



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.

T
2003
021

UNIVERSIDAD DE ALICANTE



Departamento de Química Física

Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión

Memoria presentada para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

José Solla Gullón

Directores del trabajo:

Antonio Aldaz Riera
Catedrático de Química Física

Vicente Montiel Leguey
Prof. Titular de Química Física

Alicante, Septiembre 2003.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANTONIO ALDAZ RIERA, Catedrático y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CERTIFICA QUE:

El presente trabajo, titulado **"Caracterización y Comportamiento Electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión"**, constituye la memoria presentada por José Solla Gullón para optar al Grado de Doctor en Ciencias Química y que ha sido realizada en este Departamento, bajo la dirección de Dr. Antonio Aldaz Riera y Dr. Vicente Montiel Leguey.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma la presente certificación en Alicante, a 30 de Septiembre de 2003.



Antonio Aldaz Riera
Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante.



Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

Alicante, 30 de Septiembre de 2003.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

José Solla Gullón

Directores:

Antonio Aldaz Riera
Catedrático de Química Física
y Director del Departamento de Química
Física de la Universidad de Alicante.

Vicente Montiel Leguey
Profesor Titular del Departamento
de Química Física de la Universidad
de Alicante.



La memoria que a continuación encontrarán, resume gran parte del trabajo que se ha llevado a cabo, en estos últimos cinco años, bajo la dirección del Prof. Antonio Aldaz y el Dr. Vicente Montiel.

Aunque espero poder hacerlo personalmente, y a pesar de que los gallegos tenemos fama de poco "expresivos", quisiera dejar constancia de mis más sinceros agradecimientos al

Prof. Antonio Aldaz, por su extraordinaria dirección, interés y dedicación durante este largo camino. Su entusiasmo siempre ha sido la mayor de mis motivaciones.

Al Dr. Vicente Montiel, por aceptarme en su grupo de investigación.

Al Dr. Jean Clavilier, por su "especial" contribución en este trabajo, y por permitirme compartir con él algunas de mis inquietudes científicas.

Al Prof. A. Wieckowski y al Prof. R. M. Lambert, por admitirme en sus grupos de investigación durante mis estancias en el extranjero.

A mis compañeros del Grupo, por su ayuda y amistad en estos años. Espero hayáis visto en mí alguien en quien se puede confiar.

A mis compañeros del Departamento, por su colaboración.

A Begoña Elorza, por permitirme realizar los experimentos de luz láser en su departamento.

Al Sevillano, por recordarme que lo importante no tiene nada que ver con la ciencia.

A mis amigos, por hacer que cada día de trabajo tenga sentido.

Al "SOTAVENTO", por su amistad y por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos.

A mis amigos de Lugo, por hacer que la amistad no dependa ni del tiempo ni de la distancia.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para mis padres y para mis hermanos, Fernando y María, por comprender y aceptar mi decisión de emprender este largo y duro camino.

Para María, mi compañera de viaje.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



ÍNDICE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.	INTRODUCCIÓN GENERAL.	1
I.1.	Introducción.	1
I.1.1.	Influencia de la estructura en las propiedades electrocatalíticas de una superficie.	4
I.1.2.	Métodos de preparación de catalizadores.	7
I.2.	Introducción a las microemulsiones.	8
I.2.1.	Apuntes históricos.	8
I.2.2.	Síntesis de nanopartículas en microemulsión.	12
I.3.	Objetivos.	18
I.4.	Bibliografía.	20
II.	MÉTODOS EXPERIMENTALES.	25
II.1.	Caracterización físico-química de nanopartículas.	25
II.2.	Caracterización Electroquímica.	30
II.3.	Preparación y tratamiento térmico de superficies monocristalinas.	42
II.3.1.	Preparación de superficies monocristalinas.	42
II.3.2.	Tratamiento Térmico.	42
II.4.	Productos Químicos.	44
II.5.	Bibliografía.	45
III.	PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN MICROEMULSIÓN.	49
III.1.	Sistema agua/polietilenglicol-dodecil éter (Brij®30)/n-heptano.	49



III.2. Síntesis de nanopartículas.	53
III.3. Bibliografía.	58
IV. DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE Pt SIN MODIFICAR LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL.	59
IV.1. Introducción.	59
IV.2. Proceso de descontaminación en superficies bien definidas y nanopartículas de Pt.	60
IV.2.1. Estudio con monocristales de Pt.	60
IV.2.2. Efecto de la presencia de óxidos superficiales.	69
IV.2.3. Aplicación del método de descontaminación a nanopartículas de Pt.	73
IV.3. Conclusiones.	84
IV.4. Bibliografía.	85
V. SÍNTESIS, DESCONTAMINACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS DE Pt/Pd PREPARADAS EN MICROEMULSIÓN.	87
V.1. Introducción.	87
V.2. Preparación de muestras bimetálicas de Pt/Pd.	88
V.3. Caracterización físico-química.	89
V.3.1. XPS.	89
V.3.2. XRD.	93
V.3.3. TEM.	96
V.4. Caracterización y comportamiento electroquímico.	102
V.4.1. Caracterización electroquímica.	102
V.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo in situ de CO en nanopartículas de Pt/Pd.	123



V.4.3. Comportamiento electroquímico.	132
V.4.3.1. Disociación de metanol y ácido fórmico.	133
V.4.3.2. Oxidación de metanol y ácido fórmico.	139
V.5. Conclusiones.	145
V.6. Bibliografía.	147
VI. INFLUENCIA DE LA ACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA CLÁSICA EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROCATALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE Pt/Pd.	151
VI.1. Introducción.	151
VI.2. Aplicación de la activación electroquímica.	152
VI.3. Aplicación de la EQCM al estudio de nanopartículas.	168
VI.3.1. Nanopartículas sobre cuarzos/Pt.	182
VI.3.2. Nanopartículas sobre cuarzos/Au.	186
VI.4. Conclusiones.	187
VI.5. Bibliografía.	189
VII. SÍNTESIS, DESCONTAMINACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE NANOPARTÍCULAS DE Pt/Pd PREPARADAS EN MICROEMULSIÓN.	191
VII.1. Introducción.	191
VII.2. Preparación de muestras bimetálicas de Pt/Ru.	193
VII.3. Caracterización físico-química.	194
VII.3.1. XPS.	194
VII.3.2. XRD.	195
VII.3.3. TEM.	200



VII.4. Caracterización y comportamiento electroquímico.	206
VII.4.1. Caracterización electroquímica.	206
VII.4.2. Comportamiento electrocatalítico.	213
VII.4.2.1. Disociación de metanol y ácido fórmico.	213
VII.4.2.2. Oxidación de metanol y ácido fórmico.	216
VII.5. Conclusiones.	223
VII.6. Bibliografía.	224
VIII. FUTURAS LÍNEAS.	227
VIII.1. Introducción.	227
VIII.2. Síntesis y electroquímica de nanopartículas de Pt/Rh.	228
VIII.3. Síntesis y electroquímica de nanopartículas de Pt/Ir.	231
VIII.4. Nanopartículas con estructuras preferenciales.	236
VIII.5. Espectroscopia Raman intensificada en superficie (SERS) sobre nanopartículas de Pt y Pd.	240
VIII.6. Bibliografía.	248
IX. CONCLUSIONES GENERALES.	251
Trabajos publicados.	253



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO I
Introducción general



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo I. Introducción General

1.1. Introducción.

La existencia de numerosas reacciones electroquímicas sensibles a la estructura superficial electródica demuestra la importancia de conocer y controlar, si ello es posible, la estructura superficial de los diferentes materiales usados como electrocatalizadores. En este aspecto, la utilización de monocristales de Pt y el desarrollo de la técnica de tratamiento a la llama, supuso un enorme avance en la comprensión de la relación existente entre la estructura superficial y la actividad electrocatalítica de los electrodos.

Ya en 1965, Will [1], primero en utilizar superficies monocristalinas de Pt como electrodos, demostró la existencia de dos estados reversibles de adsorción/desorción de hidrógeno que estaban ligados a la presencia de sitios de adsorción de simetría diferente. Estos dos estados, denominados fuerte y débilmente ligados, basándose en el hecho de que el primero de ellos aparecía a potenciales menos positivos que el segundo, correspondían a la adsorción de hidrógeno en sitios predominantemente Pt(100) y Pt(110), respectivamente. Sin embargo, la falta de control en la estructura superficial y la necesidad de "activar" electroquímicamente las superficies le llevaron a conclusiones erróneas. La activación electroquímica de la superficie [2-4] que consistía en la aplicación de sucesivos ciclos entre el potencial de desprendimiento de hidrógeno y el de oxígeno, producía un aumento de la rugosidad de la superficie lo que ya hacía sospechar la alteración de la estructura superficial inicial.

A partir de aquellos trabajos, diferentes grupos de investigación intentaron resolver el problema mediante la caracterización de las superficies monocristalinas utilizando técnicas de ultra-alto vacío y posterior transferencia a la célula electroquímica [5-7]. El principal problema en estas experiencias era la transferencia del electrodo a la disolución de trabajo. La falta de control en esta transferencia

condujo a la obtención de resultados irreproducibles. Además, si el electrodo era activado electroquímicamente, se obtenía de nuevo un incremento en el recubrimiento de hidrógeno, lo que era signo evidente de la adsorción de impurezas en la superficie de los electrodos durante la transferencia y que sólo podían ser eliminadas mediante el proceso de activación.

La solución a todos estos problemas fue dada por Clavilier y col. en 1980 [8], quienes desarrollaron un método de obtención de superficies monocristalinas monoorientadas a partir de una esfera monocristalina poliorientada y proporcionaron, por primera vez, la respuesta voltamétrica de superficies limpias de Pt(111) y Pt(110). Además, Clavilier propuso el aprovechamiento de las propiedades catalíticas del Pt para oxidar, durante un tratamiento térmico, las impurezas adsorbidas en la superficie. La readsorción de las impurezas podía ser evitada mediante la protección del electrodo con una gota de agua ultrapura. La aplicación generalizada de este método de trabajo, devenido en estándar hoy en día, condujo al descubrimiento de propiedades del platino hasta entonces desconocidas.

Una vez establecidas las condiciones necesarias para la obtención de resultados reproducibles y característicos de superficies limpias, se pudo abordar de forma coherente el estudio de la influencia de la estructura superficial en las propiedades electroquímicas del electrodo dando origen a lo que podríamos llamar Electroquímica de Superficies y que ha permitido realizar grandes avances en el estudio de la Electrocatálisis.

Si bien desde un punto de vista básico la utilización de este tipo de electrodos es fundamental, desde un punto de vista aplicado su aplicación resulta totalmente inviable. Desde este último punto de vista, en los materiales electródicos se busca la obtención de la máxima actividad a un mínimo coste para lo cual es necesario aumentar la relación área/masa. Con este objetivo, se han desarrollado diferentes métodos de preparación de catalizadores (nanopartículas) que permiten aumentar en gran manera esta relación en los electrocatalizadores, lo que disminuye enormemente los costes de los catalizadores constituidos por metales nobles (Pt, Au, Pd, Rh, Ru, Ir,

etc). Para tal objetivo, existen métodos de preparación de electrocatalizadores bien establecidos que permiten obtener nanopartículas de tamaño comprendido entre 1-10 nm [9-13].

Desde un punto de vista electroquímico, la utilización de estos nanomateriales es de gran importancia en el desarrollo de las pilas de combustible [14-16], del que el electrocatalizador constituye una de las partes más importantes. La búsqueda de nuevos y mejores electrocatalizadores es, sin lugar a duda, una de las claves que permitirá el desarrollo de mejores pilas de combustible capaces de competir con los motores de combustión interna en los automóviles, así como de su aplicación en sistemas portátiles (teléfonos móviles, baterías, ordenadores,...) y en sistemas de generación de electricidad. Esta tecnología pretende dar una solución viable a los problemas generados por el uso de los combustibles fósiles (petróleo), debidos fundamentalmente a su limitada existencia y a los problemas de contaminación medioambiental que causa su empleo por la generación de CO₂, que se libera a la atmósfera.

Si se realiza una revisión de los resultados obtenidos en este campo, se podrá observar que se han probado una gran variedad de electrocatalizadores, metales puros, aleaciones, etc. Sin embargo, existen muy pocos trabajos que hayan prestado atención al estado de la superficie de las nanopartículas, tanto en la determinación de las estructuras superficiales presentes como en la presencia de impurezas que modifiquen su actividad catalítica. A pesar de esta evidente falta de control, se han comparado las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de composición similar pero sintetizadas mediante métodos completamente diferentes, lo que implica, sin duda alguna, que los procesos de nucleación y crecimiento puedan ser diferentes y por lo tanto, las estructuras superficiales puedan serlo también. Además, si se tiene en cuenta que los métodos de preparación de nanopartículas suelen involucrar la presencia de compuestos orgánicos, su efecto debería ser evaluado para una mejor estimación y comprensión del comportamiento electrocatalítico de las nanopartículas. A este respecto se debe comentar que uno de los tratamientos habituales para eliminar la presencia de estas impurezas superficiales es la ya indicada "activación

electroquímica". Si bien es conocido que este tratamiento permite en muchos casos la obtención de superficies limpias, es necesario tener presente que este tratamiento modifica completamente la estructura superficial de las nanopartículas.

Si se compara la evolución sufrida en el campo de la Electroquímica de superficies bien definidas, con la situación actual en el campo de las nanopartículas como catalizadores en sistemas electroquímicos, se podría decir que, en este terreno, nos encontramos en los años 80, en donde las superficies, teóricamente bien definidas, eran tratadas mediante la clásica activación electroquímica, alterando así su estructura superficial, siendo por tanto imposible determinar el efecto de la estructura superficial de las nanopartículas en su comportamiento electrocatalítico. Es por ello que, si no queremos repetir la historia, y a la luz de los conocimientos adquiridos utilizando superficies bien definidas, es necesario emplear en el estudio electroquímico de nanopartículas una metodología similar que permita conocer y controlar la estructura superficial de éstas.

1.1.1. Influencia de la estructura en las propiedades electrocatalíticas de una superficie.

Tal y como se había comentado, el empleo de superficies de platino bien definidas y limpias por J. Clavilier [8,17,18], ha permitido profundizar en la comprensión de las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de superficies bien definidas, especialmente del Pt, aunque su método de fabricación y tratamiento de superficies puede ser extendido a otros metales (Au, Rh) [19,20]. Así, se ha podido comprender la influencia de la estructura superficial en los estados de adsorción del platino, modificando radicalmente el concepto que hasta entonces se tenía, y sentando las bases experimentales para el desarrollo de lo que podríamos llamar Electroquímica de Superficies, ciencia sobre la que está basada la Electrocatálisis.

Un ejemplo claro de la influencia de la estructura superficial de un electrodo en su comportamiento electroquímico, es la reacción de electrooxidación de metanol para

electrodos monocristalinos de Pt y para electrodos de Pt monocristalinos modificados con Ru. En ambos ejemplos, las actividades obtenidas para el proceso de oxidación electroquímica de metanol son diferentes en función de la estructura superficial del electrodo de Pt [21-24].

Desde un punto más aplicado, la utilización de estos electrodos no es viable. No obstante, y aunque el efecto de la estructura superficial es más difícil de discernir en nanopartículas de tamaños comprendidos entre 2-5 nm, por motivos geométricos evidentes, queremos destacar en este punto que la obtención de nanopartículas con estructuras superficiales diferentes, y por lo tanto con densidades de sitios diferentes, debería modificar la actividad del catalizador, siendo ésta una de las alternativas más interesantes en la búsqueda de catalizadores más activos [25-29]. A este respecto es interesante mencionar el trabajo de R. Van Hardeveld [30] sobre el cálculo de los diferentes tipos de átomos superficiales en función del número de átomos totales y de la estructura. En la figura I.1 aparecen reflejados algunos de los modelos geométricos utilizados para llevar a cabo dichos cálculos:

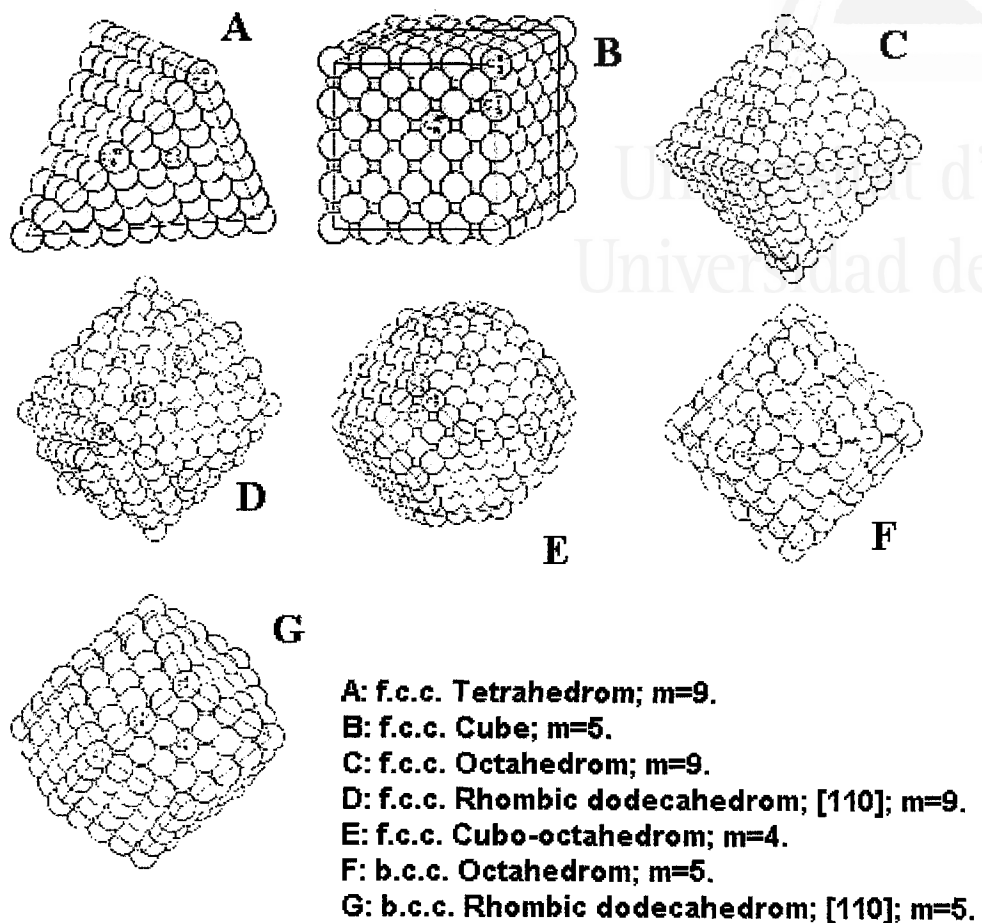


Figure I.1. Geometric models used for Van Hardeveld and Hartog [30].

Finalmente, otro de los aspectos que se debe de considerar en este tipo de catalizadores y que también está íntimamente relacionado con la estructura superficial de los mismos, es la influencia del *tamaño de partícula*, cuya relación área/masa es una forma de expresar la relación átomos superficiales/átomos en el seno de material y que, parece lógico, deba influir en las propiedades electrónicas superficiales y por ende en sus propiedades electrocatalíticas. En la figura I.2 aparece reflejada la relación entre el área superficial y el tamaño de partícula para nanopartículas de Pt, suponiendo una geometría esférica.

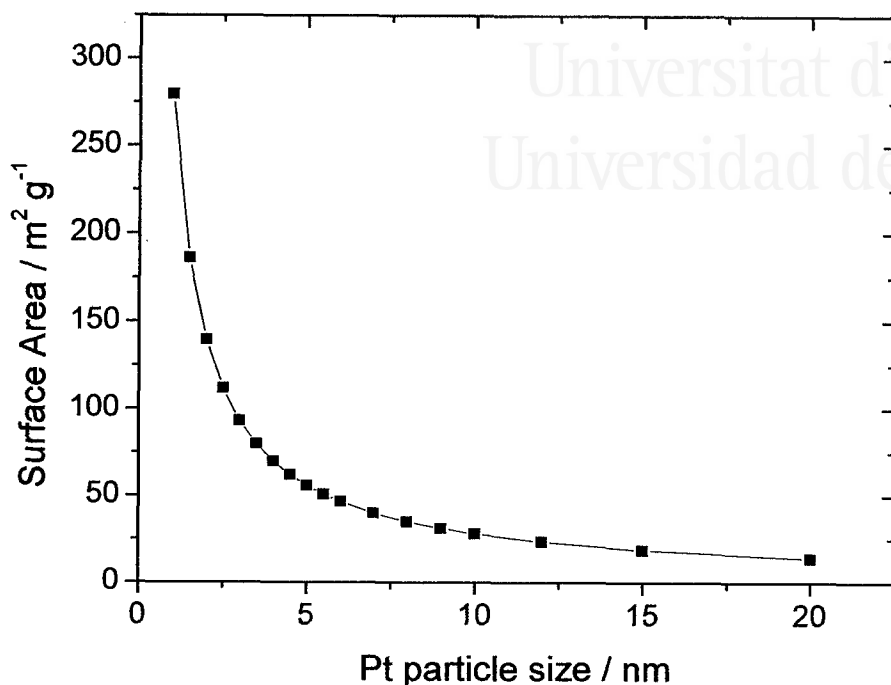


Figure I.2. Relationship of Pt surface area to particle size based on spherical geometry.

Diferentes trabajos han revisado la influencia del tamaño de partícula en la reducción de oxígeno, electrooxidación de CO, metanol, etc. De entre ellos destacamos los realizados por Bregoli [31], Stonehart [32], Peuckert [33], Kinoshita [34-36], Mukerjee [37], Friedich [38], Schmidt [39], Rice [40] y Takasu [41].

I.1.2. Métodos de preparación de catalizadores.

Existen diversos métodos de preparación de nanopartículas para su empleo como electrocatalizadores, que pueden agruparse en cinco grandes grupos:

1. Impregnación.

2. Intercambio Iónico.
3. Precipitación.
4. Métodos coloidales.
5. Fase Vapor.

Para una más detallada información sobre los métodos de síntesis de este tipo de catalizadores, y para no alargar esta parte de la Memoria, sólo indicaremos la existencia de diversas revisiones bibliográficas [16,28,42], y nos centraremos en el método empleado en este trabajo para la obtención de nanopartículas monodispersas, y consistente en el uso de las denominadas microemulsiones agua-aceite. Aunque existen numerosas citas bibliográficas sobre el empleo de estos sistemas en la preparación de nanopartículas para diferentes fines, existen muy pocos trabajos que utilicen esta metodología para la síntesis de electrocatalizadores. Es por ello por lo que, antes de mostrar los resultados obtenidos, realizaremos unos breves comentarios sobre esta técnica y su empleo para la síntesis de nanopartículas.

1.2. Introducción a las microemulsiones.

I.2.1. Apuntes históricos.

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. El término "microemulsión" fue propuesto por Schulman en el año 1959 [43] aunque algunos de sus primeros trabajos ya fueron publicados en el año 1943 [44]. Schulman y co-autores observaron que macroemulsiones estabilizadas por surfactantes iónicos se volvían transparentes, cuando se les añadía un alcohol de cadena media. Entre 1943 y 1965, Schulman y co-autores realizaron un amplio estudio de estos líquidos transparentes utilizando una gran variedad de sistemas experimentales (difracción de rayos X [45], ultracentrifugación [46], dispersión de luz [47], microscopía electrónica [48], viscosimetría [49] y resonancia

magnética nuclear [50,51]). De esta forma demostraron que estos sistemas estaban formados por gotas esféricas prácticamente uniformes y con unos diámetros que variaban entre 8 y 80 nm. Inicialmente Schulman definió estos sistemas como oleomicelas hidrofóbicas o hidrofílicas en función de que el medio continuo fuese acuoso o no-acuoso.

Winsor [52,53] encontró que en sistemas ternarios compuestos por un aceite, agua y un surfactante no-iónico existían tres tipos de sistemas. En el sistema Winsor I coexistían microemulsiones de aceite en agua (oil-in-water, O/W) con un exceso de aceite, mientras que en sistema Winsor tipo II coexistían microemulsiones de agua en aceite (water-in-oil, W/O) con un exceso de agua. En ambos sistemas se detectaba la presencia de microgotas esféricas dispersas en la fase continua. Por último en el sistema Winsor tipo III, una microemulsión coexistía con un exceso de agua y aceite. Para unas cantidades dadas de los componentes, el tipo I estaba presente a bajas temperaturas mientras que el tipo III estaba favorecido a temperaturas medias y finalmente a temperaturas relativamente elevadas, el tipo II era el más favorecido. Se encontraron comportamientos similares en sistemas más complicados, los cuales contenían agua, aceite, un surfactante y un co-surfactante [54,55].

Algunos de los mayores esfuerzos en estos trabajos pioneros estuvieron destinados a entender el brusco cambio que se producía desde la turbidez existente en las emulsiones, a la absoluta transparencia observada en las microemulsiones. Era obvio que las grandes gotas existentes en la emulsión se dividían espontáneamente en pequeñas gotas, originando de esta forma un incremento en la superficie de la interfase. Schulman interpretó este fenómeno debido a una temporal y negativa energía libre interfacial, expresando este fenómeno como una presión superficial [56]. No obstante, algunos problemas quedaban sin aclarar debido a las altas presiones superficial requeridas (≈ 50 mN/m). Trabajos posteriores [57,58] solucionaron este problema considerando la interfase agua / aceite como un doble film con dos tipos de tensiones en la superficie, una hacia la fase acuosa y otra hacia la fase orgánica. De esta forma, la superficie podría curvarse hasta alcanzar un radio óptimo capaz de producir una mínima tensión superficial.

El primer intento de recopilar todos los factores implicados en la estabilidad de una microemulsión fue realizado por Ruckenstein y Chi [59]. Nuevas aproximaciones al problema fueron llevadas a cabo por Gillberg [60] siguiendo los trabajos de Ekwall [61], quien estudió la asociación de estructuras anfílicas, y por Shinoda [62-68], quien estudió las modificaciones estructurales en función de la temperatura en sistemas compuestos por agua, hidrocarburos y surfactantes no iónicos del tipo polietilenglicol alquil(aril) éter. La figura I.3 muestra el diagrama de fase para el sistema agua/caprilato sódico/octanol elaborado por Ekwall [69].

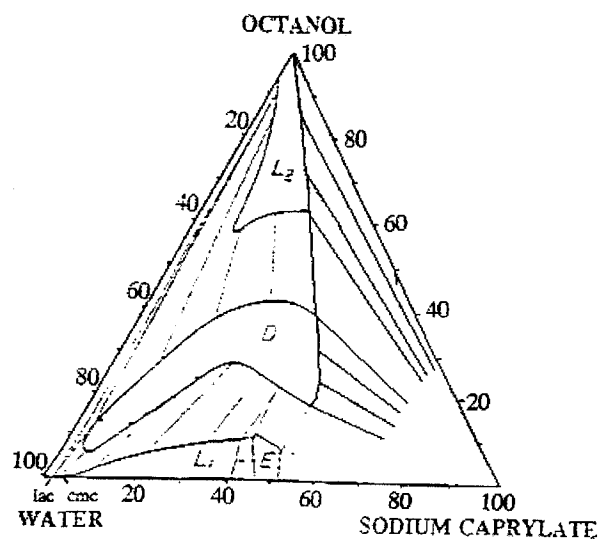


Figure I.3. Water/Sodium caprylate/Octanol system

La región L_2 contiene micelas inversas dispersas en el medio alcohol mientras que las otras regiones contienen estructuras diferentes (fases lamelares, cristales líquidos, etc) Gillberg [60] aprovechó los clásicos diagramas de fase de Ekwall, compuestos de agua, surfactantes iónicos y alcoholes de cadena media, y comprobó que añadiendo hidrocarburos a este sistema se producía una dispersión isotrópica cuya

composición correspondía a la de las microemulsiones de Schulman. Sjoblom y Friberg obtuvieron también resultados similares [70].

Es también interesante destacar que las contribuciones de Gillberg estaban de acuerdo con el concepto original de una microemulsión de Schulman como una disolución micelar [45], aunque el nombre "microemulsión" fue propuesto más tarde [43,69]. Posteriormente, Rance y Friberg [71], demostraron que una microemulsión aceite/agua era una continuación de las ya conocidas disoluciones micelares acuosas de Ekwall [61].

A partir de estos trabajos pioneros, diversos grupos realizaron importantes contribuciones en los años 70 en el desarrollo y comprensión de este tipo de sistemas.

Las microemulsiones pueden estar presentes en diferentes formas tales como gotas de aceite en agua, gotas de agua en aceite, mezclas bicontinuas, gotas ordenadas o mezclas lamelares, con un amplio rango de equilibrios de fases entre ellos. Esta gran variedad de sistemas está principalmente gobernada por las variaciones en la composición en el sistema. En la figura I.4 aparece reflejada una representación esquemática de un sistema de microemulsiones de tres componentes (surfactante-aceite-agua).

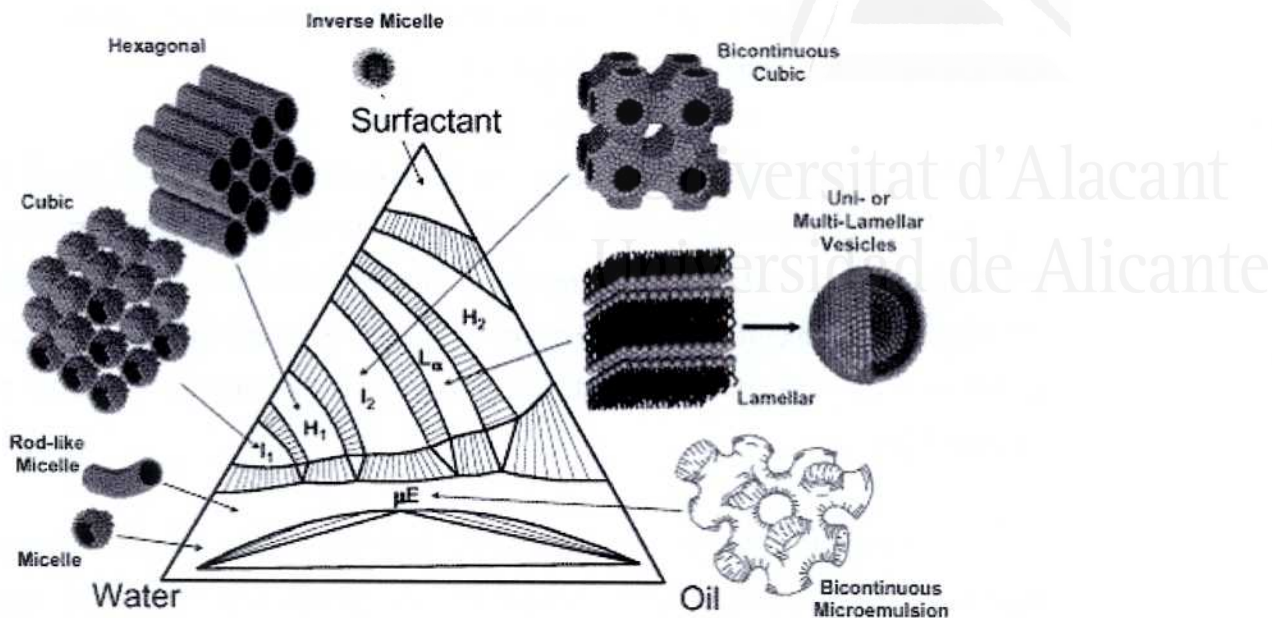


Figure I.4. Scheme of the different structures in a ternary water/surfactant/oil system.

La utilización de este tipo de sistemas tiene una gran variedad de aplicaciones, algunas de las cuales están relacionadas con la recuperación de aceites, procesos farmacéuticos, cosméticos, productos alimenticios, aplicaciones de microemulsiones como membranas líquidas, detergentes, etc.

I.2.2. Síntesis de nanopartículas en microemulsión.

Una de las posibles aplicaciones de las microemulsiones es la síntesis de nanopartículas. A mediados de los 70, Friberg, y más tarde Gault, propusieron un original método para preparar partículas monodispersas de dimensiones nanométricas en microemulsión W/O. Estas ideas fueron seguidas por un rápido incremento de trabajos relacionados con la síntesis de nanopartículas de metales y boruros metálicos [72-76]. Algunos trabajos revisaron la bibliografía relacionada con este tema hasta 1985 [74] y que no sólo abarcaba el uso de microemulsiones, sino también la

utilización de vesículas, disoluciones poliméricas, surfactantes en agua, etc, como medio de síntesis de partículas. Posteriormente, otro trabajo se centró exclusivamente en el uso de microemulsiones para la preparación de nanopartículas[75].

Desde entonces se han publicado una gran cantidad de trabajos sobre la síntesis de nanopartículas de diferente naturaleza en microemulsión. A modo de ejemplo, se presentan algunas referencias de síntesis de metales puros [72,77], aleaciones [77-79], boruros metálicos [80], óxidos e hidróxidos [81-86], polímeros orgánicos [87], etc.

Como se ha comentado anteriormente, una microemulsión agua-aceite es una dispersión termodinámicamente estable y óptimamente transparente de dos líquidos inmiscibles estabilizados por un surfactante. Uno de los principales parámetros que controla las propiedades de las microemulsiones es el parámetro R o w_o ($R = [H_2O] / [Surfactante]$). Este parámetro determina principalmente el tamaño de las microgotas de agua dispersas en la fase orgánica. Los surfactantes utilizados en la preparación de una microemulsión pueden ser de diversos tipos: catiónicos, aniónicos y no-iónicos, y algunos de los surfactantes más comunes aparecen reflejados en la tabla I.5.

Capítulo I

Type of surfactant	Name of surfactant	Chemical formula
Anionic	Aerosol OT (AOT); sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate	$\begin{array}{c} \text{ROOC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{ROOC}-\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+ \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	Potassium oleate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-\text{K}^+$
	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$
	Diolyl phosphoric acid (DOLPA)	$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Cationic	Didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB)	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \right]^{+\text{BR}^-}, \text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$
	Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \right]^{+\text{BR}^-}, \text{R}_1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$
	Cetyldimethylbenzylammonium bromide (CDBA)	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \right]^{+\text{Cl}^-}, \text{R}_1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}; \text{R}_2 = \text{CH}_3; \\ \text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
Nonionic	Polyoxyethylene-(<i>n</i>)-dodecyl ether (C_{12}EO_n) or polyethylene glycol ether; $n = 4$ (tetraoxyethylene dodecyl ether, C_{12}EO_4) or tetra(ethylene glycol) dodecyl ether (TEGDE) or polyoxyethylene-(4)- lauryl ether (POELE)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Polyoxyethylene-(<i>n</i>)-nonylphenyl ether [NP-4, $n = 4$ (Triton N-42); NP-5, $n = 5$ (Triton N-57); NP-6, $n = 6$ (Triton N-60); NP-9, $n = 9-10$ (Triton N-101)]	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Polyoxyethylene-(<i>n</i>)-octylphenyl ether [OP-1, $n = 1$ (Triton X-15); OP-3, $n = 3$ (Triton X-35); OP-5, $n = 5$ (Triton X-45); OP-10, $n = 9-10$ (Triton X-100)]	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Polyoxyethylene-(<i>n</i>)-dodecylphenyl ether (DP-6, $n = 6$)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
	Sorbitan monooleate (SPAN 80)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OOCR} \end{array} \right], \text{R} = (\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

Table I.5. Types of surfactants used for the preparation of microemulsions.

Además, en la figura I.6 se muestran cuatro diagramas de fase formados por diversos tipos de surfactantes,

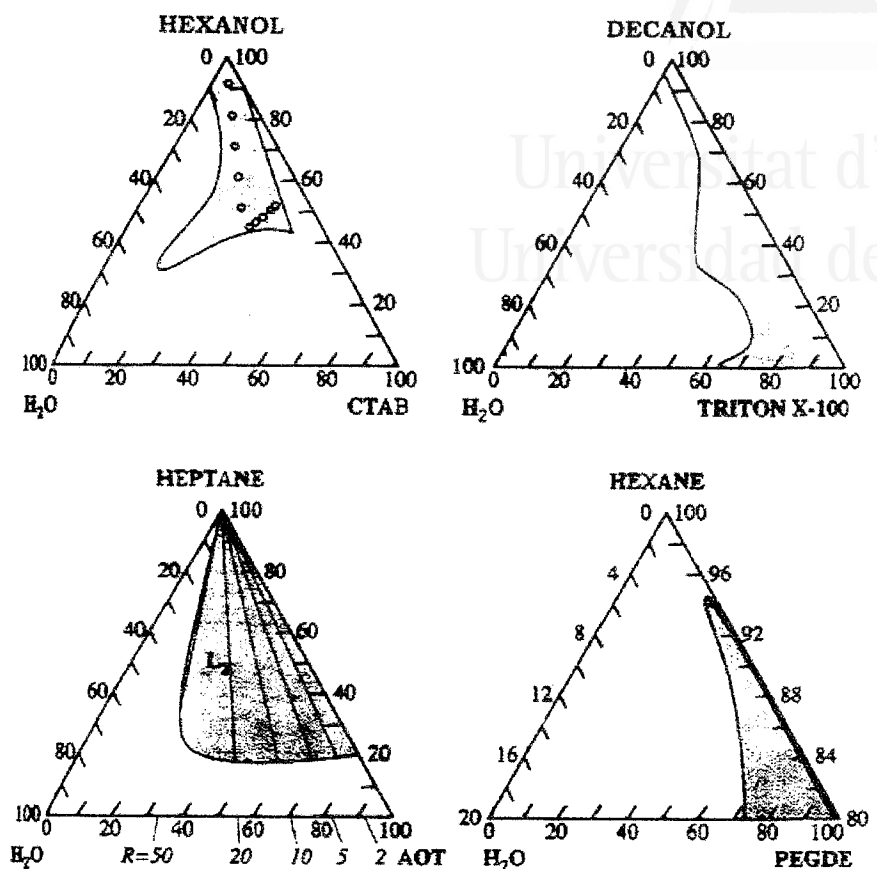


Figure I.6. Examples of microemulsion systems with different surfactants.

en donde el CTAB (Bromuro de Cetiltrimetilamonio) es un surfactante catiónico, el AOT (1,2 bis(2-etilhexil) sulfocianato sódico) es un surfactante aniónico y el TRITON X-100 y el PEGDE (polietilenglicol dodecil éter) son surfactantes no-iónicos. En todos ellos la región sombreada corresponde a la región de formación de microemulsiones agua-aceite.

La metodología básica para la síntesis de nanopartículas en microemulsión consiste en la preparación de dos microemulsiones de las mismas condiciones (igual R), en las que o el precursor metálico o el reductor están presentes en la fase acuosa. Una vez formadas las microemulsiones, se mezclan ambas disoluciones. En ese

momento se produce un intercambio de material durante las colisiones de las microgotas de agua en la microemulsión. Este intercambio se produce muy rápidamente, tal y como se mostró en algunos trabajos [88-90], llegándose a obtener una constante para el proceso de transferencia entre una microgota con reactivo y otra vacía, para microemulsiones con gran monodispersión, del orden de 10^6 - 10^7 mol s⁻¹ (ver figura I.7).

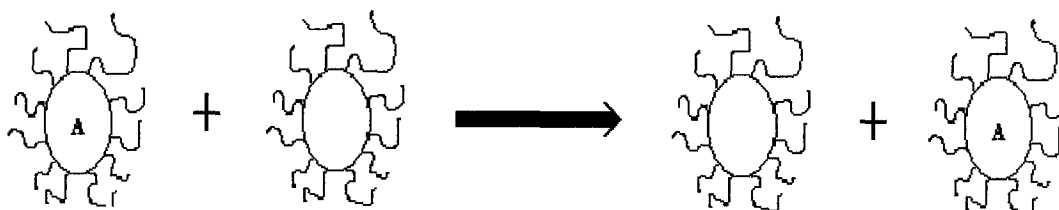


Figure I.7. Schematic illustration of the exchange of material between two nanodroplets with different solutions.

De esta forma, la consiguiente reacción que tiene lugar dentro de la microgota (procesos de nucleación y crecimiento) es la que controla el tamaño final de las partículas. El intercambio de núcleos o partículas entre gotas se puede despreciar ya que esto conllevaría la apertura de un gran hueco durante la colisión de las gotas, lo que originaría una gran modificación en la curvatura del surfactante, lo cual no es favorable energéticamente [91]. En la figura I.8 aparece reflejada esquemáticamente la síntesis de nanopartículas en microemulsiones. De todas formas, este esquema general puede sufrir algunas modificaciones, tal y como explicaremos en el Capítulo III de esta Memoria, y que estará centrado en la explicación de las metodologías experimentales y parámetros determinantes en la síntesis de nanopartículas en microemulsión.

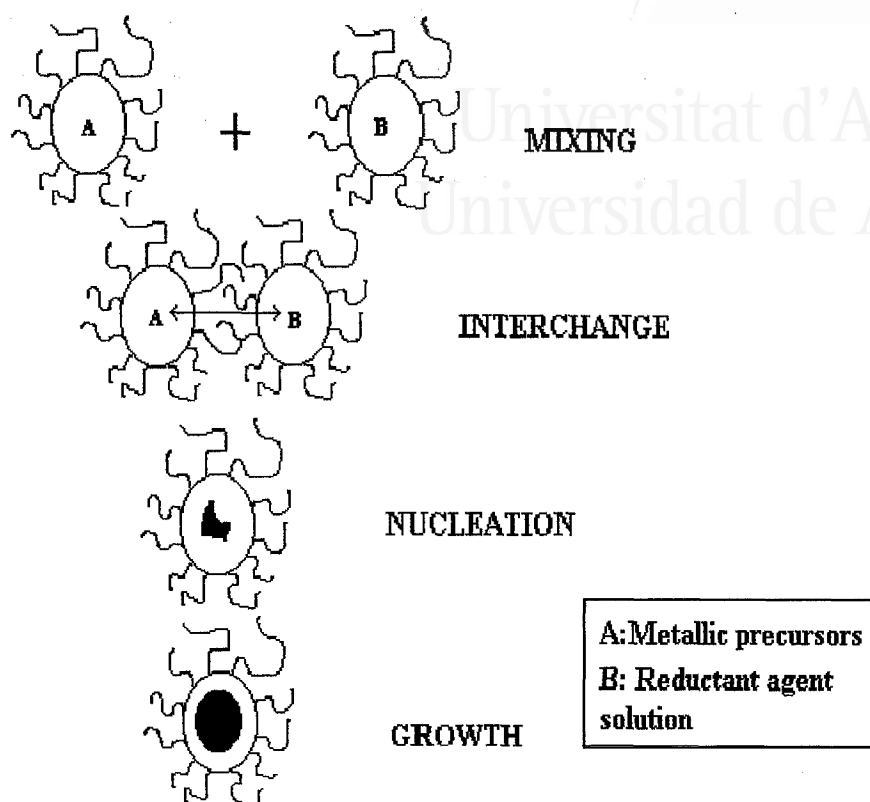


Figure I.8. Scheme of the synthesis of nanoparticles in microemulsion.

Hoy en día es posible encontrar en la bibliografía diferentes trabajos y libros que realizan una extensa revisión de los sistemas de microemulsiones como medio de síntesis de partículas [75, 90-96]

Sin embargo, y a pesar de la existencia de numerosos trabajos relacionados con la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas [97-99] y magnéticas [100] de nanopartículas preparadas en microemulsiones, existen escasos trabajos relacionados con la caracterización y propiedades electroquímicas de este tipo de partículas. Estos trabajos hacen referencia o a la utilización de las microemulsiones como medio de síntesis electroquímica de compuestos orgánicos [101, 102] o, en estos últimos años, a la caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas, aunque éstos últimos en un número muy escaso [103-109].

Es por ello, por lo que debido a la necesidad de preparar nuevos electrocatalizadores -de composición atómica y tamaño de partícula controlado- para su aplicación, por ejemplo, en las células de combustible, esta Memoria pretende realizar una primera aproximación a la caracterización electroquímica de nanopartículas metálicas obtenidas mediante el método de microemulsión. Puesto que las propiedades electrocatalíticas de una superficie están fuertemente afectadas por su composición y estructura y por la presencia en ella de contaminantes, hechos conocidos pero no siempre respetados experimentalmente, es necesario desarrollar en primer lugar protocolos de limpieza de las muestras sin alterar las condiciones iniciales de las mismas, tanto en relación con su estructura como con su composición superficial, para a continuación proceder a estudiar sus propiedades electrocatalíticas frente a reacciones estándar, íntimamente relacionadas con su posible aplicación en pilas de combustible.

1.3. Objetivos.

El objetivo principal de esta Tesis es realizar la caracterización electroquímica de nanopartículas metálicas sintetizadas en microemulsión, así como la de estudiar algunas de sus propiedades electrocatalíticas. Para ello, y una vez se ha realizado la caracterización físico-química de las nanopartículas, es necesario desarrollar estrictos protocolos de limpieza que permitan eliminar de la superficie de las nanopartículas la presencia de indeterminadas cantidades de surfactante sin que ello conlleve, ni una modificación en la estructura inicial de las partículas ni en su composición atómica superficial. La consecución de este objetivo posibilitará el análisis electroquímico de las partículas en su máxima capacidad de adsorción, es decir, limpias, paso fundamental en la comprensión de la relación existente entre las propiedades electrocatalíticas de las partículas y su estructura superficial.

Una vez desarrollados dichos procedimientos de limpieza, que han permitido estudiar el comportamiento electroquímico de nanopartículas de Pt, Pd, Ru, Rh e Ir así

como de aleaciones de Pt/Pd, Pt/Ru, Pr/Rh y Pt Ir en medio ácido (H_2SO_4), se han estudiado algunas de sus propiedades electrocatalíticas empleando como reacciones de trabajo las electrooxidaciones de CO, metanol y ácido fórmico, así como las reacciones de adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.4. Bibliografía.

- [1] F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 451.
- [2] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 7.
- [3] S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 78.
- [4] S. D. James, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1113.
- [5] A. T. Hubbard, R. Ishikawa, J. Kutakaru, *J. Electroanal. Chem.*, 86 (1978) 348.
- [6] E. Yeager, E. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. Hagen, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1978) 348.
- [7] K. Yamamoto, D. M. Kolb, R. Koetz, G. Lehmpfuhl, *J. Electroanal. Chem.*, 96 (1978) 233.
- [8] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
- [9] R. Adams, R. L. Schriener, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 2171.
- [10] H. G. Petrow, R. J. Allen, *US Patent*, 3, 992, 331 (1976).
- [11] H. Bönemann, R. Brinkmann, W. Brijoux, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1344.
- [12] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 10098.
- [13] X. Zhang, K. Y. Chan, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 451.
- [14] *Fuel Cell*, W. Vielstich Ed. New York, 1970.
- [15] *Fuel Cell Technology*, G. Hoogers Ed. CRC Press, 2003.
- [16] *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm Eds. John Wiley&Sons, Ltd, 2003.
- [17] J. Clavilier, S. G. Sun, D. Armand, M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 276.
- [18] *J. Clavilier en Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski Ed, Marcel Decker, New York, 1999, p 231.
- [19] J. Clavilier, M. Wasberg, M. Petit, L. H. Klein, *J. Electroanal. Chem.*, 374 (1994) 123.
- [20] B. Alvarez-Ruiz, R. Gomez, J.M. Orts, J. M. Feliu, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) D35.
- [21] J. Clavilier, C. Lamy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 249.

- [22] C. Lamy, J. M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 71.
- [23] A. Hammett en *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski Ed, Marcel Decker, NY, 1999, p 843.
- [24] W. Chrzanowski, A. Wieckowski en *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski Ed, Marcel Decker, NY, 1999, p 937.
- [25] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed. *Science*, 272 (1996) 1924.
- [26] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1161.
- [27] Z. L. Wang, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed. *Surf. Sci.*, 380 (1997) 302.
- [28] T. Sugimoto in "Monodisperse Particles", Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [29]. J. W. Yoo, D. J. Hathcok, M. A. El-Sayed, *J. Catal.*, 214 (2003) 1.
- [30] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surface Science*, 15 (1969) 189.
- [31] L. Bregoli, *Electrochim. Acta*, 23 (1979) 489.
- [32] P. Stonehart, *Bunsenges Phys. Chem.*, 94 (1990) 913.
- [33] M. Peucker, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 944.
- [34] K.Kinoshita. *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris, B.E.Conway and R.E.White Editors. Vol.14, p-557. Plenum Press (1982).
- [35] K. Kinoshita en *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [36] K.Kinoshita, *J.Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 845.
- [37] S.Murkerjee. *J.Applied Electrochem.*, 20 (1990) 537.
- [38] K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W.Unkauf. *Colloids and Surfaces A/ Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 (1998) 193.
- [39] T.J.Schmidt, H.A.Gasteiger, G.D.Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J.Behm. *J.Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2354.
- [40] C. Rice, Y. Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 2825.
- [41] Y.Takasu, N.Ohashis, X.G.Zhang, Y. Murakami, H.Minagawa, S.Sato, K.Yahikozawa, *Electrochim Acta*, 41 (1996) 2595.
- [42] F. Delannay "Characterisation of Heterogeneous Catalyst", Marcel Dekker, New York 1984.

- [43] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1677.
- [44] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature* 152 (1943) 102.
- [45] J. H. Schulman, D. P. Riley, *J. Colloid Sci.*, 3 (1948) 383.
- [46] J. E. Bowcott, J. H. Schulman, *Z. Electrochem.*, 11 (1955) 117.
- [47] J. H. Schulman, J. A. Friend *J. Colloid Sci.*, 4 (1949) 497.
- [48] W. Stoeckenius, J. H. Schulman, L. M. Prince *Kolloid-Z.*, 169 (1960) 170.
- [49] C. E. Cooke, J. H. Schulman, in *Surface Chemistry* (P. Ekwall ed), Munksgaard, Copenhagen, Dinamarca, 1965, p. 231.
- [50] D. F. Sears, J. H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3529.
- [51] I. A. Zlochower, J. H. Schulman, *J. Colloid Interface Sci.*, 24 (1967) 115.
- [52] P. A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth, Londres 1954.
- [53] P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, 68(1968) 1.
- [54] R. N. Healy, R. L. Reed, D. G. Stenmark, *Soc. Petrol. Eng. J. Trans. AIME*, 261 (1976) 147.
- [55] M. Bourel, C. Konkounis, R. Schecter, W. Wade, *Dispersion Sci. Tech.*, 1 (1980) 13.
- [56] H. L. Rosano, H. Schiff, J. H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1928.
- [57] L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sci.*, 23 (1967) 165.
- [58] L. M. Prince, *J. Colloid Interface Sci.*, 29 (1969) 216.
- [59] E. Ruckenstein, J. C. Chi, *J. Chem. Soc., Faraday Tras II*, 71 (1975) 1690.
- [60] G. Gillberg, H. Lehtinen, S. E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 33 (1970) 40.
- [61] P. Ekwall, I. Danielsson, L. Mandell, *Kolloid-Z.*, 169 (1960) 113.
- [62] H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 24 (1967) 10.
- [63] H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 32 (1970) 647.
- [64] K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 24 (1967) 4.
- [65] K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 34 (1970) 278.
- [66] K. Shinoda, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, 24 (1967) 56.
- [67] K. Shinoda, S. E. Friberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 4 (1975) 281.
- [68] K. Shinoda, H. Arai *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3485.
- [69] P. Ekwall, I. Danielsson, L. Mandell, *Kolloid-Z.*, 169 (1960) 113.
- [70] E. Sjöblom, S. E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 67 (1978) 16.

- [71] D. G. Rance, S. E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 60 (1977) 207.
- [72] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, *Colloids Surf.*, 5 (1982) 209.
- [73] J. B. Nagy, A. Gourgue, E. G. Deourane, *Stud. Surf. Sci, Catal.*, 16 (1983) 193.
- [74] J. B. Nagy, E. G. Deourane, A. Gourgue, N. Lufimpadio, I. Ravet y J. P. Verfaillie en *Surfactants in Solution, Modern Aspects, Vol 10* (K. L. Mittal, ed), Plenum Press, New York, 1989, p.1.
- [75] J. B. Nagy, A. Claerbout, en *Surfactants in Solution, Modern Aspects, Vol 11* (K. L. Mittal y D. O. Shah, eds), Plenum Press, New York, 1991, p.363.
- [76] J. H. Fender, *Chem. Rev.*, 87 (1991) 877.
- [77] M. A. López-Quintela, J. Rivas, *J. Colloid Inteface Sci.*, 158 (1993) 446.
- [78] R. Tourode, P. Girard, G. Marie, J. Kizling, M. Boutonnet- Kizling, P. Stenius, *Colloids Surf.*, 67 (1992) 9.
- [79] M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Hung, *Langmuir*, 17 (2001) 3877.
- [80] J. Nagy, *Colloids Surf.*, 35 (1989) 201.
- [81] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids Surf.*, 50 (1990) 321.
- [82] E. Joselevich, I. Willner, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 7628.
- [83] V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, P. Ayyub, *Colloid Polym. Sci.*, 273 (1995) 939.
- [84] C. L. Chang, H. S. Fogler, *AIChE J.*, 42 (1996) 3153.
- [85] L. Liz, M. A. López-Quintela, J. Mira, J. Rivas, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 3739.
- [86] M. Singhal, V. Chhabra, P. Kang, D. O. Shah, *Mater, Res. Bull.*, 32 (1977) 239.
- [87] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) 441.
- [88] H. F. Eicke, J. C. W. Shepherd, A. Steinemann, *J. Colloid Iinterface Sci.*, 56 (1976) 168.
- [89] P. D. I. Fletcher, B. H. Robinson, *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85 (1981) 863.
- [90] S.S. Atik, J. K. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3543.
- [91] R. Zana, J. Lang, in *Microemulsions: Structure and Dynamics*, S. E. Friberg y P. Bothorl eds, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987, p.153.
- [92] S. Chang, L. Liu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 6739.
- [93] S. Chang, L. Liu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 6745.
- [94] "Structure and Reactivity in Reverse Micelles" M. P. Pileni ed., Elsevier, Amsterdam, 1989.

