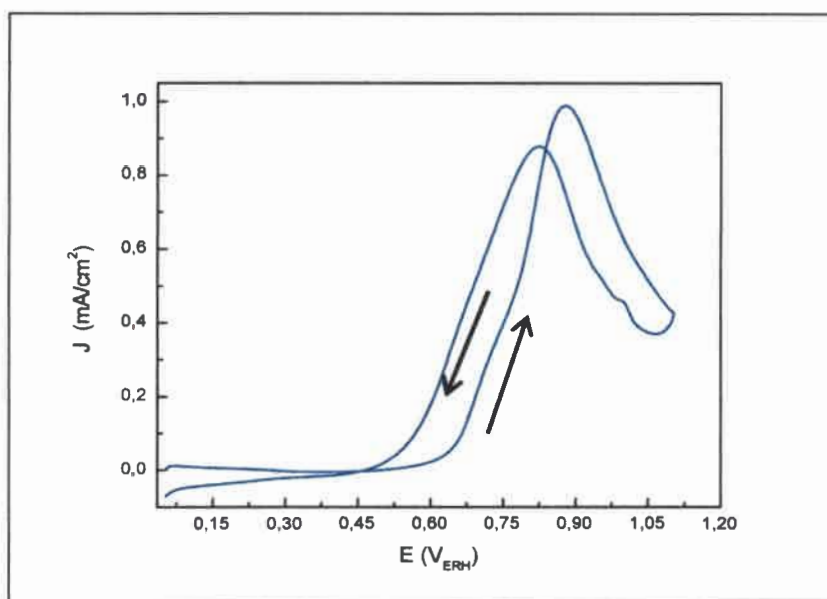


Figura 104. Voltamperometría cíclica de Pt 37% Au en CH₃OH 1 M + H₂SO₄; 0,5 M velocidad de barrido 20 mV/s.

Por lo que se puede apreciar en la Figura 104 las densidades de corrientes son mayores con respecto a la electrooxidación de metanol en Pt sin modificar, Figura 103, además se obtienen densidades de corriente apreciables para potenciales cercanos a 0,60 V, con lo cual cabe suponer una mejora en la actividad electrocatalítica de este electrodo con respecto a Pt pc solo. El pico que se registra en el barrido en sentido positivo ($E_{\text{pico anódico}} = 0,87 \text{ V}_{\text{ERH}}$ en Pt pc), se adelanta apenas 20 mV para un recubrimiento del 37%, comparado

con Pt pc, pero en el caso de un recubrimiento mayor (Figura 105) se adelanta 50 mV con respecto a Pt pc. Por lo tanto se puede inferir que existe cierta influencia del intermediario venenoso, pero en menor medida que en el caso anterior. Conforme a lo que se puede apreciar en estas figuras, es claro que los depósitos de Au sobre Pt pc ejercen un efecto mayor en el cambio del mecanismo en el caso de la electrooxidación de HCOOH que el observado para metanol. Sin embargo es importante recordar que durante la electrooxidación de metanol también se produce un porcentaje de ácido fórmico.

Con respecto al electrodo con mayor recubrimiento de Au, Figura 105, las densidades de corrientes son mayores que con respecto a Pt solo pero menores con respecto al recubrimiento de 37 %. Esto puede deberse, a una posible relación de compromiso entre el recubrimiento de Pt con depósito de Au y la mejora catalítica del electrodo.

De todas maneras se aprecia una pequeña mejora en cuanto al potencial donde comienza la oxidación. Este se adelanta se adelanta en los 2 casos informados anteriormente y a potenciales apenas mayores a 0,50 V_{ERH} se registran densidades de corrientes considerables. Además el pico en el barrido de sentido positivo o directo aumenta apreciablemente su intensidad con respecto al pico en el barrido negativo o indirecto. Es indudable que el aspecto de los voltamperogramas cambia con la modificación superficial de Au, sin embargo estos datos por sí solos no son concluyentes.

Estos resultados indican que las superficies Pt/Au presentan una tolerancia satisfactoria hacia la formación de especies carbonosas durante la oxidación de metanol, y son más electroactivas que Pt pc en la reacción de oxidación de metanol.

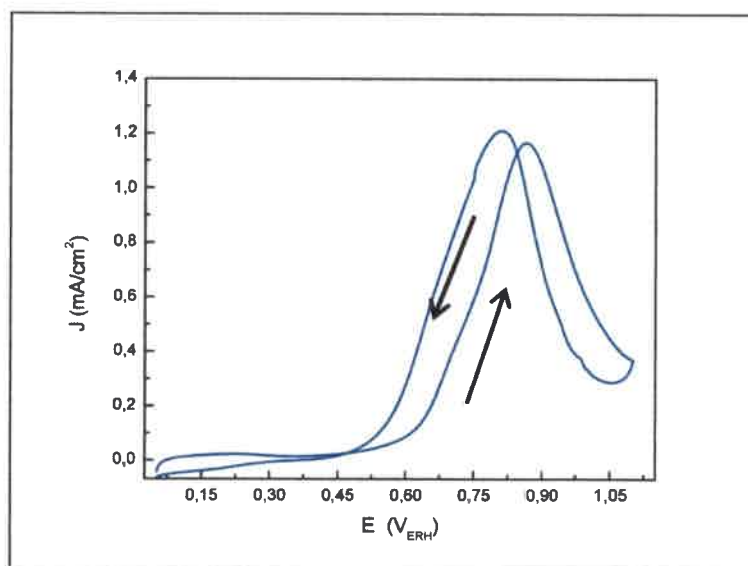


Figura 105. Voltamperometría cíclica de Pt 73% Au en CH_3OH 1 M + 0,5 M H_2SO_4 ; velocidad de barrido 20 mV/s.

VIII.1.2 Medidas Cronoamperométricas para la electro-oxidación de CH_3OH sobre Pt con monocapas de Au

Aunque las VC son de gran utilidad, el carácter potenciodinámico de las mismas hace que la respuesta dependa de muchos factores. Alternativamente, las cronoamperometrías que muestran el transitorio de la corriente de oxidación pueden aportar información adicional sobre el estado de la superficie, sobre todo mostrando la forma y velocidad con la que la misma se desactiva por la presencia de adsorbatos.²⁷⁹

Cuando se introduce el electrodo en la solución a un determinado potencial, la superficie del electrodo puede quedar parcial o completamente recubierta por CO. Si se quiere obtener la actividad catalítica para la oxidación directa de metanol, se hace necesario, entre cada experimento, limpiar la superficie del intermediario venenoso formado. Esto se puede conseguir aplicando una serie de saltos de potencial diseñados de tal forma que consigan limpiar completamente la superficie. Por otro lado, estos pulsos no deben alterar la estructura superficial. Una vez que el electrodo está limpio se puede

proceder al registro de los transitorios de corriente de oxidación de metanol por cronoamperometría.

La secuencia de saltos de potenciales fue de $0,15 V_{ERH}$ durante 10 segundos y $0,65 V_{ERH}$ durante 10 minutos, como se muestra en la Figura 106.

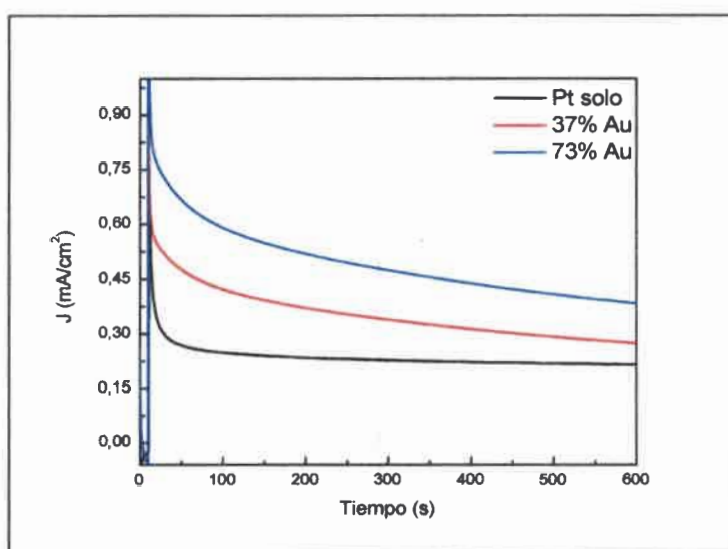


Figura 106. Transitorios de densidades de corrientes para la oxidación de metanol a $0,250 V_{ERH}$ en: Pt solo, Pt 37 % Au y Pt 73 % Au en CH_3OH 1 M en H_2SO_4 0,5 M.

