

Caracterización electroquímica de nanopartículas de oro. Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial

Javier Hernández Ferrer

## Tesis Doctorales UNIVERSIDAD de ALICANTE

www.eltallerdigital.com



## Caracterización electroquímica de nanopartículas de oro. Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Memoria que presenta el licenciado Javier Hernández Ferrer para optar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Directores del Trabajo:

Juan Miguel Feliu Martínez Catedrático de Química Física Enrique Herrero Rodríguez Profesor Titular de Química Física



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Alicante, abril de 2008

Fdo.: Javier Hernández Ferrer



# DIRECTORES

Juan Miguel Feliu Martínez Catedrático del Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante Enrique Herrero Rodríguez Profesor Titular del Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante



ANTONIO RODES GARCÍA, DIRECTOR del departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante, CERTIFICO:

Que el presente trabajo, titulado "**Caracterización electroquímica de nanopartículas de oro. Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial**", que constituye la memoria que presenta el Licenciado Javier Hernández Ferrer para aspirar al Grado de Doctor en Ciencia de Materiales Químicas, ha sido realizado en este Departamento, bajo la dirección del Dr. Juan Miguel Feliu Martínez y el Dr. Enrique Herrero Rodríguez. Y para que conste a los efectos oportunos, firmo la presente certificación en Alicante, a 10 de abril de dos mil ocho.



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

> Antonio Rodes García Director del Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante



Agradezco a familiares, amigos, compañeros y directores el apoyo mostrado durante la realización de esta tesis. Apoyo sin el cual esto no habría sido posible.

A mi madre Virtudes, mi hermana Natalia y a Raquel, las mujeres de mi vida.

A mi padre.



### Índice:

Capítulo 1: Introducción	1
Referencias	5
Capítulo 2. Técnicas Experimentales	9
2.1 Voltametría cíclica	11
2.2 Voltametría hidrodinámica	13
2.2.1 Sistema de electrodo rotatorio de disco-anillo	13
2.2.2 Impinging Jet System:	17
2. 3 Microscopía de Transmisión Electrónica	20
2.3.1 Introducción y formación de imágenes	20
2.3.2 Difracción de electrones en el área seleccionada (SAED)	22
2.4 Energía dispersiva de rayos X (EDX)	28
Referencias	29
Capítulo 3. Síntesis y caracterización mediante TEM de nanopartículas	

de oro	31
3.1 Cristalografía básica de las superficies de metales cúbicos	
centrados en las caras	33
3.2. Síntesis y caracterización TEM de nanopartículas	
en microemulsión utilizando el sistema	
agua/polietilenglicol-dodecil éter (Brij <sup>®</sup> 30) /n-heptano	44
3.3. Síntesis y caracterización TEM de nanobarras de oro	56
3.3.1. Síntesis e imágenes TEM de campo claro	56
3.3.2. Indexado de diagramas de difracción	65
3.4 Síntesis y caracterización TEM de nanopartículas cúbicas	69
Referencias	74

Capítulo 4. Limpieza y caracterización electroquímica de nanopartículas	
de oro mediante UPD de plomo	81

4.1 Introducción.	Depósito	a subpotencial	de metales	83
1.1 Introduceron.	Deposito	u suopoieneiui	ac metates	05

	4.2 UPD de plomo sobre electrodos monocristalinos de	
	oro en medio ácido	91
	<u>4.2.1. Introducción</u>	91
	4.2.2. Comportamiento sobre los planos de base	93
	4.2.3. Depósito en superficies escalonadas	100
	4.3 Limpieza electroquímica de nanopartículas de oro y	
	caracterización de electrodos monocristalinos y nanopartículas	
	mediante UPD de plomo en medio básico	104
	4.4 Efecto de los modificadores superficiales sobre la estructura	
	superficial de las nanopartículas sintetizadas en microemulsión	116
	4.5 Limpieza y caracterización de nanopartículas sintetizadas	
	en presencia de CTAB	120
	4.5.1. Comprobación del método de limpieza	120
	4.5.2 Caracterización superficial de las nanobarras	
	de oro mediante UPD de plomo en medio básico y ácido	122
	4.5.3 Caracterización superficial de los nanocubos de oro	
	mediante UPD de plomo en medio básico	126
	Referencias	127
Capítu	lo 5 Reacción de reducción de oxígeno molecular en medio básico	135
	5.1. Introducción	137
	5.2 Comportamiento electroquímico de los monocristales	
	de oro en medio básico	142
	5.3. Reducción de oxígeno molecular sobre electrodos	
	monocristalinos de oro usando electrodo de disco rotatorio.	
	Estado de la técnica	145
	5.4 Reducción de $O_2$ sobre electrodos de oro monocristalinos	
	utilizando la técnica de Impinging Jet Flow	147
	5.5 Reducción de oxígeno sobre nanopartículas de oro	
	sintetizadas en microemulsión	164
	5.6 Reducción de oxígeno sobre las nanobarras	173
	5.7 Reducción de oxígeno sobre nanocubos de oro	178
	Referencias	184

Capítulo 6. Oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro		
en medio básico	189	
6.1. Introducción		
6.2 Oxidación de Metanol sobre nanopartículas de oro		
en medio básico	193	
<u>6.2.1. Voltametría de las nanopartículas en NaOH 0.1 M</u>	193	
<u>6.2.2. Voltametría de las nanopartículas en</u>		
<u>NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M</u>	194	
6.2.3. Efectos del pH y la concentración sobre		
la oxidación de metanol	203	
Referencias		

Capítulo 7. Conclusiones generales

211





## Capítulo 1:

## Introducción



### 1. Introducción.

La relación entre la forma de una partícula y su estructura superficial es un tema importante en catálisis y electrocatálisis, ya que uno de los caminos para la mejora de selectividad y eficiencia, ya sea a través de la disminución de temperatura de reacción o del sobrepotencial, es la búsqueda de la distribución superficial de sitios adecuada para una reacción. Esto se hace mirando la forma tridimensional de las partículas [1], buscando de esa manera aquella cuya distribución teórica de sitios sea idónea para el producto de reacción buscado o para la eliminación del reactivo no deseado.

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas, y algunos de ellos permiten la obtención de nanopartículas con formas definidas. Los más importantes desde el punto de vista de la electroquímica son:

- Electrodepósito en presencia de distintos adsorbatos que son capaces de dar orientaciones superficiales preferenciales [2-4].

- Síntesis en fase homogénea en presencia de adsorbatos como el citrato o tioles que paran el crecimiento de los núcleos [5, 6], limitando el tamaño de la partícula.

- Síntesis en microemulsión, método muy versátil donde se pueden formar partículas de un gran número de materiales, ya sean metálicos [7-14], o no metálicos [14-18], en donde el tamaño de la micela es limitante del tamaño de partícula obtenida.

- Síntesis en presencia de adsorbatos que, aunque permiten un tamaño de partícula mayor, su distinta afinidad por los distintos tipos de sitios superficiales conducen a partículas con formas poliédricas muy definidas. Estos sistemas pueden ser disoluciones de polímeros como la polivinilpirrolidona [19, 20] o el poliacrilato de sodio [21, 22], o surfactantes como el bromuro de trimetil cetil amonio u otros surfactantes catiónicos parecidos [23-30].

- Métodos clásicos de preparación de catalizadores soportados sobre soportes conductores (impregnación) [31].



La relación entre la forma de una nanopartícula que cristaliza en el sistema cúbico entrado en las caras y su orientación superficial ideal se muestra en la **figura 1.1**.

**Figura 1.1**. Relación entre la forma de una partícula y su orientación superficial ideal para un monocristal [32], m es el número de átomos en las aristas.

Sin embargo, la síntesis de nanopartículas con forma definida puede no ser suficiente para conseguir la orientación superficial deseada. En el caso del oro, diversos estudios, ya sean in-situ o ex-situ, sobre electrodos monocristalinos o sobre nanopartículas, muestran la presencia en la superficie de facetados y reconstrucciones que la alejan de su estado ideal [33-41]. Estos estudios, aunque útiles y necesarios en muchos trabajos, presentan algunos inconvenientes metodológicos: son muy costosos en su planteamiento experimental (sincrotrón), no permiten obtener información electroquímica del sistema (TEM), o la información que obtenemos es local, es decir, al centrarse en áreas

pequeñas de la muestra, podemos obtener información errónea si elegimos una zona no representativa (TEM, STM, etc...).

Los métodos electroquímicos se han mostrado eficaces para la determinación de la estructura superficial global tanto de nanopartículas como de electrodos monocristalinos con superficies escalonadas [1, 42-45]. Para ello se usan reacciones electroquímicas sensibles a la estructura. La adsorción preferencial de un adátomo, combinada con la reducción u oxidación de una especie en disolución, permiten un cálculo de la distribución superficial de sitios sobre todas las nanopartículas de Pt de una muestra usando una célula electroquímica sencilla, obteniéndose una buena correlación entre la forma observada y las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas.

Combinando (a) diversas síntesis de nanopartículas que conduzcan a diversas formas definidas, como son la síntesis en microemulsión o la síntesis mediante partículas semilla en disoluciones de CTAB, (b) técnicas ex-situ de caracterización usando el microscopio electrónico de transmisión y (c) reacciones electroquímicas sensibles a la estructura como son el depósito a subpotencial de plomo, la reducción de oxígeno molecular y la oxidación de metanol en medio básico; se investigará si en un metal con mayor movilidad superficial como es el oro, la forma exterior de la nanopartícula da lugar también a la estructura superficial esperada, tal como sucede con el platino.

### Referencias:

- 1. F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1080.
- 2. M. S. El Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) C1-C6.
- M. S. El Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Electrochemistry Communications, 7 (2005) 29.
- 4. M. S. El Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) C730-C737.
- 5. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, J. Phys. Chem., 57 (1953) 670.
- 6. P. Zhang, T. K. Sham, Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 245502.
- 7. M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mintsa-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, Journal of Catalysis, 103 (1987) 95.

- 8. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, Colloids and Surfaces, 5 (1982) 209.
- 9. J. F. Rivadulla, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 8997.
- J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (2000) 69.
- J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 554-555 (2003) 273.
- J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) E104-E109.
- C. Tojo, M. C. Blanco, F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, Langmuir, 13 (1997) 1970.
- 14. Handbook of microemulsion science and technology., Marcel Dekker, New York, 1999.
- M. Boutonnet Kizling, C. Bigey, R. Touroude, Applied Catalysis A: General, 135 (1996) L13-L17.
- 16. E. Caponetti, D. C. Martino, M. Leone, L. Pedone, M. L. Saladino, V. Vetri, Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006) 413.
- 17. N. I. Ivanova, D. S. Rudelev, B. D. Summ, A. A. Chalykh, Colloid Journal, 63 (2001) 714.
- 18. P. Kumar, V. Pillai, D. O. Shah, Applied Physics Letters, 62 (1993) 765.
- 19. R. Narayanan, M. A. El Sayed, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 8340.
- 20. R. Narayanan, M. A. El Sayed, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 8572.
- 21. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El Sayed, Chem. Mater., 8 (1996) 1161.
- 22. J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 189.
- 23. A. Gole, C. J. Murphy, Chem. Mater., 16 (2004) 3633.
- 24. L. Gou, C. J. Murphy, Chem. Mater., 17 (2005) 3668.
- 25. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Chem. Mater., 13 (2001) 2313.
- 26. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Langmuir, 17 (2001) 6782.
- 27. B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, Chem. Mater., 15 (2003) 1957.
- 28. T. K. Sau, C. J. Murphy, Philosophical Magazine, 87 (2007) 2143.

- 29. T. K. Sau, C. J. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8648.
- 30. T. K. Sau, C. J. Murphy, Langmuir, 20 (2004) 6414.
- 31. Handbook of Fuel Cells, Wiley, 2003.
- 32. R. Van Hardeveld, F. Hartog, Surface Science, 15 (1969) 189.
- 33. Y. Garreau, V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, V. H. Etgens, J. Lecoeur, Physica B: Condensed Matter, 283 (2000) 223.
- 34. T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, (2007).
- 35. M. Labayen, O. M. Magnussen, Surface Science, 573 (2004) 128.
- 36. J. Lecoeur, J. P. Bellier, C. Koehler, Journal of Electroanalytical Chemistry, 375 (1994) 117.
- J. Lecoeur, J. P. Bellier, C. Koehler, Journal of Electroanalytical Chemistry, 337 (1992) 197.
- 38. L. D. Marks, D. J. Smith, Journal of Crystal Growth, 54 (1981) 425.
- 39. S. Rousset, J. M. Berroir, V. Repain, Y. Garreau, V. H. Etgens, J. Lecoeur, R. Pinchaux, Surface Science, 443 (1999) 265.
- 40. M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, Solid State Ionics, 94 (1997) 171.
- 41. Z. L. Wang, R. P. Gao, B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 5417.
- 42. P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4308.
- 43. P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, Electrochimica Acta, 50 (2005) 3111.
- 44. P. Rodriguez, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, Anal. Chem., 77 (2005) 5317.
- 45. Rodriguez, P., "Determinación de la distribución de los dominios en superficies de platino. De los monocristales a las nanopartículas". Tesis Doctoral. 2007.



## Capítulo 2:

## Técnicas experimentales.



### 2. Técnicas Experimentales.

### 2.1 Voltametría cíclica:

La voltametría cíclica es una de las técnicas más utilizadas en electroquímica de superficies y electrocatálisis. Esto es así porque nos permite muestrear en un tiempo corto un amplio espectro de energía; a una velocidad de barrido de 50 mV·s<sup>-1</sup> y usando una ventana de potencial de 1 V se puede interrogar la interfase en un rango de energías de 500 kJ/nF, siendo n el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday, en ambos sentidos del barrido de potencial, en 40 s. El experimento consiste en aplicar a un electrodo de trabajo un barrido de potencial a velocidad constante entre un límite superior y uno inferior una o varias veces mientras se registra la corriente que circula entre ese electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La corriente registrada nos da información sobre el tipo de proceso que se produce, así como el potencial al que éste tiene lugar. En algunos casos como técnica única, y en otros casos en combinación con otras como la cronoamperometría [1] o el desplazamiento de carga por CO [2], es muy útil para extraer información tanto termodinámica como cinética de los procesos que tienen lugar en la superficie de los electrodos.

Este trabajo se centra en dos grandes tipos de procesos electródicos:

- Procesos controlados por la adsorción del material electroactivo sobre la superficie del electrodo. En estos procesos, la difusión hacia el electrodo desde el seno de la disolución no juega ningún papel limitante, por lo que la agitación mecánica de la disolución no debe producir ningún cambio en el perfil voltamétrico. Al aumentar el potencial, aumenta la corriente, pero como la cantidad de materia que puede sufrir el proceso electródico se encuentra limitada por el número sitios en la superficie del electrodo, la corriente debe alcanzar un máximo y caer nuevamente a cero, obteniéndose picos más o menos simétricos dependiendo de la velocidad de transferencia electrónica del proceso.

$$i = -nFA\left(\frac{\partial\Gamma_i}{\partial E}\right)v \tag{2.1}$$

donde  $\Gamma_i$  es la concentración superficial de especie electroactiva, *i* es la corriente registrada, A es el área de electrodo, n es el número de electrones transferido, F es la constante de Faraday, E es el potencial de electrodo y v es la velocidad de barrido. Por tanto se puede medir fácilmente la concentración superficial de las especies con respecto al potencial, o isoterma de adsorción. La corriente es proporcional a la velocidad de barrido.

- Procesos controlados por difusión: Aquí el transporte de materia desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo es el que juega el papel de mayor importancia junto a la cinética de transferencia electrónica. En ausencia de agitación y de efectos de campo eléctrico relevantes en el transporte del material, la corriente aumenta con el potencial hasta llegar a un máximo, debido a la limitación en el transporte de materia hacia el electrodo. Para un caso sencillo en el que la transferencia electrónica es muy rápida (proceso reversible) la expresión para la corriente de pico sería la ecuación de Randles-Sevcik [3]:

$$j_n = 2.69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} C_i^* D_i v^{1/2}$$
(2.2)

mientras que si el proceso está controlado por transferencia electrónica y por difusión (lo que se llama proceso irreversible) la expresión es la siguiente:

$$j_p = 2.69 \cdot 10^{-5} n (\alpha n_a)^{1/2} C_i^* D_i v^{1/2}$$
(2.3)

siendo  $C_i$  la concentración de la especie electroactiva y  $D_i$  su coeficiente de difusión,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $n_a$  el número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad de reacción. En ambos casos la corriente del pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, siempre que la disolución se mantenga estática y con exceso de electrolito soporte para evitar efectos de convección y migración.

Como se puede observar, de la distinta dependencia de la corriente con la velocidad de barrido se puede obtener información, de una manera sencilla, sobre la naturaleza de los procesos que controlan una determinada reacción electroquímica usando la voltametría cíclica. Es una técnica de transitorios, es decir, la concentración de la especie electroactiva en los alrededores de la superficie puede variar con el tiempo si la velocidad de reacción es mayor al aporte de materia al electrodo durante el tiempo del barrido (cambio de espesor de la zona de difusión). Para contrarrestar ese efecto y conseguir curvas en estado estacionario se usan técnicas de voltametría hidrodinámicas.

#### 2.2 Voltametría hidrodinámica:

Los métodos que implican transporte de masa por convección se llaman métodos hidrodinámicos, así como las técnicas hidrodinámicas que miden curvas *i-E* se conocen como voltametría hidrodinámica. La ventaja de los métodos hidrodinámicos es que se alcanza un transporte de materia estacionario con mucha rapidez y se pueden hacer medidas con mayor precisión. Como las velocidades de transporte de materia por convección son normalmente mayores que las velocidades de transporte por difusión, la contribución relativa del transporte de materia a la velocidad de reacción total es menor. Aunque a primera vista pueda parecer que la variable tiempo se pierde en los métodos convectivos de estado estacionario, esto no es así, ya que la variable tiempo entra en el experimento como la velocidad de rotación del electrodo o la velocidad de la disolución respecto al electrodo. En este trabajo se utilizan dos técnicas hidrodinámicas, el sistema de Electrodo Rotatorio de Disco-Anillo y el "impinging jet flow", es decir, un sistema por el que un chorro de electrolito que fluye a una velocidad constante en régimen de flujo laminar impacta sobre el electrodo de trabajo.

#### 2.2.1 Sistema de electrodo rotatorio de disco-anillo:

Es un sistema de dos electrodos muy utilizado en diversas reacciones en las que el producto de reacción es electroactivo, como es el caso de la reacción de reducción de oxígeno. El dispositivo general consiste en un disco de un material conductor y un anillo concéntrico a éste, hecho también de un material conductor, separados entre sí por un material aislante, como se puede ver en el esquema de la **figura 2.1**, donde  $r_1$  es el radio del disco,  $r_2$  es el radio interior del anillo y  $r_3$  es el radio exterior del anillo.

Contando sólo con un disco, no es posible detectar productos de reacción ya que dichos productos son eliminados continuamente de la superficie de reacción debido al flujo

convectivo que se crea al rotar el electrodo. En estas condiciones, si la velocidad de rotación es suficientemente grande comparada con la velocidad de barrido de la voltametría, obtendremos sólo la contribución correspondiente al proceso que sufra el reactivo en unas condiciones en las que el proceso de transporte está controlado por la difusión. La información sobre los productos que se generan se puede obtener añadiendo un anillo independiente que rodee al disco, controlando el potencial aplicado con el mismo aparato que el del disco, respecto a un electrodo de referencia común (bipotenciostato). Midiendo la corriente en el anillo cuando el potencial del anillo se mantiene al pie de la onda, los productos de la reacción formados sobre la superficie del disco serán barridos hacia el anillo, donde podrán sufrir la reacción inversa (o bien se puede buscar otra reacción característica del producto).



Figura 2.1. Dibujo del sistema de electrodo rotatorio disco-anillo.

La hidrodinámica de los procesos sobre el disco ha sido resuelta exactamente [4] y se han obtenido expresiones analíticas tanto de flujo radial (paralelo a la superficie) como del normal a la superficie, así como el valor de la concentración de especies respecto a la distancia del electrodo (**figura 2.2**). Lo que se obtiene es que la velocidad normal disminuye conforme lo hace la distancia al electrodo y la velocidad radial pasa por un

máximo para luego volver a disminuir, lo que nos da una capa de disolución cuasiestacionaria en las inmediaciones del electrodo.

Resolviendo las ecuaciones del flujo convectivo-difusivo para las condiciones límite, en las que el reactivo se consume totalmente sobre la superficie del electrodo:

$$y = 0, C_j = 0$$
 (2.4)  $y = \lim_{y \to \infty} C_j = C_j^*$  (2.5)

donde  $C_j$  es la concentración de la especie *j* que sufre la reacción, *y* es la distancia al electrodo, y  $C_j^*$  es la concentración en el seno de la disolución, obtenemos la llamada ecuación de Levich [3]:

$$I_L = 0.62nFAD_i^{2/3} \omega^{1/2} v^{1/6} C^*$$
(2.6)

donde  $\omega$  es la velocidad de rotación en rad/s,  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la disolución en cm<sup>2</sup>/s y  $D_j$  es el coeficiente de difusión de la especie *j*.



**Figura 2.2** Esquema cualitativo de las velocidades tangencial y radial del fluido (a) y de las líneas de flujo en las inmediaciones de un electrodo de disco rotatorio (b), de [3].

El carácter cuasi estacionario de la disolución en las inmediaciones del electrodo hace posible la aplicación del modelo de capa estacionaria de difusión, que establece para la corriente límite de difusión la siguiente expresión:

$$I_{L} = nFA\left(\frac{D_{j}}{\delta_{j}}\right)C_{j}^{*}$$
(2.7)

donde  $\delta_j$  es el espesor de la capa de difusión para la especie j, que comparándola con la ecuación de Levich nos permite obtener una expresión sencilla para el espesor de la zona de difusión estacionaria:

$$\delta_i = D_i^{1/3} \omega^{-1/2} v^{1/6} \tag{2.8}$$

que varía según la especie, ya que la diferente movilidad de las moléculas hará que para una cierta velocidad de flujo, unas moléculas difundan hacia el electrodo más rápido que otras. Las especies no electroactivas no sufrirán este proceso y su concentración se mantendrá constante en todos los puntos de la disolución.

Hasta ahora no se han tenido en cuenta los efectos de una transferencia electrónica lenta, que afecta a la forma de la onda voltamétrica. Si el proceso presenta una cinética de primer orden se podrá aplicar estrictamente la ecuación de Koutecky-Levich [5]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{K}} + \frac{1}{I_{l,j}} = \frac{1}{I_{K}} + \frac{1}{0.62nFAD_{j}^{2/3}}\omega^{1/2}v^{1/6}C_{j}^{*}$$
(2.9)

siendo  $I_K$  la corriente en ausencia de cualquier efecto debido al transporte de materia.

Cuando se realizan experimentos de colección en el sistema disco-anillo (RRDE), la reacción en el disco de la especie j da lugar a un producto i. En el momento en que la especie resultante i alcance el anillo será convertida de nuevo rápidamente en j de forma que la concentración de i en la superficie sea prácticamente 0 si el potencial del anillo es el adecuado, produciendo una corriente en el anillo de signo contrario a la obtenida en el disco. Lo que a nosotros nos interesa es hallar qué fracción de las especie i generada en el disco se recoge en el anillo. La relación entre la corriente del disco y la corriente del anillo se llama factor de colección o eficiencia de colección, N.

$$N = \frac{-I_R}{I_D} \tag{2.10}$$

donde  $I_D$  es la corriente del disco debida a la formación de *i* y  $I_R$  es la corriente en el anillo, debida a la reacción de *i* para dar de nuevo *j*.

La resolución de las ecuaciones de flujo convectivo-difusivo para la colección es más compleja que para un anillo simple, para obtenerla son necesarias las siguientes condiciones de contorno:

 En el disco, (0≤r < r₁) la ecuación de conservación de flujo, lo que aparece de una especie desaparece de otra.

$$D_{j}\left(\frac{\partial C_{j}}{dy}\right)_{y=0} = -D_{i}\left(\frac{\partial C_{i}}{dy}\right)_{y=0}$$
(2.11)

En el espacio de material aislante ( $r_1 \le r < r_2$ ) no hay paso de corriente.

$$\left(\frac{\partial C_j}{dy}\right)_{y=0} = 0 \tag{2.12}$$

- En el anillo ( $r_2 \le r < r_3$ ) estamos bajo condiciones de corriente límite.

$$C_j(y=0)=0$$
 (2.13)

La resolución de estas ecuaciones nos da una expresión compleja que sólo depende de  $r_1$ ,  $r_2$ , y  $r_3$  y es independiente de  $\omega$ ,  $C_j^*$ ,  $D_j$ ,  $D_i$ , por lo que se trata de un parámetro puramente de diseño del sistema y su valor es constante para cualquier proceso electroquímico que se quiera estudiar.

#### 2.2.2 Impinging Jet System:

Este sistema hidrodinámico se basa en la llamada configuración chorro-pared, en ella se proyecta un chorro de fluido en flujo laminar sobre el centro de un disco de radio  $r_1$ , creando así un estado estacionario en el transporte de materia hacia el electrodo. El

movimiento del fluido en esta configuración fue descrito por Glaubert [6]. Posteriormente, Yamada et al. [7] y Albery et al. [8] encontraron una expresión para la corriente límite.

$$I_{L} = 1.59 kn F D^{2/3} v^{-5/12} V_{f}^{3/4} a^{-1/2} r_{1}^{3/4} C^{*}$$
(2.14)

*k* es una constante que relaciona el flujo de momento exterior con la velocidad del fluido en el capilar  $V_f$ , *a* es el diámetro del capilar por el que fluye la disolución. La corriente depende con la potencia de <sup>3</sup>/<sub>4</sub> del el radio del electrodo: eso es debido a que el espesor de la capa de difusión cambia con la distancia al centro del disco, siendo este espesor teóricamente nulo en el centro del disco y aumentando con la distancia r (**figura 2.3**).



Figura 2.3: Esquema del flujo de disolución en las inmediaciones del electrodo en la configuración chorro-pared.

Si se usa con monocristales hemisféricos se obtienen algunas desviaciones en la pendiente de la representación debido al tamaño del electrodo [9], al igual que pueden deberse a que el electrodo no está encajado sobre ninguna superficie aislante, lo que puede producir efectos análogos al electrodo rotatorio de disco en configuración de menisco (HMRD) [10-13], debido que la zona de flujo radial no se puede considerar infinita.

En esta configuración la distribución de corriente no es igual que en el electrodo de disco anillo debido a que los puntos del electrodo no son todos igualmente accesibles, no siendo válidas las mismas aproximaciones que para un electrodo de disco rotatorio. Para un proceso irreversible en el electrodo de disco rotatorio obtendríamos la expresión para la pendiente de Tafel,

$$\ln\left(\frac{I}{I_{l}-I}\right) = \ln\left(\frac{k'}{k_{d}'}\right) = const + \frac{\alpha EF}{RT}$$
(2.15)

mientras que para electrodos no uniformemente accesibles la representación de Tafel para un proceso irreversible nos daría un resultado para la pendiente que sería un 90% de la esperada [14].

$$\ln\left(\frac{I}{I_l - I}\right) = 0.90 \ln\left(\frac{k'}{1.16k_d'}\right) = const + 0.90 \frac{\alpha EF}{RT}$$
(2.16)

Una representación análoga a la ecuación de Koutecky-Levich (1/I vs.  $1/V^{3/4}$ ) nos llevaría a error si la usamos para corrientes superiores a la mitad de la corriente límite, debido a que se rompería la uniformidad de la distribución de corriente, y no habría una separación clara entre los términos de cinética electrónica y de transporte de materia [14].

#### 2. 3 Microscopía de Transmisión Electrónica:

#### 2.3.1 Introducción y formación de imágenes.

La microscopía de transmisión electrónica se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Los electrones, al igual que cualquier partícula, llevan asociada una longitud de onda, y se pueden usar sus propiedades ondulatorias para obtener imágenes, así como diagramas de difracción. Según la relación de De Broglie con corrección relativista:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]}$$
(2.17)

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del electrón,  $m_0$  su masa en reposo, e es la carga del electrón, c es la velocidad de la luz, h es la constante de Planck y V es el voltaje de aceleración del aparato. En la **figura 2.4** se muestra una fotografía del microscopio usado en los experimentos.



Figura 2.4 Fotografía del microscopio electrónico de transmisión usado en los experimentos [15].

Así, podemos calcular la longitud de onda asociada al electrón, que para un voltaje de aceleración de 200 kV sería de 0.00251 nm. Esta longitud de onda es mucho menor que el radio atómico de cualquier elemento, lo cual nos permite, si la óptica y el detector son lo suficientemente precisos, obtener imágenes de defectos planares, contraste de fases, campos de tensiones e incluso imágenes con resolución atómica (Microscopía electrónica de alta resolución, siglas en inglés HRTEM).

Para formar las imágenes de contraste de amplitud (se compara la intensidad de los electrones que llegan al detector) y los diagramas de difracción, estos electrones se enfocan mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos, que funcionan como lentes, sobre una determinada región de la muestra. En concreto, en el sistema utilizado hay tres tipos de lentes, una lente objetivo, una lente intermedia y una lente proyectora.

A continuación de describe el funcionamiento del sistema de imagen (**figura 2.5**):

1. Una lente objetivo toma los electrones que salen de la muestra, los dispersa para formar un patrón de difracción en el plano focal posterior y los recombina para formar una imagen en el plano imagen.

2. Ajustando la lente intermedia para que su plano objeto sea el plano focal posterior de la lente objetivo obtendremos un patrón de difracción en la pantalla. Por otra parte, si la lente intermedia se ajusta para que su plano objeto sea el plano imagen de la lente objetivo obtendremos la imagen en pantalla. El diafragma permite obtener imágenes en campo claro u oscuro. Si se selecciona mediante un diafragma el haz principal obtendremos una imagen de campo claro, si se selecciona un haz dispersado obtendremos una imagen de campo oscuro.

3. El plano imagen de la lente intermedia actúa como plano objeto de la lente proyectora, que amplifica y "endereza" la imagen o patrón de difracción mostrados en la pantalla.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se puede medir el tamaño y el grado de aglomeración de todas las partículas sintetizadas para la realización de este trabajo. También se ha usado la difracción de electrones en el área seleccionada (en inglés SAED) para determinar sus direcciones de crecimiento y orientaciones superficiales. Para ello, una vez terminada la síntesis de las nanopartículas, se depositan unas gotas de las diferentes suspensiones coloidales en una rejilla de microscopía. Estas rejillas están constituidas por cobre, recubierto por una película de carbón depositada mediante evaporación. La muestra se deja secar, y una vez seca, se guarda para su posterior análisis al microscopio. De forma similar se analizó la composición de las muestras, una vez realizado el proceso de descontaminación química de las mismas.



**Figura 2.5.** Esquema de las diferentes configuraciones del microscopio para la formación de imágenes (b) y para la formación de patrones de difracción (a).

### 2.3.2 Difracción de electrones en el área seleccionada (SAED)

La SAED nos permite conocer varios aspectos importantes de las nanopartículas, por ejemplo, nos permiten conocer si el material es un monocristal (en las que el diagrama da puntos definidos), si es policristalino, o si se trata de un material amorfo y carece por completo de estructura cristalina. Si el material es monocristalino y presenta una dirección de crecimiento preferencial o una forma poliédrica definida (como es el caso de algunas nanopartículas), es posible determinar esa dirección de crecimiento o la orientación de las caras del poliedro mediante el correcto indexado de los puntos del diagrama de difracción. Los defectos del cristal también tienen repercusión, los más importantes son los llamados "twinning planes" (planos de macla) que consisten en un plano en común que separa dos dominios cristalinos diferentes. Estos dominios unidos por estos planos de macla dan lugar a formas cristalinas y simetrías que no se dan en monocristales y que disminuyen la energía superficial al aumentar la proporción de las facetas cuyos átomos superficiales presentan mayor índice de coordinación.

Indexar un diagrama de difracción consiste en averiguar a qué familia de planos corresponde cada punto de dicho diagrama. Para ello se deberán conocer o bien las distancias interplanares a partir de las distancias exactas de los puntos debidos a la difracción al haz central, o bien utilizar las distancias relativas y los ángulos entre los puntos de difracción, que son únicos para cada relación de familia de planos y conducen también a un correcto indexado del diagrama.

Al igual que la difracción de Rayos X, ampliamente usada en estudios cristalográficos, los diagramas de difracción de electrones siguen la ley de Bragg. La diferencia principal radica en que, como la longitud de onda es muy pequeña, sólo los planos paralelos al haz difractan los electrones y la ley de Bragg se simplifica.

Se tiene la formulación general de la Ley de Bragg:

 $2d\sin\theta = \lambda$  (2.18)

Como ya se ha dicho,  $\lambda$  es muy pequeña, por lo que sin $\theta$  es muy pequeño y se puede emplear el infinitésimo

$$\sin\theta = \theta$$
 (2.19)

quedando la ley de Bragg para la difracción de electrones de la siguiente forma:
$$d = \frac{\lambda}{2\theta}$$
(2.20)

Como, para longitudes de onda muy pequeñas, podemos aproximar tan $\theta=\theta$  se obtiene que:

$$2\theta = \frac{r}{L} \text{ y por lo tanto}$$
$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \Rightarrow \quad \lambda L = rd$$
(2.21)

siendo  $\lambda$  la longitud de onda del electrón, d la distancia interplanar dentro de una familia de planos (h k l), L la longitud de cámara, que es la distancia entre la muestra y la pantalla donde se registra la imagen, y r la distancia del centro del haz a una mancha o anillo de difracción. Por tanto es posible hallar la distancia entre cualquier familia de planos midiendo la distancia de una mancha del diagrama de difracción al haz central. Por otra parte, debido a las propiedades de la red recíproca, la relación entre las distancias interplanares es la inversa de la relación entre las distancias desde el haz central hasta el punto de difracción (como se observa en la deducción). Los ángulos entre familias de planos se conservan, por lo que también es posible indexar el diagrama de difracción midiendo las relaciones entre las distancias y los ángulos que forman dichos puntos tomando como referencia el haz central del diagrama(**figura 2.6**).

Cuando existe una dirección de crecimiento preferencial ésta se puede averiguar comparado la micrografía TEM con el diagrama de difracción, ya que la dirección de crecimiento preferencial observada en la fotografía real coincidirá con la dirección que corresponda a la familia de planos en el diagrama de difracción si sobreponemos ambas imágenes. Dicha técnica de SAED consiste en seleccionar un área específica de la muestra para formar un patrón de difracción, reduciéndose además la intensidad de la radiación. Con ello se consigue que todo electrón que llegue a la muestra fuera del área seleccionada no contribuya al patrón de difracción que se recoge en la pantalla. En estos

casos el área sobre la que se realiza la difracción de electrones coincide con el área que se muestra en las imágenes de micrografía TEM.

La estructura de cada cristal impone ciertas reglas de selección que determinan qué haces difractados son posibles [16], a partir de la ecuación:

$$A = \frac{e^{2\pi i \overline{k} \cdot \overline{r}}}{r} \sum_{i} f_{i}(\theta) e^{2\pi i \overline{K} \cdot \overline{t}_{i}}$$
(2.22)
(2.17)

donde A es la amplitud del haz difractado por una celdilla unidad,  $\vec{k}$  es el vector de onda del electrón incidente dentro de la muestra, r es la distancia entre el centro que difracta y el punto del fondo de la muestra donde se calcula la intensidad,  $\vec{r}$  es el vector que une los dos puntos anteriormente nombrados,  $f_i(\theta)$  es el factor de dispersión del átomo i, constante para cada elemento,  $\vec{K}$  es la resta de los vectores de onda del electrón incidente y dispersado y  $\vec{r_i}$  es el vector posición de cada átomo en la celdilla unidad.