- [95] V. Pillai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 55 (1995) 21.
- [96] J. Sjöblom, R. Lindberg, S. E. Friberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 65 (1996) 125.
- [97] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Tourode, G. Marie, P. Stenius, *Appl. Catal.*, 20 (1986) 163.
- [98] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Tourode, G. Marie, P. Stenius, *Catal. Lett.*, 9 (1991) 343.
- [99] M. Kishida, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Catal., Today* 26 (1996) 355.
- [100] E. E. Carpenter, C. T. Seip, C. J. O`Connor. *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 5185.
- [101] J. F. Rusling "Mediated electro-organic síntesis in microemulsions" en *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, J. Texter ed, Marcel Dekker, New York, 2001, p.323.
- [102] J. F. Rusling, D. L. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, 439 (1997) 89.
- [103] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 69.
- [104] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 716.
- [105] Y. Liu, X. Qui, Z. Chen and W. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 550.
- [106] M. J. Escudero, E. Hontañón, S. Schwartz, M. Boutonnet, L. Daza, *J. Power Sources*, 106 (2002) 206.
- [107] X. Zhang, K. Y. Chan *Chem. Mater.*, 15 (2003) 451.
- [108] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electrochem. Soc.*, 150(2) (2003) E104.
- [109] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 554-555C (2003) 273.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II
Métodos Experimentales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo II. Métodos Experimentales

En esta parte del trabajo se detallaran las condiciones experimentales, métodos, reactivos, condiciones etc, empleadas en la realización de esta Memoria. Los métodos utilizados pueden ser divididos en dos grupos:

- Métodos experimentales para la caracterización físico-química de las nanopartículas.
- Métodos electroquímicos

II.1. Caracterización físico-química de nanopartículas.

La caracterización físico-química de las nanopartículas se ha realizado empleando las técnicas habituales para la caracterización de sólidos, por lo que a continuación, se hará una breve descripción de las utilizadas, así como de la información que se puede obtener a partir de ellas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

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. Estos electrones se enfocan mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos, que funcionan como lentes, sobre una determinada región de la muestra. Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha medido el tamaño de las nanopartículas, así como su grado de aglomeración. Para ello, una vez terminada la síntesis de las nanopartículas, se depositaron unas gotas de la disolución micelar en una rejilla de microscopía. Estas rejillas están constituidas por cobre, recubierto por una película de carbón depositada mediante evaporación. La muestra se

dejaba secar en una campana extractora y una vez seca, se guardaba para su posterior análisis al microscopio. De forma similar, y sólo en el caso de nanopartículas de Pt/Pd, se analizó la composición de las muestras, una vez realizado el proceso de descontaminación química de las mismas. Los sistemas utilizados han sido un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo JEM-2010 provisto de un sistema de microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS) OXFORD, modelo INCA, de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, así como con un Philips CM12 del Centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad de Illinois (EEUU). El tratamiento de las imágenes ha sido llevado a cabo usando un programa de análisis de imagen SIS, versión analySIS 3.0.

Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica se basa en la interacción entre una radiación electromagnética incidente y los átomos de la materia. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos, puede dar lugar a interferencias constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red (d), de la longitud de onda de la radiación empleada (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ). La ley de Bragg relaciona todos estos parámetros para una interferencia constructiva:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

La técnica de difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura de las muestras. Asimismo, es capaz de realizar una estimación del tamaño de partícula (Ecuación de Scherrer) y de la constante de enlace (Ley de Vegard), analizando el ancho de banda a media altura de los picos de difracción. Para llevar a cabo este tipo de experiencias se depositan unas gotas de nanopartículas dispersas en agua en un soporte de cuarzo rayado. Se deja secar hasta completa eliminación del agua y se lleva al equipo de análisis. Estas experiencias se realizaron con un Philips PW1710 usando una radiación Cu $K\alpha$ y en un rango de 2θ comprendido entre 20° y 100° , con un paso 2θ de $0,05^\circ$ y un tiempo de muestreo de 4 segundos.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Esta técnica se basa en la emisión de electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de ligadura de dicho electrón al átomo del que procede. Esta técnica permite analizar muestras sólidas tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar, en muchos casos, entre diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en el que se encuentre el átomo. Hay que tener en cuenta que la radiación utilizada tiene un índice de penetración de ~ 1 nm por lo que para el caso de nanopartículas de un tamaño entre 3-5 nm la técnica no puede considerarse como de análisis superficial.

Se ha utilizado un espectrofotómetro VG-Microtech Multilab de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Se ha empleado la radiación de $MgK\alpha$ (1253.6 eV) trabajando con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. El detector cuenta con nueve fotomultiplicadores. La presión de la cámara de análisis se mantuvo a $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Las escalas de energía de enlace (BE) y energía cinética Auger (KE) fueron establecidas tomando como referencia la transición C1s a 284.6 eV. La precisión en la determinación de los valores de BE y KE es de ± 0.2 y ± 0.3 eV, respectivamente. Los valores de BE y KE fueron obtenidos utilizando el *Peak-fit Program* incorporado en el programa informático del control del espectrofotómetro.

En este tipo de experimentos, las nanopartículas en disolución acuosa se depositaban en un soporte de acero inoxidable, y se secaban bajo una atmósfera de Ar para su posterior traslado al equipo de XPS. Mediante esta técnica se ha calculado la composición atómica real de la serie de muestras de Pt/Pd y Pt/Ru. Por ejemplo, y para el caso de muestras de Pt/Pd, una vez deconvolucionada la señal, se mide el área

asociada a una determinada transición para el Pt y para el Pd. De la relación entre estas áreas se obtiene el valor de la relación Pt/Pd, que se normaliza a 100.

Espectroscopía de fotocorrelación (PCS-DLS).

La espectroscopía de fotocorrelación (PCS), también denominada DLS (Dynamic Light Scattering) se basa en el hecho de que la dispersión de la luz de un láser de una determinada longitud de onda, por las nanopartículas, varía en función del tamaño de las mismas. Las nanopartículas en disolución tienen un movimiento browniano y en función de su tamaño, su movilidad es diferente, presentando las partículas grandes una menor movilidad que partículas pequeñas. Cuando un haz de luz láser de una determinada longitud de onda irradia una muestra de nanopartículas en movimiento browniano, éstas son capaces de dispersar el haz de láser incidente con diferentes longitudes de onda (efecto Doppler), siendo estas variaciones de longitud de onda función del tamaño de partícula de la muestra. Midiendo la luz dispersada y mediante un proceso matemático (transformada de Fourier), es posible discriminar entre las diferentes longitudes de onda que están asociadas a un tamaño determinado. De esta forma, se obtiene información acerca de la distribución de tamaño de las muestras.

Esta técnica experimental ha sido empleada para calcular el tamaño de las microgotas de agua que se forman en una microemulsión (capítulo III), y se ha utilizado un sistema Zetasizer 3000HS de Malvern.

Espectroscopías de absorción atómica (AAS).

Es otra de las técnicas útiles en el análisis químico elemental, capaz de determinar, cuantitativamente, elementos metálicos. La espectroscopía de absorción atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un determinado elemento presente en una muestra, cuando sobre ella se hace incidir un haz de luz de una longitud determinada. La longitud de onda de la lámpara corresponde a la longitud de

onda de emisión característica del elemento particular a analizar. En este trabajo, la espectroscopía de absorción atómica se ha utilizado para determinar el contenido de paladio en las diferentes muestras. El equipo utilizado fue un Varian, modelo Spectra 220 FS. Esta técnica de análisis presenta, en algunos casos, problemas de interferencias entre diferentes metales, así como interferencias debido a la presencia de ácidos; es por ello por lo que en algunos casos, tal y como comentaremos posteriormente, hemos utilizado otras técnicas de análisis: espectroscopía ultravioleta-visible y espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo. Independientemente del sistema experimental utilizado, la muestra se disolvía en agua regia y se llevaba a una disolución al 2-3% de HNO_3 o HCl .

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

La técnica se basa en la propiedad que presentan muchos compuestos de absorber luz ultravioleta o visible de una determinada longitud de onda. De esta forma y mediante la Ley Lambert-Beer, es posible realizar análisis cuantitativos de las muestras. En este trabajo hemos utilizado esta técnica para medir el contenido en platino de las muestras correspondientes a la serie Pt/Pd, ya que su medida mediante absorción atómica, presentaba grandes interferencias debido a la presencia del Pd y de un medio ácido. El sistema utilizado es un Heλios β de la marca UNICAM.

Espectroscopía de Emisión por Plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

Sin duda alguna, la espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una de las técnicas de análisis químico más utilizadas y más sensibles. Su fundamento se basa en el análisis de la radiación ultravioleta-visible emitida por un determinado elemento químico al ser excitado en un plasma – gas ionizado, altamente energético. En este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar la composición en Pt y Ru en la serie de nanopartículas bimetálicas Pt/Ru.

El equipo de ICP que ha sido utilizado en este trabajo es un Perkin Elmer modelo 4300 de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

Energía dispersiva de rayos X (EDX).

Esta técnica de análisis se basa en la interacción que se produce cuando electrones de alta velocidad chocan con la materia. En ese momento, se produce la emisión de una radiación electromagnética compuesta de rayos X y de luz visible que es característica de cada elemento, siendo de esta forma posible realizar análisis cualitativos y cuantitativos de las muestras. De esta forma, se calcularon las composiciones atómicas de las muestras bimetálicas de Pt/Pd y Pt/Ru al mismo tiempo que se realizaban los estudios de microscopía electrónica. Las medidas se realizaron con un sistema OXFORD, modelo INCA de los Servicios Técnico de Investigación de la Universidad de Alicante. Los cálculos de la composición atómica de las muestras se llevaron a cabo de forma similar a la realizada en los experimentos de XPS. Brevemente, una vez se mide la señal de ambos metales en la muestra bimetálica se puede calcular su relación que se normaliza a 100 para una mejor interpretación.

Una mayor información sobre las diferentes técnicas de caracterización de sólidos utilizadas en este trabajo así como de otro tipo de técnicas, puede encontrarse en las citas [1-5].

II.2. Caracterización Electroquímica.

Una vez realizada una brevísima introducción a las técnicas experimentales de caracterización físico-química de las muestras, nos centraremos un poco más en la caracterización electroquímica de las nanopartículas. Para ello la principal técnica que utilizaremos será la voltametría cíclica.

Voltametría cíclica. [6-8]

Esta técnica electroquímica es, sin lugar a dudas, la más utilizada en la caracterización electroquímica de cualquier tipo de material. Además de la información que se puede obtener en este tipo de experimentos, la técnica permite comprobar dos aspectos muy importantes como son la estructura superficial de los electrodos (fundamental en el caso de monocristales), así como el grado de impurezas del sistema.

La voltametría cíclica se basa en registrar la intensidad que circula en un proceso electroquímico en función de un potencial que varía linealmente con el tiempo. La representación de la intensidad frente al potencial aplicado es lo que se denomina voltagrama, voltamograma o voltamperograma. En el experimento electroquímico es posible variar la velocidad del barrido del potencial así como los límites del mismo. Las velocidades de barrido utilizadas en este trabajo están comprendidas en el intervalo 5-500 mV/s mientras que los límites de potencial varían de acuerdo con las características del electrodo.

Los experimentos de voltametría cíclica se llevaron a cabo usando inicialmente un potencióstato modelo AMEL con un generador de señales analógico EG&G Princeton Applied Research modelo 175 y un registrador x-y Philips PM 8133 o un registrador x-y Moseley HP 7000 AM, y posteriormente un sistema digital completo Autolab PGSTAT30 conectado a un PC (figura II.1).

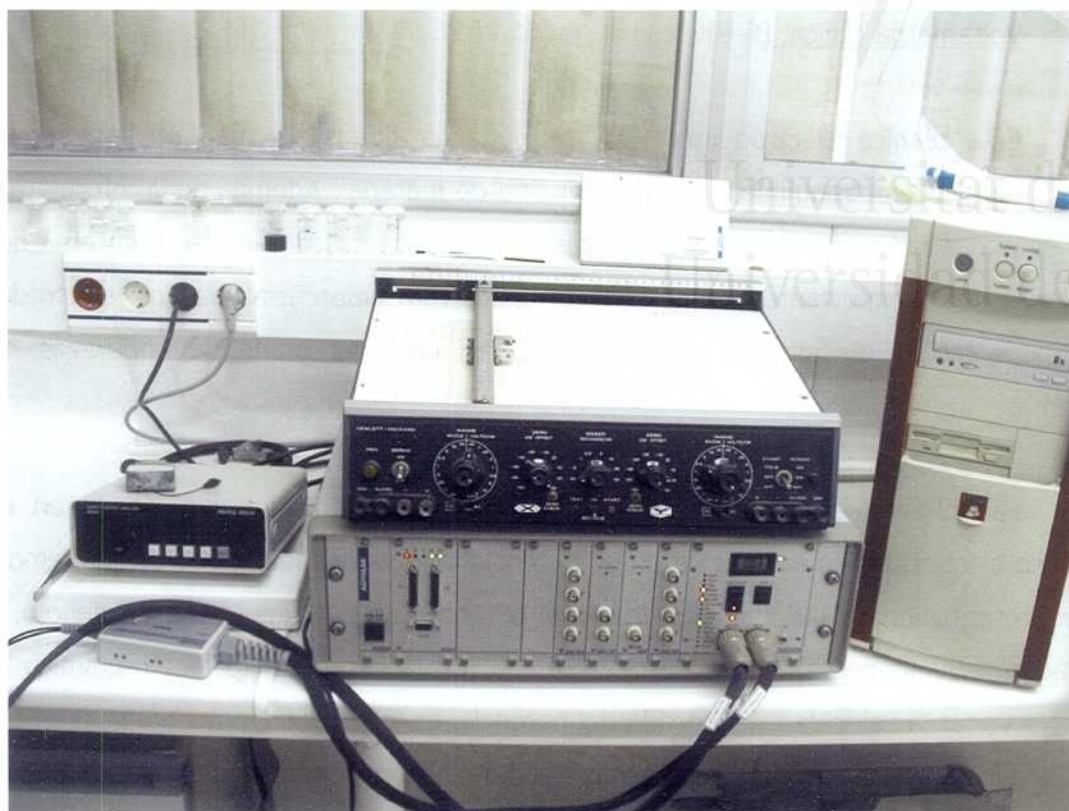


Figure II.1. Electrochemical setup.

Célula electroquímica

La célula electroquímica utilizada está construida en vidrio tipo Pyrex con varias entradas para la colocación de los diferentes electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), así como para el burbujeador de gases que permitirá tanto la desoxigenación de la disolución mediante burbujeo de Ar, como la introducción de CO para las experiencias de adsorción-oxidación de CO. En la figura II.2 aparece una foto de la célula electroquímica utilizada.

El contraelectrodo utilizado en las experiencias fue siempre una espiral de oro. El electrodo de referencia es un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) conectado con la disolución mediante un capilar Luggin. Este electrodo de referencia consiste en un hilo de platino platinizado sumergido en una disolución con electrolito fondo idéntico al de la disolución de trabajo y que está saturada de hidrógeno, gas que se

burbujea de forma continua. Todos los potenciales, salvo que se indique lo contrario, están referidos a la escala ERH.

Soportes de oro.

Para estudiar electroquímicamente las nanopartículas se necesita disponer de un soporte conductor lo más inerte posible y que no interfiera en la región de potenciales en la que se va a trabajar. Por todo ello, el oro es un soporte ideal, que presenta un comportamiento electroquímico caracterizado por una región de doble capa que abarca una región muy amplia de potenciales y un proceso de oxidación-reducción de su superficie a potenciales relativamente elevados. En la figura II.3 aparece reflejado el voltograma de un electrodo de oro en ácido sulfúrico 0,5 M.

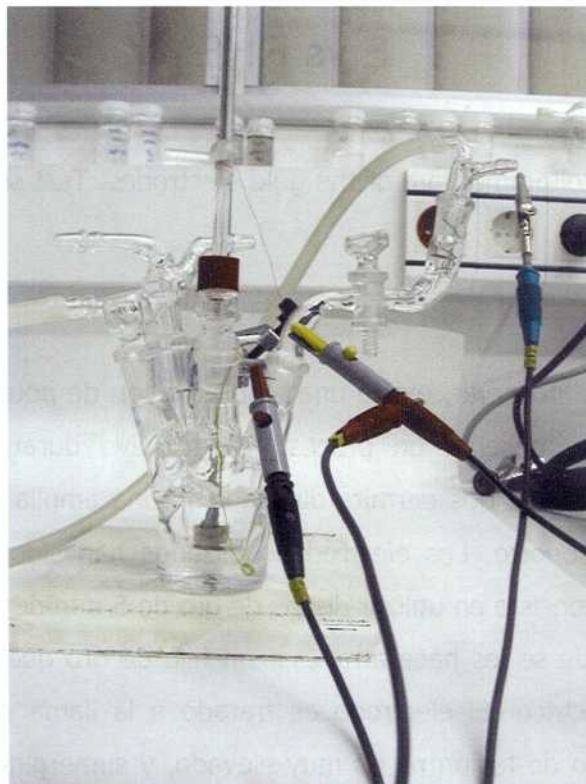


Figure II.2. Electrochemical cell.

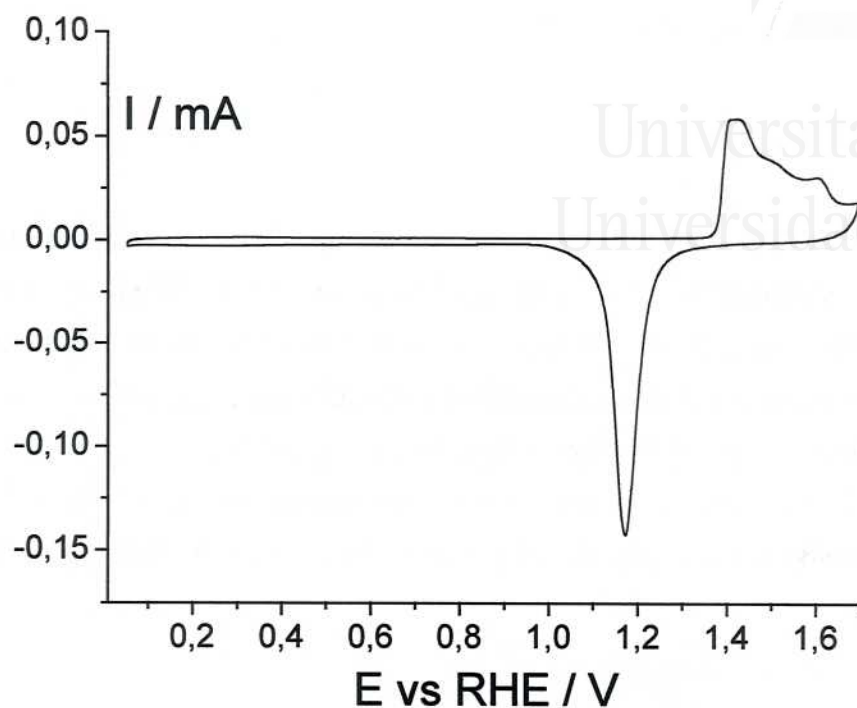


Figure II.3. Voltammogram of the gold electrodes. Test solution 0.5 M H_2SO_4 , scan rate 50 mVs^{-1} .

Como se puede observar, existe una amplia región de potenciales (0-1.3 V) en la que únicamente se observa un proceso capacitativo durante el barrido hacia potenciales positivos, y que nos permite disponer de una amplia zona de potenciales sin interferencia del soporte. Los electrodos utilizados han sido preparados de dos formas. Una de ellas consiste en utilizar discos de oro de 5 mm de diámetro perforados en su centro por donde se les hace atravesar un hilo de oro que es remachado para hacer el contacto eléctrico. El electrodo es tratado a la llama con mucho cuidado, debido a que su punto de fusión no es muy elevado, y sumergido posteriormente en una disolución de agua ultrapura. La superficie del electrodo se pulía con polvo de alúmina de 0.3 micras hasta conseguir una superficie lisa. Los electrodos preparados de esta forma no eran demasiado resistentes y tras algunas experiencias, la unión entre el disco de oro y el hilo se rompía. Es por ello que se decidió preparar los

soportes de oro de otra forma. En primer lugar, y utilizando una llama rica en oxígeno, se preparaba una bola de oro policristalina. El electrodo se trataba varias veces a la llama y se sumergía en una disolución de agua regia para eliminar la presencia de impurezas. Tras ello, la bola de oro era aplastada hasta obtener una región plana lo suficientemente amplia como para depositar las muestras. De esta forma se consiguen preparar electrodos mucho más resistentes, por lo que han sido los mayoritariamente utilizados en las experiencias electroquímicas. Sin embargo, en los experimentos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, los electrodos constituidos por discos de oro eran más aconsejables debido al diseño experimental que más adelante mostraremos.

En la figura II.4 se presentan los dos tipos de electrodos utilizados. Evidentemente, el comportamiento electroquímico de ambos electrodos era idéntico y caracterizado por el voltagrama mostrado en la figura II.3.

Entre experiencia y experiencia, y con el fin de eliminar la presencia de nanopartículas, el electrodo se limpiaba mediante un proceso de pulido con alúmina, enjuague con agua ultrapura y tratamiento a la llama. Un posterior registro de un voltagrama permitía comprobar su limpieza. Tras este procedimiento siempre se obtuvo el voltagrama característico de electrodos de oro "limpios".

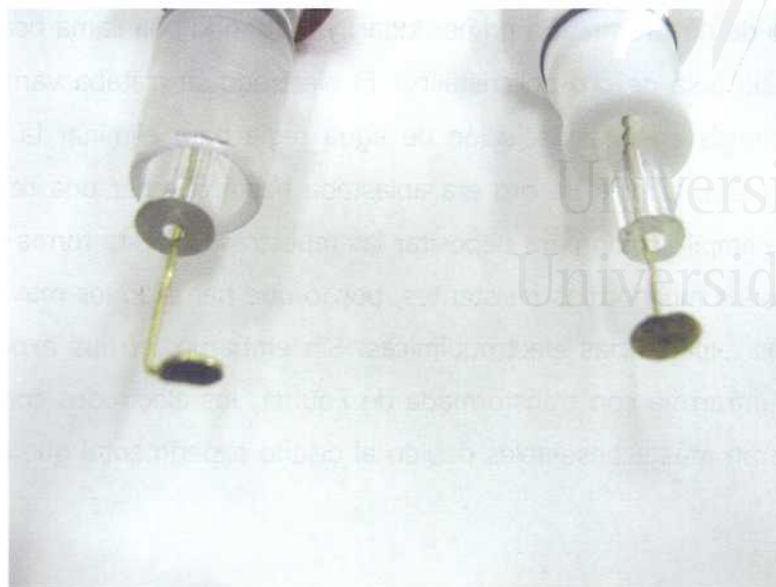


Figure II.4. Types of gold electrodes used as support for the electrochemical measurements.

Cronoamperimetrías.

Este tipo de experiencias consiste en estudiar la respuesta corriente / tiempo del sistema a potencial constante. Estas experiencias ha sido llevadas a cabo para estudiar el proceso de oxidación de metanol y de ácido fórmico en disolución. Los potenciales estudiados variaron entre 0.3-0.6 V.

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRS). [9,10]

Esta técnica experimental permite identificar especies adsorbidas en la superficie electródica así como, en algunos casos, obtener información acerca de la geometría del proceso de adsorción de la molécula estudiada. En este trabajo se han realizado experimentos de infrarrojo de reflexión externa con transformada de Fourier. El equipo utilizado es un Nicolet Magna 850 equipado con un detector MCT. Una vez que el electrodo de oro, en el cual se han depositado las partículas a estudiar, se

coloca en la disolución, se burbujea CO durante 2 minutos manteniendo el potencial del electrodo a 0,1 V, tras lo cual, se burbujea argón durante 10 minutos para eliminar el CO de la disolución, manteniendo exclusivamente el CO adsorbido en la superficie del electrodo. Una vez se comprueba el bloqueo de la superficie por la adsorción de CO, se presiona el electrodo sobre la superficie del prisma, quedando de esta forma una delgada capa de electrolito entre el electrodo y el prisma. El espesor de esta capa de líquido está comprendido entre 0.2-2 μm . De esta forma se registran diferentes espectros aumentando el potencial del electrodo hasta 1.0 V. Todos los espectros han sido registrados utilizando luz polarizada p con una resolución de 8 cm^{-1} . El espectro registrado a 1.0 V, en el que el CO ha sido completamente oxidado a CO_2 , se toma como espectro de referencia para los espectros tomados a otros potenciales. Salvo que se indique lo contrario, los espectros de infrarrojo mostrados en el trabajo, corresponden a la señal observada a un potencial de 0.1 V.

Célula espectroelectroquímica.

La célula espectroelectroquímica utilizada en los experimentos de infrarrojo presentan una configuración similar a la utilizada en los experimentos electroquímicos. Existen varias entradas para la colocación de los tres electrodos así como para los pasadores de gases. La modificación radica en la parte inferior de la célula, en donde existe un dispositivo capaz de acoplar un prisma transparente, tanto para la radiación incidente como para la reflejada por el electrodo. La figura II.5 muestra un esquema del sistema experimental utilizado.

El prisma que se ha utilizado en las experiencias es un prisma de CaF_2 con una ventana prismática de 60° . El tratamiento de limpieza de la célula se realiza mediante un lavado de 24 horas con una disolución de permanganato potásico. A continuación se enjuaga con una disolución ácida de peróxido de hidrógeno para eliminar el dióxido de manganeso, y con agua. Finalmente la célula se hierve con agua ultrapura. Por otro lado, la limpieza del prisma se realiza mediante un lavado con NaOH concentrado y un posterior enjuague con agua ultrapura.

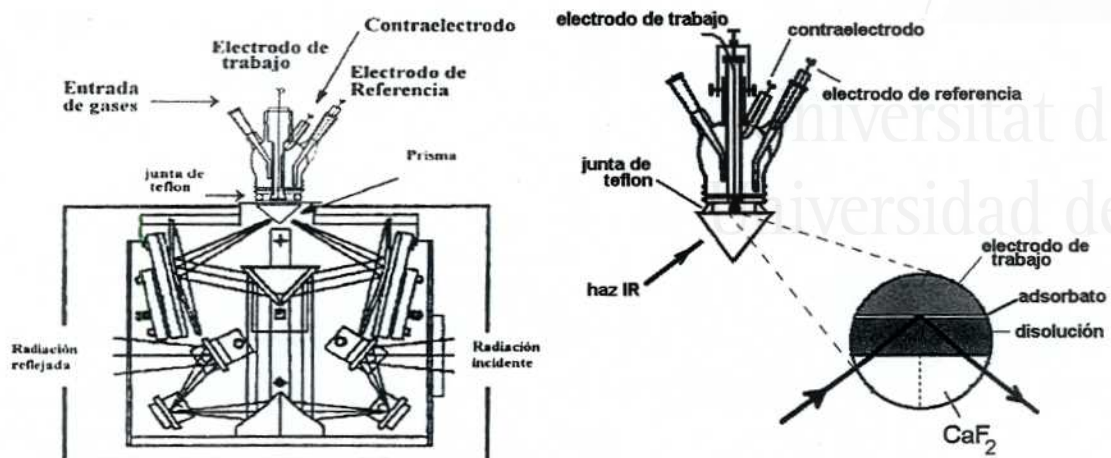


Figure II.5. Spectroelectrochemical system.

Microbalanza de Cuarzo Electroquímica (EQCM).

Mediante esta técnica experimental se han estudiado las variaciones de masa que se producen en la superficie de las nanopartículas de Pt, Pd y Pt/Pd debido a la *clásica* activación electroquímica de las superficies.

Las primeras experiencias para determinar variaciones de masa en condiciones electroquímicas mediante el uso de cristales de cuarzo fueron llevadas a cabo por Nomura [11], aunque el uso de este tipo de cristales como microbalanza para medir la velocidad de deposición de láminas finas en ultra alto vacío ya fuera mostrado por Sauerbray [12]. El principio de medida de este tipo de sistemas se basa en determinar las variaciones en la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo cuando a éste se le aplica una esfuerzo mecánico. Este esfuerzo mecánico estará causado, en nuestras experiencias, por el depósito de determinadas cantidades de nanopartículas. De esta forma, midiendo la variación de frecuencia que se produce, se puede obtener información de la masa de la muestra añadida. De forma similar, y una vez depositadas las partículas, es posible estudiar las variaciones de masa que se producen

en ellas debido a la aplicación de determinados procesos electroquímicos. La ecuación que relaciona la variación de frecuencia con la variación de masa es la *ecuación de Sauerbray*,

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

en donde Δf es la variación de frecuencia, f_0 (Hz) es la frecuencia inicial del cuarzo, Δm es la variación de masa, A es el área activa del cuarzo, ρ_q es la densidad del cuarzo ($\rho_q = 2.648 \text{ g cm}^{-3}$), y μ_q es el módulo "shear" ($\mu_q = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$). Esta ecuación asume que la impedancia acústica es idéntica para el depósito y para el cuarzo y que la variación de frecuencia debida al cambio de masa en una distancia radial al centro del cristal será la misma independientemente de la distancia seleccionada. El incumplimiento de esta premisa para el caso del depósito de nanopartículas presentará un gran problema experimental. De esta forma, esta ecuación es válida, fundamentalmente, para depósitos uniformemente distribuidos sobre la superficie del cuarzo. Además, en el caso de que las capas depositadas sean relativamente gruesas, es necesario corregirla [13-15]. De esta forma, y debido a que en los experimentos será prácticamente imposible obtener depósitos uniformemente distribuidos sobre la superficie del cristal, los resultados obtenidos se deben interpretar exclusivamente en términos de variaciones de masa, y no como una medida absoluta del valor de masa añadida. En el capítulo VI del presente trabajo se mostrarán los resultados obtenidos y se comentarán de nuevo los problemas de medida surgidos con el uso de nanopartículas.

Finalmente comentar que Hepel ha realizado una revisión muy interesante sobre la teoría y principios básicos de la microbalanza de cuarzo electroquímica, mostrando además algunos ejemplos de su aplicación para el estudio de mecanismos de reacción en metales, adsorción de iones y moléculas orgánicas, deposición de metales, estudio de los cambios estructurales en zonas de doble capa electrificada, depósito de polímeros, etc [16].

Electrodos y sistema experimental.

El sistema experimental utilizado fue un Seiko-EG&G con cristales de cuarzo trabajando a 9 MHz. Los cuarzos utilizados se pueden conseguir comercialmente y se han utilizado cuarzos con depósitos de oro y de platino. En la figura II.6 se muestran los dos tipos de cristales de cuarzo utilizados. Además, para los experimentos electroquímicos, es necesario aislar el sistema, dejando únicamente la zona en la que se deposita el material electródico expuesta a la disolución. Para ello se utilizan unos soportes, generalmente de teflón o kelf, tal y como aparece reflejado en la figura II.6.

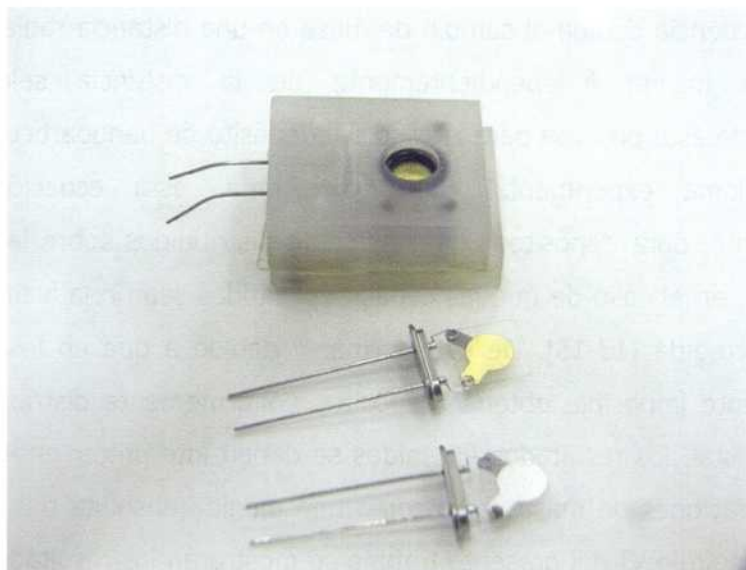


Figure II.6. Platinum and gold Quartz crystal electrodes. Holder used for the electrochemical experiments.

Finalmente, en las figuras II.7a y II.7b aparece reflejado el sistema electroquímico utilizado en las experiencias de microbalanza de cuarzo.

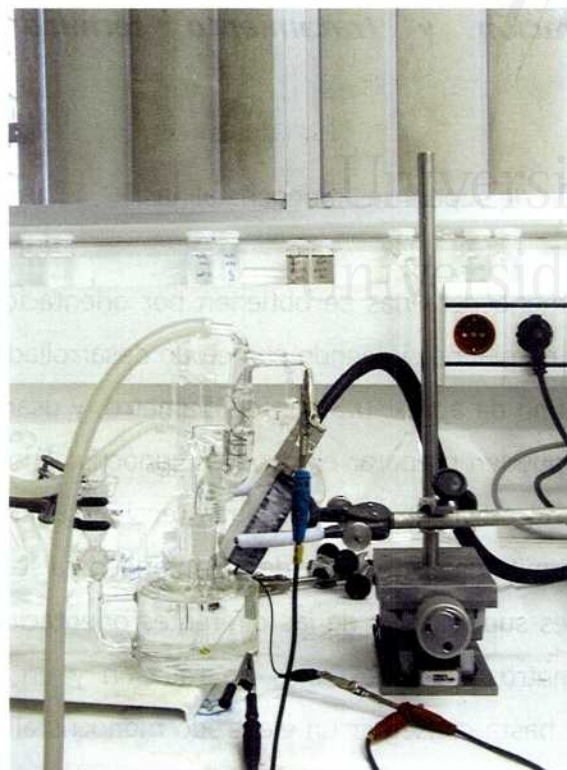


Figure II.7a. Electrochemical setup for EQCM experiments.

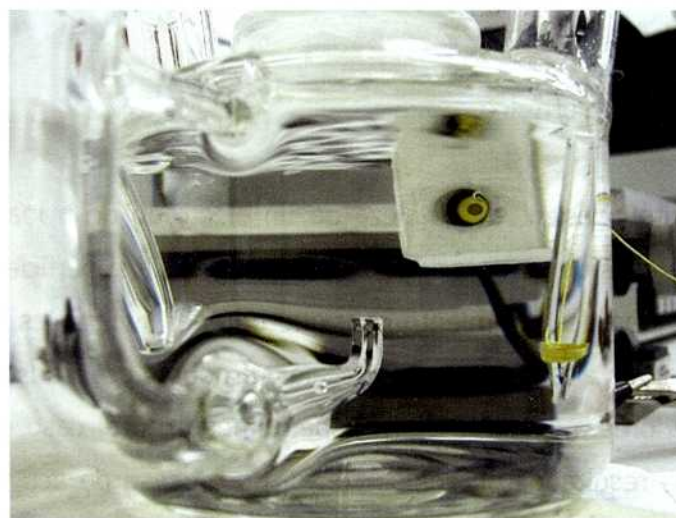


Figure II.7b. Electrochemical setup for EQCM experiments.

II.3 Preparación y tratamiento térmico de superficies monocristalinas.

II.3.1 Preparación de superficies monocristalinas.

Las superficies monocristalinas se obtienen por orientación, corte y pulido de monocristales esféricos de platino siguiendo el método desarrollado por Clavilier [17]. A partir de un hilo de platino de aprox. 0.5 mm de diámetro, y usando una llama de gas propano y oxígeno, se pueden preparar electrodos monocristalinos esféricos de platino (aprox. 2 mm diámetro) aprovechando su elevada tensión superficial. El enfriamiento lento del electrodo permite la formación de un monocristal esférico que presenta diferentes contribuciones superficiales de las diferentes orientaciones. Posteriormente, y mediante un goniómetro con cuatro ejes de rotación y un haz láser, se puede orientar, cortar y pulir, hasta conseguir un electrodo monocristalino con la orientación deseada. El proceso de corte del electrodo se realiza usando una pulidora perpendicular al eje del banco óptico. Como materiales abrasivos se utilizan carburo de silicio y polvo de diamante monocristalino.

II.3.2 Tratamiento térmico.

El tratamiento "clásico" de limpieza de un electrodo de trabajo consiste en la aplicación de numerosos ciclos de oxidación-reducción de la superficie [18-20]. Es bien conocido, que este tipo de tratamiento consigue obtener superficies limpias a cambio de producir importantes alteraciones superficiales, producto de la adsorción de oxígeno a potenciales superiores a 1.0 V [21-24]. Especialmente en el caso de las superficies monocristalinas, los resultados obtenidos con dicho proceso de activación no pueden ser considerados como característicos de superficies con orientaciones definidas.

Clavilier y col [25] presentaron un nuevo método de limpieza de la superficie del electrodo de Pt. La solución propuesta se basaba en un tratamiento térmico posterior al pulido, capaz de oxidar todas las especies adsorbidas sobre el electrodo. Además la

temperatura alcanzada era lo suficientemente alta como para producir la reorganización de la superficie dañada en el proceso de pulido. Por último, y no por ello menos importante, se evitaba la readsorción de impurezas ambientales protegiendo el electrodo con una gota de agua ultrapura. Una revisión muy interesante sobre la relevancia del tratamiento térmico puede ser encontrada en la referencia [26]. Experiencias con LEED con superficies tratadas de esta forma aseguraron la calidad cristalina de las muestras [27,28].

Aunque el tratamiento a la llama fue desde entonces ampliamente usado en el estudio del comportamiento de electrodos monocristalinos de Pt, es evidente que en el caso de nanopartículas y por razones experimentales, éste no puede ser llevado a cabo. Es por ello que el proceso de activación electroquímica de la superficie sigue siendo uno de los procesos más utilizados en el de limpieza de nanopartículas [29-33], aunque es bien conocido que dicho proceso altera la estructura y composición superficiales de las muestras. Este aspecto, al que se le ha prestado poca importancia a la hora de estudiar y entender el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de Pt, debe ser tenido muy en cuenta, ya que numerosas reacciones electroquímicas son sensibles a la estructura superficial [34-40]. Este importante aspecto ha tenido una gran relevancia en el desarrollo de esta memoria tal y como intentaremos dejar patente a lo largo de él.

Otro de los aspectos que es necesario resaltar, y que tendrá una importante contribución en el capítulo IV, es la influencia de la naturaleza de la atmósfera de enfriamiento del electrodo sobre su estructura superficial. En las experiencias con Pt(100) y Pt(110) se debe de tener en cuenta que la adsorción de oxígeno tiene una importante influencia en la estructura de los electrodos durante el enfriamiento del monocristal. Para evitar este problema se utiliza una atmósfera reductora compuesta de hidrógeno y argón que evita la adsorción de oxígeno [41-43]. En el caso de electrodos de Pt(111) así como con electrodos de oro, la formación de óxidos térmicos no afecta a su estructura superficial.

II.4. Productos químicos.

Todas las disoluciones usadas en este trabajo han sido preparadas con agua ultrapura (resistividad $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtenida con un sistema Millipore MilliQ. Todos los reactivos utilizados en las experiencias electroquímicas han sido de calidad p.a o suprapure.

Los gases utilizados fueron argon (N50), hidrógeno (N50) y monóxido de Carbono (N47), todos ellos provenientes de la casa Alpha Gaz

II.5. Bibliografía.

- [1] F. Delannay, "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Marcel Dekker, Nueva York, 1984.
- [2] B. Imelik, J. C. Vedrine, "Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials" Plenum Publisher, 1994.
- [3] R. H. Muller, W. Mehnert, "Particle and Surface Characterization Methods" CRC Press, 1998.
- [4] T. Sugimoto "Monodisperse particles" Elsevier, 2001.
- [5] E. N. Kaufmann, "Characterization of Materials" John Wiley & Sons, 2003.
- [6] A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1st ed. 1980, 2nd ed. 2000.
- [7] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira-Brett, "Electrochemistry: Principles, Methods and Applications" Oxford University Press, 1993.
- [8] D. K. Gosser "Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reactions Mechanisms", VCH Publisher, Inc, 1993.
- [9] T. Iwasita, F. C. Nart, "In-situ infrared Fourier Transform spectroscopy. A tool to characterize the electrode-electrolyte interface at a molecular level". En Advances in Electrochemical Science and Engineering, H. Gessischer, W. Tobias (Editores), Vol 4, pag 123. VCH, Weinheim, 1995.
- [10] B. Benden, C. Lamy en "Infrared reflectance spectroscopy", R.J. Rale, Plenum Press, New York, 1982.
- [11] T. Nomura, M. Iijima, Anal. Chim. Acta, 131 (1981) 97.
- [12] G. Sauerbray, Z Phys., 155 (1959) 206.
- [13] J. G. Miller, D.I. Bolef, J. Appl. Phys., 39 (1968) 5815.
- [14] C. Lu, O. Lewis, J. Appl. Phys., 43 (1972) 4385.
- [15] C. Lu in Applications of Piezoelectric Quartz Cristal Microbalance. Eds C. Lu y A. W. Czanderna. Vol. 7, Amsterdam, Elsevier (1984) pag 19.
- [16] M. Hepel en Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Application. A. Wieckowski ed. Marcel Dekker, New York, 1999.
- [17] J. Clavilier, S. G. Sun, D. Armand, M. Petit, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 276.

- [18] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 7.
- [19] S. Gilman, *J. Phys. Chem. B*, 68 (1964) 70.
- [20] S.D. James, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1113.
- [21] R. Parsons, *Surf. Sci.*, 101 (1908) 316.
- [22] R. Parsons. *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 176C.
- [23] J. Clavilier, D. Armand, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 187.
- [24] N. Furuya, M. Ichinose, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 251.
- [25] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
- [26] J. Clavilier, en *Interfacial Electrochemistry*. A. Wieckowski ed. Marcel Decker, New York, pp 231.
- [27] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
- [28] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 281.
- [29] K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W.Unkauf. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 (1998) 193.
- [30] K.A.Friedrich, A.Marmann, U.Stimming, W.Unkauf, R.Vogel. *Fresenius J.Anal.Chem.* 358 (1997) 163.
- [31] Y.Takasu, Y.Fujii K.Yasuda, I.Iwanaga, Y.Matsuda,. *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 453.
- [32] Y.Takasu, N.Ohashis, X.G.Zhang, Y. Murakami, H.Minagawa, S.Sato, K.Yahikozawa. *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2595.
- [33] A. Essalik, K. Amouzegar, O. Savadogo, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 404.
- [34] J. Clavilier, J.M.Orts, J.M.Feliu, A.Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 293 (1990) 197.
- [35] M.J.Llorca, J.M.Feliu, A.Aldaz, J.Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 197.
- [36] J. Clavilier, C. Lamy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 49.
- [37] A.Rodes, R.Gómez, J.M.Pérez, J.M.Feliu, A.Aldaz *Electrochim. Acta* 41 (1996) 729.
- [38] J. Clavilier, S. G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
- [39] S. G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.
- [40] F. J. Vidal-Iglesias, N. García-Aráez, V. Montiel, J. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Comum.* 5 (2003) 22.
- [41] A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zmakhchari, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 245.

[42] J. Clavilier, D. Armard, B. L. Wu, J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 159.

[43] A. Rodes, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante (1991).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO III
Preparación de nanopartículas en microemulsión



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo III. Preparación de nanopartículas en microemulsión

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta parte de la Memoria pretende describir la metodología, así como los reactivos utilizados, en la síntesis de nanopartículas en microemulsión. En primer lugar, se discutirán los motivos por los cuales se ha elegido el sistema agua / polietilenglicol dodecil éter (Brij[®]30) / n-heptano como medio de síntesis. Además, se realizará un breve estudio, mediante técnicas de dispersión de luz láser, del rango de tamaños de microgota que es posible utilizar en la síntesis de nanopartículas. Finalmente se expondrán algunos breves comentarios acerca de la elección del tipo de nanopartículas sintetizadas, tanto metales puros como muestras bimetálicas.

III.1. Sistema agua/polietilenglicol-dodecil éter (Brij[®]30) /n-heptano.

Existe un gran número de sistemas capaces de formar W/O microemulsiones [1]. Sin embargo, y tal y como se ha explicado en la parte de Introducción de este trabajo, uno de los objetivos de esta Tesis es la caracterización electroquímica y estudio de algunas propiedades electrocatalíticas de estas nanopartículas. Es por ello por lo que uno de los primeros requisitos que se debe tener en mente es que, después de la síntesis, deben obtenerse nanopartículas cuya superficie esté lo suficientemente limpia como para no alterar su caracterización o sus propiedades electrocatalíticas. De esta forma, 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 no-iónico (polietilenglicol dodecil éter (Brij[®]30), fórmula $C_{12}EO_n$, principal componente $n=4$, tetraetilenglicol dodecil éter), lo que en principio hace suponer que la interacción metal/surfactante no será muy fuerte.

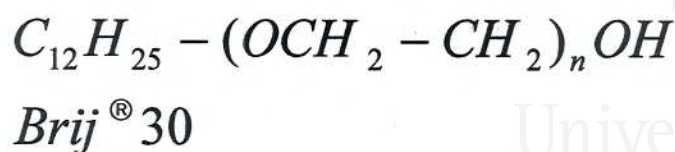


Figure III.1. Chemical formula of the surfactant used in this work.

Aunque el rango de estabilidad de las microemulsiones en este sistema, así como el rango de tamaños de microgota que se puede obtener con este surfactante, es relativamente pequeño, el empleo de otros surfactantes más comúnmente utilizados, como el AOT (ver Tabla I-12), con los que tanto la estabilidad como el rango de tamaños son mucho más amplios, ha sido desestimado ya que las interacciones entre el surfactante y la superficie de las partículas son mucho más importante, por lo que resulta mucho más complicado eliminarlo de la superficie de las partículas mediante tratamientos de limpieza poco drásticos (en el caso de utilizar el AOT, los grupos S-H forman enlaces tiol con la superficie de las partículas). Es por ello que se ha escogido un tipo de microemulsión "débil", incapaz de estabilizar grandes cantidades de agua pero cuyo surfactante es susceptible de ser eliminado mediante tratamientos suaves.

Un sistema similar al empleado en este trabajo, pero usando hexano o hexadecano como fase orgánica, fue utilizado en los trabajos pioneros de Boutonnet [2] para la síntesis de nanopartículas de Pt, Pd, Rh e Ir de un tamaño de 3-5 nm mediante la reducción de las correspondientes sales metálicas con hidracina o hidrógeno en microemulsión. Más recientemente, Tojo y Rivadulla [3,4] sintetizaron y estudiaron la cinética de formación, así como las propiedades ópticas, de nanopartículas de Pt en un sistema similar al empleado aquí.

Previa a la síntesis de las nanopartículas, se han realizado algunos experimentos de DLS (Dynamic Light Scattering) con el fin de medir el tamaño de las

microgotas formadas y de esta forma, tener información sobre el rango de tamaño de nanopartícula con el que es posible trabajar.

Las propiedades de la microemulsión vienen determinadas principalmente por el valor de los parámetro ω_0 , también denominado R ($\omega_0 = [\text{Agua}] / [\text{Surf}]$), por el % de agua en el sistema, y por ϕ ($\phi = (V_{\text{surf}} + V_{\text{agua}}) / V_{\text{total}}$, en donde $V_{\text{total}} = V_{\text{SURF}} + V_{\text{agua}} + V_{\text{heptano}}$). Mientras el parámetro ω_0 y el % de agua controlan el tamaño de la microgota, el parámetro ϕ , determina la concentración de microgotas del sistema.

En las figuras III.2 y III.3 aparece reflejado el tamaño de la microgota en función de porcentaje de agua de la microemulsión. En estos experimentos se ha fijado la concentración de surfactante en un 16,54% del volumen total de la microemulsión y se ha variado la cantidad de agua 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.

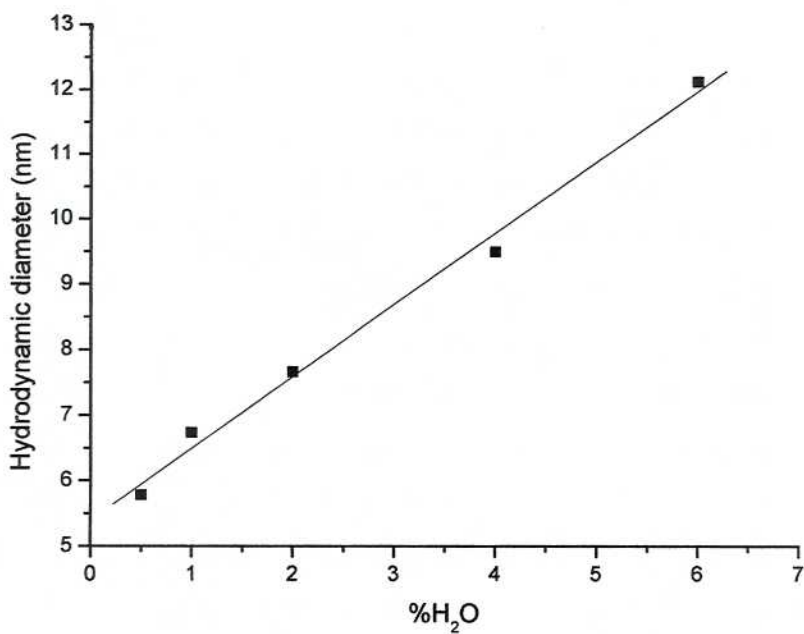


Figure III.2. Hydrodynamic diameter of the nanodroplets vs %H₂O plot

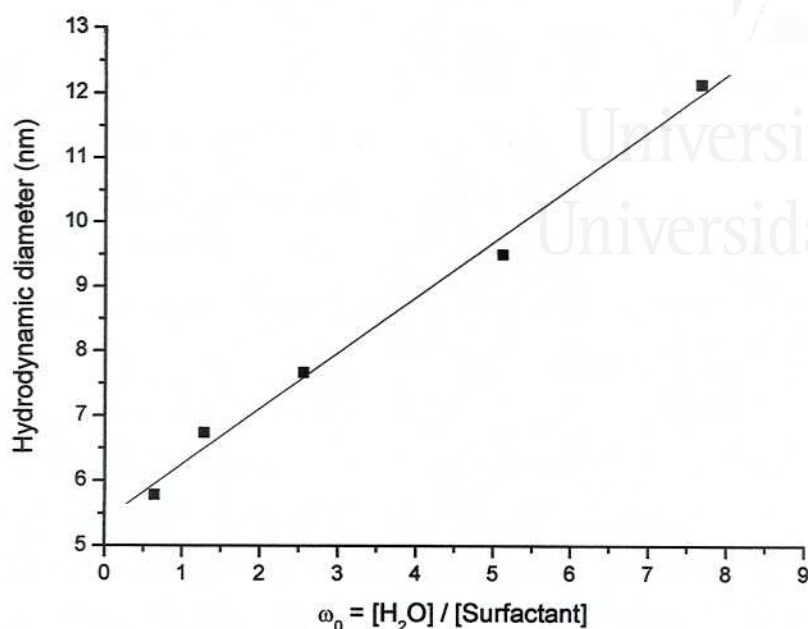


Figure III.3. Hydrodynamic diameter of the nanodroplets vs ω_0 plot.

No se han estudiado microemulsiones con cantidades de agua superiores, debido a la aparición de una ligera turbidez en las muestras, lo que indica la proximidad de una transición de fase. Como se puede observar, el tamaño de la microgota aumenta en función de la cantidad de agua del sistema. Se debe tener en cuenta que las disoluciones analizadas son las mismas que se utilizarán en la síntesis de partículas, con lo que la concentración de gotas es bastante elevada, pudiendo existir una cierta aglomeración de gotas, que podría distorsionar la medida del tamaño de las gotas individuales. Otro de los problemas que tiene esta técnica es que en el valor del diámetro que se obtiene, puede estar también incluido el espesor de la capa de surfactante que está formando la microgota. De esta forma, para surfactantes con cadenas muy largas, el tamaño de la microgota puede estar sobreestimado, lo que explicaría las diferencias encontradas en los tamaños determinados con esta técnica y con las que indicamos en capítulos posteriores.

III.2. Síntesis de nanopartículas.

Como ya se ha comentado anteriormente, se desea sintetizar nanopartículas que puedan ser caracterizadas electroquímicamente. Para ello, es necesario desarrollar estrictos protocolos de limpieza que permitan obtener nanopartículas metálicas con su máxima capacidad de adsorción, es decir, limpias. Además, y desde un punto de vista más aplicado, este tipo de sistemas pueden ser empleados como electrocatalizadores en pilas de combustible, siendo uno de los principales objetivos en este campo la búsqueda de nuevos catalizadores que no se envenenen, o lo hagan en menor proporción que el platino, por la presencia del CO, bien como impureza o bien como producto intermedio.

Por todo ello, se ha decidido iniciar el estudio con la síntesis de nanopartículas de Pt, para posteriormente, estudiar la síntesis y comportamiento electroquímico de nanopartículas de aleaciones de Pt/Pd y Pt/Ru. Posteriormente, en el capítulo VIII, se hará mención de algunos otros experimentos que podrían suponer futuras líneas de investigación.

La síntesis de nanopartículas sigue un esquema básico que aparece reflejado en la figura III.3.