En la Figura 106 se puede ver que los transitorios de las densidades de corriente registrados aumentan a medida que aumenta el recubrimiento de la superficie de Pt con Au. Dado que la corriente está expresada en términos de sitios de Pt activos para la adsorción/desorción de H^+ , esto indica que existe una mejoría notable en la reacción catalítica de la oxidación de metanol para estos electrodos a tiempos cortos. Sin embargo, las corrientes decaen formando curvas con tendencia asintótica, que se aproximan en alguna medida al valor de corriente obtenido por el electrodo de Pt sin modificar. Mediante un ajuste exponencial de segundo orden se pueden obtener parámetros de interés, como lo es el

valor de la densidad de corriente cuando el tiempo tiende a valores muy grandes, simbolizada en la función de ajuste como Y_0 , Tabla 5.

Tabla 5. Distintas superficies Pt/Au y los valores de corrientes transitorias registradas al final de la experiencia cronoamperométrica.

Tipo de electrodo	Y_0 (mA/cm ²)
Pt pc	0,143
Pt 37% Au	0,162
Pt 73% Au	0,217

Este comportamiento es interesante y se podría explicar asumiendo que la presencia del Au sobre la superficie afecta la velocidad con la que se bloquean los sitios activos sobre el electrodo, siendo este proceso más lento cuando existe parte de la superficie cubierta con Au, tal como se observó para la electrooxidación de ácido fórmico. De esta manera se puede asumir que en superficies Pt/Au se retarda la formación de especies venenosas generadas a bajos potenciales. De todas formas se buscará relacionar estos resultados con los datos obtenidos mediante espectroscopia FTIR in situ y DEMS.

VIII.2 Caracterización por FTIR

Para llevar a cabo dicho estudio, se utilizaron los 3 tipos de electrodos mencionados en la sección anterior y se realizaron ensayos de adsorbatos, tanto en la electrooxidación de metanol como de CO.

Se estudiaron dos recubrimientos superficiales de Au, bloqueando el 36 % y el 75 % de los sitios activos para la adsorción de Hidrógeno.

VIII.2.1 Adsorción de CH₃OH

En la Figura 107 pueden observarse los espectros FTIR in situ para el electrodo de Pt pc frente a la adsorción de metanol, se utilizó el mismo procedimiento de adsorción que fue detallado en la sección anterior. Se exhiben tanto los espectros, como el gráfico de relación de intensidades de bandas a 2050 cm⁻¹ (CO_{ads}) y a 2350 cm⁻¹ (CO₂) para la electrooxidación de metanol 1 M en 0,5 M de H₂SO₄.

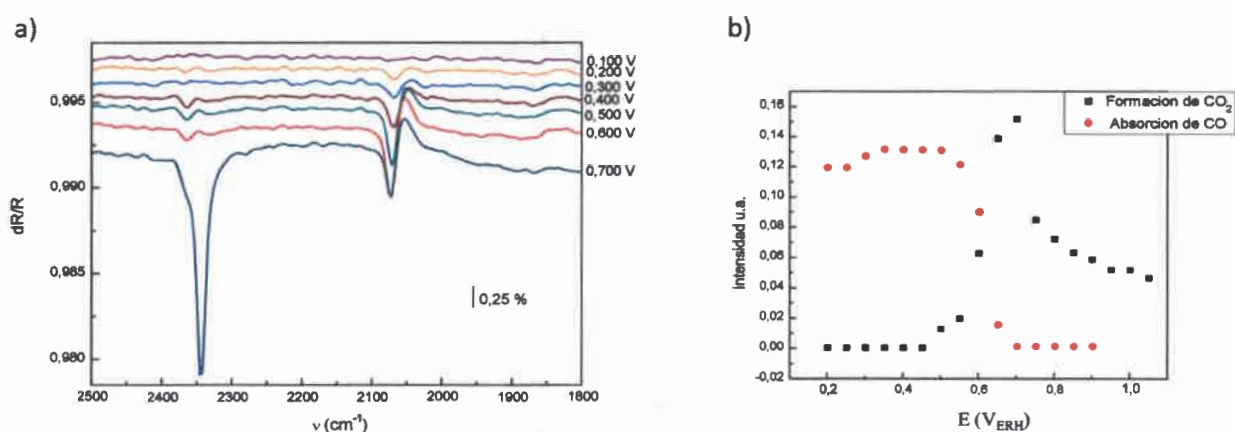


Figura 107. Pt pc, a) Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H₂SO₄; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm⁻¹ (CO_{ads}) y a 2350 cm⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H₂SO₄ 0,5 M.

Esta figura sirve de patrón para comparar los posteriores espectros de los electrodos modificados con depósitos de Au. Como se puede apreciar la intersección de las intensidades de bandas para la adsorción de CO y formación de CO₂ ocurren en este caso a un potencial de aproximadamente 0,60 V_{ERH}.

En la Figura 108 se muestran los espectros FTIR in situ y el gráfico de relación de intensidades de bandas para un electrodo de Pt pc con un depósito de 36% de Au en 1 M de metanol en 0,5 M de H₂SO₄.

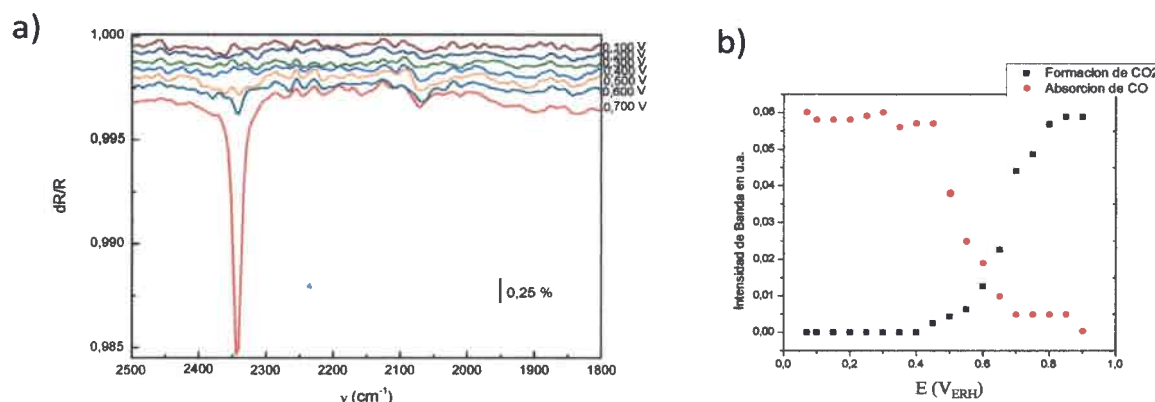


Figura 108. Pt pc 37% Au, a) Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H₂SO₄; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm⁻¹ (CO_{ads}) y a 2350 cm⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H₂SO₄ 0,5 M.

Por lo que se puede observar en la Figura 108 la banda a 2345 cm⁻¹ de formación de CO₂ disminuye su intensidad lo que puede interpretarse como una menor existencia de sitios de Pt afines con CO. Sin embargo, las magnitudes absolutas de las señales dependen de un gran número de factores, por ello es más representativo el gráfico de la derecha, Figura 108 b). Si se compara con la Figura 107 b), en el electrodo de Pt modificado con Au se percibe un leve descenso del potencial al cual el CO comienza a ser eliminado de la superficie, hecho que se corresponde con el comienzo de la detección de CO₂. En la Figura 109 se exhiben los espectros FTIR in situ y el gráfico de relación de intensidades de las bandas para un electrodo de Pt pc con un grado de recubrimiento de Au del 73 %.

Se puede observar que los valores de los potenciales a los cuales empieza a ser detectada la banda a 2345 cm⁻¹ (CO₂), disminuyen apreciablemente con la presencia de Au en la superficie, llegando a 0,35 V_{ERH}. Por otra parte, la señal de CO evoluciona desde potenciales muy bajos. Por otro lado, no se ha observado en ningún caso la adsorción tipo puente (2150 cm⁻¹). Este adelanto en el potencial de oxidación es similar al observado para los espectros FTIR in situ para la adsorción de CO.

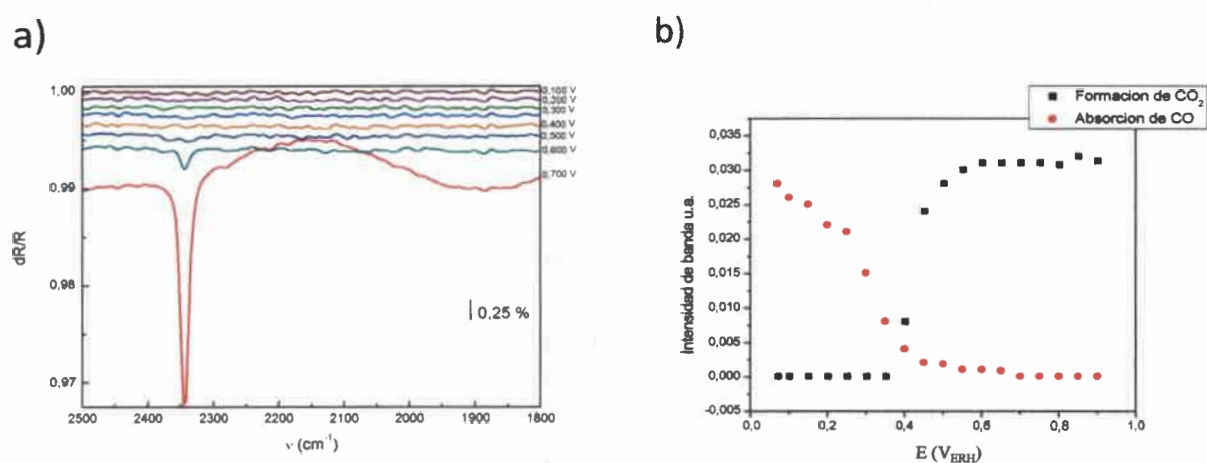


Figura 109 Pt pc 73% Au, a) Espectros FTIR in situ para metanol 1 M en 0,5 M H₂SO₄; b) Relación de intensidades de bandas a 2050 cm⁻¹ (CO_{ads}) y a 2350 cm⁻¹ para los espectros FTIR in situ de la electrooxidación de metanol 1M en H₂SO₄ 0,5 M.