Para cada celdilla unidad el término exterior al sumatorio es constante, por lo que podemos separar el interior del sumatorio y llamarlo factor de estructura  $F(\theta)$ , ya que depende de factores estructurales del cristal.

$$F(\theta) = \sum_{i} f_{i}(\theta) e^{2\pi i \overline{K} \cdot \vec{r}_{i}}$$
(2.23)

Si se considera que el haz incidente siempre cumple la ley de Bragg (lo que ocurre en cristales lo suficientemente ordenados y con pocos defectos) se obtiene que:

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$
 (2.24)

siendo  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  los vectores de base de la red recíproca.

$$\vec{\mathbf{r}}_i = \mathbf{x}_i \vec{\mathbf{a}} + \mathbf{y}_i \vec{\mathbf{b}} + \mathbf{z}_i \vec{\mathbf{c}} \tag{2.25}$$

por lo que el factor de estructura quedaría:

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_{i} e^{2\pi i (hx_{i} + ky_{i} + lz_{i})}$$
(2.26)

Para una red cúbica centrada en las caras se puede simplificar la celdilla unidad por un tetraedro cuyas coordenadas de los vértices sean (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), quedando la expresión

$$F_{hkl} = f \left\{ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} \right\}$$
(2.27)

por lo que se obtiene que F es nulo si entre los valores de h, k y l se encuentran números enteros pares e impares. Entonces sólo aparecerán en el diagrama de difracción los puntos correspondientes a familias de planos cuyos índices h, k y l sean o todos pares o todos impares. Las familias de planos más comunes que aparecen en los patrones de difracción se representan en la **tabla 2.1**.

Al ser difractados sólo por los planos paralelos al haz los patrones de difracción cambian cuando cambia la dirección sobre la que incide el haz de electrones (**figura 2.6**).



**Fig. 2.6** Cuatro patrones de difracción para cristales cúbicos fcc en las direcciones de haz incidente  $[0\ 0\ 1], [0\ 1\ 1], [\overline{1}\ 1\ 1], [\overline{1}\ 1\ 2]$ . Se muestran las relaciones entre las distancias del centro a los puntos principales así como los ángulos entre los diferentes vectores normales a los planos. Las difracciones prohibidas se indican mediante una x. De [16].

bcc		fcc		diamante	
$h^2+k^2+l^2$	hkl	h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
2	110				
		3	111	3	111
4	200	4	200	4	200
6	211				
8	220	8	220	8	220
10	310				
		11	311	11	311
12	222	12	222		
14	321				
16	400	16	400	16	400
18	411				
18	330				
		19	331	19	331
20	420	20	420		
22	332				
24	422	24	422	24	422
26	431				
		27	511	27	511
	17	27	333	27	333
30	521				
32	440	32	440	32	440

Tabla 2.1. Reglas de selección para las estructuras cristalinas cúbicas, de [16].

Los sistemas utilizados han sido un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo JEM-2010 provisto de un sistema de microanálisis mediante espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) OXFORD, modelo INCA, de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. El tratamiento de las imágenes ha sido llevado a cabo usando un programa de análisis de imagen SIS, versión analySIS 3.0.

#### 2.4 Energía dispersiva de rayos X (EDX).

Esta es una técnica asociada al TEM, ya que, al igual que la formación de imágenes y la difracción de electrones, se basa en la interacción de la materia con electrones incidentes de alta energía. Sin embargo, la hemos separado de las técnicas de TEM por tener más en común con otras técnicas como la espectroscopia de electrones Auger (AES) o la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), ya que se basa en un efecto análogo a éstos. Cuando el electrón incide sobre la muestra se produce una ionización

de los átomos irradiados por el haz, al ser expulsados electrones de las capas más interiores de los átomos (**figura 2.7**). Cuando esto se produce, se produce una transición electrónica, en la que electrones de las capas más externas ocupan el lugar de aquéllos con la consiguiente emisión de radiación electromagnética compuesta de rayos X y de luz visible. Esta radiación es característica de cada elemento, siendo de esta forma posible realizar análisis cualitativos y cuantitativos de las muestras. De esta forma, se calculó la composición de las nanopartículas sintetizadas en microemulsión en presencia de diferentes adsorbatos al mismo tiempo que se realizaban los estudios de microscopía electrónica, con el objetivo de asegurarnos de que no se forman compuestos extraños de yodo y azufre en vez de oro metálico como se desea. Las medidas se realizaron con un sistema OXFORD, modelo INCA de los Servicios Técnico de Investigación de la Universidad de Alicante.



Figura 2.7. Esquema del fundamento de la técnica de EDX, de [17].

#### Referencias

1. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, J. Phys. Chem., 98 (1994) 5074.

- 2. R. Gomez, V. Climent, J. M. Feliu, M. J. Weaver, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 597.
- 3. A. J. Bard, L. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley and sons, New York, 2001.
- 4. V. G. Levich, Physicochemical Hydrodinamics, Prentice-Hall, 1962.
- 5. J. Koutecky, V. G. Levich, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 32 (1958) 1565.
- 6. M. B. Glauert, Journal of Fluid Mechanics., (1956) 625.
- 7. J. Yamada, H. Matsuda, Journal of Electroanalytical Chemistry, 44 (1973) 189.
- W. J. Albery, C. M. A. Brett, Journal of Electroanalytical Chemistry, 148 (1983) 201.
- 9. M. Bergelin, M. Wasberg, Journal of Electroanalytical Chemistry, 449 (1998) 181.
- H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 418 (1996) 159.
- H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 385 (1995) 39.
- H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 384 (1995) 25.
- B. D. Cahan, H. M. Villullas, Journal of Electroanalytical Chemistry, 307 (1991) 263.
- 14. W. J. Albery, Journal of Electroanalytical Chemistry, 191 (1985) 1.
- 15. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\_instrumental/microscopia/tem.html
- 16. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission electron microscopy, Plenum Press, New York, 1996.
- 17. http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/mattem/techniques/spectroscopy.html

## Capítulo 3:

# Síntesis y caracterización mediante TEM de nanopartículas de oro.



### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

#### 3. Síntesis y caracterización mediante TEM de nanopartículas de oro

#### 3.1 Cristalografía básica de las superficies de metales cúbicos centrados en las caras.

Una superficie monocristalina ideal, atómicamente plana, puede definirse como aquella que resultaría de eliminar todos los átomos cuyo centro estuviera en una de las dos regiones en que queda dividido un cristal ideal cuando es cortado por un plano geométrico con una orientación determinada.

Una superficie de este tipo puede ser nombrada a partir de los índices de Miller del plano utilizado para definirla [1, 2]. Estos son los números enteros más pequeños que guardan entre sí la misma proporción que las inversas de las intersecciones del plano con los ejes del cristal. Si (a,b,c) son las intersecciones con los ejes (x,y,z) del cristal, tomando las periodicidades de la celdilla unidad como unidades de longitud, los índices de Miller de este plano serán:

$$(h k l) = \left(\frac{m.c.m(a,b,c)}{a} \frac{m.c.m(a,b,c)}{b} \frac{m.c.m(a,b,c)}{c}\right)$$
(3.1)

donde m.c.m.(a,b,c) es el mínimo común múltiplo de a, b y c. Si el plano no corta alguno de los ejes, el correspondiente índice de Miller será 0. Cuando la intersección con uno de los ejes es negativa, se indica poniendo una barra sobre el correspondiente índice de Miller. Los índices de Miller de un plano se escriben entre paréntesis y separados por espacios en lugar de comas. Por otro lado, se suelen escribir entre corchetes los vectores que definen determinada zona cristalográfica. Para redes cúbicas, los índices de Miller determinan un vector cuya dirección es normal al plano que define la superficie. Esto es extraordinariamente útil, pues permite utilizar una sencilla álgebra vectorial para calcular parámetros geométricos, como, por ejemplo, ángulos entre distintas superficies.

El oro cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras, con un parámetro de celdilla de 4.07 Å. El sistema cúbico centrado en las caras presenta tres planos de base, perpendiculares a los vectores  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(1\ 1\ 0)$  y  $(1\ 0\ 0)$  de su red cristalina tridimensional. Estos tres vectores dan lugar a las superficies con menores índices de

Miller, y tienen la particularidad de que presentan un único tipo de simetría (**figura 3.1**). Esta simetría, junto a las distancias interatómicas, define el área de la celdilla unidad, de la que se obtiene la densidad atómica superficial, que a su vez lleva asociado un valor de densidad de carga para procesos electroquímicos superficiales. Considerando una transferencia de un electrón por cada átomo en superficie, los valores de densidad atómica superficial y de carga asociada a la monocapa para los tres planos de base del oro se adjuntan en la **tabla 3.1**.

**Tabla 3.1**. Densidad atómica superficial y carga asociadas a la monocapa para los tres planos de base del oro [3].

Au (d=2.88 Å)				
d.a./át·cm <sup>-2</sup> $q/\mu C\cdot cm^{-2}$				
Au(1 1 1)	$1.39 \cdot 10^{15}$	223		
Au(1 1 0)	$0.85 \cdot 10^{15}$	137		
Au(1 0 0)	$1.21 \cdot 10^{15}$	193		

### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



**Figura 3.1**. Representación de los tres planos de base de un cristal cúbico centrado en las caras y de los modelos de esferas duras correspondientes. Extraído de referencia [4].



**Figura 3.2**. Representación de la zona  $\begin{bmatrix} 0 \ \overline{1} \ 1 \end{bmatrix}$  definida por los planos (1 1 1) y (1 0 0) [4].

Cuando los índices de Miller aumentan también lo hace la complejidad de las superficies. Estas superficies complejas pueden considerarse como una combinación de los distintos planos de base en diferentes proporciones, formando terrazas, escalones monoatómicos y recovecos en esos escalones ("kinks").

Las superficies escalonadas presentan terrazas de átomos con la orientación correspondiente a uno de los planos de base, separadas por escalones monoatómicos con un determinado tipo de simetría. Basándose en eso, Lang, Joyner y Somorjai [5] propusieron nombrar las superficies escalonadas a partir de los índices de Miller de la terraza y el escalón, dando también el número de filas de átomos en la terraza.

Conviene ahora introducir el concepto de zona cristalográfica. Ésta está formada por el conjunto de superficies que se interceptan en una misma recta (**figura 3.2**). La dirección de esta recta define la zona cristalográfica. Todas las superficies pertenecientes a una

misma zona poseen orientaciones cristalográficas de terraza y escalón idénticas, pero diferente longitud de terraza. Existen puntos de bisagra a partir de los cuales la orientación cristalográfica del escalón pasa a ser la de la terraza y viceversa. Teniendo esto en cuentan la notación para una superficie escalonada es

$$M(s)[n(h k l)x(h' k' l')]$$
(3.2)

siendo M el símbolo químico del metal, n es el número de filas atómicas que hay en la terraza, la letra s entre paréntesis indica que es una superficie escalonada("stepped" en inglés) y (h k l) y (h' k' l') son los índices de Miller de los planos de base que definen a la terraza y al escalón, respectivamente (**figura 3.3**). La ventaja de esta notación es que se puede ver con cierta claridad cuántos átomos hay en la terraza y cuantos en el escalón, ya que en muchas ocasiones el comportamiento electroquímico de las superficies escalonadas es combinación de los comportamientos de la terraza y del escalón. El principal inconveniente es el hecho de que es necesario confirmar la estructura final de la superficie. La notación puede ser a veces confusa ya que la decisión de ubicar un átomo en una terraza o en un escalón no esta clara para los átomos cercanos al mismo. Por ejemplo, en las superficies escalonadas de terraza (1 1 1) correspondientes a la zona  $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ , se puede considerar que el escalón presenta simetría (1 1 1) o (1 1 0). Para el caso del comportamiento electroquímico estas superficies escalonadas se suelen comportar como una combinación de las contribuciones de sitios de terraza con simetría (1 1 1) y sitios de escalón con simetría (1 1 0).

La notación de Lang, Joyner y Somorjai y los índices de Miller correspondientes a los diferentes tipos de superficies escalonadas se muestran en la **tabla. 3.2** 

M(s)[n(h k l)x(h' k' l')]	Índices de Miller	Zona cristalográfica
$M(s)[(n-1)(1 \ 1 \ 1)x(1 \ 1 \ 0)]$ $M(s)[n(1 \ 1 \ 1)x(1 \ 1 \ 1)]$	(n n n-2)	$\begin{bmatrix} 1 \ \overline{1} \ 0 \end{bmatrix}$
$M(s)[n(1\ 1\ 1)x(1\ 0\ 0)]$	(n+1 n-1 n-1)	$\begin{bmatrix} 0 \ 1 \ \overline{1} \end{bmatrix}$
$M(s)[n(1\ 0\ 0)x(1\ 1\ 1)]$	(2n-1 1 1)	$\begin{bmatrix} 0 \ 1 \ \overline{1} \end{bmatrix}$
$M(s)[n(1 \ 0 \ 0)x(1 \ 0 \ 0)]$ $M(s)[(n-1)(1 \ 0 \ 0)x(1 \ 1 \ 0)]$	(n 1 0)	[1 0 0]
$M(s)[n(1\ 1\ 0)x(1\ 1\ 1)]$	(2n-1 2n-1 1)	$\begin{bmatrix} 1 \ \overline{1} \ 0 \end{bmatrix}$
$M(s)[n(1 \ 1 \ 0)x(1 \ 0 \ 0)]$	(n n-1 0)	[1 0 0]

Tabla 3.2. Notación de Lang, Jo	yner y Somorjai [5] para las dife	erentes superficies escalonadas de un
	sistema cúbico centrado en las ca	aras.



**Figura 3.3**: Modelo de esferas duras de la superficie fcc (7 1 0), obtenida al rotar una superficie (1 0 0) 8.13° en sobre el eje [1 0 0] [6].

Cuando la ordenación de los átomos en la superficie del cristal difiere de la estructura encontrada para ese plano en el seno del mismo, es decir, existe una reconstrucción o existen adcapas ordenadas de moléculas adsorbidas sobre la superficie del metal, se hace necesaria una nomenclatura para designar cada estructura superficial. Una superficie queda determinada si se conocen los vectores de su celda unidad, pues la traslación de los mismos es capaz de generar la red completa de átomos superficiales. Cuando existe una reconstrucción o un adsorbato sobre la superficie, estos vectores son diferentes de los de la celda unidad del seno del cristal, pudiendo ser expresados en función de estos mediante las ecuaciones:

$$\vec{a}'=m_{11}\vec{a}+m_{12}\vec{b}$$
 (3.3)

$$\vec{b}'=m_{21}\vec{a}+m_{22}\vec{b}$$
 (3.4)

donde  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  son los vectores de la celda unidad del plano en el seno del cristal.

Los coeficientes m<sub>ij</sub> definen una matriz:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{m}_{11} & \mathbf{m}_{12} \\ \mathbf{m}_{21} & \mathbf{m}_{22} \end{pmatrix}$$
(3.5)

que define unívocamente la celdilla unidad de la superficie.

Una manera más simple para nombrar estructuras ordenadas de moléculas adsorbidas sobre la superficie de un cristal y reconstrucciones es relacionar la estructura de la última capa superficial (ya sea del mismo metal o algún adsorbato) con respecto a la estructura superficial teórica del plano superficial. La notación más utilizada es la

notación la notación l(m x n)RX°. En esta notación m=
$$\frac{|\vec{a}'|}{|\vec{a}|}$$
 y n= $\frac{|\vec{b}'|}{|\vec{b}|}$ , siendo  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , los

vectores de la celdilla unidad del plano teórico del cristal,  $\vec{a'}$  y  $\vec{b'}$  los vectores de la celdilla unidad de la estructura superficial, l puede ser c (indica que hay un átomo en el centro de la celdilla unidad) o p (si no lo hay, se puede omitir). R indica que la celdilla

superficial está rotada con respecto a la del plano teórico donde Xº es el ángulo de rotación.

El oro es un metal cuyas superficies presentan reconstrucción, es decir, la última capa del metal tiene una estructura diferente a las capas del seno del cristal. Este fenómeno se debe a que los átomos de la capa superficial del metal poseen un índice de coordinación distinto a los átomos del seno, por lo que se crea un defecto de densidad electrónica en esa zona superficial. El defecto de densidad electrónica lo puede compensar el metal aumentando la densidad atómica en la superficie, en algunos casos mediante un ligero cambio en las distancias interatómicas sin cambiar la periodicidad con respecto al seno y en otros casos cambiando dicha periodicidad. En el primer caso, las distancias entre la capa superficial y la capa inferior son distintas a las encontradas en el seno del cristal. En el último caso se dice que la superficie ha sufrido una reconstrucción. Para la superficie Au(100), la última capa presenta en UHV una estructura cuasi-hexagonal  $(20 \times 5)$  (figura 3.4). En el caso de la superficie Au $(1 \ 1 \ 1)$  la estructura reconstruida consiste en una compresión de la última capa respecto a la superficie teórica en una sola dirección alrededor de un 4 %, resultando también una estructura cuasi hexagonal (1 x 23). En disolución, las superficies reconstruidas son más estables cuando la densidad de carga sobre el electrodo es negativa, y las no reconstruidas, cuando dicha densidad de carga es positiva [7, 8]. La reconstrucción observada en la superficie (1 1 0) es la (2 x 1) (figura 3.5), también llamada de "fila ausente", en el que cada dos filas de átomos hay una que no está presente, dando lugar a microfacetas con orientación (1 1 1) [7].

Para las superficies escalonadas, el oro presenta problemas de estabilidad frente a los procesos a alta temperatura [9-14], por lo que muy pocas de ellas son estables en su estructura nominal frente a un tratamiento de llama convencional y facetan, aunque se puede usar otro tipo de tratamiento de descontaminación, ya sean procesos de electropulido [8, 15-25] o usando un horno de inducción de forma que se controle la temperatura y no se sobrepasen los límites de estabilidad de las superficies. Los problemas de estabilidad mencionados al principio del párrafo son debidos principalmente a la existencia de reconstrucciones tanto en los planos de base como en las superficies escalonadas [26], lo que hace que la forma nominal de los electrodos sea muy difícil de mantener. De esta forma sólo serán estables aquellas superficies que no presenten reconstrucción como Au(7 5 5), Au(3 3 2) [13] o Au (5 1 1) [27] o aquellas

superficies escalonadas cuya periodicidad de escalón sea muy parecida a la periodicidad de la reconstrucción, como son Au(12 12 11), Au(11 1 1) o Au(5 1 0) [27]. De todas maneras es aconsejable trabajar con electrodos que sean estables frente a la llama por se éste el método más sencillo a la hora de trabajar.



**Figura 3.4**. Representación de las reconstrucciones observadas, Au(1 0 0)-(5x20) (a) y Au(1 1 1)-(1x23) (b), sacado de referencia [7].



Figura 3.5. Representación de esferas duras de la reconstrucción Au(1 1 0)-(2x1).

**Tabla 3.3**. Índices de Miller de las superficies escalonadas de oro de terraza (1 1 1) y (1 0 0) estables frente al facetado en tratamientos térmicos a alta temperatura.

Terraza (1 1 1)	Terraza (1 0 0)
(12 12 11)	(13 1 1)
(8 8 7)	(11 1 1)
(3 3 2)	(5 1 1)
(7 5 5)	(5 1 0)
(3 2 2)	(4 1 0)
(3 1 1) punto bisagra	(3 1 1) punto bisagra
(3 3 1) punto bisagra	(2 1 0) punto bisagra

Los electrodos monocristalinos utilizados para la realización de esta tesis fueron preparados en nuestro laboratorio, siguiendo el método de preparación desarrollado por Clavilier [28]. El primer paso para la obtención de las superficies cristalográficamente bien ordenadas es la obtención de pequeñas esferas monocristalinas del metal deseado mediante fusión del extremo de un hilo. De esta manera se forma una gota de metal fundido que, si se deja enfriar lentamente, solidifica formando un solo cristal. Una vez obtenida la esfera monocristalina se procede a la determinación de la orientación de los ejes cristalinos. Para ello se aprovecha la existencia sobre la superficie de la esfera de pequeñas facetas o superficies planas correspondientes a los planos con orientaciones (1 1 1). Esta orientación corresponde a la de mayor densidad atómica en un cristal cúbico centrado en las caras, lo que la hace más estable con respecto al resto de orientaciones, propiciando la aparición de estas facetas en la superficie del monocristal.

La orientación y topografía de dichas facetas se ha comprobado mediante STM [29], observándose que son extremadamente planas. Entre las facetas (1 1 1) aparecen facetas más pequeñas con orientación (100). La medición de los ángulos entre las facetas permite comprobar la calidad del monocristal formado. Para ello se monta el monocristal en una cabeza goniométrica situada en un extremo de un banco óptico. En el otro extremo del banco se halla un láser dirigido hacia el centro del goniómetro, de forma que incida sobre el monocristal. Cada una de las facetas refleja el haz láser en una dirección diferente. Cuando una reflexión se dirige exactamente en la misma dirección que el haz de partida, la faceta se encuentra perpendicular a la dirección del láser. Midiendo el ángulo que hay que girar el goniómetro para situar una u otra faceta en esta posición se obtiene el ángulo que estas facetas forman entre sí. De esta manera se puede determinar la orientación espacial de los ejes cristalográficos del monocristal y situar la superficie cristalográfica deseada perpendicular al haz láser. Lograda la orientación, se fija la posición del goniómetro y el cristal es inmovilizado en su soporte mediante la aplicación de una resina epoxi. Finalmente se procede al corte y pulido mecánico del monocristal conforme a la orientación deseada. Para ello se dispone, en la dirección perpendicular al haz láser, de un disco pulidor que permite eliminar aproximadamente la mitad de la esfera, dejando expuesto al exterior una superficie plana aproximadamente circular. Es importante llegar al diámetro máximo de la esfera, no sólo porque el electrodo tendrá una mayor superficie, sino porque así el ángulo que forma la tangente a la superficie esférica con la superficie orientada plana permitirá formar un menisco adecuado sin que la parte esférica esté mojada.

Tras este proceso de corte, la superficie de oro obtenida se pule con pasta de diamante de grano cada vez más fino y finalmente se recuece a la llama a una temperatura adecuada (sin provocar la fusión del oro, cosa que destruiría la superficie que hemos intentado obtener) para eliminar las perturbaciones producidas por el proceso mecánico, obteniendo así una superficie monoorientada con pocos defectos. Entre experimento y experimento los electrodos adsorben impurezas presentes en la atmósfera debido a su elevada afinidad por las moléculas orgánicas y necesitan ser sometidos a un tratamiento de descontaminación. El método elegido es el tratamiento a la llama desarrollado por Clavilier [30, 31], en el que la alta temperatura y las propiedades catalíticas de los metales dan como resultado una superficie ordenada y libre de contaminación de una manera sencilla y reproducible. Una vez enfriado, el electrodo se protege con una gota

de agua ultrapura para evitar la contaminación antes de introducirlo en la célula electroquímica.

3.2. Síntesis y caracterización TEM de nanopartículas en microemulsión utilizando el sistema agua/polietilenglicol-dodecil éter (Brij<sup>®</sup>30) /n-heptano:

Una microemulsión puede ser definida como una dispersión ópticamente transparente, isotrópica y termodinámicamente estable formada, al menos, por dos líquidos inmiscibles, generalmente agua y un aceite, y estabilizadas por la presencia de un surfactante o tensioactivo. Entre 1943 y 1965, Schulman y colaboradores realizaron un amplio estudio de estos líquidos transparentes utilizando una gran variedad de sistemas experimentales [32, 33]. De esta forma demostraron que estos sistemas estaban formados por gotas esféricas prácticamente uniformes y con unos diámetros que se encontraban en el rango de nanometros.

Existe un gran número de sistemas capaces de formar microemulsiones agua en aceite [34] y que han sido utilizados para la síntesis de diferentes tipos de nanopartículas [35-55]. Sin embargo el propósito de este trabajo es la caracterización electroquímica y estudio del efecto de la estructura de las nanopartículas sobre las características cinéticas de una determinada reacción. Por este motivo, uno de los primeros requisitos que deben cumplir las microemulsiones empleadas es que, después de la síntesis, las nanopartículas deben estar lo más limpias posibles. Con esto se pretende que su limpieza total sea lo más sencilla posible, para evitar el empleo de técnicas de limpieza agresivas que suelen llevar consigo una alteración de las propiedades superficiales y, por tanto, electrocatalíticas. Como consecuencia de ello, es preciso seleccionar un surfactante para la formación de la microemulsión que no interaccione fuertemente con la superficie metálica y pueda ser eliminado de la misma con relativa facilidad y sin alterar la superficie. El sistema seleccionado está compuesto por un surfactante noiónico (polietilenglicol dodecil éter, figura 3.6 (Brij<sup>®</sup>30), principal componente, tetraetilenglicol dodecil éter, fórmula  $C_{20}H_{36}O_5$ ), lo que en principio hace suponer que la interacción metal/surfactante no es muy fuerte.

 $_{n}H_{36}$ Brii<sup>®</sup>30

Figura 3.6. Surfactante usado para la síntesis de las nanopartículas de oro

La debilidad de la interacción entre el surfactante y la superficie metálica junto a los tamaños de gota obtenidos son las principales razones de la utilización de este compuesto como surfactante, ya que aunque las microemulsiones de este sistema aguaheptano-Brij 30 presentan un rango de estabilidad, así como de tamaño de microgota, no demasiado amplios, permiten obtener nanopartículas con un tamaño adecuado para nuestros intereses. Además, pueden ser limpiadas utilizando métodos suaves que no alteren la estructura superficial, al contrario que otros compuestos usados como surfactantes; como por ejemplo tioles, cuya eliminación requiere un tratamiento drástico que modifica la superficie de las nanopartículas [56, 57].

Un sistema similar al empleado en este trabajo fue utilizado previamente por Boutonnet [44-52] para la síntesis de nanopartículas de Pt, Pd, Rh e Ir de un tamaño entre 3 y 5 nm mediante la reducción de las correspondientes sales metálicas con hidracina o hidrógeno en microemulsión, pero utilizando hexano o hexadecano como fase orgánica. Posteriormente, Tojo y Rivadulla [58, 59] sintetizaron y estudiaron la cinética de formación, así como las propiedades ópticas, de nanopartículas de Pt en un sistema similar al empleado en este trabajo. Más recientemente, Solla-Gullón mostró que es posible sintetizar y estudiar electroquímicamente diferentes tipos de nanopartículas preparadas en este sistema, encontrando métodos de limpieza que no alteran la superficie del Pt y de sus aleaciones usando las características como adsorbentes de esos metales [60-63].

Las propiedades de una microemulsión vienen determinadas principalmente por el valor del parámetro  $\omega_0$ , también denominado R ( $\omega_0$ =[Agua] / [Surf]), por el % de agua en el sistema, y por  $\phi$  ( $\phi$  = (V<sub>surf</sub> + V<sub>agua</sub>) / V<sub>total</sub>, en donde V<sub>total</sub> = V<sub>surf</sub> + V<sub>agua</sub> + V<sub>heptano</sub>).

Mientras el parámetro  $\omega_0$  y el % de agua controlan el tamaño de la microgota, el parámetro  $\phi$ , determina la concentración de microgotas del sistema.

En las **figuras 3.7** y **3.8** aparece reflejado el tamaño de la microgota en función de porcentaje de agua de la microemulsión, tamaño medido mediante dispersión dinámica de luz (DLS) [60]. La concentración de surfactante es un 16,54% del volumen total de la microemulsión en todos los experimentos y la cantidad de agua varía en un rango del 0.5 al 6%. De esta forma, el tamaño medido se puede definir como tamaño hidrodinámico de la gota, ya que en el interior de la microgota se encuentra únicamente agua.

Si se emplean mayores cantidades de agua aparece una ligera turbidez en las muestras debida a la proximidad de una transición de fase debido a la baja solubilidad del agua en el sistema, por lo que el límite superior que se muestra es correspondiente tanto al tamaño de micela como al contenido de agua, ya que el tamaño de la microgota aumenta en función de la cantidad de agua del sistema.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



**Figura 3.7.** Diámetro hidrodinámico de las micelas frente al porcentaje de agua en la suspensión, extraído de [60].



Fig. 3.8: Diámetro hidrodinámico de las micelas frente a la relación agua/surfactante, extraído de [60].

El procedimiento empleado para la síntesis es el siguiente; Se preparan dos microemulsiones conteniendo un 16,54% en volumen de surfactante y un porcentaje de agua de un 3%. El porcentaje de n-heptano era del 80,46%. Primero se ponen en contacto el surfactante y el n-heptano y posteriormente se añade el agua, lentamente, y agitando la muestra hasta que desaparezca la turbidez. Una microemulsión contendrá el precursor metálico y otra contendrá el reductor utilizado (hidracina), disueltos ambos en la fase acuosa. Posteriormente se mezclan las dos microemulsiones y se agitan hasta que se observe un cambio de color, generalmente a una tonalidad más oscura debido a la presencia de nanopartículas metálicas de un tamaño muy pequeño con absorbancia muy alta.



Los pasos de esta reacción están esquematizados en la figura 3.9.

Figura 3.9. Esquema de la síntesis de nanopartículas en microemulsión [60].

Una vez efectuado el cambio de color, que indica que el proceso de reducción se ha completado, se añade acetona a la suspensión de nanopartículas metálicas con el objetivo de producir una separación de las fases y, por lo tanto, la precipitación de la muestra. Posteriormente se lava repetidas veces, con acetona primero, y con agua ultrapura después. Tras este tratamiento ya están preparadas para ser depositadas en un sustrato y ser tratadas electroquímicamente en condiciones controladas para no alterar su estructura superficial [60-65].

Para la síntesis de nanopartículas de oro sin modificadores superficiales, se prepararon dos microemulsiones, una de ellas cuya fase acuosa consistía en una disolución de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) 0.1 M y otra microemulsión cuya fase acuosa consistía en una disolución de hidracina 2.5 M. La cantidad de hidracina presente es mucho mayor que la estequiométrica, de forma que se asegura la reducción completa del precursor y una cinética de reacción suficientemente rápida. En ambas microemulsiones la relación molar entre agua y surfactante se mantuvo constante. Para proceder a la síntesis de las nanopartículas se mezclaron volúmenes iguales de ambas microemulsiones. La reacción de reducción es la siguiente:

$$4HAuCl_4 + 3N_2H_4 \Longrightarrow 4Au + 3N_2 + 16Cl^2 + 16H^+$$
(3.6)

Para la síntesis de nanopartículas con modificadores superficiales se siguió el mismo procedimiento, sólo se cambió un paso, ya que se añadió a la disolución de hidracina 2.5 M los modificadores, NaI o Na<sub>2</sub>S, en una concentración 0.1 M, para intentar alterar la estructura superficial de las nanopartículas de oro.

La reacción de reducción transcurre en unos pocos minutos, tras los cuales se obtiene una microemulsión cuyas micromicelas están ocupadas por nanopartículas de oro metálico. El color de las microemulsiones es distinto según el modificador superficial utilizado, indicando a priori que las propiedades de estas partículas serán diferentes entre sí. Las partículas sintetizadas sin modificadores presentan un color rojo intenso, las sintetizadas en presencia de yoduro muestran un color azul oscuro y las sintetizadas en presencia de sulfuro presentan un color marrón oscuro. Para esta síntesis se utilizó HAuCl<sub>4</sub> 99.999 %, acetona HPLC y *n*-heptano HPLC de Aldrich, hidrato de hidracina para síntesis de Merck y Brij30 de Fluka Chemika.

Las nanopartículas se depositaron en una rejilla de cobre recubierta de carbón para su estudio mediante TEM (**figura 3.10**). El análisis de las imágenes de TEM proporciona información sobre la distribución de las partículas sobre el electrodo así como de la distribución de tamaños de las nanopartículas (**figura 3.11** y **tabla 3.4**). Cuando se depositan a partir de las nanopartículas mantenidas en agua ultrapura se observan zonas de baja densidad de nanopartículas uniformemente distribuidas, mientras que otras zonas presentan una densidad de nanopartículas mayor, aunque aún se pueden distinguir algunas nanopartículas de forma individual. Cuando se depositan a partir de la microemulsión, el surfactante impide completamente la aglomeración de dichas nanopartículas, siendo la densidad de partículas más uniforme y permitiendo medir el tamaño de partícula con más facilidad.





**Fig. 3.10**. Micrografías TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas en presencia de sulfuro, (A) cuando se deposita en la rejilla una gota de la microemulsión y (B) cuando se deposita en la rejilla la suspensión de las nanopartículas en agua ultrapura.



Figura 3.11. Histogramas de la distribución de tamaños de los tres tipos de nanopartículas.

Aditivo	Tamaño/nm	Desviación estándar/nm	
Ninguno	3.7	0.7	
Yoduro	4.5	1.0	
Sulfuro	4.8	0.9	

Tabla 3.4. Tamaño medio de partícula para los tres tipos de nanopartículas:

Al mismo tiempo que se realizaron las micrografías de TEM, se realizó un análisis de la composición de la muestra utilizando EDX (**figuras 3.12, 3.13, 3.14** y **tablas 3.5, 3.6** y **3.7**), arrojando resultados muy similares respecto a la composición entre los tres tipos de nanopartículas, en las cuales el oro metálico es el principal componente, siendo el resto de elementos que aparecen en la gráfica contaminantes debidos a varios factores:

- Carbono: debido a la película de polímero que cubre la rejilla, al surfactante y a la contaminación orgánica ambiental.
- Oxígeno: al igual que el carbono, pero debemos añadir la formación de óxidos sobre los distintos metales y semimetales que se encuentran en la muestra.
- Silicio: contaminación ambiental debido a partículas de polvo en suspensión que pueden quedar adheridas a la muestra.
- Cromo: puede ser debido a impurezas en composición de la rejilla o a los óxidos de cromo formados en la superficie de las pinzas de acero inoxidable utilizadas para manipular la rejilla.
- Cobre: es el material del que está hecho la rejilla.

En ninguna de las muestras aparece rastro de que el oro se encuentre formando compuestos con el yodo o con el azufre, por lo que se puede concluir que las partículas están formadas por oro metálico en los tres casos.

Los tamaños de partícula analizados mediante TEM son muy similares y no presentan variaciones estadísticas significativas (**figura 3.11** y **tabla 3.4**). La igualdad en la composición de las nanopartículas y en el tamaño de las mismas nos permiten decir que cualquier variación en las propiedades electroquímicas o electrocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas en presencia de los tres precursores será debida a las diferencias en la estructura superficial, y no será debida a diferencias en la composición ni a las diferencias de tamaño entre las mismas.



Figura 3.12. Espectro EDX para las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro.

Elemento	Área de pico	Sigma área	% en peso	Sigma % en peso	% atómico
СК	21527	325	56.50	0.54	77.1
O K	6230	250	13.57	0.49	13.9
Si K	9963	197	8.24	0.17	4.8
Cr K	205	63	0.18	0.05	0.0
Cu K	12330	196	13.28	0.23	3.4
Au L	3973	161	8.22	0.32	0.6

Tabla 3.5 Análisis EDX para las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro.



Figura 3.13. Espectro EDX para las nanopartículas obtenidas sin ningún tipo de modificador superficial.