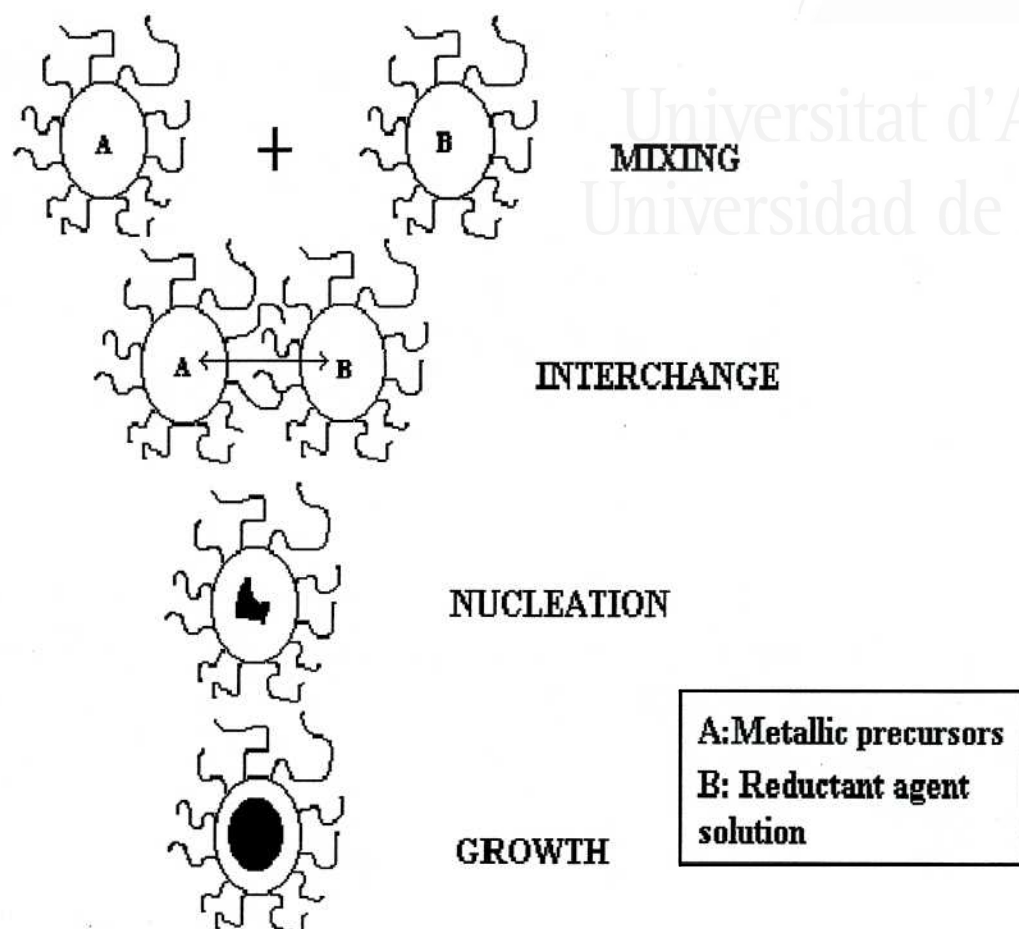


Figure III.3. Scheme of the synthesis of nanoparticles in microemulsion

Se prepararon dos microemulsiones conteniendo un 16,54% en volumen de surfactante y un porcentaje de agua en un rango de 0.5-6% de agua (generalmente se han preparado muestras con 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. Se prepararon dos microemulsiones, una con el ión metálico y otra con el reductor utilizado (hidracina), disueltos en la fase acuosa. Algunos de los reactivos precursores metálicos, así como el agente reductor utilizado en cada síntesis, aparecen reflejados en la Tabla III.4 y III.5.

Chemical precursor	Metallic nanoparticle
H_2PtCl_6	Pt
K_2PdCl_4	Pd
RuCl_3	Ru
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	Rh
IrCl_4	Ir

Table III.4. Chemical precursors used for the synthesis of metallic nanoparticles.

La concentración de las sales metálicas fue siempre de 0.1M mientras que la relación de agente reductor (N_2H_4 o NaBH_4), respecto de la concentración de la sal metálica, se varía de acuerdo con la experiencia a realizar. Cuando se empleó NaBH_4 como agente reductor el método de síntesis se varió ligeramente ya que el NaBH_4 es un agente reductor muy poderoso que es incluso capaz de descomponer el agua y de generar H_2 . Es por ello que sería necesario adicionar pequeñas cantidades de NaOH a la disolución acuosa con el fin de evitar esta descomposición. Para evitar la posible influencia del medio básico en la obtención de nanopartículas empleando NaBH_4 como agente reductor, se preparó una única microemulsión a la que se le añadía el borohidruro sódico en forma sólida, por lo que la consiguiente reacción de reducción se producía una vez el sólido se disolvía en la fase acuosa de la microgota, figura III.6. En el caso de que el agente reductor fuese H_2 gas, éste simplemente se burbujea en la microemulsión con el precursor de Pt.

Nanoparticle	Reducing agent
Pt	N_2H_4 , $NaBH_4$, H_2
Pd	N_2H_4
Ru	$NaBH_4$
Rh	$NaBH_4$
Ir	$NaBH_4$
Pt/Pd	N_2H_4
Pt/Ru	$NaBH_4$
Pt/Ir	$NaBH_4$
Pt/Rh	$NaBH_4$

Table III.5 Reducing agents used for the synthesis of pure and bimetallic nanoparticles.

Una vez realizado el proceso de reducción y crecimiento de la partícula, lo que se podía estimar por el cambio de coloración de la microemulsión inicial hasta una coloración negra, típica de partículas metálicas, se añadía acetona con el objeto de producir una separación de las fases y la consecuente precipitación de la muestra. Tal y como será explicado en el capítulo IV, posteriormente la muestra se sometía a un proceso de limpieza químico-electroquímico.

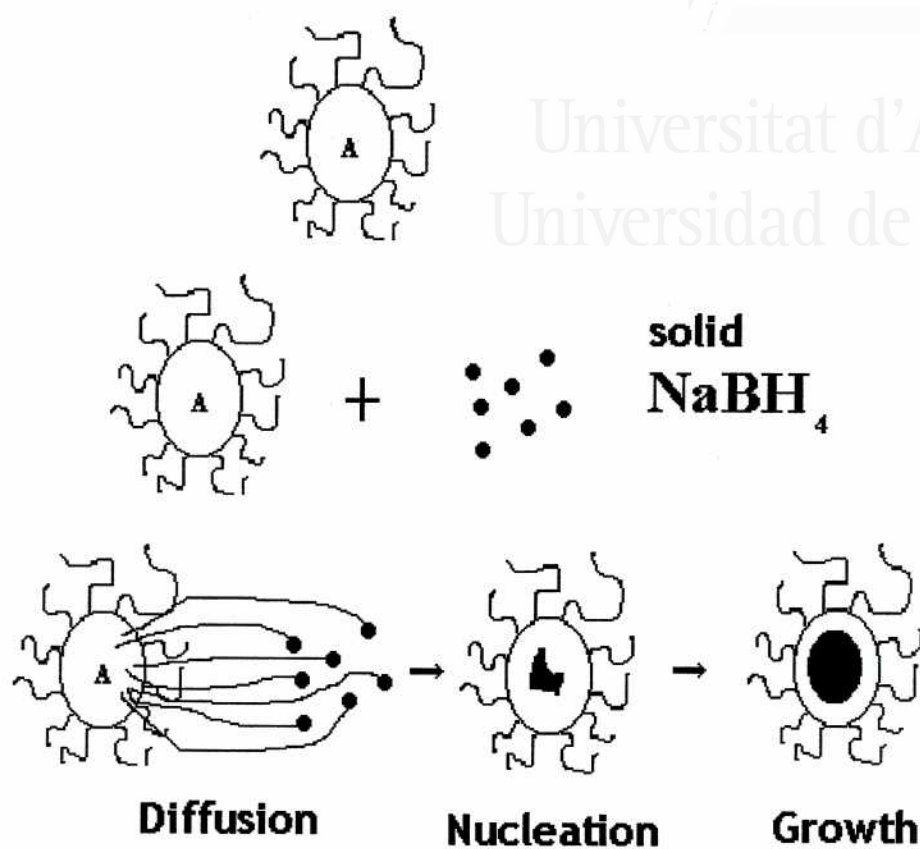


Figure III.6. Scheme of the synthesis of nanoparticles when NaBH_4 is used as reducing agent.

III.3. Bibliografía.

- [1] Handbook of microemulsion science and technology. P. Kumar y K. L. Mittal, Eds. Marcel Dekker, New York, 1999.
- [2] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, *Colloids Surf.*, 5 (1982) 209.
- [3] C. Tojo, M. C. Blanco, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, *Langmuir*. 13 (1997) 1970.
- [4] F. Rivadulla, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, J. Rivas, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 8997.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IV

Descontaminación electroquímica de nanopartículas de Pt sin modificar la estructura superficial



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo IV. Descontaminación electroquímica de nanopartículas de Pt sin modificar la estructura superficial

IV.1. Introducción.

Tal y como se ha comentado en el Capítulo I de esta Memoria, existen numerosos trabajos que han utilizado microemulsiones como medio de síntesis de nanopartículas [1-12]. Sin embargo, y a pesar de que la Electroquímica es una de las partes de la Química que más se interesa en el estudio de nanopartículas como catalizadores debido a su aplicación en pilas de combustible, electrodos de difusión de gas, etc, existen escasos trabajos que utilicen métodos electroquímicos para la caracterización de nanopartículas fabricadas en sistemas micelares [13-15]. Posiblemente, una de las causas que alejan a la Electroquímica de estos sistemas micelares, es la presencia de los surfactantes utilizados durante la síntesis. Como hemos indicado, éstos se emplean tanto para delimitar el crecimiento de las partículas como para, una vez concluida la síntesis, proteger a las partículas evitando su posterior aglomeración. Existen diferentes alternativas para eliminar estos surfactantes de la superficie de las nanopartículas, pero todas ellas presentan serias desventajas desde un punto de vista Electroquímico ya que pueden alterar la estructura superficial inicial de la nanopartícula. Como se ha comentado anteriormente, en esta Memoria se pretende estudiar las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas en microemulsión, respecto de su composición y estructura superficial, estando ambas características predeterminadas por las condiciones de síntesis. Como es bien sabido, y ha sido ampliamente comprobado, muchas reacciones electrocatalíticas son sensibles a la estructura [16-23], lo que implica que si se quiere estudiar las propiedades electrocatalíticas de diferentes nanopartículas, la eliminación del surfactante adsorbido sobre la superficie de éstas, debe realizarse sin producir ningún tipo de modificación, ni en su estructura ni en su composición superficial. De los diferentes métodos utilizados hasta la fecha para la eliminación de los surfactantes, el tratamiento térmico es uno de

los más empleados. Este método ha sido desechado por nosotros debido a las posibles modificaciones estructurales que se producirían en las muestras, así como al elevado riesgo de sinterización de las mismas. Otro de los métodos posibles es el lavado químico. En este procedimiento, las muestras son lavadas con diferentes disolventes orgánicos y/o acuosos para lograr la disolución-eliminación del surfactante. Este tipo de métodos no produce alteraciones en la estructura y composición de las muestras, pero presenta un limitado grado de efectividad. Todo ello ha llevado a desarrollar un método de limpieza de nanopartículas preparadas en microemulsiones formadas por agua/poli(etilenglicol)-dodecil eter (BRIJ®30)/n-heptano, con el cual sea posible estudiar tanto el nivel de descontaminación de las muestras, como el grado de modificación estructural producido en las mismas durante el proceso de limpieza.

Atendiendo a todas estas premisas, la utilización de monocristales como electrodos test para el estudio del método de limpieza es muy útil debido al control de la estructura superficial que se puede obtener al trabajar con este tipo de electrodos. De esta forma, y ya que en este Departamento se está trabajando desde hace casi veinte años en el estudio del comportamiento de monocristales de Pt, parece lógico basarse en el conocimiento adquirido para desarrollar un método de limpieza que sirva para obtener nanopartículas limpias sin alterar su orden superficial.

IV.2. Proceso de descontaminación en superficies bien definidas y nanopartículas de Pt.

IV.2.1. Estudio con monocristales de platino.

Tal y como se ha descrito en la parte experimental de la Memoria, los monocristales de platino han sido preparados siguiendo el método desarrollado por J. Clavilier [24,25]. De forma similar, pero omitiendo el proceso de pulido, se ha preparado una superficie poliorientada.

Con el fin de simular la contaminación que presentan inicialmente las nanopartículas de platino por la adsorción de cantidades indeterminadas de surfactante sobre su superficie, los electrodos monocristalinos y poliorientados, fueron sumergidos en surfactante puro. Tal y como se mostrará posteriormente, el comportamiento del surfactante adsorbido en la superficie de los diferentes electrodos depende fuertemente de las condiciones iniciales de los electrodos, por ejemplo, de la presencia o no de óxidos superficiales como producto del enfriamiento de los electrodos al aire. Por ello, los diferentes electrodos han sido sumergidos en el surfactante puro después de la reducción electroquímica del oxígeno térmicamente adsorbido en la superficie de los mismos.

De esta forma, se han desarrollado dos protocolos de trabajo, a y b, descritos a continuación, y se ha estudiado el estado superficial de las muestras en cada una de las etapas de limpieza.

Protocolos a y b.

1. Los electrodos se tratan a la llama, se enfrían al aire y, protegidos con una gota de agua ultrapura, se trasladan a la célula electroquímica.
2. Reducción electroquímica del oxígeno térmicamente adsorbido en la muestra. Registro del voltograma estacionario para su uso como referencia de estructura superficial limpia. El voltograma se obtiene empleando la técnica del menisco.
3. El electrodo se sumerge en surfactante puro.
4. El electrodo se lava con agua ultrapura (protocolo a) o con acetona y posteriormente con agua ultrapura para eliminar el exceso de acetona (protocolo b).
5. El electrodo se pone en contacto con la disolución (0.5M H₂SO₄) a un potencial de 0,5 V, formando menisco. Posteriormente se registran varios ciclos de potencial entre 0.07 y 1.0 V para observar el estado de la superficie del electrodo.

Como se puede observar, la diferencia entre ambos protocolos radica en la cuarta etapa en la que se emplea agua para eliminar el surfactante, protocolo a, o un lavado primero con acetona y después con agua, protocolo b.

En la figura IV.1 aparecen reflejados los voltagramas correspondientes a los tres planos de base del platino, así como el de una superficie poliorientada, obtenidos utilizando una disolución de H_2SO_4 0.5 M, y después de aplicarles un tratamiento a la llama para eliminar las impurezas presentes en las muestras, seguido por un enfriamiento del electrodo al aire. Los voltagramas obtenidos bajo estas condiciones se toman como referencia de la estructura superficial de cada electrodo. En el caso de la superficie poliorientada, el voltagrama obtenido, a pesar de ser substancialmente diferente del obtenido después de numerosos ciclos de activación electroquímica hasta 1.5 V y clásicamente asociado a una superficie limpia, también es característico de una superficie limpia de platino pero con una distribución de sitios superficiales diferente [26]. La figura IV.1(a1) muestra el efecto de tres ciclos hasta 1.5 V en una superficie poliorientada. Las modificaciones que se producen en el perfil voltamétrico son debidas a la pérdida del orden superficial, especialmente en sitio de simetría (111), cuya presencia inicial se detecta por el pico reversible que se observa a 0.45 V en la figura IV.1(a) [27]. También es destacable la modificación de la curva, sobre 0.8 V, durante los barridos positivos, observándose que a pesar de que la carga eléctrica se mantiene constante, ésta se redistribuye a ambos lados del potencial de intersección de las diferentes curvas voltamétricas. La constancia de carga total queda demostrada por la de la carga de reducción (pico a 0.75 V) en todos los barridos negativos. Este comportamiento es totalmente diferente al asociado a la eliminación de impurezas superficial en donde la carga de reducción no es constante y aumenta desde el primer ciclo.

La figura IV.2 muestra los voltagramas obtenidos después de la aplicación del **protocolo a**. Como puede observarse, los voltagramas son sensiblemente diferentes a los obtenidos para una superficie limpia. Este comportamiento puede asociarse claramente a la presencia de moléculas de surfactante en la superficie del platino. Incluso, a pesar de que se haga más positivo el potencial superior para intentar

eliminar las impurezas por oxidación, el perfil voltamétrico demuestra la existencia de impurezas adsorbidas.

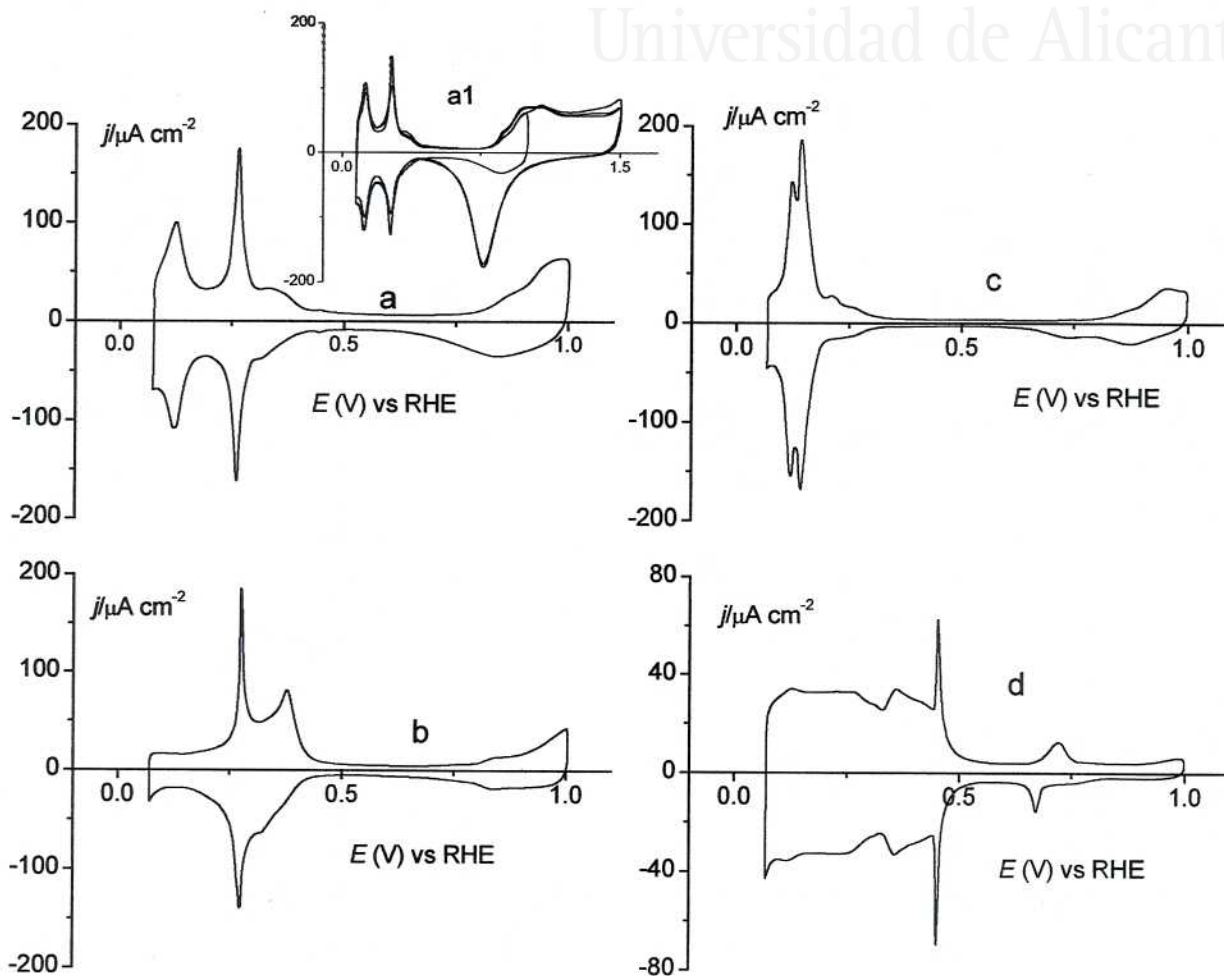


Figure IV.1. Voltammograms of a clean (a) planar polyoriented platinum; (b) Pt(100); (c) Pt(110); (d) Pt(111) electrodes; (a1) first cycles up to 1.5 V of the planar polyoriented platinum. Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mV.s⁻¹.

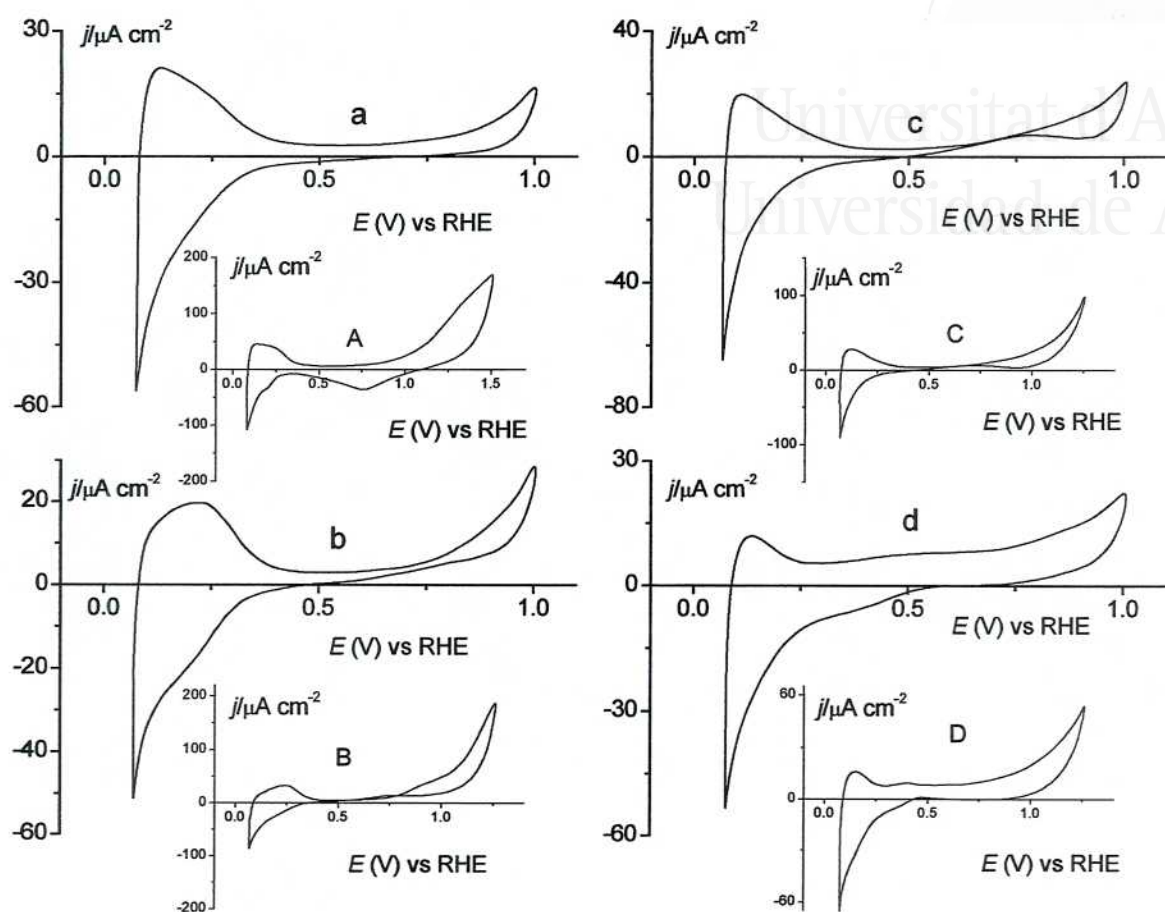


Figure IV.2. Voltammograms of (a) planar polyoriented platinum; (b) Pt(100); (c) Pt(110); (d) Pt(111) electrodes after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water and up to 1.0 V. (A) Planar polyoriented platinum up to 1.5 V; (B) Pt(100) up to 1.25 V; (C) Pt(110) up to 1.25 V; (D) Pt(111) up to 1.25 V. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figura IV.3 muestra los resultados obtenidos después de la aplicación del **protocolo b**. En ellos se observa como son necesarios pocos ciclos hasta 1.0 V para obtener un perfil voltamétrico relativamente parecido al característico de superficies

limpias. Los resultados obtenidos en la figura IV.3 pueden ser mejorados si aumentamos el número de ciclos aplicados.

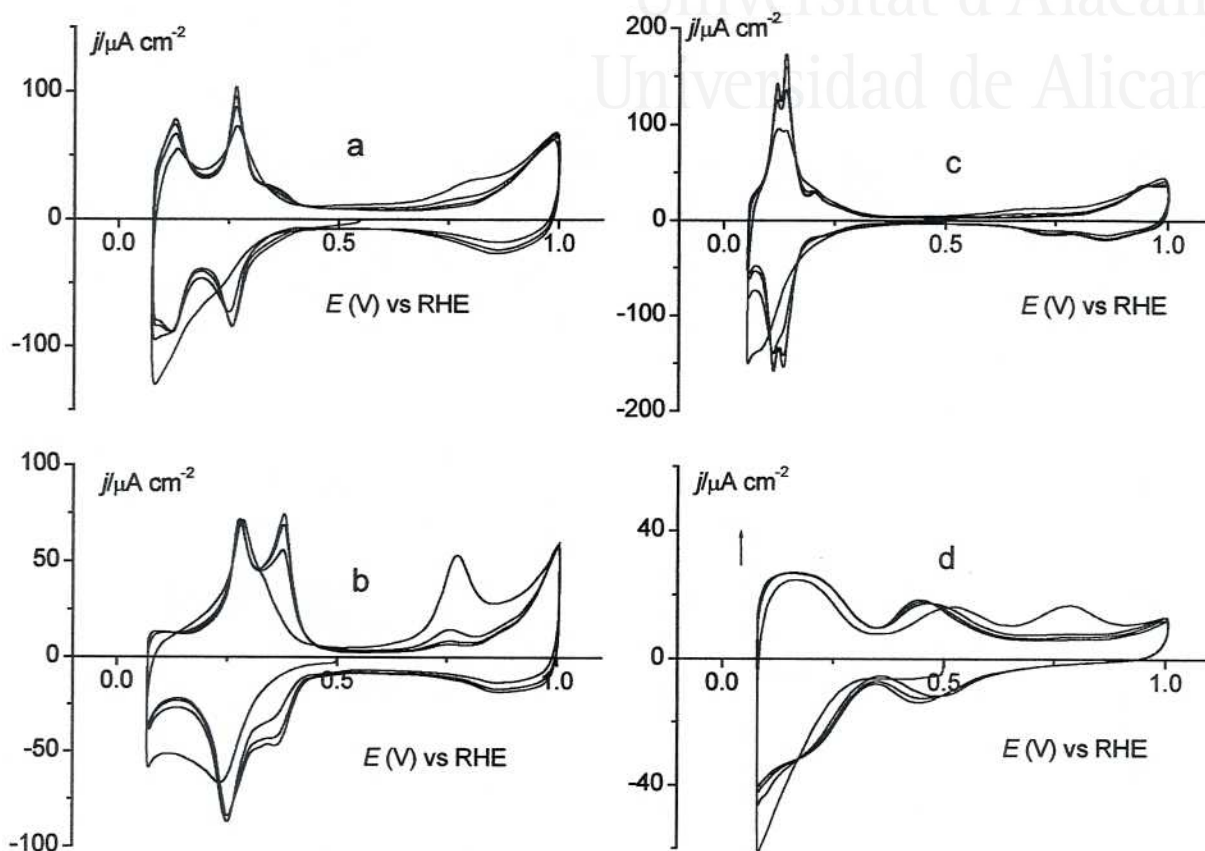


Figure IV.3. Voltammograms of the first cycles after rinsing with acetone and ultra pure water. (a) Planar polyoriented platinum; (b) Pt(100); (c) Pt(110) and (d) Pt(111) electrodes. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura IV.4 aparecen reflejados los voltagramas estacionarios obtenidos al ciclar el electrodo hasta 1.0 V, potencial al cual no se produce ninguna modificación estructural del electrodo. Los resultados obtenidos pueden ser comparados con los mostrados en la figura IV.1. La presencia residual de surfactante depende fuertemente de la orientación de la superficie utilizada. De esta forma, puede observarse como el

pico reversible a 0.45 V en Pt(111), así como el pico a 0.26 V en Pt(100), son los más sensibles a la presencia de impurezas, mientras que la superficie de Pt(110) muestra un grado de contaminación mucho menor que el de los otros planos de base. En el caso de la superficie poliorientada, que es la que más podría parecerse a una nanopartícula, puede observarse que la distribución de estados de adsorción así como su amplitud relativa son las mismas que para una superficie limpia como aparece reflejado en la figura IV.1. La principal diferencia radica en la desaparición de pequeño pico a 0,45 V, lo cual puede entenderse fácilmente observando el comportamiento de la superficie de Pt(111).

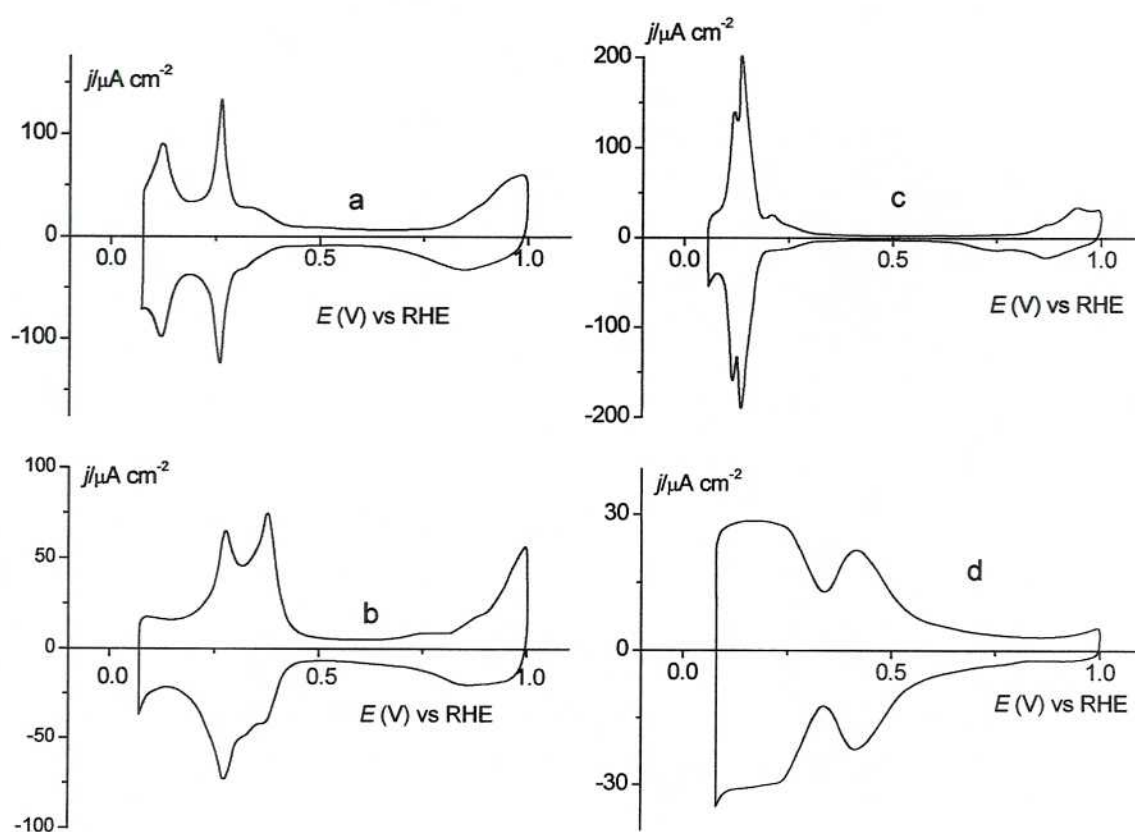


Figure IV.4. Voltammograms of maximum recovery of hydrogen adsorption after rinsing with acetone and ultra pure water. (a) Planar polyoriented platinum; (b) Pt(100); (c) Pt(110) and (d) Pt(111) electrodes. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los resultados obtenidos hasta aquí, muestran que es posible obtener un elevado grado de descontaminación de las muestras por ciclado electroquímico, sin producir ninguna perturbación en la estructura cristalina superficial de los electrodos, siempre y cuando, el límite superior del potencial no rebase 1 V.

En un intento de obtener mejores grados de descontaminación se ha intentado desplazar las impurezas residuales, burbujeando CO en la disolución y adsorbiéndolo sobre la superficie de los electrodos a 0.07 V. Posteriormente, el CO en la disolución se eliminó por burbujeo de Ar durante unos 10 minutos y el CO adsorbido se oxidó electroquímicamente mediante un ciclo hasta 1.0 V, con lo que se obtiene una superficie con un mayor grado de limpieza. Los resultados obtenidos se presentan en la figura IV.5. En esta figura se puede ver el bloqueo de la superficie a potenciales bajos, el pico de oxidación del CO, así como la posterior recuperación de las propiedades de adsorción de la superficie.

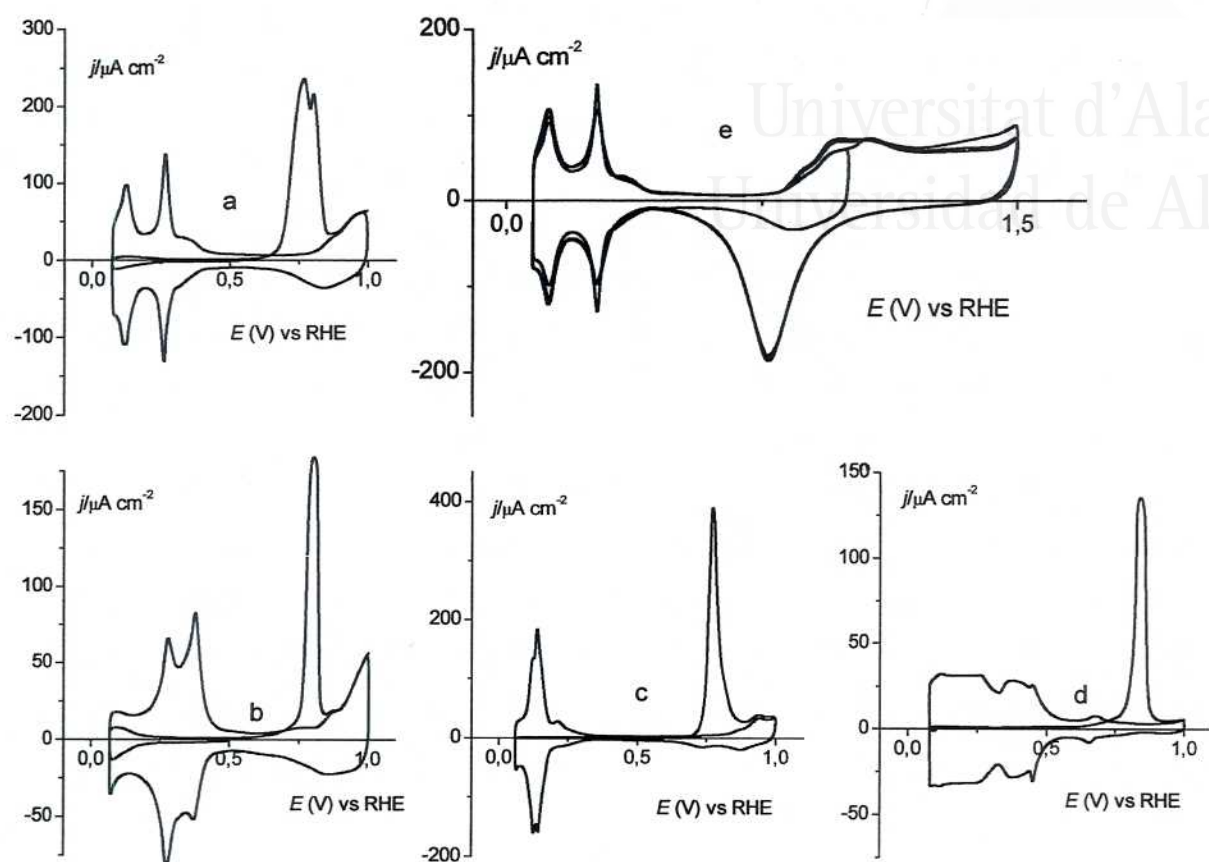


Figure IV.5. Voltammograms of (a) planar polyoriented platinum; (b) Pt(100); (c) Pt(110) electrodes after the first adsorption of CO; (d) Pt(111) after a second adsorption of CO; (e) First cycles up to 1.5 V after CO oxidation of a planar polyoriented platinum. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la Tabla IV.6 aparecen reflejados los factores de recuperación alcanzados después del tratamiento, determinados a partir de la medida de carga eléctrica en el rango de potenciales en donde se produce la adsorción de hidrógeno. Los valores de las densidades de carga eléctrica Q_1 y Q_4 se han calculado a partir de los voltogramas obtenidos en las figuras IV.1 y IV.4, respectivamente. La integración se realiza tomando como línea de base $j = 0$ entre los límites de potencial determinados para

cada orientación. El factor de recuperación R_4 viene definido como Q_4/Q_1 . El Pt(110) y el Pt poliorientado presentan los valores de recuperación más altos. Q_5 representa la carga medida después de la oxidación del CO. De igual forma que R_4 , R_5 viene definido como Q_5/Q_1 . Comparando R_4 y R_5 puede observarse que la utilización de CO para desplazar la presencia de impurezas residuales, produce una mayor descontaminación. Esta mejora es claramente visible tanto en el Pt poliorientado como en el Pt(111) en donde hasta el pico reversible a 0.45 V reaparece después de una segunda adsorción/oxidación de CO(gas). Finalmente comentar que Q_1^{ox} y Q_5^{ox} representan la carga medida después de ciclar hasta 1.5 V el electrodo policristalino de Pt.

Electrodo	Q_1 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Q_1^{ox} / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Q_4 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	R_4	Q_5 / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	R_5	Q_5^{ox} / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
Pt Poly	372	381	345	0.930	362	0.970	374
Pt(111)	292		226	0.775	265	0.910	
Pt(110)	260		251	0.965	242	0.930	
Pt(100)	294		264	0.900	273	0.930	

Table IV.6. Values of the recovery factors of adsorption capability after different steps of treatment (indices are referred to the figure number from which they were computed). Integration limits: Pt(110) and Pt(100) were measured between 0.07 V and 0.6 V; Pt(111) between 0.08 V and 0.88 V and polyoriented platinum between 0.08 V and 0.65 V.

IV.2.2. Efecto de la presencia de óxidos superficiales.

Al inicio de este capítulo se ha comentado que el comportamiento del surfactante adsorbido en la superficie de los diferentes electrodos depende

fuertemente de la presencia o no de óxidos superficiales producidos en el proceso de enfriamiento de los electrodos al aire. Así, la figura IV.2 muestra el efecto de la presencia de moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de los electrodos después del tratamiento bajo el protocolo a, que conlleva una reducción electroquímica de los óxidos superficiales así como un posterior lavado con agua ultrapura. Un tratamiento similar pero sin la reducción electroquímica de los óxidos superficiales da lugar a los resultados mostrados en las figuras IV.7, IV.8, IV.9 y IV.10 las cuales corresponden a los cuatro tipos de electrodos utilizados.

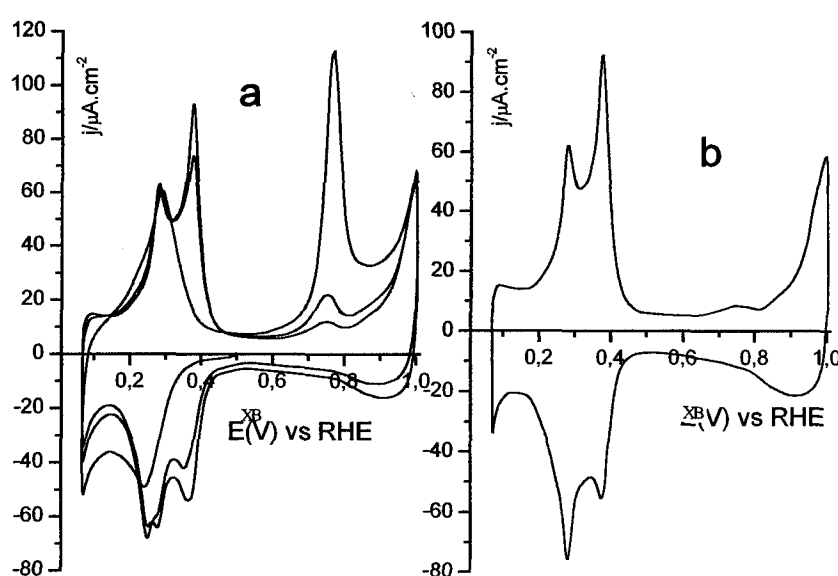


Figure IV.7. Voltammograms of a Pt(100) covered by thermally adsorbed oxygen and after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water. a) First cycles and b) stable voltammogram. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

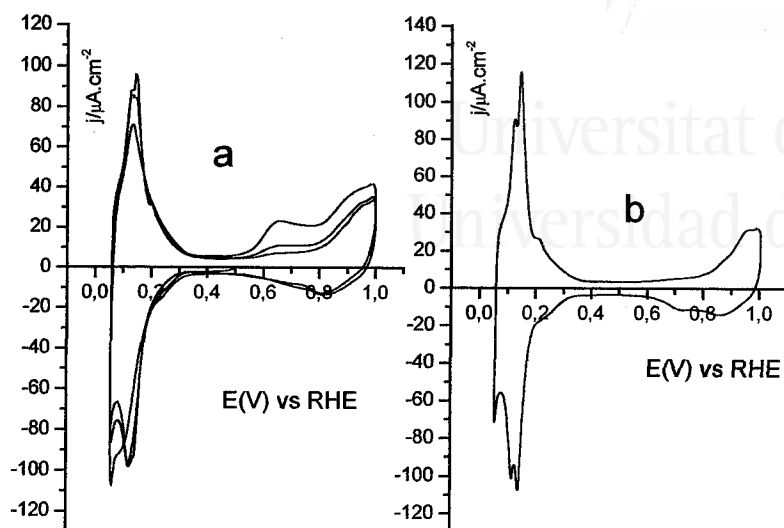


Figure IV.8. Voltammograms of a Pt(110) covered by thermally adsorbed oxygen and after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water. a) First cycles and b) stable voltammogram. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

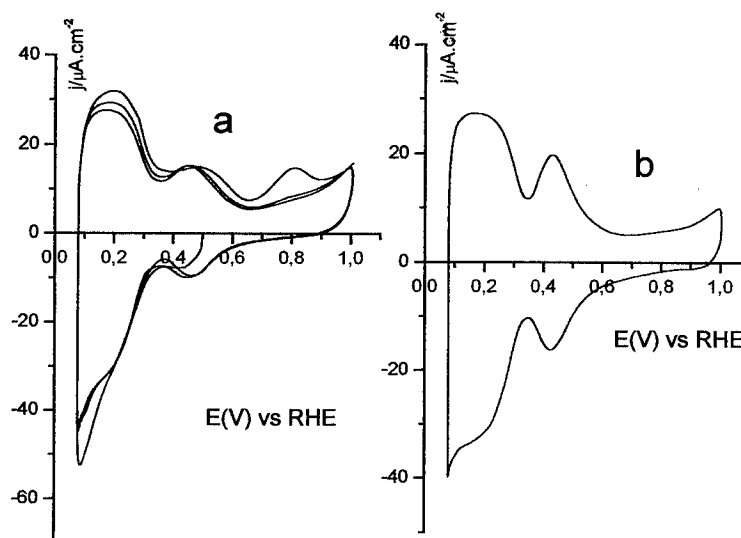


Figure IV.9. Voltammograms of a Pt(111) covered by thermally adsorbed oxygen and after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water. a) First cycles and b) stable voltammogram. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

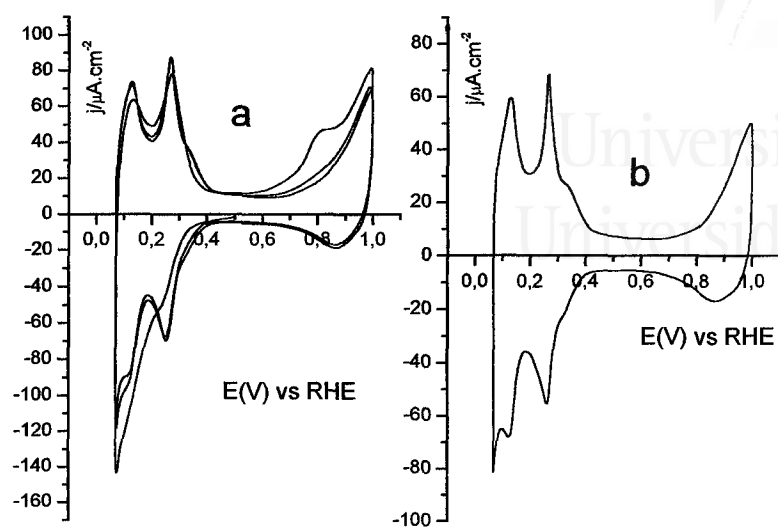


Figure IV.10. Voltammograms of a polyoriented Pt covered by thermally adsorbed oxygen and after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water. a) First cycles and b) stable voltammogram. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como se puede observar, el bloqueo debido al surfactante es muy bajo en comparación con los resultados mostrados en la figura IV.2, lo que indica que el surfactante posee una capacidad de adsorción mucho menor sobre una superficie oxidada. Para comprobar este aserto se pueden emplear electrodos enfriados en atmósfera reductora aunque, como es sabido, los voltagramas obtenidos con superficies enfriadas de esta manera son sensiblemente diferentes a los obtenidos cuando la superficie se enfría al aire, salvo en el caso del Pt(111), para el que el perfil voltamétrico es idéntico en ambos casos. De esta forma, podemos aplicar un enfriamiento en atmósfera reductora a un electrodo de Pt(111) para posteriormente sumergirlo en surfactante puro, lavarlo con agua ultrapura y comprobar el nivel de bloqueo de la superficie. Si nuestra suposición fuese correcta, encontraríamos un nivel de bloqueo muy importante como producto de la adsorción del surfactante sobre una

superficie sin óxidos superficiales. Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.11.

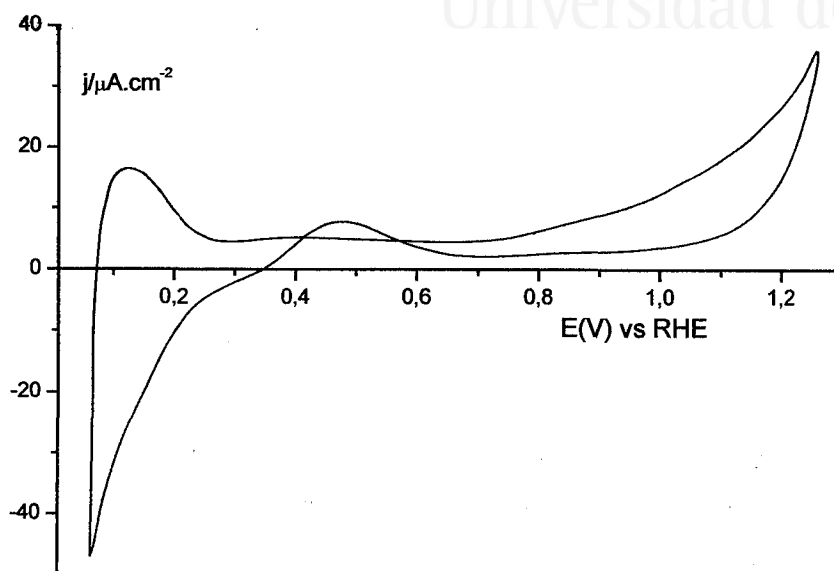


Figure IV.11. Voltammograms of a Pt(111) cooled in a reductant atmosphere and after immersion in surfactant and rinsed with ultra pure water. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El resultado obtenido es muy similar al obtenido en la figura IV.2, en donde se observaban los voltagramas de las diferentes superficies cristalinas bloqueadas por la presencia de elevadas cantidades de surfactante en su superficie.

IV.2.3. Aplicación del método de descontaminación a nanopartículas de Pt.

Una vez que se ha desarrollado un tratamiento capaz de eliminar las moléculas de surfactante de la superficie de los electrodos de Pt podemos aplicar la misma

metodología a las nanopartículas de platino sintetizadas en microemulsión. Evidentemente, la manipulación de las nanopartículas es diferente a la realizada hasta la fecha con macroelectrodos sólidos, tal y como se comentará a continuación. Para la caracterización electroquímica de la nanopartículas se ha utilizado un procedimiento similar al empleado en diferentes trabajos por Friedich y col. [28,29]. Con el fin de minimizar la interacción substrato/nanopartícula así como evitar la presencia de una corriente de doble capa muy grande, se ha empleado un electrodo de oro como soporte para las nanopartículas. La elección del soporte de oro se ha hecho, no sólo por la facilidad para obtener una superficie limpia y estable, sino también por la ausencia de reacciones de adsorción en un amplio rango de potenciales. En este tipo de experiencias, las nanopartículas de Pt se depositan sobre una superficie de oro de la cual se ha obtenido anteriormente un voltograma correspondiente a una superficie limpia y estable. Después del secado del disolvente (agua) que contiene las nanopartículas, el electrodo se transfiere a la célula electroquímica en la que se obtienen los voltogramas. El protocolo de limpieza y manipulación de las nanopartículas se resume de la siguiente forma.

Protocolo c.

1. Las nanopartículas de Pt sintetizadas en microemulsión se lavan varias veces con acetona. Entre lavado y lavado debe esperarse a que las partículas se depositen por gravedad para así, eliminar cuidadosamente el disolvente de la muestra.
2. Las muestras se lavan varias veces con agua ultrapura usando la estrategia comentada en el paso anterior.
3. Un volumen conocido de la suspensión de nanopartículas en agua se deposita sobre la superficie del electrodo de oro y, tras el posterior secado de la muestra con Ar, el electrodo se transfiere a la célula electroquímica en donde se realizan varios ciclos de potencial, entre los límites 0.06 V y 1.0 V, hasta que se logra un perfil voltamétrico estable y correspondiente a una superficie limpia.

Posteriormente, y en el caso de las nanopartículas, el potencial superior se amplía hasta 1.5 V para aumentar el nivel de limpieza, teniendo en cuenta la modificación estructural que estamos produciendo. Finalmente, se obtiene un último voltograma entre 0.06 V y 1.0 V para su posterior comparación con el obtenido antes del ciclado a 1.5 V.

Para esta primera aproximación al comportamiento electroquímico de nanopartículas preparadas en microemulsión se han sintetizado nanopartículas de Pt en las condiciones reflejadas en la Tabla IV.12.

Los resultados obtenidos en estas condiciones aparecen reflejados en las figuras IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 y IV.17. Lo primero que se debe destacar es que el proceso de descontaminación de la muestra es mucho más lento que en el caso de electrodos masivos. Así, son necesarios muchos más ciclos hasta 1.0 V para poder distinguir los dos principales estados de adsorción de una superficie poliorientada. A pesar de ello, la similitud de los voltogramas obtenidos con una superficie poliorientada y con nanopartículas (Figura IV.5(e) y Figura IV.15) indica que la interacción entre el surfactante y el metal no es substancialmente diferente en un electrodo masivo y en las nanopartículas.

	Pt nanoparticles
% vol Surfactant	16.54
% vol H ₂ O	4
% n-Heptane	79.46
[PtCl ₆ ⁻²]/M	0.1
[N ₂ H ₄]/M	2.5
[N ₂ H ₄]/[PtCl ₆ ⁻²]	25

Table IV.12. Experimental conditions for the synthesis of platinum nanoparticles.