VIII.3 Estudio mediante DEMS

Para realizar este tipo de análisis se utilizó un tipo de electrodo generado por electrodeposición de Pt sobre un sustrato de Au, como se indicó en la sección experimental. Si bien este tipo de electrodo presenta todas las características electroquímicas similares a un electrodo de Pt policristalino plano, podrían encontrarse características superficiales distintas, originadas por el propio método de obtención de dicho electrodo. Lo primero que se abordó fue la caracterización superficial. Como se muestra en la Figura 110, se realizaron voltamperometría cíclica y “stripping” de CO para evaluar dichas superficies.

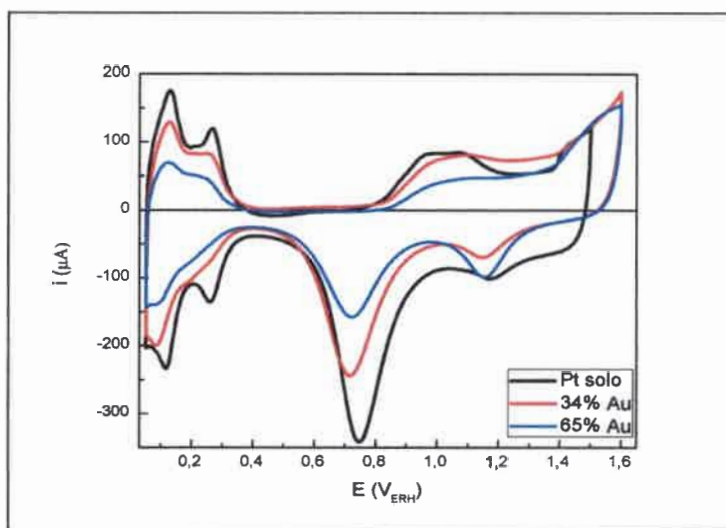


Figura 110. Voltamperogramas cíclicos para Pt solo, Pt con un 34% de recubrimiento Au y 65% de recubrimiento Au en H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

Como se observa en la Figura 110, el electrodo de Pt generado para ser aplicado en esta técnica exhibe un comportamiento similar al informado para una superficie de Pt pc plana ante el procedimiento de deposición espontánea de cationes Au. En este caso se utiliza un electrodo de Pt generado a través de electrodeposición, y por lo tanto se puede suponer que el mismo presenta una superficie con rugosidad distinta o irregularidades superficiales si se lo compara con el disco de Pt plano. Sin embargo la técnica de deposición espontánea se adapta eficientemente a distintas superficies de Pt pc.

Una vez realizadas estas experiencias se procedió a registrar MSCV (espectros de masa mediante voltamperometría cíclica) para Pt pc, Pt pc con 34% Au y Pt pc con 65% Au, Figura 111.

El cálculo de la eficiencia para la conversión de metanol a CO_2 por DEMS¹⁸⁴ requiere la determinación previa de la $m/z=44$ y de la constante de calibración (K^{CO_2}). Con este propósito las cargas farádicas ($Q_f^{\text{CO}_2}$) e iónicas ($Q_i^{\text{CO}_2}$) de $m/z=44$ se calculan mediante “stripping” de CO y se relacionan mediante la ecuación

$$K^{CO_2} = 2 \frac{Q_f^{CO_2}}{Q_f^T}$$

La eficiencia de corriente E para la electrooxidación de metanol a CO₂ se determina

por
$$E^{CO_2} = \frac{6 \times Q_f^{CO_2}}{k^{CO_2} \times Q_f^T}$$

Donde Q_f^T es la carga asociada a todos los procesos faradaicos asociados a la superficie.

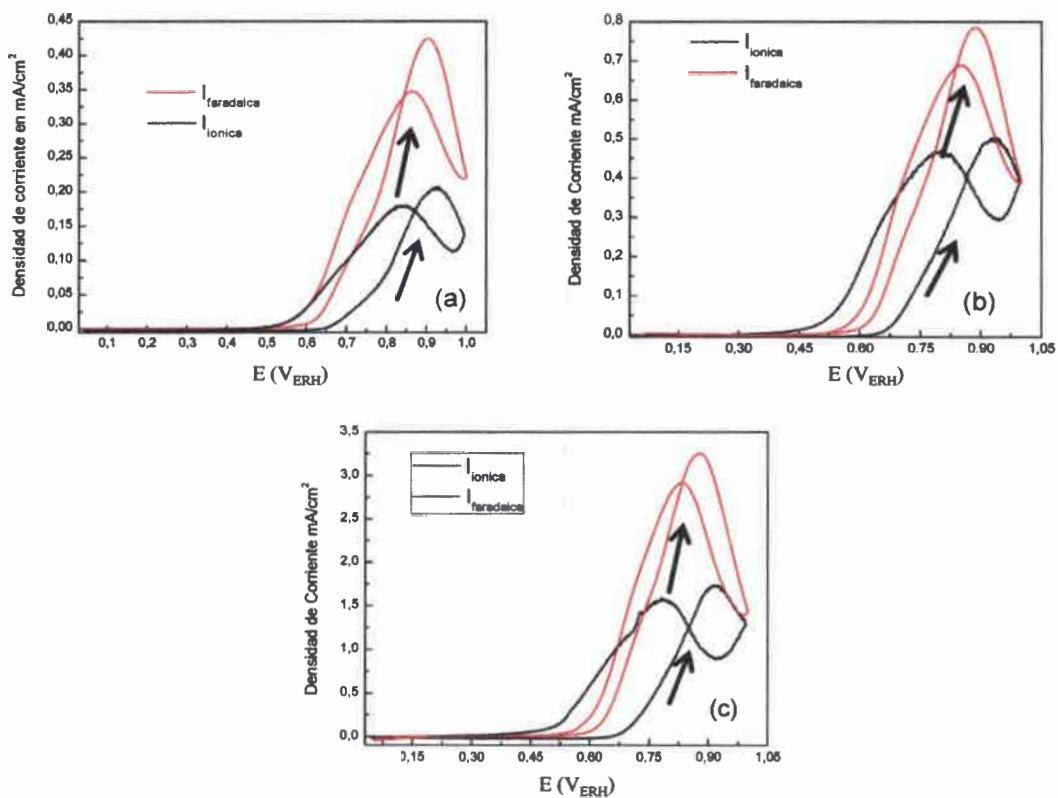


Figura 111 Corrientes iónicas y faradaicas registradas simultáneamente correspondientes al ión $m/z=44$ durante la oxidación de metanol 1 M en H₂SO₄ 0,5 M para: a) Pt pc; b) Pt pc 34% Au y c) Pt pc 64% Au. Velocidad de barrido 5mV/s.

Como se puede apreciar en la Figura 111, se obtuvieron los MSCV para los 3 tipos de electrodos mencionados anteriormente. Previa calibración con CO, sobre los distintos de electrodos, se calcula la eficiencia para la electrooxidación de metanol en cada uno de ellos. Estos valores se localizan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de interés obtenidos a partir de MSCV para la electrooxidación de metanol en 3 tipos de electrodos.

Tipo de electrodo	Pt pc	Pt pc 34% Au	Pt pc 64% Au
K^{CO_2}	65	107	96
Eficiencia	35%	74%	52%

Con estos parámetros se puede llegar a interpretar que mediante un recubrimiento intermedio, valores próximos al 40 % de ad-átomos de Au en la superficie de Pt pc, se logra una gran mejoría en cuanto a la eficiencia de la reacción. Sin embargo, para el mayor recubrimiento, electrodo de Pt pc 64% Au, se obtienen valores de densidades de corrientes mayores con respecto a Pt pc, pero la eficiencia revela un valor menor comparado con Pt pc 34 % Au. Con esto se puede llegar a suponer que no existe tendencia que pueda relacionar la eficiencia y el recubrimiento con ad-átomos de Au sobre la superficie de Pt pc. Resultados similares se observan para catalizadores basados²⁸⁰ en Pt-Se o Pt-Mo.