**Tabla 3.6**. Análisis EDX para las nanopartículas obtenidas sin ningún tipo de modificadores superficiales.

Elemento	Área de pico	Sigma área	% en peso	Sigma % en peso	% atómico
СК	53894	568	47.28	0.35	71.70
ОК	20805	520	14.30	0.32	16.28
Si K	32968	371	9.81	0.12	6.36
Cr K	724	126	0.23	0.04	0.08
Cu K	38708	361	15.20	0.16	4.36
Au L	17470	343	13.18	0.24	1.22



Figura 3.14. Espectro EDX para las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro.

Elemento	Área de pico	Sigma área	% en peso	Sigma % en peso	% atómico
СК	48300	532	44.38	0.35	80.89
O K	7573	421	5.52	0.29	7.55
Si K	4804	254	1.30	0.07	1.01
Cr K	1015	162	0.28	0.05	
Cu K	62536	462	21.58	0.19	7.44
Au L	40598	498	26.93	0.29	2.99

Tabla 3.6. Análisis EDX para las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro.

3.3. Síntesis y caracterización TEM de nanobarras de oro.

#### 3.3.1. Síntesis e imágenes TEM de campo claro.

Una forma de obtener nanopartículas con distinta orientación superficial es la síntesis de nanopartículas anisotrópicas, es decir, que presenten una forma geométrica definida y no sean esferas con un ligero cambio en la distribución de sitios superficiales [66-87]. Una de las técnicas de síntesis de nanopartículas anisotrópicas más utilizada para obtener nanopartículas de oro es la síntesis de nanobarras en disoluciones acuosas de surfactantes, es decir, partículas que presentan una dirección de crecimiento preferencial y que adoptan formas alargadas [66-71, 73, 74, 76-78, 88-91]. Estas partículas son

interesantes por sus aplicaciones médico-biológicas [88, 92-95], por sus especiales propiedades ópticas y espectroscópicas [67, 70, 96, 97], y por sus propiedades catalíticas [98]. Esta forma alargada puede conllevar que la distribución de sitios sobre la superficie de la nanopartícula sea sensiblemente diferente a aquella obtenida con nanopartículas esféricas.

Se utilizará el método descrito por Jana et al. en [78] para la síntesis de nanobarras de oro con una relación de aspecto de ~18 a partir de nanopartículas esféricas, que actúan como núcleos de crecimiento, en disoluciones de bromuro de trimetil cetil amonio.

Primero, se procede a la síntesis de las partículas esféricas que servirán como semilla para el crecimiento de las barras utilizando 20 ml de una disolución de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>)  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M y citrato sódico  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M, a la que se añaden 0.6 mL de una disolución 0.1 M de borohidruro sódico subenfriado.

Para seguir adelante con el crecimiento de las nanobarras, se preparan 3 disoluciones (9 mL), etiquetadas A, B y C que contienen  $HAuCl_4 2.5 \cdot 10^{-4}$  M, 0.1 M CTAB (**figura 3.15**) (un surfactante catiónico, bromuro de trimetil cetil amonio) y un reductor débil como es el ácido ascórbico (50 µL de disolución 0.1 M recién preparada).



**Figura 3.15.** Fórmula molecular del surfactante Bromuro de trimetil cetil amonio (CTAB) utilizado en esta síntesis.

La preparación final de las nanobarras tiene lugar añadiendo a la disolución etiquetada como A 1 mL de la disolución de partículas esferoidales utilizadas como semilla de crecimiento, después se transfiere a la disolución B 1 mL de la disolución A tras 30 segundos, y tras 60 segundos de la adición de A a B se trasfiere 1 mL de la disolución B a C. Se dejan reposar durante un día y posteriormente se separan las barras largas de las

partículas esferoidales más pequeñas mediante centrifugación a 2000 rpm durante 6 minutos [78].

El proceso de síntesis puede verse esquematizado en la figura 3.16:



Figura 3.16. Esquema del proceso seguido para la síntesis de nanobarras.

En las disoluciones de crecimiento A, B, y C el complejo de oro ha reaccionado con el ácido ascórbico usado como reductor dando lugar a disoluciones de Au(I) incoloras estabilizadas por la presencia del surfactante [70], además tanto el complejo de Au(III) como el complejo de Au(I) tienen interacciones fuertes con el surfactante catiónico (CTAB) empleado y se acomplejan con él de forma cuantitativa [70]:

$$AuCl_{4}^{-} CTAB + 2e^{-} \rightarrow AuCl_{2}^{-} CTAB + 2Cl^{-}$$
(3.7)

Posteriormente, al añadir las partículas semilla, éstas actúan como centros de nucleación, produciéndose el crecimiento de partículas de oro más grandes sobre dichas semillas según la reacción.

$$AuCl_{2}^{-} - CTAB + 2e^{-} + Au_{m} - CTAB \rightarrow Au_{m+1} - CTAB + 2Cl^{-}$$
(3.8)

En ambas reacciones actúa como agente reductor el ácido ascórbico, que se oxida a ácido deshidroascórbico según la reacción:



El alargamiento en una dirección preferencial de las nanopartículas de oro tiene lugar en dos etapas diferenciadas [70]:

#### 1.- Crecimiento sin ninguna dirección preferencial:

La partícula semilla va creciendo esféricamente, hasta que llega a un tamaño entre 20 y 30 nm en el que se convierte en una partícula decaédrica cuyas caras corresponden a facetas (1 1 1). Estas partículas decaédricas son lo que se llaman partículas con maclas múltiples (multiply twinned particles, MTP's en inglés). Una macla es la asociación de dos o más cristales gemelos (de ahí la palabra inglesa "twin") orientados simétricamente respecto a un eje, un plano o cualquier otro elemento.

En este caso el cristal final se puede describir básicamente como cinco subunidades tetraédricas dispuestas simétricamente alrededor de un eje, formando un agregado decaédrico con una simetría  $D_{5h}$ . Las subunidades se unen compartiendo planos (1 1 1), el eje principal de simetría  $C_5$  alrededor del que se disponen las distintas unidades elementales que forman la partícula correspondería a un eje común <1 1 0> y las aristas del decaedro que quedan en el plano perpendicular al eje principal presentan la dirección [1 0 0] (**figura 3.17**). Este tipo de partículas es muy común en metales como el oro y se encuentra sobre todo en partículas relativamente grandes, de alrededor de 20 nm o superiores [99-102]. En este rango de tamaños, la energía superficial de las partículas es menor que la de las partículas monocristalinas, y esa es la razón de que se formen estas MTP's.


**Figura 3.17**. Partícula múltiplemente maclada según modelo descrito en [99-102], mostrando la forma de decaedro elongado supuesta para las nanopartículas de oro de entre 20 y 30 nm.

2.- Elongación en una dirección:

Cuando la partícula mide entre 20 y 30 nm empieza el crecimiento en una sola dirección, este crecimiento preferencial tiene lugar principalmente por dos causas:

<u>Adsorción preferencial</u>: La interacción del CTAB Con las superficies de oro tiene lugar de manera que el contraión Br<sup>-</sup> se encuentra adsorbido sobre la superficie del oro, mientras que el grupo amonio cargado positivamente interactúa electrostáticamente con él [103](**figura 3.18**).



Figura 3.18. Esquema de la interacción del CTAB con las superficies de oro, de [103].

El surfactante se adsorbe más fuertemente sobre los átomos de la zona del plano horizontal de decaedro que sobre las caras del mismo, ya que la interacción del ión bromuro con las caras (1 0 0) y (1 1 0) del Au es ligeramente superior a la interacción con la cara (1 1 1) [104], de forma que la zona más fácil que tienen los nuevos átomos de oro para añadirse a la superficie son las caras (1 1 1) triangulares del decaedro. Así, en un primer instante, quedaría establecida una dirección de crecimiento preferencial en el eje <1 1 0> común.

<u>Formación de moldes</u>: cuando las MTP's se han formado y las moléculas de CTAB se han ido adsorbiendo sobre su superficie, estas se autoensamblan formando una bicapa de surfactante en las que las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas interaccionan entre sí y las cabezas iónicas hidrófilas quedan orientadas de tal forma que quedan en contacto con la disolución (**figura 3.19**). Así, las bicapas del surfactante se configuran formando micelas alargadas que dirigen el crecimiento de la partícula. Como se ha observado estudiando las disoluciones de CTAB [105, 106], estas micelas alargadas no parece que sean tan numerosas como para obtener un rendimiento tan alto de barras como se ha obtenido usando varios métodos, pero el efecto combinado de estos dos fenómenos ha

sido propuesto como la causa de la formación de nanopartículas con una relación de aspecto tan grande, ya que la acumulación de las moléculas de surfactante en el plano horizontal favorecería el autoensamblaje en micelas alargadas, y por lo tanto la formación de barras.



**Figura 3.19.** Esquema del modo de crecimiento de las nanobarras, en el que se combinan la adsorción preferencial del surfactante sobre las superficies menos compactas con la formación de micelas alargadas de CTAB, de [107].

Ambos mecanismos se consideran de importancia, ya que si se forman monocristales no se forman barras en condiciones parecidas [73] y experimentos utilizando surfactantes de distinta longitud de cadena revelan que aunque hay formación de MTP's, si la cadena es demasiado corta y esas micelas alargadas no son estables, tampoco tiene lugar la formación de barras [107].

Las nanobarras fueron caracterizados mediante la aplicación de técnicas asociadas a la microscopía electrónica de transmisión como son la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro y la difracción de electrones de área local (siglas en inglés, SAED). La TEM de campo claro se usó para calcular el tamaño de las partículas semilla, obteniendo unas nanopartículas esferoidales de un tamaño de 6.4+1.2 nm (**figura 3.20**), ligeramente superior a los 4 nm obtenidos por Murphy et. Al. [78], lo que

en principio daría lugar a barras con una relación de aspecto menor, como así se ha observado, ya que la relación de aspecto de las nanobarras, que resultó ser ~14 (**figura 3.21**), es ligeramente inferior a los 18 registrados en la literatura para este método [78].





**Figura3.20**. Imagen TEM obtenida de las nanopartículas esferoidales utilizadas como semilla para el crecimiento de los filamentos e histograma mostrando la distribución de tamaños.



**Figura 3.21**. Imagen TEM de las barras de oro obtenidos mostrando un crecimiento preferencial en una sola dirección así como los histogramas de longitud y anchura media que muestran una relación de aspecto de 14.

Una vez obtenidas las imágenes de campo claro, se pasa a obtener los patrones de difracción de electrones de área seleccionada, para ello se selecciona una partícula

aislada, se toma una imagen de campo claro, y se pasa el microscopio a modo difracción y se registra el patrón de difracción, posteriormente se indexa dicho diagrama de difracción y se compara la orientación de la partícula en la micrografía con la dirección correspondiente en el diagrama de difracción de electrones para hallar la dirección de crecimiento, como se ha dicho anteriormente en el capítulo 2 de esta tesis.

#### 3.3.2. Indexado de diagramas de difracción.

Para el indexado se debe usar la ley de Bragg y la fórmula para la distancia interplanar para las redes cúbicas teniendo en cuenta que las imágenes han sido tomadas usando una longitud de cámara L=0.8 m.

$$\lambda L = rd_{hkl}$$
 (3.10);  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  (3.11)

Los patrones de difracción (**figuras 3.22** y **3.23** y **tabla 3.7**) se corresponden con la superposición de varios diagramas correspondientes a diferentes direcciones del haz incidente, lo que podría indicar que las barras están formadas por varias subunidades monocristalinas habiendo dos superposiciones bastante claras, una de ellas es la superposición del diagrama de las zonas <1 1 2> rectangular y <1 0 0> cuadrado, como se puede observar en la **figura 2.6**. El otro tipo de diagrama consiste en la superposición de los diagramas de zona <1 1 1> hexagonal y <1 1 0> rectangular centrado, así como puntos adicionales formados por otras contribuciones. Estas superposiciones son coherentes con los resultados obtenidos en [108] que indicarían la formación de las MTP's con estructura de decaedro alargado en la dirección (1 1 0) cuyas caras podrían ser bien (1 1 0) o (1 0 0). Otros trabajos indican la observación de facetas (1 1 0) en la superficie de nanobarras de oro usando HRTEM, aunque la dirección de crecimiento preferencial que obtienen mediante SAED es distinta [109]. Más adelante se intentará obtener información que corrobore estos aspectos mediante métodos electroquímicos.



**Figura 3.22**. (B) Patrón SAED de la partícula cuya micrografía TEM de campo claro se muestra en (A). El diagrama de difracción corresponde a la superposición de la red debida al haz incidente sobre planos <211> (rectangular) y <100> (cuadrada). Los puntos a los lados de la línea verde corresponden a la difracción en planos (200), los de la azul a los planos (111) los rojos a los planos (220) y los magenta a los planos (311), según asignación de **tabla 3.7**:



**Figura 3.23**. B) Patrón SAED de la partícula cuya micrografía TEM de campo claro se muestra en (A), el diagrama de difracción corresponde a la superposición de la red debida al haz incidente sobre planos <111> (hexagonal) y <110> (rectangular centrada). Los puntos a los lados de la línea verde corresponden a la difracción en planos (200), los de la azul a los planos (111) los rojos a los planos (220) y los magenta a los planos (311), según asignación de **tabla 3.7**.

Distancia al punto central (mm)	Asignación	Distancia teórica (mm)
9	(1 1 1)	8,5
10	(200)	9,8
14	(2 2 0)	13,8
16	(3 1 1)	16,2

 Tabla 3.7. Indexado de los puntos del diagrama de difracción correspondiente a las nanobarras según la distancia al punto central.

Esto concuerda con el modelo de crecimiento expuesto anteriormente. Las partículas constan de cinco tetraedros distorsionados creciendo en la dirección <1 1 0>, ya que según la inclinación de la partícula con respecto al haz incidente obtendremos en el diagrama de difracción una combinación de dos zonas diferentes (**figura 3.24**).



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



**Figura 3.24**. Según sea la orientación de las partículas con respecto al haz incidente obtendremos la superposición de dos diagramas distintos. En a) se puede observar la forma ideal de la partícula alargada con sus cinco subunidades, en b) podemos observar cómo contribuyen dichas subunidades y su orientación respecto al haz incidente en los patrones de difracción obtenidos; en i) las subunidades T3 y T4 nos darían un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 2> mientras que la subunidad T1 daría un patrón correspondiente a la <1 0 0>, mientras que en ii) las subunidades T3 y T2 nos darían un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón correspondiente a la <1 0 0>, mientras que la subunidad T1 daría un patrón de difracción correspondiente a la dirección <1 1 1> mientras que la subunidad T1 daría un patrón correspondiente a la <1 0 0>.

#### 3.4 Síntesis y caracterización TEM de nanopartículas cúbicas

Para sintetizar las partículas cúbicas de oro se siguió el método descrito por Murphy et al. [73] que, al igual que el método seguido para sintetizar las nanobarras, es un método de crecimiento mediante semillas usando disoluciones con presencia de CTAB, aunque cambiando los parámetros de la síntesis para alcanzar un objetivo distinto. En primer lugar sintetizamos las partículas que actuarán como semillas de los cubos, para ello se prepararon 10 ml de una disolución de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O ( $2.5x10^{-4}$  M) y CTAB ( $7.5x10^{-2}$ M), como agente reductor se usa borohidruro sódico subenfriado hasta llegar a una concentración en el recipiente de reacción de  $6.0 \times 10^{-4}$  M y se dejan reposar entre 2 y 5 horas, que se considera el tiempo óptimo para proceder al siguiente paso de la reacción. La disolución de crecimiento se prepara añadiendo 0.20 ml de HAuCl<sub>4</sub> 0.1 M, 0.032 ml de ácido ascórbico 0.1 M y 0.01 ml de la suspensión de partículas semilla a 4.75 ml de una disolución de CTAB 0.1 M. La suspensión resultante es de un color rojo intenso (**figura 3.25**).



Figura 3.25. Esquema de la síntesis de nanocubos

La razón propuesta para la formación de cubos es puramente cinética, como ya se ha dicho en apartados anteriores, se cree que las partículas semilla son monocristales con las facetas (1 1 1) más accesibles a los átomos de oro en disolución que el resto, ya que su interacción con el surfactante es menor. Una menor concentración de surfactante, una mayor concentración de ácido ascórbico y una menor concentración de semillas en la disolución de crecimiento aumentaría la velocidad de reacción de una partícula individual de forma que se produciría un mayor depósito de oro metálico sobre esas facetas (1 1 1) llevando a la formación de facetas (1 0 0) fuera de la forma de equilibrio, y por lo tanto, de cubos. Disminuyendo la concentración de ácido ascórbico se ve [73] cómo la cantidad de cubos disminuye y se observan cubooctahedros truncados, y para la concentración más baja de ácido ascórbico y la mayor de partículas semilla se ven triángulos con teóricamente gran cantidad de sitios (1 1 1).





Figura 3.26. Micrografía TEM y distribución de tamaños de las nanopartículas cúbicas de oro.

Por último se centrifuga cinco veces la suspensión a 6000 rpm durante media hora y posteriormente se rompe la estabilidad del coloide añadiendo NaOH, cuando las partículas se depositan en el fondo del recipiente se retira el sobrenadante y se añade agua ultrapura, se repite el procedimiento las veces necesarias para eliminar completamente la sosa y el posible surfactante.

Las imágenes de TEM (**figura 3.26**) muestran una gran cantidad de partículas cúbicas (ca. 85%), aunque también se observa una fracción de partículas no cúbicas, como pueden ser partículas múltiplemente macladas con simetría  $D_{5h}$  o nanobarras cortas, así como partículas monocristalinas con forma cúbica no tan definida. Las partículas cúbicas presentan un tamaño medio de partícula de 41 ±3 nm (arista de cubo) y en las partículas no se observan signos de planos de macla ni de defectos planares. Los experimentos de SAED de estas partículas (**figura 3.27** y **tabla 3.8**), a diferencia de los efectuados con nanobarras se hicieron utilizando una longitud de cámara de 100 cm y se observa en ellos un patrón cuadrado característico de un haz electrónico incidente en la dirección [1 0 0], el posterior indexado de los puntos muestra que las caras del cubo tienen una orientación (1 0 0) mientras que las aristas presentarían una orientación (1 1 0). Esto revelaría que las partículas son monocristales fcc de forma cúbica cuyas caras serían superficies (1 0 0).

 Tabla 3.8: indexado de los puntos del diagrama de difracción correspondiente a los nanocubos según la distancia al punto central.

Distancia al punto central (mm)	Asignación	Distancia teórica (mm)
12	(200)	12,2
17	(2 2 0)	17,2

JHIVERSIGAG GE AHCANTE



**Figura 3.27**. (B) Patrón SAED de la partícula cuya micrografía TEM de campo claro se muestra en (A), el diagrama de difracción corresponde a la superposición de la red debida al haz incidente sobre planos <1 0 0> (cuadrada). Los puntos a los lados de la línea azul corresponden a la difracción en planos (2 0 0) y los rojos a los planos (2 2 0). Asignación en **tabla 3.8**.

### Referencias

- 1. R.I.Masel., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- 2. G.A.Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- 3. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, London, 1993.
- 4. Rodes, A., "Una aproximación molecular al estudio de procesos electródicos. Caracterización electroquímica de superficies escalonadas de platino y su aplicación al estudio de diferentes procesos de reconstrucción superficial". Tesis Doctoral. 1991.
- 5. B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, Surface Science, 30 (1972) 440.
- 6. www.cem.msu.edu/~cem924sg/HighIndexPlanes.html
- 7. A. Hamelin, Comprehensive treatise of electrochemistry, vol. 16, 1985,
- 8. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 407 (1996) 1.
- 9. V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoeur, Applied Surface Science, 162-163 (2000) 30.
- 10. S. Rousset, J. M. Berroir, V. Repain, Y. Garreau, V. H. Etgens, J. Lecoeur, R. Pinchaux, Surface Science, 443 (1999) 265.
- 11. S. Rousset, F. Pourmir, J. M. Berroir, J. Klein, J. Lecoeur, P. Hecquet, B. Salanon, Surface Science, 422 (1999) 33.
- 12. F. Pourmir, S. Rousset, S. Gauthier, M. Sotto, J. Klein, J. Lecoeur, J. P. Bellier, Surface Science, 324 (1995) L337-L342.
- 13. J. Lecoeur, S. Rousset, Journal of Electroanalytical Chemistry, 519 (2002) 18.
- 14. Y. Garreau, V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, V. H. Etgens, J. Lecoeur, Physica B: Condensed Matter, 283 (2000) 223.
- 15. A. Hamelin, L. Doubova, D. Wagner, H. Schirmer, Journal of Electroanalytical Chemistry, 220 (1987) 155.
- A. Hamelin, A. M. Martins, Journal of Electroanalytical Chemistry, 407 (1996) 13.
- 17. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 101 (1979) 285.
- A. Hamelin, A. Katayama, Journal of Electroanalytical Chemistry, 117 (1981) 221.
- A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Journal of Electroanalytical Chemistry, 234 (1987) 93.

- 20. A. Hamelin, A. Katayama, G. Picq, P. Vennereau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 113 (1980) 293.
- 21. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 142 (1982) 299.
- 22. A. Hamelin, J. Lecoeur, Surface Science, 57 (1976) 771.
- A. Hamelin, J. Lipkowski, Journal of Electroanalytical Chemistry, 171 (1984) 317.
- 24. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 165 (1984) 167.
- 25. S. Strbac, A. Hamelin, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 362 (1993) 47.
- J.C Brouillard, M.P Sotto, Journal of Electroanalytical Chemistry, 414 (1998) 131.
- 27. M. Sotto, J. C. Boulliard, Surface Science, 214 (1989) 97.
- 28. J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit, Journal of Electroanalytical Chemistry, 205 (1986) 267.
- 29. K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8 (1990) 515.
- 30. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Journal of Electroanalytical Chemistry, 107 (1980) 205.
- 31. J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 107 (1980) 211.
- 32. J. H. Schulman, J. A. Friend, Journal of Colloid Science, 4 (1949) 497.
- 33. J. H. Schulman, D. P. Riley, Journal of Colloid Science, 3 (1948) 383.
- 34. Handbook of microemulsion science and technology., Marcel Dekker, New York, 1999.
- 35. D. H. Chen, S. H. Wu, Chem. Mater., 12 (2000) 1354.
- 36. C. C. Wang, D. H. Chen, T. C. Huang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 189 (2001) 145.
- H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg, D. O. Shah, Journal of Colloid and Interface Science, 241 (2001) 104.
- N. I. Ivanova, D. S. Rudelev, B. D. Summ, A. A. Chalykh, Colloid Journal, 63 (2001) 714.
- J. H. Sim, J. Park, M. Kim, J. Hwan Bang, S. Park, D. Sohn, Physica B: Condensed Matter, 385-386 (2006) 216.

- 40. M. Ethayaraja, R. Bandyopadhyaya, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 17102.
- 41. E. Caponetti, D. C. Martino, M. Leone, L. Pedone, M. L. Saladino, V. Vetri, Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006) 413.
- 42. L. G. R. A. Santos, C. H. F. Oliveira, I. R. Moraes, E. A. Ticianelli, Journal of Electroanalytical Chemistry, 596 (2006) 141.
- 43. F. Grasset, R. Marchand, A. M. Marie, D. Fauchadour, F. Fajardie, Journal of Colloid and Interface Science, 299 (2006) 726.
- 44. S. Nassos, E. E. Svensson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Jaras, Applied Catalysis B: Environmental, 64 (2006) 96.
- 45. S. Rojas, F. J. Garcia-Garcia, S. Jaras, M. V. Martinez-Huerta, J. L. G. Fierro, M. Boutonnet, Applied Catalysis A: General, 285 (2005) 24.
- 46. M. Ojeda, S. Rojas, M. Boutonnet, F. J. Perez-Alonso, F. Javier Garcia-Garcia, J. L. Fierro, Applied Catalysis A: General, 274 (2004) 33.
- 47. J. Rymes, G. Ehret, L. Hilaire, M. Boutonnet, K. Jiratova, Catalysis Today, 75 (2002) 297.
- 48. J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Jaras, M. Boutonnet, Applied Catalysis A: General, 211 (2001) 239.
- 49. M. Boutonnet Kizling, C. Bigey, R. Touroude, Applied Catalysis A: General, 135 (1996) L13-L17.
- 50. R. Touroude, P. Girard, G. Maire, J. Kizling, M. Boutonnet-Kizling, P. Stenius, Colloids and Surfaces, 67 (1992) 9.
- 51. M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mintsa-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, Journal of Catalysis, 103 (1987) 95.
- 52. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, Colloids and Surfaces, 5 (1982) 209.
- 53. I. Lisiecki, F. Billoudet, M. P. Pileni, Journal of Molecular Liquids, 72 (1997) 251.
- 54. M. P. Pileni, Advances in Colloid and Interface Science, 46 (1993) 139.
- 55. M. P. Pileni, I. Lisiecki, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 80 (1993) 63.
- D. Grumelli, C. Vericat, G. Benitez, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-Lopez, F. G. Requejo, A. F. Craievich, Y. S. Shon, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 7179.
- 57. M. M. Maye, J. Luo, Y. Lin, M. H. Engelhard, M. Hepel, C. J. Zhong, Langmuir, 19 (2003) 125.

- 58. C. Tojo, M. C. Blanco, F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, Langmuir, 13 (1997) 1970.
- 59. J. F. Rivadulla, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 8997.
- 60. Solla-Gullon, J., "Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión". Tesis Doctoral. 2003.
- 61. J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (2000) 69.
- 62. J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 554-555 (2003) 273.
- 63. J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) E104-E109.
- J. Hernandez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, J. M. Feliu, A. Aldaz, Proceedings of the Electrochemical Society, vol. 2005-11, 2006, p. 200-211
- 65. J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 189.
- 66. T. K. Sau, C. J. Murphy, Philosophical Magazine, 87 (2007) 2143.
- 67. C. J. Murphy, J.C Brouillard, J. Mater. Chem. 16 (2006) 116.
- 68. C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, Inorg. Chem., 45 (2006) 7544.
- 69. C. J. Orendorff, C. J. Murphy, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 3990.
- C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 13857.
- 71. L. Gou, C. J. Murphy, Chem. Mater., 17 (2005) 3668.
- 72. A. Gole, C. J. Murphy, Chem. Mater., 16 (2004) 3633.
- 73. T. K. Sau, C. J. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8648.
- 74. T. K. Sau, C. J. Murphy, Langmuir, 20 (2004) 6414.
- 75. K. K. Caswell, C. M. Bender, C. J. Murphy, Nano Lett., 3 (2003) 667.
- 76. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Langmuir, 17 (2001) 6782.
- 77. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Chem. Mater., 13 (2001) 2313.
- 78. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 4065.

- 79. X. C. Jiang, M. P. Pileni, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 295 (2007) 228.
- N. Sasaki, Y. Murakami, D. Shindo, T. Sugimoto, Journal of Colloid and Interface Science, 213 (1999) 121.
- T. Sugimoto, Y. Wang, Journal of Colloid and Interface Science, 207 (1998) 137.
- T. Sugimoto, H. Itoh, T. Mochida, Journal of Colloid and Interface Science, 205 (1998) 42.
- 83. T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 134 (1998) 265.
- T. Sugimoto, K. Okada, H. Itoh, Journal of Colloid and Interface Science, 193 (1997) 140.
- 85. T. Sugimoto, S. Waki, H. Itoh, A. Muramatsu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 109 (1996) 155.
- 86. T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 79 (1993) 233.
- 87. T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata, D. Shindo, Journal of Colloid and Interface Science, 158 (1993) 420.
- J. W. Stone, P. N. Sisco, E. C. Goldsmith, S. C. Baxter, C. J. Murphy, Nano Lett., 7 (2007) 116.
- 89. T. K. Sau, C. J. Murphy, Langmuir, 21 (2005) 2923.
- 90. B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, Langmuir, 17 (2001) 6368.
- 91. B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, Chem. Mater., 15 (2003) 1957.
- V. Berry, A. Gole, S. Kundu, C. J. Murphy, R. F. Saraf, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 17600.
- K. K. Caswell, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, C. J. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 13914.
- L. A. Gearheart, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 12609.
- 95. C. J. Murphy, Nat Mater, 6 (2007) 259.
- 96. C. J. Orendorff, A. Gole, T. K. Sau, C. J. Murphy, Anal. Chem., 77 (2005) 3261.
- 97. C. J. Orendorff, S. C. Baxter, E. C. Goldsmith, C. J. Murphy, Nanotechnology, 16 (2005) 2601.
- 98. N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Murphy, Langmuir, 18 (2002) 922.

- 99. P. M. Ajayan, L. D. Marks, Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 585.
- 100. L. D. Marks, D. J. Smith, Journal of Crystal Growth, 54 (1981) 425.
- 101. L. D. Marks, Journal of Crystal Growth, 61 (1983) 556.
- 102. L. D. Marks, Philosophical Magazine A, 49 (1984) 81.
- 103. M. Jaschke, H. J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, Langmuir, 13 (1997) 1381.
- 104. C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, A. Rousseau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 151 (1983) 149.
- V. Agarwal, M. Singh, G. McPherson, V. John, A. Bose, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 281 (2006) 246.
- 106. V. K. Aswal, P. S. Goyal, Phys. Rev. E, 61 (2000) 2947.
- 107. J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, Langmuir, 19 (2003) 9065.
- 108. C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1765.
- 109. P. L. Gai, M. A. Harmer, Nano Lett., 2 (2002) 771.

### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# Capítulo 4:

# Limpieza y caracterización electroquímica de nanopartículas de oro mediante UPD de plomo.



### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

### 4. Limpieza y caracterización electroquímica de nanopartículas de oro mediante UPD de plomo.

### 4.1 Introducción. Depósito a subpotencial de metales.

Los procesos de depósito de metales sobre superficies sólidas han sido ampliamente estudiados debido a su enorme relevancia tecnológica además de la importancia científica que posee por sí mismo el estudio de las interacciones entre una superficie y un átomo [1]. Es necesario estudiar tanto la estructura como el mecanismo del depósito del metal, ya que las primeras etapas de la adsorción-depósito junto al mecanismo de crecimiento pueden determinar la estructura de la capa depositada y sus propiedades. En este proceso, la presencia de adsorbatos es de gran importancia, ya que van a modificar las propiedades electrónicas de la superficie del material masivo, así como el tipo de crecimiento. Dichas variaciones han sido estudiadas tanto en sus aspectos fundamentales como en sus aplicaciones a sistemas catalíticos [2].

Desde el punto de vista fenomenológico, el crecimiento del cristal se realiza en tres etapas:

- La adsorción del ión del metal que se deposita sobre el sustrato, y su posterior reducción a estado metálico, ya sea en presencia de un potencial externo aplicado o no.
- Nucleación y crecimiento en dos y tres dimensiones del nuevo metal, ya sea con una estructura idéntica a la del sustrato o con otra diferente. En estas primeras etapas el sustrato suele influir en el depósito.
- Depósito masivo del metal. A partir de un determinado número de capas de átomos de un metal, depositadas sobre otro metal, llega un momento en que las propiedades físicas y químicas son las del metal que se deposita.

En la **figura 4.1** [3] están descritos todos los procesos que pueden tener lugar durante el depósito: (**4.1.a**) El adátomo fluye hacia la superficie ya sea al sustrato o a una isla ya formada de adátomos, (**4.1.b**) una vez en el sustrato el adátomo sufre un proceso de

difusión superficial en el que puede (4.1.c) juntarse con un átomo suelto formando un dímero o (4.1.d) unirse a una isla bidimensional ya formada. Así mismo, los átomos que se encuentran en los escalones de las islas pueden difundir, (4.1.e) ya sea separándose de ella o (4.1.f) o pasando a ocupar otro lugar en el mismo escalón; los átomos que se encuentran sobre la isla pueden difundir y (4.1.h) agregarse a otro/s átomo/s sobre la isla o bien (4.1.g) pasar al escalón. También pueden suceder procesos inversos a los anteriores, (4.1.i) los átomos superficiales pueden sufrir redisolución o (4.1.l) las islas muy pequeñas se pueden disgregar en átomos individuales. Como se puede ver, es un proceso complejo en el que intervienen condicionamientos tanto termodinámicos (energías de interacción, momentos dipolares) como cinéticos (coeficientes de difusión, energías de activación).



**Figura 4.1**: Procesos atómicos típicos que tienen lugar durante el crecimiento de un metal sobre otro, de [3].

Este proceso de formación de la adcapa da lugar a tres tipos o modos de crecimiento de los depósitos de un metal sobre otro. Los parámetros más importantes que pueden determinar una forma u otra de crecimiento son la energía de enlace metal-sustrato y metal-metal, los radios atómicos relativos de ambos y su forma de cristalización. Así podemos encontrar [4] (**figura 4.2**):

- <u>Modo de crecimiento Frank-Van der Merwe</u>: Se da cuando es mayor la energía de enlace metal-sustrato que la energía metal-metal. Por lo tanto, se formará una

primera capa ordenada del metal que se quiere depositar y, una vez completada, el crecimiento seguirá epitaxialmente. Se producirá un crecimiento ordenado capa por capa.

- <u>Modo de crecimiento Volmer-Weber</u>: en este caso la energía del enlace metalsubstrato es menor que la del enlace metal-metal y los parámetros estructurales son distintos. El sistema tiende a crear centros de nucleación aislados y, a partir de ellos, crece tridimensionalmente. Por lo tanto este modo de crecimiento tiende a formar depósitos poco homogéneos y con gran número de defectos.
- Modo de crecimiento Stranski-Krastanov: este modo de crecimiento es intermedio entre los dos anteriores. La energía de enlace metal-substrato es mayor que la energía de enlace metal-metal, sin embargo, el crecimiento no sigue siendo capa por capa. Por lo tanto la(s) primera(s) capa(s) sí crecerá(n) ordenadamente, con la estructura del sustrato, pero a partir de ese momento las siguientes capas tendrán un crecimiento análogo al presentado en el modo Volmer-Weber. La temperatura suele favorecer el modo de crecimiento de Frank-Van der Merwe, mientras que la aparición de tensiones en la adcapa, generalmente, favorece el modo de Stranski-Krastanov [5].

El estudio de estos sistemas mediante métodos electroquímicos es particularmente interesante, especialmente en el contexto de los depósitos a subpotencial (UPD, de la siglas en inglés, "Underpotential deposition") [4]. Este fenómeno consiste en el depósito de una, o incluso varias, monocapas de un metal sobre un sustrato de otro metal distinto, a potenciales más positivos que aquél al que tiene lugar el depósito del metal en cuestión sobre sí mismo. El proceso UPD suele ser bastante reversible. Existe además otro proceso que da lugar a monocapas de adátomos, que se da cuando el metal no se desorbe de la superficie a no ser que alcancemos un potencial muy alto, y permanece en superficie aunque el catión correspondiente no esté presente en disolución. Se habla entonces de adsorción irreversible [6-25]. Como la adcapa depositada es estable, esta clase de procesos permiten un control preciso y reproducible del recubrimiento superficial, permitiendo así el estudio de propiedades dependientes del recubrimiento como es la estructura de la adcapa [26] y sus propiedades electrónicas.

Debido a que la interacción metal-metal depende de estas propiedades electrónicas, el potencial al que tienen lugar los procesos de adsorción-desorción puede cambiar, así como puede depender de la estructura (terrazas, escalones y "kinks") de la superficie, de esa forma el estudio de procesos de UPD puede resultar útil para caracterizar una superficie in-situ en un entorno electroquímico [27]. Consecuentemente, también es posible estudiar propiedades con más aplicación práctica, dependientes de las anteriores, tal como la reactividad interfacial (incluyendo la corrosión y su inhibición) y la electrocatálisis, entre otras.