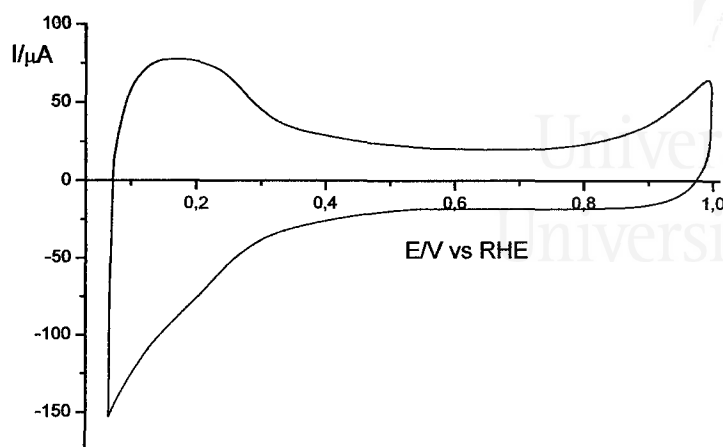


Figure IV.13. Voltammogram of Pt nanoparticles after 10 cycles at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and 1 min at $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

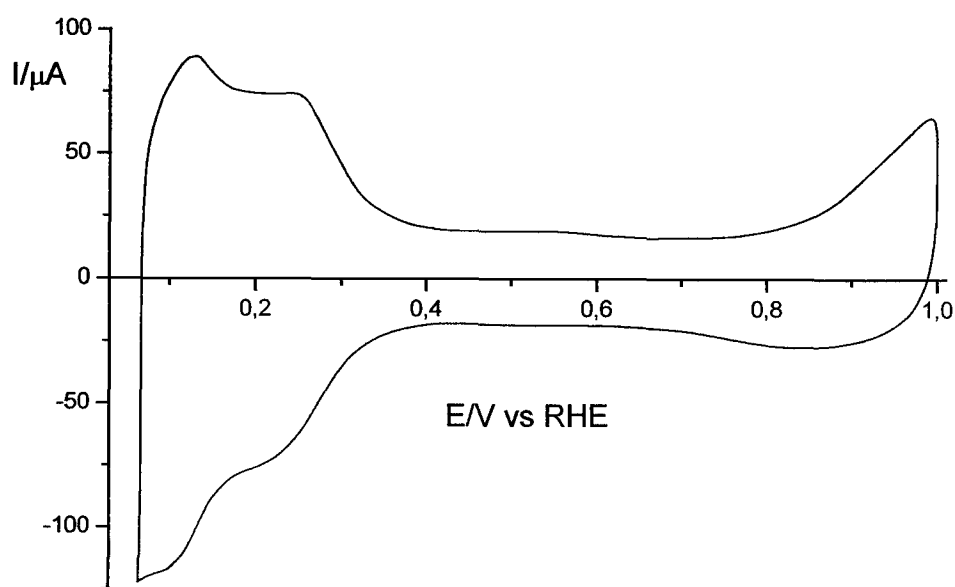


Figure IV.14. Voltammogram of Pt nanoparticles after 10 min at $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

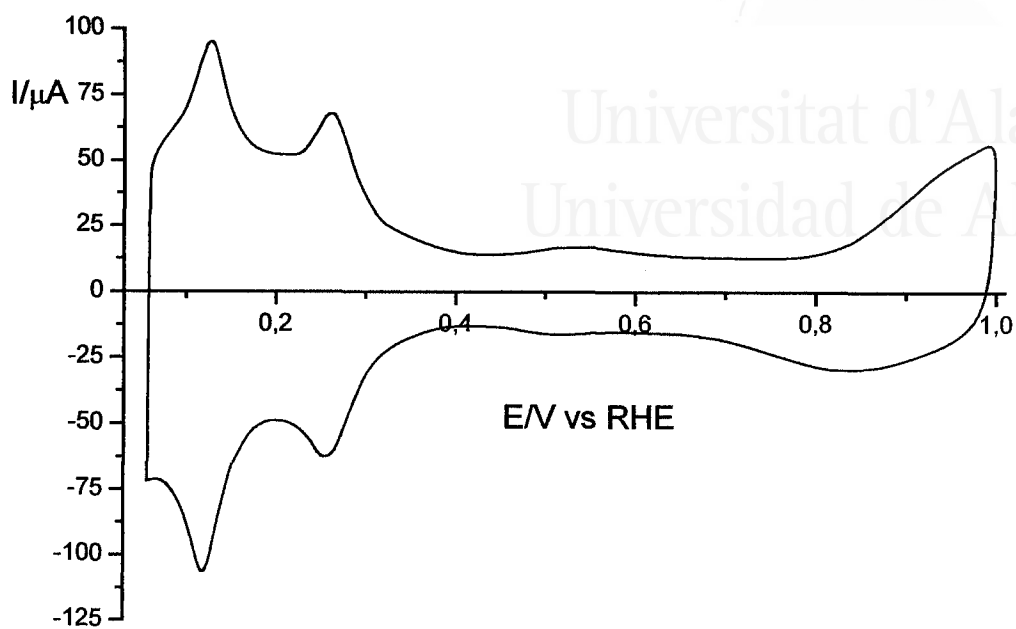


Figure IV.15. Voltammogram of Pt nanoparticles after 35 min at $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

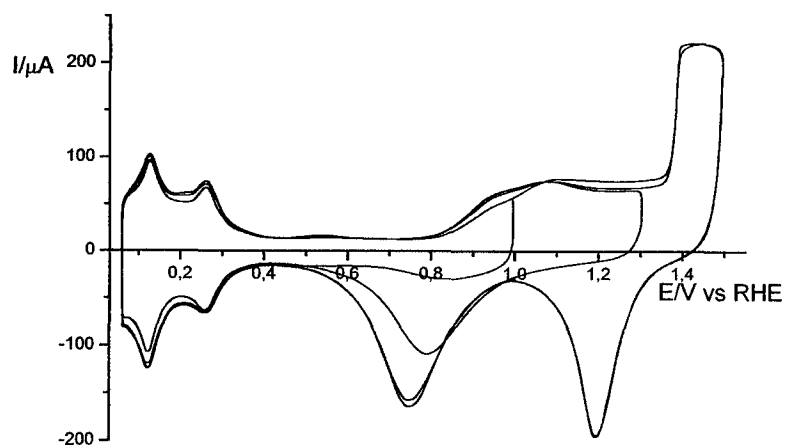


Figure IV.16. Voltammogram of Pt nanoparticles after several cycles of oxidation up to 1.5 V. Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

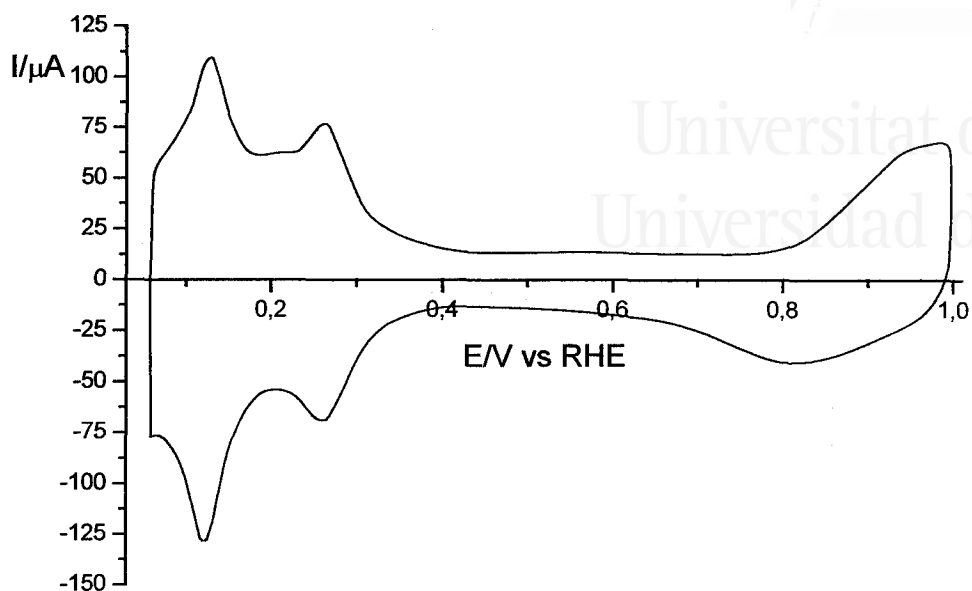


Figure IV.17. Voltammograms of Pt nanoparticles after cycling up to 1.5 V. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El hecho de que se requieran muchos más ciclos para obtener el mismo grado de descontaminación puede ser justificado debido al carácter poroso del aglomerado de nanopartículas. Para el caso de las nanopartículas, ciclando el tiempo suficiente, entre los límites de potencial seleccionados (hasta 1.0 V) se logra un voltograma estable (figura IV.15) en el que se observa, sobre 0.5 V, un pico relativamente ancho que está asociado a la presencia de los estados inusuales de adsorción, característicos de pequeños dominios superficiales ordenados (111). Un pico similar fue encontrado por Bakos y col. para electrodos de platino platinizado [30].

El continuo ciclado de la muestra pudiera causar una modificación de la estructura superficial del electrodo que haga incorrecta la comparación entre los voltogramas de las figuras IV.13 y IV.15. Para comprobar este posible efecto, se ha ciclado durante un tiempo similar y bajo las mismas condiciones electroquímicas (límite de potenciales y velocidad de barrido) un electrodo poliorientado de platino. Después de dicho tratamiento no se ha observado ninguna modificación del voltograma

obtenido en la figura IV.1 (a), lo que parece indicar que no existen modificaciones en la estructura superficial de un electrodo sometido a este prolongado tratamiento electroquímico.

La oxidación de la superficie hasta 1.5 V viene acompañada por el comienzo de la oxidación del soporte de oro, lo que ocurre a partir de 1.3 V como se puede observar en la figura IV.16, en la que también se muestra la reducción de los óxidos de oro y platino a 1.21 V y 0.75 V respectivamente. El perfil voltamétrico obtenido en la oxidación completa del electrodo en un rango de potenciales entre 0.8 V y 1.3 V corresponde a la oxidación de una superficie limpia comparable a la observada en la IV.1 (a1).

Los voltagramas de las figura IV.15 y IV.17 muestran como la oxidación completa de la superficie afecta particularmente a los estados inusuales situados aproximadamente a 0.5 V, lo que confirma su asociación con los dominios superficiales (111). La sensibilidad de los dominios (111) así como de superficies escalonadas con terrazas (111) a la presencia de oxígeno como producto de la oxidación de la superficie es un aspecto ampliamente documentado que justifica claramente la interpretación de los resultados obtenidos [27]. La figura IV.18 muestra mucho más claramente la influencia de la oxidación de la superficie sobre los dominios (111).

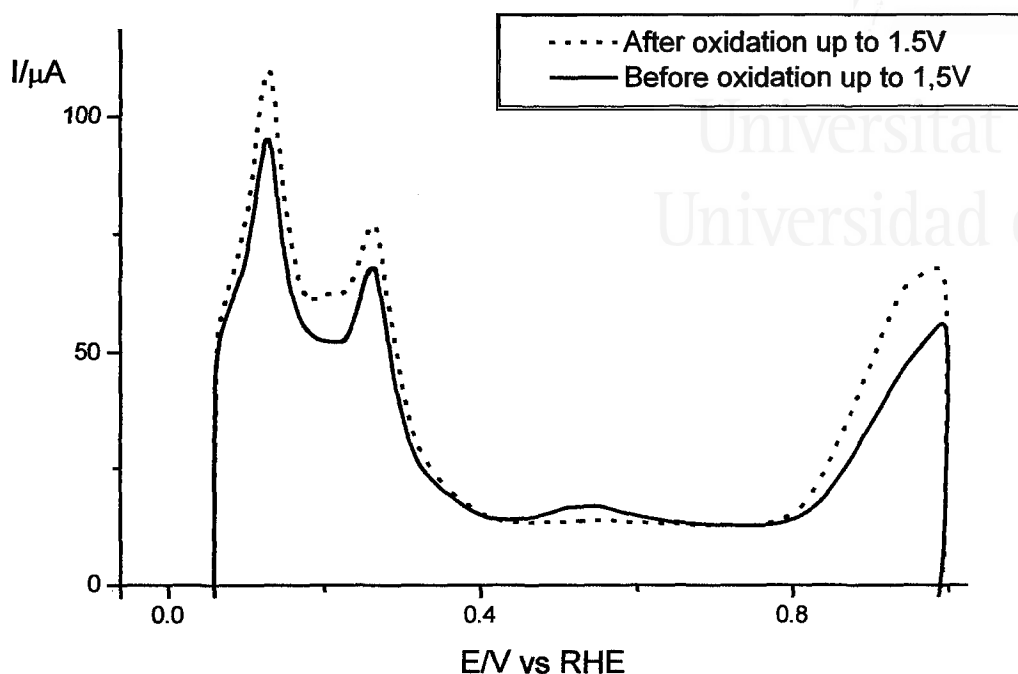


Figure IV.18. Voltammograms of platinum particles before and after oxidation up to 1.5 V. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A partir de estos voltagramas se ha calculado la carga eléctrica entre 0.07 V y 0.65 V que resultó ser de $253 \mu\text{C}$ antes de la oxidación y de $302 \mu\text{C}$ después de la oxidación completa de la superficie. Esta diferencia de carga es superior a la obtenida al trabajar con una superficie poliorientada. De esta forma, y aunque el voltagrama muestra un perfil voltamétrico característico de una superficie de Pt limpia, parece existir una cierta cantidad de impurezas presentes en la superficie, que pueden ser eliminadas por el proceso de ciclado de la partícula hasta 1.5 V.

El perfil voltamétrico observado en la figura IV.15 es diferente al presentado por diferentes autores para partículas de Pt de diferentes tamaños, los cuales se asemejan mucho más al obtenido en la figura IV.17 [31-33]. En estos voltagramas siempre aparece el denominado "tercer pico" a 0.20 V en el barrido positivo junto con la ausencia de los estados inusuales de adsorción entre 0.4 V y 0.7 V. Este no es el

caso del perfil voltamétrico mostrado en la figura IV.15 en donde la contribución de los pequeños dominios ordenados (111) es claramente visible.

Una vez comprobada la posibilidad de obtener nanopartículas limpias de Pt preparadas por el método micelar, se han realizado algunas medidas de microscopía electrónica de transmisión y de XPS con el fin de obtener información sobre el tamaño de partícula de las muestras así como de su naturaleza y estado superficial. Aunque más adelante se mostrarán los resultados de una caracterización de las muestras mucho más exhaustiva, en este punto se presentan algunos resultados previos.

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Para realizar este tipo de experiencias, las nanopartículas de platino dispersas en acetona se depositaron en unos soportes de acero inoxidable. Una vez evaporada la acetona, se analizó la muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.19.

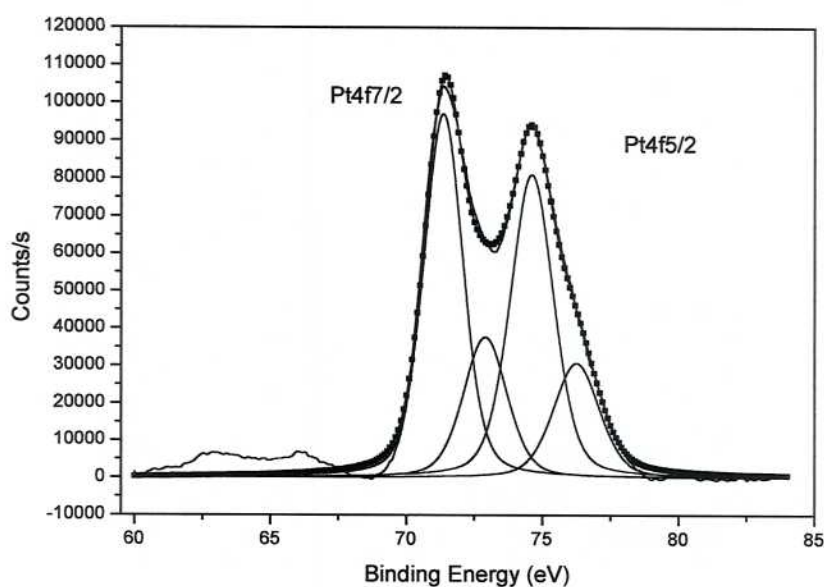


Figure IV.19. XPS spectrum of platinum nanoparticles.

Se pueden observar las bandas características de Pt metálico así como una contribución de Pt oxidado. En capítulos posteriores de la memoria, se realizará un estudio más exhaustivo de este tipo de experiencias.

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Para estudiar el tamaño de partículas de las muestras de Pt preparadas en microemulsión hemos empleado la microscopía electrónica de transmisión. De un modo similar al realizado en los experimentos de XPS, la muestra se depositó en rejillas de microscopía electrónica consistentes en una base de Cu recubierta, bien por un film de carbón o por un film de plástico (Formvar). Al igual que en el caso de los experimentos de XPS en este capítulo se pretende únicamente mostrar algunos de los resultados previos que posteriormente serán desarrollados en mayor profundidad. Algunas de las fotografías obtenidos se muestran en las figuras IV.20, IV.21 y IV.22.

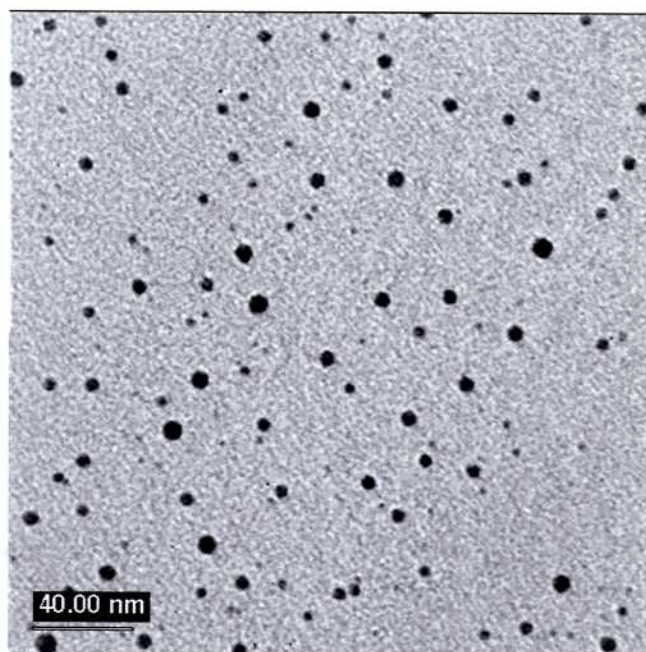


Figure IV.20. TEM micrograph of platinum nanoparticles.

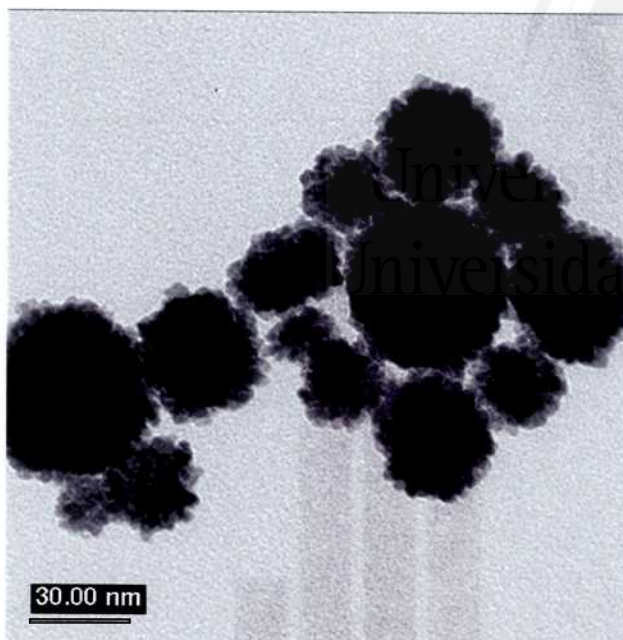


Figure IV.21. TEM micrograph of clusters of platinum nanoparticles.

Como se puede observar, las nanopartículas se pueden encontrar en forma de clusters, como producto de la aglomeración de las mismas durante el proceso de depósito, o bien como partículas individuales, bien separadas unas de las otras. A partir de estas últimas es posible realizar una estimación del tamaño de partícula.

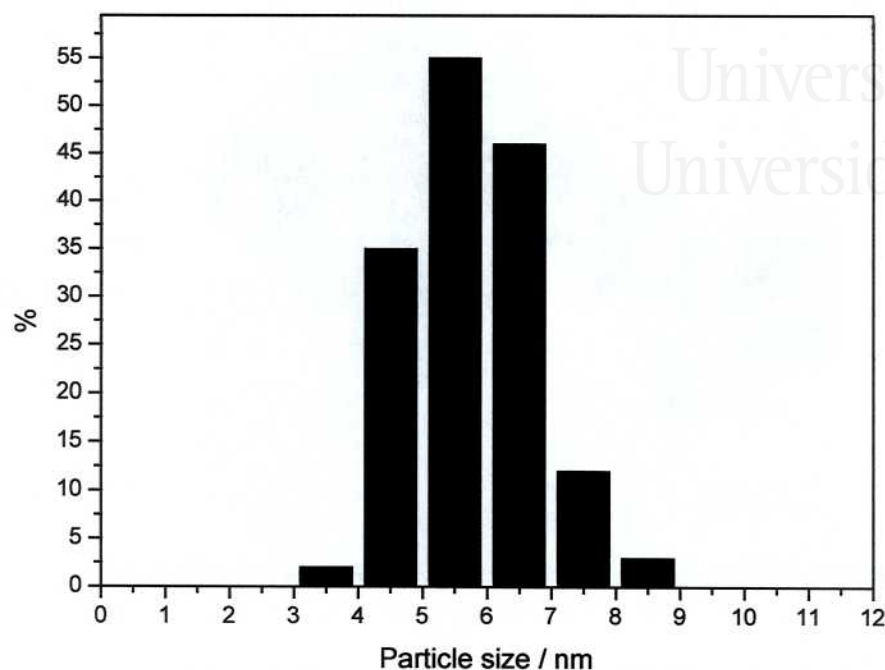


Figure IV.21. Size distribution of platinum nanoparticles.

El tamaño medio de partículas obtenido de esta forma es 5.75 ± 1 nm.

IV.3. Conclusiones.

En este capítulo de la Memoria se ha desarrollado un nuevo método de descontaminación de nanopartículas de platino sintetizadas en microemulsiones agua/polietilenglicol-dodecileter (BRIJ[®]30)/n-heptano, y sin modificar su estructura superficial. Este parte del trabajo representa un punto de partida fundamental para un posterior estudio, mucho más detallado, de las propiedades electrocatalíticas tanto de nanopartículas de platino como de otro tipo (Pd, Pt/Pd, Pt/Ru,...) preparadas en microemulsión.

IV.4. Bibliografía.

- [1] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, *Colloids Surf.*, 5 (1982) 209.
- [2] M. A. López-Quintela, J. Rivas, *J. Colloid Interface Sci.*, 158 (1993) 446.
- [3] R. Tourode, P. Girard, G. Marie, J. Kizling, M. Boutonnet- Kizling, P. Stenius, *Colloids Surf.*, 67 (1992) 9.
- [4] M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Hung, *Langmuir*, 17 (2001) 3877.
- [5] J. Nagy, *Colloids Surf.*, 35 (1989) 201.
- [6] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids Surf.*, 50 (1990) 321.
- [7] E. Joselevich, I. Willner, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994).7628.
- [8] V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, P. Ayyub, *Colloid Polym. Sci.*, 273 (1995) 939.
- [9] C. L. Chang, H. S. Fogler, *AIChE J.*, 42 (1996) 3153.
- [10] L. Liz, M. A. López-Quintela, J. Mira, J. Rivas, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 3739.
- [11] M. Singhal, V. Chhabra, P. Kang, D. O. Shah, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1977) 239.
- [12] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) 441.
- [13] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 69.
- [14] M. J. Escudero, E. Hontañón, S. Schwartz, M. Boutonnet, L. Daza, *J. Power Sources*, 106 (2002) 206.
- [15] Y. Liu, X. Qui, Z. Chen and W. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 550.
- [16] J. Clavilier, D. Armand, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 187.
- [17] J. Clavilier, J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 293 (1990) 197.
- [18] M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, A. Rodes, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 197.
- [19] J. Clavilier, C. Lamy and J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 49.
- [20] A. Rodes, R. Gómez, J. M. Pérez, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 729.
- [21] J. Clavilier, S. G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
- [22] S. G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.
- [23] F. J. Vidal-Iglésias, N. García-Aráez, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 22.

- [24] J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun, M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 266.
- [25] J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *Chem. Phys.*, 141 (1990) 1.
- [26] B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, W. B. A. Sharp, E. E. Criddle, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1331.
- [27] J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1291.
- [28] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 (1998) 193.
- [29] K. A. Friedrich, A. Marmann, U. Stimming, W. Unkauf, R. Vogel. *Fresenius J. Ana. Chem.*, 358 (1997) 163.
- [30] I. Bakos, G. Horányi, *J. Electroanal. Chem.*, 347 (1993) 383.
- [31] Y. Takasu, Y. Fuji, K. Yasuda, I. Iwanaga, Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 453.
- [32] Y. Takasu, N. Ohashi, X. G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa. *Electrochim Acta*, 41 (1996) 2595.
- [33] A. Essalik, K. Amouzegar, O. Savadogo, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 404.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V
Síntesis, descontaminación, caracterización y
comportamiento electroquímico de nanopartículas de Pt/Pd
preparadas en microemulsión



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo V. Síntesis, descontaminación, caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas de Pt/Pd preparadas en microemulsión

V.1. Introducción.

Tal y como ha quedado reflejado en el capítulo IV de la presente Tesis, es necesario desarrollar métodos de limpieza que permitan eliminar de la superficie de las partículas, el posible surfactante adsorbido, sin modificar su estructura superficial. Una vez desarrollado este método para las nanopartículas metálicas de Pt, es necesario verificar su validez para el caso de superficies bimetalicas. El uso de este tipo de superficies bimetalicas ha permitido, desde un punto de vista aplicado, desarrollar nuevos materiales que mejoran las propiedades electrocatalíticas del Pt para determinadas reacciones.

El Departamento en el que se ha llevado a cabo este trabajo, tiene una amplia experiencia en el estudio de superficies bimetalicas. Este tipo de electrodos se han preparado fundamentalmente mediante el depósito de adcapas de diferentes átomos metálicos (Pd, Pt, Rh, etc) sobre monocristales de platino y oro [1-6]. El principal objetivo de estos trabajos ha sido, y es, estudiar el comportamiento electroquímico y electrocatalítico de estos sistemas bimetalicos con estructura y composición superficiales bien controladas. Sin embargo, aunque de este estudio se han deducido (y se están deduciendo) importantes conclusiones químico-físicas, no son sistemas susceptibles de ser empleados en procesos reales ya que es difícil imaginar su aplicación en sistemas industriales. Es por tanto bastante razonable, plantearse la síntesis de nanopartículas bimetalicas en microemulsión, como sustitutos reales de estos sistemas. El estudio de sus propiedades electrocatalíticas junto con el análisis de las posibles diferencias y similitudes que presentan con superficies bimetalicas de

estructura más definida adátomo/substrato, son etapas importantes en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores.

Para este estudio se ha considerado interesante plantearse la síntesis de nanopartículas de Pt/Pd. Aunque esta superficie bimetálica no es la más interesante desde un punto de vista aplicado para, por ejemplo la pila metanol / aire (las investigaciones actuales sobre electrocatalizadores se centran en el estudio de nanopartículas de Pt/Ru [7-10]), se ha considerado más útil para desarrollar nuestra metodología, escoger una superficie bimetálica de la que en principio, tenemos mayor información, que será muy útil para verificar si nuestro método de síntesis, decontaminación y caracterización electroquímica y electrocatalítica están siendo realizados correctamente. De esta forma, una vez establecidos los diferentes parámetros experimentales necesarios, se intentarán alcanzar nuevos objetivos que serán mostrados en próximos capítulos del presente trabajo.

V.2. Preparación muestras bimetálicas de Pt/Pd.

La síntesis de nanopartículas de Pt/Pd ha sido realizada en microemulsiones formadas por agua/polietilenglicol-dodecileter (BRIJ[®]30)/n-heptano siguiendo un protocolo similar al empleado en la síntesis de nanopartículas de Pt (ver Capítulo III). De este modo, y con el objetivo de estudiar el efecto de la composición de las nanopartículas en sus propiedades electroquímicas y electrocatalíticas, se han preparado 7 muestras en las que variamos única y exclusivamente la relación Pt/Pd, manteniendo los demás parámetros de síntesis invariables. Las condiciones de síntesis aparecen reflejadas en la Tabla V.1.

	<i>Pt/Pd nanoparticles</i>
% vol Surfactant	16.54
% vol H₂O	3
% n-Heptane	80.46
[PtCl₆⁻²]₀ / M	0.1
[PdCl₄⁻²]₀ / M	0.1
[N₂H₄]₀ / M	2.5

Table V.1. Experimental conditions for the synthesis of platinum/palladium nanoparticles.

Además de los experimentos electroquímicos y electrocatalíticos realizados, las nanopartículas de Pt, Pd y Pt/Pd sintetizadas han sido estudiadas mediante XPS, XRD y TEM con el fin de realizar una caracterización exhaustiva de las mismas, prestando especial atención al tamaño de partícula, estructura y composición atómica.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, para finalmente centrarnos en el comportamiento electroquímico de las nanopartículas.

V.3. Caracterización físico-química.

V.3.1. XPS.

En la tabla V.2 aparecen reflejados los valores de la composición atómica de las diferentes nanopartículas, determinadas por experimentos de XPS. Como se puede observar, la composición atómica de las muestras es prácticamente idéntica a la composición atómica que debería obtenerse a partir de la mezcla de las disoluciones madre de Pt y Pd. Estos resultados ponen de manifiesto el estricto control que se

puede lograr sobre la composición de las muestras mediante este tipo de sistemas micelares. Como ya se ha indicado, es importante indicar que, aunque esta técnica se considera de análisis superficial, los resultados obtenidos aquí no pueden ser asumidos como la composición superficial de las muestras ya que el índice de penetración en este tipo de experimento es de aproximadamente 1 nm. Este índice, que puede considerarse como superficial en muestras de mayor espesor, debe ser interpretado como de análisis de composición en el seno, debido al tamaño de partícula que presentan nuestras muestras (2-5 nm).

Por otro lado, en las figuras V.3, V.4 y V.5, se muestran algunos de los perfiles de XPS obtenidos para las muestras bimetalicas de Pt/Pd y que serán interpretados posteriormente.

Nominal atomic composition	Band observed	Calculated atomic composition
Pt/Pd		Pt/Pd
80/20	<i>Pt4f_{7/2}, Pd3d_{5/2}</i>	75.3/24.7
60/40	<i>Pt4f_{7/2}, Pd3d_{5/2}</i>	56.6/43.4
50/50	<i>Pt4f_{7/2}, Pd3d_{5/2}</i>	45/55
40/60	<i>Pt4f_{7/2}, Pd3d_{5/2}</i>	38/62
20/80	<i>Pt4f_{7/2}, Pd3d_{5/2}</i>	21.4/78.6

Table V.2. Quantitative XPS data of Pt/Pd nanoparticles.

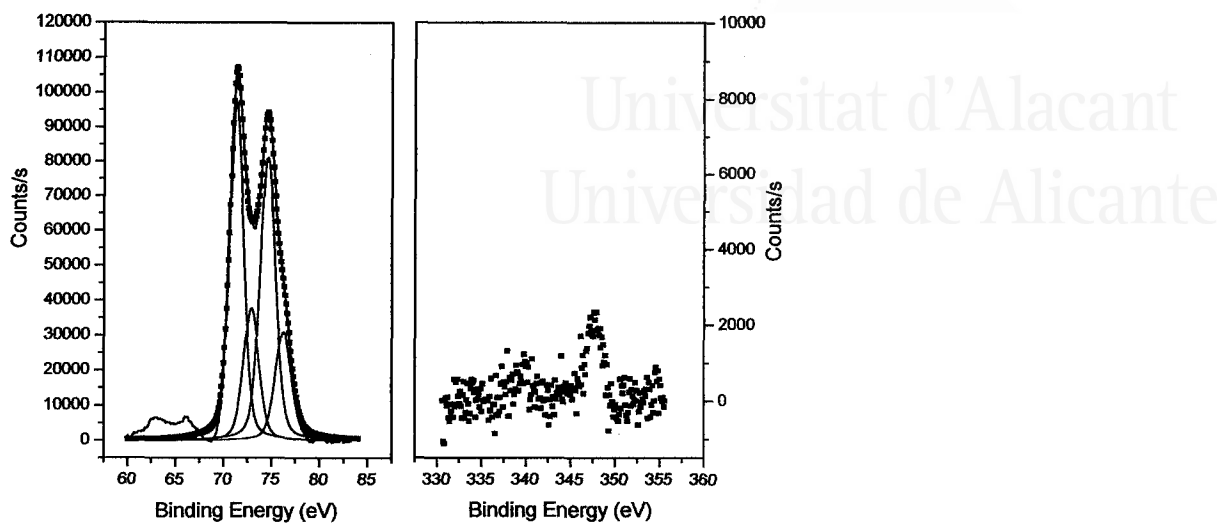


Figure V.3. XPS spectrum of platinum nanoparticles.

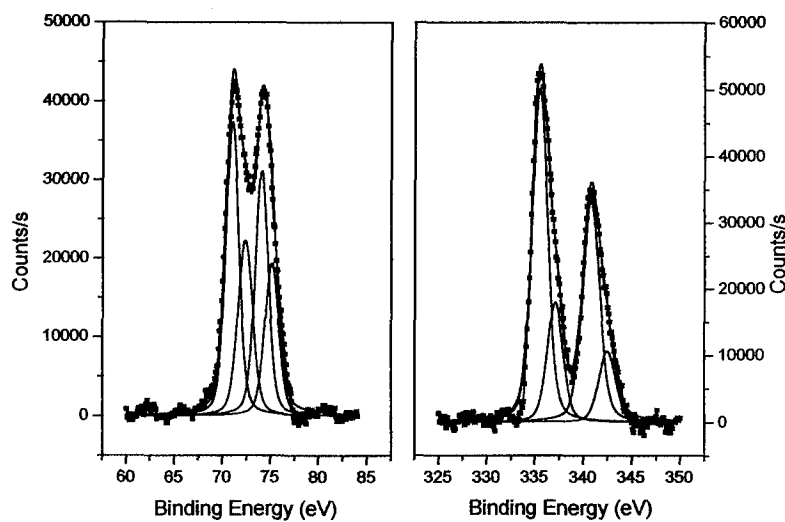


Figure V.4. XPS spectrum of Pt₅₀Pd₅₀ nanoparticles.

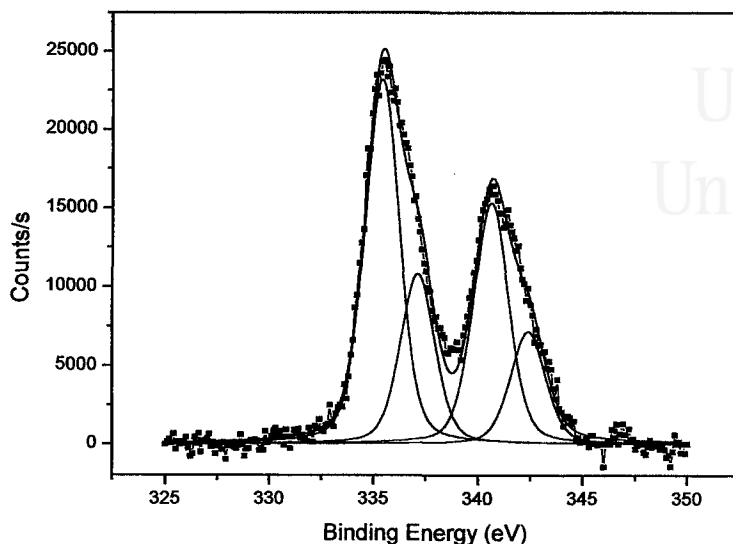


Figure V.5. XPS spectrum of palladium nanoparticles.

Si se analiza la respuesta debida al Pt, y para todas las muestras bimetálicas, destaca la presencia de un claro doblete. En línea Pt4f_{7/2} los máximos obtenidos están situados en energías de enlace de $71,2 \pm 0,3$ y $72,5 \pm 0,3$ eV atribuibles a especies de Pt(0) y Pt(+2). Se observa que el valor de la energía de enlace es independiente de la composición de la muestra, lo que indica la poca modificación en el entorno electrónico que se produce en el platino por la presencia de Pd. Es también destacable que la concentración relativa de Pt(0) en las muestras está en torno al 70% siendo también independiente de la composición de la muestra.

Un razonamiento similar al realizado para la señal asociada al Pt, puede hacerse para el caso del Pd. En este caso, y analizando la línea Pd3d_{5/2}, se observa la presencia de un doblete con energías de enlace situadas a $335,3 \pm 0,3$ y $337 \pm 0,3$ eV. Dichas energías pueden ser atribuidas a Pd(0) y Pd(+2). Al igual que en el caso de platino, no se observa ninguna modificación en la energía de enlace en función de la composición de las muestras indicando de nuevo, la poca modificación en el entorno electrónico del Pd cuando éste está en presencia de Pt. La concentración relativa de

Pd(0) en las muestras es aproximadamente del 70% siendo independiente de la composición de la muestra.

V.3.2. XRD.

Los difractogramas obtenidos para las muestras de Pt/Pd de diferente composición atómica aparecen reflejados en la figura V.6. Todas las muestras muestran los picos de difracción característicos de una estructura fcc. La figura V.7 muestra una ampliación de las difracciones asociadas a los planos (111) y (200). Como se puede observar, los picos obtenidos para Pt, Pd y muestras bimetálicas de Pt/Pd se encuentran en el mismo ángulo 2θ , lo que no es sorprendente si tenemos en cuenta los perfiles de difracción obtenidos para los metales de Pt y Pd puros y que prácticamente son idénticos. Únicamente puede resaltarse la presencia de evidentes modificaciones en el ancho banda de los picos de difracción y que son debidas a una variación en el tamaño de partículas de las muestras. Mediante la ecuación de Scherrer [11], es posible realizar una estimación del tamaño de partícula, aunque debemos tener en cuenta que esta técnica no es muy adecuada para muestras con un tamaño de partícula inferior a los 10 nm. Para el cálculo del tamaño de partícula se ha utilizado la difracción producida por el plano (220). La figura V.10 muestra el tamaño de partícula obtenido para las muestras de diferente composición. Se observa claramente un gradual crecimiento en el tamaño de la muestra hasta un máximo correspondiente a una composición de Pt50Pd50 para posteriormente decrecer hasta alcanzar un tamaño mínimo que corresponde a las nanopartículas de Pd. Un comportamiento similar al obtenido aquí, se ha observado para nanopartículas de Pt/Pd sintetizadas en microemulsiones de agua/AOT/isooctano [12]. En este caso, el tamaño de partículas ha sido medido mediante microscopía electrónica y muestra un máximo de tamaño (11 nm) para una composición de Pt75Pd25. El tamaño asociado en este caso, para nanopartículas de Pt y Pd es de 8.8 y 5.2 nm respectivamente. Fenómenos similares también se han observado por Esumi y col para nanopartículas de Pt/Pd sintetizadas mediante "solvent extraction reduction" [13]. Este comportamiento, que puede asociarse con una variación de tamaño de partícula en función de la composición tipo

“Volcán”, es diferente al observado para nanopartículas de Pt/Pd, Au/Pd, Au/Pt sintetizadas mediante reducción con alcoholes [14] y para nanopartículas de Au/Pt y Au/Pd sintetizadas en microemulsiones de agua/AOT/isooctano [15,16], que presentan una variación tipo “Volcán invertido”. Este tipo de desviaciones contradictorias indica que los procesos de reducción de las muestras, es decir, los procesos de nucleación y crecimiento de las muestras, pueden variar en función de parámetros tan importantes como la clase de material a reducir, el medio de reducción y las condiciones de preparación.

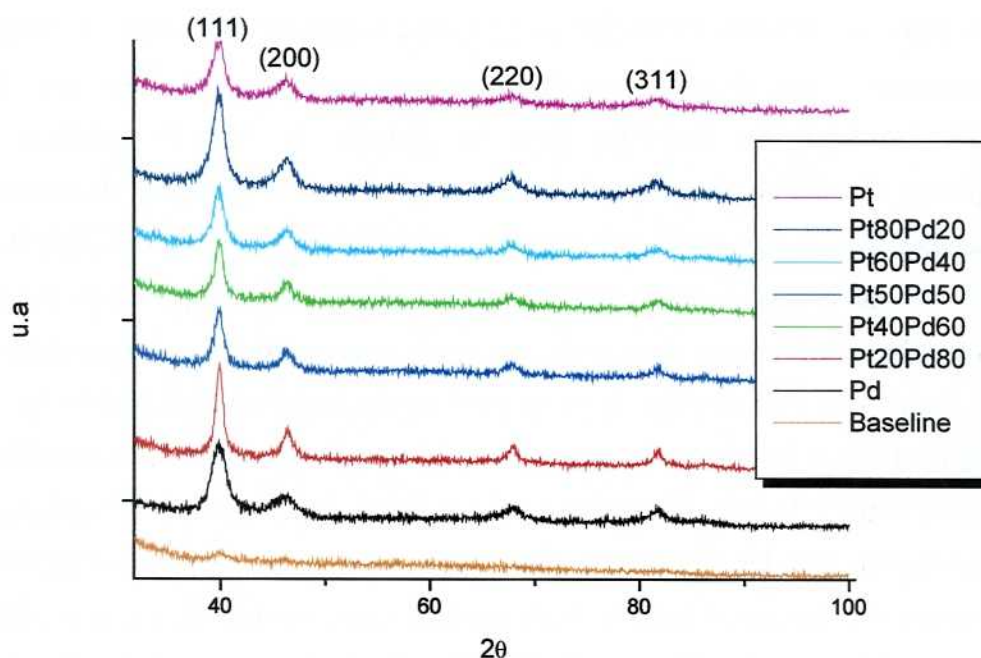


Figure V.6. XRD patterns of unsupported Pt/Pd nanoparticles.

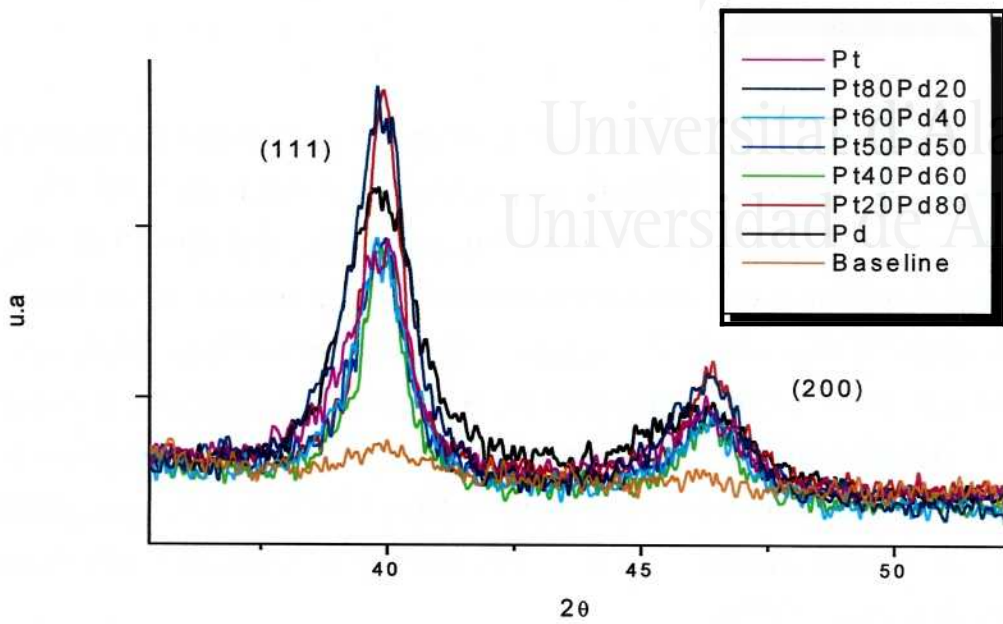


Figure V.7. XRD patterns of unsupported Pt/Pd nanoparticles.

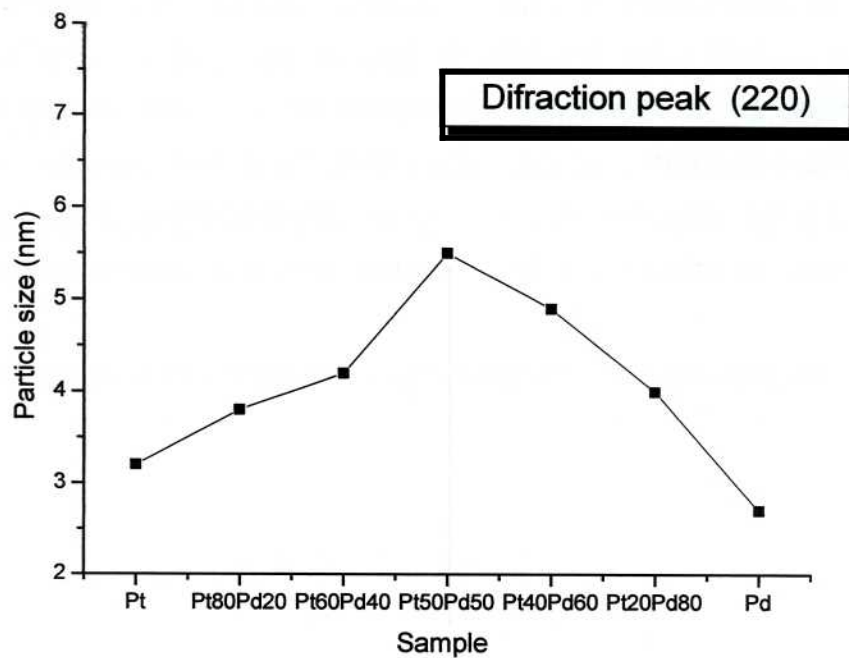


Figure V.8. Particle size vs nanoparticles composition from XRD measurements.

V.3.3. TEM.

Los resultados que se presentan a continuación, muestran las fotografías de microscopía de transmisión obtenidas para la serie de muestras de Pt/Pd. Tal y como se comentó en el apartado de métodos experimentales, una gota de la disolución micelar que contiene a las correspondientes partículas, se deposita, previo tratamiento con ultrasonidos para aumentar el nivel de dispersión, en una rejilla de Cu recubierta de una película de carbón. Posteriormente, la rejilla se deja secar al aire y se guarda para su posterior análisis al microscopio. Mediante los análisis realizados es posible determinar la distribución de tamaño de las muestras en función a su composición, que puede ser también estudiada en los experimentos microscópicos mediante energía dispersiva de rayos X (EDX).

De igual forma, se realizaron análisis de microscopía electrónica de las muestras, una vez sometidas éstas al tratamiento de descontaminación química (separación de medio micelar, lavados con acetona y con agua ultrapura). Una vez que las muestras se encuentran dispersas en agua ultrapura, se aumenta su nivel de dispersión mediante un tratamiento bajo ultrasonidos y se deposita una gota de la disolución en una rejilla de microscopía. De esta forma, se podrá estudiar el estado de las muestras justo antes de los experimentos electroquímicos, prestando especial atención al grado de aglomeración de la muestra así como a su composición atómica.

A continuación aparecen reflejados algunos de los resultados obtenidos.

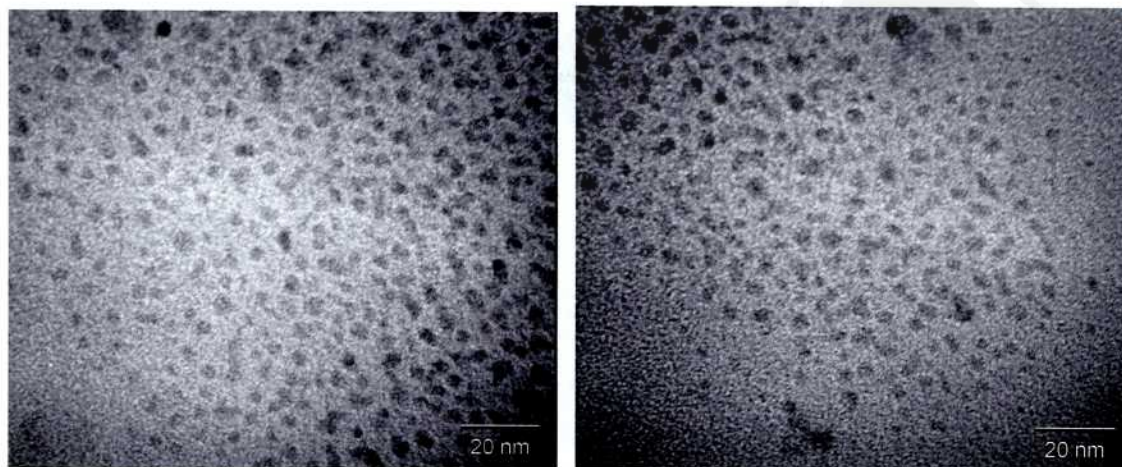


Figure V.9. TEM micrograph of Pt80Pd20 nanoparticles from the microemulsión for two different regions.

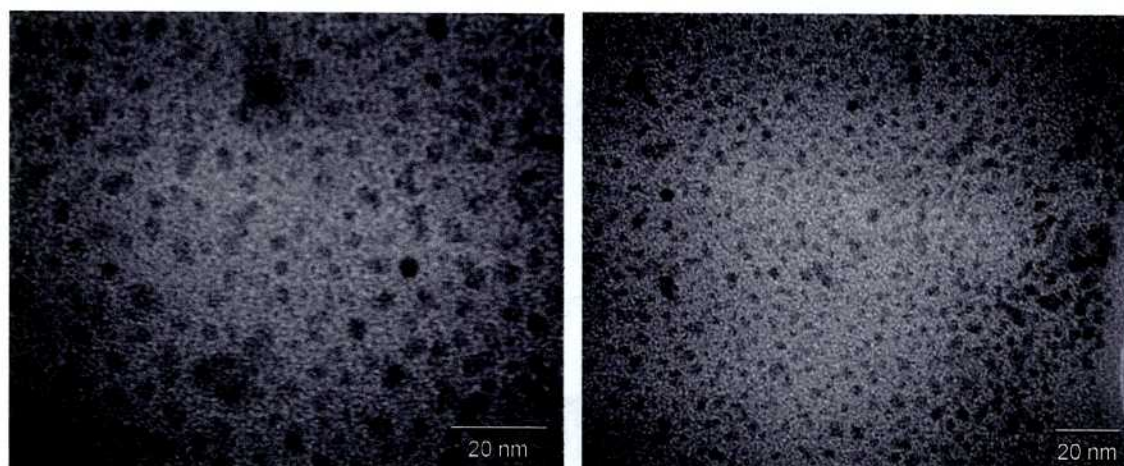


Figure V.10. TEM micrograph of Pt20Pd80 nanoparticles from the microemulsión for two different regions.

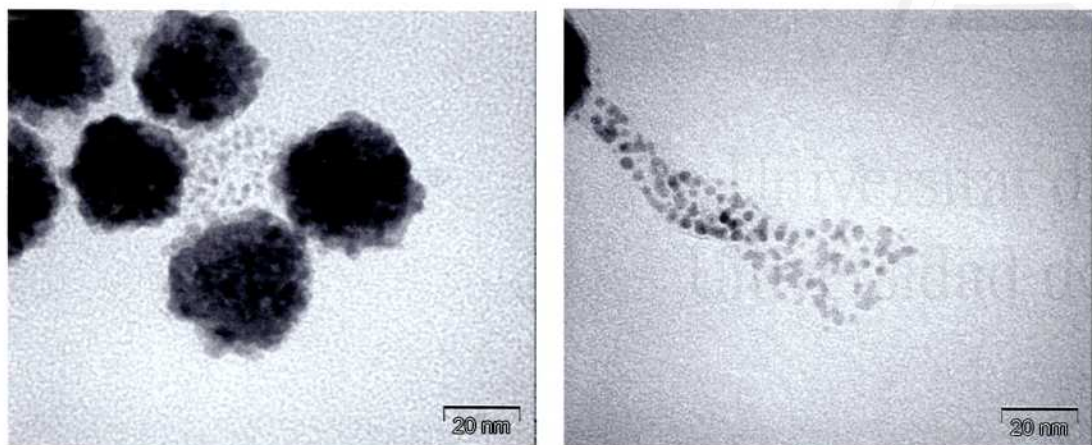


Figure V.11. TEM micrograph of platinum nanoparticles from water solution for two different regions.

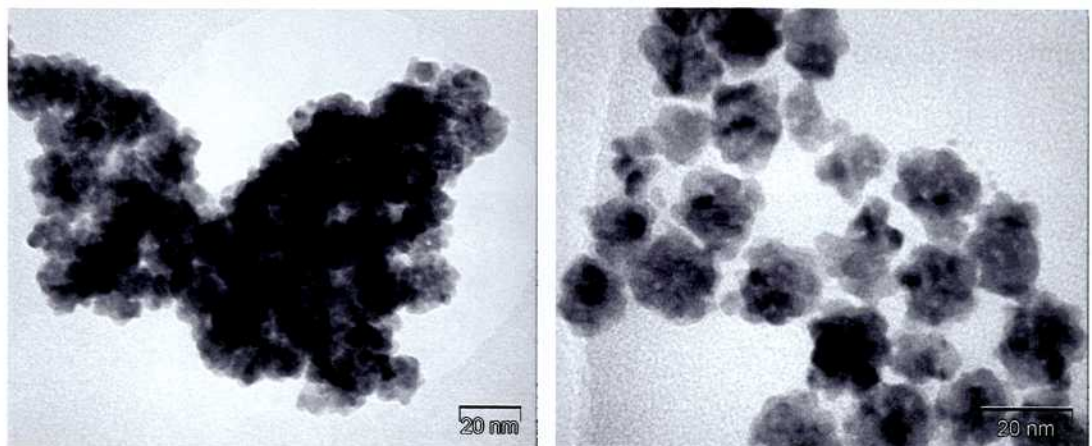


Figure V.12. TEM micrograph of Pt80Pd20 nanoparticles from water solution for two different regions.

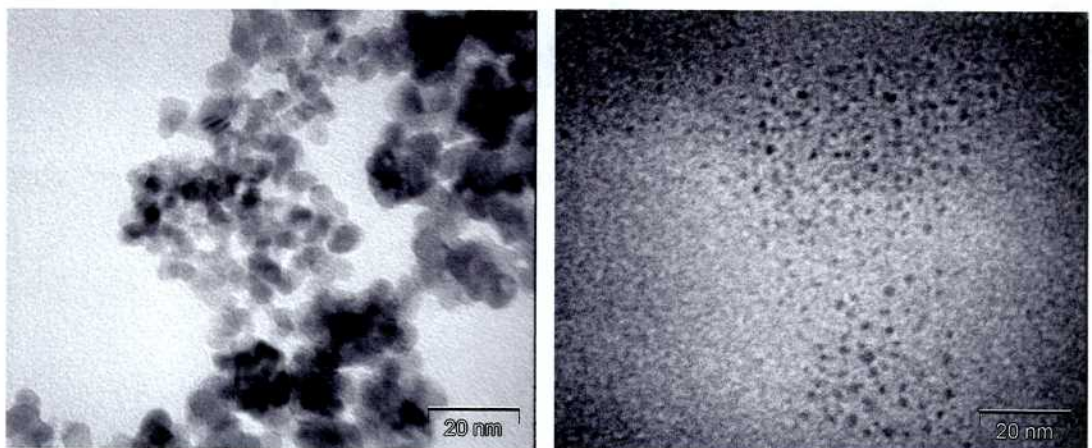


Figure V.13. TEM micrograph of Pt40Pd60 nanoparticles from water solution for two different regions.