La eficiencia media para cada catalizador se presenta en la Tabla 6, para cada una de las superficies estudiadas aquí. Hay que remarcar el hecho de que los ad-átomos de Au depositados sobre Pt pc tienen un influencia muy marcada en la catálisis de la reacción de electrooxidación de metanol. Cabe recordar que tal hecho podría deberse a la preferencia de los ad-átomos de Au para depositarse selectivamente sobre ciertos sitios superficiales, y con ello generar sitios más afines para la catálisis de metanol en electrodos basados en Pt.

Conclusiones

Conclusiones Generales

En el presente trabajo de Tesis se ha propuesto el estudio de procesos electrocatalíticos sobre electrodos nanoestructurados. Para hacer esto posible se ha recorrido un camino que comprende la síntesis de nano-objetos por diferentes métodos, algunos reportados aquí por primera vez, otros modificados a partir de procesos ya existentes; su caracterización por diferentes métodos, algunos de ellos muy complejos, y la evaluación de su potencial capacidad para cumplir con los objetivos propuestos en la Tesis.

A partir de resultados preliminares se han seleccionado los sistemas o métodos que se consideraron más apropiados para, entonces, realizar modificaciones superficiales de electrodos y evaluar su actividad electroquímica frente a las reacciones de interés propuestas en la Tesis. Estos electrodos fueron estudiados por diferentes técnicas electroquímicas, incluyendo FTIR *in-situ* y DEMS, y los resultados discutidos a partir de lo aportado en estos estudios y en datos previos presentes en la bibliografía.

En la primer parte del trabajo de tesis se presentó un innovador método de síntesis de NP de Au. Se demostró que esta estrategia de síntesis directa es efectiva para la producción de nanopartículas de Au, solubles en agua, ultra-pequeñas (0,6 -1,8 nm) y además se logró un buen control de tamaño. La estrategia para síntesis y el control de tamaño de las NP de Au se basaron en la reactividad química de un estado de transición entre dos conformaciones muy estables del polímero $-(\text{Au-SH})_n-$.

La extensión a condición de pH extremo y la utilización de saltos de pH permitieron sintetizar NP de Au ultra-pequeñas estables. Debido a la naturaleza zwitterionica del aminoácido, la estructura del polímero Cys-Au depende en gran medida del pH. Por lo tanto, si el pH se cambia desde uno de los estados estables al otro, se consigue una transición de estado reactivo durante un corto período de tiempo a través del reordenamiento del polímero. El hecho de que los cationes Au están expuestos a NaBH_4 en esta etapa es fácilmente evidenciada por la formación de pequeñas NP de Au de coloración amarillo-marrón. La permanencia en ese estado reactivo ($4 < \text{pH} < 9$) permite que las NPs

Au ultra-pequeñas crezcan, siendo el tamaño final controlado por el pH. Este hecho implica que el polímero debe ser necesariamente reorganizado después de cualquier cambio de pH. La principal consecuencia de tal alteración en la estructura del polímero es la exposición rápida de Au (I) para el reductor y la consiguiente reducción de Au (I) a Au (0).

Finalmente, el uso combinado de SAXS, XANES, EXAFS y HR-TEM permitió una mejor comprensión de este mecanismo de reacción inusual. A su vez se logró, mediante estas técnicas caracterizar NPs Au-Cys, y de esta manera se pudo determinar el diámetro promedio de las mismas a los diferentes pH finales. También se logró establecer el número de coordinación y naturaleza del ligando.

Se pudo establecer porqué el complejo precursor de las NPs depende del exceso de Cys en el medio y como afecta este comportamiento al tamaño final de las NPs Au-Cys.

Se determinó que las NPs Au-Cys poseen fluorescencia y mediante esta técnica se pudieron establecer las diferentes contribuciones del complejo polimérico precursor con respecto a las señales de fluorescencia producidas por las NPs Au-Cys.

Se consiguió sintetizar por el mismo método de síntesis en fase acuosa, NPs Au-Cys sobre láminas de vidrio, utilizando la técnica de auto ensamblado capa por capa. Esto demuestra que el método desarrollado y estudiado en disolución también se adapta a distintas superficies, permitiendo obtener control para la modificación de materiales con potencial uso como electrodos. Por ejemplo, mediante el depósito del complejo sobre electrodos de carbono vítreo se pudo observar el comportamiento electroquímico de las NPs Au-Cys actuando como catalizadores de la RRO.

Debido a la dificultad de obtener superficies que sean aplicables a procesos electorcatálíticos mediante la síntesis de NPs Au-Cys, se buscó métodos alternativos de modificación superficial para qué efecto causan las nano-estructuras de Au sobre un soporte de interés en el área.

En etapas posteriores de esta Tesis se logró mediante dos técnicas diferentes, UPD-Cu-RRR con Au y deposición espontánea, obtener superficies de Pt policristalinas con

distintos grados de recubrimientos con ad-átomos de Au. Se optó, finalmente por la técnica de deposición espontánea como método utilizado para lograr todas las modificaciones de superficies de Pt con depósitos de Au informadas a lo largo del trabajo de Tesis, ya que es una técnica muy simple y limpia, que no requiere de intermediarios lo que conlleva a reducir los tiempos y costos para lograr dicho fin.

La electrooxidación ácido fórmico en Pt pc y Pt pc modificado por deposición espontánea de Au fue estudiado por espectroscopia FTIR in situ y técnicas electroquímicas convencionales. Se observan dos principales rutas operativas se generaron durante la reacción de oxidación de ácido fórmico, estas son: la deshidratación (vía indirecta) y la deshidrogenación (vía directa) en presencia del intermediario venenoso CO. Estas rutas dependen principalmente del potencial aplicado y de la estructura de la superficie. Los resultados obtenidos para la electrooxidación de ácido fórmico muestran que la vía de oxidación más activa, correspondiente al primer pico de oxidación, es el proceso más importante para electrodos de Pt modificados con Au.

La estructura de la superficie se vuelve de vital importancia en la oxidación de HCOOH a bajos sobrepotenciales ($E < 0,5 V_{ERH}$). A partir de estudios electroquímicos se pudo determinar que, en esta zona de potencial, la elevada contribución a la corriente desarrollado por los electrodos modificados Pt/Au se asocia con una velocidad lenta de envenenamiento por especies adsorbidas, particularmente lenta. Esta alteración es producida por la deposición de Au sobre sitios de Pt particularmente activos en la reacción de deshidratación de ácido fórmico que produce CO_{ad} . En consecuencia, la vía indirecta (CO) se inhibe y la vía directa se convierte en la principal ruta durante la oxidación del ácido fórmico en los materiales Pt pc modificados con ad-átomos de Au.

Por otro lado, la ausencia de CO permite que la deshidratación de ácido fórmico ocurra a potenciales tan bajos como $0,05 V_{ERH}$ en el electrodo Pt/Au. La alta densidad de sitios con orientaciones (110) y (100) que han sido indicados en la bibliografía como el principal hecho responsable de la reacción de deshidratación (rápida), son quienes originan

las especies adsorbidas y, por lo tanto, la ruta indirecta es favorecida en el electrodo Pt pc, donde los mismos se encuentran activos.

Puesto que el proceso de envenenamiento no está impedido, sino ralentizado, la respuesta del electrodo es fuertemente dependiente del tiempo de exposición a HCOOH. Nuestros resultados muestran que para alcanzar el recubrimiento de especies adsorbidas (en equilibrio) se necesita menos de un segundo en un electrodo de Pt (pc) convencional, mientras que en un electrodo modificado con Au alcanzar el mismo grado de recubrimiento toma al menos 200 segundos. Contrariamente a lo que se ha propuesto en bibliografía^{38,92,123,169}, una vez que se han generado las especies adsorbidas y se ha alcanzado el equilibrio, es más difícil la eliminación superficial de las mismas en los electrodos de Pt modificados con Au que en aquellos cuya superficie solo contiene Pt. Las razones parecen estar asociadas al rol central que juegan en ambos procesos, generación y eliminación, los sitios superficiales más activos (sitios (110) y (100), bordes, defectos, escalones, etc).

Por último, la alta actividad observable, bajo las condiciones expuestas anteriormente, frente a la electroxidación de HCOOH en las superficies Pt/Au observado por los experimentos de voltamperometría cíclica realizado en el marco de esta Tesis y frecuentemente reportados en la bibliografía podría explicarse en términos de dos efectos competitivos:

i) la lenta velocidad de envenenamiento superficial debido a que la presencia de Au bloquea los sitios de Pt más reactivos.

ii) la relativamente alta velocidad de barrido que permite, en tiempos cortos, alcanzar valores de potenciales en el que el poco CO adsorbido que se ha generado se puede quitar fácilmente de la superficie.