**Figura 4.2**: Esquema de los diferentes modos de crecimiento de un depósito metálico sobre un sustrato, modos (a) Frank-Van der Merwe, (b) Stranski-Krastanov y (c) Volmer-Weber [28].

La voltametría cíclica ha demostrado ser una herramienta muy útil para la investigación cuantitativa de reacciones que involucran procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo, como es la UPD [27]. La adsorción específica de una especie determinada sobre la superficie del electrodo afecta al tratamiento teórico que es necesario aplicar a la respuesta voltamétrica de un proceso dado. Así, si la especie que se adsorbe es una especie electroactiva, hay que tener en cuenta que la concentración de la especie en la superficie será mayor que la del seno de la disolución, ya que la concentración

superficial se expresa como exceso relativo de la especie en la superficie respecto a la disolución, y en este caso siempre es positivo.

La forma general de un proceso de UPD es la siguiente:

$$M_{UPD}(\sup.) \rightleftharpoons M^{n+}(sol.) + ne^{-}$$
 (4.1)

El depósito se limita a la primera monocapa de metal depositada sobre un metal de naturaleza distinta, que es el más frecuente. El tratamiento de este problema es distinto al tratamiento que se aplicaría a un proceso en el que sólo participaran especies disueltas, ya que el proceso de UPD es un proceso superficial de adsorción que sigue una isoterma reversible solamente en los casos más sencillos. En otras situaciones no es posible la aplicación de isotermas de adsorción a los voltagramas cíclicos, debido a que la cinética del proceso domina la respuesta voltamétrica a esa velocidad de barrido, lo que lleva a la introducción de parámetros adicionales y, en general, a ecuaciones no lineales.

Para una reacción del tipo

$$A + S + e^{-} \underset{k_{-1}}{\underbrace{\longleftarrow}} A - S \tag{4.2}$$

donde A es la especie en disolución, S son los sitios superficiales y A-S es la especie A adsorbida, la expresión más sencilla que relacionaría el potencial de electrodo con el recubrimiento sería la isoterma de Langmuir, en la que se consideran todos los sitios superficiales igual de accesibles y no existencia de interacciones laterales entre las moléculas. La relación entre el recubrimiento superficial y el potencial de electrodo es:

$$K_{1}C_{A}e^{\left(\frac{-EF}{RT}\right)} = \frac{\theta_{A}}{1-\theta_{A}} \Longrightarrow \theta_{A} = \frac{K_{1}C_{A}}{K_{1}C_{A} + e^{\left(\frac{EF}{RT}\right)}}$$
(4.3)

 $K_1$  es la constante de equilibrio del proceso de adsorción y  $C_A$  es la concentración de especie en disolución. Si aproximamos la actividad de la sustancia A a su concentración

y que el estado estándar es cuando  $\theta_A = 1 - \theta_A$  [29] tenemos que  $K_1 C_A = e^{\left(\frac{E^0 F}{RT}\right)}$ , y la ecuación (4.3) quedaría de la siguiente forma:

$$\theta_A = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{(E - E^0)F}{RT}\right)}}$$
(4.4)

Como la carga es directamente proporcional al recubrimiento, su derivada, combinada con la ecuación (2.1) nos daría la forma de la corriente para un proceso por adsorción sobre un electrodo que sigue la isoterma de Langmuir (**figura 4.3**).



**Fig. 4.3**. Representación de la corriente normalizada frente al potencial para un proceso electródico controlado por adsorción que sigue la isoterma de Langmuir.

Cuando existen limitaciones en la cinética del proceso de adsorción la curva voltamétrica deja de ser simétrica respecto al eje de abscisas y respecto al potencial de pico. La asimetría depende de la velocidad de la reacción superficial y de la velocidad de barrido de la voltametría [30].

Cuando existen interacciones laterales entre especies en la monocapa, la forma de la curva i-E depende de la energía de las interacciones entre las especies adsorbidas. La forma exacta de la curva dependerá de cómo se consideren esas interacciones. Una forma habitual y sencilla es considerar que la energía de adsorción varía linealmente con el recubrimiento, lo que se conoce como Isoterma de Frumkin. Esta isoterma presenta inexactitudes si el sistema se complica con exclusiones de sitios vecinos o si existen varias especies adsorbidas [31], casos en las que no se ajusta bien a los resultados experimentales. Las curvas típicas obtenidas aplicando la isoterma de Frumkin se recogen en la **figura 4.4**. La isoterma de Frumkin presenta la siguiente expresión para un proceso igual al descrito para la isoterma de Langmuir.

$$K_1 C_A e^{\left(-\frac{EF}{RT}\right)} = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} e^{(g\theta_A)}$$
(4.5)

En casos de UPD de metales, al formar los átomos en estado reducido enlace metálico con los otros adátomos, e interacciones con los aniones en disolución que estabilizan la adcapa de UPD [27], suele ser común encontrar isotermas tipo Frumkin con interacciones atractivas, más que tipo Langmuir.



**Fig 4.4**. Representación de la corriente normalizada frente al potencial para diversos procesos electródicos controlados por la isoterma de Frumkin, de [30].

Como puede verse en la figura, los valores de g positivos, es decir, los que corresponden a las interacciones atractivas entre las especies adsorbidas, dan lugar a picos más estrechos que en el caso en el que no exista interacción. Análogamente, los valores de g negativos, que corresponden a interacciones repulsivas entre las especies de la adcapa, se reflejan en un ensanchamiento de la curva.

No todos los procesos de adsorción son tan simples, ya que pueden implicar a varias especies (en el caso de las UPD's en concreto, la adsorción de los aniones presentes en la disolución puede dar formas complejas a los voltagramas), estar limitados por transferencia electrónica, formar estructuras estables a recubrimientos intermedios, estar influidos por procesos de nucleación/disolución de la adcapa o presentar transiciones de fase orden-desorden. Para la resolución teórica de estos sistemas complejos es necesario

usar herramientas más potentes del campo de la termodinámica estadística, como la aproximación casi-química [32-34], los métodos de Monte Carlo (dinámicos y de equilibrio) [32, 35-53], o resoluciones exactas de modelos matemáticos preestablecidos [54, 55].

Existen varias técnicas que, acopladas *in situ* a las técnicas electroquímicas, permiten un estudio mucho más detallado de las propiedades del sistema, ya que existen varios parámetros que no se pueden obtener electroquímicamente más que de manera indirecta, y dependen del modelo utilizado para su obtención. Estas técnicas pueden ser espectroscópicas (FTIR, Raman [56-58] y SHG [59-61]), basadas en rayos X (difracción de rayos X de incidencia rasante [62-65], SEXAFS [66], entre otras), o métodos de barrido con sonda (AFM [67, 68], STM [65, 69-80], y métodos relacionados).

### 4.2 UPD de plomo sobre electrodos monocristalinos de oro en medio ácido:

### 4.2.1. Introducción.

Según los datos termodinámicos [81], la energía de enlace entre el oro y el plomo es mayor que la energía de enlace entre dos átomos de plomo (130 kJ/mol y 86.6 kJ/mol respectivamente), y la diferencia entre energías de enlace entre aquélla y la energía de enlace entre dos átomos de oro (224 kJ/mol) hace que sea muy difícil a priori que ambos átomos formen aleaciones que distorsionarían la estructura superficial. Aunque la forma cristalina que presentan ambos es la misma (cúbica centrada en las caras) la diferencia entre los diámetros es de alrededor de un 18% (2.88 Å en el oro y 3.50 Å el plomo), por lo que el modo de crecimiento que se esperaría es el Stranski-Krastanov, más que el modo Frank-Van der Merwe. En este caso sólo estamos interesados en la reacción electroquímica de formación de la primera capa, que es la que nos va a dar información sobre la estructura de las superficies de oro.

A principios de los años 80, Hamelin y Lipkowski realizaron un estudio completo de los efectos de la estructura superficial, incluyendo superficies escalonadas, sobre la UPD de plomo sobre oro [82-86]. Estos estudios permitieron la asignación de los picos voltamétricos que se observan en las diferentes superficies de oro al depósito de plomo

sobre los distintos sitios (1 1 1), (1 1 0) o (1 0 0), ya sean estos sitios de terraza o de escalón, así como la influencia de la anchura de terraza sobre la forma de los picos voltamétricos. En estos estudios no se observa una pérdida de orden superficial que se pudiera deber a la formación de aleaciones entre el plomo y el oro. Aparte de estos trabajos este sistema se ha estudiado mediante otros métodos electroquímicos, reflectancia UV in situ, STM, AFM difracción de rayos X y SHG [27].

La UPD de plomo en medio ácido sobre el electrodo de oro poliorientado tiene lugar a potenciales que se solapan con el inicio del desprendimiento de hidrógeno sobre oro. Sin embargo, la presencia de la adcapa de plomo inhibe fuertemente la reacción, como cabría esperar del elevado sobrepotencial de desprendimiento de hidrógeno sobre electrodos de plomo. A potenciales positivos existe una cantidad de plomo residual sobre el electrodo, debido a la presencia de especies de plomo oxigenadas sobre la superficie [27, 79]. El perfil voltamétrico de la UPD de plomo (**figura 4.5**) muestra en su barrido anódico, que es el que se toma en consideración porque es el menos afectado por los fenómenos de transporte hacia el electrodo, varias características que pueden ser contribuciones de sitios de superficie diferentes, dos picos muy importantes a 0.06 y a 0.33 V (RHE), y varias contribuciones menores a -0.06, 0.00, 0.11, 0.15 y 0.51 V (RHE). Para asignar esos picos a distintas contribuciones de los diferentes tipos de sitios superficiales es necesario realizar el experimento sobre superficies bien definidas de oro: planos de base y superficies escalonadas.

Jniversidad de Alicante



**Figura 4.5**. Voltametría cíclica del electrodo Au poliorientado en HClO4  $0.1 \text{ M}+\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 10^{-3} \text{ M}$ , velocidad de barrido 50 mV s<sup>-1</sup>

### 4.2.2. Comportamiento sobre los planos de base:

### Au (1 1 1)

## Universidad de Alicante

Es la superficie sobre la que se ha estudiado este fenómeno con mayor extensión (**figura 4.6**). La carga asociada al proceso es de 384  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>. Aunque se sabe que el tratamiento térmico da una superficie reconstruida, vista en el apartado 3.1, las imágenes de STM nos muestran una estructura igual a la teórica del plano (1 1 1) en todo el rango de potenciales [80]. La formación de la adcapa tiene lugar según el siguiente mecanismo,



**Figura 4.6**. Voltametría cíclica del electrodo Au(1 1 1) en HClO4 0.1 M+Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $10^{-3}$  M, velocidad de barrido 50 mV s<sup>-1</sup>



**Figura 4.7**. Estructura incommensurada hexagonal de la adcapa de Pb sobre Au(111), (a) rotada 2.5° (~-30 mV RHE)y (b) rotada 0° (~0 mV RHE), de [65].

que se relacionará con las diferentes regiones del voltagrama, tomando como potencial inicial 0.75 V(RHE). En el barrido negativo, el primer pico que aparece es a 0.33 V, debido al depósito de Pb en los defectos superficiales del electrodo de oro [79], así como a la nucleación de las primeras islas en las terrazas de Au(111) (aunque este proceso es más lento que el depósito en el borde de terraza [79]). A potenciales más negativos que el pico principal de la UPD a 0.04 V(RHE) en el barrido negativo, se tiene la formación de una monocapa completa de Pb sobre oro, formando una estructura incommensurada hexagonal cuyo ángulo de rotación con respecto al sustrato varía con el potencial, siendo de 2.5 ° a potenciales más negativos (~ -30 mV RHE), llegando hasta 0° a potenciales más positivos(~0 mV RHE) [65](figura 4.7). Si se varía la velocidad de barrido, el pico anódico se separa en dos y la relación de alturas de éstos cambia, lo que puede ser debido a un cambio en el mecanismo de disolución de la adcapa. El pico catódico se hace más afilado conforme bajamos la velocidad de barrido, y el hombro en el pico deja de observarse. Los picos principales tienen tendencia a separarse en dos, esto es debido a efectos cinéticos de la formación de la adcapa, correspondiendo el pico a mayor potencial al crecimiento de las islas de plomo adsorbido y el pico a menor potencial a la coalescencia de dichas islas [79]. La distancia entre los átomos de plomo en la adcapa disminuye con el potencial, siendo la distancia interatómica de 3.40 Å, ligeramente comprimida con respecto a la distancia interatómica en el seno del plomo metálico, que es de 3.50 Å. Estos resultados concuerdan con los que se obtuvieron mediante la deposición de la monocapa de plomo en fase vapor sobre Au(111), aunque la compresión de la adcapa en estas condiciones es un poco menor [65].

### Au(1 0 0)

El perfil voltamétrico de la UPD de plomo sobre la superficie Au(100) (**figura 4.8**) es bastante más complicado que sobre Au(111), apareciendo diversos picos muy difíciles de interpretar simplemente por voltametría cíclica. La carga total asociada al voltagrama es de 405  $\mu$ C·cm-2, lo que correspondería a un recubrimiento de saturación de 1.2, es decir, más de un átomo de plomo por cada átomo de oro en superficie. Al igual que en la superficie Au(1 1 1), las imágenes de STM no muestran una superficie reconstruida cuando se inicia el proceso de depósito, sino una estructura cuadrada acorde con la estructura teórica del plano (1 0 0) [77]. Se deposita una cantidad relativamente grande


**Figura 4.8**. Voltametría cíclica del electrodo Au $(1 \ 0 \ 0)$  en HClO<sub>4</sub> 0.1 M+Pb $(NO_3)_2 \ 10^{-3}$  M, velocidad de barrido 50 mV s<sup>-1</sup>.

de plomo en los picos denominados en la figura A<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> mientras que el resto de los picos indicarían posibles transiciones de fase en la adcapa. Sobre la superficie Au(1 0 0) se han realizado estudios de LEED en vacío y de STM en disolución [77], observándose la existencia, en ambos experimentos, de diversas estructuras de la adcapa dependiendo del recubrimiento de plomo. Además, se encuentra una buena correlación entre las cargas del voltagrama y los recubrimientos determinados en UHV. Al contrario que sobre Au(1 1 1), sí que se observan sitios de adsorción localizados, favoreciendo la formación de superestructuras conmensuradas. Este comportamiento es debido a la mayor corrugación atómica de la superficie y a la energía de adsorción del sitio "hollow" tetracooordinado de las superficies fcc (1 0 0). Para esta UPD se han observado dominios de una superestructura Au(1 0 0)-c(2x2) ( $\theta$ =0.25)a potenciales superiores a 70 mV vs. RHE (**figura 4.10**) y una superestructura Au(1 0 0)-c( $3\sqrt{2}x\sqrt{2}$ ) ( $\theta$ =0.67) entre 20 y 70 mV respecto a RHE (**figura 4.11**). El par de picos A4- C4 corresponde a una transición de fase entre la estructura Au(1 0 0)-c( $3\sqrt{2}x\sqrt{2}$ ) y una

estructura incommensurada hexagonal, que se observa a potenciales próximos al depósito masivo de plomo (**figura 4.12**). Esta estructura incommensurada hexagonal que se forma a potenciales más negativos explica el elevado valor de carga obtenido y el recubrimiento de más de un átomo de plomo por átomo de oro en superficie.



**Figura 4.9**.Imagen STM de la superficie Au(1 0 0) a 0.75 V(RHE), mostrando una estructura cuadrada sin reconstruir, de [77].



**Figura 4.10**.Imagen STM de la UPD de plomo sobre Au $(1 \ 0 \ 0)$  mostrando una estructura c(2x2) de Pb sobre Au $(1 \ 0 \ 0)$ , de [77].



**Fig. 4.11**.Representación de la UPD de plomo sobre Au $(1 \ 0 \ 0)$  mostrando una estructura c $(3\sqrt{2x}\sqrt{2})$  de Pb sobre Au $(1 \ 0 \ 0)$ , de [77].



**Figura 4.12**.Imagen STM de la UPD de plomo sobre Au $(1\ 0\ 0)$  mostrando una estructura c(2x2) de Pb sobre Au $(1\ 0\ 0)$ , de [77].

#### Pt(1 1 0)

El voltagrama de la UPD de plomo sobre la superficie Au(1 1 0) (**figura 4.13**), presenta un par de picos anchos (100 mV el barrido positivo y 60 mV el barrido negativo) a un potencial de unos 0.28 V vs. RHE, y un conjunto de picos más pequeños a potenciales inferiores, la carga voltamétrica asociada al proceso es de 331  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>, lo que indica un recubrimiento aproximado de 0.9 para un proceso de transferencia de dos electrones.



**Figura 4.13**. Voltametría cíclica del electrodo Au $(1\ 1\ 0)$  en HClO<sub>4</sub> 0.1 M+Pb $(NO_3)_2$  10<sup>-3</sup> M, velocidad de barrido 50 mV s<sup>-1</sup>.

### Universitat d'Alacant

#### 4.2.3. Depósito en superficies escalonadas [85] (figura 4.14):

Como ya se ha comentado anteriormente, el depósito sobre superficies de oro escalonadas es una herramienta útil para su caracterización, debida a la ausencia de diferencias significativas entre las distintas superficies en el medio utilizado como electrolito soporte, ya sea ácido o básico, ya que, a diferencia del platino, el oro es un metal que no adsorbe hidrógeno. Por este motivo no se puede utilizar las diferencias en los picos de adsorción de hidrógeno para la caracterización de superficies. Hamelin et al. encontraron diferencias en la forma de los picos de UPD de plomo sobre electrodos de oro policristalinos preparados de diferentes maneras. Posteriormente se realizaron experiencias con superficies escalonadas, observándose importantes variaciones en las curvas voltamétricas con respecto a los planos de base conforme variaba la densidad de defectos.

Zona  $(1 \ 1 \ 1) \rightarrow (1 \ 1 \ 0)$ :

Conforme se van acortando las terrazas (1 1 1), el pico principal que aparece a 0.07 V (NHE) ya no se divide en dos, va perdiendo carga y altura y se va desplazando muy lentamente hacia potenciales algo inferiores, por lo que este pico se ha asignado al depósito del plomo sobre las terrazas (1 1 1). También, conforme aumentamos la densidad de sitios (1 1 0), el pico que aparece entre 0.15 y 0.40 V(SHE) cada vez presenta más carga, asignándose éste a la adsorción sobre los sitios (1 1 0). Por otra parte, si vamos reduciendo la longitud de terraza (1 1 0) se observa el efecto inverso, cada vez menos carga en la zona del pico principal de la superficie Au (1 1 0) y cada vez más carga en la zona del pico principal del  $Au(1 \ 1 \ 1)$ . De esta forma se asignan ambos picos a la adsorción sobre las terrazas (1 1 0) y sobre los defectos (1 1 1), respectivamente. La superficie bisagra Au(3 3 1), que se encuentra en el centro angular de la zona presenta propiedades intermedias entre ambas superficies. Esto puede indicarnos que la UPD de plomo, en el caso de los sitios (1 1 1) y (1 1 0) es más sensible a la simetría de sitio que al orden a larga distancia. Cabe también destacar que la carga total del voltagrama permanece prácticamente constante si acortamos las terrazas (1 1 1), pero disminuye conforme las terrazas (1 1 0) se hacen más largas, como sería de suponer examinando las cargas voltamétricas de las superficies Au(1 1 1) y Au(1 1 0).

niversidad de Alicante

Zona  $(1\ 1\ 1) \to (1\ 0\ 0)$ .

Esta zona presenta dos grandes subzonas separadas por la superficie bisagra Au(3 1 1). La primera subzona que se considerará será la zona de terrazas (1 1 1) con escalones (1 0 0). Conforme se van acortando las terrazas, el pico a 0.07 V también pierde carga, lo que concuerda con su asociación a la adsorción del Pb sobre las terrazas, mientras que la carga aumenta a potenciales más positivos, a los cuales se observa adsorción en la superficie Au(1 0 0), asignándose éste proceso a potenciales altos al depósito en los escalones. Este nuevo pico aparece a un potencial 0.025V más positivo que en la zona  $(1 1 1) \rightarrow (1 1 0)$ . La subzona de terrazas  $(1 \ 0 \ 0)$ , comprendida entre el plano de base  $(1 \ 0 \ 0)$  y la superficie  $(3 \ 1 \ 1)$ , es más difícil de interpretar, debido a la complejidad del voltagrama de la UPD de plomo sobre los electrodos Au $(1 \ 0 \ 0)$ . No aparece el pico a 0.07 V debido a las terrazas  $(1 \ 1 \ 1)$ . El pico a potenciales más negativos se hace más estrecho y se desplaza a potenciales más negativos conforme vamos añadiendo escalones  $(1 \ 1 \ 1)$ , mientras que la carga asociada a dicho pico aumenta con la densidad de escalones.

Zona  $(1\ 1\ 0) \to (1\ 0\ 0)$ .

También presenta dos subzonas diferenciadas, con la superficie  $(2\ 1\ 0)$  como superficie bisagra. En la subzona de terrazas  $(1\ 0\ 0)$ , el pico a potenciales más positivos incrementa su carga conforme vamos añadiendo escalones  $(1\ 1\ 0)$ , a la vez que se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos. Los picos principales del Au $(1\ 0\ 0)$  siguen apareciendo aun en terrazas cortas de hasta 6 átomos de anchura.

Cuando la superficie presenta terrazas (1 1 0) y escalones (1 0 0) las curvas voltamétricas presentan dos picos principales. El pico a potenciales positivos es cada vez más afilado y se desplaza a potenciales más positivos conforme aumentamos la densidad de escalones, mientras que la amplitud del pico a potenciales negativos aumenta con la longitud de terraza.

Universidad de Alicante





Así podemos asignar las diferentes contribuciones de los distintos tipos tipos de sitios en nanopartículas de oro comparando los voltagramas obtenidos anteriormente (**figura 4.15**):



**Figura 4.15**. Voltametría cíclica del electrodo Au poliorientado en HClO4  $0.1 \text{ M}+\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 10^{-3} \text{ M}$ , señalando las contribuciones de cada tipo de sitio a la voltametría, velocidad de barrido 50 mV s<sup>-1</sup>

4.3 Limpieza electroquímica de nanopartículas de oro y caracterización de electrodos monocristalinos y nanopartículas mediante UPD de plomo en medio básico:

Las nanopartículas de oro fueron sintetizadas en una microemulsión que contenía especies orgánicas, de forma que una película de surfactante recubre su superficie. Resulta obvio que la superficie de las nanopartículas debe ser limpiada con anterioridad a todo estudio electroquímico de las mismas porque necesariamente la superficie bloqueada tendrá una actividad distinta a la de la superficie sin bloquear. Un requisito adicional del procedimiento de limpieza es que la superficie de las nanopartículas no se vea alterada durante el mismo. Después de limpiar la superficie es necesario caracterizar

la estructura superficial de las nanopartículas por medio de una reacción sensible a la estructura para relacionarla con las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas. En electroquímica, hemos visto que la UPD es considerada una reacción muy sensible a la estructura superficial del electrodo [27], ya que depende de la interacción específica entre los átomos superficiales del metal soporte y los átomos que se depositan del metal en disolución. De forma similar, la UPD de hidrógeno en muchas ocasiones se ha utilizado para caracterizar la superficie de los electrodos policristalinos de platino [87]. Como el propósito es estudiar la actividad de las nanopartículas en medio básico, sería deseable que la caracterización de las nanopartículas se llevase a cabo en ese mismo medio. El método, además, nos servirá para proceder a la limpieza de las nanopartículas.

Los estudios de procesos de UPD en medio básico para electrodos de oro son muy escasos. No obstante, los resultados obtenidos en medio ácido pueden usarse como punto de partida para encontrar un proceso de UPD sensible a la estructura superficial del electrodo. Entre todos los sistemas de UPD estudiados sobre oro en medio ácido [27], el trabajo más extenso sobre el efecto de la estructura superficial sobre el proceso se realizó usando el plomo como el átomo a depositar [82-86], descrito en el apartado anterior. A partir de estos estudios ser puede ver que el proceso de UPD de plomo podría cumplir los requisitos para caracterizar las nanopartículas en medio básico. Los tres planos de base dan picos voltamétricos diferenciados en diferentes rangos de potencial. Además, los perfiles voltamétricos para las superficies escalonadas son una combinación de las respuestas obtenidas para las terrazas y los escalones, lo cual ofrece un sistema ideal para la caracterización superficial de electrodos.

Como el plomo es soluble en disoluciones alcalinas, se ha estudiado la UPD de plomo en medio básico sobre los diferentes planos de base del oro, para determinar si esta reacción también puede ser utilizada para la caracterización de la superficie electrónica en este medio. Como se puede observar, las curvas voltamétricas de los diferentes planos de base en NaOH 0.1 M + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son completamente distintas. El electrodo Au(1 1 1) (**figura 4.16c**) presenta un único pico de depósito centrado a 0.38 V vs. RHE. En el barrido positivo, la capa depositada de plomo se disuelve exhibiendo un pico afilado a 0.435 V, con un hombro adosado a potenciales más negativos. En medio ácido, la UPD de plomo presentaba, a velocidades suficientemente lentas, un solo pico principal, centrado a unos 0 V vs. SHE. Si se transforman los potenciales de pico en la disolución de NaOH a una escala independiente del pH, el proceso de UPD tiene lugar a potenciales menores en medio básico que en medio ácido, ya que el pico de disolución en medio básico aparece a -0.32 V vs. SHE. El desplazamiento a potenciales negativos de los picos de UPD en medio básico comparado con el mismo proceso en medio ácido se observa en todos los electrodos de oro y es una consecuencia del diferente estado en el que se encuentra el plomo en disolución. En medio ácido el plomo se disuelve como  $Pb^{2+}$ , mientras que en medio alcalino, la forma estable del plomo es  $Pb(OH)_3$ . En este último caso, el proceso de UPD necesita que se rompan los enlaces Pb-OH, lo que arroja como resultado unos valores de potencial menores para el proceso de depósito. La carga total del proceso de UPD para el electrodo Au(1 1 1) medido entre 0.25 y 0.70 V (sin ninguna corrección) es 380  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>. Como 222  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup> es la carga asociada a un proceso que transfiere un electrón por cada átomo de oro en superficie, el recubrimiento superficial es de 0.86, asumiendo una transferencia de dos electrones en el proceso. Al igual que en medio ácido, este recubrimiento se produce a causa de los diferentes tamaños del oro y el plomo: como el plomo es más grande que el oro, nunca llegará a formar una adcapa (1x1) sobre el sustrato de oro. La forma y la carga similar obtenida en medio ácido y básico nos indica que la estructura de la adcapa en medio básico será muy parecida a la estructura incommensurada hexagonal encontrada en medio ácido [64, 65].

Universidad de Alicante



**Figura 4.16**. Curvas registradas para la UPD de plomo en medio básico para los tres planos de base del oro en NaOH  $0.1 \text{ M} + Pb(NO_3)_2$ . v = 50 mV/s.

Sobre el electrodo Au(1 0 0) el perfil voltamétrico de la UPD de plomo muestra dos picos principales(**figura 4.16a**). El pico principal del depósito aparece a 0.430 V, mientras que el segundo pico de depósito aparece a 0.38 V. Se observa un pico menos definido y de mucha menor intensidad a 0.491 V. Asociados a estos picos, se observan tres picos de disolución en la curva voltamétrica a 0.385, 0.475 y 0.572 V, observándose además otro pico a 0.415 V que no aparece en el barrido catódico, posiblemente porque se solapa con el pico que aparece a 0.38 V en el barrido negativo. El pico a 0.475 V es el pico principal de disolución, ya que comprende el 70% de la carga total asociada al proceso de disolución del plomo. La carga total del proceso es 340  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>, lo que representaría un valor de recubrimiento de 0.9. la curva es muy diferente a la obtenida en medio ácido, lo que indicaría que las estructuras de recubrimientos intermedios son diferentes, pero que al recubrimiento máximo se formará una estructura comprimida de plomo, posiblemente hexagonal compacta incommensurada como ocurre en el Au(1 1 1) [77].

Para el electrodo Au(1 1 0) (**figura 4.16b**), los picos del depósito y la disolución son mucho más anchos y peor definidos que en los otros planos de base del oro. Una situación similar se observa también en medio ácido, donde los picos para el proceso de UPD son también mucho más anchos. El pico principal del proceso catódico aparece a 0.50 V mientras que el para el proceso anódico tiene lugar a 0.56 V, la carga total para el proceso de UPD es 330  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>.

Los resultados obtenidos para los tres electrodos indican claramente que el proceso de UPD de plomo es muy sensible a la estructura de los electrodos de oro. Cada plano de base presenta un perfil voltamétrico distinto, en los cuales los picos principales aparecen a potenciales diferentes para cada electrodo (**figura 4.17**). Además, para el proceso de disolución, los distintos picos para los tres planos de base aparecen a potenciales característicos. A estos potenciales de pico, solo se registran valores muy pequeños de corriente para el resto de planos de base. Por debajo de 0.40 V las corrientes medidas son muy pequeñas para los tres planos de base, especialmente para los electrodos Au(1 1 1) y Au(1 0 0).

Se puede verificar esta hipótesis usando una superficie de oro poliorientada. Como se puede observar en la **figura 4.18a**, tres picos principales aparecen para el proceso de

disolución a los mismos valores de potencial que los picos principales de disolución en los tres planos de base. La única diferencia significativa es que el pico asignado a las facetas (1 1 1) se escinde en dos.



**Figura 4.17**. Comparación de las curvas voltamétricas correspondientes a la disolución de la adcapa de UPD de plomo para los tres planos de base del oro en medio NaOH  $0.1 \text{ M} + Pb(NO_3)_2$ . v = 50 mV/s.

Además de estos picos se observan en la curva voltamétrica otros pequeños picos, probablemente asociados a la disolución del plomo depositado sobre escalones o "kinks" de la superficie poliorientada. Este es el caso principalmente para las corrientes medidas por debajo de 0.40 V. Como para los planos de base las corrientes son muy bajas en esta región, el proceso de adsorción/disolución del plomo en los sitios de escalón y "kinks" debería ser el responsable de las corrientes altas registradas a potenciales inferiores a 0.40 V. Las alturas relativas (o las cargas) de los diferentes picos pueden compararse entre ellas para estimar el área relativa de las diferentes facetas en el electrodo. En este caso la carga bajo el pico asociado a las facetas (1 1 1) es significativamente mayor que el área asociada a las facetas (1 0 0), lo que nos indica que el área total para las facetas (1 1 1) es mayor que para las facetas (1 0 0). Este

resultado está en concordancia con el tamaño relativo de estas dos facetas en el electrodo de oro monocristalino poliorientado.



**Figura 4.18**. Curvas voltamétricas para la UPD de plomo en medio NaOH  $0.1 \text{ M} + Pb(NO_3)_2$  para el electrodo de oro poliorientado (a) y para la superficie escalonada Au $(1 \ 1 \ 1)$  (b). v = 50 mV/s.

El problema principal en la asignación de sitios sobre las nanopartículas usando las señales de los picos observados en los tres planos de base es que los tamaños de las facetas en las nanopartículas son mucho más pequeños que los dominios presentes en los electrodos monocristalinos. Este efecto puede dar como resultado diferentes potenciales de pico y/o formas en las curvas voltamétricas de las nanopartículas con respecto a los electrodos monocristalinos. Un ejemplo de esto puede observarse en el perfil voltamétrico de la superficie del electrodo Au(775) (figura 4.18b), que es una superficie escalonada que presenta terrazas con 6 átomos de oro de anchura y escalones de simetría (110). La curva voltamétrica de la UPD de plomo sobre este electrodo muestra un pico de disolución a 0.560 V asociado a los escalones (110) y un pico a 0.415 V asociado a las terrazas (1 1 1), de forma muy similar a las curvas obtenidas en medio ácido para las superficies escalonadas. Este pico es mucho más ancho y se encuentra desplazado 20 mV a potenciales más negativos que el pico principal obtenido con la superficie del Au(1 1 1). Así, podemos asignar la escisión de los picos observada en el voltagrama del electrodo de oro poliorientado a la diferencia de tamaño entre los dominios (111); los dominios más estrechos dan un pico ancho a 0.415 V para la disolución del plomo mientras que los dominios más grandes dan un pico estrecho a 0.435 V. Aunque el tamaño de los dominios puede afectar al potencial de la disolución del plomo, el desplazamiento de los picos es pequeño incluso para dominios relativamente estrechos. Esta característica del sistema nos permitirá identificar dominios (1 1 1) y (1 0 0) que tengan como mínimo 4 átomos de anchura.

Como medida adicional, la UPD de plomo se puede utilizar para estimar el área superficial real del electrodo. Para el proceso de UPD, entre 0.25 V y 0.70 V se ha medido un valor de densidad de carga para el electrodo de oro poliorientado de 420  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>. Este valor de carga se usará para evaluar el área superficial de las nanopartículas sintetizadas.

El otro propósito importante del método de caracterización es determinar si la superficie del electrodo está limpia, especialmente para las nanopartículas. El método más simple para limpiar la película de moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas es la oxidación de dicha película adsorbida. Para verificar si este procedimiento es capaz de limpiar los electrodos, se sumergió durante un minuto un electrodo poliorientado de oro en el surfactante, y luego se enjuagó con acetona y con

agua. Este proceso simula las condiciones en que se sintetizan y limpian las nanopartículas. Posteriormente se transfirió el electrodo a una célula electroquímica que contenía una disolución de NaOH 0.1 M y se cicló entre 0.00 y 1.70 V. El surfactante se elimina oxidativamente a potenciales mayores de 1.20 V, potencial al que comienza la oxidación superficial del oro. Debido a la baja actividad catalítica del oro para la oxidación de materia orgánica, solo se consigue la limpieza total de la superficie tras más de 10 ciclos. Aunque la superficie está prácticamente limpia tras una serie grande de ciclos, estos ciclos de oxidación/reducción alteran significativamente la estructura superficial. Se sabe, a partir de los estudios de formación de óxido sobre las superficies monocristalinas de oro, que los ciclos de oxidación/reducción conducen a la modificación del orden superficial de los electrodos [88, 89]. Después de varios ciclos de oxidación/reducción la superficie inicialmente plana del electrodo monocristalino se vuelve rugosa. Sin embargo, los cambios inducidos por un único ciclo de oxidación son bastante pequeños en comparación con los observados en el caso de electrodos de platino [90]. Por lo tanto debemos evitar realizar un número alto de ciclos de oxidación/reducción en el electrolito soporte y es necesario encontrar un método de limpieza alternativo para las nanopartículas.