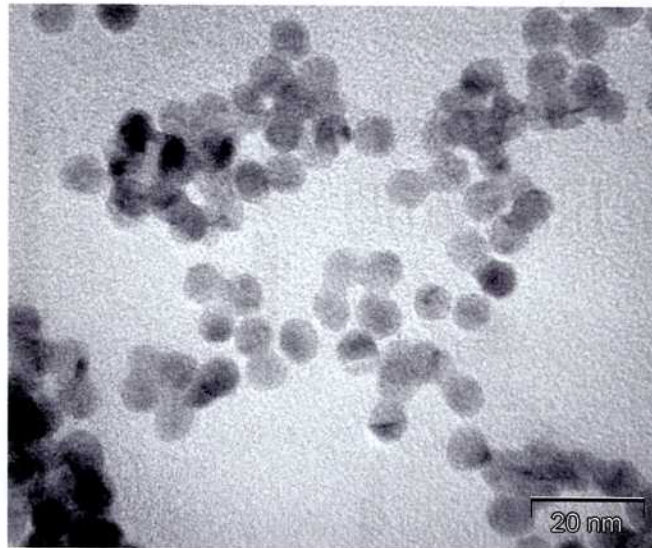


Figure V.14. TEM micrograph of palladium nanoparticles from water solution for two different regions.

Lo primero que se debe resaltar es que, como era de esperar, el nivel de aglomeración de las partículas es mucho más elevado en las nanopartículas dispersas en agua ultrapura que cuando se encuentran "protegidas" frente a la aglomeración por la presencia del surfactante. De esta forma, y a partir de los resultados obtenidos con la disolución micelar, es posible realzar un análisis más fiable de la distribución de tamaño de las nanopartículas en función de su composición atómica. En la figura V.15 aparecen reflejadas las distribuciones de tamaño de las muestras mientras que en la figura V.16 aparece la relación entre el tamaño medio de partículas y la composición atómica de las muestras.

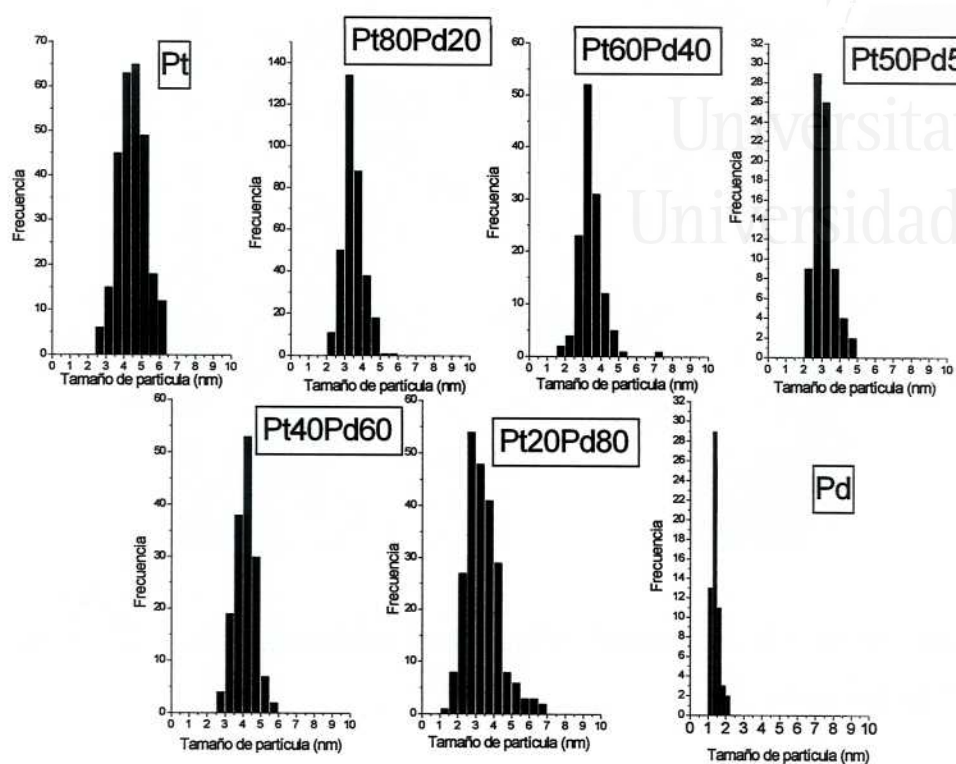


Figure V.15. Size distribution of Pt/Pd nanoparticles in microemulsion.

Al mismo tiempo que se obtuvieron las microfotografías de TEM, se realizaron ensayos de EDX para determinar la composición atómica de las muestras. Estos experimentos se realizaron en dos o tres sitios diferentes tanto para partículas depositadas desde la microemulsión, como para las obtenidas una vez dispersadas en agua ultrapura y tras la descontaminación química. La tabla V.17 muestra los resultados obtenidos para las diferentes muestras.

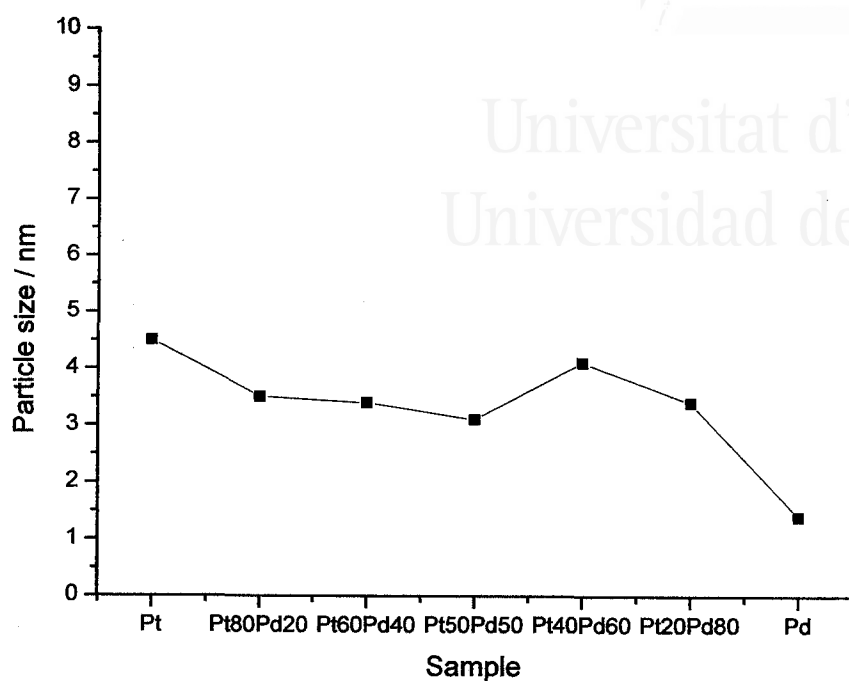


Figure V.16. Particle size from TEM measurements.

	MICRO-1	MICRO-2	WATER-1	WATER-2
SAMPLE	1	2	1	2
Pt	Pt100	Pt100	Pt100	Pt100
Pt80Pd20	Pt76.3Pd23.7	Pt76.0Pd24.0	Pt82.3Pd17.7	Pt82.0Pd18.0
Pt60Pd40	Pt62.0Pd38.0	Pt55.0Pd45.0	Pt64.3Pd35.7	Pt56.5Pd43.5
Pt50Pd50	Pt46.7Pd53.3	Pt50.0Pd50.0	Pt52.0Pd48.0	Pt49.0Pd51.0
Pt40Pd60	Pt40.0Pd60.0	Pt45.1Pd64.9	Pt46.0Pd54.0	Pt46.2Pd53.8
Pt20Pd80	Pt19.4Pd80.6	Pt20.6Pd79.4	Pt21.9Pd78.1	Pt24.2Pd75.8
Pd	Pd100	Pd100	Pd100	Pd100

Table V.17. Atomic composition of Pt/Pd nanoparticles from EDX experiments.

V.4. Caracterización y comportamiento electroquímico.

V.4.1. Caracterización electroquímica.

El sistema experimental utilizado en la caracterización y estudio electroquímico de las muestras de Pt/Pd es exactamente igual al empleado en el caso de nanopartículas de Pt (Capítulo II). Las nanopartículas se depositan en un soporte de oro sobre el que se hace incidir una atmósfera/corriente de Ar con el fin de eliminar el disolvente.

En este punto del trabajo se plantea el siguiente problema. El protocolo de descontaminación que se había aplicado para el caso de nanopartículas de Pt requería el ciclado del electrodo hasta un potencial de 1.0 V. Si se tiene en cuenta la naturaleza de las nuevas muestras bimetálicas, se debe analizar la posibilidad de disolución del Pd de la superficie cuando el electrodo se cicla hasta dicho potencial de limpieza. Este aspecto resulta muy importante, y debe ser controlado, si queremos estudiar la influencia de la composición superficial de las muestras bimetálicas en su comportamiento electroquímico y electrocatalítico. Es por ello que se ha desarrollado un nuevo método de descontaminación capaz de eliminar las impurezas de la superficie sin producir modificaciones ni en la estructura ni en la composición superficial de las nanopartículas.

El método desarrollado consiste en poner en contacto el electrodo con la disolución de trabajo (H_2SO_4 0.5 M) a un potencial de 0.03 V durante 3 min. Posteriormente, el electrodo se cicla entre 0.03 y 0.4 V para analizar el estado de la superficie. Este tratamiento se realiza al menos tres veces. El potencial de contacto del electrodo con la disolución está situado en la zona de reducción de hidrógeno, y el desprendimiento de H_2 colabora en la desorción del surfactante adsorbido. Posteriormente y con el fin de mejorar la descontaminación de las muestras, se lleva a cabo una adsorción/oxidación de CO. Para ello, se adsorbe CO durante 2 minutos a un potencial de 0.03V, salvo para el caso del Pd en donde el potencial de adsorción fue 0.1 V, y después se burbujea Ar durante unos 10-15 minutos para eliminar el CO

presente en la disolución, dejando únicamente el que ha quedado adsorbido sobre la superficie del electrodo. La oxidación de CO se realiza mediante un desplazamiento del potencial hacia valores positivos hasta lograr la completa eliminación de CO, por su oxidación a CO_2 . Esta oxidación se realiza variando el potencial a una velocidad de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con el fin de que tenga lugar a un potencial no muy elevado y así, minimizar las posibles modificaciones estructurales que se podrían producir en la zona de potenciales más positivos, y que principalmente estarían asociadas a una disolución electroquímica del Pd presente en superficie. Como se comentará a continuación, esta incursión hacia valores más positivos de potencial se realiza sin producir modificaciones, ni en su estructura, ni en a su composición superficial.

Los resultados obtenidos antes de la adsorción de CO, es decir, tras la aplicación de un potencial de $0,03 \text{ V}$ durante 3 minutos, tres veces consecutivas, aparecen reflejados en la figura V.18.

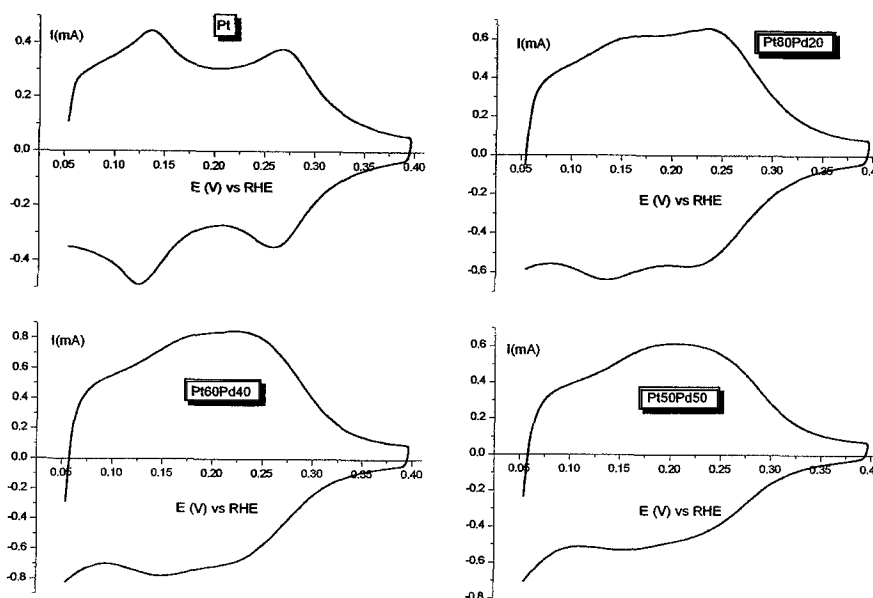


Figure V.18. Voltammograms of platinum-palladium particles. Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

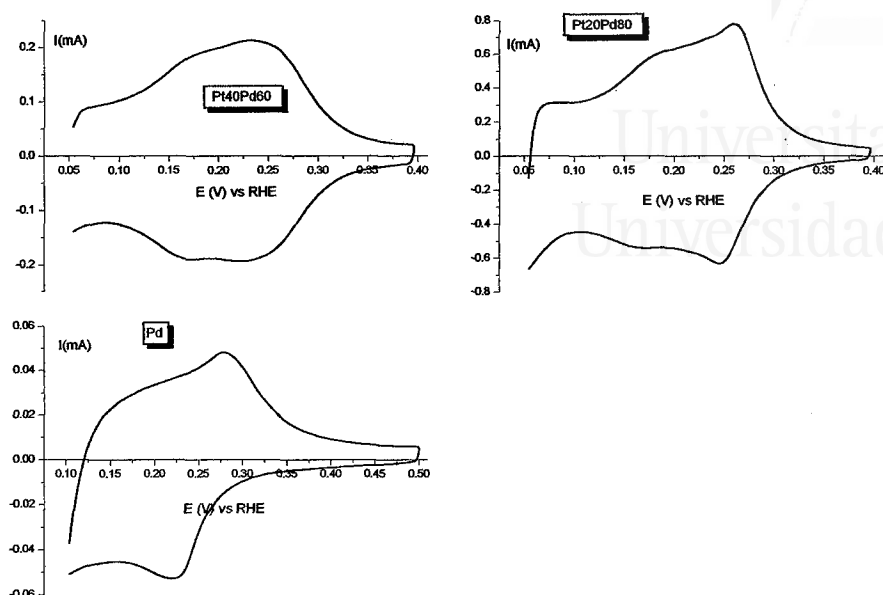


Figure V.18 (cont). Voltammograms of platinum-palladium particles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El perfil voltamétrico obtenido para los diferentes tipos de partículas es característico de superficies limpias. La curva obtenida para platino puro muestra el perfil voltamétrico característico y ampliamente conocido de una superficie de platino libre de impurezas superficiales. Los resultados obtenidos con esta nueva metodología en el caso de nanopartículas de Pt son similares a los obtenidos con el ciclado hasta 1 V (Capítulo IV). Únicamente cabe destacar que con este nuevo tratamiento, se reduce considerablemente el tiempo de manipulación electroquímica de la muestra.

Un tratamiento similar se aplicó a nanopartículas de Pd. En estos experimentos, el electrodo se cicla entre 0,1 V y 0,5 V para evitar la absorción de H_2 cuya posterior oxidación podría interferir en el perfil voltamétrico del hidrógeno adsorbido en paladio. Los resultados obtenidos bajo estas premisas muestran una superficie de paladio parcialmente bloqueada debido a una incompleta eliminación de las impurezas residuales presentes en la superficie. De esta forma, el tratamiento electroquímico aplicado parece ser menos efectivo con paladio que con platino. Para las diferentes

superficies bimetálicas los resultados muestran un grado de descontaminación bastante elevado. Puede observarse además, una clara evolución en el perfil voltamétrico desde el platino puro hasta el paladio puro, pasando por las diferentes aleaciones. Ello parece indicar que la composición en superficie de la nanopartículas responde a las condiciones de síntesis.

La figura V.19 muestra los resultados obtenidos para las diferentes nanopartículas en la oxidación de CO adsorbido en las condiciones que se mencionan anteriormente, así como el voltagrama de recuperación de la superficie, característico de superficies limpias. Los resultados muestran un perfil voltamétrico similar al obtenido antes de la adsorción de CO, demostrando que este tratamiento adicional no modifica ni la estructura superficial ni la composición superficial de las muestras y sólo produce un mayor grado de descontaminación en las ellas. Es importante resaltar el efecto de este último tratamiento tanto en el paladio como en las muestras con mayor contenido de paladio. Si se comparan los perfiles voltamétricos de estas muestras antes y después del tratamiento con CO, podemos observar como el proceso de adsorción y posterior oxidación del CO consigue eliminar las impurezas de surfactante que no habían sido eliminadas con el tratamiento inicial. De esta forma, la superficie queda libre de impurezas y su correspondiente voltagrama muestra el perfil voltamétrico característico de superficies de Pd limpias.

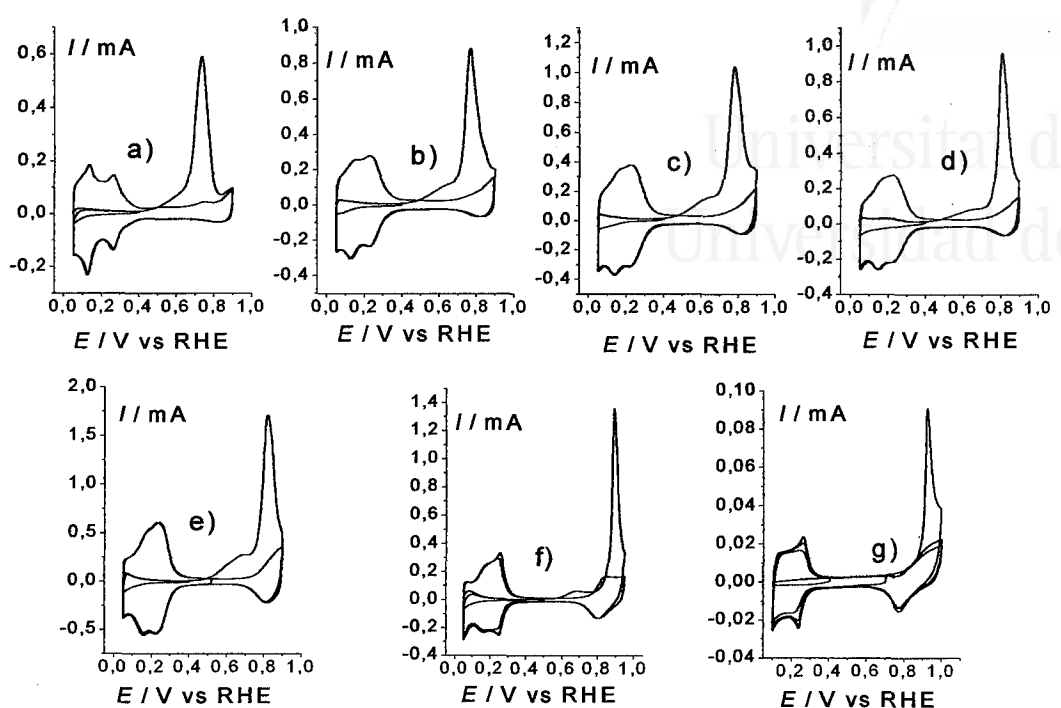


Figure V.19. CO stripping on (a) platinum nanoparticles; (b) Pt/Pd (80/20); (c) Pt/Pd (60/40); (d) Pt/Pd (50/50); (e) Pt/Pd (40/60); (f) Pt/Pd (20/80) and (g) palladium nanoparticles; Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Otro de los aspectos a resaltar en este tipo de experiencias es que la posición del pico de oxidación de CO varía monótonamente con la composición de las nanopartículas, desplazándose hacia valores más positivos al ir aumentando la cantidad de Pd. Esta tendencia ha sido también observada por Papageorgopoulos y col en el caso de nanopartículas de Pt/Pd soportadas en carbón Vulcan XC-72 [17]. En el caso de depósitos de Pd sobre superficies bien definidas de Pt(111) [18,19] y sobre nanopartículas de Pt, [20] se encontró también un comportamiento similar. La variación del potencial de oxidación del CO frente a la composición en Pt en las diferentes muestras, es prácticamente lineal, como se puede observar en la figura V.20. Este comportamiento indica que la composición superficial de las muestras varía de forma similar o idéntica a la de la composición en el seno de las nanopartículas, aseveración que no es trivial ya que la composición superficial puede no ser la misma

que la del seno al poder existir fenómenos de segregación superficial de algún componente. El hecho de que el punto correspondiente al Pt puro salga fuera de la linealidad podría ser explicado aceptando una pequeña segregación del Pt que hace aumentar la composición superficial de este elemento en las partículas bimetálicas. Al aumentar la concentración de Pd este efecto se haría menos notable. Además, es importante comentar que en ningún momento se han dado datos de la composición superficial real ya que ésta no puede ser medida actualmente en el caso de nanopartículas de tamaño en torno a los 5 nm. El problema radica, tal y como se ha comentado anteriormente, en los índices de penetración de las sondas aplicadas en las técnicas experimentales consideradas de análisis superficial.

Finalmente, en la figura V.21 aparecen reflejados los perfiles voltamétricos de las muestras una vez concluido el proceso de descontaminación de las mismas. Las conclusiones que se pueden obtener son las mismas que hemos mencionado antes del tratamiento de adsorción/oxidación de CO gas. Este tratamiento no produce ninguna modificación en las muestras y sólo produce un mayor grado de descontaminación en las mismas, siendo esta descontaminación mucho más importante en las muestras con mayor porcentaje de Pd.

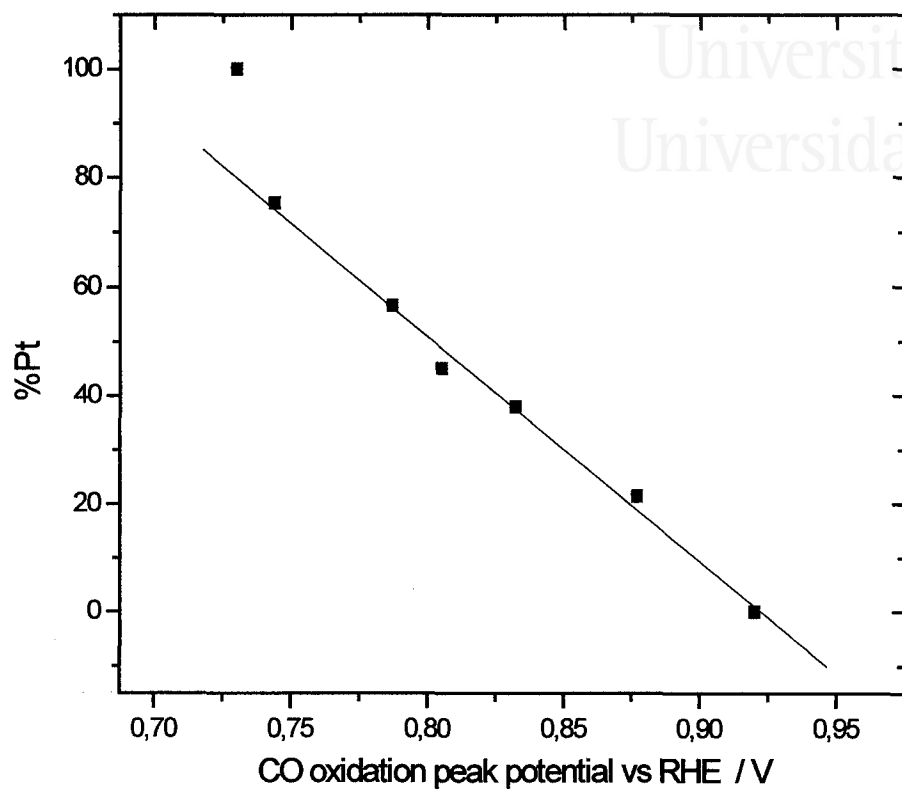


Figure V.20. Atomic Pt% in Pt/Pd nanoparticles vs CO oxidation peak potential.

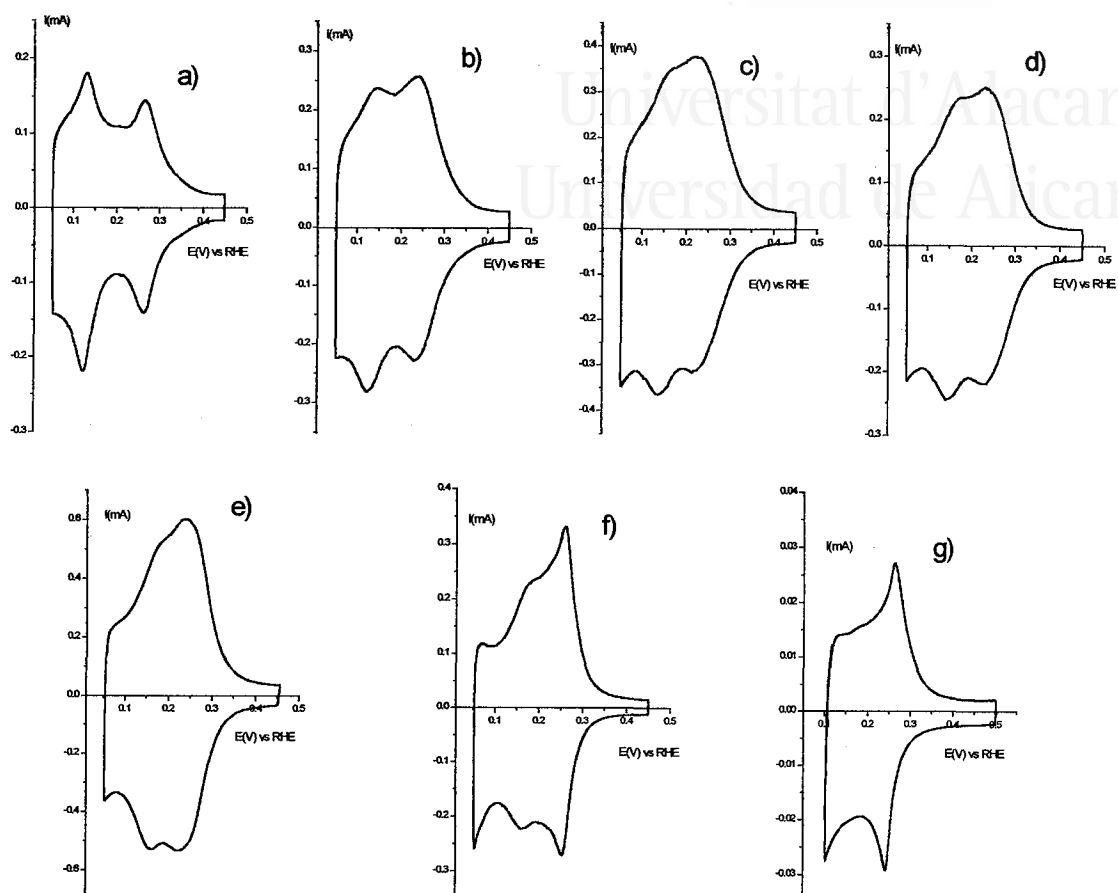


Figure V.21. Voltammograms of clean (a) platinum nanoparticles; (b) Pt/Pd (80/20); (c) Pt/Pd (60/40); (d) Pt/Pd (50/50); (e) Pt/Pd (40/60); (f) Pt/Pd (20/80) and (g) palladium nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Uno de los principales problemas que existen en el estudio de superficies bimetálicas en las que se modifica la relación de ambos metales, es encontrar algún parámetro que permita la comparación correcta de las propiedades electrocatalíticas de las mismas, por ejemplo el área superficial. Una de las aproximaciones más habituales para estimar esta área superficial, o de algún parámetro relacionado con ella, es considerar que alguna de las propiedades electroquímicas de los componentes

permanece constante a pesar de la modificación en su composición. Así por ejemplo, suele aceptarse que el proceso de adsorción de hidrógeno sobre el Pt en medio ácido (que realmente no es un proceso exclusivamente debido a una adsorción de hidrógeno sino de adsorción de hidrógeno/anión con un intercambio de electrones de $1e^-$ por sitio de Pt y asociado con una carga de $\approx 210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) en superficies en las que la concentración de este metal varía, no se ve alterado. Otra forma común de abordar el problema, es el uso de la carga eléctrica asociada al proceso de oxidación de CO (CO stripping) como medida del área superficial de las muestras. En este último caso también se presupone, con el riesgo que ello conlleva, que el número de electrones intercambiados entre la superficie y la molécula de CO es independiente de la composición de la superficie (no se debe olvidar además que un cambio en la composición superficial puede originar un cambio en la estructura superficial). Más recientemente, Behm y col han propuesto la evaluación del área superficial de nanopartículas de Pt y Pt/Ru, así como el estudio de la influencia de su composición en los procesos de electrooxidación de CO y metanol mediante DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) [10,21]. Este método permite seguir directamente la cantidad de productos generados en la experiencia electroquímica sin interferencias debido a los procesos de adsorción / desorción de hidrógeno, carga de la doble capa, adsorción de OH y formación de óxidos, presentes en las medidas de corriente en las experiencias electroquímicas. En cualquier caso, la medida del área superficial de este tipo de sistemas no resulta trivial y debe ser analizada con extrema precaución ya que puede ser el origen de resultados contradictorios, incluso en sistemas similares.

A este respecto, en este trabajo se quiere proponer como factor de normalización de las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas, la masa molar de las muestras, ya que de esta forma, podremos también compensar la gran diferencia en masa atómica existente entre el Pt ($195.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y el Pd ($106.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Para ello, y en primer lugar, es necesario medir la masa de muestra utilizada en cada una de las experiencias electroquímicas realizadas. Para ello, se ha desarrollado una metodología que permite, tras un procedimiento de calibración que detallaremos a continuación, saber en cada momento, la cantidad de muestra utilizada, sin tener que realizar ensayos analíticos. Ese proceso de calibración, que se denominará *calibración*

electroquímica, tiene dos partes fundamentales. En la primera de ellas, se realizan tres adiciones sucesivas (típicamente de 5 μL) de la disolución que contiene a las nanopartículas de una composición determinada. Tras cada adición, y después de limpiar la superficie de las nanopartículas, se mide la carga asociada a la región de hidrógeno y a la carga electrooxidación de CO. Si el sistema se comporta de forma reproducible, es decir, si la cantidad de muestra depositada es siempre la misma y además no existen pérdidas de muestra durante la manipulación electroquímica, se obtendrá una relación lineal entre la carga asociada a los procesos que tienen lugar en la región de hidrógeno y a la oxidación de CO frente a la masa de muestra. En las figuras V.22, V.23, V.24, V.25, V.26 y V.27 se muestran los voltagramas obtenidos con nanopartículas de Pt, Pt50Pd50 y Pd en este primer paso del proceso de calibración electroquímica.

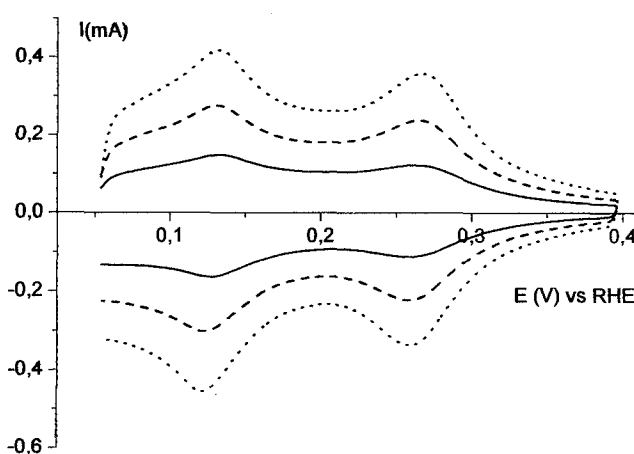


Figure V.22. Voltammograms of platinum nanoparticles for three successive additions of 5 μL and before CO adsorption. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

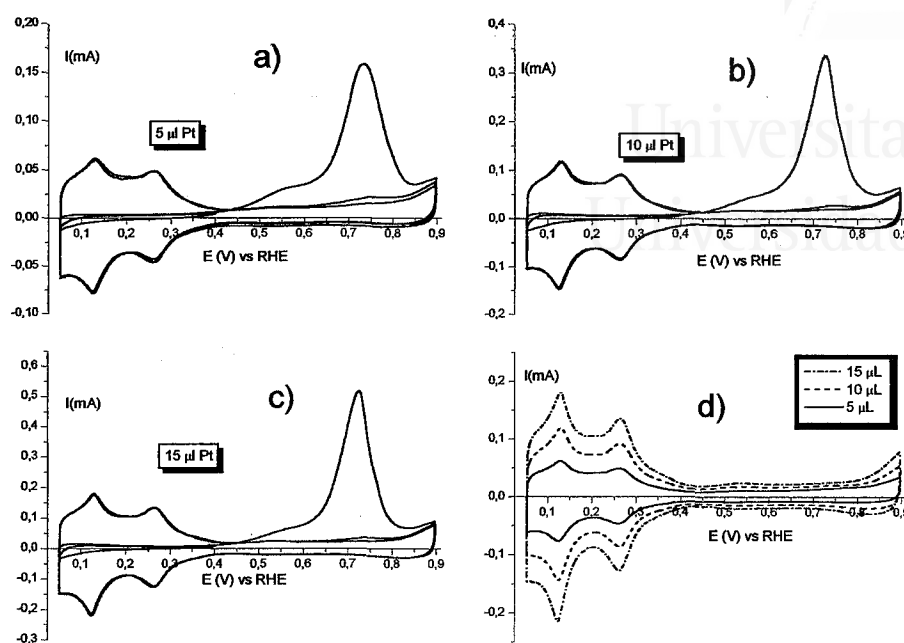


Figure V.23. a, b, c) CO stripping of platinum nanoparticles for three successive additions of 5 μL , d) final state after CO oxidation. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

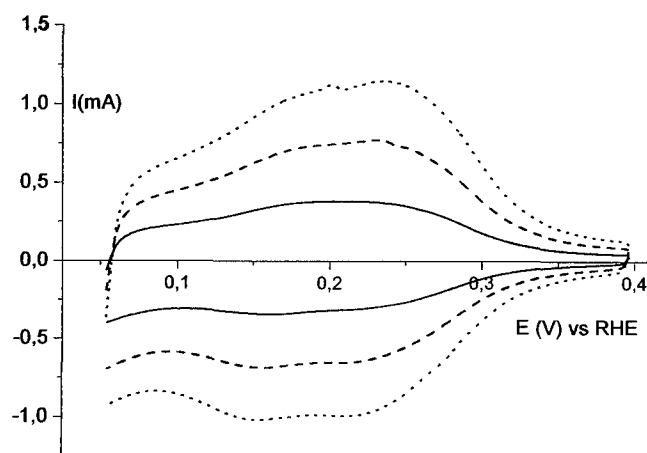


Figure V.24. Voltammograms of Pt50Pd50 nanoparticles for three successive additions of 5 μL and before CO adsorption. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

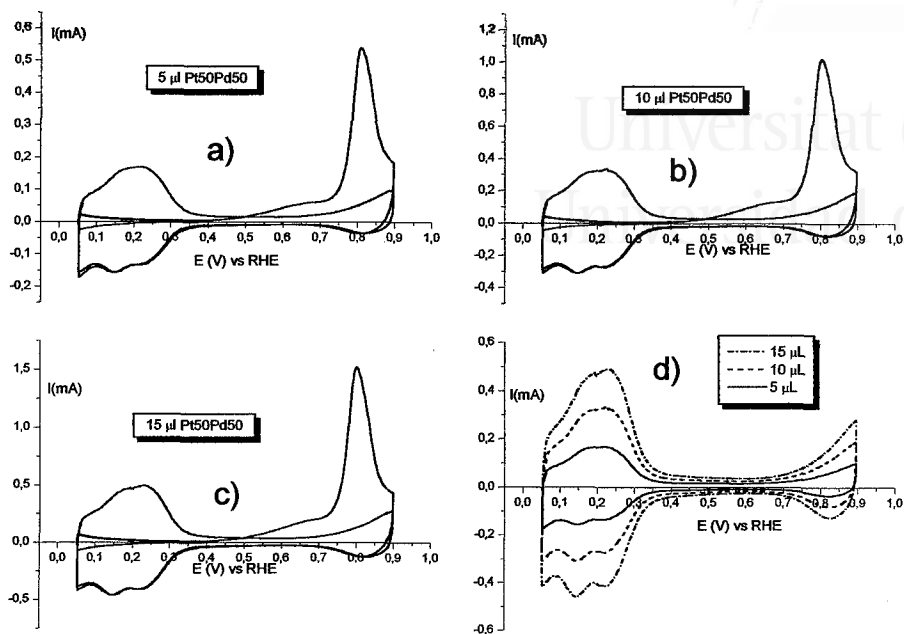


Figure V.25. a, b, c) CO stripping of Pt50Pd50 nanoparticles for three successive additions of 5 μL , d) final state after CO oxidation. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

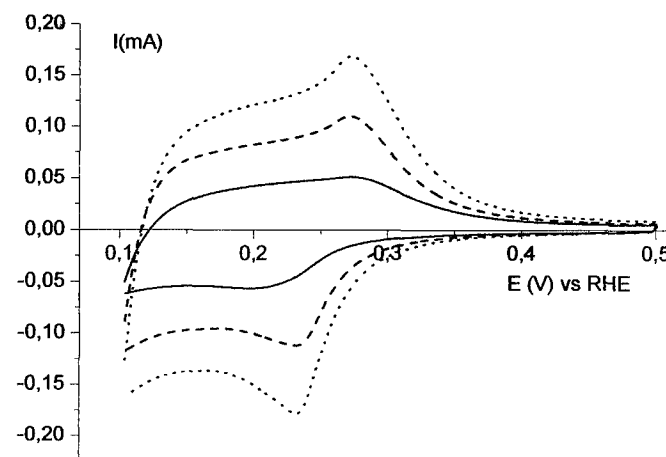


Figure V.26. Voltammograms of palladium nanoparticles for three successive additions of 5 μL and before CO adsorption. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

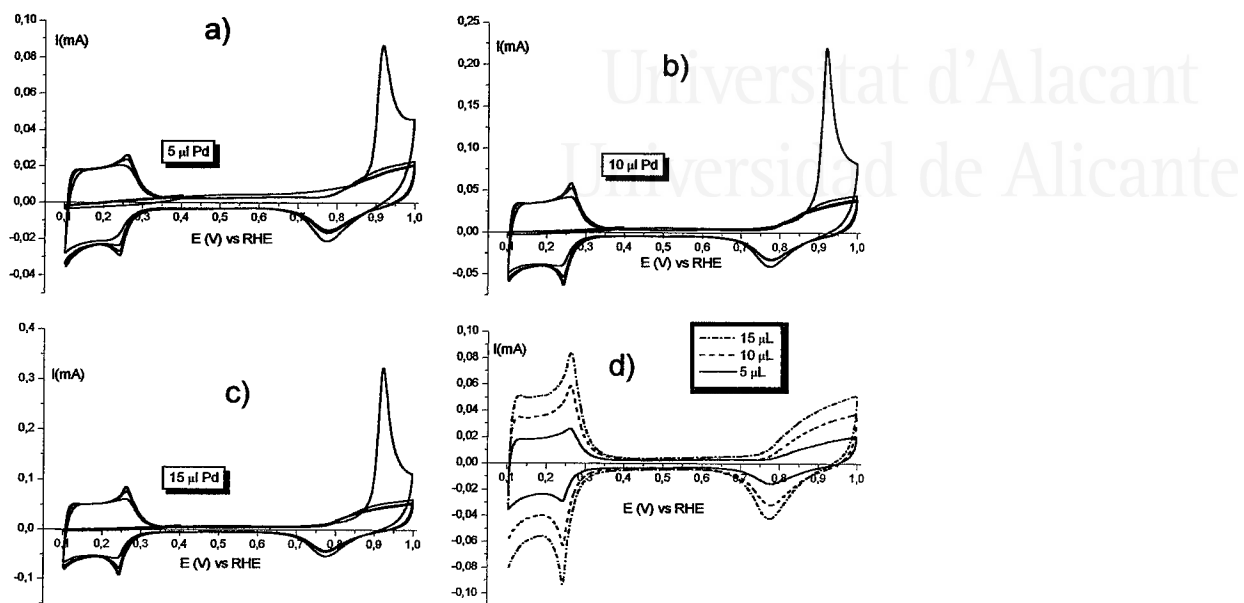


Figure V.27. a, b, c) CO stripping of palladium nanoparticles for three successive additions of 5 μL , d) final state after CO oxidation. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Representando la carga eléctrica obtenida, para cada etapa de limpieza (antes y después de la oxidación de CO), en la región de hidrógeno en función del volumen de muestra adicionada, se puede comprobar si el sistema presenta un comportamiento lineal (figuras V.28, V.29 y V.30).

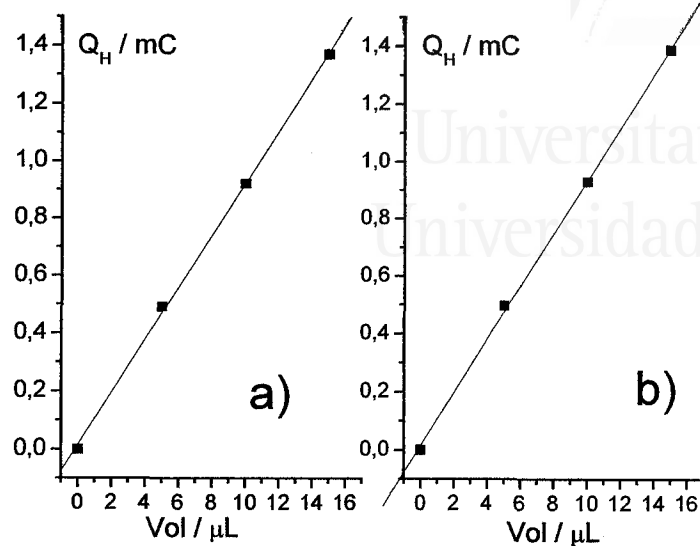


Figure V.28. So-called hydrogen adsorption-desorption charge vs volume of sample for Pt nanoparticles; a) before CO adsorption/stripping, b) after CO stripping.

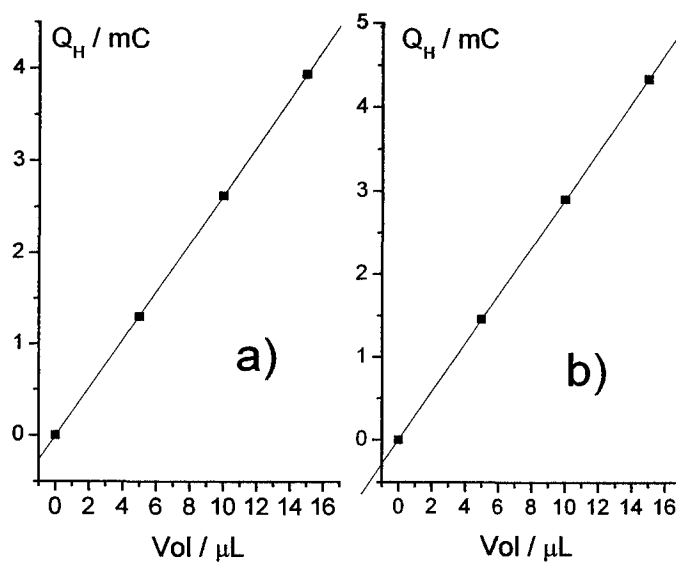


Figure V.29. So-called hydrogen adsorption-desorption charge vs volume of sample for Pt50Pd50 nanoparticles; a) before CO adsorption/stripping, b) after CO stripping.

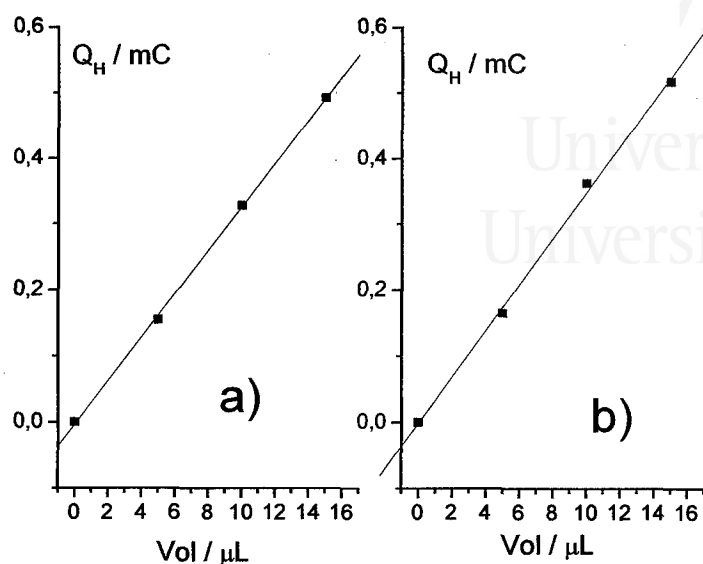


Figure V.30. So-called hydrogen adsorption-desorption charge vs volume of sample for Pd nanoparticles; a) before CO adsorption/stripping, b) after CO stripping.

Como se puede observar, los resultados obtenidos muestran un comportamiento lineal, lo que indica que la respuesta electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de masa adicionada. Además, este comportamiento lineal demuestra que la toma de muestra es reproducible y que en el proceso de manipulación electroquímica no existen pérdidas de muestra.

El siguiente paso de la calibración, consiste en analizar el contenido en Pt y Pd de cada una de las muestras. Para ello se tomó un volumen conocido de muestra y se analizó su contenido en Pt mediante espectroscopia UV-Visible, mientras que el contenido en Pd se estudió mediante espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) como ya se indicó en el apartado de Métodos Experimentales. Las composiciones atómicas de las muestras calculadas de esta forma, aparecen reflejadas en la tabla V.31, en donde también aparecen reflejados de nuevo, los resultados obtenidos empleado XPS para las mismas muestras. La similitud de los resultados demuestra otra vez, el control que presenta esta técnica micelar para la obtención de nanopartículas con composiciones determinadas.

Nominal atomic composition	Calculated atomic composition (XPS)	Calculated atomic composition (UV-Vis/AAS)
Pt/Pd	Pt/Pd	Pt/Pd
80/20	75.3/24.7	79.6/20.4
60/40	56.6/43.4	59.4/40.6
50/50	45.0/55.0	50.1/49.9
40/60	38.0/62.0	40.5/59.5
20/80	21.4/78.6	17.8/82.2

Table V.31. Atomic composition of Pt/Pd nanoparticles calculated from XPS and analytical measurements.

Otro de los aspectos que es posible estudiar en estas experiencias, es la relación existente entre la carga asociada a la región de hidrógeno, una vez eliminado el CO mediante su oxidación electroquímica, y la carga producida en la oxidación del CO, para cada tipo de muestra. La carga correspondiente a la oxidación de CO se determina como diferencia entre la carga total de oxidación (a partir de la oxidación de CO) menos la carga correspondiente a la oxidación de la superficie medida durante el barrido posterior a la oxidación de CO.

En las figuras V.32, V.33 y V.34 se muestran las representaciones de Q_{CO} frente a Q_H para nanopartículas de Pt, Pt50Pd50 y Pd. Como se puede observar existe una relación lineal entre la carga de oxidación de CO y la carga medida en la región de hidrógeno.

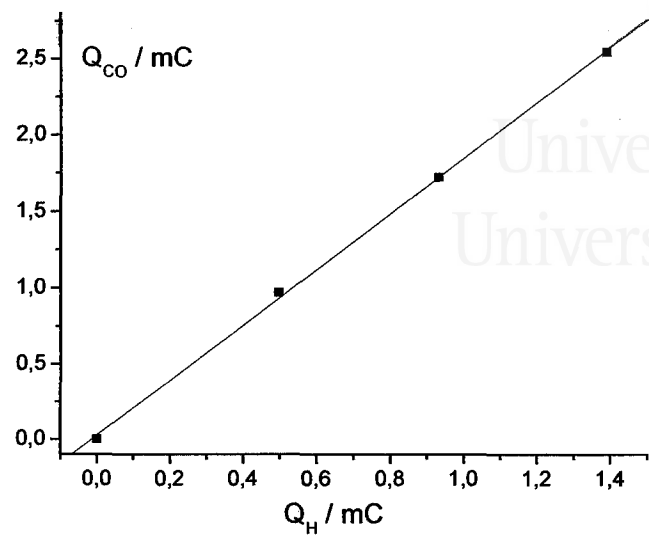


Figure V.32. CO oxidation charge vs so-called hydrogen adsorption-desorption charge for Pt nanoparticles.

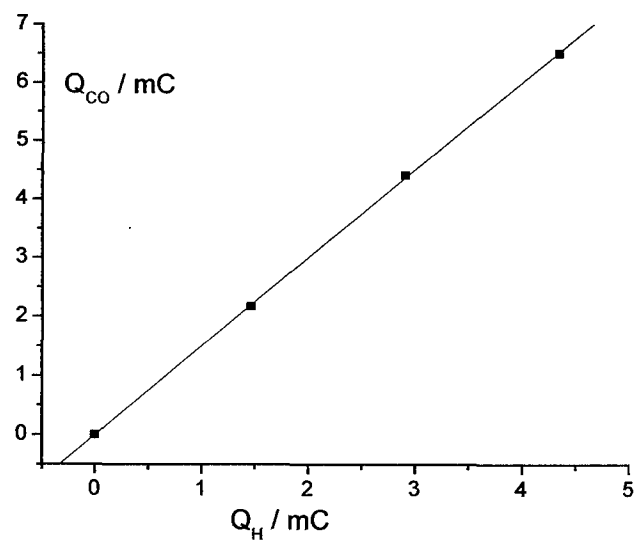


Figure V.32. CO oxidation charge vs so-called hydrogen adsorption-desorption charge for Pt50Pd50 nanoparticles.

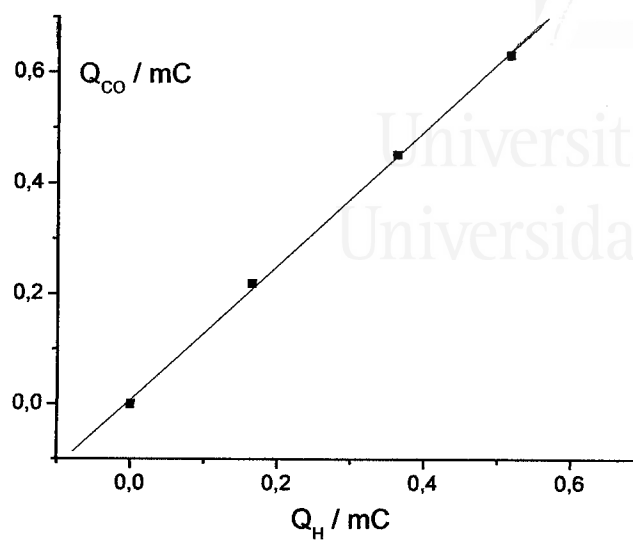


Figure V.34. CO oxidation charge vs so-called hydrogen adsorption-desorption charge for Pd nanoparticles.

Este mismo tipo de cálculo se realizó para el resto de las muestras mostrando un comportamiento similar. En la figura V.35 aparecen representadas las pendientes de las rectas obtenidas para cada tipo de muestra frente a la composición de las mismas.

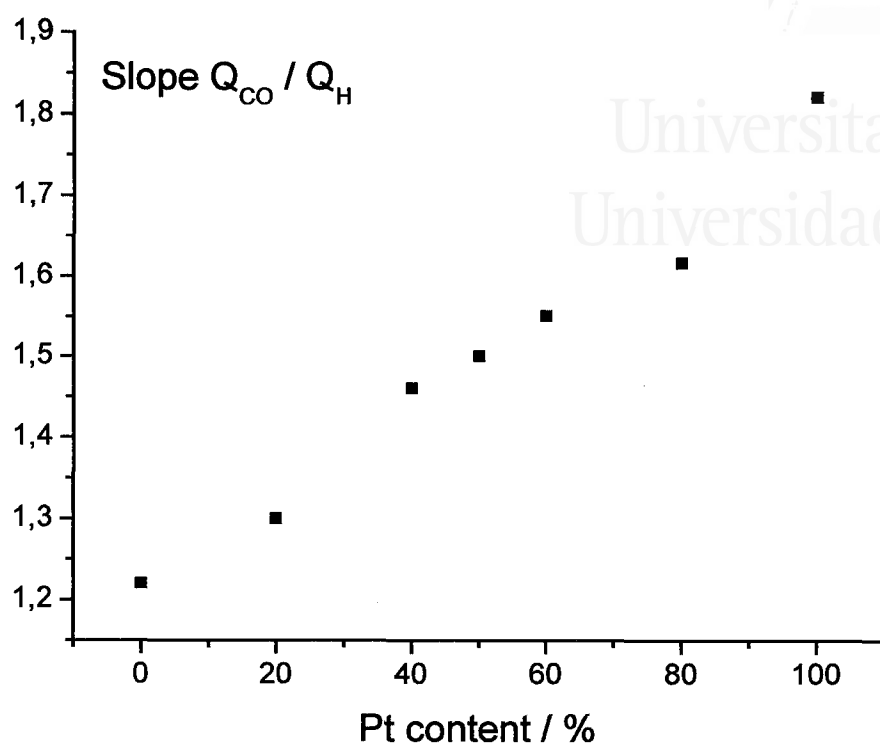


Figure V.35. Ratio Q_{CO} / Q_H vs atomic composition.