En general, los datos obtenidos para la electroxidación de ácido fórmico, sugieren que la vía de oxidación asociada a los intermediarios reactivos es fuertemente dependiente del recubrimiento de Au. la presencia de Au sobre la superficie parece afectar fuertemente los aspectos cinéticos del envenenamiento, retardando el proceso de bloqueo de los sitios más activos durante la electroxidación de ácido fórmico que conducen a la deshidratación para dar CO_{ad}. Por medio de espectroscopia FTIR in situ y realizando el análisis de las

pendientes de Stark se obtuvieron relaciones interesantes, tanto para electrooxidación de HCOOH, como para la oxidación de CO absorbido previamente. Se sugiere que las islas CO_L que se forman en las superficies Pt/Au no sólo son más pequeñas, sino también más compactas.

Los resultados obtenidos hasta el momento soportan la idea de que el Au no mejora la eliminación de los adsorbatos producidos por exposición, como ha sido comúnmente sostenido en la bibliografía^{92,123}, aún cuando los FTIR muestren un ligero descenso en los sobrepotenciales requeridos para su eliminación. Si el CO_{ad} se forma, su remoción es más dificultosa. En cambio, si es notorio el cambio en la velocidad de su producción con la presencia de Au. Por todo ello, no se puede pensar en un proceso de bloqueo permanente que inhibe su producción, sino en un proceso competitivo donde el grado de cobertura de la superficie por CO depende del potencial. La diferencia con un electrodo de Pt convencional (sin Au) es que la velocidad de formación de adsorbatos a potenciales < 0.5 V en este último es tan alta que el proceso directo (deshidrogenación) no tiene posibilidades de ocurrir. El efecto de ensamble superficial a nivel atómico entendido como una inhibición irreversiblemente sobre la superficie que bloquea el proceso de deshidratación no es compatible con el hecho observado aquí.

Se realizaron ensambles superficiales de Au sobre Pt y de Pt sobre Au por diferentes métodos. Del estudio del comportamiento electroquímico y electrocatalítico de las diferentes superficies frente a CO y HCOOH se puede arribar a las siguientes conclusiones:

- Se han obtenido resultados similares para la electrooxidación de ácido fórmico utilizando tanto superficies de Pt mesoporoso con depósitos de Au como NPs de Au.
- Mediante el depósito de NP de Au en Pt policristalino se pudo comprobar un comportamiento similar en este sistema hacia la electrooxidación de HCOOH que lo informado para depósitos espontáneos de ad-átomos de Au. Este efecto no puede ser explicado en los términos anteriores, sin asumir previamente que las NPs se deben considerar como sistemas más complejos que simples nanoesferas metálicas sólidas.

- Se utilizaron NPs de Pt obtenidas por microemulsión para producir ensambles superficiales. Se pudo comprobar que disminuyendo la concentración del precursor metálico a la mitad se obtienen NP de Pt más pequeñas. Mediante reducción electroquímica se logró obtener superficies de Au modificadas por medio de estructuras nanométricas de Pt y comprender su influencia en la electrooxidación de HCOOH.

- NP de Pt depositadas dentro de un carbón poroso jerárquico fueron modificadas superficialmente por deposición espontánea de Au, alcanzando recubrimientos que van desde 15 a 30% de su superficie. La actividad catalítica, estudiada por medio de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, muestra que la presencia de Au en la superficie del Pt se traduce en una mejora sustancial en la performance del catalizador frente a la EOAF. Nuestros resultados sugieren que la presencia del Au origina un cambio en el mecanismo de reacción, donde la contribución de la vía de deshidrogenación es mucho más importante.

La presencia de Au sobre la superficie del Pt se traduce en una mejora en las densidades de corriente para la electrooxidación de metanol. Estos resultados son corroborados por medio de experiencias de FTIR in-situ y DEMS.

De esta manera a partir de los resultados presentados se puede sugerir que el incremento de la densidad de corriente durante la oxidación de ácido fórmico y de metanol en electrodos Pt/Au a bajos sobrepotenciales se asocia principalmente a una mayor contribución en el mecanismo de la vía directa debido a que la reacción de formación de CO (vía indirecta) se inhibe parcialmente.

Bibliografía

- (1) Feynman, R. P. *Engineering and science* **1960**, *23*, 22.
- (2) Sosa, I. O.; Noguez, C.; Barrera, R. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6269.
- (3) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Plasmonics* **2007**, *2*, 107.
- (4) Rotello, V. M. *Nanoparticles: building blocks for nanotechnology*; Springer Science & Business Media, 2004.
- (5) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13857.
- (6) Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jäckel, F.; Klar, T. A.; Feldmann, J. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1805.
- (7) El-Sayed, M. A. *Accounts of chemical research* **2001**, *34*, 257.
- (8) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1578.
- (9) El-Sayed, M. A. *Accounts of chemical research* **2004**, *37*, 326.
- (10) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 668.
- (11) Hsieh, C.-T.; Hsiao, H.-T.; Tzou, D.-Y.; Yu, P.-Y.; Chen, P.-Y.; Jang, B.-S. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *149*, 359.
- (12) Holade, Y.; Sahin, N. E.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B. *Catalysts* **2015**, *5*, 310.
- (13) Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Van Schalkwijk, W. *Nature materials* **2005**, *4*, 366.
- (14) Shao, M.; Peles, A.; Shoemaker, K. *Nano letters* **2011**, *11*, 3714.
- (15) Koper, M. T. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2054.
- (16) Koper, M. T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *574*, 375.
- (17) Cuesta, A. *Chemphyschem* **2011**, *12*, 2375.
- (18) Tong, Y. J. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 8195.
- (19) Slanac, D. A.; Hardin, W. G.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9812.
- (20) Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M.; Bandarenka, A. S. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5210.
- (21) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chemistry Letters* **1987**, 405.

- (22) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *Journal of catalysis* **1989**, *115*, 301.
- (23) Edwards, J. K.; Thomas, A.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 388.
- (24) Hughes, M. D.; Xu, Y.-J.; Jenkins, P.; McMorn, P.; Landon, P.; Enache, D. I.; Carley, A. F.; Attard, G. A.; Hutchings, G. J.; King, F. *Nature* **2005**, *437*, 1132.
- (25) Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Anthonykutti, J. M.; Brett, G.; Carley, A. F.; Tiruvalam, R. C.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4952.
- (26) Ishida, T.; Haruta, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7154.
- (27) Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *Chemistry Letters* **2007**, *36*, 212.
- (28) Bakır, Ç. C.; Şahin, N.; Polat, R.; Dursun, Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *662*, 275.
- (29) Lu, Y.-C.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli, K.; Shao-Horn, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170.
- (30) Guo, S.; Zhang, S.; Sun, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 8526.
- (31) Lee, Y.; Loew, A.; Sun, S. *Chemistry of Materials* **2009**, *22*, 755.
- (32) Kim, J.; Gewirth, A. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2565.
- (33) Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 4643.
- (34) Wang, S.; Kristian, N.; Jiang, S.; Wang, X. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 961.
- (35) Kristian, N.; Yan, Y.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2008**, 353.
- (36) Uhm, S.; Lee, H. J.; Lee, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9326.
- (37) Xu, J.; Zhao, T.; Liang, Z. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 857.
- (38) Muralidharan, R.; McIntosh, M.; Li, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9716.
- (39) Jang, H. D.; Kim, S. K.; Chang, H.; Choi, J. H.; Cho, B. G.; Jo, E. H.; Choi, J. W.; Huang, J. *Carbon* **2015**, *93*, 869.
- (40) Iyigun Karadag, C. C.; Behmenyar, G.; Boyaci San, F. G.; Şener, T. *Fuel Cells* **2015**, *15*, 262.
- (41) Saipanya, S.; Srisombat, L.; Wongtap, P.; Sarakonsri, T. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2014**, *14*, 8053.

- (42) Kobiela, T.; Moors, M.; Linhart, W.; Cebula, I.; Krupski, A.; Becker, C.; Wandelt, K. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3650.
- (43) Cappellari, P. S.; García, G.; Florez-Montaño, J.; Barbero, C. A.; Pastor, E.; Planes, G. A. *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 290.
- (44) Ge, X.; Yan, X.; Wang, R.; Tian, F.; Ding, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7379.
- (45) Ojeda, M.; Iglesia, E. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4800.
- (46) Wang, S.; Wang, X.; Jiang, S. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6883.
- (47) Liao, M.; Xiong, J.; Fan, M.; Shi, J.; Luo, C.; Zhong, C.-J.; Chen, B. H. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 201.
- (48) Tang, W.; Jayaraman, S.; Jaramillo, T. F.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 5014.
- (49) Irissou, E.; Laplante, F.; Garbarino, S.; Chaker, M.; Guay, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2192.
- (50) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 209.
- (51) Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 638.
- (52) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- (53) Njoki, P. N.; Lim, I.-I. S.; Mott, D.; Park, H.-Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C.-J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14664.
- (54) Thompson, D. *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 267.
- (55) Liz-Marzán, L. M. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 16.
- (56) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- (57) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2007**, *58*, 3.
- (58) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700.
- (59) Whyman, R. *Gold bulletin* **1996**, *29*, 11.
- (60) Goulet, P. J.; Bourret, G. R.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2012**, *28*, 2909.
- (61) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2092.
- (62) Goulet, P. J.; Leonardi, A.; Lennox, R. B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 14096.