Otra ventaja de la UPD de plomo en medio básico es que la formación del depósito de PbO<sub>2</sub> tiene lugar a potenciales menores a 1.10 V vs. RHE, y esta capa puede proteger la superficie del oro de su posterior oxidación. El perfil voltamétrico para el depósito/disolución del PbO<sub>2</sub> que se puede ver en la **figura 4.19** muestra dos picos principales. El pico principal que aparece a alrededor de 1.2 V corresponde a un proceso superficial [91], probablemente asociado a una primera capa de PbO<sub>2</sub> en contacto con la superficie del oro. Un segundo pico de depósito, que tiene la forma característica de un proceso irreversible controlado por la difusión del Pb(OH)<sub>3</sub>, se observa a 1.50 V. Este pico corresponde a la formación de una capa tridimensional de PbO<sub>2</sub>. El cruce de las curvas de corriente en el barrido positivo y negativo a 1.42 y 1.32 V se asocia a la cinética de nucleación y crecimiento en la formación de la capa de PbO<sub>2</sub> [92], es decir, la formación de la película tridimensional está controlado por la etapa de nucleación. La disolución de esta película también es un proceso controlado cinéticamente, eso es, el pico principal aparece a 0.92 V con un hombro a potenciales ligeramente superiores. Además de este pico también se observan corrientes significativas de reducción en el

rango de potenciales donde tiene lugar el proceso de UPD. Estas corrientes pueden ser asignadas inicialmente a la reducción de especies de Pb(IV) solubles formadas durante el depósito de PbO<sub>2</sub> [91], ya que no se observan cuando se produce el depósito en condiciones hidrodinámicas. Con independencia de la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de depósito/disolución de PbO<sub>2</sub> y en la UPD de plomo, el hecho es que la curva voltamétrica registrada en la región de UPD permanece inalterada después de la completa disolución de todas las especies de Pb(IV). Esto quiere decir que la estructura superficial del electrodo no se ve afectada por el proceso de depósito/disolución de PbO<sub>2</sub>. Para la superficie Au(1 1 1) se observa un comportamiento muy similar al descrito.



**Figura 4.19**. Perfiles voltamétricos para el electrodo policristalino de oro en NaOH 0.1 M (línea discontinua) y en NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$  (línea continua). v = 50 mV/s.

Para comprobar si la capa de  $PbO_2$  era capaz de eliminar el surfactante de la superficie del electrodo, se sumergió el electrodo poliorientado de oro durante un minuto en el surfactante, y después se enjuagó con acetona y agua ultrapura para simular el proceso de síntesis y limpieza química de las nanopartículas, posteriormente se transfirió a una célula electroquímica que contenía NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$  0.001 M. Las curvas voltamétricas registradas antes y después del ciclo de depósito/disolución de la capa de  $PbO_2$  muestran cambios significativos entre ellas (**figura 4.20**). En la curva voltamétrica inicial se observa menos corriente en los picos de disolución, con menor valor para la carga, alrededor de un 94 % de la asociada a una superficie limpia, lo que indica que la superficie está contaminada por el surfactante. Después del primer ciclo de depósito/disolución, el perfil voltamétrico es el mismo que el que se obtiene para un electrodo de oro poliorientado limpio después del tratamiento a la llama, probando que el procedimiento de limpieza ha sido capaz de eliminar el surfactante de la superficie del electrodo sin modificar su superficie de forma significativa.



**Figura 4.20**. Comparación de las curvas voltamétricas obtenidas para el electrodo de oro poliorientado en NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$ , la línea discontinua nos muestra la superficie tras ponerse en contacto con el surfactante, la línea continua corresponde a la superficie limpia. v = 50 mV/s.

También se probó el procedimiento de limpieza con las nanopartículas. Como puede observarse, el perfil voltamétrico para la UPD es muy parecido al que se obtiene para un electrodo poliorientado de oro. La principal diferencia es que el pico correspondiente a las facetas (1 1 1) ya no se divide en dos y sólo se observa un pico más ancho a los potenciales correspondientes a las facetas estrechas (1 1 1). El método de limpieza se comparó con los resultados obtenidos cuando las nanopartículas se limpian oxidativamente en NaOH 0.1 M. Como se puede ver (**figura 4.21**), los picos están peor definidos que los picos correspondientes cuando las nanopartículas se limpian depositando una película de PbO<sub>2</sub>, lo que indica que la estructura superficial ha sido alterada o que no hemos sido capaces de eliminar el surfactante.

Se puede argumentar que, después de eliminar la capa de surfactante, puede tener lugar la agregación de las nanopartículas. Sin embargo, experimentos llevados a cabo anteriormente con nanopartículas de platino y paladio muestran que la forma de la curva voltamétrica no cambia a medida que se aumenta la masa de nanopartículas depositadas [93]. La única diferencia en la voltametría cíclica fue la corriente, que era directamente proporcional a la masa de nanopartículas. A medida que aumenta la masa, se espera que también aumente la posibilidad de formar aglomerados. La relación lineal entre la corriente y la masa indica que toda la superficie de las nanopartículas es activa, no observándose la formación de aglomerados. La invarianza en el perfil voltamétrico también sugiere que las propiedades de las nanopartículas de oro, se observa un aumento en la carga para el proceso de depósito de plomo. Este hecho indica que el área total disponible para la UPD aumenta y que una posible agregación no modifica las propiedades de las nanopartículas.



**Figura 4.21**. Comparación de las voltametrías cíclicas obtenidas en NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$  para las nanopartículas limpiadas oxidativamente en NaOH 0.1 M (línea discontinua) y las limpiadas en NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$ . v = 50 mV/s.

### 4.4 Efecto de los modificadores superficiales sobre la estructura superficial de las nanopartículas sintetizadas en microemulsión.

Una vez establecido el método de limpieza y caracterización, se puede estudiar el efecto sobre la superficie final de los cambios en el procedimiento de preparación de las nanopartículas. En la figura pueden observarse los perfiles voltamétricos para la UPD de plomo sobre las nanopartículas de oro sintetizadas en microemulsión agua en aceite sin ningún aditivo y en presencia de yoduro y sulfuro en la disolución micelar. Para una mejor comparación entre el comportamiento de los tres tipos de nanopartículas, se estimó el área superficial de las nanopartículas usando la carga medida para el proceso de UPD de plomo sobre el electrodo de oro poliorientado (420  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>). Como puede verse, las curvas voltamétricas muestran diferencias significativas entre ellas. Las nanopartículas que presentan picos mejor definidos para el proceso de disolución de

plomo son aquellas sintetizadas en presencia de yoduro (**figura 4.22b**), ya que presentan un perfil voltamétrico para la UPD de plomo con un pico bien desarrollado correspondiente a las facetas (1 1 1) estrechas, y un pico correspondiente a las facetas (1 0 0) similar al obtenido en el electrodo de oro poliorientado. De hecho, el perfil voltamétrico es muy parecido al obtenido para el electrodo poliorientado de oro, lo que indica que la relación entre los diferentes sitios es muy similar al obtenido en aquel electrodo.

Por otra parte, el perfil voltamétrico obtenido para las nanopartículas de oro sintetizadas en presencia de sulfuro (**figura 4.22c**) no presenta el pico correspondiente a las terrazas (1 0 0). Además, sólo se observa un pico ancho y pequeño para las facetas (1 1 1) y las corrientes a potenciales menores de 0.40 V correspondiente al depósito/disolución de plomo sobre los escalones y "kinks" son mayores que las medidas para los otros dos electrodos de nanopartículas. Esto quiere decir que las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro tienen dominios con orientaciones (1 1 1) y (1 0 0) pequeños, probablemente una consecuencia de la forma irregular de las nanopartículas. Se debe decir que cualquier nanopartícula tendrá sitios (1 1 1), (1 1 0) y (1 0 0). Estos sitios formarán parte de terrazas, escalones o "kinks". Para las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro, las facetas (1 1 1) y (1 0 0) (dominios regulares de sitios (1 1 1) y (1 0 0), respectivamente) son muy pequeñas.

En la curva voltamétrica de UPD de plomo registrada para las nanopartículas sintetizadas en ausencia de modificadores superficiales (**figura 4.22a**) aparecen los picos asociados a las facetas  $(1 \ 1 \ 1) \ y \ (1 \ 0 \ 0)$ . Sin embargo, los picos son más pequeños que los obtenidos para las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro.

Este comportamiento diferente de la UPD de plomo sobre las diferentes nanopartículas no puede ser atribuido a efectos de tamaño, ya que el tamaño de las nanopartículas, como se determinó por TEM, es muy similar en los tres casos. Por tanto, debe ser consecuencia de la superficie diferente de las nanopartículas inducida por la presencia de adsorbatos en las disoluciones micelares. Se sabe que el yoduro forma estructuras ordenadas sobre las superficies Au(1 1 1) y Au(1 0 0) [94-96]. La formación de estas estructuras ordenadas estabilizará el yoduro adsorbido sobre la superficie, y entonces, si

la superficie se modifica en presencia de yoduro adsorbido (en este caso, por depósito de oro), el yoduro inducirá la formación de facetas  $(1\ 1\ 1)\ y\ (1\ 0\ 0)$ . Durante la síntesis de nanopartículas, el primer paso es la formación de un núcleo de oro. Sobre este núcleo, el yoduro presente en la micela se adsorberá fuertemente (probablemente como yodo) sobre oro. Conforme avanza la reacción y se van añadiendo átomos de oro al núcleo inicial, la especie adsorbida de yodo guiará el proceso de depósito de nuevos átomos de oro de manera que tenderán a formar facetas  $(1\ 1\ 1)\ o\ (1\ 0\ 0)$ , es decir, el depósito tendrá lugar preferentemente en los bordes (escalones) de los dominios  $(1\ 1\ 1)\ y\ (1\ 0\ 0)$  preexistentes. Así pues, el tamaño de las facetas  $(1\ 1\ 1)\ y\ (1\ 0\ 0)$  tenderá a ser maximizado por la presencia de yodo, y la relación de superficie con facetas  $(1\ 1\ 1)\ y\ (1\ 0\ 0)$  con respecto a la superficie total de electrodo será la mayor de los tres tipos de nanopartículas.

Se han observado efectos similares causados por la presencia de yodo para electrodos monocristalinos de platino y paladio. Cuando se somete una superficie escalonada de platino que contiene terrazas (1 1 1) al tratamiento de llama y posteriormente se enfria en una atmósfera que contenga vapores de yodo, la topografía de la superficie difiere de la estructura superficial teórica de la superficie escalonada [97]. La presencia de vapor de yodo en la atmósfera refrigerante, cuando el electrodo está todavía caliente y los átomos de platino tienen una movilidad superficial significativa, conduce al facetado superficial de tal modo que las terrazas tienen una anchura entre 4 y 5 veces mayor que el valor teórico. Sobre electrodos monocristalinos de paladio, la disolución de paladio desordenado en presencia de yoduro adsorbido causa el reordenamiento de la superficie, ya que la disolución del paladio sobre estos electrodos tiene lugar preferentemente sobre los átomos de borde de escalón [98-105].



**Figura 4.22**. Voltametría cíclica de las nanopartículas sintetizadas en ausencia de modificadores superficiales (a), en presencia de yoduro (b) y en presencia de sulfuro (c) en NaOH  $0.1 \text{ M} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.001 M. v = 2 mV/s.

Por otra parte, el comportamiento del azufre adsorbido es completamente diferente al del yodo. Se sabe que el azufre se adsorbe preferentemente sobre la parte superior del escalón en las superficies escalonadas de cobre [106]. Este sitio de adsorción preferencial también se propuso para las superficies escalonadas de platino [107]. La parte superior del escalón esta formada por átomos con un número de coordinación muy bajo. Por lo tanto, podemos sugerir que el azufre, cuando se adsorbe sobre una superficie metálica, preferirá la adsorción sobre los átomos con menor coordinación, y no sobre los átomos de las terrazas  $(1 \ 1 \ 1) \ y \ (1 \ 0 \ 0)$ , que tienen un mayor número de coordinación. Cuando se sintetizan las nanopartículas en presencia de sulfuro (que se adsorberá como azufre en la superficie), el azufre preferirá átomos con números bajos de coordinación, conduciendo a una nanopartícula con muchos defectos, probablemente sin facetas  $(1 \ 0 \ 0)$ , y con facetas  $(1 \ 1 \ 1)$  muy pequeñas.

#### 4.5 Limpieza y caracterización de nanopartículas sintetizadas en presencia de CTAB.

#### 4.5.1. Comprobación del método de limpieza.

Es de suponer que la adición de NaOH a la suspensión de nanopartículas tras centrifugar, como se dijo en el capítulo 3, ayude a limpiar la partícula. A pH alcalino, la densidad de carga sobre la superficie del oro disminuye, por lo que el OH<sup>-</sup> desplaza al Br<sup>-</sup>, y al ser un contraión que interactúa de manera más débil con la superficie de Au que el Br<sup>-</sup>, hace que la capa de CTAB adsorbido sea menos estable, ayudando a eliminarlo de la superficie [108, 109]. Pero, al igual que ocurre con las nanopartículas sintetizadas en microemulsión, debe de comprobarse con un electrodo policristalino que el procedimiento de limpieza es eficaz con este otro surfactante.

El procedimiento consistió en sumergir el electrodo en CTAB 0.1 M durante unos minutos, enjuagarlo con agua ultrapura y someterlo al tratamiento descrito en el capítulo 3, observándose una interacción débil del surfactante con electrodo, que recupera su perfil voltamétrico original en un solo ciclo (**figura 4.23**).



**Figura 4.23**. Perfiles voltamétricos para el electrodo policristalino de oro en NaOH  $0.1 \text{ M} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.001 M tras tratamiento a la llama (línea continua) y tras unos minutos sumergido en una disolución de CTAB 0.1 M. v = 50 mV/s.

Para estar más cercanos a las condiciones reales de las nanopartículas se dejó sumergido el electrodo de oro en la disolución de CTAB 0.1 M durante una semana, obteniéndose resultados similares, aunque inicialmente los picos de UPD de Pb no se encuentran tan bien definidos debido a presencia de CTAB sobre la superficie. El estado del electrodo recién quemado se recupera en unos pocos ciclos (**figura 4.24**), es decir, es posible eliminar el surfactante de la superficie del oro utilizando el mismo método que para las nanopartículas sintetizadas en microemulsión.



**Figura 4.24**. Perfiles voltamétricos para el electrodo policristalino de oro en NaOH  $0.1 \text{ M} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Tras una semana sumergido en una disolución de CTAB 0.1 M, 1er ciclo (línea continua), voltagrama estabilizado (línea discontinua) y curva obtenida tras oxidar a potenciales altos (línea punteada). v = 50 mV/s.

## 4.5.2 Caracterización superficial de las nanobarras de oro mediante UPD de plomo en medio básico y ácido.

Al igual que para las partículas sintetizadas en microemulsión, se procedió a la limpieza y caracterización electroquímica de las nanobarras y las partículas semilla en NaOH 0.1 M + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.001 M para comprobar su estructura superficial (**figura 4.25**), obteniéndose una curva muy parecida a la de los electrodos de oro policristalinos, pero con algunas peculiaridades. Mientras que las partículas utilizadas como semilla presentan un perfil de UPD de plomo en medio básico prácticamente idéntico al obtenido para las nanopartículas sintetizadas en microemulsión sin ningún tipo de modificador superficial, con sus contribuciones a 0.43 V(RHE) debidas a los sitios (1 1 1) y a 0.48 V(RHE) correspondientes a las terrazas (1 0 0), la voltametría correspondiente a las nanobarras de oro presenta diferencias significativas. La más

importante es la ausencia de pico a 0.47 V(RHE) que indica una presencia insignificante de sitios de terraza (1 0 0) en la superficie de las nanobarras, la otra diferencia que puede resultar significativa es la aparición del pico correspondiente a un potencial elevado (0.44 V(RHE)), presentando una anchura de pico considerable, con lo que podría solapar con la contribución a 0.48 V(RHE) debida a los sitios (1 0 0).

Como se ha visto anteriormente, el proceso de UPD de plomo en medio ácido presenta características muy similares al proceso en medio básico, pero la ventana de potencial en el que tienen lugar los procesos de adsorción-desorción del plomo sobre el oro en ese medio es mayor, por lo que en medio ácido sería posible separar las contribuciones al voltagrama de los sitios  $(1 \ 1 \ 1) \ y \ (1 \ 0 \ 0)$ . Para ello, tras efectuar el procedimiento de limpieza en medio básico se transfirió el electrodo a una célula cuyo electrolito era HClO<sub>4</sub> 0.1 M+PbCO<sub>3</sub> 10<sup>-3</sup> M y se registró el voltagrama entre -0.15 y 0.70 V, corroborándose lo observado en medio básico (**figura 4.26**). Aparecen grandes contribuciones a 0.06 V y 0.11 V correspondientes a los sitios de terraza (1 1 1), pero no aparece el pico característico a 0.15 V correspondiente a los sitios de terraza (1 0 0), lo cual indica que los sitios de terraza (1 0 0) no se encuentran presentes en la superficie de las nanobarras de oro.

Aparte de la ausencia de dominios (1 0 0) sobre la superficie de las nanobarras, llama la atención otra diferencia notable con la estructura nominal propuesta en la literatura [110], que es la gran presencia de dominios (1 1 1), que deberían de estar presentes sólo en las puntas de las nanobarras de oro. Esta gran presencia puede explicarse atendiendo a dos mecanismos: Las caras de las nanobarras están compuestas por facetas (1 1 0) unidas por zonas con presencia de terrazas (1 1 1) [111], y las caras de las nanobarras no son facetas perfectas, sino que muestran corrugaciones, reconstrucciones y microfacetados [110] que se alejan de la estructura ideal y tienden a dar una superficie más estable aumentando la proporción de sitios con mayor número de coordinación. También se ha observado que el ión bromuro, responsable de las interacciones del CTAB con el sustrato, presenta una interacción muy fuerte con superficies con gran número de defectos [112], lo que estabiliza los defectos sobre la superficie y hace menos probable el desarrollo de facetas definidas.



**Figura 4.25**. Voltametrías obtenidas en una disolución NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$  10<sup>-3</sup> M para las nanopartículas utilizadas como núcleos de crecimiento (A) y para las barras largas de oro (B). La corriente está normalizada suponiendo que la carga para el proceso en el Au Poli es de 420  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>, v=50 mV/s.



**Figura 4.26**. Voltametrías obtenidas en una disolución  $HClO_4 0.1 \text{ M} + PbCO_3 10^{-3} \text{ M}$  para las nanobarras de oro (A) y Para el electrodo de oro policristalino indicando las contribuciones de los diferentes sitios superficiales (B). La corriente está normalizada suponiendo que la carga para el proceso en el Au Poli es de 420  $\mu$ C·cm<sup>-2</sup>, v=50 mV/s.

# 4.5.3 Caracterización superficial de los nanocubos de oro mediante UPD de plomo en medio básico.

Los resultados voltamétricos de los nanocubos de oro (**figura 4.27**) en NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2$  0.001 M nos muestran como diferencia principal frente a las nanopartículas esféricas y las nanobarras la gran contribución debida al pico situado a 0.48 V(RHE). Mientras que en las otras partículas es muy pequeña, o ni siquiera visible, en este caso tiene la misma altura de pico que la contribución debida a los sitios (1 1 0) y un 70 % de la altura del pico a 0.44 V debido a los sitios de terraza (1 1 1). Este crecimiento, como ya se dijo, está promovido por la cinética de crecimiento rápida en presencia de concentraciones de surfactante relativamente bajas y concentraciones de reductor relativamente altas, que dan lugar a superficies a priori más inestables [113].

Aún teniendo en cuenta que la cantidad de sitios (1 0 0) que refleja el voltagrama es muy superior a la del resto de las nanopartículas estudiadas en este trabajo, su valor es sensiblemente menor al que cabría esperar dado el elevado rendimiento de partículas cúbicas obtenido en la síntesis, ya que sólo alrededor del 16 % de la carga del barrido anódico corresponde al proceso de desorción del plomo sobre las terrazas (1 0 0). El resto de la carga no puede venir de la suma de las contribuciones (15%) de partículas no cúbicas que aparecen en la síntesis y de los posibles defectos en las proximidades de las aristas de los cubos. Lo cual implica que, al igual que ocurre con las nanobarras de oro, aunque nominalmente las caras del cubo deberían ser grandes dominios (1 0 0), en realidad la superficie no mantiene exactamente la estructura del seno, a pesar de su forma tan bien definida como lo muestra el análisis por TEM. Tampoco puede descartarse que el pico asociado a dominios cortos (1 0 0) no solape con otros picos presentes en el voltagrama, dando así una menor contribución de lo esperado.



**Figura 4.27**. Voltametrías obtenidas en una disolución NaOH 0.1 M +  $Pb(NO_3)_2 10^{-3}$  M para los nanocubos de oro. v=50 mV/s.

#### Referencias

- 1. G.A.Somorjai, Chemistry in Two Dimensions: Surfaces, Cornell University Press, 1981.
- 2. W. Gaebler, K. Jacobi, W. Ranke, Surface Science, 75 (1978) 355.
- 3. C. Ratsch, J. A. Venables, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21 (2003) S96-S109.
- 4. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth, An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition", VCH, 1996.
- 5. H. Roder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern, Surface Science, 376 (1997) 13.
- 6. B. Alvarez, V. Climent, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 2 (2000) 427.
- 7. B. Alvarez, V. Climent, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 2 (2000) 427.
- 8. B. Alvarez, V. Climent, A. Rodes, J. M. Feliu, Journal of Electroanalytical Chemistry, 497 (2001) 125.
- 9. B. Alvarez, A. Berna, A. Rodes, J. M. Feliu, Surface Science, 573 (2004) 32.

- 10. R. Gomez, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 340 (1992) 349.
- 11. F. J. Gutierrez de Dios, R. Gomez, J. M. Feliu, Electrochemistry Communications, 3 (2001) 659.
- 12. E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 350 (1993) 73.
- E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 368 (1994) 101.
- 14. E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Catalysis, 152 (1995) 264.
- 15. E. Herrero, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 394 (1995) 161.
- 16. E. Herrero, A. Rodes, J. M. Perez, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 393 (1995) 87.
- 17. E. Herrero, A. Rodes, J. M. Perez, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 412 (1996) 165.
- 18. M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 351 (1993) 299.
- 19. M. J. Llorca, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 373 (1994) 217.
- M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 376 (1994) 151.
- 21. M. D. Macia, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Electrochemistry Communications, 1 (1999) 87.
- 22. M. D. Macia, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry, 500 (2001) 498.
- 23. P. Rodriguez, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, Anal. Chem., 77 (2005) 5317.
- 24. P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4308.
- 25. P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, Electrochimica Acta, 50 (2005) 3111.
- 26. Rodriguez, P., "Determinación de la distribución de los dominios en superficies de platino. De los monocristales a las nanopartículas". Tesis Doctoral. 2007.
- 27. E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, Chem. Rev., 101 (2001) 1897.

- 28. M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of electrochemical deposition", Wiley Inter-science, 1998.
- 29. H. P. Dhar, B. E. Conway, K. M. Joshi, Electrochimica Acta, 18 (1973) 789.
- 30. A. J. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods, Wiley and sons, New York, 2001.
- 31. N. Garcia-Araez, J. J. Lukkien, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 1.
- 32. M. T. M. Koper, Journal of Electroanalytical Chemistry, 450 (1998) 189.
- 33. P. Cavallotti, Surface Science, 83 (1979) 325.
- M. Davila, F. Roma, J. L. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, Surface Science, 600 (2006) 2011.
- 35. N. Garcia-Araez, J. J. Lukkien, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006) 1.
- 36. M. T. M. Koper, Journal of Electroanalytical Chemistry, 574 (2005) 375.
- 37. M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, Surface Science, 498 (2002) 105.
- 38. M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, R. A. van Santen, Surface Science, 478 (2001) L339-L344.
- M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, Journal of Electroanalytical Chemistry, 485 (2000) 161.
- 40. M. T. M. Koper, Electrochimica Acta, 44 (1998) 1207.
- 41. S. J. Mitchell, M. T. M. Koper, Surface Science, 563 (2004) 169.
- 42. I. A. Hamad, D. T. Robb, P. A. Rikvold, Journal of Electroanalytical Chemistry, In Press, Corrected Proof -1935.
- 43. S. Frank, P. A. Rikvold, Surface Science, 600 (2006) 2470.
- 44. I. Abou Hamad, S. J. Mitchell, T. Wandlowski, P. A. Rikvold, G. Brown, Electrochimica Acta, 50 (2005) 5518.
- 45. I. Abou Hamad, P. A. Rikvold, G. Brown, Surface Science, 572 (2004) L355-L361.
- 46. I. Abou Hamad, T. Wandlowski, G. Brown, P. A. Rikvold, Journal of Electroanalytical Chemistry, 554-555 (2003) 211.
- 47. S. J. Mitchell, G. Brown, P. A. Rikvold, Surface Science, 471 (2001) 125.
- 48. S. J. Mitchell, G. Brown, P. A. Rikvold, Journal of Electroanalytical Chemistry, 493 (2000) 68.

- 49. P. A. Rikvold, G. Brown, M. A. Novotny, A. Wieckowski, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 134 (1998) 3.
- 50. P. A. Rikvold, J. Zhang, Y.-E. Sung, A. Wieckowski, Electrochimica Acta, 41 (1996) 2175.
- 51. P. A. Rikvold, M. Gamboa-Aldeco, J. Zhang, M. Han, Q. Wang, H. L. Richards, A. Wieckowski, Surface Science, 335 (1995) 389.
- 52. M. Gamboa-Aldeco, P. Mrozek, C. K. Rhee, A. Wieckowski, P. A. Rikvold, Q. Wang, Surface Science, 297 (1993) L135-L140.
- 53. P. A. Rikvold, J. B. Collins, G. D. Hansen, J. D. Gunton, Surface Science, 203 (1988) 500.
- 54. M. Legault, L. Blum, D. A. Huckaby, Journal of Electroanalytical Chemistry, 409 (1996) 79.
- 55. R. J. Baxter, "Exactly Solved Models in Statistical Mechanics", Academic Press, 1982.
- 56. A. Aramata, S. Terui, S. Taguchi, T. Kawaguchi, K. Shimazu, Electrochimica Acta, 41 (1996) 761.
- 57. H. Furukawa, K. Ajito, M. Takahashi, M. Ito, Journal of Electroanalytical Chemistry, 280 (1990) 415.
- 58. M. Ito, M. Nakamura, Faraday Discussions, 121 (2002) 71.
- 59. M. J. Bennahmias, S. Lakkaraju, B. M. Stone, K. Ashley, Journal of Electroanalytical Chemistry, 280 (1990) 429.
- 60. I. Yagi, S. Nakabayashi, K. Uosaki, Surface Science, 406 (1998) 1.
- 61. E. D. Mishina, N. Ohta, Q.-K. Yu, S. Nakabayashi, Surface Science, 494 (2001) L748-L754.
- 62. E. Herrero, S. Glazier, L. J. Buller, H. D. Abruna, Journal of Electroanalytical Chemistry, 461 (1999) 121.
- 63. E. Herrero, S. Glazier, H. D. Abruna, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 9825.
- 64. M. G. Samant, M. F. Toney, G. L. Borges, L. Blum, O. R. Melroy, J. Phys. Chem., 92 (1988) 220.
- M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Samant, G. L. Borges, O. R. Melroy, D. Yee, L. B. Sorensen, J. Phys. Chem., 99 (1995) 4733.
- 66. G. M. Bommarito, D. Acevedo, J. F. Rodriguez, H. D. Abruna, Journal of Electroanalytical Chemistry, 379 (1994) 135.
- 67. R. Vidu, S. Hara, Journal of Electroanalytical Chemistry, 475 (1999) 171.

- 68. G. Y. Wu, S. E. Bae, A. A. Gewirth, J. Gray, X. D. Zhu, T. P. Moffat, W. Schwarzacher, Surface Science, 601 (2007) 1886.
- 69. S. G. Garcia, D. R. Salinas, G. Staikov, Surface Science, 576 (2005) 9.
- 70. T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, Journal of Electroanalytical Chemistry, 315 (1991) 275.
- W. J. Lorenz, L. M. Gassa, U. Schmidt, W. Obretenov, G. Staikov, V. Bostanov, E. Budevski, Electrochimica Acta, 37 (1992) 2173.
- 72. W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, H. Meyer, R. J. Nichols, Chemical Physics Letters, 200 (1992) 343.
- 73. F. Moller, O. M. Magnussen, R. J. Behm, Electrochimica Acta, 40 (1995) 1259.
- 74. W. J. Lorenz, G. Staikov, Surface Science, 335 (1995) 32.
- 75. N. Shinotsuka, K. Sashikata, K. Itaya, Surface Science, 335 (1995) 75.
- 76. J. Inukai, S. Sugita, K. Itaya, Journal of Electroanalytical Chemistry, 403 (1996) 159.
- 77. U. Schmidt, S. Vinzelberg, G. Staikov, Surface Science, 348 (1996) 261.
- 78. M. Hara, Y. Nagahara, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itaya, Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004) E92-E96.
- 79. C. H. Chen, N. Washburn, A. A. Gewirth, J. Phys. Chem., 97 (1993) 9754.
- N. J. Tao, J. Pan, Y. Li, P. I. Oden, J. A. DeRose, S. M. Lindsay, Surface Science, 271 (1992) L338-L344.
- 81. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, London, 1993.
- 82. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 101 (1979) 285.
- A. Hamelin, A. Katayama, Journal of Electroanalytical Chemistry, 117 (1981) 221.
- 84. A. Hamelin, A. Katayama, G. Picq, P. Vennereau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 113 (1980) 293.
- A. Hamelin, J. Lipkowski, Journal of Electroanalytical Chemistry, 171 (1984) 317.
- 86. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 165 (1984) 167.
- 87. J. Clavilier, in A.Wieckowski (Ed.), "Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications", Marcel-Dekker, 1999,
- R. J. Nichols, O. M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R. J. Behm, D. M. Kolb, Journal of Electroanalytical Chemistry, 290 (1990) 21.
- 89. M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, Solid State Ionics, 94 (1997) 171.
- K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8 (1990) 515.
- 91. R. R. Adzic, A. V. Tripkovic, N. M. Markovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 114 (1980) 37.
- J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, A. Lasia, Journal of The Electrochemical Society, 147 (2000) 2969.
- J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 554-555 (2003) 273.
- 94. B. M. Ocko, G. M. Watson, J. Wang, J. Phys. Chem., 98 (1994) 897.
- X. Gao, G. J. Edens, F. C. Liu, M. J. Weaver, A. Hamelin, J. Phys. Chem., 98 (1994) 8086.
- 96. N. Batina, T. Yamada, K. Itaya, Langmuir, 11 (1995) 4568.
- 97. E. Herrero, J. M. Orts, A. Aldaz, J. M. Feliu, Surface Science, 440 (1999) 259.
- J. R. McBride, M. P. Soriaga, Journal of Electroanalytical Chemistry, 303 (1991) 255.
- 99. Y. G. Kim, J. H. Baricuatro, M. P. Soriaga, D. Wayne Suggs, Journal of Electroanalytical Chemistry, 509 (2001) 170.
- W. F. Temesghen, J. B. Abreu, R. J. Barriga, E. A. Lafferty, M. P. Soriaga, K. Sashikata, K. Itaya, Surface Science, 385 (1997) 336.
- 101. A. Carrasquillo, J. J. Jeng, R. J. Barriga, W. F. Temesghen, M. P. Soriaga, Inorganica Chimica Acta, 255 (1997) 249.
- M. P. Soriaga, J. A. Schimpf, J. Carrasquillo, J. B. Abreu, W. Temesghen, R. J. Barriga, J. J. Jeng, K. Sashikata, K. Itaya, Surface Science, 335 (1995) 273.
- J. A. Schimpf, A. Carrasquillo, M. P. Soriaga, Electrochimica Acta, 40 (1995) 1203.
- J. B. Abreu, R. J. Barriga, W. Temesghen, J. A. Schimpf, M. P. Soriaga, Journal of Electroanalytical Chemistry, 381 (1995) 239.
- J. A. Schimpf, J. B. Abreu, A. Carrasquillo, M. P. Soriaga, Surface Science, 314 (1994) L909-L912.
- 106. L. Masson, L. Barbier, J. Cousty, B. Salanon, Surface Science, 338 (1995) 60.
- E. Herrero, V. Climent, J. M. Feliu, Electrochemistry Communications, 2 (2000) 636.
- 108. M. Jaschke, H. J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, Langmuir, 13 (1997) 1381.

- 109. H. Kawasaki, K. Nishimura, R. Arakawa, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 2683.
- 110. C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, J. Mater. Chem. 12 (2002)1765.
- 111. P. L. Gai, M. A. Harmer, Nano Lett., 2 (2002) 771.
- 112. C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, A. Rousseau, Journal of Electroanalytical Chemistry, 151 (1983) 149.
- 113. T. K. Sau, C. J. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8648.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



## Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

## Capítulo 5:

# Reacción de reducción de oxígeno molecular en medio básico.



### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

#### 5 Reacción de reducción de oxígeno molecular en medio básico.

#### 5.1. Introducción

La reacción de reducción de oxígeno en medio básico es una de las reacciones electrocatalíticas más importantes debido a su determinante papel en varios procesos de gran importancia en la práctica como son la conversión electroquímica de energía mediante pilas de combustible alcalinas [1, 2], las baterías aire-metal [3, 4], células cloro-sosa con cátodos despolarizados con aire [5, 6], así como en la corrosión [7, 8] y en sensores electroquímicos [9]. A consecuencia de esto, ha estado durante muchos años en el punto de mira de los investigadores en el campo de la electroquímica. La reacción de reducción de oxígeno continúa siendo un reto debido a su compleja cinética y a la necesidad de mejores electrocatalizadores.

Esta reacción ha sido estudiada sobre varios sustratos como carbón [10-12], diversos metales de transición [13-16], macrociclos metálicos, incluyendo porfirinas [17, 18], o ftalocianinas [19, 20], óxidos metálicos [21], incluyendo dióxido de manganeso [22, 23], así como perovskitas [24, 25], pirocloros [26] y espinelas [27, 28]. A pesar de la carencia de información detallada sobre el mecanismo de esta reacción sobre muchas superficies, se han realizado numerosos avances concernientes al mecanismo por el que transcurre durante el tiempo en el que esta reacción ha sido objeto de estudio intensivo [29-31].

Pese al gran esfuerzo empleado en estudiar los aspectos fundamentales de esta reacción, no se comprenden muchos aspectos de su cinética. La reacción de reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica cuyos mecanismos implican varios procesos elementales. En disolución acuosa, la reducción de oxígeno puede tener lugar según dos mecanismos globales diferentes, una reducción directa de cuatro electrones y una vía indirecta, en el que interviene el peróxido de hidrógeno como intermedio de reacción [32].

La reacción directa de cuatro electrones es la siguiente:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$
 (5.1)  $E_0 = 1.229$  V vs. SHE.  
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$  (5.2)  $E_0 = 0.401$  V vs. SHE.

en medio ácido y alcalino, respectivamente. La vía del peróxido es:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O_2$$
 (5.3) E<sub>0</sub>=0.67 V vs. SHE.

en medio ácido. El peróxido generado puede sufrir posterior reducción a agua, siendo dicha reacción en medio ácido:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$
 (5.4)  $E_0=1.77$  V vs. SHE.

En medio básico, la reacción de formación de peróxido es la siguiente.

$$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$$
 (5.5)  $E_0 = -0.065 \text{ V vs. SHE.}$ 

Y la reacción de posterior reducción del peróxido:

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3OH^-$$
 (5.6) E<sub>0</sub>=0.867 V vs. SHE.

El peróxido generado puede sufrir descomposición a través de una reacción de desproporcionación, ya que, debido a que el potencial estándar de la reacción de reducción de peróxido a agua es mayor que el potencial estándar de la reducción del oxígeno molecular a peróxido, tanto el  $H_2O_2$  en medio ácido como el  $HO_2^-$  en medio básico no son estables en disolución, como se puede observar en los diagramas de Frost (**figuras 5.1 y 5.2**). Las reacciones de desproporcionación son las siguientes:

$$2HO_2^- \longrightarrow 2OH^- + O_2 \tag{5.7}$$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \tag{5.8}$$



**Figura 5.1**. Diagrama de Frost para el oxígeno en medio ácido (pH=1), donde se observa la inestabilidad del peróxido de hidrógeno frente a la desproporcionación.