Como se puede observar, a medida que aumenta el contenido en Pd de las muestras, la relación entre la carga de oxidación del CO y la carga asociada a la región de hidrógeno disminuye. La pendiente obtenida al representar la carga del proceso de oxidación (Q_{CO}) y la carga asociada a la región de hidrógeno, indica la relación existente entre el número de electrones intercambiados en ambos procesos. En el caso de la región de hidrógeno, se puede considerar que los procesos que se producen sobre la superficie del Pt (adsorción-desorción de hidrógeno, adsorción aniones (bi)sulfato), ocurren con una transferencia de $1 e^-$ que puede, quizás, considerarse invariable en todo el rango de concentraciones de Pt y Pd. Sin embargo en el proceso de oxidación de CO en Pt y Pd no se transfiere el mismo número de electrones. Aunque en la parte de análisis de los resultados de infrarrojo de la molécula de CO adsorbida en nanopartículas de Pt/Pd se comentará con más detalle este hecho, podemos adelantar que el proceso de adsorción de CO en superficies ricas en Pt y en

Pt puro se realiza mayoritariamente con una transferencia de $2 e^-$. Dicha transferencia electrónica está asociada con la formación de un enlace Pt-CO con una configuración lineal (on-top), mientras que en el caso de superficies ricas en Pd y en Pd puro, existen dos tipos de contribuciones, moléculas de CO enlazadas con una configuración lineal (transferencia de $2 e^-$) y moléculas de CO enlazadas con configuración puente (transferencia de $1 e^-$). De esta forma, a medida que aumenta el contenido en Pd, aumenta la proporción de moléculas de CO en configuración puente por lo que el número de electrones intercambiados en el proceso se hace más próximo a 1.

Otro de los aspectos que se debe tener en cuenta en la figura V.35, es el grado de recubrimiento del CO (θ_{CO}). Por ejemplo, en el caso del platino existen diversas citas que muestran que el grado de recubrimiento máximo varía en función de la estructura de la superficie utilizada [22-24]. Independientemente del tipo de superficie a estudiar, los recubrimientos de CO en Pt nunca alcanzan el 100%.

Una vez conocida la masa de muestra asociada a una determinada carga eléctrica para el proceso de oxidación de CO y para la carga de la región de hidrógeno, y una vez se ha comprobado su linealidad, es posible realizar nuevas experiencias electroquímicas en las que, únicamente determinando Q_{CO} o Q_H , podremos saber la masa usada en dicha experiencia. De esta forma, se pueden normalizar las cargas obtenidas, respecto del número de moles de ambos metales, para una correcta interpretación de la variación de las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas en función de su composición. En la tabla V.36 aparecen reflejados los pesos atómicos medios utilizados para cada tipo de partícula. Finalmente, en la figura V.37 se muestran los valores de Q_{CO} y Q_H normalizados en función del número de moles para cada composición.

<i>Sample</i>	<i>Atomic mass / g mol⁻¹</i>
Pt	195,06
Pt80Pd20	177,33
Pt60Pd40	159,6
Pt50Pd50	150,73
Pt40Pd60	141,86
Pt20Pd80	124,13
Pd	106,4

Table V.36. Mean atomic mass of the nanoparticles according with their atomic composition.

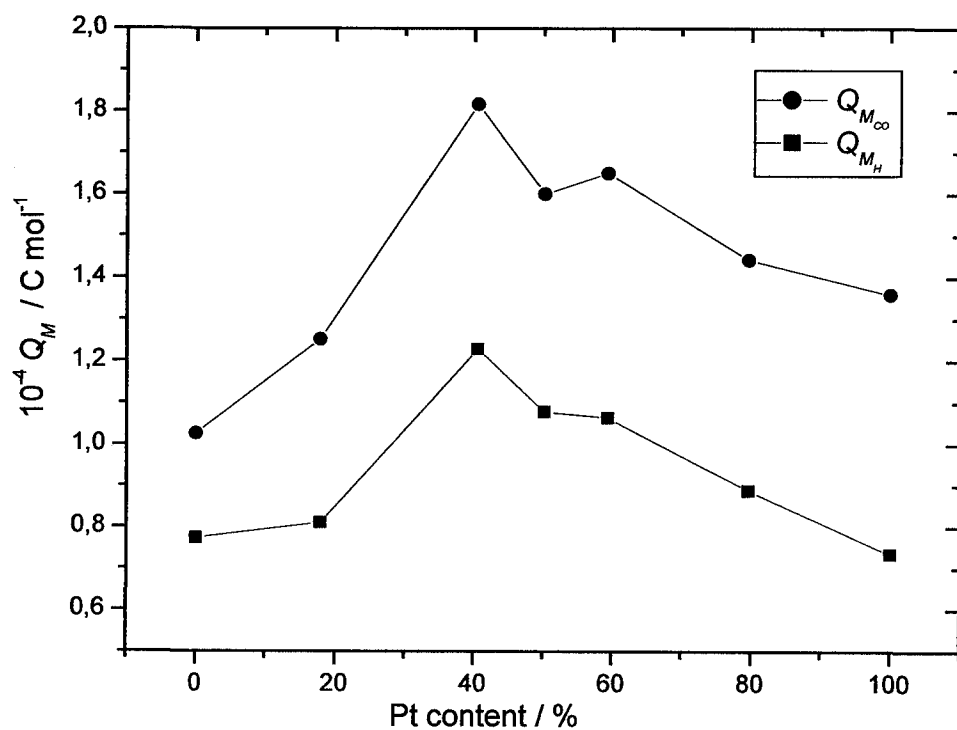


Figure V.37. Hydrogen region and CO stripping molar charge (Q_M) vs alloy atomic composition.

Como se puede observar, los perfiles de ambas gráficas son muy parecidos y presentan un máximo correspondiente a una composición Pt₄₀Pd₆₀. El perfil observado podría sugerir una variación en el área específica de las muestras, posiblemente asociada con una variación en el tamaño de partículas de las muestras. Sin embargo, los resultados de TEM y XRD, aunque éstos últimos mucho menos fiables, no indican una gran modificación del tamaño de partícula al variar la composición. Es por ello que la tendencia observada puede ser debida a una variación en el área superficial de los electrodos pero asociada, bien con una modificación de la microrugosidad de las muestras o a modificaciones en la estructura superficial de las nanopartículas.

Para el proceso de oxidación de CO, además de la posible modificación en el área superficial de los electrodos, debemos tener en cuenta que la relación entre moléculas adsorbidas con diferente tipo de configuración (lineal ($2e^-$) y puente ($1e^-$)) varía al hacerlo la composición de las partículas, figura V.35. Es por ello que es necesario obtener más información sobre el tipo de enlace existente entre el CO y la superficie de las nanopartículas. Una de las técnicas experimentales más adecuadas para proporcionar este tipo de información es la espectroscopia infrarroja *in situ*.

V.4.2 Espectroscopía de infrarrojo *in situ* de CO en nanopartículas de Pt/Pd.

Con el fin de profundizar en este problema, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía infrarroja *in situ* (FTIRS). Como es bien sabido, la molécula de CO es una de las moléculas tipo en Electrocatalisis [25]

En la figura V.38 aparecen reflejados los espectros de infrarrojo obtenidos en H₂SO₄ 0.1 M para nanopartículas de Pt, Pd y Pt_xPd_(100-x) recubiertas con CO. En el caso de nanopartículas de Pt se observa una banda situada a 2032 cm⁻¹. Un comportamiento similar ha sido publicado previamente para el caso de nanopartículas de Pt saturadas en CO tanto en UHV [26,27] como en condiciones electroquímicas [28-30]. La banda observada puede ser asignada a la vibración de la molécula de CO

enlazada con una configuración on-top (lineal). Por otro lado, el comportamiento observado para el caso de nanopartículas de paladio muestra dos bandas características situadas a 2033 y 1922 cm^{-1} . Se observaron bandas similares para el caso de films de paladio preparados por evaporación así como para partículas de paladio soportadas y sin soportar. En dichos trabajos, las bandas detectadas fueron atribuidas a moléculas de CO enlazadas en configuración on-top (lineal) ($\approx 2030 \text{ cm}^{-1}$) y configuración tipo puente ($\approx 1925 \text{ cm}^{-1}$) respectivamente [26,31].

Los espectros de infrarrojo para el caso de las superficies bimetálicas muestran un comportamiento intermedio entre los espectros observados para los metales puros. Las experiencias realizadas mediante espectroscopía de infrarrojo indican que la composición superficial de las nanopartículas varía con una tendencia similar a la de la composición en el seno de las muestras.

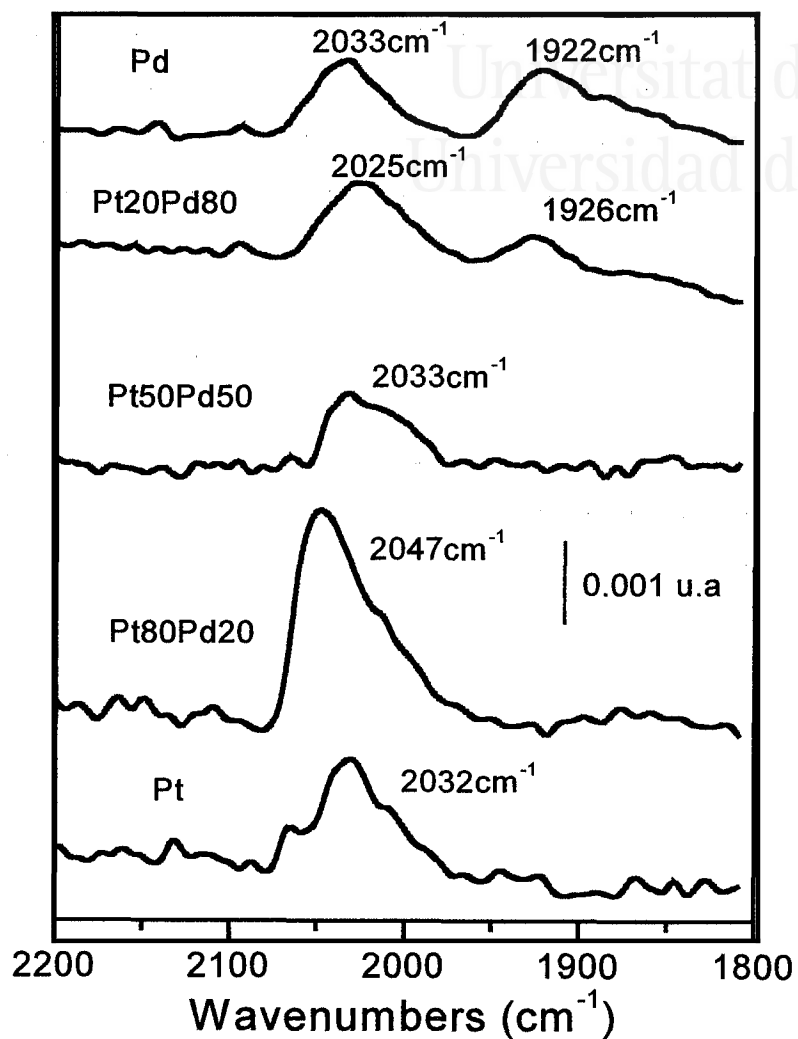


Figure V.38. IR spectra of CO adsorbed on Pt/Pd nanoparticles with different compositions. All spectra were recorded at 0,1 V vs RHE and referred to the spectrum collected at 1.0V. Test solution 0.1 M H₂SO₄. Resolution 8 cm⁻¹. 100 interferograms were collected at each potential.

La superposición entre las bandas asociadas al CO lineal en platino y en paladio hace prácticamente imposible diferenciar las dos adsorciones. Sin embargo, se puede estudiar con cierta facilidad el comportamiento de la banda situada a 1922-1926 cm⁻¹

en función de la variación de la composición atómica de las muestras. Se puede observar como ésta se hace mucho más intensa al aumentar el porcentaje de paladio en las muestras bimetalicas. Este resultado está en principio, de acuerdo con lo observado en la figura V.35, en donde al aumentar la cantidad de Pd el número de electrones transferidos entre la superficie y la molécula de CO disminuye, lo que está asociado a la aparición de una mayor contribución de enlaces tipo puente.

Uno de los aspectos que debemos destacar en la figura V.38 es la ausencia de la banda observada en el rango $1950\text{-}1920\text{ cm}^{-1}$ para muestras con una composición inferior al 50% en Pd. Para entender este comportamiento, debemos analizar cómo afecta la densidad de sitios superficiales al espectro de CO adsorbido sobre nanopartículas de paladio. En primer lugar debemos comentar que el espectro de infrarrojo para la molécula de CO adsorbido en superficies monocristalinas de Pd(111) en vacío, está caracterizado por la existencia de una única banda situada sobre 1950 cm^{-1} [32-34]. En el caso de una superficie Pd(100) y también en vacío, el CO adsorbido produce una banda similar que aparece a una longitud de onda sensiblemente superior (sobre 1990 cm^{-1}) [32]. Ya en disolución, se encontraron comportamientos similares sobre monocapas de paladio producidas mediante crecimientos epitaxiales sobre electrodos monocristalinos de Pt(111) [35-37] y Pt(100) [6]. En estos últimos trabajos se encontraron bandas situadas sobre 1910 y 1940 cm^{-1} para CO adsorbido a un potencial de $0,1\text{V}$ sobre electrodos de Pd/Pt(111) y Pd/Pt(100) respectivamente. Las diferencias en longitud de onda de las adsorciones en disolución y en vacío, pueden ser justificadas teniendo en cuenta que el potencial de la superficie en una interfase metal/disolución es más bajo que el existente en una interfase equivalente metal-vacío dando lugar así a bandas de CO que están situadas a menores longitudes de onda [38]. Aun así, existen algunas controversias en la asignación de las bandas de CO adsorbida en función de la simetría del sitio de adsorción. Estudios más recientes parecen indicar que el tipo de enlace, en fase gas, depende también de la estructura de la capa de CO [34]. De esta forma, parece estar favorecida una configuración puente si la capa de CO está desordenada (una estructura de este tipo puede ser obtenida a temperatura de 300 K) [34] mientras que una configuración múltiple predomina para una estructura ordenada $c(4\times 2)$ obtenida a 120K [33,34].

Además de la influencia de la simetría de sitio superficial, se debe analizar la influencia del tamaño de los dominios ordenados sobre el comportamiento del CO adsorbido en superficies de paladio. Algunos trabajos muestran como en disolución, el espectro de CO adsorbido en paladio depositado sobre superficies escalonadas de platino muestra una clara dependencia del tamaño de las terrazas (111) [37]. En dichos trabajos se observa un claro desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la banda de CO puente adsorbida en terrazas, así como la aparición de una nueva banda situada a 2035 cm^{-1} que puede ser asignada a CO enlazado en configuración lineal sobre escalones de paladio [37,39]. A este respecto, es necesario hacer mención de los resultados recientemente publicados por Maroun y col. [40], en donde se estudian las propiedades de adsorción de aleaciones de Pd/Au electrodepositadas sobre electrodos monocristalinos de Au(111). En dicho trabajo se realiza una estimación de la distribución de los átomos de paladio y oro en función de la composición de la aleación mediante experiencias con STM. De esta forma intentaron relacionar las diferentes distribuciones atómicas con el espectro de infrarrojo *in situ* de CO, característico para cada determinada distribución atómica superficial. La banda de CO linealmente enlazado con el paladio se detectó para muy bajas concentraciones de átomos de paladio en superficie que están predominantemente como monómeros. Cuando se aumenta la cantidad de paladio en superficie, y para contenidos de paladio de un 22% en adelante, se observa la aparición de la banda asociada a CO adsorbido en configuración puente. Experimentos de STM de este tipo de superficies demuestran la presencia de dímeros y trímeros de paladio en superficie. Además, al aumentar el contenido de paladio y a partir de un 22% , se observa una disminución en la intensidad de la banda del CO lineal y un aumento en la intensidad de la banda del CO puente que se convierte en la banda predominante en el caso de que la superficie esté compuesta solamente por paladio [39]. Asimismo se puede observar en los espectros obtenidos, que para muy bajos contenidos en Pd la banda asociada al CO puente es bastante ancha y que se va haciendo más estrecha y pronunciada al aumentar la cantidad de paladio en superficie. Este comportamiento parece estar relacionado con el aumento del tamaño de los dominios de Pd.

Otra serie de resultados en UHV que es necesario destacar, son los espectros de CO sobre partículas de paladio soportadas [31]. Si comparamos los espectros de infrarrojo obtenidos para CO en partículas de paladio depositadas en alúmina, y que presentan un crecimiento preferencial de facetas (111) [31], respecto a los obtenidos para superficies monocristalinas de paladio (fundamentalmente con el Pd(111)), se observan diferencias significativas que es necesario destacar. La primera diferencia radica en la presencia de una banda de vibración de CO situada en la región del CO lineal, sobre 2100 cm^{-1} para muestras saturadas en CO. La intensidad de esta banda, que en el caso de superficies ordenadas Pd(111), sólo se observa con estructuras muy densas formadas a altas presiones de CO [32], varía en función del tamaño de partículas. Así, la intensidad es mucho mayor en partículas más pequeñas y menos ordenadas. Además, el espectro muestra la presencia de dos bandas diferentes en la región de CO puente (entre 1900 y 2000 cm^{-1}). La primera de ellas, situada a mayores longitudes de onda (entre 1950 y 2000 cm^{-1}), es predominante en el espectro y su intensidad aumenta respecto a la intensidad de la banda del CO lineal con el tamaño de partícula. Esta banda ha sido asignada a moléculas de CO puente adsorbido en bordes y esquinas. Por otro lado, la otra banda, situada entre 1900 y 1950 cm^{-1} , es similar a la observada para Pd(111) y se atribuye a CO puente adsorbido en terrazas (111).

Toda esta serie de resultados parecen indicar que el espectro de infrarrojo de CO adsorbido sobre nanopartículas de Pt/Pd no sólo depende de la composición atómica superficial sino también del tamaño de partícula. Esta influencia del tamaño de partícula, podría explicar la ausencia de la banda asociada al CO puente en paladio en nanopartículas con un bajo porcentaje de paladio y con un pequeño tamaño de partícula. Por un lado, al disminuir el porcentaje de paladio, la probabilidad de encontrar átomos de paladio aislados en la superficie aumenta, lo que favorecería la adsorción del CO con una configuración lineal. Además, al disminuir el tamaño de partícula en partículas de igual composición atómica, los dominios de Pd deberían más pequeños con lo que el CO enlazado en configuración puente estaría menos favorecido, llegando incluso a ser muy difícil de detectar la banda a 1950 - 1920 cm^{-1} si la densidad superficial de estos dominios de paladio fuese muy baja.

Con objeto de comprobar nuestra hipótesis se prepararon nanopartículas de Pd puro y de Pt50Pd50 de un tamaño superior al de las empleadas hasta ahora. La síntesis se realizó modificando el parámetro $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactante}]$, que tal y como se comentó en la parte experimental de trabajo, determina el tamaño de la microgota. La síntesis se realizó con un $\omega_0 = 7.7$ (el tamaño de partícula varía desde 3-5 nm para el caso de $\omega_0 = 3.8$ hasta unos 12-14 nm para $\omega_0 = 7.7$). En la figura V.39 aparecen reflejados los espectro de infrarrojo para nanopartículas de paladio de dos tamaños diferentes. Claramente podemos ver como la intensidad de la banda de CO puente respecto a la del CO lineal aumenta al hacerlo el tamaño de partícula. Los resultados obtenidos, que son similares a los por Baumer [31], indican que la banda del CO puente está principalmente asociada a sitios de adsorción localizados en terrazas de paladio, mientras que la banda del CO lineal estará asociada a sitios de esquinas y bordes de paladio cuya densidad superficial disminuye al aumentar el tamaño de partículas. En el caso de nanopartículas de composición Pt50Pd50 (figura V.40) se observan claramente dos bandas. La primera de ellas situada sobre 2036 cm^{-1} y que ya era visible en el caso de partículas más pequeñas (3-5 nm) y atribuida a CO lineal y una nueva banda situada a 1923 cm^{-1} . Esta nueva banda, atribuida a CO puente, muestra como al aumentar el tamaño de partícula se favorece la presencia de terrazas/dominios de Pd de mayor tamaño en donde el CO puede, preferencialmente, formar enlaces tipo puente.

Finalmente es interesante comparar los resultados de infrarrojo de nanopartículas de Pd, con aquellos obtenidos con superficies escalonadas de Pt sobre las que se deposita una monocapa de Pd. Se observa que el espectro de infrarrojo de nanopartículas de Pd de tamaño grande ($\omega_0 = 7.7$) es muy similar al obtenido para una superficie $\text{Pt}(322)/\theta_{\text{Pd}}=1$ [6,37]. Este electrodo tiene una estructura consistente en terrazas (111) con una anchura de 5 átomos, y un escalón monoatómico (100). En el caso de nanopartículas más pequeñas ($\omega_0 = 3.8$), el espectro indica que la densidad de sitios de escalón es similar a la densidad de sitios de terraza.

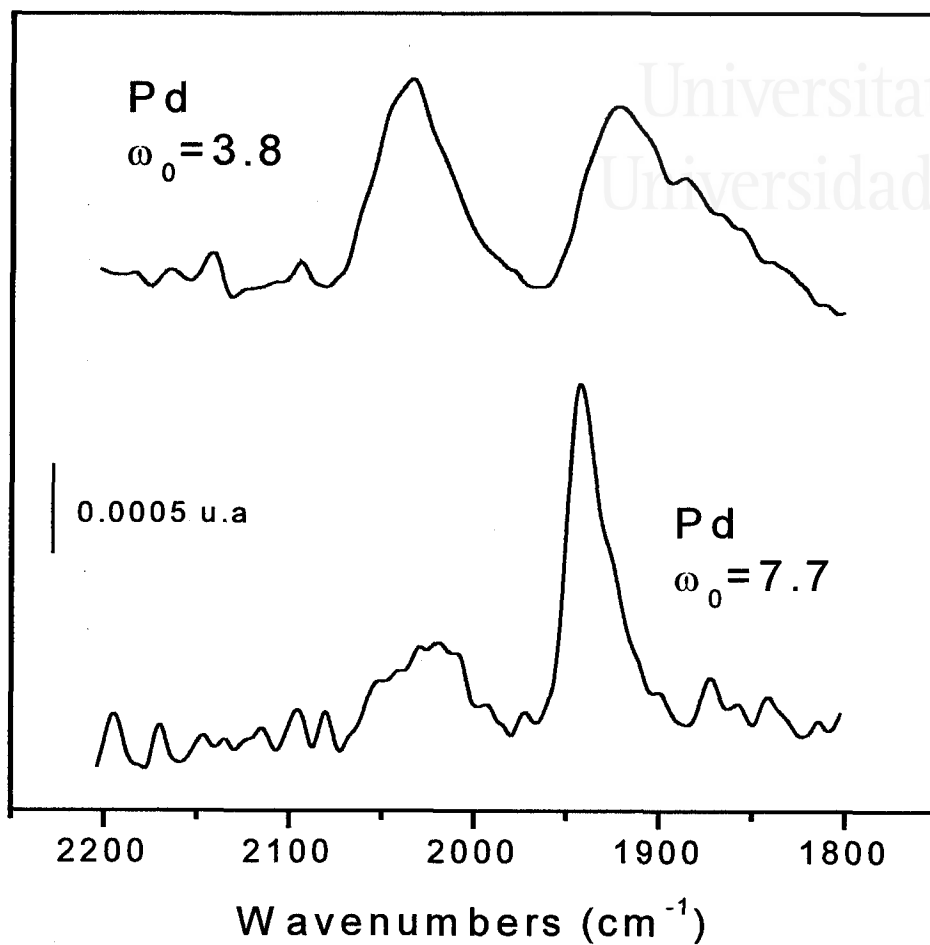


Figure V.39. IR spectra of CO adsorbed on Pd nanoparticles of different sizes obtained using different ω_0 values. The other experimental conditions as in fig. V.38.

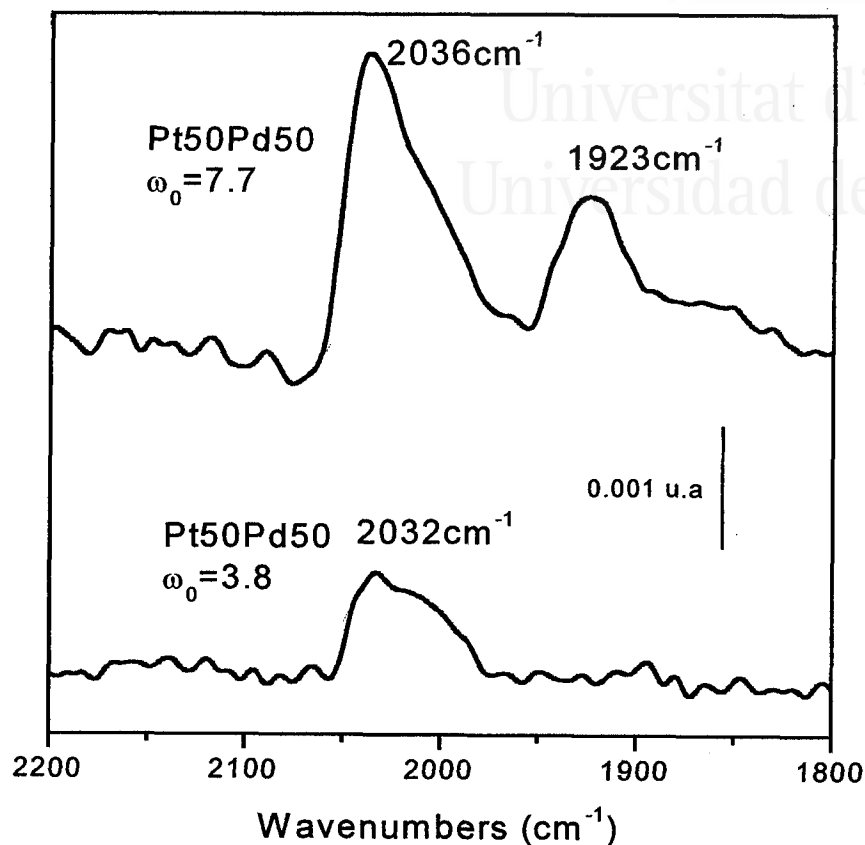


Figure V.40. IR spectra of CO adsorbed on Pt/Pd (50/50) nanoparticles of different sizes obtained using different ω_0 values. The other experimental conditions as in fig. V.38.

La figura V.35 mostraba una clara disminución en la relación existente entre el número de electrones intercambiados en el proceso de adsorción de CO y la carga eléctrica de la región de hidrógeno, al aumentar el contenido en Pd de las muestras. Esta disminución la atribuimos a un aumento del número de enlaces tipo puente entre la molécula de CO y el Pd en superficie. Sin embargo, los resultados de infrarrojo indican que la densidad de enlaces tipo puente no es demasiado elevada para muestras con un contenido en Pd inferior al 50%. Esta discrepancia podría ser debida una sobreestimación en el cálculo de la carga asociada a la región de hidrógeno,

principalmente en las muestras con mayor contenido en Pd (uno de los posibles procesos que pueden interferir en este cálculo, y que ha sido observado en el caso de Pd puro, pero que es mucho menos evidente en muestras de elevado contenido en Pd, es la absorción de hidrógeno en Pd). La otra posibilidad es que el cálculo de la carga asociada a la oxidación de CO, y que ha sido corregida para tener en cuenta la carga debida a la oxidación de la superficie, haya sido infravalorada al tener que restringir el límite superior del potencial para evitar la disolución del Pd superficial.

V.4.3. Comportamiento Electroquímico.

Una vez que se ha desarrollado un método de descontaminación de nanopartículas de Pt/Pd preparadas en microemulsión y que ha permitido estudiar algunas de sus propiedades electroquímicas, se está en disposición de estudiar alguna de sus propiedades electrocatalíticas en función de su composición atómica. Para ello, además de la adsorción/oxidación de CO, que había sido usada como una de las etapas de descontaminación de las muestras, estudiaremos inicialmente, los procesos de adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico. Existen numerosos trabajos relacionados con el comportamiento de estas reacciones sobre superficies de Pt [41,42]. En ellos se puede observar como la disociación de ambas moléculas produce CO que envenena la superficie del Pt. Este bloqueo, tal y como hemos comentado anteriormente, es la principal barrera para la fabricación de pilas de combustible que utilizan estos combustibles. En el caso de superficies de Pd, desde los pioneros trabajos de Capon y Parsons [43-45] se sabe que el paladio no disocia ni metanol ni fórmico. El diferente comportamiento entre superficies de Pt y de Pd frente al proceso de disociación de metanol y ácido fórmico, puede resultar muy interesante para poder obtener información sobre la composición superficial de las muestras ya que la disociación de estos compuestos sólo puede ocurrir sobre Pt.

V.4.3.1. Disociación de metanol y ácido fórmico.

Para llevar a cabo este tipo de experiencias, se depositan las partículas en el soporte de oro y se procede a su limpieza según lo descrito anteriormente. Una vez eliminado el CO de la superficie mediante su oxidación electroquímica controlada, se saca el electrodo de la célula electroquímica y se sumerge a circuito abierto en una disolución que contiene metanol 0.1 M durante 4 min. Posteriormente, se vuelve a sumergir el electrodo en la célula electroquímica a un potencial de 0.05 V y se burbujea Ar durante 2 min para eliminar el metanol que proviene de la gota que protege al electrodo. En este punto, se registra el voltograma entre 0,05 V y un valor positivo de potencial que depende del de la oxidación de CO sobre cada tipo de partícula, a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. De este forma, es posible estudiar el grado de bloqueo de la superficie, que viene medido por la carga eléctrica en la región de hidrógeno respecto a la observada en la experiencia sin metanol, así como la cantidad de CO generada, que viene definida por la carga asociada a su oxidación electroquímica. Posteriormente, y siguiendo la misma metodología, se realiza la experiencia con ácido fórmico de concentración 0.1 M. Los resultados obtenidos para la reacción de disociación de metanol aparecen reflejados en la figura V.41. En ella, se puede observar como a medida que aumenta el contenido en Pd de las muestras, disminuye el nivel de bloqueo de la muestra (la carga eléctrica asociada a la región de hidrógeno aumenta), y disminuye la cantidad de CO que se oxida. Para tener una mejor visión de la variación en el grado de bloqueo de los electrodos en función de la composición atómica, se ha representado la relación entre la carga de la región de hidrógeno antes del proceso de adsorción y tras la adsorción de metanol (carga no bloqueada por el metanol), frente a la composición de la muestra, figura V. 42.

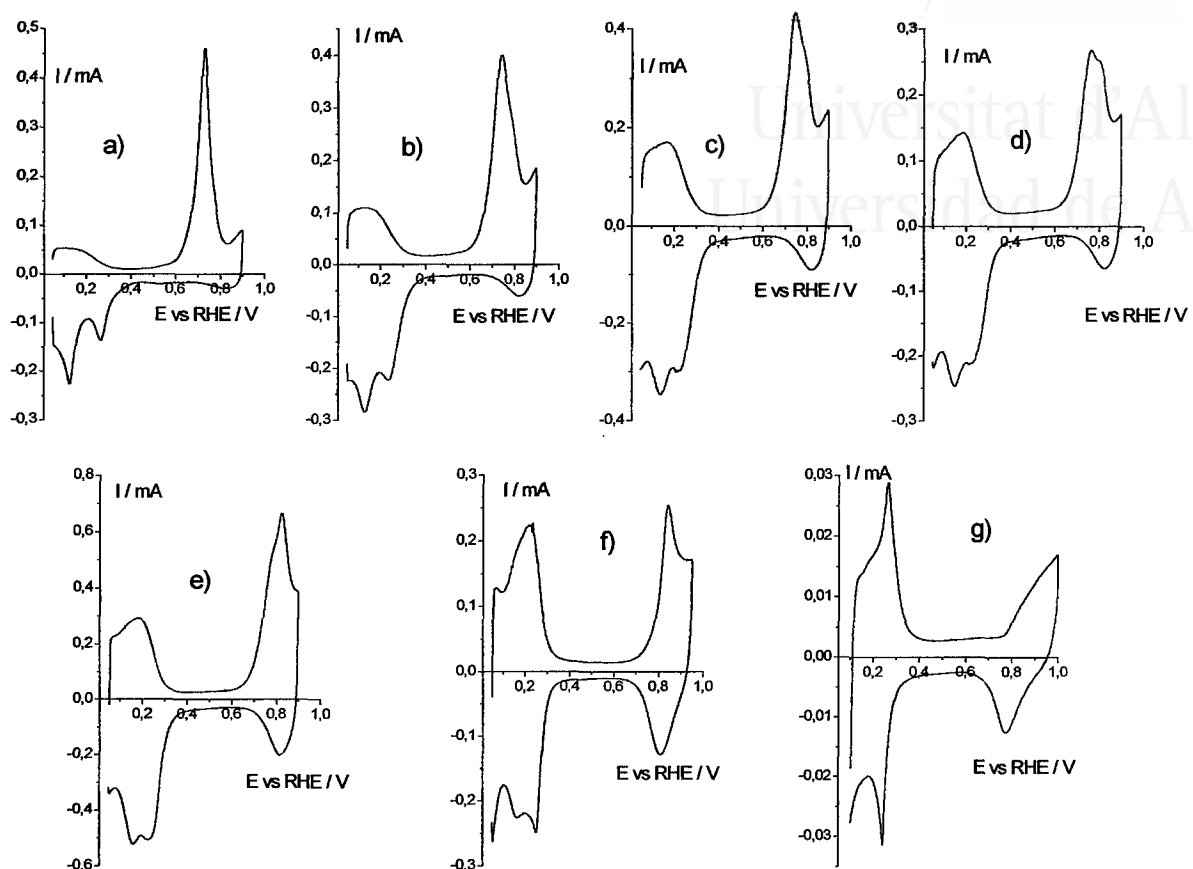


Figure V.41. Voltammograms of particles covered with the poison produced by the dissociation of methanol, its subsequent oxidation and recovery of hydrogen adsorption capability on (a) platinum nanoparticles; (b) Pt/Pd (80/20); (c) Pt/Pd (60/40); (d) Pt/Pd (50/50); (e) Pt/Pd (40/60); (f) Pt/Pd (20/80) and (g) palladium nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

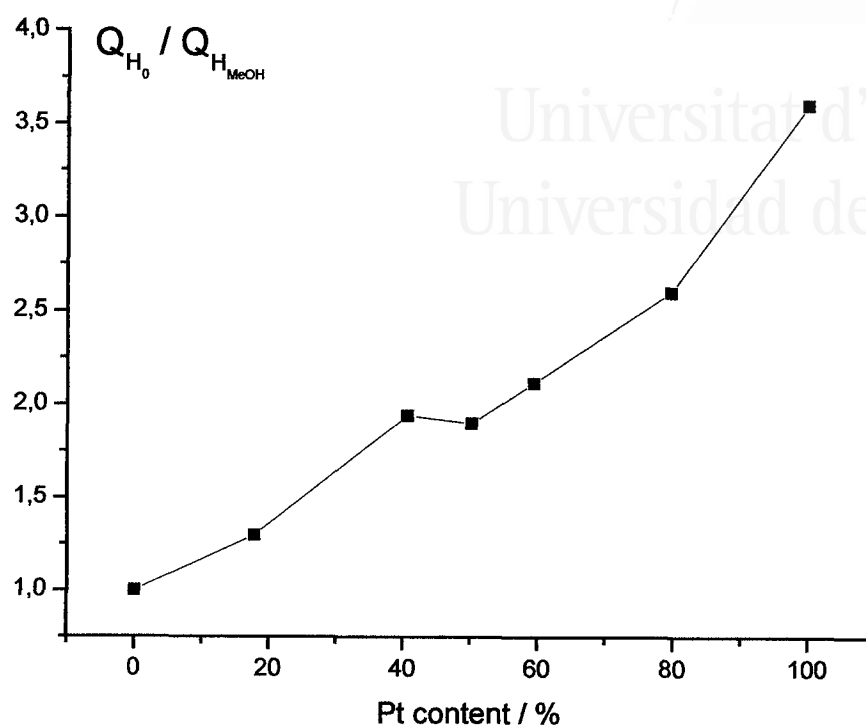


Figure V.42. Ratio between the charge of the hydrogen zone, before and after methanol dissociation, vs Pt content.

Se puede observar como a medida que aumenta el contenido en Pd, el grado de bloqueo de la superficie disminuye, en consonancia con la disminución de Pt en la superficie.

Para racionalizar los datos obtenidos sobre las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de Pt/Pd frente a esta reacción de test, es necesario normalizar su comportamiento frente al número de moles de Pt y Pd empleados en cada experiencia, lo que se muestra en la figura V.43.

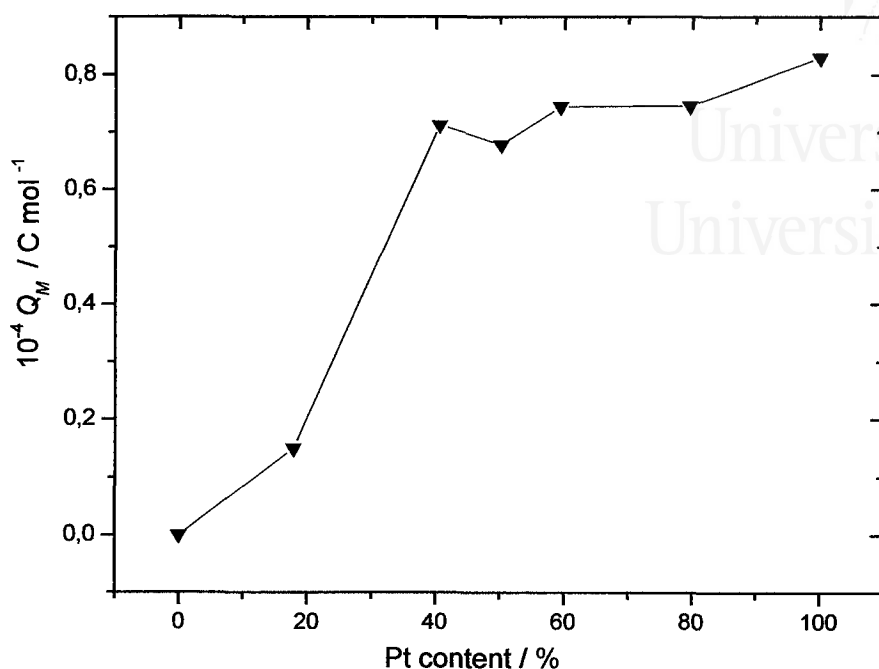


Figure V.43. CO stripping electric charge per mole of alloy vs alloy atomic composition. CO formed in the dissociation of methanol.

Tal y como se observa en la figura V.43, la cantidad de CO generado como producto de la disociación espontánea del metanol, se mantiene relativamente constante en el intervalo entre el 100-40% en Pt, a partir del cual se observa una gran disminución en la cantidad de CO oxidado. Esto indica que, aunque existe una gran disminución de átomos de Pt en superficie, éstos deben estar lo suficientemente próximos como para que se produzca la adsorción disociativa de la molécula y la consecuente formación de CO.

Experiencias similares se ha llevado a cabo para la adsorción disociativa de ácido fórmico. En las figuras V.44 se muestran los resultados obtenidos.

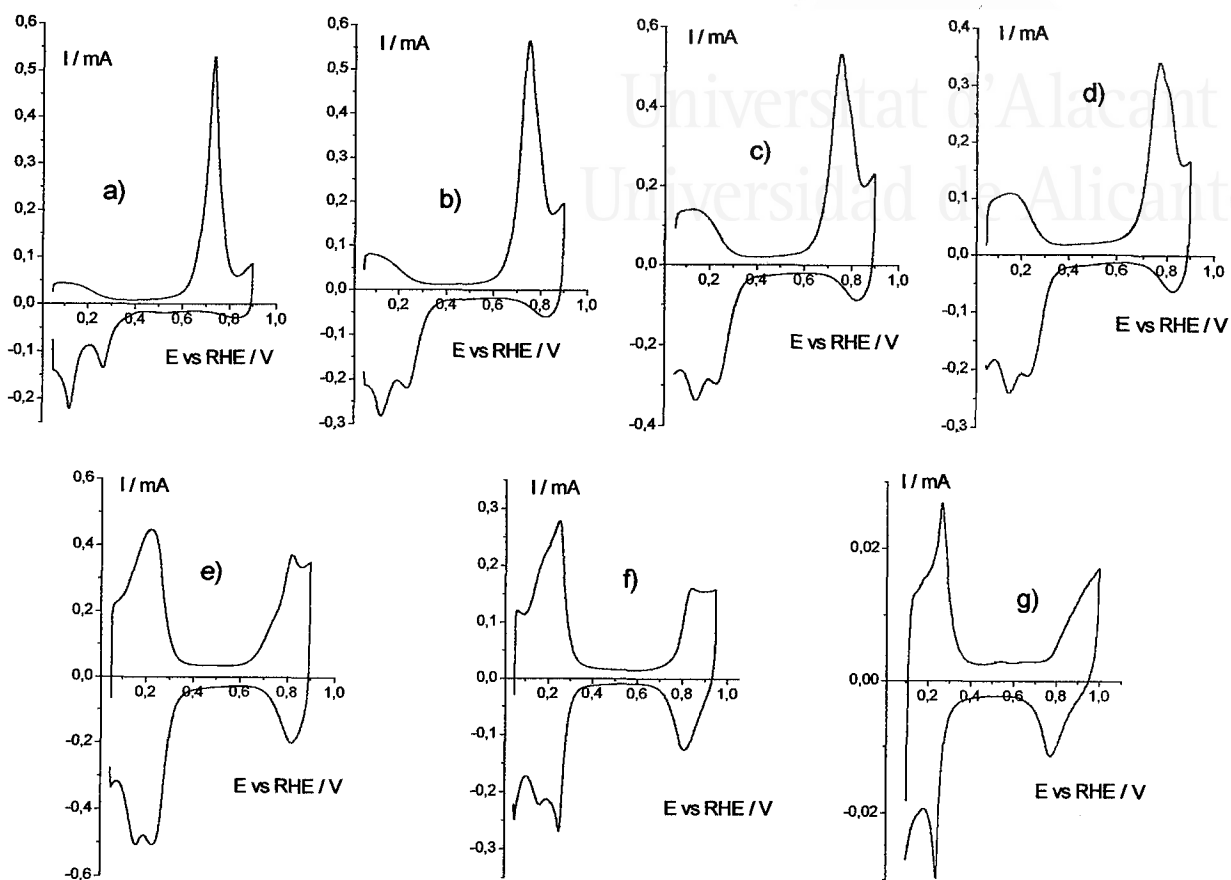


Figure V.44. Same protocol as in figure. V.41 for formic acid dissociation on (a) platinum nanoparticles; (b) Pt/Pd (80/20); (c) Pt/Pd (60/40); (d) Pt/Pd (50/50); (e) Pt/Pd (40/60); (f) Pt/Pd (20/80) and (g) palladium nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

De forma similar que en el caso de las experiencias con metanol, al aumentar el contenido en Pd en las muestras disminuye la disociación del ácido fórmico por lo que el grado de bloqueo del electrodo disminuye, figura V.45. Normalizando la cantidad de CO oxidada respecto al número de moles de Pt y Pd, se observa una tendencia similar a la encontrada para la adsorción de metanol, figura V.46. En el intervalo 100-50% de

Pt, la cantidad de CO oxidada es similar, disminuyendo rápidamente al aumentar el contenido en Pd.

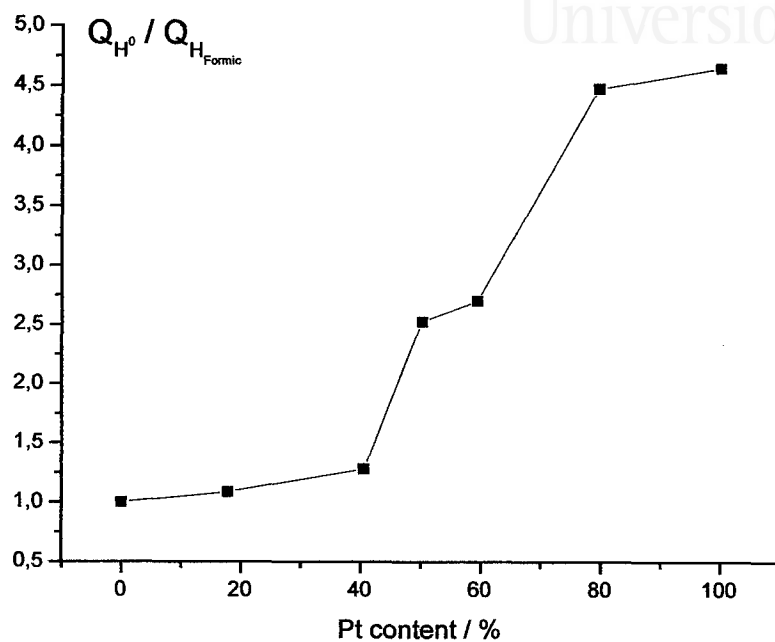


Figure V.45. Ratio between the charge of the hydrogen zone, before and after formic acid dissociation, vs Pt content.

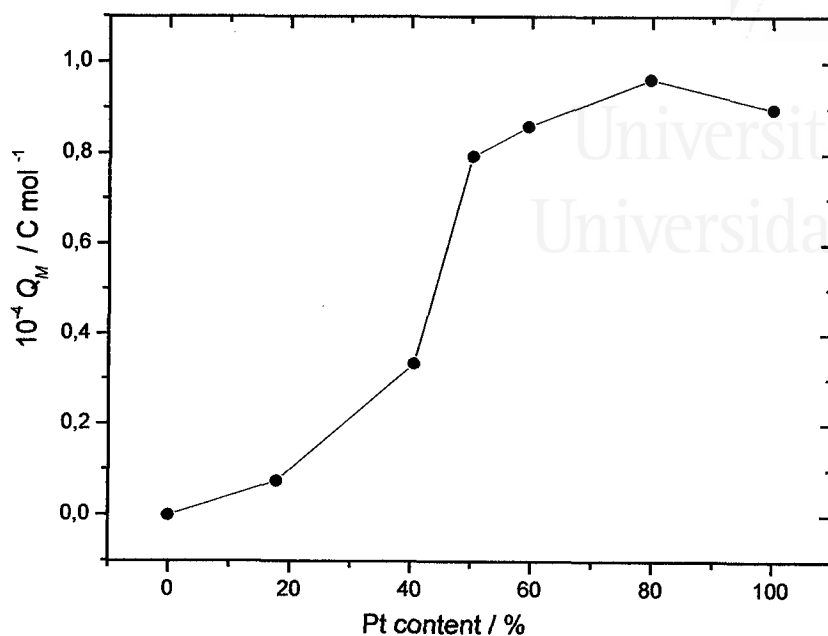


Figure V.46. CO stripping electric charge per mole of alloy vs alloy atomic composition. CO formed in the dissociation of formic acid.

V.4.3.2. Oxidación de metanol y ácido fórmico.

El empleo de estos compuestos (principalmente metanol) como combustibles en una pila de combustible es una opción más interesante, al menos técnicamente, que su empleo indirecto como fuente de hidrógeno (reformado). Es por ello por lo que la bibliografía registra una gran cantidad de trabajos dedicados a la oxidación de estos compuestos con nuevos catalizadores, capaces de proporcionar elevadas densidades de corriente, evitando los problemas asociados con el envenenamiento de los electrodos debido a la adsorción de CO (ver capítulo I).

Sin embargo y aunque sabíamos que la elección de nanopartículas de Pt/Pd no era la ideal desde un punto de vista aplicado (no olvidemos que uno de los principales objetivos de esta Tesis es el desarrollo de una metodología para la síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas que posean una máxima capacidad de

adsorción "partículas limpias"), se han realizado algunas experiencias encaminadas a estudiar el proceso de oxidación, tanto de metanol como de ácido fórmico, con este tipo de catalizadores bimetálicos.

Una vez que las nanopartículas se depositaban en el soporte de oro y tras el proceso de descontaminación descrito anteriormente, el electrodo se trasladaba a una nueva célula electroquímica que contenía una disolución 0.5 M de H_2SO_4 y 0.1 M en metanol. Una vez puesto en contacto el electrodo con la disolución a un potencial de 0.03 V, éste se ciclaba hasta un potencial más positivo, que era el mismo que se había utilizado en las experiencias de adsorción-oxidación de CO, y en las de disociación de metanol y ácido fórmico. El barrido del potencial se realizaba a 20 mVs^{-1} . En la figura V.47 aparecen las curvas voltamétricas obtenidas para la oxidación de metanol en nanopartículas bimetálicas de Pt/Pd de diferente composición, así como las de los metales puros. En el caso del metanol, se observa claramente que la presencia creciente de paladio en superficie disminuye la corriente de oxidación hasta llegar a paladio puro para el que la corriente es cero. Es evidente pues, que la adición de paladio al platino, no sólo no produce ningún tipo de mejora sino que por el contrario es contraproducente, ya que lo único que se consigue es la disminución de sitios activos (Pt) para la oxidación de metanol.

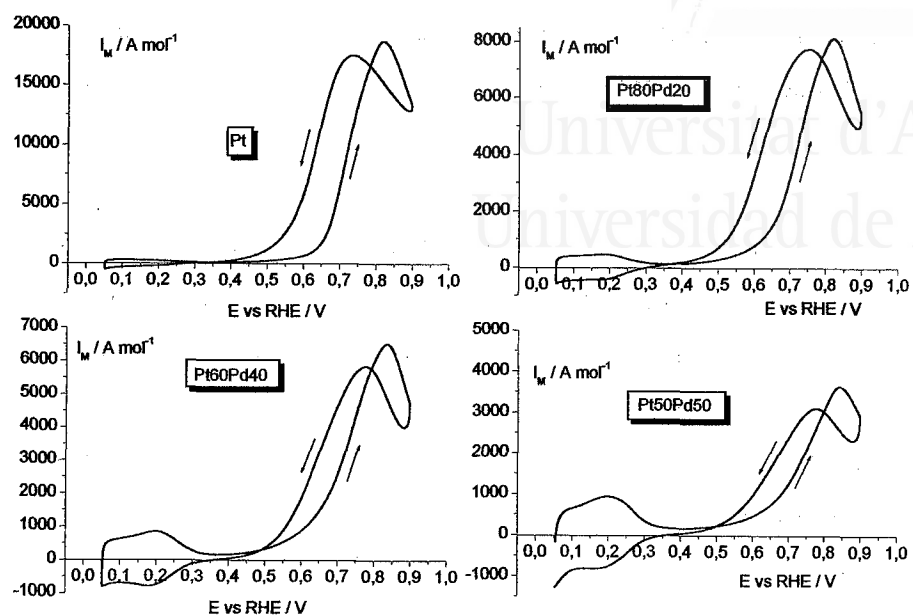


Figure V.47. Methanol electrooxidation on Pt/Pd nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M MeOH, sweep rate 20 mVs^{-1} .

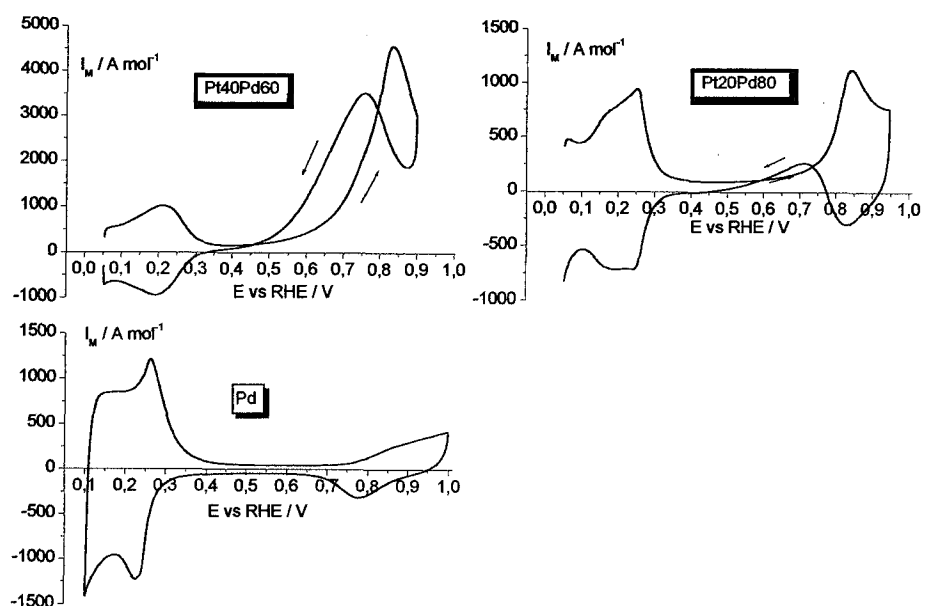
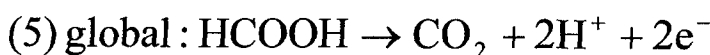
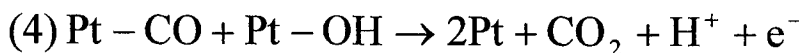
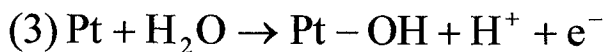
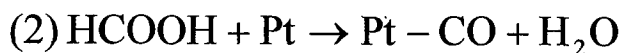
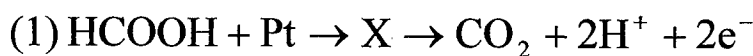


Figure V.47 (cont). Methanol electrooxidation on Pt/Pd nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M MeOH, sweep rate 20 mVs^{-1} .

De forma análoga a la comentada para la oxidación de metanol, se han realizado experiencias con ácido fórmico, que son mucho más interesantes en este tipo de electrocatalizadores de Pt/Pd, y que explicaremos más detalladamente.