- (63) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- (64) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Tong, Y. *J. Chemical Communications* **2011**, 47, 6033.
- (65) Jin, R.; Qian, H.; Wu, Z.; Zhu, Y.; Zhu, M.; Mohanty, A.; Garg, N. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 2903.
- (66) Parker, J. F.; Fields-Zinna, C. A.; Murray, R. W. *Accounts of chemical research* **2010**, 43, 1289.
- (67) Li, G.; Jin, R. *Accounts of chemical research* **2013**, 46, 1749.
- (68) Qian, H.; Zhu, M.; Wu, Z.; Jin, R. *Accounts of chemical research* **2012**, 45, 1470.
- (69) Shang, L.; Dong, S.; Nienhaus, G. U. *Nano Today* **2011**, 6, 401.
- (70) Wu, Z.; Jin, R. *Nano letters* **2010**, 10, 2568.
- (71) De Gennes, P.; Taupin, C. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 2294.
- (72) Capek, I. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 110, 49.
- (73) Lopez-Quintela, M. A. *Current opinion in colloid & interface science* **2003**, 8, 137.
- (74) Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Anula, B.; Pastor, E.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Hernández-Creus, A.; Planes, G. A. *Angewandte Chemie* **2006**, 118, 4372.
- (75) Sanchez-Dominguez, M.; Pemartin, K.; Boutonnet, M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, 17, 297.
- (76) Liu, D.; Li, H.-X.; Ren, Z.-G.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Crystal Growth and Design* **2009**, 9, 4562.
- (77) Solla-Gullon, J.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, E104.
- (78) Martínez-Rodríguez, R. A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Cabrera, C. R.; Feliu, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1280.
- (79) Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. *Nanoscale* **2011**, 3, 4042.
- (80) Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 494.
- (81) Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2739.
- (82) Hu, M.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Au, L.; Hartland, G. V.; Li, X.; Marquez, M.; Xia, Y. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 1084.
- (83) Thomas, K. G.; Kamat, P. V. *Accounts of chemical research* **2003**, 36, 888.

- (84) Gryczynski, I.; Malicka, J.; Gryczynski, Z.; Lakowicz, J. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 12568.
- (85) Zhang, J.; Lakowicz, J. R. *Opt. Express* **2007**, *15*, 2598.
- (86) Ray, K.; Chowdhury, M.; Zhang, J.; Fu, Y.; Szmanski, H.; Nowaczyk, K.; Lakowicz, J. In *Optical Sensor Systems in Biotechnology*; Springer: 2010, p 1.
- (87) Nerambourg, N.; Werts, M. H.; Charlot, M.; Blanchard-Desce, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 5563.
- (88) Wu, J.-L.; Chen, F.-C.; Hsiao, Y.-S.; Chien, F.-C.; Chen, P.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H.; Hsu, C.-S. *ACS nano* **2011**, *5*, 959.
- (89) García, G.; Koper, M. *Chemphyschem* **2011**, *12*, 2064.
- (90) Gay, P. *The crystalline state: an introduction*; Oliver and Boyd, 1972.
- (91) Feliu, J.; Orts, J.; Gomez, R.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *372*, 265.
- (92) Neurock, M.; Janik, M.; Wieckowski, A. *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 363.
- (93) Park, S.; Xie, Y.; Weaver, M. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 5792.
- (94) Cuesta, A.; Escudero, M.; Lanova, B.; Baltruschat, H. *Langmuir* **2009**, *25*, 6500.
- (95) Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F.; Lopez-Cudero, A.; Garnier, E.; Feliu, J.; Aldaz, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3689.
- (96) Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F.; Feliu, J. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **2011**, *107*, 263.
- (97) Corrigan, D. S.; Weaver, M. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *241*, 143.
- (98) Chen, Y. X.; Miki, A.; Ye, S.; Sakai, H.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3680.
- (99) Pournaghi-Azar, M.; Habibi-A, B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *580*, 23.
- (100) Lai, S.; Lebedeva, N.; Housmans, T.; Koper, M. *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 320.
- (101) Zhao, X.; Yin, M.; Ma, L.; Liang, L.; Liu, C.; Liao, J.; Lu, T.; Xing, W. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 2736.
- (102) Hofstead-Duffy, A. M.; Chen, D.-J.; Sun, S.-G.; Tong, Y. J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5205.
- (103) McDonald, R. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1250.
- (104) Xia, X.; Iwasita, T.; Ge, F.; Vielstich, W. *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 711.

- (105) Iwasita, T. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3663.
- (106) Bagotskii, V. S.; Volkovich, Y. M.; Golin, Y. L.; Danchenko, N. M.; Karyakin, V. S.; Ovchinnikov, A. T.; Chumakovskii, O. V. *SAMPE Journal* **1977**, *13*, 448.
- (107) Batista, E.; Malpass, G.; Motheo, A.; Iwasita, T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *571*, 273.
- (108) Antolini, E. In *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications* **2009**, p 227.
- (109) Vidal-Iglesias, F. J.; Arán-Ais, R. M.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 901.
- (110) Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Lopez-Cudero, A.; Garnier, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3689.
- (111) Grozovski, V.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Chemphyschem* **2009**, *10*, 1922.
- (112) Angelucci, C. A.; Varela, H.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 18835.
- (113) Bandarenka, A. S.; Ventosa, E.; Maljusch, A.; Masa, J.; Schuhmann, W. *Analyst* **2014**, *139*, 1274.
- (114) Chen, Y. X.; Ye, S.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Osawa, M.; Behm, R. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9534.
- (115) Osawa, M.; Komatsu, K. i.; Samjeské, G.; Uchida, T.; Ikeshoji, T.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1159.
- (116) Cuesta, A.; Cabello, G.; Osawa, M.; Gutiérrez, C. *Acs Catalysis* **2012**, *2*, 728.
- (117) Grozovski, V.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8822.
- (118) Leung, L. W. H.; Wieckowski, A.; Weaver, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6985.
- (119) Fromondi, I.; Zhu, H.; Feng, Z.; Scherson, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 27901.
- (120) Grozovski, V.; Vidal-Iglesias, F. J.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Chemphyschem* **2011**, *12*, 1641.
- (121) Busó-Rogero, C.; Perales-Rondón, J. V.; Farias, M. J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13616.
- (122) Zhuang, L.; Jin, J.; Abruña, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11033.

- (123) Wang, R.; Wang, C.; Cai, W. B.; Ding, Y. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1845.
- (124) Smith, S. P.; Abruña, H. D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 43.
- (125) Kunimatsu, K. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1986**, *213*, 149.
- (126) Iwasita, T.; Xia, X.; Herrero, E.; Liess, H.-D. *Langmuir* **1996**, *12*, 4260.
- (127) Gao, F.; Wang, Y.; Cai, Y.; Goodman, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *113*, 174.
- (128) McCarthy, E.; Zahradnik, J.; Kuczynski, G. C.; Carberry, J. J. *Journal of Catalysis* **1975**, *39*, 29.
- (129) Bonzel, H. P.; Ku, R. *Surface Science* **1972**, *33*, 91.
- (130) Spendelow, J.; Goodpaster, J.; Kenis, P.; Wieckowski, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9545.
- (131) McClure, S. M.; Goodman, D. W. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 1.
- (132) Yoo, E.; Okata, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Nakamura, J.; Honma, I. *Nano letters* **2009**, *9*, 2255.
- (133) Pereira, L. G. S.; Paganin, V. A.; Ticianelli, E. A. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1992.
- (134) Allian, A. D.; Takanabe, K.; Furdala, K. L.; Hao, X.; Truex, T. J.; Cai, J.; Buda, C.; Neurock, M.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4498.
- (135) Yang, J.; Tschamber, V.; Habermacher, D.; Garin, F.; Gilot, P. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83*, 229.
- (136) García, G.; Koper, M. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3802.
- (137) García, G.; Koper, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5384.
- (138) Chan, B. C. *Proceedings of the IEEE* **2007**, *95*, 704.
- (139) Steele, B. C.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, *414*, 345.
- (140) Ruiz-Morales, J. C.; Peña-Martínez, J.; Marrero-López, D.; Pérez-Coll, D.; Coello, P. N.; Pérez, B. B.; Vázquez, J. C.; Gómez-Romero, P. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química*; Real Sociedad Española de Química: 2006, p 22.
- (141) Larminie, J.; Dicks, A.; McDonald, M. S. *Fuel cell systems explained*; Wiley New York, 2003; Vol. 2.
- (142) Wang, C.-Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4727.
- (143) Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P. *Journal of Power Sources* **2006**, *155*, 95.