**Figura 5.2**. Diagrama de Frost para el oxígeno en medio básico (pH=13), donde se observa la inestabilidad del ión peróxido de hidrógeno frente a la desproporcionación.

en medio ácido y en medio básico respectivamente. La estabilidad del enlace oxígenooxígeno es considerable, ya que la energía de disociación es 494 kJ/mol. Esta estabilidad es la principal causa de que la reducción directa de 4 electrones sólo tenga lugar sobre unos pocos metales. La energía de disociación del peróxido es de 146 kJ/mol, lo que explicaría su fácil reducción sobre muchas superficies.

El estado fundamental predicho teóricamente y observado experimentalmente en la molécula de oxígeno es un estado triplete( ${}^{3}\Sigma$ ), con el enlace oxígeno-oxígeno formado por un enlace entre los orbitales atómicos 2p, que consiste en un enlace  $\sigma (3\sigma_g)^2$  de dos electrones y un enlace  $\pi (1\pi_u)^4 (2\pi_g)^2$  de 6 electrones. El exceso de electrones situados en orbitales enlazantes sobre antienlazantes es 4, dando lugar a un doble enlace que explica la gran estabilidad de la molécula de oxígeno. En la reducción de oxígeno molecular, el primer electrón se transfiere a un orbital antienlazante, aumentando la distancia de enlace y disminuyendo así la frecuencia de vibración de la molécula.

No se dispone de información fiable sobre los sitios y la configuración de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie de los electrodos. Yeager consideró tres modelos posibles para el  $O_2$  adsorbido sobre superficies metálicas [33] (**figura 5.3**):

- La molécula de oxígeno interactúa con un único átomo de sustrato (modelo de Griffiths).
- Adsorción a través de un solo enlace (modelo de Pauling).
- Adsorción en la que la molécula de oxígeno forma dos enlaces, cada uno con un átomo distinto de metal (adsorción tipo puente).



**Figura 5.3**. Esquema de los diferentes tipos de interacción de la molécula de oxígeno con las superficies metálicas.

La adsorción del oxígeno sobre dos átomos de sustrato es, con toda probabilidad, una de las etapas de la reducción completa del  $O_2$ , a  $H_2O$  [34], mientras que la adsorción sobre un solo sitio de sustrato parece ser suficiente para la formación del peróxido de hidrógeno. Estudios computacionales más recientes relacionan el producto final de reacción con la estabilidad de los intermedios adsorbidos, así como con sus interacciones con la superficie y el medio de reacción [35, 36].

El mecanismo global (**figura 5.4**) es un mecanismo muy complejo, en el que se tienen en cuenta especies adsorbidas fuertemente, débilmente adsorbidas, y en disolución. Es una generalización de todos los mecanismos propuestos hasta ahora, y consiste en dos caminos principales interconectados entre sí, cada uno dando lugar a los productos de reacción dichos anteriormente, (agua y peróxido de hidrógeno) [37].



**Figura 5.4**. Esquema general de la reacción de reducción de oxígeno en medio básico, incluyendo todas las etapas, donde el subíndice \* indica intermedio activado, a significa intermedio débilmente adsorbido, sa intermedio fuertemente adsorbido y b especie en disolución, de [37].

La reacción sobre oro, así como sobre otros materiales como el mercurio y varios materiales carbonosos da lugar principalmente a peróxido de hidrógeno, según un mecanismo que involucra dos electrones. El oro, además, a diferencia del mercurio y el carbón, también puede producir la oxidación directa de 4 electrones. El mecanismo de la reacción es dependiente de la estructura, la reducción completa del  $O_2$  a agua sólo se observa sobre la superficie Au(1 0 0) y superficies vecinales a potenciales relativamente

altos, siendo el Au(100) la superficie más activa electrocatalíticamente para la reducción de oxígeno en medio básico [25, 26, 31].

#### 5.2 Comportamiento electroquímico de los monocristales de oro en medio básico.

El comportamiento electroquímico de los planos de base del oro se ha estudiado en medio básico NaOH 0.1 M, presentando cada tipo de electrodo un comportamiento característico. En la zona de doble capa, los electrodos Au(1 0 0) y Au(1 1 1) presentan picos en el barrido positivo de potencial a 0.25 V(SHE) y 0.32 V(SHE), que se han asociado a la eliminación de la reconstrucción sobre la superficie del electrodo [38], al igual que ocurre en medios ácidos [39, 40]. Debido al tratamiento a la llama, la superficie se encuentra reconstruida al potencial inicial (-0.7 V(SHE)) y al subir el potencial, el electrodo recupera su estructura nominal (1x1), hexagonal en el caso del Au(1 1 1), cuadrada en el caso del Au(1 0 0). Estos picos de la eliminación de la reconstrucción son más pronunciados y están mejor definidos en nuestros experimentos que en otros similares [38-40], lo que indica que el método de preparación y descontaminación térmica de las superficies es adecuado para los propósitos de orden superficial y limpieza que requieren los experimentos.

El electrodo Au(1 1 1) en medio NaOH 0.1 M (**figura 5.5**) presenta un comportamiento parecido al observado en los medios ácidos en los que existe adsorción específica de aniones [39], mostrando un único pico de oxidación a potenciales altos, al igual que el observado en ácido sulfúrico. En medios en los que no existe adsorción específica de aniones (HClO<sub>4</sub>, KPF<sub>6</sub>) se obtienen dos picos en la curva de oxidación [39], pero al contrario que en NaOH 0.1 M, los dos corresponden a la oxidación irreversible de la superficie. Sin embargo, en medio básico, el pico debido a la reconstrucción es más definido y aparece a potenciales más altos, por lo que puede confundirse con un pico de oxidación superficial, proceso que ha sido descartado en medios alcalinos [39, 41].

El Au (100) (**figura 5.6**) presenta un pico de reconstrucción superficial a potenciales que se encuentran en la zona de la doble capa, y la carga involucrada depende de la concentración de OH en disolución, siendo mayor a pH más altos. Este proceso de eliminación de la reconstrucción está altamente favorecido por la adsorción específica de aniones, por lo tanto aparece a un potencial más negativo según aumente la energía de adsorción del adsorbato sobre la superficie[39, 40]. La altura y la carga del pico indican una interacción fuerte del OH con las superficies Au(100) y Au(111). El perfil de la oxidación irreversible de la superficie es también parecido al obtenido en disoluciones de ácido sulfúrico [39], poniendo de manifiesto la influencia de la adsorción específica de aniones en este proceso.

Por lo que respecta al electrodo Au(1 1 0) (**figura 5.7**), el voltagrama no muestra signos de cambios súbitos en el estado superficial en la zona de doble capa, mientras que en la zona de oxidación muestra parecido con el voltagrama obtenido en disoluciones de ácido sulfúrico (**figura 5.8**).



**Figura 5.5**: Voltametría cíclica del electrodo Au (1 1 1) en NaOH 0.1 M, primer ciclo (-----) y voltagrama estacionario (-----).



**Figura 5.6**: Voltametría cíclica del electrodo Au (100) en NaOH 0.1 M, primer ciclo (------) y voltagrama estacionario (------).



Figura 5.7: Voltametría cíclica del electrodo Au (1 1 0) en NaOH 0.1 M.



Figura 5.8. Voltametría cíclica de las superficies de oro en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M, de [39].

5.3. Reducción de oxígeno molecular sobre electrodos monocristalinos de oro usando electrodo de disco rotatorio. Estado de la técnica.

La reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos monocristalinos de oro en medio básico ha sido objeto de estudio exhaustivo durante las últimas décadas por Adzic y colaboradores [14, 34, 37, 42-56], dando lugar a un conocimiento bastante preciso de la reacción en estas superficies. Los resultados obtenidos (**figura 5.9**) muestran un comportamiento mucho más electrocatalítico de los electrodos Au(1 0 0) sobre el resto de los planos de base. Sobre el electrodo Au(1 0 0) el producto principal de la reacción es OH<sup>-</sup> y la reacción comienza a un potencial mucho más alto, mientras que para el Au(1 1 0) y Au(1 1 1) la reacción da lugar sólo a peróxido de hidrógeno y empieza a

potenciales más bajos, siendo el electrodo Au(1 1 1) el que muestra una actividad electrocatalítica menor. En lo que respecta al mecanismo, obtuvieron pendientes de Tafel similares para todas las superficies que rondaban los 120 mV, lo que indica que la etapa determinante es la primera transferencia electrónica.

Los estudios realizados por los mismos autores sobre superficies escalonadas muestran que para que tenga lugar la reducción completa de oxígeno es necesario que haya terrazas con simetría (1 0 0) sobre la superficie del electrodo, no obteniéndose esta reducción de 4 electrones en superficies con una simetría de terraza diferente, aunque la simetría del escalón sea (1 0 0).

Una característica especial de la reacción de reducción de oxígeno sobre las superficies de oro con terraza (1 0 0) es un cambio de mecanismo a potenciales bajos (alrededor de 0.2 V(SHE)), por el que deja de producirse la reducción completa a OH y pasa a formarse peróxido de hidrógeno, debido a que la superficie es incapaz de reducir el  $HO_2^-$  a esos potenciales.

Se han formulado varias hipótesis para explicar el singular comportamiento electroquímico de la superficie Au(100). La explicación inicial de Adzic et al. fue que ésta se debe a la simetría cuadrada del sitio de adsorción, que produce una interacción más fuerte entre el OH adsorbido, produciendo así un mayor recubrimiento y una mayor transferencia de carga que en las otras facetas cristalinas [30]. Con base en esto se propuso que las adcapas de hidroxilos sobre oro hacían posible la adsorción disociativa de  $O_2$ , así como la quimisorción de  $O_2$  y del  $HO_2^{-}$ . Sin esta adcapa de hidroxilos la reducción del  $O_2$  a agua no sería posible. Por eso la región de potencial en la que tiene lugar la reacción es bastante reducida. Sin embargo recientes experimentos espectroscópicos y electroquímicos indican que la especie implicada es el  $HO_2^{-}$ , cuestión que se abordará en el siguiente apartado.



**Figura 5.9**. Comparación entre las curvas voltamétricas del los planos de base del oro en medio básico, donde se observa la excepcional actividad catalítica del Au(1 0 0) (------) respecto al Au(1 1 0) (------) y el Au(1 1 1) (------), de [43].

#### 5.4 Reducción de O<sub>2</sub> sobre electrodos de oro monocristalinos utilizando la técnica de Impinging Jet Flow.

Los experimentos de reducción de oxígeno molecular utilizando la técnica de "Impinging jet flow" (**figura 5.10**), conducen a información cinética de forma similar a la técnica del electrodo de disco rotatorio, con el inconveniente de que la hidrodinámica del sistema chorro-pared que presenta esta configuración es más complicado que la del sistema de disco rotatorio [57-61], pero con la ventaja de que, al ser remplazada de forma continua la disolución que llega al electrodo, esta configuración nos permite una gran versatilidad en las condiciones experimentales y una gran limpieza en las medidas electroquímicas. La célula de dispositivo para esta técnica se basa en una célula estándar de tres compartimentos con un electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia y un filamento de oro como contraelectrodo, la entrada para el electrolito es evacuado usando una pequeña bomba peristáltica (**figura 5.10**). El electrolito entrante

cae por gravedad a partir de unos depósitos situados por encima del compartimento de la célula. Se tienen dos depósitos, uno contiene el electrolito saturado de oxígeno y el otro se mantiene libre de la especie electroactiva.



Fig. 5.10. Esquema del sistema de "Impinging jet flow", adaptado de [62].

El electrolito que entra en la célula se selecciona mediante una válvula controlada por ordenador. El electrodo de trabajo se encuentra a una altura mayor con respecto a la disolución que en una configuración de menisco normal, y el menisco se mantiene debido al flujo de líquido a través del capilar [62-64]. La comparación de las curvas obtenidas mediante ambos métodos arroja resultados similares, con la zona de corriente límite mejor definida en los experimentos de "impinging jet flow", posiblemente debido a la limpieza del sistema. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una velocidad de flujo constante y utilizando el mismo capilar para dirigir la disolución sobre el electrodo por lo que la única diferencia significativa entre experimentos de "impinging jet flow" realizados con distintos electrodos o en distintas sesiones puede venir por diferencias en el área del electrodo usado y/o por excentricidades entre el capilar y el electrodo de trabajo, diferencias que se minimizan usando electrodos de parecida área superficial y ajustando muy bien el capilar al centro del electrodo que se quiera estudiar.

La corriente obtenida en estas condiciones para un electrodo Au(1 0 0) es alrededor de seis veces menor que la obtenida en un electrodo de disco rotatorio[46] (**figura 5.11**), lo cual indica que el espesor de la capa de difusión es como término medio 6 veces menor que el que se obtiene en un electrodo de disco a una velocidad de rotación de 400 rpm para un electrodo de disco rotatorio Au(1 0 0). Esta mayor lentitud en el transporte de materia ejerce un efecto beneficioso en el transporte de posibles contaminantes hacia la superficie electródica. Como aparece en la literatura, nuestros experimentos preliminares parecen confirmar que el "impinging jet flow" es un sistema que presenta difusión estacionaria, una evidencia adicional es que las curvas voltamétricas permanecen invariables a velocidades de barrido de hasta 100 mV/s



**Figura 5.11**. Comparación de las densidades de corriente obtenidas en la reducción de oxígeno usando la técnica de "impinging jet flow" (\_\_\_\_\_), eje de ordenadas a la izquierda y usando el disco de electrodo rotatorio (- - -) [46], eje de ordenadas a la derecha, en Na OH 0.1 M. v=50 mV/s.

La reducción de  $O_2$  sobre el electrodo Au(1 0 0) usando esta técnica hidrodinámica transcurre de manera similar que al usar la configuración de disco rotatorio, como hemos dicho en el párrafo anterior; a potenciales superiores a -0.2 V(SHE), el producto final de reacción es OH<sup>-</sup> [50, 51], alcanzándose una corriente límite entre -0.1 y -0.2 V(SHE). A potenciales inferiores a -0.2 V(SHE) la corriente disminuye hasta casi la

mitad de su valor de máximo absoluto, dando lugar a peróxido de hidrógeno como producto de reacción. La única diferencia significativa con los resultados previos es la gran amplitud de las oscilaciones que aparecen en el barrido positivo de potencial a -0.2 V(SHE), cuando tiene lugar el cambio entre los dos mecanismos. Es bien conocido que la observación de oscilaciones requiere superficies limpias. El uso de condiciones suaves de transporte de materia en el sistema favorece de esa manera la observación de oscilaciones, como se expuso más arriba. Más adelante se dará una explicación para la aparición de estas oscilaciones.

Ya que la formación de agua como producto final de reacción no se observa en medio ácido [43, 65], es interesante estudiar la manera en que el pH de la disolución afecta al comportamiento de los electrodos de oro para la reducción de oxígeno. En la figura se puede ver el comportamiento de los tres planos basales del oro en una disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, que presenta un pH=6 (**figura 5.12**). aunque el pH de la disolución no estará bien definido, será considerablemente más ácido que el de una disolución de NaOH 0.1 M. Además, el plateau observado en el electrodo (1 0 0) sugiere que no existe limitación, en el transporte de protones, sobre la cinética de reacción. Los tres planos de base presentan las mismas características que los registrados en electrodos de disco rotatorio para los mismos planos de base [43, 46, 65]. El plano más activo es el Au(1 0 0), que presenta un perfil voltamétrico comparable al obtenido en NaOH 0.1 M. De esta forma, el electrodo Au(1 0 0) debe de producir, al menos parcialmente, OH<sup>-</sup> sobre su superficie a este pH más ácido en la región de potenciales altos (mayores de -0.1 V(SHE)) y peróxido de hidrógeno por debajo de este potencial. Al igual que en NaOH 0.1 M, las oscilaciones están presentes en el barrido positivo a 0.2V(SHE).



**Figura 5.12**. Densidades de corriente de la reacción de reducción de oxígeno en el sistema de "Impinging jet" en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (pH=6) para los electrodos Au(1 0 0), Au(1 1 0) y Au(1 1 1).

Tanto el electrodo Au $(1\ 1\ 0)$  como el Au $(1\ 1\ 1)$  muestran una mucho menor actividad, y muy probablemente sólo den lugar a peróxido de hidrógeno, de la misma forma en que ocurre en NaOH 0.1 M en los experimentos de RRDE [50]. También es digno de mención que las corrientes máximas registradas para este tipo de superficies son mucho menores que las obtenidas para el Au $(1\ 0\ 0)$  a potenciales menores de -0.2 V(SHE), lo cual indica una gran diferencia en la actividad electródica relacionada con la estructura superficial.

Cuando se comparan las curvas de reducción de oxígeno sobre la superficie Au $(1 \ 0 \ 0)$ en dos medios diferentes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M y NaOH 0.1 M), se puede ver que la transición entre los dos mecanismos que involucran 4 y 2 electrones respectivamente tiene lugar a potencial constante, -0.2 V(SHE), independientemente del pH de la disolución. Se encontraron resultados similares para un electrodo de disco rotatorio Au $(1 \ 0 \ 0)$ [34]. Debemos decir también que en el caso de la disolución neutra de sulfato, el pH en la interfase puede ser diferente al medido en disolución, ya que se generan dos OH<sup>-</sup> por cada molécula de oxígeno en el mecanismo de cuatro electrones, y la disolución no está tamponada. En el caso límite, que es cuando estamos en condiciones de corriente límite de difusión, el pH en la interfase podría llegar a ser 11. Sin embargo, este valor límite de pH es significativamente menor que el de la disolución de NaOH 0.1 M. También se realizaron experimentos en diversos electrólitos (**figura 5.13**), mostrando el mismo comportamiento general. El inicio de la reacción de reducción de oxígeno depende del pH y la corriente límite disminuye a valores ácidos de pH. Es importante resaltar que la transición entre los dos tipos de mecanismo tiene lugar a casi el mismo potencial de electrodo en la escala SHE. Las pequeñas diferencias en la corriente límite están seguramente inducidas por pequeños cambios en las condiciones de flujo causadas por variaciones en la posición exacta del menisco entre experimento y experimento.

En medio ácido, la curva de reducción de oxígeno sobre Au(100), las corrientes obtenidas entre 0.4 y 0.0 V(SHE) son significativamente menores y no se observa ninguna transición entre productos. Teniendo en cuenta las pequeñas corrientes obtenidas, el producto final en medio ácido debe ser peróxido de hidrógeno, en concordancia con los resultados obtenidos previamente [53, 66].

Para obtener información de la cinética del proceso debemos usar la representación de Tafel corregida para sistemas con configuración chorro-pared [67], ya que, al no presentar una distribución de corriente uniforme, la ecuación de Koutecky-Levich no es exacta. La representación de Tafel utilizada es la correspondiente a procesos irreversibles controlados tanto por transferencia como por difusión expuesta en la ecuación 2.16 (apartado 2.1.2):

$$\ln\left(\frac{I}{I_l - I}\right) = 0.90 \ln\left(\frac{k'}{1.16k_d'}\right) = const + 0.90 \frac{\alpha EF}{RT}$$
(5.9)

Los resultados de la pendiente de Tafel obtenidos para el electrodo  $Au(1 \ 0 \ 0)$  en los diferentes medios pueden observarse en la tabla 5.1, y las representaciones pueden encontrarse en las **figura 5.14** y **5.15**. Se utilizó como valor de la corriente límite el

valor correspondiente a la meseta de corriente de 4 e<sup>-</sup> en el caso de los pH alcalinos, y el valor de 2e<sup>-</sup> para el pH más ácido.

Electrolito	Pendiente de Tafel mV/déc
NaOH 0.1 M	88
$Na_2SO_4 0.1 M + NaOH 10^{-3} M$	113
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	111
HClO <sub>4</sub> 0.1 M	122

 Tabla 5.1: Pendientes de Tafel para el electrodo Au(1 0 0) en diferentes electrolitos utilizando el método de "impinging jet flow".

Los valores se encuentran entre 110 y 120 mV para los pH más bajos y alrededor de 90 mV para el NaOH 0.1 M. Este cambio en el mecanismo puede deberse al factor de simetría o a que la etapa determinante de la velocidad de reacción no es la primera transferencia electrónica sino una etapa química en la que se encuentran involucradas especies intermedias. Este cambio de pendiente se ha observado en superficies de oro ordenadas en buenas condiciones de limpieza en las que se obtienen pendientes de tafel de 90 mV [68], mientras que para superficies Au(1 0 0) menos ordenadas se obtienen pendientes de Tafel de alrededor de 120 mV [34].

La principal diferencia cualitativa del electrodo Au(1 0 0) respecto resto de los planos basales del oro respecto a la reacción de reducción de oxígeno es la capacidad del este electrodo de dar OH<sup>-</sup> en lugar de peróxido de hidrógeno como producto final de reacción. Cuando se estudia la reacción de reducción de peróxido de hidrógeno en 0.1 M NaOH solamente el electrodo Au(1 0 0) muestra corrientes de reducción significativas [65, 66]. Para este electrodo, la reducción empieza a 0.1 V(SHE) y aumenta hasta llegar a -0.2 V(SHE), donde la corriente baja hasta un valor nulo de manera abrupta. Este comportamiento indica claramente que la reducción de oxígeno para dar OH<sup>-</sup> sólo tiene lugar en la reacción donde el peróxido de hidrógeno se oxida fácilmente a OH<sup>-</sup>. La diferencia en el comportamiento del electrodo Au(1 0 0) ha sido relacionada con una mayor cantidad de OH adsorbido sobre Au(1 0 0) con respecto a las otras orientaciones [34]. El OH adsorbido catalizaría la posterior reducción del peróxido de hidrógeno formado, dando lugar a OH<sup>-</sup>. La transición entre ambos mecanismos fue

asignada al potencial donde finaliza la adsorción de OH [34]. Sin embargo los resultados expuestos en la **figura 5.13** no muestran ninguna dependencia de la transición con el pH, como debería esperarse si el OH adsorbido estuviese implicado en la reducción de peróxido de hidrógeno a OH<sup>-</sup>. Además, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, la especie más fuertemente adsorbida al inicio de la onda de reducción de oxígeno, en la cual el pH interfacial debe ser el mismo que encontraríamos en disolución, es el anión sulfato [69]. También, como muestra la figura, la adsorción de OH también tiene lugar sobre los electrodos Au(1 1 0) y Au(1 1 1). De esta manera, la implicación del OH adsorbido en la reducción de peróxido de hidrógeno sobre Au(1 0 0) parece dudosa.



**Figura 5.13**. Densidades de corriente medidas para la reducción de oxígeno sobre Au(1 0 0) en diferentes electrolitos.



Figura 5.14: Representaciones de Tafel para el electrodo Au(1 0 0) en diferentes electrolitos.



La transición entre ambos mecanismos (o el potencial por debajo del cual el electrodo no es capaz de reducir peróxido de hidrógeno) debe estar ligada a una propiedad que es independiente del pH. Para electrodos monocristalinos de oro, la posición de el potencial de carga cero (pzc, del inglés potential of zero charge) es prácticamente independiente del pH, y la presencia de sulfato en disolución solamente desplaza el pzc a potenciales ligeramente más negativos [70]. Algunos de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo guardan relación con la posición del potencial de carga cero. En el caso de los electrodos Au(100), la superficie puede sufrir procesos de reconstrucción, y este proceso está relacionado con el potencial de carga cero. Cuando la densidad de carga superficial es menor que cero, la fase estable es la fase reconstruida (hexagonal), mientras que a potenciales más positivos, cuando la densidad de carga superficial es mayor que cero, la fase estable es la nominal cuadrada (1x1) [71]. La eliminación de la reconstrucción está desencadenada por la carga positiva [72], pero los aniones también desempeñan un papel importante en el proceso [73]. Este fenómeno está considerado habitualmente como un proceso lento, y prueba de ello es la asimetría en los perfiles voltamétricos en el electrolito soporte (figuras 5.16 y 5.17). Sobre el electrodo Au(100), el pico en el barrido positivo a 0.26 V(SHE) en NaOH y a 0.5 V(SHE) en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M está asociado con la eliminación de la reconstrucción (figuras 5.12 y 5.13) y no hay un pico equivalente en el barrido negativo, ya que la formación de la reconstrucción es un proceso muy lento. Aunque la velocidad de este proceso de reconstrucción puede verse afectada por la presencia de diferentes especies en disolución [52], los experimentos de difracción de rayos X revelan que el proceso de formación de la reconstrucción puede transcurrir en un tiempo de minutos a horas [74-78]. Si el proceso de reconstrucción es el responsable de la transición, la corriente registrada para la reducción de oxígeno mostraría una histéresis significativa, inducida por la lentitud del proceso de reconstrucción. Sin embargo, las curvas en los barridos positivo y negativo (figuras), presentan muy poca histéresis en la región donde tiene lugar la transición. Por lo tanto, la transición entre los dos mecanismos superficiales no puede deberse al proceso de reconstrucción superficial. Estudios de STM in-situ [52] y de difracción de rayos X [78] han demostrado que la transformación entre la estructura (1x1) y la estructura hexagonal reconstruida no es la responsable del cambio de mecanismo.

Otra propiedad que está ligada al potencial de carga cero es la adsorción de aniones. Los aniones permanecerán adsorbidos sobre el electrodo a potenciales superiores a pzc. El peróxido de hidrógeno tiene un pK<sub>a</sub>=11.65 para su primera desprotonación, por lo que en medio básico la especie predominante sería HO<sub>2</sub>, como se pone de manifiesto en el mecanismo de reducción de oxígeno, así que a potenciales superiores al pzc el HO<sub>2</sub> permanecerá en superficie y la reacción tendrá lugar. A un determinado potencial, negativo con respecto al potencial de carga cero, esta especia se desorberá de manera efectiva de la superficie del electrodo y su reducción no seguirá más allá. El potencial exacto al cual tiene lugar la desorción dependerá de las interacciones específicas entre la superficie electródos de oro [14]. En medio ácido, el mecanismo de protonación será más rápido y de esa manera se formará directamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o si se forma HO<sub>2</sub>, éste reaccionará inmediatamente para dar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se desorberá [14, 53, 66].



Figura. 5.16 Voltametría cíclica del electrodo Au $(1 \ 0 \ 0)$  en NaOH 0.1 M (-----) y en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (-----).

Si la adsorción específica de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> es el parámetro clave para dar OH<sup>-</sup> como producto final, la presencia de un anión que se adsorba fuertemente en la disolución puede competir con el  $HO_2^2$  por los sitios de adsorción y forzar así su deserción, evitando de esa forma la reducción a OH. La figura 5.17 muestra los resultados obtenidos en un medio tamponado con fosfatos (pH=7) y con una disolución no tamponada de sulfato de sodio inicialmente a pH=6. Es digno de mención que ambas ondas voltamétricas se desarrollan en el mismo rango de potencial, sugiriendo así que el pH interfacial no se encuentra afectado por la cinética de reducción. Como puede verse, el fosfato se adsorbe de manera más fuerte que el sulfato, ya que el proceso de adsorción-desorción del fosfato tiene lugar a potenciales más negativos que el del sulfato. De forma paralela a la adsorción más fuerte del fosfato, la reducción de oxígeno empieza a potenciales ligeramente más negativos. La corriente límite obtenida en la disolución de fosfato es sensiblemente inferior, y el valor máximo es igual al obtenido a -0.3 V(SHE) en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es decir, la región donde el peróxido de hidrógeno es el producto final. Así que la reducción de oxígeno sólo produce peróxido de hidrógeno en medio fosfato a pH=7, muy probablemente debido a los procesos de adsorción competitiva de aniones.

Cuando se compara la superficie de  $Au(1 \ 0 \ 0)$  con la superficie  $Au(1 \ 1 \ 1)$ , este último tiene una actividad para la reducción de oxígeno sensiblemente menor (como se puede ver en la figura 5.12), y también un mayor valor del potencial de carga cero. Asumiendo que el comportamiento general de la superficie es el mismo que el del electrodo Au(100), puede verse que se registran corrientes de reducción significativas en el electrodo Au $(1\ 1\ 1)$  en la región de potencial donde el electrodo Au $(1\ 0\ 0)$  da solamente peróxido de hidrógeno. La diferencia entre la actividad catalítica para la reducción de oxígeno para los diferentes electrodos ha sido también atribuida a las diferentes propiedades para la adsorción de OH que presentan los electrodos [34]. Aunque los perfiles voltamétricos de los electrodos en NaOH 0.1 M son diferentes (figura 5.18), la cantidad de OH adsorbido es similar para ambos electrodos. De esa forma, las diferencias en el comportamiento para la reducción de oxígeno no pueden atribuirse de manera unívoca a la afinidad de la superficie para adsorber OH a los potenciales a los que tiene lugar la reducción de oxígeno, y debe de estar relacionado con diferencias estructurales. Además, el orden de reacción respecto al OH<sup>-</sup> es cercano a 0, lo que indica claramente que el OH<sup>-</sup> no se encuentra implicado en el mecanismo de reacción en una etapa anterior a la determinante de la velocidad de reacción, implicando que el OH adsorbido no está actuando como catalizador.



**Figura 5.17**. Arriba: perfil voltamétrico de la región de doble capa del electrodo Au $(1 \ 0 \ 0)$  en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (-----) y en KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M + K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 M (-----). Abajo: densidades de corriente para la reducción de oxígeno medidas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (-----) y en KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M + K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 M (-----). v=50 mV/s.



**Figura 5.18**. Perfiles voltamétricos en la región de la doble capa para los electrodos Au(1 0 0) (-----) y Au(1 1 1) (------) en NaOH 0.1 M. v=50 mV/s.

El electrodo Au(1 1 0) exhibe una actividad catalítica intermedia entre el electrodo Au(1 0 0) y el Au(1 1 1). Esta superficie tiene el menor valor del potencial de carga cero de las tres superficies y también muestra una mayor capacidad de adsorción de OH en la región donde tiene lugar la reducción de oxígeno (**figura 5.7**), por lo que debería ser la más activa si éste fuera el parámetro relevante. De esta forma, la mayor actividad catalítica del Au(1 0 0) debe ser asignada a interacciones específicas de la superficie con los intermedios de reacción adsorbidos (pero no necesariamente OH). En estas interacciones del electrodo Au(1 0 0), tanto el ordenamiento superficial de la superficie como sus aspectos energético pueden desempeñar un papel importante, como ha sido postulado [34]. De acuerdo con el comportamiento observado, el mecanismo de 4e<sup>-</sup> sólo se observa cuando el HO<sup>-</sup><sub>2</sub> interacciona con la superficie Au(1 0 0), es decir, que existe una interacción específica entre el Au(1 0 0) y anión HO<sup>-</sup><sub>2</sub> que es completamente diferente a la que presentan el resto de planos basales. Esta interacción cesa a potenciales más negativos que el pzc. Asumiendo que la reducción de oxígeno a OH<sup>-</sup> está relacionada con la capacidad de la superficie para adsorber  $HO_2^-$ , podemos proponer un modelo provisional para la reducción de oxígeno sobre Au(1 0 0). El objetivo de este modelo es reproducir la forma de la curva de reducción de oxígeno sobre este electrodo en NaOH 0.1 M. En la curva experimental se pueden distinguir dos regiones. En la parte inicial, entre 0.4 y 0.0 V(SHE), las corrientes aumentan de cero hasta el valor de una corriente límite de difusión. En esta región, el producto final es OH<sup>-</sup>, y por lo tanto se intercambian 4 electrones. La forma de esta región de corriente está relacionada con una transferencia de 4 e<sup>-</sup> con un control mixto (difusión/transferencia electrónica). El proceso puede describirse aproximadamente a través de esta ecuación, aunque el sistema no cumple exactamente la ecuación de Koutecky-Levich [67]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ex}} + \frac{1}{j_{dif}} = \frac{1}{-j_o \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \left(E - E_{eq}\right)\right)} + \frac{1}{-4Fk_d c_{O_2}}$$
(5.10)

donde  $j_{ex}$  es la densidad de corriente controlada por transferencia de carga,  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio para el proceso de reducción de oxígeno,  $\alpha_c$  es el coeficiente catódico de transferencia de carga,  $E_{eq}$  es el potencial de equilibrio de la reacción (1.23 V(RHE)), k<sub>d</sub> es el coeficiente de transporte de materia (que depende del coeficiente de difusión y de la capa de difusión de Nernst) y  $c_{O_2}$  es la concentración de oxígeno en disolución, debido a las pendientes de Tafel obtenidas,  $n\alpha_c$  será muy cercano a 0.5.

En la segunda región (entre 0.0 y -0.4 V(SHE)), el proceso está controlado por difusión, pero el mecanismo cambia de una transferencia de 4e<sup>-</sup> (OH<sup>-</sup> como producto final) a potenciales por encima de -0.2 V(SHE) a una transferencia de 2e<sup>-</sup> (peróxido de hidrógeno) a potenciales por debajo de 0.2 V(SHE). El número final de electrones intercambiados está asociado con la capacidad de la superficie para adsorber  $HO_2^-$ . El recubrimiento superficial de  $HO_2^-$  se puede asumir que sigue una isoterma de adsorción de Frumkin.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} C_{HO_2^-} \exp\left(fE - E_{ads}^0\right) \exp\left(gf\theta\right)$$
(5.11)

donde  $K_{ads}$  es la constante de adsorción del proceso,  $c_{HO_2^-}$  es la concentración de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> en las cercanías del electrodo, que puede considerarse constante, y g es el parámetro de interacción. Cuando  $\theta$  es próximo a 1, se intercambian 4 electrones, mientras que cuando el recubrimiento tiende a 0, sólo se intercambian 2 electrones. Por lo tanto, la cantidad de electrones intercambiados en el proceso puede escribirse.

$$n = 2 + 2\theta \tag{5.12}$$

y la corriente límite en esta región tiene un valor de:

$$j_{\rm lim} = -(2+2\theta) F k_{d} c_{O_2}$$
(5.13)

Para evaluar la corriente en esta región, se calcula el recubrimiento de  $HO_2^{-}$  en función del potencial utilizando la isoterma de Frumkin, y este valor se sustituye en la expresión de la corriente límite. Para comparar los valores teóricos y los experimentales, las densidades de corriente han sido normalizadas al valor de la corriente límite obtenida a -0.1V(SHE). Los resultados se muestran en la figura, para un caso en el que g=1,  $K_{ads}c_{HO_2} = 103$  y  $k_d / j_0 = 83.3$ . Como puede verse en la **figura 5.19**, el modelo reproduce la forma de la curva, especialmente en la región de control mixto. A la vista de los resultados, la capacidad de la superficie para adsorber  $HO_2^{-}$  podría justificar las diferencias del comportamiento encontrado para los diferentes planos basales del oro y el cambio de mecanismo observado en medios alcalinos y neutros para el electrodo Au(1 0 0). Además, la observación espectroscópica de  $HO_2^{-}$  sobre capas fina de oro en medios neutros o básicos y no en medios ácidos [13, 14] nos permite afirmar con certeza que para que tenga lugar la reducción completa de oxígeno tiene que haber  $HO_2^{-}$ adsorbido sobre la superficie del electrodo.



**Figura 5.19**. Comparación de las corrientes normalizadas frente a la corriente límite obtenidas experimentalmente en NaOH 0.1 M (línea continua) y la simulada mediante el modelo propuesto.