El proceso de oxidación de ácido fórmico sobre electrodos de platino policristalinos [46-49], monocristales [50-52] y platino modificados con diferentes adátomos [53-61] ha dado lugar a numerosos trabajos. A pesar de ello, existen pocos trabajos que hayan estudiado el comportamiento de estos sistemas en forma de nanopartículas metálicas, y en éstos, se emplean nanopartículas de Pt, Pt/Pd y Pt/Ru preparadas mediante depósitos espontáneo de Pd y Ru sobre nanopartículas de Pt, para sistema de generación de energía a pequeña escala [20,62,63]. En estos sistemas se han obtenidos corrientes de 62 mA/cm² para Pt/Pd y de 33 mA/cm² y 38 mA/cm² para Pt y Pt/Ru respectivamente, a potenciales de 0.5 V.

Parece claro pues, que el uso de Pd como promotor del Pt en el proceso de electrooxidación del fórmico, permite obtener mejores resultados que los conseguidos con Pt. Para entender el motivo por el que se produce esta mejora, debemos realizar unos breves comentarios sobre el mecanismo de oxidación de ácido fórmico en superficies de Pt. Se acepta que el mecanismo de electrooxidación del ácido fórmico transcurre mediante dos vías paralelas [64-67]. En la primera vía, el ácido fórmico es oxidado directamente a CO₂, reacción (1), mientras que en la segunda vía se produce la formación de CO como intermedio de reacción cuya posterior oxidación genera CO₂, reacciones (2)-(4).



X = Active intermediate

La presencia de Pd en la superficie del Pt mejora la cinética de la reacción (1), evitando la formación del intermedio de CO, reacción (2), que puede envenenar a la superficie [68]. En la figura V.48 a y b, se pueden observar los voltagramas correspondientes a la oxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de Pt, Pd y diferentes muestras bimetálicas de Pt/Pd de composición atómica conocida. La disolución utilizada fue de 0.5 M de H_2SO_4 y 0.1 M de ácido fórmico.

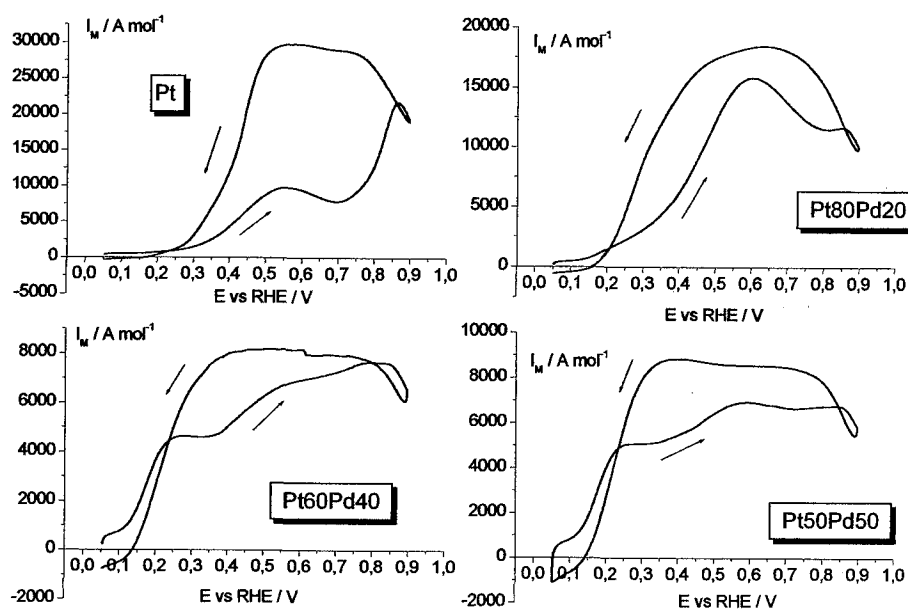


Figure V.48b. Formic acid electrooxidation on Pt/Pd nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M Formic acid, sweep rate 20 mVs^{-1} .

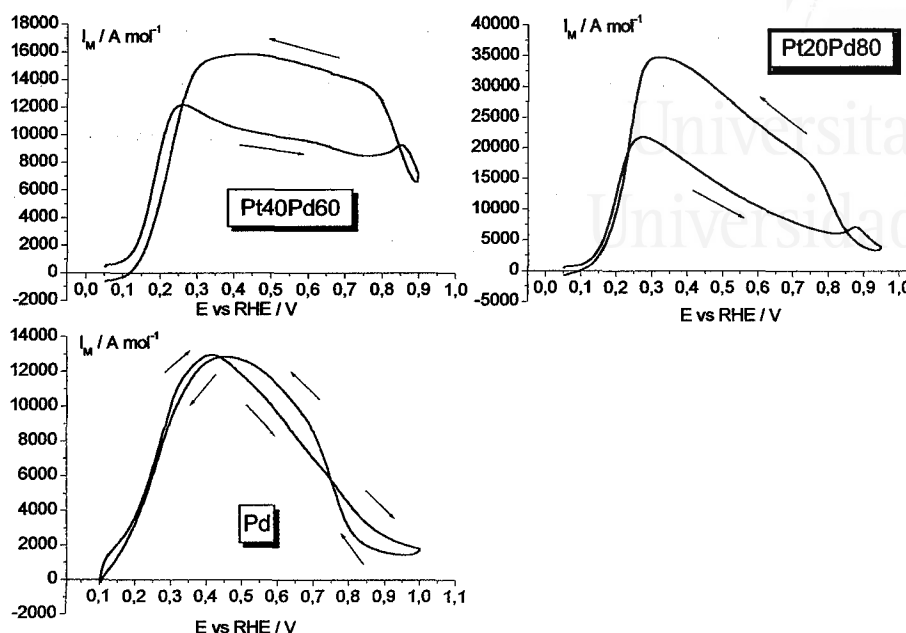


Figure V.48b. Formic acid electrooxidation on Pt/Pd nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M Formic acid, sweep rate 20 mVs^{-1} .

En el caso de nanopartículas de Pt, se observa como la corriente en el barrido hacia potenciales positivos, es mucho más baja que la obtenida en el siguiente barrido hacia potenciales negativos. Para explicar este fenómeno se deben recordar las experiencias de disociación de ácido fórmico. En ellas se observaba que el platino era capaz de disociar a la molécula de fórmico, formando CO adsorbido en su superficie, que se oxidaba a potenciales de aprox. 0.7V y que bloqueaba el electrodo a potenciales bajos. Al alcanzar potenciales en los que es posible oxidar al CO adsorbido, se observa un gran aumento de la corriente al quedar libres sitios activos, capaces de oxidar al fórmico. En este intervalo de potenciales existe un "equilibrio dinámico" entre la oxidación del fórmico, la cual puede darse por cualquiera de los dos mecanismos expuestos anteriormente, y la oxidación del CO, formado como intermedio en la reacción (2). Cuando aumenta la cantidad de Pd de las muestras se observan algunos fenómenos que es necesario comentar. Lo primero que destacamos es que el arranque de la oxidación se produce a potenciales mucho más bajos. Así, mientras que para el

platino, si la oxidación empezaba sobre 0.25-0.3 V, para muestras de Pt60Pd40 la oxidación empieza aproximadamente a 0.1 V, siendo este potencial más o menos invariable al aumentar el contenido en paladio. Además, se observa que la diferencia de corriente anódica entre el barrido de ida y vuelta se hace cada vez menor. Para entender este comportamiento debemos de tener en cuenta que, tal y como se ha visto, el Pd no es capaz de disociar espontáneamente al ácido fórmico, por lo que la posibilidad de generar CO como intermedio de la disociación del fórmico, en el rango de potenciales en el que no se produce la oxidación del fórmico, es sólo debida a la presencia de Pt en superficie. Parece pues, que la presencia de Pd junto al P, hace que la oxidación del fórmico tienda a realizarse siguiendo la reacción (1) de oxidación directa, que se favorece al aumentar el contenido en Pd.

Si se tiene en cuenta, tanto el arranque de la oxidación así como la corriente de oxidación obtenida por mol de electrocatalizador, los resultados parecen indicar que nanopartículas de composición de Pt20Pd80 son las más activas para el proceso de oxidación de ácido fórmico.

V.5. Conclusiones.

Mediante un sistema de microemulsiones se han sintetizado nanopartículas de Pt/Pd de tamaño comprendido entre 3 y 5 nm. La composición atómica de las muestras puede ser controlada fácilmente variando la relación de los precursores de Pt y Pd.

Se ha desarrollado un método de descontaminación de la superficie de las partículas, que permite la eliminación del surfactante sin modificar la estructura y la composición superficial de las muestras.

Tras el proceso de descontaminación, se ha realizado una amplia caracterización electroquímica de las muestras, prestando especial atención a los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno y a la adsorción/oxidación de CO.

Capítulo V

Finalmente se ha estudiado el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de Pt, Pd y Pt_xPd_{100-x} frente a las reacciones de adsorción disociación y oxidación de metanol y ácido fórmico. De los resultados obtenidos destacan aquellos obtenidos en el proceso de electrooxidación de ácido fórmico, en donde nanopartículas de Pt/Pd con una composición de Pt80Pd20 presentan las mejores densidades de corriente molar junto con un potencial de oxidación bajo.

V.6. Bibliografía.

- [1] R. Gómez, Tesis, Universidad de Alicante, Alicante, 1994.
- [2] R. Gómez, A. Rodes, J. M. Pérez, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Surf. Sci.*, 327 (1995) 202.
- [3] R. Gómez, A. Rodes, J. M. Pérez, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Surf. Sci.*, 344 (1995) 85.
- [4] R. Gómez, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 1191.
- [5] B. Álvarez, V. Climent, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) 427.
- [6] B. Álvarez, Tesis, Universidad de Alicante, Alicante, 2001.
- [7] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 222.
- [8] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H. S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, *J. Catal.*, 203 (2001) 1.
- [9] Y. Y. Tong, H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 468.
- [10] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3693.
- [11] B. E. Warren, "X-ray Diffraction". Addison-Wesley, Reading, MA, 1969.
- [12] M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang, *J. Colloid Interface Sci.*, 243 (2001) 102.
- [13] K. Esumi, M. Shiratori, T. Tano, K. Torigou, K. Meguro, *Langmuir*, 7 (1991) 457.
- [14] T. Yonezawa, N. Toshima, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (1995) 4111.
- [15] M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 599.
- [16] M. L. Wu, D. H. Chen, T. C. Huang, *Langmuir*, 17 (2001) 3877.
- [17] D. C. Papagerorgopoulos, M. Keijzer, J. B. Veldhuis, F. A. De Bruijn, *J. Electrochem. Soc.*, 149(11) (2002) A1400.
- [18] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J. M. Feliu. *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 125.
- [19] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J. M. Feliu. *Phys. Chem. Chem, Phys.*, 3 (2001) 3269.
- [20] P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel, A. Wieckowski, *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 599.
- [21] Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 10874.

- [22] M. J. Weaver, S. C. Chang, L. W. H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szlarzyk, D. Zuwaski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992) 247.
- [23] J. M. Orts, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992) 261.
- [24] R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, M. J. Weaver, *Surf. Sci.*, 410 (1998) 48.
- [25] B. Beden, C. Lamy, N. R. De Tacconi, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 691.
- [26] N. Sheppard, T. T. Nguyen, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, 5 (1978) 67.
- [27] R.G. Greenler, K.D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, *Surf. Sci.*, 152-153 (1985) 338.
- [28] K. A. Friedich, A. Marmann, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloids Surf. A / Physicochem. Eng. Aspects*, 134 (1998) 193.
- [29] S. Park, Y.Y. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 509.
- [30] C. Rice, Y.Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, F. Hahn, F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5803.
- [31] M. Baumer, H. Freund, *Prog. Surf. Sci.*, 61 (1999) 127.
- [32] F. M. Hoffmann, *Surface Science. Report*, 3 (1983) 107.
- [33]] T Giessel, O.Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A. M. Bradshaw, C. Baddeley, A. F. Lee, D. K. Lambert, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.*, 406 (1998) 90.
- [34] S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, J. N. Andersen, *Surf. Sci.*, 470 (2000) 171.
- [35] A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, B. Alvarez, A. Rodes, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7263.
- [36] M. Arentz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.*, 506 (2002) 287.
- [37] B. Alvarez, A. Rodes, J. M. Perez, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2018.
- [38] M. J. Weaver, S. Z. Zou, C. Tang, *J. Chem. Phys.*, 111(1999) 368.
- [39] B. Bourguignon, S. Carrez, B. Dranea, H. Dubost, *Surf. Sci.*, 418 (1998) 171.
- [40] F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *Science*, 293 (2001) 1811.
- [41] S. G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.

- [42] J. Clavilier, S. G. Sun *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
- [43] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 1.
- [44] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 239.
- [45] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975) 285.
- [46] S. B. Brummer, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1363.
- [47] A. Wieckowski, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 63 (1975) 365.
- [48] C. Lamy, J. M. Leger, *Proc. Electrochem. Soc.*, 92 (1992) 111.
- [49] S. Wasmus, D. A. Tryk, W. Wielstich, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 205.
- [50] J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 124 (1981) 321.
- [51] S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 184 (1985) 303.
- [52] T. Iwasita, X. H. Xia, E. Herrero, H. D. Liess, *Lagmuir*, 12 (1996) 4260.
- [53] A. H. Taylor, S. Kirkland, S. B. Brummer, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 819.
- [54] S. Motoo, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 429.
- [55] J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 258 (1989) 89.
- [56] J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 113.
- [57] H. A. Gasteiger, N. Markovic, R. Philip N Jr, E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1825.
- [58] E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 368 (1994) 101.
- [59] M. J. Llorca, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 217.
- [60] E. Herrero, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 383 (1995) 145.
- [61] M. D. Macia, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 498.
- [62] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, *J. Power Sources*, 111 (2002) 83.
- [63] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources* 115 (2003) 229.
- [64] R. Parson, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 257 (1988) 9.
- [65] X. Xia, T. Iwasita, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2559.

Capítulo V

[66] N. Markovic, H. Gasteiger, P. Ross, X. Jian, I. Villegas, M. Weaver, *Electrochem. Acta*, 40 (1995) 91.

[67] T. D. Jarvi. E. M. Stuve, "Fundamental aspect of vacuum and electrocatalytic reactions of methanol and formic acid on platinum surfaces" en J. Lipkowski, P. N. Ros (Eds), Wiley, New York, 1998 (Chapter 3).

[68] G. Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9700.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VI

**Influencia de la activación electroquímica *clásica* en el
comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de
Pt/Pd**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo VI. Influencia de la activación electroquímica clásica en el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de Pt/Pd

VI.1. Introducción.

A lo largo del presente trabajo se ha desarrollado un método de síntesis de nanopartículas de composición y tamaño controlados. Además, se ha podido eliminar la presencia de moléculas de surfactante de su superficie mediante métodos químicos y electroquímicos que no modifican ni su estructura ni su composición. Finalmente, se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas utilizando diferentes reacciones de test.

En esta parte del trabajo se estudiará el efecto de la **activación electroquímica clásica** de las superficies, que consiste en el ciclado continuo entre los potenciales de oxidación/reducción de la superficie, sobre el comportamiento electroquímico y electrocatalítico de partículas de Pt/Pd. Se ha considerado este parte del trabajo un capítulo independiente de la memoria, para resaltar la importancia del empleo de tratamientos electroquímicos que no modifiquen la estructura y composición superficial de las muestras, si se desea estudiar las propiedades de las partículas tal y como se obtienen en la síntesis. Si bien pueden existir casos en donde no sea posible alcanzar dicho objetivo, al menos debe ser posible estudiar y entender las posibles modificaciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos, mediante este tipo de tratamiento. Particularmente en el caso de aleaciones, la activación puede cambiar, no sólo la estructura superficial, sino también la composición por disolución de alguno de los componentes de la aleación. Se debe tener en cuenta, especialmente en nanopartículas aglomeradas, que puede existir re-depósito metálico de o de los componentes disueltos.

Como es sabido, la activación electroquímica de la superficie se usa como un pretratamiento estándar con el objetivo de eliminar las impurezas presentes en la superficie de los electrodos. Si bien su influencia es conocida en el uso de electrodos policristalinos y superficies monocristalinas de platino [1-5], pocos trabajos han tenido en cuenta este efecto al utilizar nanopartículas, campo en el que este tratamiento se puede considerar como habitual [6-10].

VI.2. Aplicación de la activación electroquímica.

Para llevar a cabo este estudio, y una vez que se han definido los parámetros experimentales adecuados para la obtención de nanopartículas limpias de Pt, Pd y aleaciones Pt/Pd, éstas se han sometido a dos tipos de tratamientos de oxidación/reducción, tras los cuales se ha analizado el estado de la superficie utilizando como reacciones modelo la adsorción/oxidación de CO y la adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico que, tal y como se ha descrito en el capítulo V, son reacciones sensibles a la composición de nanopartículas. El primer tratamiento utilizado ha sido el ciclado (25 ciclos) de los electrodos entre 0.05 y 1.0 V. En el segundo tratamiento, las nanopartículas se ciclan entre 0.05 y 1.5 V durante 50 ciclos. A 1.5 V se puede considerar que se ha producido la oxidación completa de la superficie de las nanopartículas. Posteriormente, en ambos casos, se analiza el estado de la superficie utilizando las reacciones de test anteriormente mencionadas (capítulo V).

En la figura VI.1 aparecen reflejado el efecto del ciclado hasta un potencial de 1.0 V en nanopartículas de Pt, Pd, Pt80Pd20, Pt50Pd50 y Pt20Pd80.

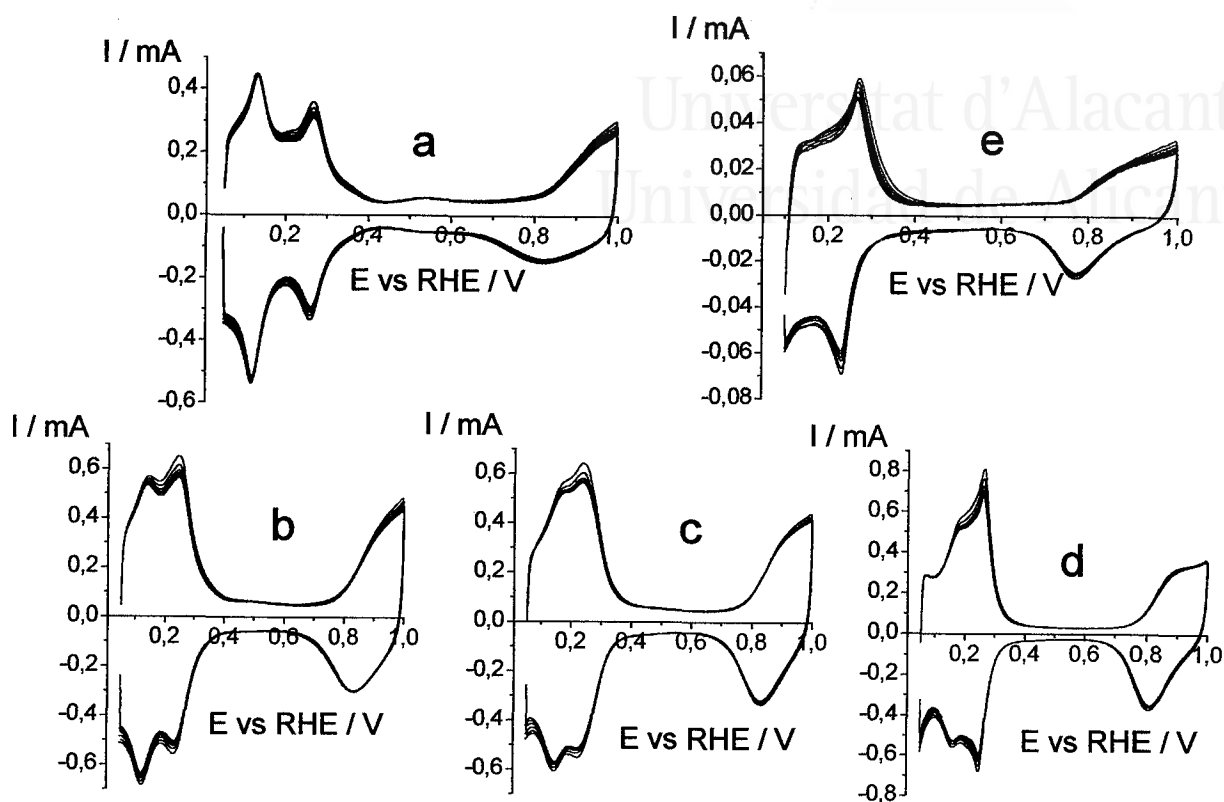


Figure VI.1. Voltammograms of a) Pt, b) Pt₈₀Pd₂₀, c) Pt₅₀Pd₅₀, d) Pt₂₀Pd₈₀ and e) Pd nanoparticles during the polarisation scans up to 1V (25 cycles). Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mVs⁻¹.

Se puede observar que en todos los casos se produce una ligera disminución de la carga eléctrica asociada a la región de hidrógeno. A pesar de ello, no se observa una gran modificación en el perfil voltamétrico de las nanopartículas, lo que podría indicar que no existe una gran modificación ni en su composición atómica superficial ni en su estructura superficial. Con objeto de analizar más detalladamente la influencia del ciclado hasta 1.0 V en las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas, se han llevado a cabo experimentos de adsorción/oxidación de CO. En la figura VI.2 aparecen reflejados los voltagramas correspondientes a la oxidación del CO adsorbido a un potencial de 0.03 V.

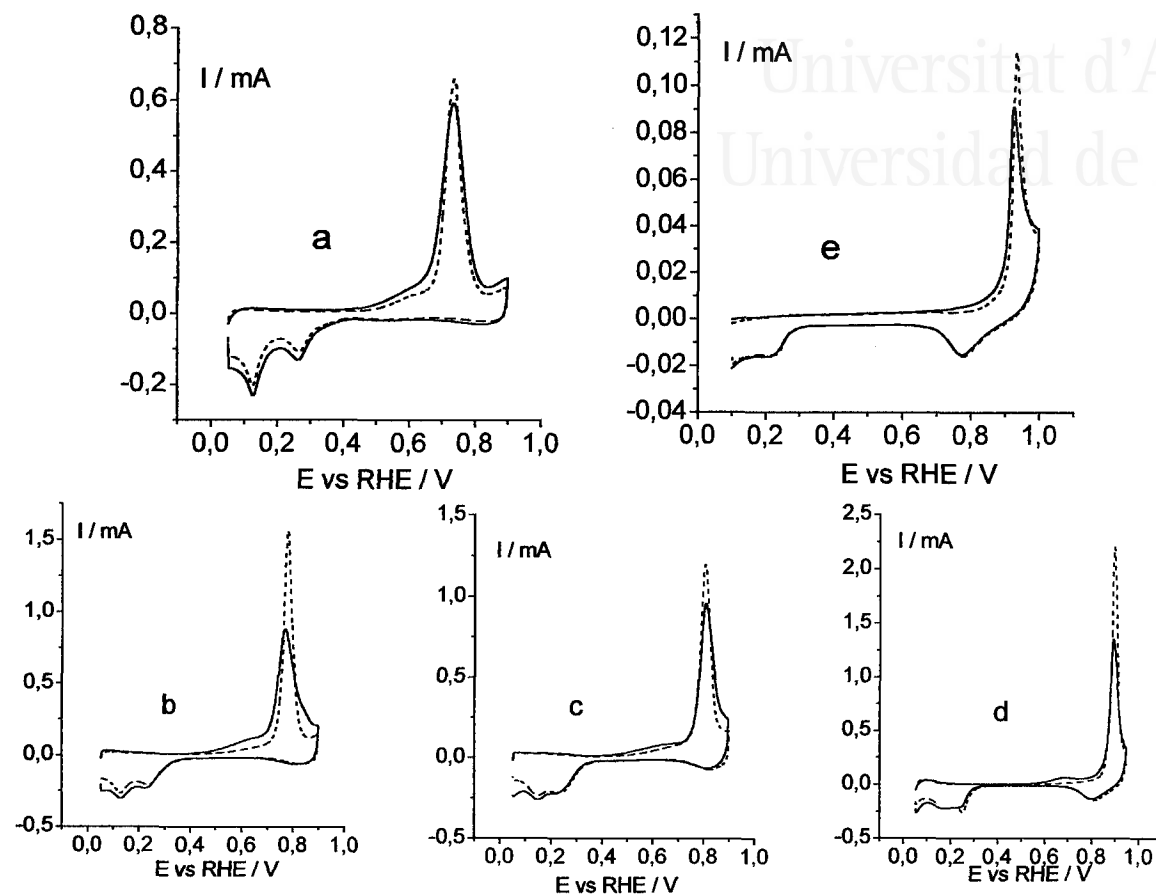


Figure VI.2. CO oxidation on a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt50Pd50, d) Pt20Pd80 and e) Pd nanoparticles before (—) and after (---) the polarisation scans up to 1V (25 cycles). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

En la figura VI.2 se observa que la posición del pico de oxidación de CO, que depende de la composición superficial de las nanopartículas (ver figura V.33), no se modifica substancialmente tras el proceso de ciclado hasta 1.0 V. Sin embargo, el pico de oxidación sufre alguna modificación que es interesante destacar. Se observa que el pico se hace más estrecho y más alto tras el tratamiento. Si se tiene en cuenta que en el pico de oxidación de CO se engloba la oxidación de CO en sitios con diferente

simetría, los resultados parecen indicar que durante el tratamiento hasta 1.0 V se produce una reorganización de la superficie que además de producir una ligera pérdida de área superficial, hace que la distribución de sitios superficiales sea más estrecha. Esto pudiera ser debido a que la estructura superficial inicial de las partículas presenta una elevada densidad de sitios de defectos, bordes, esquinas que se reorganizan tras el primer tratamiento de oxidación/reducción.

Se han realizado también experimentos de adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en las figuras VI.3 y VI.4

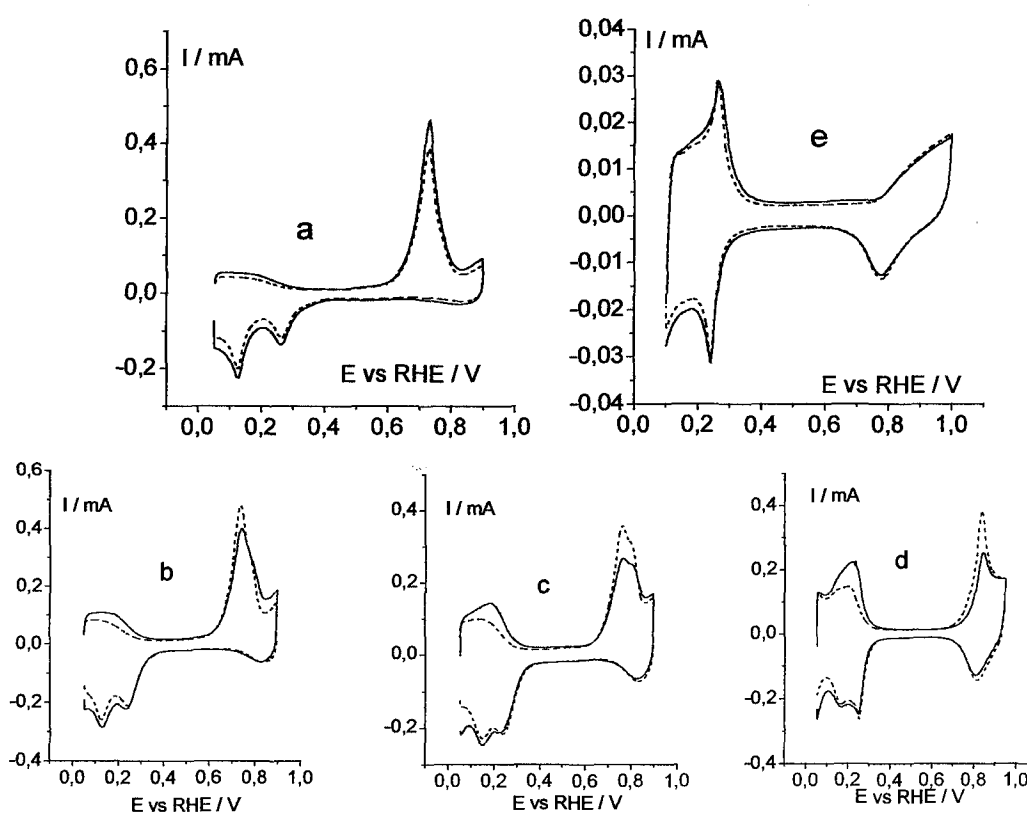


Figure VI.3. Methanol dissociation on a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt50Pd50, d) Pt20Pd80 and e) Pd nanoparticles before (—) and after (---) the polarisation scans up to 1V (25 cycles). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

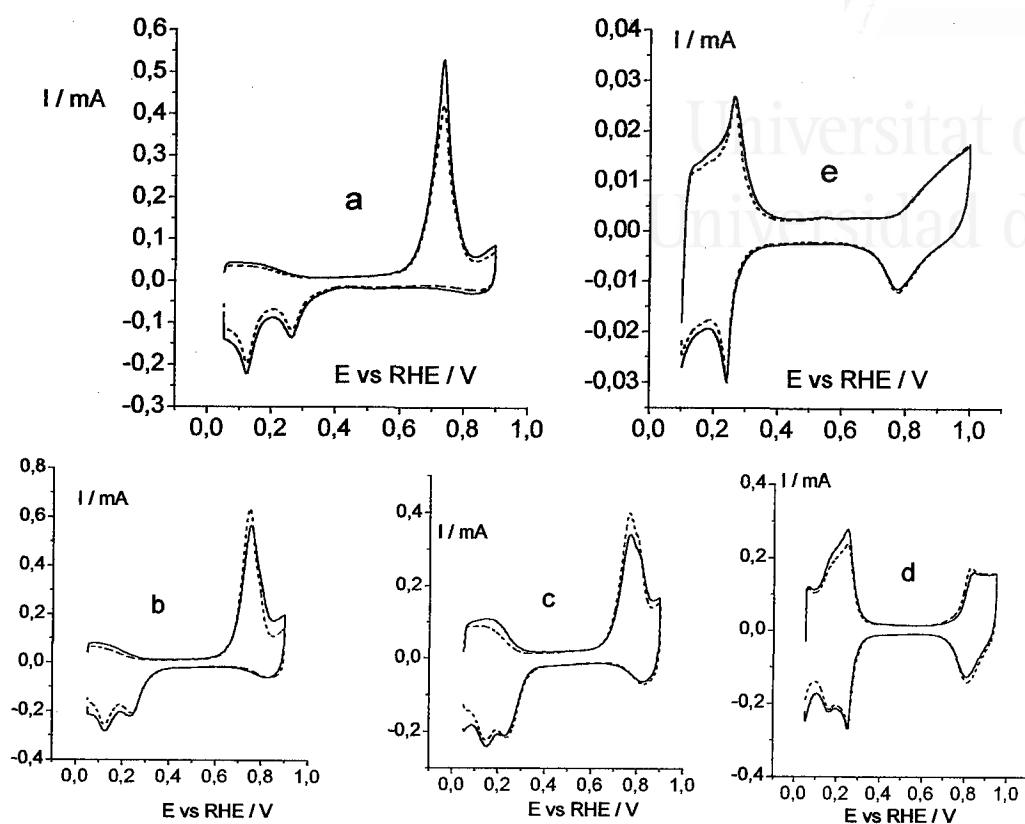


Figure VI.4. Formic acid dissociation on a) Pt, b) Pt₈₀Pd₂₀, c) Pt₅₀Pd₅₀, d) Pt₂₀Pd₈₀ and e) Pd nanoparticles before (—) and after (---) the polarisation scans up to 1V (25 cycles). Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 20 mVs⁻¹.

Los resultados obtenidos en los procesos de adsorción disociativa son mucho más interesantes y muestran una mayor y más precisa información que los obtenidos al estudiar el proceso de adsorción/oxidación de CO. Es importante destacar que tal y como se había indicado en el capítulo V, el proceso de disociación de metanol y ácido fórmico sólo tiene lugar sobre Pt y no sobre Pd, por lo que la adsorción de estos compuestos es un proceso ideal para estudiar el efecto del ciclado sobre la composición superficial de las muestras.

Los resultados obtenidos para Pd puro muestran únicamente una ligera disminución de la carga eléctrica de la zona de hidrógeno, ya que ni el metanol ni el ácido fórmico se disocian sobre esta superficie. En el caso del Pt puro, se observa una disminución tanto de la carga eléctrica asociada a la región de hidrógeno, como de la carga de oxidación de CO, generado como intermedio de los procesos de disociación. Esta disminución de carga eléctrica puede ser debida a una disminución del área superficial tras el tratamiento de oxidación/reducción o a una contaminación, aunque creemos que esta última posibilidad debe ser descartada. No obstante, al contrario de lo que se observaba en el proceso de oxidación del CO adsorbido, no se observa ninguna modificación substancial (amplitud e intensidad) en el pico de oxidación del CO proveniente de la disociación. Esto parece indicar que las reacciones de adsorción disociativa de metanol y fórmico son menos sensibles a los cambios estructurales que el proceso de adsorción directa de CO.

El comportamiento de las muestras bimetálicas, antes y después del proceso de oxidación/reducción de la superficie hasta 1.0 V, muestra algunos fenómenos muy interesantes. Lo primero que se debe destacar es que tras el proceso de oxidación/reducción superficial, la carga asociada al proceso de oxidación del CO, así como el grado de bloqueo de las nanopartículas aumentan. Este fenómeno puede ser explicado si la concentración de Pt aumenta a causa del ciclado, lo que implica la existencia de un proceso de disolución del Pd en superficie que, aunque no es demasiado importante en este rango de potencial, si altera ligeramente la composición atómica superficial inicial de las muestras bimetálicas. Este proceso de disolución justifica los resultados obtenidos con Pd puro, pero no da respuesta a las modificaciones observadas en el caso del Pt puro ya que un electrodo policristalino sometido al mismo tratamiento no presenta cambios apreciables.

Utilizando una metodología similar se han ciclado las nanopartículas hasta un límite superior de potencial de 1.5V y se ha analizado su comportamiento electroquímico. La figura VI.5 muestra los voltagramas obtenidos durante este tratamiento.

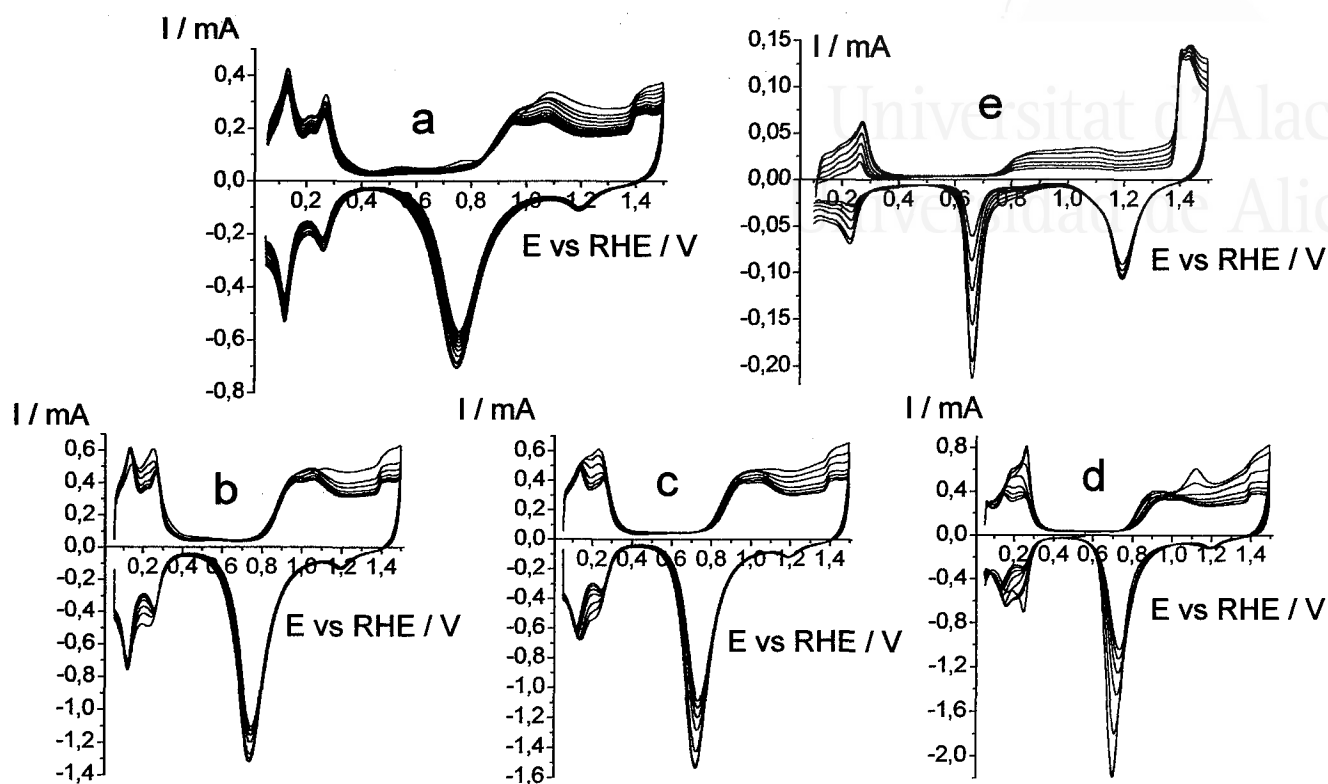


Figure VI.5. Voltammograms of a) Pt, b) Pt₈₀Pd₂₀, c) Pt₅₀Pd₅₀, d) Pt₂₀Pd₈₀ and e) Pd nanoparticles during the polarisation scans up to 1.5 V. Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mVs⁻¹.

En el caso de Pd puro, se observa una gran disminución de la carga eléctrica asociada a los procesos que tienen lugar en la región de hidrógeno, zona doble capa y región de oxidación/reducción superficial. No obstante, el perfil voltamétrico permanece invariable durante todo el proceso. Estos fenómenos pueden ser fácilmente atribuidos a una gradual disolución electroquímica de Pd. Este proceso de disolución puede continuarse hasta obtener una completa disolución del Pd.

La situación con Pt puro es más complicada de entender ya que a pesar de la teórica estabilidad del Pt másico en las condiciones electroquímicas utilizadas, los

voltagramas obtenidos (figura VI.5a) muestran una considerable pérdida de carga eléctrica. Además, se debe destacar que en el perfil voltamétrico característico de la región de hidrógeno, los picos de adsorción/desorción de hidrógeno en sitios de diferente simetría, aparecen mucho más marcados (figura VI.6).

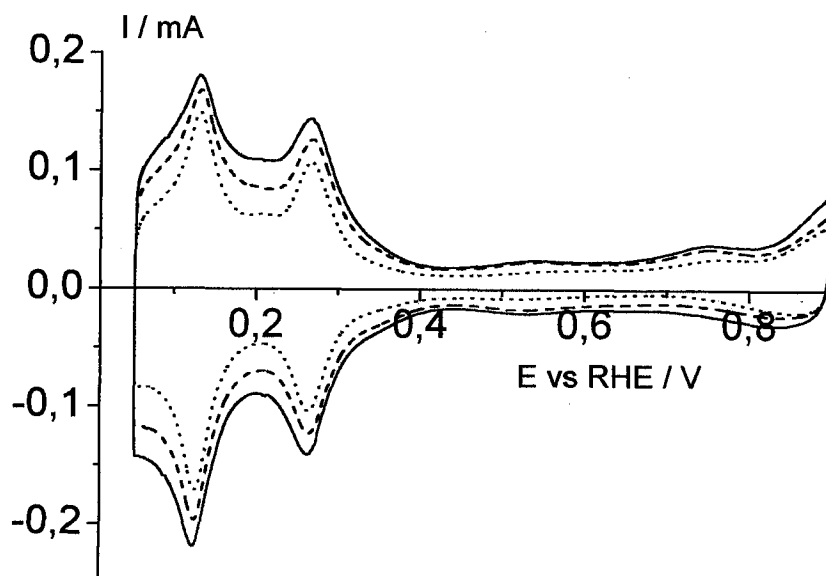


Figure VI.6. Voltammograms of Pt nanoparticles before (—) and after the polarisation scans up to 1.0 V (25 cycles) (---) and 1.5 V (50 cycles) (···). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

La explicación de la influencia del ciclado sobre las nanopartículas de Pt puede basarse en dos posibles procesos. Por un lado, es ampliamente aceptado que el ciclado hasta 1.5 V, en el caso del platino masivo, produce importantes modificaciones estructurales debido a una reorganización de la superficie sin que ello conlleve una pérdida de carga [5]. Sin embargo, y en el caso de las nanopartículas de Pt, esta reorganización superficial puede originar una disminución de su área superficial, posiblemente debida a una redistribución de los átomos colocados en posiciones más inestables (bordes, esquinas y defectos). Esta reorganización daría lugar a dominios

mucho más grandes y por lo tanto, justificaría la presencia de picos de adsorción/desorción mucho más marcados. Por otro lado, la otra posibilidad es la existencia de un mero proceso de disolución de átomos de Pt con bajos índices de coordinación que pudiera, o no, estar acompañada por un proceso de redistribución superficial. El empleo de la microbalanza de cuarzo electroquímica (EQCM) podría confirmar la existencia de este proceso de disolución. Los resultados obtenidos con la microbalanza se mostrarán un poco más adelante.

En el caso de las nanopartículas bimetálicas, figuras VI.5b, 5c y 5d, se observan importantes modificaciones en los perfiles voltamétricos que es necesario destacar detalladamente. En primer lugar, los voltagramas muestran una gradual disminución de carga eléctrica, siendo esta pérdida mucho más importante en las muestras con mayor contenido en Pd. Se observa además, que el ciclado modifica claramente el perfil voltamétrico de la región de hidrógeno que tiende a ser similar al observado en el caso de Pt. La figura VI.7 muestra más claramente las modificaciones en el perfil voltamétrico de la región de hidrógeno para los diferentes tipos de partículas.

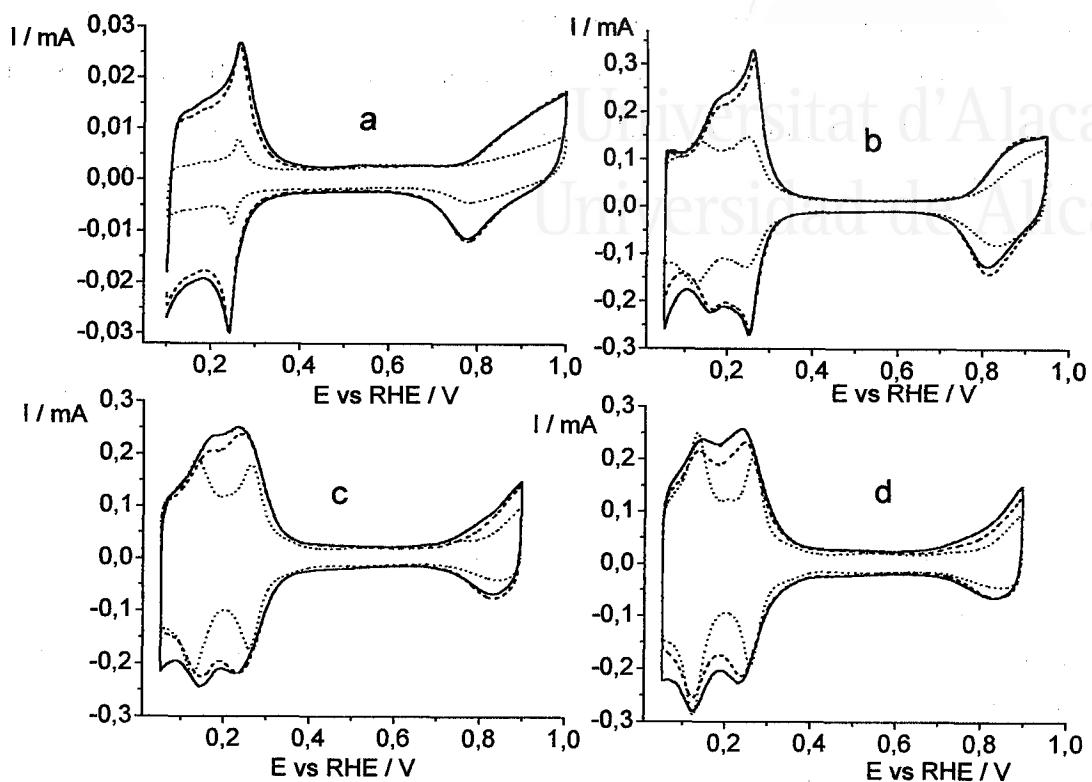


Figure VI.7. Voltammograms of a) Pd, b) Pt₂₀Pd₈₀, c) Pt₅₀Pd₅₀ and d) Pt₈₀Pd₂₀ nanoparticles before (—) and after the polarisation scans up to 1.0 V (25 cycles) (---) and 1.5 V (50 cycles) (···). Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 20 mVs⁻¹.

Finalmente, en las figuras VI.5b, 5c y 5d, también se observa un desplazamiento del pico de reducción de los óxidos hacia valores más positivos, característicos de superficies más ricas en Pt. Los resultados obtenidos con las muestras bimetálicas y con Pd puro, muestran pues, que durante los procesos de activación de la superficie, existe una importante disolución electroquímica del Pd presente en la superficie, lo que origina una nueva superficie mucho más enriquecida en Pt, que, obviamente, presenta un perfil voltamétrico similar al característico de superficies de este metal.

Se han llevado a cabo experimentos electrocatalíticos con las nanopartículas cicladas hasta 1.5 V. La figura VI.8 muestra los resultados obtenidos utilizando la reacción de adsorción/oxidación de CO.

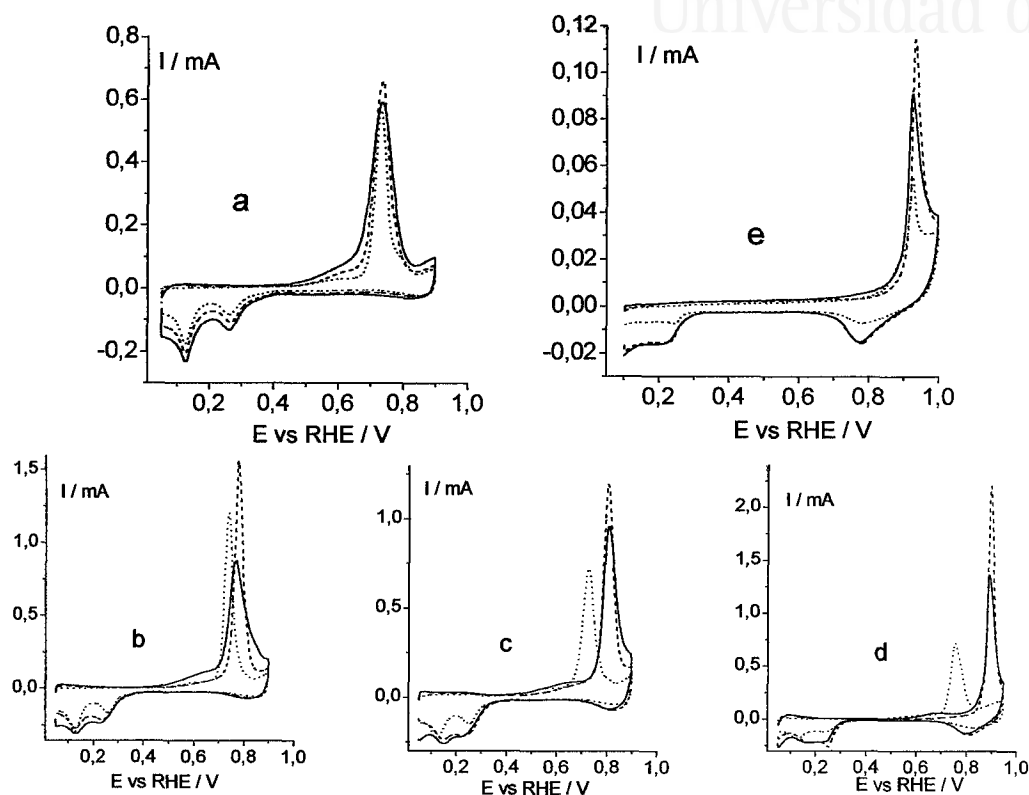


Figure VI.8. CO oxidation on a) Pt, b) Pt₈₀Pd₂₀, c) Pt₅₀Pd₅₀, d) Pt₂₀Pd₈₀ and e) Pd nanoparticles before (—) and after the polarisation scans up to 1.0 V (25 cycles) (---) and 1.5 V (50 cycles) (···). Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 20 mVs⁻¹.

Los resultados obtenidos confirman la existencia de una clara disolución del Pd y de la formación de una superficie con propiedades electroquímicas mucho más similares a las del Pt puro. Estas modificaciones son mucho más evidentes en las muestras con mayor contenido en Pd (figuras VI.8c y 8d). Resultados similares se

encontraron para los procesos de adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico, figuras VI.9 y VI.10.

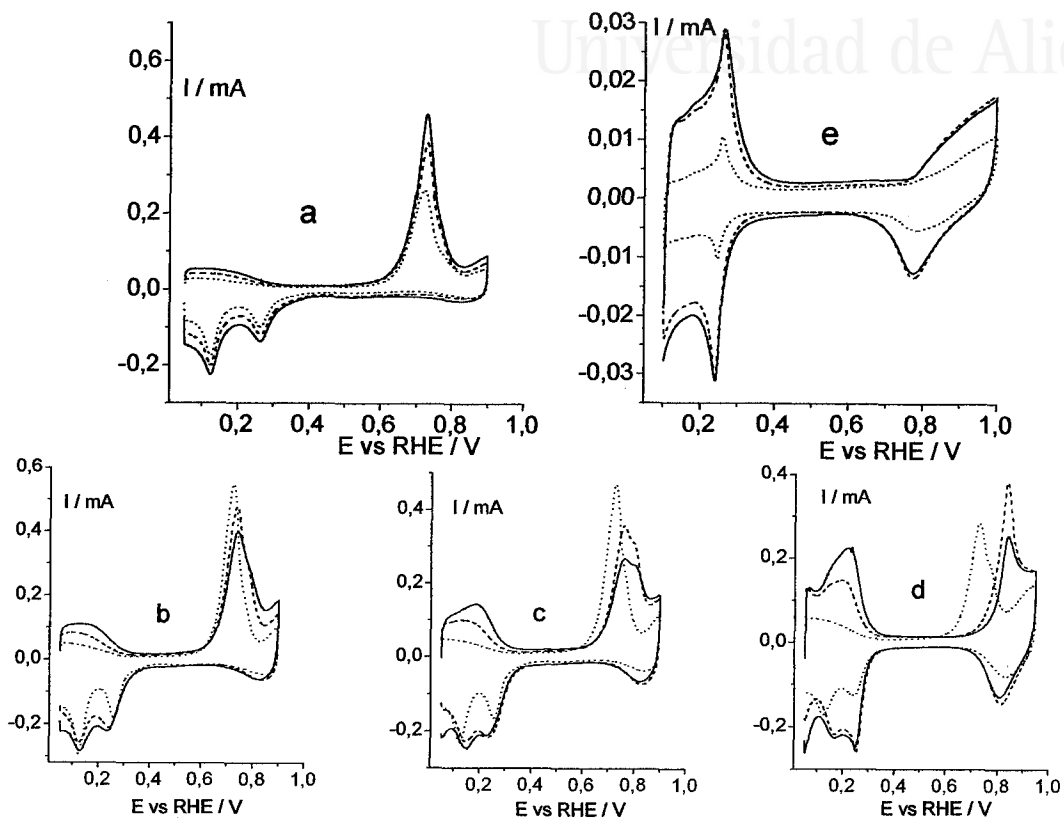


Figure VI.9. Methanol dissociation on a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt50Pd50, d) Pt20Pd80 and e) Pd nanoparticles before (—) and after the polarisation scans up to 1.0 V (25 cycles) (---) and 1.5 V (50 cycles) (···). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

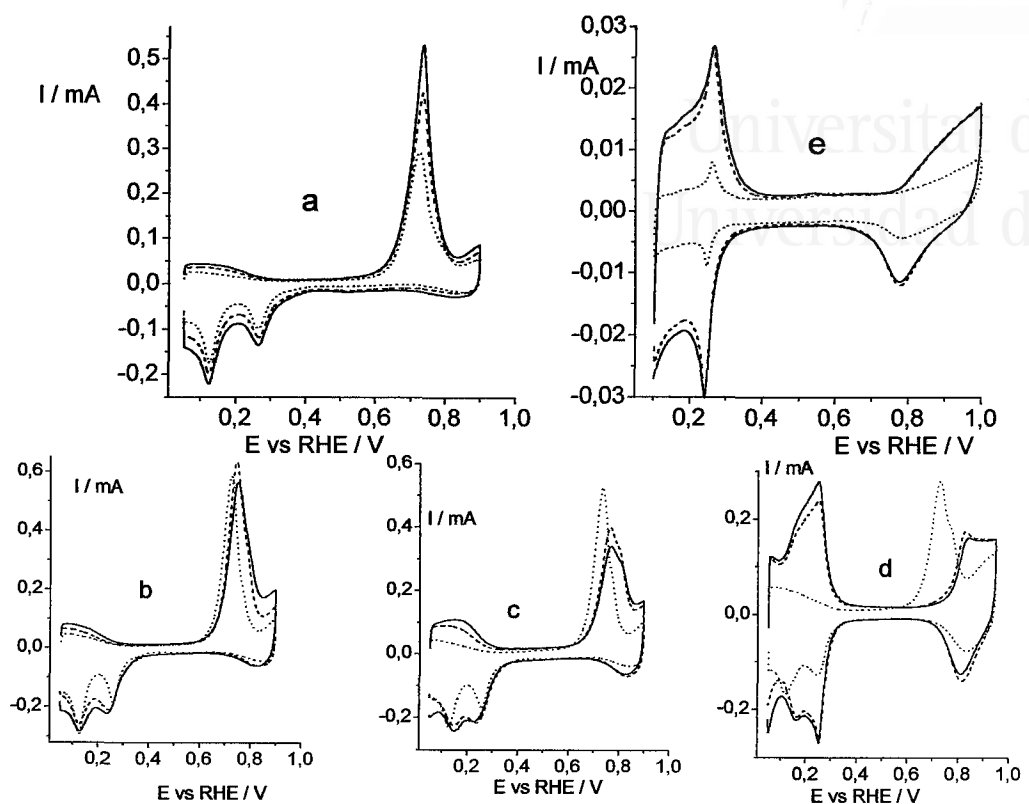


Figure VI.10. Formic acid dissociation on a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt50Pd50, d) Pt20Pd80 and e) Pd nanoparticles before (—) and after the polarisation scans up to 1.0 V (25 cycles) (---) and 1.5 V (50 cycles) (···). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Una vez que se ha visto que la utilización del método de activación electroquímica produce importantes modificaciones en la composición superficial de las muestras, se ha llevado a cabo un último ensayo en el que se ha pretendido mostrar que estas modificaciones superficiales ya ocurren desde el primer barrido hasta 1.5 V, aunque lógicamente aumentan con el número de éstos. La figura VI.11 muestra el voltagrama correspondiente a los ciclos 1, 6 y 66 hasta 1.5 V, así como su respuesta electrocatalítica frente al proceso de adsorción disociativa de metanol.