- (144) Yu, X.; Pickup, P. G. *Journal of Power Sources* **2008**, *182*, 124.
- (145) Chetty, R.; Scott, K. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2007**, *10*, 135.
- (146) Uhm, S.; Kwon, Y.; Chung, S. T.; Lee, J. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5162.
- (147) Koch, C. In *In-Situ Electron Microscopy*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012, p 39.
- (148) Koch, C. T.; Sigle, W.; Höschen, R.; Rühle, M.; Essers, E.; Benner, G.; Matijevic, M. *Microsc. Microanal.* **2006**, *12*, 506.
- (149) Williams, D. B.; Carter, C. B. *The transmission electron microscope*; Springer, 1996.
- (150) Brydson, R. *Aberration-corrected Analytical Electron Microscopy*; John Wiley & Sons, 2011; Vol. 3.
- (151) Lyman, C. E.; Goldstein, J. I.; Romig Jr, A. D.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Newbury, D. E.; Williams, D. B.; Armstrong, J. T.; Fiori, C. E.; Lifshin, E. In *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy*; Springer: 1990, p 27.
- (152) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (153) Reich, M.; Russo, S.; Snook, I.; Wagenfeld, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *135*, 353.
- (154) Mahan, A.; Williamson, D.; Nelson, B.; Crandall, R. *Solar Cells* **1989**, *27*, 465.
- (155) Granda, V.; Crespo del Arco, P., UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID 2009.
- (156) Shackelford, J. F.; Clode, M. P. *Introduction to materials science for engineers*, 2005.
- (157) Shackelford, J. F.; Clode, M. P. **2005**.
- (158) Craievich, A. *Materials Research* **2002**, *5*, 1.
- (159) Lehn, J.-M. *Science* **2002**, *295*, 2400.
- (160) Decher, G.; MacLennan, J.; Reibel, J.; Sohling, U. *Advanced Materials* **1991**, *3*, 617.
- (161) Bagotsky, V. S. *Fundamentals of electrochemistry*; John Wiley & Sons, 2005; Vol. 44.
- (162) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, 2nd ed.*; Wiley: New York **2001**.

- (163) Wang, J. *Analytical electrochemistry*; John Wiley & Sons, 2006.
- (164) Liu, P.; Ge, X.; Wang, R.; Ma, H.; Ding, Y. *Langmuir* **2008**, *25*, 561.
- (165) Bicelli, L. P.; Bozzini, B.; Mele, C.; D'Urzo, L. *Int. J. Electrochem. Sci* **2008**, *3*, 356.
- (166) Herrero, E.; Buller, L. J.; Abruna, H. D. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1897.
- (167) Brankovic, S.; Wang, J.; Adžić, R. *Surface Science* **2001**, *474*, L173.
- (168) Mrozek, M. F.; Xie, Y.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5953.
- (169) Bi, X.; Wang, R.; Ding, Y. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10039.
- (170) Green, C. L.; Kucernak, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1036.
- (171) Binnig, G.; Rohrer, H. *IBM Journal of research and development* **2000**, *44*, 279.
- (172) Chen, C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*; Oxford University Press, 2008.
- (173) Bewick, A.; Kunimatsu, K. *Surface Science* **1980**, *101*, 131.
- (174) Sun, S.-G.; Christensen, P. A.; Wieckowski, A. *In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis*; Elsevier, 2011.
- (175) Iwasita, T.; Nart, F. *Progress in surface science* **1997**, *55*, 271.
- (176) Bewick, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *150*, 481.
- (177) Bewick, A.; Kunimatsu, K.; Pons, B.; Russell, J. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1984**, *160*, 47.
- (178) Chang, H.; Johnson, D.; Houk, R. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **1989**, *8*, 328.
- (179) Wolter, O.; Heitbaum, J. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, *88*, 2.
- (180) Grambow, L.; Bruckenstein, S. *Electrochimica Acta* **1977**, *22*, 377.
- (181) Ianniello, R.; Schmidt, V. M. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1995**, *99*, 83.
- (182) Löffler, T.; Drbalkova, E.; Janderka, P.; Königshoven, P.; Baltruschat, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550*, 81.
- (183) Manzo-Robledo, A.; Boucher, A. C.; Pastor, E.; Alonso-Vante, N. *Fuel Cells* **2002**, *2*, 109.
- (184) Planes, G. A.; García, G.; Pastor, E. *Electrochemistry communications* **2007**, *9*, 839.

- (185) Bogdanoff, P.; Friebe, P.; Alonso-Vante, N. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 576.
- (186) Cappellari, P. S.; Buceta, D.; Morales, G. M.; Barbero, C. A.; Sergio Moreno, M.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Craievich, A. F.; Planes, G. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *441*, 17.
- (187) Negishi, Y.; Takasugi, Y.; Sato, S.; Yao, H.; Kimura, K.; Tsukuda, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12218.
- (188) Sarangi, S.; Hussain, A.; Sahu, S. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 073109.
- (189) Rodríguez-Vázquez, M. J.; Blanco, M. C.; Lourido, R.; Vázquez-Vázquez, C.; Pastor, E.; Planes, G. A.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *Langmuir* **2008**, *24*, 12690.
- (190) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
- (191) Allen, J. B.; Larry, R. F. *Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin, John Wiley & Sons, Inc* **2001**, 156.
- (192) Arihara, K.; Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *510*, 128.
- (193) Baena-Moncada, A. M.; Planes, G. A.; Moreno, M. S.; Barbero, C. A. *Journal of Power Sources* **2013**, *221*, 42.
- (194) Nie, H.; Li, M.; Hao, Y.; Wang, X.; Zhang, S. X.-A. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1852.
- (195) Li, W.; Kim, Y.; Li, J.; Lee, M. *Soft Matter* **2014**, *10*, 5231.
- (196) Liu, C.; Li, G.; Pang, G.; Jin, R. *RSC Advances* **2013**, *3*, 9778.
- (197) Ke, C.-Y.; Chen, T.-H.; Lu, L.-C.; Tseng, W.-L. *RSC Advances* **2014**, *4*, 26050.
- (198) Gautier, C.; Bürgi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11079.
- (199) Briñas, R. P.; Hu, M.; Qian, L.; Lyman, E. S.; Hainfeld, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 975.
- (200) Stampelcoskie, K. G.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11093.
- (201) Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Teranishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13464.
- (202) Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.
- (203) Sarangi, S. N.; Hussain, A. M. P.; Sahu, S. N. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 073109.

- (204) Corthey, G.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Zelaya, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Requejo, F. G.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3413.
- (205) Wang, T.; Hu, X.; Dong, S. *Chemical Communications* **2008**, 4625.
- (206) Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890.
- (207) Sham, T. K.; Kim, P. S. G.; Zhang, P. *Solid State Communications* **2006**, *138*, 553.
- (208) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3706.
- (209) Zheng, J.; Petty, J. T.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7780.
- (210) Lytle, F. W. *Journal of Catalysis* **1976**, *43*, 376.
- (211) Mansour, A. N.; Cook, J. W.; Sayers, D. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 2330.
- (212) Ankudinov, A.; Nesvizhskii, A.; Rehr, J. *Journal of synchrotron radiation* **2001**, *8*, 92.
- (213) Pauporté, T.; Aberdam, D.; Hazemann, J.-L.; Faure, R.; Durand, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *465*, 88.
- (214) Ramallo-López, J. M.; Lede, E. J.; Requejo, F. G.; Rodriguez, J. A.; Kim, J.-Y.; Rosas-Salas, R.; Domínguez, J. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 20005.
- (215) Ravel, á.; Newville, M. *Journal of synchrotron radiation* **2005**, *12*, 537.
- (216) Ravel, B. *Journal of synchrotron radiation* **2001**, *8*, 314.
- (217) Brown, I.; Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1985**, *41*, 244.
- (218) McCloskey, B.; Speidel, A.; Scheffler, R.; Miller, D.; Viswanathan, V.; Hummelshøj, J.; Nørskov, J.; Luntz, A. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 997.
- (219) Vargas-Hernandez, C.; Mariscal, M.; Esparza, R.; Yacaman, M. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 213115.
- (220) Reilly, S. M.; Krick, T.; Dass, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *114*, 741.
- (221) Das, A. K.; Raj, C. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 506.
- (222) McGilvray, K. L.; Decan, M. R.; Wang, D.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15980.
- (223) Jin, R. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1549.