Con respecto a la presencia de oscilaciones, sólo aparecen en el barrido negativo en la región donde la transición entre los mecanismos  $4e^{-}2e^{-}$  tiene lugar. Las oscilaciones están ligadas a la reducción de HO<sub>2</sub> ya que también están presentes al mismo potencial cuando se reduce peróxido de hidrógeno sobre una electrodo Au(1 0 0) en NaOH 0.1 M [68]. La transición entre los dos mecanismos tiene lugar en una región de potencial estrecha, y las corrientes corresponden a las corrientes límite de difusión para los dos mecanismos. Sin embargo, la corriente máxima en la oscilación es más alta que la corriente límite de difusión para el mecanismo de cuatro electrones. También se registraron oscilaciones similares durante la oxidación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre electrodos de disco rotatorio de plata [79], y son debidas a las diferencias entre el potencial aplicado y el potencial en la interfase, junto a la dinámica de difusión del peróxido de hidrógeno. Por la similitud de ambos sistemas, y por la similitud de la respuesta obtenida, las oscilaciones sobre oro se asignan al mismo fenómeno.

El mecanismo de la reacción en el caso de los electrodos de oro fue propuesto por Adzic y otros autores [61].

$$O_2 + e^- \xrightarrow{k_1}_{edv} O_2^-(ads)$$
(5.14)

$$2O_2^-(ads) + H_2O \xrightarrow[k_{-2}]{k_2} HO_2^- + O_2 + OH^-$$
(5.15)

estas etapas son comunes para todas las superficies de oro. Sin embargo sobre Au(100) tiene lugar una reducción posterior del peróxido a agua.

$$HO_2^- + e^- + H_2O \xrightarrow{k_3} 2OH^- + OH(ads)$$
(5.16)

$$OH(ads) + e^{-} \underset{k_{-4}}{\xleftarrow{}} OH^{-}$$
(5.17)

#### 5.5 Reducción de oxígeno sobre nanopartículas de oro sintetizadas en microemulsión.

Resumiendo lo comentado anteriormente, la reducción de oxígeno sobre electrodos de oro en medio alcalino es una reacción fuertemente sensible a la estructura superficial [34, 37, 38, 43, 44, 46, 50-53, 65, 68]. La superficie Au $(1 \ 0 \ 0)$  es la más activa, en la que la reacción se da a 0.95 V vs. RHE, y se intercambian 4 electrones entre 0.55 y 0.95 V vs. RHE, dando lugar a OH<sup>-</sup> como producto final, mientras que sólo se intercambian 2 electrones a potenciales inferiores a 0.55 V, dando HO<sub>2</sub> como producto final [34, 43, 44, 46, 52, 53]. En el otro lado, el Au $(1 \ 1 \ 1)$  es la superficie menos electrocatalítica para la reacción [33, 65]. La onda de la reducción de oxígeno aparece a un potencial que es unos 200 mV más negativo que el que se obtiene para el electrodo Au $(1 \ 0 \ 0)$ , siendo el número de electrones intercambiados dos [33]. Sobre el Au $(1 \ 1 \ 0)$  también se intercambian dos electrones, con un potencial de semionda 70 mV más positivo que el electrodo Au $(1 \ 1 \ 1)$  [33, 65].

Al ser la reducción de oxígeno una reacción sensible a la estructura, se espera que el comportamiento de los tres tipos de nanopartículas sintetizadas sea distinto. Para el estudio de esta reacción, se depositaron las nanopartículas sobre un disco de carbón vítreo de un electrodo disco-anillo y fueron caracterizadas y limpiadas según el proceso de UPD de plomo-depósito anódico de PbO<sub>2</sub> descrito en el apartado 4.2. Después de llevar a cabo la limpieza y caracterización correspondiente, y habiendo comprobado que la curva voltamétrica coincide con las obtenidas en anteriores experimentos para cada

una de las nanopartículas, el electrodo se enjuaga con agua ultrapura para eliminar las trazas de plomo que pudieran existir sobre la superficie y se transfiere a una célula electroquímica conteniendo una disolución NaOH 0.1 M saturada con oxígeno a presión atmosférica.

En este medio se registraron las corrientes en el disco ( $I_D$ ) a diferentes velocidades de rotación en función del potencial en el disco (**figuras 5.20, 5.21** y **5.22**). La formación de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> sobre las nanopartículas depositadas en el disco se monitoriza utilizando un electrodo de anillo de platino. El potencial de este electrodo se establece en 1.00 V (RHE) con el propósito de oxidar cualquier especie de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> formada sobre la superficie de las nanopartículas, y se registra la corriente del anillo ( $I_R$ ) frente al potencial en el disco. Usando el factor de colección (N), que, como ya hemos visto, depende únicamente de la geometría del electrodo, se puede calcular el número aparente de electrones intercambiados en el proceso de reducción de oxígeno de acuerdo con la expresión:

ł

$$i = 4 - \frac{NI_R}{I_D} \tag{5.18}$$

El inicio de la reacción de reducción de oxígeno se produce alrededor de 0.85 V (RHE), que se encuentra cerca del inicio de la reducción de oxígeno sobre el Au(1 0 0), y alcanza la máxima velocidad de reducción en un pico que aparece a 0.585 V. A este potencial, las corrientes registradas en el anillo son pequeñas, resultando en un número medio de electrones intercambiados de 3.5. Este número indica que el principal producto de la reacción es OH<sup>-</sup>, aunque el hecho de que se registre una pequeña corriente en el anillo indica que también se forma cierta cantidad de HO<sup>-</sup><sub>2</sub>. A potenciales más negativos que el máximo de reducción, la corriente en el disco disminuye, y la corriente en el anillo aumenta, alcanzando la curva de la corriente del disco una zona de meseta entre 0.3 y 0.4 V(RHE), donde sólo se forma HO<sup>-</sup><sub>2</sub>, ya que se observa que el número aparente de electrones es cercano a 2. Por este motivo la corriente registrada entre 0.30 y 0.4 V puede ser considerada la corriente límite para la reducción de oxígeno a HO<sup>-</sup><sub>2</sub>.



**Figura 5.20**. Registro voltamétrico de la corriente en el disco (a), la corriente en el anillo (b) y el número de electrones intercambiado (c) frente al potencial de electrodo, para la reducción de oxígeno en NaOH 0.1 M sobre las nanopartículas sintetizadas sin modificadores superficiales. v = 50 mV/s.



**Figura 5.21**. Registro voltamétrico de la corriente en el disco (a), la corriente en el anillo (b) y el número de electrones intercambiado (c) frente al potencial de electrodo, para la reducción de oxígeno en NaOH 0.1 M sobre las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro. v = 50 mV/s.


**Figura 5.22**. Registro voltamétrico de la corriente en el disco (a), la corriente en el anillo (b) y el número de electrones intercambiado (c) frente al potencial de electrodo, para la reducción de oxígeno en NaOH 0.1 M sobre las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro. v = 50 mV/s.

A potenciales cercanos a 0 V la corriente de reducción aumenta otra vez, ya que, debido al elevado sobrepotencial, se forma otra vez OH<sup>-</sup> sobre la superficie del electrodo. En consecuencia, la corriente del anillo disminuye en esta región. Este aumento de la corriente en el disco y la disminución en el anillo han sido observados en los tres planos basales del oro [33].

El comportamiento de estas nanopartículas para la reducción de oxígeno es muy parecido al que se obtiene con las superficies policristalinas análogas a (1 0 0) de oro [80, 81]. De hecho, la corriente en el disco se parece a la obtenida en las superficies vecinales del Au(1 0 0) [51, 53]. El máximo de corriente que se obtiene alrededor de 0.6 V en el disco sólo se observa en superficies que tienen sitios de terraza (1 0 0). Las superficies de oro que presentan terrazas con simetría (1 1 1), incluso aquellas que presentan escalones (1 0 0), no presentan ese máximo asociado a la formación de OH<sup>-</sup> [34, 54]. Este hecho indica que las corrientes obtenidas en la región entre 0.58 y 0.90 V vs. RHE están asociadas a la presencia de facetas (1 0 0) en las nanopartículas. También merece la pena comentar que las corrientes de anillo a potenciales superiores a 0.58 V son ligeramente mayores que para las superficies vecinales del Au(1 0 0).

La comparación de los resultados obtenidos para los tres tipos de nanopartículas a una velocidad de rotación de 3500 rpm (**figura 5.23**) revela que el comportamiento para la reducción de oxígeno es diferente para los tres diferentes tipos de nanopartículas. Las nanopartículas obtenidas en presencia de sulfuro muestran la menor actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno, las corrientes registradas en el disco entre 0.65 y 0.85 V son mucho más pequeñas que las obtenidas sobre los otros tipos de nanopartículas.



**Figura 5.23**. Comparación entre las corrientes de disco (a), corrientes en el anillo (b) y número de electrones intercambiados (c) para la reducción de oxígeno en NaOH 0.1 M para las nanopartículas sin tetizadas sin modificadores superficiales (\_\_\_\_\_), en presencia de yoduro (----) en presencia de sulfuro ( $\cdot \cdot \cdot \cdot$ ) y para el soporte de carbón vítreo (----).

Como se mencionó con anterioridad, la actividad en esta región de potencial está principalmente asociada a los dominios (1 0 0), y, puesto que la UPD de plomo revela que estos dominios están prácticamente ausentes en las nanopartículas sintetizadas en presencia de sulfuro, es de esperar que estas nanopartículas presenten la actividad catalítica más baja.

Por otra parte, las corrientes de disco obtenidas para las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro son muy similares a aquellas obtenidas sin modificadores, incluso un poco más pequeñas, aunque ello puede ser debido a que las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro estén ocupando un área menor sobre el electrodo de carbón vítreo. Para determinar cuál de las nanopartículas presenta una mayor actividad electrocatalítica, las densidades de corriente que se habrían obtenido en ausencia de efectos limitantes del transporte de materia se deben calcular de las representaciones de Koutecký-Levich, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{Aj_{ex}} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}$$
(5.19)

siendo  $j_{ex}$  la densidad de corriente debida al proceso cinético de transferencia de carga, A es el área superficial del electrodo, y B es el factor de proporcionalidad entre la corriente límite de difusión y  $\omega^{1/2}$ . Para estos cálculos se ha estimado el área superficial de las nanopartículas a partir de las curvas voltamétricas de la UPD de plomo. Como podemos observar en las curvas de las densidades de corriente debida a la transferencia de carga (**figura 5.24**), las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro son las que mayor actividad electrocatalítica presentan, siendo ésta ligeramente superior a la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas sin ningún tipo de modificador. Esto sería debido a que aquellas tienen la mayor proporción de superficie con facetas (1 0 0). De esta forma, se obtiene una correlación entre la proporción de facetas (1 0 0) en la superficie y la actividad catalítica para la reducción de oxígeno.



**Figura 5.24**. Densidades de corriente debidas al control por transferencia electrónica para las nanopartículas sintetizadas sin modificadores superficiales (-----), en presencia de yoduro (-----) y en presencia de sulfuro ( $\cdots$ ) frente al potencial de electrodo.

Como el carbón vítreo también presenta actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en medio básico, también la curva de reducción de oxígeno sobre el soporte debe compararse con las curvas obtenidas tras el depósito de las nanopartículas. El inicio de la reducción de oxígeno sobre este soporte carbonoso es a 0.6 V. A este potencial la corriente medida en las nanopartículas sintetizadas en presencia de yoduro y en las nanopartículas sintetizadas sin modificadores superficiales ya se encuentra en la zona de control por difusión. Para las partículas sintetizadas en presencia de sulfuro la corriente medida a este potencial es más del 50% de la corriente límite. Así pues la influencia del soporte carbonoso en la respuesta registrada sobre las nanopartículas se puede considerar despreciable.

También debemos mencionar que el número de electrones obtenido para los tres tipos de nanopartículas es muy parecido en los tres casos. Esto tiene especial significación en la zona entre 0.65 y 0.85 V, ya que se obtienen corrientes muy diferentes para los electrodos de disco y anillo en los tres tipos de nanopartículas. Este hecho corrobora la hipótesis asumida de que las corrientes en esta región son debidas a la presencia de facetas (100) en la superficie del electrodo. La característica inusual del electrodo

Au(1 0 0) es que intercambia 4 electrones en el proceso de reducción de oxígeno. El alto número de electrones calculado para esta región de potencial indica que la corriente medida es debida a las facetas (1 0 0). Además, si otras facetas estuvieran implicadas en el proceso de reducción en esta región de potencial, el número de electrones intercambiado dependería de la estructura superficial del electrodo. Como el número de electrones intercambiados es siempre prácticamente el mismo, las corrientes en esta región están relacionadas con la proporción de sitios (1 0 0) en la superficie y el número de electrones intercambiados es constante.

#### 5.6 Reducción de oxígeno sobre las nanobarras:

De la misma manera en que se estudió la reducción de oxígeno molecular sobre los distintos tipos de nanopartículas de oro sintetizadas en microemulsión se procedió la realización de experimentos de reducción de  $O_2$  sobre nanobarras de oro, así como sobre las nanopartículas que sirvieron como núcleos de crecimiento, sintetizadas en presencia de citrato, con el objetivo de completar el punto de vista sobre la diferencia observada en los experimentos de UPD de plomo tanto en medio ácido como en medio básico.

La curva de reducción de oxígeno molecular sobre las nanopartículas utilizadas como núcleos de crecimiento (**figura 5.25**) tiene una forma muy similar a la curva obtenida con las nanopartículas sintetizadas en microemulsión en presencia de yoduro y con las nanopartículas sintetizadas sin ningún modificador superficial, así como de otros electrodos policristalinos y monocristalinos, como se puede observar en la figura. El inicio de la reducción (alrededor de 0.85 V) tiene lugar a un potencial prácticamente idéntico a las partículas sintetizadas en microemulsión que presentan actividad para la reducción completa de 4 e<sup>-</sup>, y cercano al inicio de la misma reacción sobre el electrodo Au(1 0 0) [34, 46, 53]. Al igual que estos electrodos, la corriente pasa por un máximo a 0.6 V, y, a medida que nos movemos hacia potenciales más negativos, la corriente decae hasta alcanzar un mínimo a 0.3-0.4 V tras el cual vuelve a aumentar.



**Figura 5.25**. Corrientes registradas en el disco para las nanopartículas utilizadas como núcleos de crecimiento a diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M saturado de  $O_2$ . v=50 mv/s.

En cambio, el comportamiento de las nanobarras frente a la reacción de reducción de  $O_2$  es completamente diferente al registrado para las nanopartículas esféricas (**figura 5.26**). La primera referencia reseñable es el retraso a potenciales más negativos del pie de la onda voltamétrica, lo cual resulta en corrientes catódicas significativamente más pequeñas que para las partículas utilizadas como semilla sobre todo a potenciales altos. Esto es una clara indicación de que la cantidad de terrazas (1 0 0) sobre la superficie de las nanobarras es inferior a la que se encuentra en las nanopartículas, a pesar del mayor tamaño de aquéllos y de la orientación superficial teórica de los mismos. Además, no aparece el máximo en la corriente catódica a 0.6 V, que se había asignado a la producción de OH<sup>-</sup> mediante el mecanismo de 4 e<sup>-</sup> sobre la superficie de las nanobarras de oro, y que señalaría una mayor producción de peróxido de hidrógeno y, consiguientemente una menor producción de OH<sup>-</sup> sobre la superficie.



**Figura 5.26**. Corrientes registradas en el disco para las nanobarras a diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M saturado de  $O_2$ . v=50 mv/s.

Para comparar las actividades y los productos de la reacción de reducción de oxígeno sobre las nanopartículas y las nanobarras de oro se llevaron a cabo experimentos con un electrodo de disco-anillo de la misma forma que se realizaron sobre las nanopartículas sintetizadas en microemulsión (figura 5.27). Al comparar las corrientes de disco a 1500 rpm se obtiene un gran similitud a potenciales bajos, donde la reacción es independiente de la estructura, y se obtiene una gran diferencia a potenciales altos, donde la reacción es fuertemente sensible a la estructura y muestra mayor actividad sobre los sitios de terraza (100), corroborando de esa manera los resultados obtenidos en los experimentos de UPD de plomo. Si comparamos las corrientes registradas en el anillo se comprueba que éstas son similares en todo el rango de potencial, si acaso un poco superiores en el caso de las nanobarras. En éstos, la curva de oxidación de peróxido sólo presenta un máximo a 0.3-0.4 V(RHE), al contrario de lo que ocurre con las nanopartículas, cuya curva presenta dos máximos, uno a 0.3-0.4 V(RHE) al igual que las nanobarras y otro a potencial superior a 0.7 V(RHE), al igual que las nanopartículas sintetizadas en microemulsión. Esta característica nos indica un cambio en el mecanismo de producción de peróxido, que no sufre reducción posterior a OH<sup>-</sup> entre 0.8 y 0.6 V(RHE). Por ello, las corrientes de anillo en ese intervalo de potencial son menores en el caso de las nanopartículas esféricas, utilizadas como semilla de crecimiento que en el caso de las nanobarras.

Este cambio sustancial en el mecanismo se muestra con toda claridad cuando se calcula el número de electrones intercambiado en el transcurso de la reacción para los dos tipos de partícula usando la ecuación (5.6). Mientras que para las nanopartículas usadas como semilla, al igual que para todos los tipos de nanopartículas sintetizadas en microemulsión, se obtienen 4 e<sup>-</sup> intercambiados a potenciales altos y este número decae con el potencial para aumentar de nuevo a partir de 0.3 V(RHE), en el caso de las nanobarras se obtiene un número de electrones muy cercano a 2 en todo el intervalo de potenciales, aumentando este número de electrones a sobrepotenciales catódicos elevados, en los que las curvas correspondientes a las nanobarras y las nanopartículas esféricas prácticamente se solapan.

Si comparamos la corriente obtenida de despejar la contribución debida a la transferencia electrónica en la ecuación de Koutecky-Levich normalizada al área de UPD de plomo, obtenemos una medida relativa de la actividad catalítica de las nanobarras y las nanopartículas (**figura 5.28**). En ambos casos se obtienen valores similares de la pendiente de Tafel, pero la diferencia es que entre las corrientes obtenidas sobre los diferentes soportes es cercana a un orden de magnitud.

El estudio electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno molecular en medio básico indica ausencia de sitios de terraza (1 0 0) en la superficie de las nanobarras, lo cual estaría de acuerdo con los resultados de TEM que muestran caras (1 1 0) a lo largo de los rods de oro [82]. También es posible que, aunque la estructura nominal de las barras debiese tener sitios de terraza (1 0 0), estos no se encuentren presentes debido a un facetado de la superficie o un aumento de la rugosidad superficial para alcanzar facetas más favorables energéticamente[83].



**Figura 5.27**: Comparación de los resultados de los experimentos de RRDE de las nanopartículas usadas como semilla y de las nanobarras. (A) Corrientes en el disco, (B) corrientes en el anillo, (C) número de electrones intercambiado. v=50 mV/s,  $\omega$ =1500 rpm.



**Figura 5.28.** Densidades de corriente debidas al control por transferencia electrónica para las nanopartículas esféricas usadas como núcleos de crecimiento (-----), y las nanobarras (-----) frente al potencial de electrodo.

#### 5.7 Reducción de oxígeno sobre nanocubos de oro:

La forma de la curva voltamétrica de la reacción de reducción de oxígeno molecular sobre nanocubos de oro (**figura 5.29a**) es cualitativamente similar a la obtenida para las nanopartículas de forma esférica, tanto las sintetizadas en microemulsión como las utilizadas como semilla en la síntesis de nanobarras, resultado esperable debido a la presencia de sitios (1 0 0) en la superficie de los nanocubos de oro detectada en los experimentos de UPD de plomo. Al igual que el resto de nanopartículas que mostraban sitios (1 0 0), la corriente de reducción de  $O_2$  alcanza un máximo a 0.6 V(RHE), decae hasta un mínimo situado a 0.3-0.4 V(RHE) para volver a subir otra vez a sobre potenciales elevados. Las principales diferencias respecto al resto de partículas observadas son un arranque de la reacción a un potencial más positivo de ca. 0.9 V en lugar de los 0.85 V(RHE) obtenidos para partículas esféricas, además de un mayor valor

de la corriente límite de difusión para los nanocubos que para el resto de nanopartículas. Esto, en principio apunta a un efecto debido a la mayor proporción de sitios (100), pero para poder afirmarlo con total seguridad hemos de analizar los resultados de los experimentos en el anillo y calcular el número de electrones intercambiados (figuras 5.29b y 5.29c), ya que el adelanto del potencial puede deberse a una mayor cantidad de partículas depositadas y el aumento de la corriente límite a que el área ocupada por las nanopartículas sobre el electrodo sea mayor. Esto se ha observado al comparar las nanopartículas sintetizadas mediante el método de microemulsión en presencia de yoduro con las sintetizadas sin ningún modificador superficial. Las curvas voltamétricas de las corrientes en el anillo son cualitativamente similares al resto de partículas esféricas, con dos máximos, uno a 0.7 V(RHE) y otro a 0.4 V(RHE), decayendo a potenciales bajos. El valor de la corriente máxima en el anillo es ligeramente inferior al registrado en las partículas esféricas, por lo que el número de electrones intercambiados a potenciales inferiores a 0.6 V(RHE) es ligeramente superior al hallado en las nanopartículas esféricas, lo cual, nuevamente está de acuerdo con las observaciones de UPD de plomo de una mayor cantidad de sitios de terraza (100) presentes en la superficie de las nanopartículas.

> Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



**Figura 5.29**. Reducción de  $O_2$  en NaOH 0.1 M saturado con  $O_2$  sobre los nanocubos de oro depositados en carbón vítreo a diferentes velocidades de rotación, (A) corrientes en el disco, (B) corrientes en el anillo, (C) número de electrones intercambiados. v=50 mV/s.

Si comparamos la actividad catalítica de los nanocubos con el resto de partículas (figura 5.30), se observa una mayor actividad catalítica de las nanopartículas cúbicas

con respecto a las nanopartículas sintetizadas en microemulsión y, sobre todo, con respecto a las nanobarras. Por lo que se puede decir que los nanocubos de oro son mucho mejores catalizadores para la reacción de reducción de  $O_2$  que el resto de partículas estudiadas en este trabajo.

En este caso, también se registraron las corrientes de UPD de plomo después de la reducción de  $O_2$ , y se puede observar una disminución en la carga total del proceso de alrededor de un 20 %, y, lo que es más importante, la mayor parte de esta pérdida está localizada en la región correspondiente a los sitios (1 0 0) (**figura 5.31a**). Sin embargo, sólo se observa una pequeña disminución entre la actividad catalítica de las nanopartículas entre el principio (menor velocidad de rotación) y el final (mayor velocidad de rotación) del experimento de reducción de oxígeno en medio básico (**figura 5.31b**).



**Figura 5.30**. Corrientes debidas al intercambio electrónico obtenidas para los cubos (———), las nanopartículas sintetizadas en microemulsión en presencia de yoduro (- - - - -) y nanobarras largas.

La causa de este comportamiento es que, mientras que la UPD de plomo es un proceso de adsorción controlado simplemente por la simetría de la superficie, la reacción de reducción de oxígeno molecular es un proceso más complejo controlado por el transporte de materia hacia el electrodo, y en las inmediaciones de las partículas, el peróxido formado en diversas zonas de la partícula queda atrapado en la jaula de agua siéndole fácil reaccionar en zonas de terraza (1 0 0) adyacentes [84].

Esta pérdida de sitios de terraza (100) puede explicarse mediante un reordenamiento superficial en las nanopartículas, ya que éstas se encuentran lejos de sus formas cristalinas de equilibrio decahédricas, icosahédricas o cubooctahédricas [85, 86]. De esa forma, durante el ciclado electroquímico, los nanocubos tienden a perder los sitios más inestables [87] como son los (100) y los defectos, mientras que los sitios (111) permanecen casi en la misma cantidad. Se está realizando más trabajo para confirmar esta modificación superficial.



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



**Figura 5.31**. Cambio estructural de las nanopartículas cúbicas durante la reacción de reducción de oxígeno molecular. Se observa una disminución de sitios (1 0 0) en los perfiles de UPD de plomo (A) antes (-----) y después (------) de la ORR. En la comparación de las corrientes cinéticas (B), se observa también una pequeña disminución entre la curva a 500 rpm (-----) y 3500 rpm (-----)

Es digno de reseñar que los dominios de terraza (100) todavía permanecen en la superficie de los nanocubos de oro después de experimentos llevados a cabo en un amplio intervalo de potencial en el que tienen lugar reconstrucciones superficiales y valores positivos y negativos de la carga superficial en los distintos dominios, procesos que llevan implícita una tensión superficial significativa.

#### Referencias

- 1. F. Alcaide, E. Brillas, P. L. Cabot, J. Casado, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998) 3444.
- R. Holze, W. Vielstich, Journal of The Electrochemical Society, 131 (1984) 2298.
- 3. C. C. Yang, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 135.
- L. Carlsson, L. Ojefors, Journal of The Electrochemical Society, 127 (1980) 525.
- 5. N. Furuya, H. Aikawa, Electrochimica Acta, 45 (2000) 4251.
- L. Lipp, S. Gottesfeld, J. Chlistunoff, Journal of Applied Electrochemistry, 35 (2005) 1015.
- H. S. Wroblowa, S. B. Qaderi, Journal of Electroanalytical Chemistry, 295 (1990) 153.
- 8. S. Lj. Gojkovic, S. K. Zecevic, M. D. Obradovic, D. M. DrazIc, Corrosion Science, 40 (1998) 849.
- 9. M. J. Correia, E. V. Pereira, M. M. Salta, I. T. E. Fonseca, Cement and Concrete Composites, 28 (2006) 226.
- 10. P. S. D. Brito, C. A. C. Sequeira, Journal of Power Sources, 52 (1994) 1.
- J. Xu, W. Huang, R. L. McCreery, Journal of Electroanalytical Chemistry, 410 (1996) 235.
- 12. I. Morcos, E. Yeager, Electrochimica Acta, 15 (1970) 953.
- 13. J. Kim, A. A. Gewirth, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 2565.
- 14. M. H. Shao, R. R. Adzic, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 16563.
- 15. D. Sepa, M. Vojnovic, A. Damjanovic, Electrochimica Acta, 15 (1970) 1355.
- 16. B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 4735.

- 17. A. Bettelheim, B. A. White, R. W. Murray, Journal of Electroanalytical Chemistry, 217 (1987) 271.
- 18. S. Lj. Gojkovic, S. Gupta, R. F. Savinell, Journal of Electroanalytical Chemistry, 462 (1999) 63.
- C. Song, L. Zhang, J. Zhang, Journal of Electroanalytical Chemistry, 587 (2006) 293.
- J. Zagal, M. Paez, A. A. Tanaka, J. R. dos Santos, C. A. Linkous, Journal of Electroanalytical Chemistry, 339 (1992) 13.
- 21. L. Jorissen, Journal of Power Sources, 155 (2006) 23.
- 22. L. Mao, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, D. Zhang, T. Ohsaka, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) A504-A507.
- 23. F. H. B. Lima, M. L. Calegaro, E. A. Ticianelli, Journal of Electroanalytical Chemistry, 590 (2006) 152.
- 24. A. Hammouche, A. Kahoul, D. U. Sauer, R. W. De Doncker, Journal of Power Sources, 153 (2006) 239.
- 25. R. E. Carbonio, C. Fierro, D. Tryk, D. Scherson, E. Yeager, Journal of Power Sources, 22 (1988) 387.
- 26. H. S. Horowitz, J. M. Longo, H. H. Horowitz, Journal of The Electrochemical Society, 130 (1983) 1851.
- 27. N. Heller-Ling, M. Prestat, J.-L. Gautier, J.-F. Koenig, G. Poillerat, P. Chartier, Electrochimica Acta, 42 (1997) 197.
- 28. A. Restovic, E. Rios, S. Barbato, J. Ortiz, J. L. Gautier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 522 (2002) 141.
- 29. M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. B. Yeager, in E.B.Yeager, J.O.Bockris, B.E.Conway, R.E.White (Eds.), Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 7, Plenum Press, 1983.
- 30. D. J. Schiffrin, in D.Pletcher (Ed.), Electrochemistry, RSC, 1983.
- 31. K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, Wiley, 1992.
- 32. E. Yeager, Electrochimica Acta, 29 (1984) 1527.
- 33. R. R. Adzic, in R.E.White, J.O.Bockris, B.E.Conway (Eds.), Modern aspects of electrochemistry, vol. 21, Plenum Press, New York, 1990.
- 34. S. Strbac, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 403 (1996) 169.
- 35. A. Panchenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, S. J. Mitchell, E. Roduner, Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004) A2016-A2027.

- 36. P. Vassilev, M. T. M. Koper, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 2607.
- 37. N. A. Anastasijevic, V. Vesovic, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 229 (1987) 305.
- S. Strbac, A. Hamelin, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 362 (1993) 47.
- 39. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 407 (1996) 1.
- 40. A. Hamelin, A. M. Martins, Journal of Electroanalytical Chemistry, 407 (1996) 13.
- 41. A. Hamelin, M. J. Sottomayor, F. Silva, S. C. Chang, M. J. Weaver, Journal of Electroanalytical Chemistry, 295 (1990) 291.
- 42. R. R. Adzic, A. V. Tripkovic, N. M. Markovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 114 (1980) 37.
- 43. R. R. Adzic, in J.Lipkowski, P.N.Ross (Eds.), Electrocatalysis, VCH, New York, 1998.
- 44. R. R. Adzic, N. M. Markovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 138 (1982) 443.
- 45. R. R. Adzic, A. V. Tripkovic, N. M. Markovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 150 (1983) 79.
- 46. R. R. Adzic, N. M. Markovic, V. B. Vesovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 165 (1984) 105.
- 47. R. R. Adzic, J. X. Wang, Electrochimica Acta, 45 (2000) 4203.
- 48. R. R. Adzic, J. X. Wang, Solid State Ionics, 150 (2002) 105.
- 49. R. Amadelli, N. Markovic, R. Adzic, E. Yeager, Journal of Electroanalytical Chemistry, 159 (1983) 391.
- 50. N. A. Anastasijevic, V. Vesovic, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 229 (1987) 317.
- 51. N. A. Anastasijevic, S. Strbac, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 240 (1988) 239.
- 52. W. Polewska, C. M. Vitus, B. M. Ocko, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 364 (1994) 265.
- 53. S. Strbac, N. A. Anastasijevic, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 323 (1992) 179.
- 54. S. Strbac, N. A. Anastasijevic, R. R. Adzic, Electrochimica Acta, 39 (1994) 983.

- 55. K. Tamura, B. M. Ocko, J. X. Wang, R. R. Adzic, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 3896.
- 56. V. Vesovic, N. Anastasijevic, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 218 (1987) 53.
- B. D. Cahan, H. M. Villullas, Journal of Electroanalytical Chemistry, 307 (1991) 263.
- H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 384 (1995) 25.
- H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 385 (1995) 39.
- 60. H. M. Villullas, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 418 (1996) 159.
- 61. H. M. Villullas, V. Brunetti, M. L. Teijelo, Journal of Electroanalytical Chemistry, 437 (1997) 255.
- 62. M. Bergelin, M. Wasberg, Journal of Electroanalytical Chemistry, 449 (1998) 181.
- 63. M. Bergelin, J. M. Feliu, M. Wasberg, Electrochimica Acta, 44 (1998) 1069.
- 64. M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu, M. Wasberg, Journal of Electroanalytical Chemistry, 467 (1999) 74.
- 65. N. M. Markovic, R. R. Adzic, V. B. Vesovic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 165 (1984) 121.
- 66. M. Alvarez-Rizatti, K. Juttner, Journal of Electroanalytical Chemistry, 144 (1983) 351.
- 67. W. J. Albery, Journal of Electroanalytical Chemistry, 191 (1985) 1.
- 68. S. Strbac, R. R. Adzic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 337 (1992) 355.
- 69. I. R. de Moraes, F. C. Nart, Journal of Electroanalytical Chemistry, 461 (1999) 110.
- 70. A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 386 (1995) 1.
- X. Gao, G. J. Edens, A. Hamelin, M. J. Weaver, Surface Science, 296 (1993) 333.
- 72. D. M. Kolb, Progress in Surface Science, 51 (1996) 109.
- 73. K. P. Bohnen, D. M. Kolb, Surface Science, 407 (1998) L629-L632.
- K. M. Robinson, W. E. O'Grady, Journal of Electroanalytical Chemistry, 384 (1995) 139.

- 75. K. M. Robinson, I. K. Robinson, W. E. O'Grady, Electrochimica Acta, 37 (1992) 2169.
- K. M. Robinson, I. K. Robinson, W. E. O'Grady, Surface Science, 262 (1992) 387.
- I. M. Tidswell, N. M. Markovic, C. A. Lucas, P. N. Ross, Phys. Rev. B, 47 (1993) 16542.
- 78. N. M. Markovic, I. M. Tidswell, P. N. Ross, Langmuir, 10 (1994) 1.
- 79. G. Flatgen, S. Wasle, M. Lubke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, G. Ertl, Electrochimica Acta, 44 (1999) 4499.
- 80. C. Paliteiro, N. Martins, Electrochimica Acta, 44 (1998) 1359.
- 81. C. Paliteiro, Electrochimica Acta, 39 (1994) 1633.
- 82. P. L. Gai, M. A. Harmer, Nano Lett., 2 (2002) 771.
- Z. L. Wang, R. P. Gao, B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 5417.
- 84. S. C. Paulson, N. D. Okerlund, H. S. White, Anal. Chem., 68 (1996) 581.
- 85. L. D. Marks, Philosophical Magazine A, 49 (1984) 81.
- 86. A. S. Barnard, X. M. Lin, L. A. Curtiss, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 24465.
- 87. H. Y. Wu, M. Liu, M. H. Huang, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 19291.

## Capítulo 6:

# Oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro en medio básico.



### Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

#### 6. Oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro en medio básico:

#### 6.1. Introducción:

Las nanopartículas de pequeño tamaño (<4 nm) pueden presentar actividades catalíticas fuera de lo común, mostrando propiedades que se apartan sustancialmente de los materiales masivos. Uno de esos ejemplos es la inusualmente alta capacidad catalítica de las nanopartículas de oro en interfases sólido-gas [1-9]. Las nanopartículas de oro se han revelado como buenos catalizadores para la oxidación de CO a temperatura ambiente, así como la oxidación del propileno, la reducción de NO usando varios reactivos como CO [10], el propileno mencionado anteriormente y el H<sub>2</sub>, la reacción de intercambio del gas de agua [11] y la eliminación selectiva de gases que contienen CO [4]. Los cálculos computacionales usando DFT (del inglés Density Functional Theory, teoría del funcional de la densidad) sugieren que la anormal capacidad catalítica de las nanopartículas está asociada a la presencia de átomos con un bajo índice de coordinación, aunque la naturaleza del soporte también parece desempeñar algún papel [12-14].

En el caso de nanopartículas de oro en un entorno electroquímico, no se han hecho muchos estudios sobre alguna distinción entre la actividad catalítica de nanopartículas de oro comparadas con electrodos monocristalinos. La mayor diferencia entre estos estudios electroquímicos y los realizados en fase gas o UHV (siglas en inglés de Ultra High Vacuum, ultra alto vacío) es la presencia de agua y electrolito soporte, por tanto la molécula electroactiva debe competir siempre con el agua para acceder a los sitios de adsorción. Ello implica que si el cambio en la capacidad de adsorción que sufren los átomos de baja coordinación es igual para todas las moléculas que tengan posibilidad de adsorberse, no se observará ningún efecto electrocatalítico. Este es, probablemente, el motivo por el cual existen poquísimos estudios publicados sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de oro con respecto a los electrodos masivos en entornos étomos con bajo índice de coordinación es selectivo para la molécula reactiva, la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de las nanopartículas será mayor que la de los electrodos masivos.

Los electrodos de oro muestran una mucha mayor actividad para la oxidación de materia orgánica en medios alcalinos que en medios ácidos, como se ha observado para el CO o polialcoholes [15, 16]. Por ello, los trabajos se han centrado en encontrar en un medio de pH elevado una reacción que sea sensible a la presencia de defectos sobre superficies monocristalinas para intentar extrapolar esos resultados a las nanopartículas de oro.

Borkowska et al. [17, 18] encontraron diferencias entre las actividades de los electrodos monocristalinos de oro para la oxidación del metanol en medios ácidos y básicos[18], siendo el electrodo policristalino de oro y el Au (2 1 0) más activos que los electrodos Au (1 1 1) y Au (1 0 0). El electrodo Au (2 1 0), al ser una escalonada de terraza corta, tiene en superficie átomos con menor índice de coordinación que las otras superficies, es decir, presenta una mayor rugosidad superficial. Para investigar los efectos de la rugosidad superficial de los electrodos sobre la oxidación de metanol modificaron la superficie del oro policristalino mediante la formación/disolución de amalgamas Au/Hg [17]. Obtuvieron un mayor incremento en la efectividad para la oxidación de metanol en medio básico en las superficies más rugosas, es decir, cuya relación entre la carga obtenida después del tratamiento y la carga obtenida antes del la formación de la amalgama, era más grande (**figura 6.1**).

Estos resultados son evidencia de que los sitios superficiales con bajo índice de coordinación juegan un papel muy importante en esta reacción. Por esta razón, se espera que las nanopartículas de oro sean capaces de oxidar el metanol en medio básico a potenciales relativamente bajos. Para estudiar la reacción se han realizado varias experiencias de oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro sintetizadas en microemulsión a diferente pH y concentración de metanol sobre un electrodo rotatorio de disco-anillo, con el objetivo de profundizar en el mecanismo de la oxidación de metanol.

#### 6.2 Oxidación de Metanol sobre nanopartículas de oro en medio básico.

#### 6.2.1. Voltametría de las nanopartículas en NaOH 0.1 M

Las nanopartículas usadas para este estudio han sido sintetizadas siguiendo el método de micremulsión agua en aceite, con un exceso de hidracina de 25 veces y sin añadir ningún tipo de modificadores superficiales, el método ha sido descrito para el oro en el capítulo 3.1 y para otros metales como Pt, Pd y aleaciones en los trabajos de Solla et al. [19-22]. Mediante caracterización TEM se obtuvo un tamaño medio de partícula de  $4.0\pm0.7$  nm.



**Figura 6.1**. Voltagramas de electrodos de oro rugosos con diferentes tiempos de formación de amalgama en una disolución de KOH 0.1 M y Metanol 1.5 M: Electrodo liso R=1 (-----), 1 segundo de formación de amalgama R=10, (------), 3 min. R=13 (------), 30 min. R=20 (------). Velocidad de barrido 20 mV/s. Extraído de referencia [17].

Después de la síntesis se sigue el procedimiento descrito en los capítulos anteriores para la descontaminación química de las nanopartículas, a saber, lavados sucesivos con acetona y agua ultrapura, tras los cuales tenemos una suspensión de partículas listas para realizar estudios electroquímicos con ellas.

Al igual que se hizo para estudiar la reacción de reducción de oxígeno, las nanopartículas se depositan sobre un disco de carbón vítreo, y deben ser sometidas a un tratamiento electroquímico de limpieza y caracterización mediante el proceso descrito en el capítulo 4 de UPD de Pb-deposición de PbO<sub>2</sub> en medio básico (ciclar entre 0.25 y 1.7 V vs. RHE). El área superficial obtenida fue de ~ $0.5 \text{ cm}^2$  para todas las muestras.

El comportamiento electroquímico de las nanopartículas de oro se caracterizó en NaOH 0.1 M, que es el mismo soporte que será usado posteriormente en los experimentos de oxidación de metanol. Este comportamiento electroquímico en medio básico ayudará posteriormente a alcanzar una mayor amplitud de miras en el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas en la disolución de metanol. Por esa razón, el comportamiento de las nanopartículas se comparará con el observado para electrodos monocristalinos de oro y el de electrodos policristalinos másicos, el comportamiento de los cuales está bien caracterizado y comprendido, con los picos voltamétricos, que corresponden tanto a eliminaciones de las reconstrucciones como a adsorción de especies oxigenadas sobre la superficie del oro, bien asignados.

La comparación de estos perfiles voltamétricos en medio básico no arroja diferencias significativas entre la estructura del electrodo de oro policristalino y las nanopartículas, como se puede observar en la **figura 6.2**, lo que nos indica que para la adsorción de OH<sup>-</sup> presentan un comportamiento muy parecido. La diferencia principal es la aparición, en el caso del oro policristalino, de los picos asociados a las eliminaciones de las reconstrucciones sobre las facetas Au(1 1 1) y Au(1 0 0), picos que no aparecen en la voltametría de las nanopartículas debido a la evidente diferencia en el tamaño de esos dominios ordenados.

#### 6.2.2. Voltametría de las nanopartículas en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M.

Como ha sido indicado por Borkowska et al. [17], los electrodos de oro con alta rugosidad superficial presentan cierta actividad catalítica para la oxidación de metanol a potenciales menores de 0.8 V(RHE), sin embargo, el inicio de la onda de oxidación en

los electrodos monocristalinos y en electrodos policristalinos lisos se sitúa por encima de 1 V(RHE). Por lo tanto, como el comportamiento electroquímico de las nanopartículas de oro se espera que sea bastante similar al de los electrodos con alta rugosidad superficial, se puede esperar alguna actividad catalítica a potenciales bajos.



**Figura 6.2**. Perfil voltamétrico del electrodo de oro policristalino (línea discontinua) y de las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo (línea continua) en NaOH 0.1 M. Velocidad de barrido 50 mV/s.

En la **figura 6.3** se muestra el perfil voltamétrico correspondiente a la oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro en una disolución NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M. Para conservar el orden superficial se evitó la oxidación superficial de las nanopartículas. Por esta razón el límite superior del barrido de potencial se situó en 1.2 V(RHE), ya que los ciclos sucesivos de oxidación-reducción pueden alterar la estructura

de la superficie de las nanopartículas. Como puede observarse, se registran corrientes de oxidación a potenciales menores de 1 V, de manera similar a las descritas por Borkowska et al. [17] para los electrodos rugosos de oro. De hecho, el pie de la onda voltamétrica para este proceso se sitúa a potenciales tan bajos como 0.3 V(RHE). En el barrido positivo de potenciales la corriente alcanza un máximo a 0.82 V(RHE).



**Figura 6.3**. Voltametría cíclica de las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo en una disolución NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M. Velocidad de barrido 50 mV/s.

Como el comienzo de la adsorción de OH en disoluciones sin metanol se produce a 0.6 V(RHE), a este valor de potencial el OH adsorbido debe haber cubierto ya una porción significativa de la superficie. Desde este punto, la corriente disminuye hasta alcanzar un mínimo a 1 V(RHE). A este último potencial, el recubrimiento de  $OH_{ads}$  ha alcanzado

casi su máximo valor. A potenciales mayores de 1 V las corrientes suben otra vez de manera similar a la registrada sobre electrodos lisos [18]. Por lo tanto se pueden distinguir dos regiones diferentes para la oxidación de metanol, una por encima de 1 V(RHE), presente en todas las superficies, y otra por debajo de ese valor de potencial, exclusiva de superficies rugosas y de nanopartículas.

Las densidades de corriente de oxidación son bajas para la concentración de metanol usadas en el trabajo. Además, las corrientes registradas en el barrido negativo son significativamente más pequeñas que en el barrido positivo. Como se ha evitado la oxidación de la superficie, las diferencias observadas no pueden ser atribuidas a la oxidación superficial. Otra posible explicación para esta disminución en la actividad en el barrido negativo es la formación de un veneno adsorbido que evita la posterior oxidación de cualquier molécula de metanol. Sin embargo dado que las corrientes se mantienen estables frente al número de ciclos de potencial aplicados, esta disminución no puede ser asociada al envenenamiento de la superficie, y debe ser atribuida a otros efectos, como un comportamiento irreversible de la adsorción de OH debido a la presencia de metanol o a problemas de transporte de materia.

Para eliminar posibles interferencias sobre las corrientes registradas provenientes del transporte de materia desde la disolución hacia la superficie del electrodo, se repitieron los experimentos usando un electrodo de disco rotatorio. En la figura 6.4a se muestra el perfil voltamétrico obtenido a 2000 rpm. El comportamiento cualitativo es similar al obtenido sin la agitación mecánica de la disolución, pero la corriente registrada es más alta en condiciones de rotación del electrodo. Además, las corrientes en el barrido positivo y negativo son iguales a potenciales menores de 0.7 V(RHE) y la histéresis entre las dos direcciones de barrido prácticamente ha desaparecido. A potenciales más altos las corrientes registradas en el barrido negativo de potenciales son ligeramente más bajas que las registradas en el barrido positivo, probablemente debido a la incipiente oxidación de la superficie de las nanopartículas de oro en el límite superior de potencial. Por lo tanto, la diferencia significativa en las corrientes obtenidas en el barrido positivo y negativo de potencial para el electrodo sumergido en ausencia de agitación debe ser atribuido principalmente a problemas de difusión de las especies electroactivas. Otra diferencia importante es que el mínimo de corriente a 1 V(RHE) es mucho menos pronunciado que el obtenido en condiciones de fluido estático, lo que indica que esta parte de la curva está controlada, al menos parcialmente, por el transporte de especies electroactivas a la superficie del electrodo.

La dependencia de las corrientes con la velocidad de barrido en el barrido positivo se muestra en la **figura 6.4b**.



**Figura 6.4**. (A) Perfil voltamétrico de las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M en un disco rotatorio a 2000 rpm. (B) Barridos positivos de potencial para las mismas nanopartículas de oro a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido 50 mV/s.

La forma de la curva voltamétrica es la misma en todos los casos y las corrientes registradas son dependientes de la velocidad de rotación. Cuando se representan las corrientes obtenidas a un potencial de electrodo determinado se representan en gráficas de Koutecky-Levich ( $j^{-1}$  frente a  $\omega^{1/2}$ ) se obtienen siempre líneas rectas (**figura 6.5**), corroborando los efectos de la difusión en las corrientes registradas. Si se realiza la

representación de Levich (*j* frente a  $\omega^{1/2}$ ) se obtiene también una línea recta como era de esperar, pero la ordenada en el origen es mayor que cero y tiene un valor considerable (**figura 6.6**), lo que indica que el mecanismo por el que transcurre la reacción presenta un control mixto, es decir está controlada tanto por el proceso de adsorción como por la cinética electrónica. Por otra parte, la pendiente de las diferentes representaciones de Koutecky-Levich (**figura 6.5**) es muy parecida a todos los potenciales, demostrando la validez del tratamiento aplicado.



**Figura 6.5**. Representación de Koutecky-Levich para las corrientes de oxidación medidas a dos potenciales distintos en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M.



**Figura 6.6**. Representación de Levich para las corrientes de oxidación medidas a 0.9 V(RHE) para diferentes velocidades de rotación en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M.

La inversa de la ordenada en el origen de la representación de Koutecky-Levich a un valor dado de potencial es la corriente que debería haber sido obtenida a este potencial en ausencia de efectos de transporte de materia  $(j_{trans})$ . En la **figura 6.7** se muestran los valores de  $j_{trans}$  frente al potencial de electrodo obtenidas en varias disoluciones electrolíticas. Como puede verse, la forma de las curvas es muy parecida a las expuestas en la figura 6.4, donde las corrientes de oxidación alcanzan un máximo a 0.8 V. Por ello, este máximo no puede ser asociado a limitaciones en el transporte de materia sino a alguna inhibición sobre la oxidación de metanol, probablemente asociada al OH adsorbido, circunstancia que se aclarará más adelante.



**Figura 6.7**. Corrientes cinéticas de oxidación para la oxidación del metanol en las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M (-----), NaOH 1 M + metanol 1 M (-----), NaOH 1 M + metanol 1 M (-----) obtenidos de la ordenada en origen de las representación de Koutecky – Levich.

Es necesario, entonces, relacionar la inusual actividad electrocatalítica de las nanopartículas con alguna propiedad especial de éstas. Normalmente, esta actividad catalítica especial ha sido asociada a "efectos de tamaño". Sin embargo, esos efectos de tamaño engloban varios efectos diferentes que aparecen cuando se reduce el diámetro de la nanopartícula. Puede separarse, de manera preliminar, en dos efectos principales interrelacionados, específicamente, el efecto electrónico y el efecto de superficie [23]. Los efectos electrónicos aparecen cuando el número de átomos que conforman la nanopartícula es tan pequeño que la estructura de bandas presente en el metal másico no se encuentra bien desarrollada. Los efectos de estructura superficial están asociados al bajo número de coordinación promedio de los átomos presentes en superficie. Debido al

pequeño tamaño de las nanopartículas, no se pueden formar dominios amplios de terrazas  $(1\ 1\ 1)$  y  $(1\ 0\ 0)$  y, de esa forma, el número de coordinación promedio de los átomos superficiales decae incluso si la forma de la nanopartícula se mantiene.

En el caso de la oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro, los efectos electrónicos pueden descartarse, ya que el número de átomos de oro en la nanopartícula es lo suficientemente grande (las nanopartículas miden 4 nm de diámetro) como para permitir la formación de la estructura de bandas en el metal. Además esta actividad electrocatalítica inusual se ha encontrado también en superficies rugosas de oro [17], en las cuales los efectos electrónicos no deberían desempeñar ningún papel significativo.

Por otra parte, se ha mostrado que nanopartículas de oro de muy pequeño tamaño son capaces de oxidar CO a  $CO_2$  a bajas temperaturas [1-9], mientras que no se observa actividad alguna sobre el metal de tamaño macroscópico. Se ha propuesto que el origen de esta actividad catalítica fuera de lo común está asociado con la disponibilidad de átomos superficiales de oro con bajo índice de coordinación en las nanopartículas pequeñas [12-14]. Cálculos aplicando DFT (siglas en inglés de teoría del funcional de la densidad) han dado como resultado que los átomos de oro muy poco coordinados presentan una mayor interacción con los adsorbatos. De esta forma, puede proponerse un mecanismo parecido para la oxidación de metanol, es decir, que la inusual actividad electrocatalítica de las nanopartículas de oro está asociada con la presencia en su superficie de átomos con bajo índice de coordinación. Tanto las superficies rugosas de oro como las nanopartículas presentan una gran cantidad de átomos poco coordinados. Además, se encontró que la actividad catalítica de las superficies rugosas de oro disminuía con el tiempo debido a la reducción del factor de rugosidad de los electrodos [17], remarcando el efecto de los átomos superficiales con bajo índice de coordinación.

La principal diferencia entre los entornos electroquímicos y las interfases gas-sólido es la presencia en la primera de agua y electrolito soporte. En estas condiciones, cualquier molécula debe competir por los sitios de adsorción presentes en la superficie con al agua, cationes y aniones presentes en la disolución. Por esa razón, una interacción más fuerte de la molécula con el sitio activo de adsorción puede no dar como resultado un incremento en las propiedades electrocatalíticas. Este es el caso, por ejemplo, de la reducción de oxígeno molecular sobre superficies escalonadas de platino, ya que la actividad de los defectos, que en entornos de UHV es mucho más alta [24], no se observa en células electroquímicas [25].

En el presente caso, las moléculas de metanol deben competir con el agua y los aniones OH<sup>-</sup> por los sitios de adsorción disponibles. Como el potencial de carga cero para el oro es 0.19 V(SHE) (~ 0.96 V en NaOH 0.1 M) [26], la carga superficial es negativa en la región sonde el metanol se oxida sobre las nanopartículas y la adsorción de aniones no está muy favorecida aunque la interacción con los sitios superficiales sea muy intensa. Para las nanopartículas, no se han encontrado diferencias significativas en la región de adsorción de OH<sup>-</sup>, como se puede ver en la figura 6.2, indicando que el comportamiento es similar al observado en los electrodos policristalinos. Por otra parte se ha propuesto que la interacción del agua con distintas superficies monocristalinas de oro sigue la secuencia  $Au(1 \ 1 \ 1) > Au(3 \ 1 \ 1) > Au(1 \ 0 \ 0) > Au(1 \ 1 \ 0) > Au(2 \ 1 \ 0)$  [27], es decir, la interacción disminuye conforme lo hace el índice de coordinación medio de los átomos superficiales. Así, la intensificación propuesta de la interacción entre el metanol y los átomos con índice de coordinación muy bajo está menos afectada por la presencia de aniones y agua, y de esa forma estos sitios pueden actuar como sitios activos para la oxidación de metanol. De hecho, las corrientes de oxidación disminuyen cuando el recubrimiento de OH<sub>ads</sub> empieza a ser importante sobre la superficie, es decir, alrededor de 0.8 V, como puede observarse en la figura 6.7, sugiriendo que los OH<sub>ads</sub> y el metanol compiten por los sitios de adsorción y el OH<sub>ads</sub> inhibe a partir de un cierto punto la reacción de oxidación.

#### 6.2.3. Efectos del pH y la concentración sobre la oxidación de metanol.

Ya que el  $OH_{ads}$  está involucrado en el proceso, es interesante ver si se observan efectos de pH sobre la reacción. Para ello, se estudió la reacción de oxidación de metanol sobre nanopartículas de oro en varios electrolitos soporte: NaOH 0.01 M + metanol 0.1 M, NaOH 1 M + metanol 0.11 M y NaOH 1 M + metanol 1 M. Al valor más bajo de pH (NaOH 0.01 M) no se registraron corrientes por debajo de 1 V(RHE), indicando una importante dependencia de la oxidación de metanol con el pH. Por el contrario, el comienzo de la onda voltamétrica para la oxidación de metanol en disoluciones de NaOH 1 M es a ~0.1 V(RHE), **figura 6.8a**, 200 mV más negativo que en disoluciones de NaOH 0.1 M. Desde este valor de potencial se observa un aumento continuado de las
corrientes hasta que se alcanza el máximo de corriente a 0.8 V(RHE), de forma similar a los obtenidos en NaOH 0.1 M. Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento de  $OH_{ads}$  en el electrodo ya es alto a estos valores de potencial, característica mostrada en la **figura 6.2**. El mínimo de corriente se obtiene cuando el recubrimiento de  $OH_{ads}$  es suficientemente alto y justo antes del comienzo de la oxidación superficial del oro. Como ocurre con las superficies lisas, la presencia de óxido sobre la superficie del oro desencadena otra vez el proceso de oxidación del metanol, y las corrientes empiezan a subir.

Si se incrementa la concentración de metanol hasta 1 M (**figura 6.8b**), se miden corrientes mayores entre 0.1 y 0.4 V(RHE).



**Figura 6.8**. Barrido positivo de las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo en distintos electrolitos soporte: (A) NaOH 1 M + metanol 0.1 M y (B) NaOH 1 M + metanol 1 M en un disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido 50 mV/s.

La comparación entre diferentes disoluciones se representa en la **figura 6.9**. Como puede verse, las corriente máximas medidas a 0.8 V son muy similares en las tres disoluciones estudiadas. Por otra parte las corrientes a potenciales por debajo de 0.4

V(RHE) dependen del pH y de la concentración de metanol, la dependencia de la concentración de metanol también se observa a potenciales superiores a 1 V(RHE). Sin embargo, en esta región de potenciales no se observan cambios significativos cambiando el pH de la disolución. Una situación similar se obtiene cuando comparamos las corrientes en ausencia de cualquier tipo de limitaciones en el transporte de materia (**figura 6.7**). Este hecho indica que la forma de la curva refleja principalmente la cinética del proceso de oxidación.

El comportamiento respecto al pH del proceso debe ser consecuencia del mecanismo de la reacción de oxidación. La oxidación de metanol es un proceso muy complejo en el que pueden transferirse hasta 6 electrones cuando el CO<sub>2</sub> es el producto final de la reacción. En esta transformación aparecen como intermedios estables de reacción formaldehído, ácido fórmico y CO [28]. Sin embargo, el primer paso propuesto para la oxidación de metanol es la deshidrogenación del grupo metilo para dar lugar a una especia adsorbida [29]:

$$M + CH_{3}OH \rightleftharpoons M - CH_{2}OH + H^{+} + e^{-}$$
(6.1)

O en disoluciones básicas:

$$M + CH_{3}OH + OH^{-} \rightleftharpoons M - CH_{2}OH + H_{2}O + e^{-}$$
(6.2)

donde M representa a un sitio de adsorción sobre la superficie del metal. Después de este paso, la reacción puede seguir distintos caminos, con diferentes posibles intermedios de reacción. La reacción (6.1) o (6.2) es la precursora de la formación de formaldehído, ya que una deshidrogenación adicional conduce a

$$M-CH_2OH \rightleftharpoons M + CH_2O + H^+ + e^-$$
(6.3)



**Figura 6.9**. Perfiles voltamétricos de las nanopartículas de oro depositadas sobre carbón vítreo en NaOH 0.1 M + metanol 0.1 M (------), NaOH 1 M + metanol 1 M (------).

En electrodos másicos de oro en medios básicos, el formaldehído se oxida fácilmente en el mismo intervalo de potencial donde se oxida el metanol sobre las nanopartículas de oro [30]. Aunque las corrientes son mucho más altas en este último caso, en ambos casos las características voltamétricas son similares. Por tanto, puede proponerse la presencia de formaldehído como producto intermedio de la reacción de oxidación del metanol en medio básico. Para nanopartículas de oro, experimentos de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier indican que el formiato es el producto final de la oxidación de formaldehído [31]. Puede proponerse de esa forma que el formialdehído es una especie intermedia en la oxidación de metanol y que el producto final es formiato.

De hecho se ha verificado que las nanopartículas de oro no son capaces de oxidar formiato en disoluciones básicas en la región de potencial de interés, apoyando la hipótesis.

La oxidación de metanol a  $CO_2$  requiere la transferencia de un átomo de oxígeno adicional de una molécula reactiva (generalmente H<sub>2</sub>O o OH<sup>-</sup>), que es normalmente la etapa limitante del proceso. Por esa razón, la oxidación de CO, formado como intermedio en la oxidación de metanol sobre electrodos de platino, es el paso más lento. Merece la pena mencionar que, en el presente caso, la transferencia de oxígeno ya ha tenido lugar aunque la molécula no haya sido completamente oxidada, es decir, el producto final de reacción propuesto ya contiene dos átomos de oxígeno. Ocurre una situación similar para la oxidación de formaldehído sobre electrodos de oro, ya que su oxidación a formiato requiere la transferencia de un grupo oxigenado. De acuerdo con el mecanismo propuesto, la molécula electroactiva es el gem-diol formado en disoluciones básicas por la adición de OH<sup>-</sup> al grupo carbonilo del formaldehído [30]:

$$\begin{array}{ccc} 0 & O^{-} \\ H-C-H + OH^{-} \rightleftharpoons H-C-H \\ & OH \end{array}$$

(6.4)

De esa manera la transferencia del átomo de oxígeno ya ha tenido lugar en una reacción química anterior a cualquier transferencia electrónica y la oxidación de la molécula electroactiva solamente requiere la deshidrogenación de la especie activa. Como el producto final de reacción es el formiato, sólo un átomo de hidrógeno de la especie reaccionante se elimina. Para la oxidación de metanol, la adición del grupo oxigenado puede tener lugar siguiendo un mecanismo similar. Se forma formaldehído, u otra especie adsorbida relacionada, como especie intermedia de reacción en el mecanismo y la formación del gem-diol puede tener lugar tanto si la especie se encuentra adsorbida o después de la desorción del formaldehído. Una vez se ha formado el gem-diol, la oxidación puede seguir su curso hasta la formación final de formiato.

Otra pregunta abierta sobre el mecanismo de la oxidación del metanol es por qué las corrientes están controladas, al menos parcialmente, por la difusión. Las corrientes

límite esperadas para el metanol 0.1 M son, como poco, dos ordenes de magnitud superiores a las registradas aquí. Siendo así no debería observarse ninguna influencia significativa del transporte de materia, sin embargo encontramos una clara dependencia de la corriente con la velocidad de rotación. La explicación más simple sería que la especie electroactiva no es el metanol sino alguna especie relacionada cuya concentración sea mucho menor. Como el metanol es un ácido my débil (pKa=15.5) el ión metoxi se encuentra presente en la disolución en baja concentración. Puede proponerse entonces que la oxidación de metanol tiene un paso químico previo que incluye el equilibrio ácido-base del metanol. Sin embargo, los equilibrios ácido-base siempre se han considerado como muy rápidos, mucho más rápidos que la difusión, y, en consecuencia, la corriente límite sería la misma que la obtenida para el metanol. De esa forma la posible implicación del anión metoxi en el proceso de oxidación no puede explicar las bajas corrientes obtenidas.

La otra explicación posible es que el área superficial activa para la oxidación de metanol en la región inusual sería mucho más pequeña que el área superficial geométrica, es decir, sólo una pequeña fracción de nanopartículas, aquellas que tienen los sitios necesarios, son activas para la oxidación. Entonces, un diseño cuidadoso de las nanopartículas puede incrementar de manera significativa las corrientes medidas en este trabajo.

Universidad de Alicante

#### Referencias

- 1. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, Catalysis Today, 36 (1997) 115.
- 2. M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Catalysis Today, 36 (1997) 135.
- 3. M. Haruta, Catalysis Today, 36 (1997) 153.
- 4. M. Haruta, M. Date, Applied Catalysis A: General, 222 (2001) 427.
- 5. H. Klimev, K. Fajerwerg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, Journal of Materials Science, 42 (2007) 3299.
- 6. M. Mihaylov, B. C. Gates, J. C. Fierro-Gonzalez, K. Hadjiivanov, H. Knozinger, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 2548.
- 7. J. S. McEwen, P. Gaspard, The Journal of Chemical Physics, 125 (2006) 214707.

- 8. F. Vindigni, M. Manzoli, A. Chiorino, T. Tabakova, F. Boccuzzi, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 23329.
- 9. C. W. Chiang, A. Wang, C. Y. Mou, Catalysis Today, 117 (2006) 220.
- 10. T. M. Salama, R. Ohnishi, M. Ichikawa, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, (1996) 301.
- 11. T. M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa, Journal of Catalysis, 162 (1996) 169.
- 12. N. Lopez, J. K. Norskov, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 11262.
- 13. N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Norskov, Journal of Catalysis, 223 (2004) 232.
- 14. N. S. Phala, G. Klatt, E. v. Steen, Chemical Physics Letters, 395 (2004) 33.
- 15. A. Hamelin, Y. Ho, S. C. Chang, X. Gao, M. J. Weaver, Langmuir, 8 (1992) 975.
- 16. J. L. Roberts, D. T. Sawyer, Electrochimica Acta, 10 (1965) 989.
- 17. Z. Borkowska, A. Tymosiak-Zielinska, R. Nowakowski, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2613.
- 18. Z. Borkowska, A. Tymosiak-Zielinska, G. Shul, Electrochimica Acta, 49 (2004) 1209.
- 19. J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Electrochemistry Communications, 4 (2002) 716.
- 20. J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (2000) 69.
- 21. J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 554-555 (2003) 273.
- 22. J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) E104-E109.
- 23. C. R. Henry, Surface Science Reports, 31 (1998) 231.
- 24. A. T. Gee, B. E. Hayden, The Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 10333.
- 25. M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero, J. M. Feliu, Journal of Electroanalytical Chemistry, 564 (2004) 141.
- 26. S. Trasatti, Electrochimica Acta, 36 (1991) 1657.
- 27. Journal of Electroanalytical Chemistry, 238 (1987) 404.
- 28. T. D. Javi, E. M. Stuve, in J.Lipkowski, P.N.Ross (Eds.), Electrocatalysis, Wiley-VCH, New York, 1998.

- 29. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, J. Phys. Chem., 98 (1994) 5074.
- 30. M. Avramov-Ivic, R. R. Adzic, A. Bewick, M. Razaq, Journal of Electroanalytical Chemistry, 240 (1988) 161.
- 31. H. Yang, T. Lu, K. Xue, S. Sun, G. Lu, S. Chen, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 144 (1999) 315.

# Capítulo 7:

# Conclusiones generales.



#### **Capítulo 7: Conclusiones generales:**

- Es posible, mediante la utilización de diferentes métodos y aditivos, la síntesis de nanopartículas con formas y estructuras superficiales definidas. Esto se ha comprobado usando técnicas de observación ex-situ como la microscopía electrónica de transmisión y la difracción de electrones de área seleccionada.

- La reacción de depósito a subpotencial de plomo, tanto en medio ácido como en medio básico, es adecuada para la caracterización in-situ de nanopartículas de oro en condiciones electroquímicas. El estudio y observación de esta reacción sobre superficies de oro monocristalinas y distintos tipos de nanopartículas de oro permiten una adecuada caracterización de los distintos tipos de sitios presentes en cualquier superficie de oro.

- El ciclado a potenciales altos en medio básico en presencia de especies de Pb(II) es un método de limpieza eficaz y poco agresivo con la superficie, ya sea de electrodos monocristalinos de oro o nanopartículas, y éstas estén sintetizadas en microemulsión o en presencia de CTAB.

- Esta reacción de depósito a subpotencial de plomo revela distinta distribución de sitios superficiales para los distintos tipos de nanopartículas estudiadas. Nanopartículas sintetizadas en microemulsión agua en aceite, nanobarras y nanocubos de oro presentan distintos perfiles voltamétricos para la UPD de plomo.

- Las nannanobarras y los nanocubos sintetizados en presencia de CTAB tienen una distribución de sitios diferente a la que correspondería a su forma y estructura cristalina tridimensional, lo cual indica que su superficie sufre facetados y defectos cristalinos que necesitarían para ser observados de otra forma, técnicas costosas exsitu.

- Los experimentos de reducción de oxígeno usando el sistema de "impinging jet flow" a diferentes pH sobre la superficie Au(1 0 0) revelan que la estabilidad y la interacción con la superficie electrónica de un intermedio de reacción distinto al  $OH_{ads}$ . Proponiéndose que la interacción del HO<sub>2,ads</sub> con la superficie es la responsable de la reducción completa de oxígeno a agua sobre Au(1 0 0) y superficies escalonadas de oro con terraza (1 0 0).

- Los diferentes tipos de nanopartículas presentan diferente actividad electrocatalítica respecto a la reacción de reducción de oxígeno molecular, estando ésta relacionada a la presencia de sitios (1 0 0) sobre la superficie de las nanopartículas. La actividad electrocatalítica es mayor cuanto mayor es la presencia de estos sitios Au(1 0 0) sobre la superficie.
- Las nanopartículas de oro sintetizadas en microemulsión presentan actividad electrocatalítica respecto a la oxidación de metanol en medio básico, que han sido asignadas a la presencia en la superficie de las nanopartículas de átomos con bajo índice de coordinación.



#### Publicaciones efectuadas durante la realización de esta tesis:

#### Artículos en revistas:

The role of anions in oxygen reduction in neutral and basic media on gold singlecrystal electrodes. A. Prieto,; J. Hernandez; E. Herrero; J.M. Feliu, Journal of Solid State Electrochemistry 7 (2003), 599-606.

Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction. J. Hernández; J. Solla-Gullón, E. Herrero, Journal of Electroanalytical Chemistry, 584 (2004) 185-196.

Characterization of the surface structure of gold nanoparticles and nanorods using surface sensitive reactions. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu. Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12651-12654.

Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaine media, unusual electrocatalytic activity. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu. Electrochimica Acta 52 (2006) 1662-1669.

Electrochemistry of Shape-Controlled Catalysts: Oxygen Reduction Reaction on Cubic Gold Nanoparticles. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu. Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 14078-14083.

In situ Surface Characterization and Oxygen Reduction Reaction on shape controlled Gold Nanoparticles. J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz. Journal of nanoscience and Nanotechnology, aceptado.

#### Capítulos de libros:

#### Shape-dependent electrocatalysis: oxygen reduction on gold nanoparticles.

Hernandez, J.; Herrero, E.; Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. Proceedings - Electrochemical Society (2006), 2005-11(Electrocatalysis), 200-211.

#### Comunicaciones a congresos:

**Towards Single Nanoparticle Surface Reactivity.** Hernández, J; Herrero, E.; Solla-Gullón, J.; Aldaz, A.; Feliu, J.M. International Conference on Electrified Interfaces 2007, Sahoro, 2007.

Síntesis y Caracterización superficial de nanopartículas metálicas con estructura/forma preferencial: aplicación en Electrocatálisis. Solla-Gullon, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Rodríguez, P.; Hernandez, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. III Simposium de Investigadores Jóvenes, Tarragona, 2006.

**Electrocatálisis y Nanopartículas.** Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Rodríguez, P.; Hérnández, J.; Montiel, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. IX Iberic Meeting on Electrochemistry. XXVIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ, A Coruña, 2006.

**Unusual Electrocatalytic activity of Gold Nanoparticles in Basic Media.** J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu. 57<sup>th</sup> annual Meeting of the International Society of electrochemistry, Busan, 2006.

Shape-dependent electrocatalysis: oxygen reduction on Au nanorods. J. Hernández,
J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu. 207<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Québec, 2005.

**Caracterización electroquímica de la estructura superficial de nanopartículas de platino y oro.** Rodríguez, P.; Hernández, J.; Vidal-Iglesias, F.J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Feliu, J.M.; Aldaz, A. III Workshop Red de Pilas de Combustible CSIC-Universidad, Salamanca, 2004.

**Preferential surface orientation of gold nanoparticles**. J Hernández-Ferrer, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz. 203<sup>rd</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Paris, 2003.

**Hydrogen adsorption on Pt(111) electrodes in basic media. Surface order effects.** J. Hernández-Ferrer, Enrique Herrero, J.M. Feliu, J. Clavilier. 203<sup>rd</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Paris, 2003.

**Oxygen reduction on nanoparticles with preferential orientation**. J. Hernández-Ferrer, J.Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz. 54<sup>th</sup> annual Meeting of the International Society of electrochemistry, Sao Paulo, 2003.

### <u>Posters:</u>

**Electrochemical cleaning and characterization of gold nanoparticles with adsorbate-induced structure.** J. Hernández-Ferrer, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz. 1<sup>st</sup> Spring Meeting of the International Society of electrochemistry, Alicante, 2003.

Simulación Monte Carlo de adcapas H<sub>2</sub>O/OH sobre electrodes monocristalinos Pt(111). J. Hernández, J.M. Orts, J.M. Feliu, A. Aldaz. XXIX Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química, Madrid, 2003.



Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha acordó otorgar, por Tesis Doctoral de Don/Dña. Javier Hernández Ferrer la calificación de

a la

.

Alicante	de	de			
		El Se	cretario,		
El Presidente,					
		UNIVEF	RSIDAD DE ALICA lisión de Doctorad	NTE Cante	
La presente Tesis	de D				ha sido
registrada con el nº		del r	egistro de entrada o	correspondiente.	
Alicante _	de		de		

El Encargado del Registro,