- (224) Kurashige, W.; Niihori, Y.; Sharma, S.; Negishi, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 4134.
- (225) Stampelcoskie, K. G.; Kamat, P. V. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**.
- (226) Tang, H.; Chen, J.; Wang, M.; Nie, L.; Kuang, Y.; Yao, S. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *275*, 43.
- (227) Plyasova, L.; Molina, I. Y.; Gavrilov, A.; Cherepanova, S.; Cherstiouk, O.; Rudina, N.; Savinova, E.; Tsirlina, G. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4477.
- (228) Yang, S.; Park, N.-Y.; Han, J. W.; Kim, C.; Lee, S.-C.; Lee, H. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 257.
- (229) Aoun, S. B.; Bang, G. S.; Koga, T.; Nonaka, Y.; Sotomura, T.; Taniguchi, I. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 317.
- (230) Park, S.; Xie, Y.; Weaver, M. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 5792.
- (231) Solla-Gullón, J.; Rodríguez, P.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1359.
- (232) Mayrhofer, K.; Blizanac, B.; Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Ross, P.; Markovic, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14433.
- (233) Prieto, M. J.; Carbonio, E. A.; Fatayer, S.; Landers, R.; Siervo, A. d. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13329.
- (234) Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O. V.; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 357.
- (235) Koper, M. T.; van Santen, R. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *476*, 64.
- (236) Vidaković, T.; Christov, M.; Sundmacher, K. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5606.
- (237) Suchorski, Y.; Spiel, C.; Vogel, D.; Drachsel, W.; Schlögl, R.; Rupprechter, G. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 3231.
- (238) López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *579*, 1.
- (239) Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14216.
- (240) Martono, E.; Vohs, J. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 6692.
- (241) Eyrich, M.; Diemant, T.; Hartmann, H.; Bansmann, J.; Behm, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11154.

- (242) Lebedeva, N.; Koper, M.; Feliu, J.; Van Santen, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 12938.
- (243) Spendelow, J. S.; Goodpaster, J. D.; Kenis, P. J. A.; Wieckowski, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9545.
- (244) Garcia, G.; Koper, M. T. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3802.
- (245) Li, N.; Lipkowski, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *491*, 95.
- (246) Stamenkovic, V.; Markovic, N.; Ross, P. N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *500*, 44.
- (247) Zolfaghari, A.; Conway, B. E.; Jerkiewicz, G. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1173.
- (248) Priyantha, N.; Malavipathirana, S. *Journal of the National Science Council of Sri Lanka* **1996**, *24*, 237.
- (249) Zolfaghari, A.; Conway, B. E.; Jerkiewicz, G. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1173.
- (250) Zhong, W.; Qi, Y.; Deng, M. *Journal of Power Sources* **2015**, *278*, 203.
- (251) Xie, R.; Chen, M.; Wang, J.; Mei, S.; Pan, Y.; Gu, H. *RSC Advances* **2015**, *5*, 650.
- (252) Brimaud, S.; Solla-Gullón, J.; Weber, I.; Feliu, J. M.; Behm, R. J. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1075.
- (253) Scheijen, F. J. E.; Beltramo, G. L.; Hoeppeper, S.; Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12*, 483.
- (254) Capon, A.; Parsons, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *45*, 205.
- (255) Obradović, M. D.; Tripković, A. V.; Gojković, S. L. *Electrochimica Acta* **2009**, *55*, 204.
- (256) Obradović, M.; Rogan, J.; Babić, B.; Tripković, A.; Gautam, A.; Radmilović, V.; Gojković, S. L. *Journal of Power Sources* **2012**, *197*, 72.
- (257) Zhou, R.; Yue, R.; Jiang, F.; Du, Y.; Yang, P.; Wang, C.; Xu, J. *Fuel cells* **2012**, *12*, 971.
- (258) Liu, R.; Iddir, H.; Fan, Q.; Hou, G.; Bo, A.; Ley, K. L.; Smotkin, E.; Sung, Y.-E.; Kim, H.; Thomas, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 3518.
- (259) Chang, S. C.; Weaver, M. J. *The Journal of chemical physics* **1990**, *92*, 4582.
- (260) Liu, H.-X.; Tian, N.; Brandon, M. P.; Pei, J.; Huangfu, Z.-C.; Zhan, C.; Zhou, Z.-Y.; Hardacre, C.; Lin, W.-F.; Sun, S.-G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16415.
- (261) Capon, A.; Parsons, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *44*, 239.

- (262) Zhou, R.; Yue, R.; Jiang, F.; Du, Y.; Yang, P.; Wang, C.; Xu, J. *Fuel Cells* **2012**, *12*, 971.
- (263) El-Nagar, G. A.; Mohammad, A. M.; Mohamed, S.; Bahgat, E. *Int. J. Electrochem. Sci* **2014**, *9*, 4523.
- (264) Iwasita, T.; Nart, F. C. *Progress in Surface Science* **1997**, *55*, 271.
- (265) Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondón, J. V. c.; Feliu, J. M.; Herrero, E. *ACS Catalysis* **2014**, *5*, 645.
- (266) Chang, S. C.; Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6013.
- (267) Beltramo, G. L.; Shubina, T. E.; Koper, M. *Chemphyschem* **2005**, *6*, 2597.
- (268) Buceta, D.; Piñeiro, Y.; Vázquez-Vázquez, C.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. *Catalysts* **2014**, *4*, 356.
- (269) Liu, J.; Shin, Y.; Nie, Z.; Chang, J. H.; Wang, L.-Q.; Fryxell, G. E.; Samuels, W. D.; Exarhos, G. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 8328.
- (270) Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Schmidt, T. J.; Wandelt, K.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4242.
- (271) Liu, W.; Huang, J. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 1012.
- (272) Zhang, H.-X.; Wang, C.; Wang, J.-Y.; Zhai, J.-J.; Cai, W.-B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 6446.
- (273) Baena-Moncada, A. M.; Coneo-Rodríguez, R.; Calderon, J. C.; Florez-Montano, J.; Barbero, C. A.; Planes, G. A.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E. *international journal of hydrogen energy* **2014**, *39*, 3964.
- (274) Feliu, J. M.; Orts, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Aldaz, A.; Clavilier, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *296*, 191.
- (275) Wu, H.; Mei, S.; Cao, X.; Zheng, J.; Lin, M.; Tang, J.; Ren, F.; Du, Y.; Pan, Y.; Gu, H. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 195702.
- (276) Rolison, D. R. *Science* **2003**, *299*, 1698.
- (277) Lin, Z.-H.; Shih, Z.-Y.; Tsai, H.-Y.; Chang, H.-T. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1029.
- (278) Mihut, C.; Descorme, C.; Duprez, D.; Amiridis, M. D. *Journal of Catalysis* **2002**, *212*, 125.
- (279) Lin, W.; Zei, M.; Eiswirth, M.; Ertl, G.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6968.
- (280) Milchev, A. *Russ J Electrochem* **2008**, *44*, 619.

Glosario

AFC: Celdas de Combustible Alcalinas

BCC: Cubica Centrada en el Cuerpo

CE-ATR-FTIRS: Espectroscopia Infrarroja in situ en Electroquímica Bajo Configuración de la Reflexión Total Atenuada

CLM: Complejo Metal Ligando

DEMS: Espectrometría Diferencial de Masas Electroquímica

DFAFC: Celda de Combustible de Ácido Fórmico Directo

DMFC: Celda de Combustible de Metanol Directo

EDS: Espectroscopia de Difracción de Electrones

EDX: Energía de dispersión de rayos X

EMIRS: Espectroscopia Infrarroja Modulada Electroquímicamente

ENH: Electrodo Normal de Hidrógeno

EOAF: Electro-Oxidación de Ácido Fórmico

EPOC: Promoción Electroquímica de Catálisis

ERH: Electrodo de Referencia de Hidrógeno

EXAFS: Absorción extendida de rayos x para estructura fina

FC: Celda de Combustible

FCC: Cubica Centrada en el Cuerpo

FEM: Fuerza Electro-Motriz

GDL: Capa Difusora del Gas

HPC: Empaquetamiento Hexagonal Compacto

HR-TEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

IRAS: Espectroscopia de Reflexión Absorción Infrarroja

MCFC: Celda de Combustible de Carbonato Fundido

MEA: Conjunto Membrana Electrodo

MRM: Método de Reacción en Microemulsión

NPs: Nanopartículas

OCV: Voltaje de Circuito Abierto

- PAFC:** Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico
- PEFC:** Celda de Combustible de Electrolito Polimérico
- PEM:** Celda de Combustible de Membrana Polimérica de Electrolito
- ROM:** Reacción de Oxidación de Metanol
- RPS:** Resonancia de Plasmón Superficial
- RRO:** Reacción de Reducción de Oxígeno
- RRR:** Reacción de Reemplazo Redox
- SAXS:** Dispersión de rayos X a bajos ángulos
- SERS:** Espectroscopia RAMAN de Superficie Mejorada
- SIR:** Espectroscopia Infrarroja
- SOFC:** Celdas de Combustible de Oxido Solido
- SP:** Plasmón Superficial
- STM:** Microscopía de Efecto Tunel
- TEM:** Microscopía electrónica de Transmisión
- UPD:** Deposición a subpotencial
- VC:** Voltamperogramas cíclicos
- VCSMs:** Voltamperogramas Cíclicos de Intensidad de la Señal de Masa
- XANES:** Absorción de rayos X de estructuras de bordes cercanos
- XRD:** Difracción de rayos