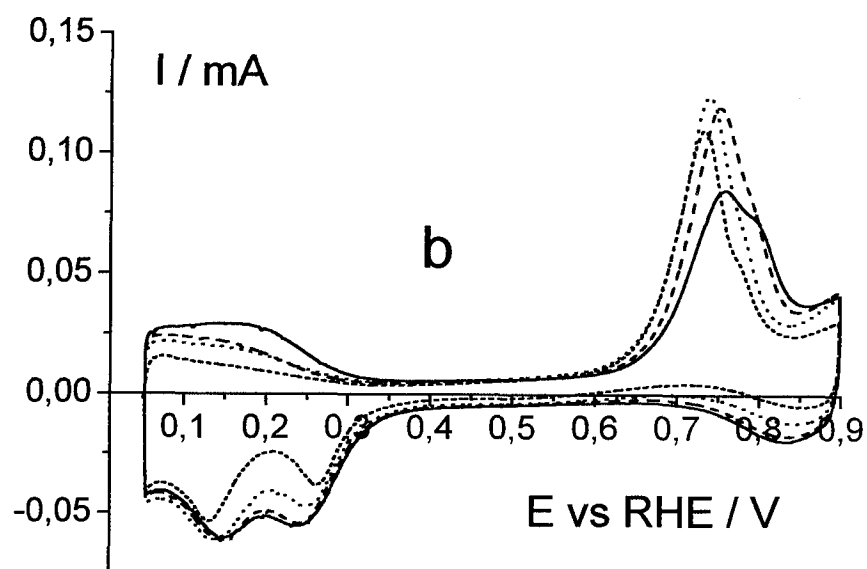
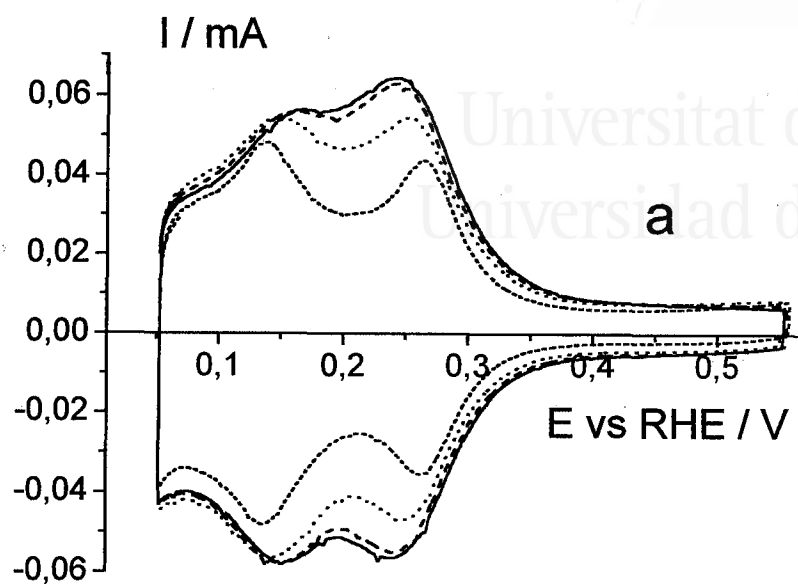


Figure VI.11. Voltammograms and methanol dissociation on Pt50Pd50 nanoparticles after the polarisation scans up to 1.5 V. Initial surface (—), 1st cycle (---), 6th (···) and 66rd (-·-). Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Al principio de este capítulo se han indicado las condiciones experimentales en las que se han realizado este tipo de experimentos (50 mV s^{-1} y un ligero burbujeo de Ar). Estas condiciones, que podrían ser consideradas como típicas, no han sido elegidas de forma casual. Existen diferentes trabajos en la bibliografía que muestran la existencia de procesos de disolución y re-depósito de Pd sobre Pt. Es por ello importante, disponer de condiciones experimentales que eviten en lo posible el re-depósito del Pd que se disuelve de la superficie de las muestras. Para comprobar dicho efecto, se han realizado diferentes experiencias aumentando la velocidad de barrido o bien eliminado el burbujeo de Ar en la disolución (su función era la de producir un cierto nivel de agitación de la disolución que consiguiera alejar el Pd disuelto de la superficie del electrodo). Algunos de los resultados se muestran en las figuras VI.12 y VI.13.

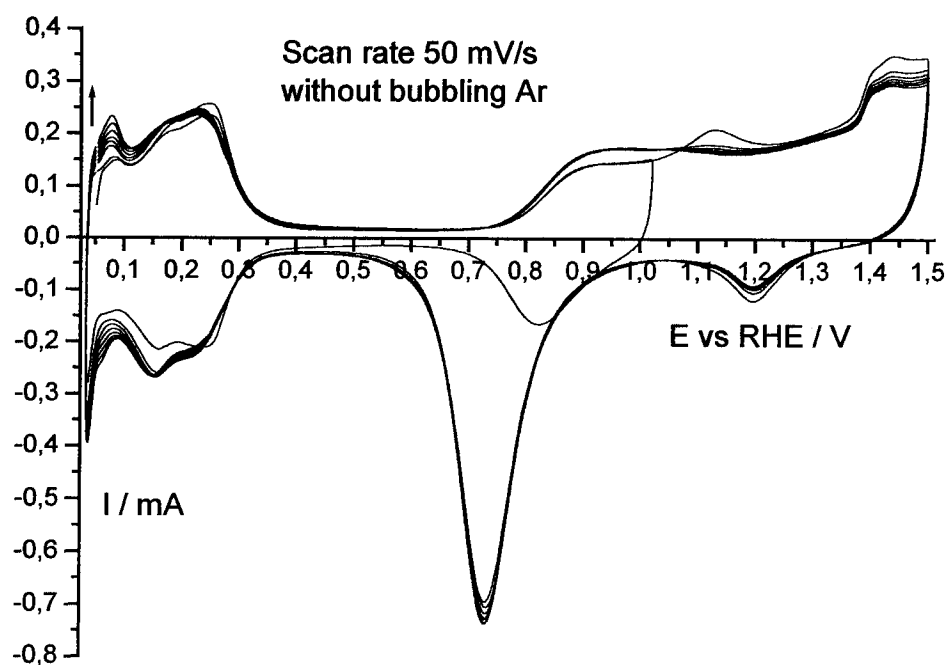


Figure VI.12. Voltammograms of Pt₂₀Pd₈₀ nanoparticles during the polarisation scans up to 1.5 V without bubbling Ar (first cycles). Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mVs⁻¹.

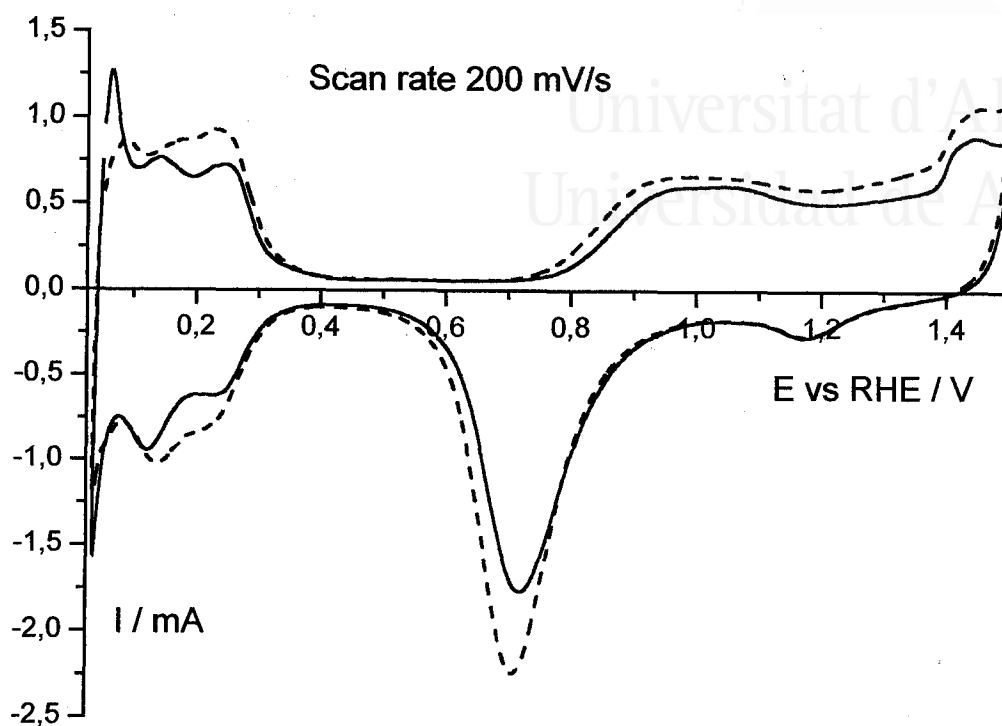


Figure VI.13. Voltammograms Pt20Pd80 nanoparticles during the polarisation scans up to 1.5 V at 200 mV s^{-1} and bubbling Ar. Before cycling (—) and after cycling (---). Test solution: $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

En ambos casos (figuras VI.12 y VI.13) se observa la aparición de un pico sobre 0.05 V que está asociado a un proceso de re-depósito del Pd próximo a la superficie de las nanopartículas. Igualmente, la disminución de la carga de reducción de los óxidos superficiales es más rápida en presencia de burbujeo que en ausencia del mismo, lo que estaría de acuerdo con nuestra suposición. El aumento de la velocidad de barrido en presencia de una ligera agitación producto del burbujeo de Ar, hace igualmente que la pérdida de Pd sea mucho más lenta debido a su re-deposición electroquímica. Los resultados obtenidos son similares a los mostrados por G. S. Attard y col [11].

Se ha demostrado que la aplicación de la denominada activación electroquímica de la superficie sobre nanopartículas de Pt, Pd y Pt/Pd produce importantes alteraciones en su estructura y en su composición atómica superficial. Mientras que el proceso de disolución electroquímica del Pd en superficie ha quedado bien aclarado, en el caso del platino puro, las modificaciones observadas podían ser atribuidas a un proceso de reorganización de la superficie que podría venir acompañado o no de un proceso de disolución de átomos de Pt con bajos índices de coordinación. Con objeto de identificar claramente estos procesos, se ha empleado la microbalanza de cuarzo electroquímica (EQCM).

VI.3. Aplicación de la EQCM al estudio de nanopartículas.

La microbalanza de cuarzo (QCM) es un dispositivo muy sensible que permite analizar variaciones de masa en el rango de los nanogramos [12]. El acoplamiento de la QCM a sistemas electroquímicos (EQCM) permite estudiar la cantidad de especies fuertemente adsorbidas sobre la superficie en términos de variación de masa en función del potencial [13]. Aunque la EQCM ha sido usada en el estudio de fenómenos de adsorción en diferentes sistemas electrocatalíticos [14-17] la interpretación de los resultados engloba, no sólo una variación de masa, sino muchos otros factores que no han sido considerados en la ecuación de Sauerbrey (ver capítulo Métodos Experimentales). A este respecto, Hepel ha realizado una revisión muy interesante sobre la teoría y principios básicos de la EQCM mostrando la complejidad en la interpretación de los resultados [18].

En la mayoría de los trabajos publicados, los estudios han sido realizados directamente sobre los cuarzos (recordar que los cuarzos vienen recubiertos por una capa de Au o de Pt, depositada por sputtering, de unos 0.3 μm sobre un sustrato de Ti depositado directamente sobre el cuarzo) o bien con materiales que ha sido electrodepositados sobre el Pt o el Au. En ambos casos los depósitos son homogéneos y rígidos lo que evitan deformaciones en el movimiento oscilatorio del cuarzo.

En nuestro caso, la utilización de nanopartículas puede producir algunos problemas debido a la imposibilidad de obtener depósitos totalmente homogéneos y rígidos sobre los electrodos por lo que es necesario estudiar previamente cómo responde la QCM en función de la cantidad de partículas depositadas y de su posición en el cuarzo.

Los experimentos han sido realizados con cuarzos trabajando a 9 MHz y con un área de electrodos de 0.2 cm². La sensibilidad es de 5,6 ng Hz⁻¹ cm⁻² lo que implica un factor de 1,1 ng Hz⁻¹. El factor de sensibilidad de los cuarzos ha sido confirmado realizando depósitos electroquímicos de Cu⁺² y Ag⁺¹ sobre cuarzos de Pt. Los resultados obtenidos de 1,26 ng Hz⁻¹ y 1 ng Hz⁻¹, respectivamente, son similares a los aportados por la casa comercial.

La primera parte del estudio consiste en determinar cual es la respuesta de la QCM en función de la concentración de nanopartículas, posición del depósito, dispersión del depósito, etc. En primer lugar, se depositan 5 µL de la disolución que contiene a las diferentes nanopartículas y se compara su respuesta en frecuencia, respecto del depósito que se forma tras añadir a los 5 µL de muestra, 5 µL de H₂O, con objeto de aumentar el área de mojado y así incrementar la dispersión de las nanopartículas. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla VI. 14.

QCM/Pt				
Sample	5 µL sample		5 µL sample + 5 µL H ₂ O	
	Δf / Hz	Δm / µg	Δf / Hz	Δm / µg
Pt	2215	2.50	1203	1.36
Pt80Pd20	6811	7.70	4910	5.55
Pt50Pd50	4546	5.14	3629	4.10
Pt20Pd80	2329	2.63	1397	1.58
Pd	1420	1.60	816	0.92

Table VI.14. Effect of the dispersion of the nanoparticles on the QCM measurement.

Como se puede observar, los resultados son completamente diferentes y siempre se encuentran variaciones de frecuencia menores cuando el área de mojado es mayor, es decir, cuando las muestras están más dispersadas. Si comparamos ambas medidas con la masa real de las muestras determinada por ICP (tabla V.15), se observa que los valores de masa encontrados empleando la QCM son superiores a los reales salvo en el caso de Pt.

Sample	Mass / μL (ICP)	Mass / 5 μL (ICP)
Pt	0.34	1.70
Pt80Pd20	0.79	3.95
Pt50Pd50	0.47	2.35
Pt20Pd80	0.26	1.30
Pd	0.11	0.55

Table VI.15. Platinum and palladium content determined by ICP.

En un intento de mejorar las medidas de la QCM y aproximarlas más a los valores reales de masa, se decidió aumentar la dispersión de las nanopartículas, disminuyendo el volumen de muestra añadido pero manteniendo constante la adición de H_2O . Los resultados aparecen reflejados en la tabla VI.16.

QCM/Pt		
<i>1 μL sample + 5μL H₂O</i>		
Sample	Δf / Hz	Δm / μ g
Pt	372	0.42
Pt80Pd20	1584	1.79
Pt50Pd50	1040	1.18
Pt20Pd80	566	0.64
Pd	332	0.38

Table VI.16. Effect of the dispersion of the nanoparticles on the QCM results (To be compared with Table VI.14).

Como se puede observar, los resultados obtenidos siguen estando alejados de los valores reales (Tabla VI.15). Experiencias similares se realizaron con los cuarzos cubiertos de oro. Los resultados aparecen reflejados en la tabla VI.17.

Se puede observar que los valores son sensiblemente diferentes de los obtenidos en las experiencias con los cuarzos de platino. Toda esta serie de resultados son una clara indicación de que la respuesta de la QCM no sólo depende de la masa depositada sino también del grado de dispersión o aglomeración y de la naturaleza del sustrato.

QCM/Au		
<i>1 μL sample + 5μL H₂O</i>		
Sample	Δf / Hz	Δm / μg
Pt	658	0.74
Pt80Pd20	1688	1.91
Pt50Pd50	1217	1.38
Pt20Pd80	579	0.65
Pd	368	0.42

Table VI.17. Effect of the dilution of the nanoparticles drop on the QCM results (To be compared with Table VI.16).

La siguiente serie de experimentos está encaminada a estudiar el grado de reproducibilidad de las medidas. Para ello, y tanto sobre los cuarzos de platino como sobre los de oro se depositaron 2 μL de muestra y se midió su respuesta en frecuencia. Esta secuencia se repitió 3 veces, depositando el 2º y 3º depósito, sobre el ya realizado. Los resultados aparecen en las tablas VI.18a y b.

QCM/Pt						
<i>2 μL sample</i>						
Sample	Δf / Hz			Δm / μg		
Pt	1580	1558		1.79	1.76	
Pt80Pd20	3540	3372	3448	4.00	3.81	3.90
Pt50Pd50	2375	2425		2.68	2.74	
Pt20Pd80	1155	1228	1132	1.31	1.39	1.28
Pd	778	771		0.88	0.87	

Table VI.18a. Reproducibility of the QCM/Pt measurements for successive additions of nanoparticle drops of equal volume and deposited at the same geometric position.

Influencia de la activación electroquímica en nanopartículas de Pt/Pd

QCM/Au						
<i>2 μL sample</i>						
Sample	Δf / Hz			Δm / μ g		
Pt	1608	1677	1677	1.82	1.90	1.90
Pt80Pd20	4113	4162	4410	4.65	4.70	4.98
Pt50Pd50	2441	2560	2566	2.76	2.89	2.90
Pt20Pd80	1312	1313	1307	1.48	1.48	1.48
Pd	859	873	865	0.97	0.99	0.98

Table VI.18b. Reproducibility of the QCM/Pt measurements for successive additions of nanoparticle drops of equal volume and deposited at the same geometric position.

Si en cada una de las series se calcula la relación entre la masa real (Tabla VI.15) y la variación de frecuencia media, la constante obtenidas es prácticamente la misma para todos los casos (excepto para el Pd puro), pero muy diferente a la encontrada para un proceso de depósito metálico electroquímico (1.13 ng Hz⁻¹ (valor medio obtenido tras los depósitos electroquímicos de Cu⁺² y Ag⁺¹)), tabla VI.19. Únicamente en el caso de nanopartículas de Pd la constante es sensiblemente diferente a la encontrada con el resto de las muestras.

	QCM/Pt	QCM/Au
Sample	Mass _{ICP} / Δf (ng Hz ⁻¹)	Mass _{ICP} / Δf (ng Hz ⁻¹)
Pt	0.43	0.41
Pt80Pd20	0.46	0.37
Pt50Pd50	0.39	0.37
Pt20Pd80	0.44	0.39
Pd	0.28	0.25

Table VI.19. QCM constants for the deposit of nanoparticles calculated using the mass values measured by ICP and the mean frequency values (table VI.18).

El siguiente punto que analizar fue la influencia de la posición del depósito de nanopartículas sobre el cuarzo. Para ello, se han realizado diferentes depósitos de Pt en diferentes zonas del cristal de cuarzo y se ha analizado su influencia en la respuesta en frecuencia, figura V.20.

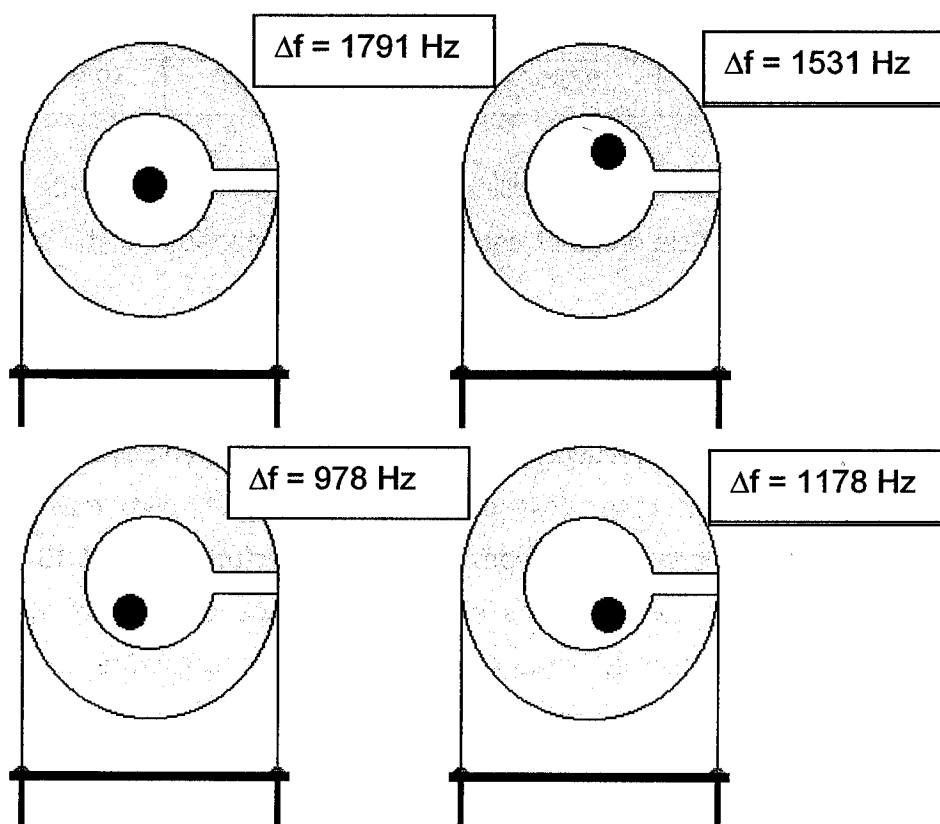


Figure VI.20. Effect of the position of the deposit on the QCM response. $V_{\text{sample}} = 2 \mu\text{L}$.

Se puede observar que la variación de frecuencia depende fuertemente de la posición del depósito. Sin embargo, ello no implica que el sistema deje de ser reproducible, ya que si se realiza un segundo depósito en el mismo sitio que el primero, la variación de la frecuencia se mantiene constante independientemente de la posición del mismo, tal y como se ha visto en la tabla VI.18a y b.

Para comprender mejor el funcionamiento de la QCM, se decidió estudiar también cómo afectaba la presencia de disolución en la respuesta de frecuencia del cuarzo. Para ello se monta el cuarzo en el "holder" (ver capítulo Métodos Experimentales) y tras depositar 2 μL de muestra y medir su respuesta en frecuencia una vez evaporado el disolvente, se añade agua hasta cubrir totalmente el electrodo metálico. Posteriormente se vuelve a medir la señal de frecuencia y finalmente se elimina el agua para observar si el sistema recupera su frecuencia inicial. Tras 12 horas en las que no se observó ninguna variación substancial en la frecuencia, el procedimiento se repite de nuevo para un segundo depósito de otros 2 μL de muestra. Por último se cambió el agua por H_2SO_4 0.5 M para comprobar su comportamiento. Los resultados obtenidos aparecen en la figura VI.21.

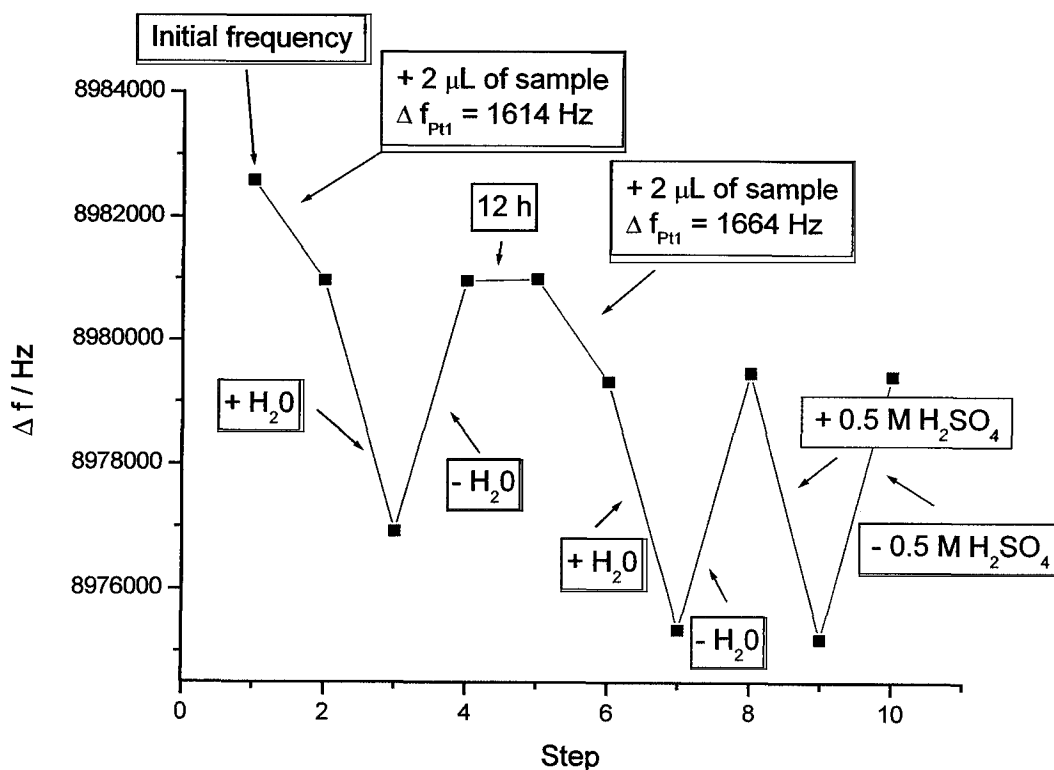


Figure VI.21. Experimental protocol for the QCM measurements.

Se observa que la adición de agua produce una variación de frecuencia de unos 4000 Hz, variación que es independiente de la cantidad de muestra depositada. Además se debe comentar que la admitancia del sistema, que está relacionada con la viscosidad del medio, se modifica sensiblemente con la adición del agua volviendo a su valor inicial cuando se elimina el agua. Un comportamiento similar se observó si se repetía el proceso cambiando el agua por H_2SO_4 0.5 M.

Con toda esta serie de experiencias se ha demostrado que la constante de 1.1 ng Hz^{-1} válida para experimentos de depósito electroquímico, únicamente es cierta para este tipo de depósitos, es decir, para depósitos homogéneos y rígidos. Para muestras constituidas por nanopartículas, la constante debe ser recalculada para cada experiencia ya que depende de la cantidad de muestra depositada y de la posición del depósito. Se ha comprobado que depósitos de la misma masa y situados en la misma posición producen variaciones de frecuencia reproducibles. Finalmente se ha comprobado que la adición de agua o H_2SO_4 0.5 M produce una variación de frecuencia de unos 4000 Hz, así como una variación de la admitancia. No obstante la eliminación del disolvente permite recuperar los valores de frecuencia y admitancia iniciales.

Una vez definidos las condiciones experimentales que permiten realizar medidas lo más correctas posibles, se han realizado diferentes experiencias para estudiar el efecto de la activación electroquímica sobre la masa de las nanopartículas de Pt, Pd y Pt/Pd.

En la figura VI.22a se puede observar el perfil voltamétrico así como la respuesta en frecuencia del cuarzo/Pt en medio sulfúrico y activada electroquímicamente. La figura VI.22b muestra el voltagrama hasta 0,7 V para una observación más detallada de la zona de hidrógeno.

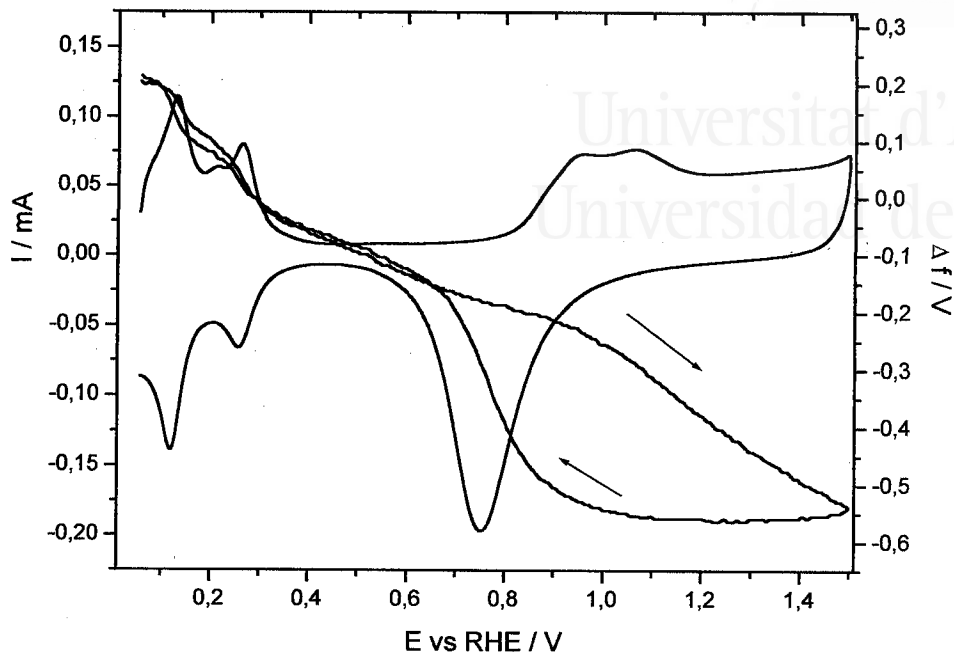


Figure VI.22a. Voltammogram and frequency response of the QC of platinum.
Y Scale 1V=200Hz. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

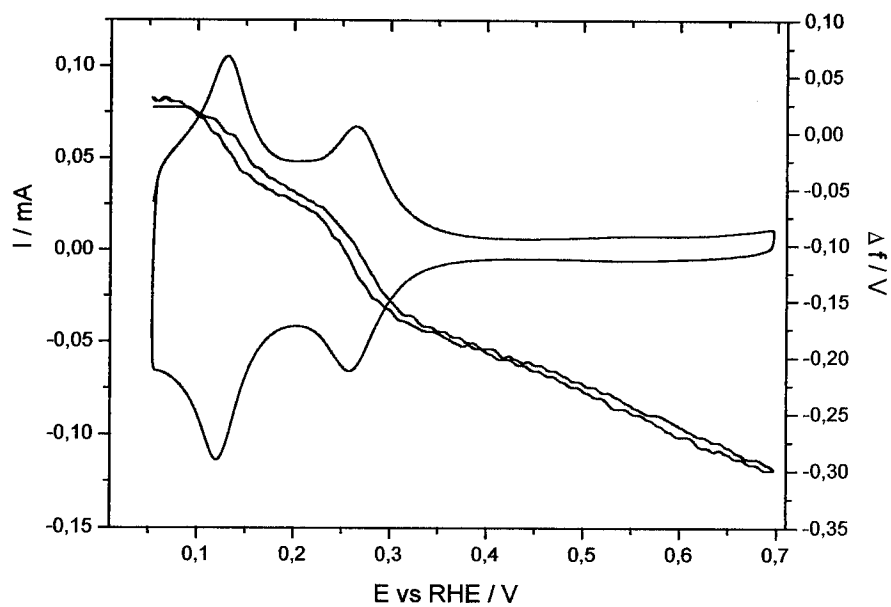


Figure VI.22b. Voltammogram and frequency response of the QC of platinum.
Y Scale 1V=200Hz. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

Los perfiles voltamétricos observados (figuras VI.22 a y b) son característicos de superficies de Pt limpias. Por otro lado, la variación en frecuencia durante el barrido de potenciales es similar a la observada en otros trabajos [14,15]. Las variaciones de frecuencia pueden dividirse en tres regiones, región de hidrógeno, zona de doble capa y zona de formación de óxidos. En la llamada región de hidrógeno, la disminución en frecuencia durante el proceso de desorción de hidrógeno es debida principalmente a un proceso de adsorción de aniones (bi)sulfato. En la zona de doble capa la disminución en frecuencia es debida a un proceso de adsorción de moléculas de agua y aniones. Finalmente, la frecuencia vuelve a disminuir por la formación de la capa de óxidos superficiales.

En el caso de utilizar los cuarzos recubiertos de oro los voltagramas que se obtienen aparecen en la figuras VI.23a y b. Los resultados mostrados corresponden al estado inicial de la superficie y al estado una vez ciclado el electrodo entre 0.05 y 1.70 V. Los voltagramas obtenidos para la superficie inicial son bastante similares a los encontrados con una superficie Au (111) lo que podría indicar que la evaporación de Au sobre el cristal de cuarzo produce una orientación preferencial (111) [19]. La figura VI.23b muestra con más detalle la región de doble capa. Se puede observar claramente dos picos situados sobre 0.8 V en el barrido positivo y sobre 0.7 V en el barrido negativo que podrían corresponder a un proceso de adsorción de (bi)sulfato [20]. Además, la respuesta en frecuencia muestra una brusca variación de la masa en esa determinada zona de potenciales. Este tipo de picos aparece cuando la calidad de la superficie es muy buena, ya que desaparece al oxidar la superficie [21], figuras VI.23a y b.

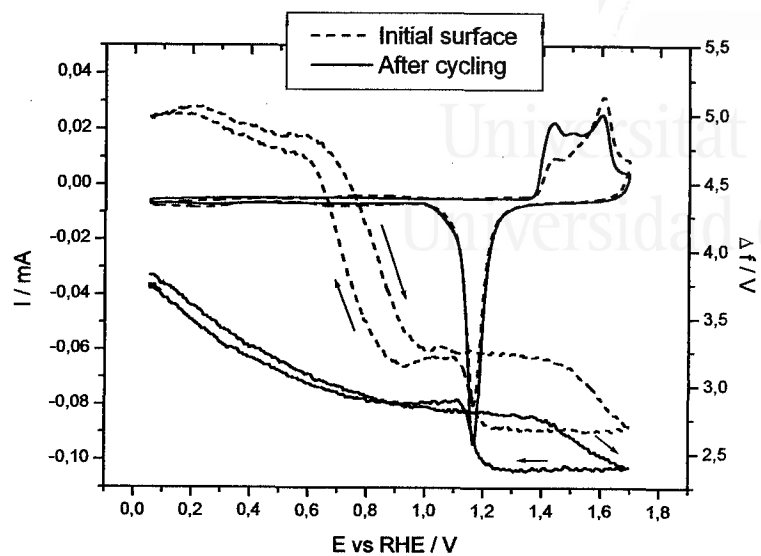


Figure VI.23a. Voltammogram and frequency response of the QC of gold. Y Scale 1V=20Hz. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

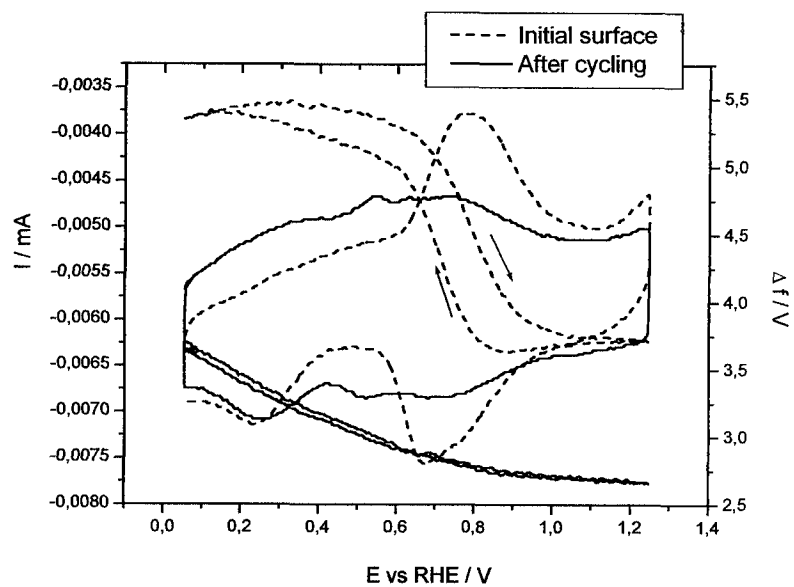


Figure VI.23b. Voltammogram and frequency response of the QC of gold. Y Scale 1V=20Hz. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

Aunque no es el objetivo de esta Tesis, y sólo en el caso de los cuarzos de oro, se ha realizado una experiencia similar en medio perclórico. Los resultados que aparecen reflejados en la figura VI.24 muestran como, tanto los voltagramas como las respuestas en frecuencia de la superficie inicial y ciclada, son muy similares ya que no existe ningún proceso de adsorción que diferencie el comportamiento entre ambas superficies a pesar de ser sensiblemente diferentes, tal y como se observó en medio sulfúrico.

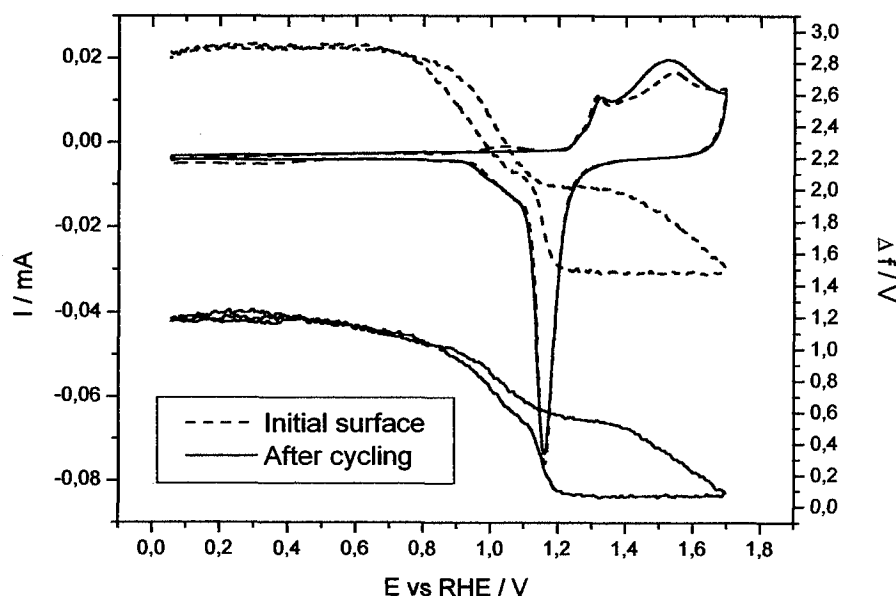


Figure VI.24. Voltammogram and frequency response of the QC of gold. Y Scale $1V=20\text{Hz}$. Test solution: 0.1 M HClO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

La metodología para estudiar el comportamiento de las nanopartículas bajo ciclado consistía en depositarlas en los cuarzos una vez limpios, realizar el proceso de limpieza electroquímica de las nanopartículas (ver capítulo V) y ciclar los electrodos, inicialmente hasta 1.0 V durante 25 ciclos y hasta 1.5 V durante unos 200-300 ciclos en función de la composición de las muestras. La cantidad de muestra depositada puede ser medida empleando la calibración electroquímica, descrita en el capítulo V (se debe tener en cuenta que en el caso de utilizar como soporte el cuarzo recubierto de

Pt se debe restar la contribución de la base a la carga asociada a la región de hidrógeno), o bien conociendo la concentración de la disolución que contiene las nanopartículas, tabla V.15. En el caso de utilizar cuarzos de oro éstos fueron previamente ciclados hasta 1.7V hasta conseguir un voltagrama similar al obtenido con un oro policristalino (figura II.3). Todos los experimentos se llevaron a cabo siguiendo un estricto protocolo. Sólo como ejemplo, se muestra el desarrollo experimental seguido para la muestra Pt₂₀Pd₈₀, figura VI.25.

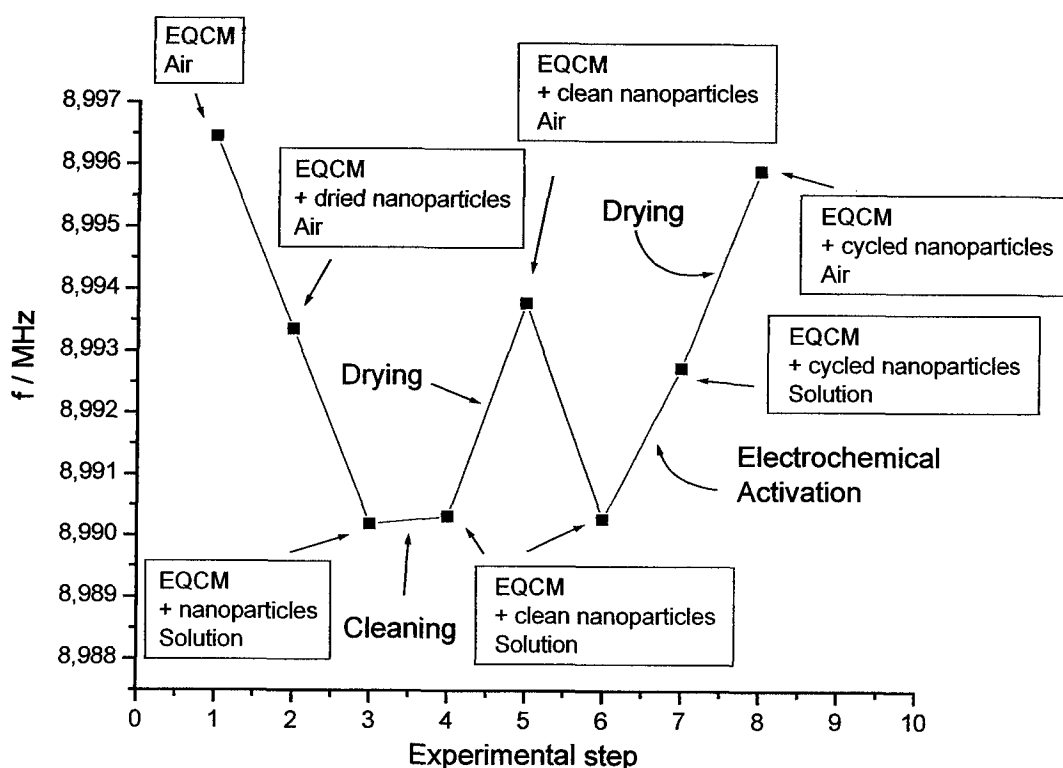


Figure VI.25. Experimental frequency data obtained during the EQCM experiments.

VI.3.1. Nanopartículas sobre cuarzos/Pt.

Algunos de los voltagramas, junto con las correspondientes variaciones en frecuencia durante los procesos de ciclado hasta 1.0 y 1.5 V, aparecen reflejadas en las figuras VI.26 y VI.27. Se observa que el ciclado de las nanopartículas bimetalicas produce una clara variación de la frecuencia que responde a una pérdida de masa de los electrodos. Esta pérdida de masa, que está en principio asociada a la disolución del Pd en superficie, aumenta con el contenido en Pd en la partícula.

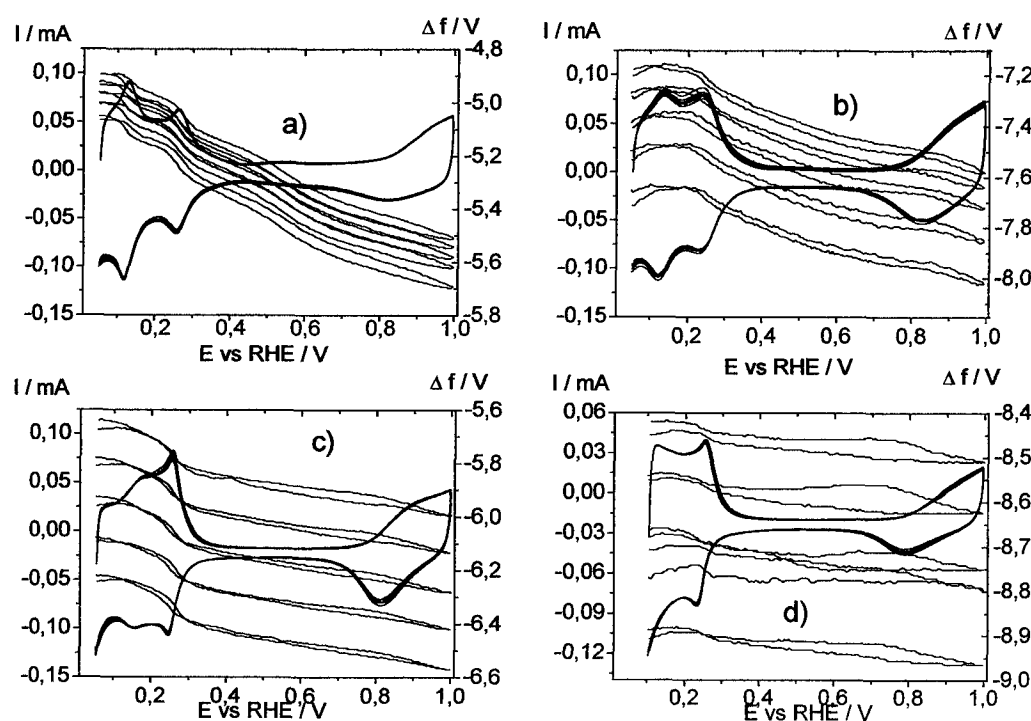


Figure VI.26. Voltammogram and frequency response of a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt20Pd80 and d) Pd nanoparticles during the polarisation scans up to 1V. Current collector: Pt-Ti plated quartz electrode. Y Scale 1V=200Hz. Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mVs⁻¹.

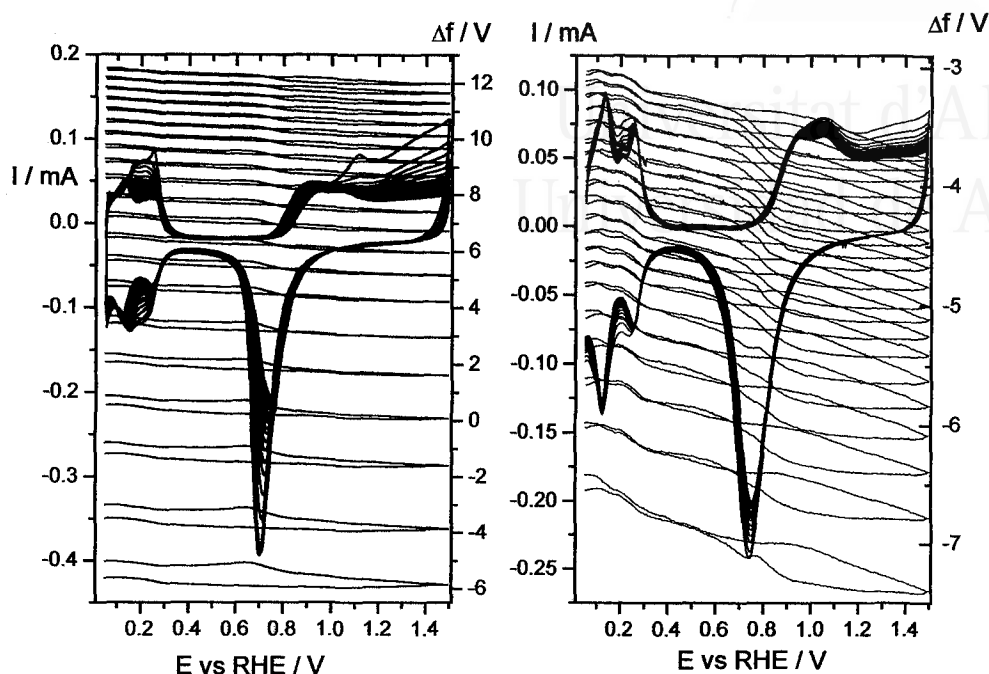


Figure VI.27. Voltammogram and frequency response of a) Pt₂₀Pd₈₀ and b) Pt₈₀Pd₂₀ nanoparticles during the polarisation scans up to 1.5 V. Current collector: Pt-Ti plated quartz electrode. Y Scale 1V=200Hz. Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 50 mVs⁻¹.

El comportamiento observado en el caso del platino puro es mucho más interesante y se explicará con un poco más de detalle. Ya en el estudio electroquímico se comentaba que la disminución en el área superficial de las nanopartículas de Pt podía ser debida a un proceso de reorganización superficial que podría estar acompañado o no, de un proceso de disolución de átomos de Pt con bajos índices de coordinación. En la figura VI.28 se representa la variación de masa (Δ_{mass}) respecto de la masa inicial (mass_0) frente a la relación de carga asociada a la región de hidrógeno en cada momento (Q) respecto de la carga antes del proceso de activación (Q_0). En el caso de nanopartículas de Pt, figura VI.28 a, se puede observar que la variación de carga es mucho mayor que la variación de masa. Mientras la carga varía

sobre un 30%, la variación de masa asociada a esa modificación de la carga es de, aproximadamente, un 4%. Este resultados es una clara demostración de que, en el caso de nanopartículas, el ciclado produce una reorganización en la estructura superficial, acompañada con una pequeña disolución de átomos de Pt. Un efecto similar se detecta en las muestras con mayor contenido en Pt mientras que al aumentar el contenido en Pd las pérdidas relativas de masa y carga son mucho más parecidas.

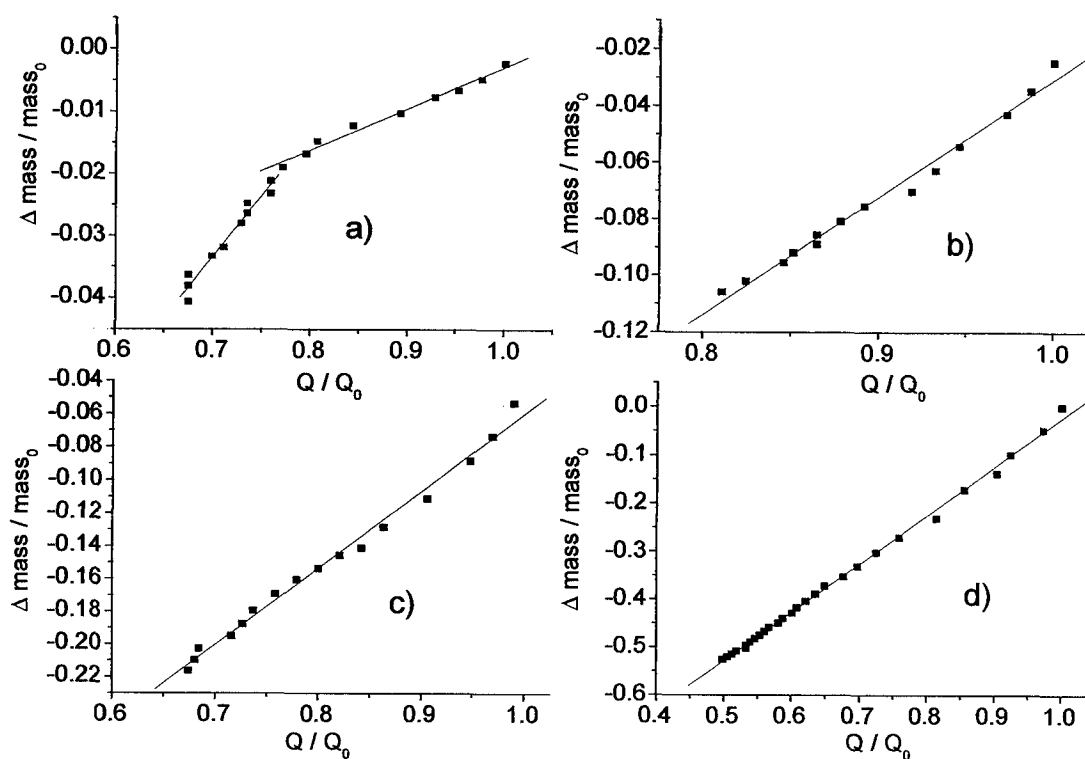


Figure VI.28. Normalised mass loss vs normalised electric charge plots of a) Pt, b) Pt80Pd20, c) Pt50Pd50 and d) Pt20Pd80 nanoparticles. Initial mass (mass_0), variation of mass ($\Delta \text{mass}_0 = \text{mass}(t) - \text{mass}_0$), initial hydrogen charge (Q_0).

En el caso de Pd puro, y en el caso de utilizar un cuarzo/Pt, se ha detectado un comportamiento especial que es necesario comentar. La figura VI.29 muestra el

voltagrama obtenido para una misma cantidad de nanopartículas de Pd depositadas sobre un soporte de oro (ver Capítulo V) o bien, sobre el cristal de cuarzo/Pt (el depósito se ha colocado en el centro del cuarzo quedando suficiente Pt soporte "libre"). Sorprendentemente, en el caso de utilizar el soporte de cuarzo/Pt, no se observa ninguna contribución del Pt base en la curva voltamétrica, a pesar de que su carga asociada a la región de hidrógeno era del orden (0.12 mC) de la observada tras el depósito de Pd (0.22 mC). Este resultado parece indicar que el Pt depositado sobre el cristal de cuarzo, se encuentra "tapado" por el Pd, posiblemente debido a un proceso de disolución y re-depósito durante la etapa de limpieza de las nanopartículas. Es por ello por lo que en el caso del Pd sólo mostraremos los resultados obtenidos al utilizar la microbalanza de oro.

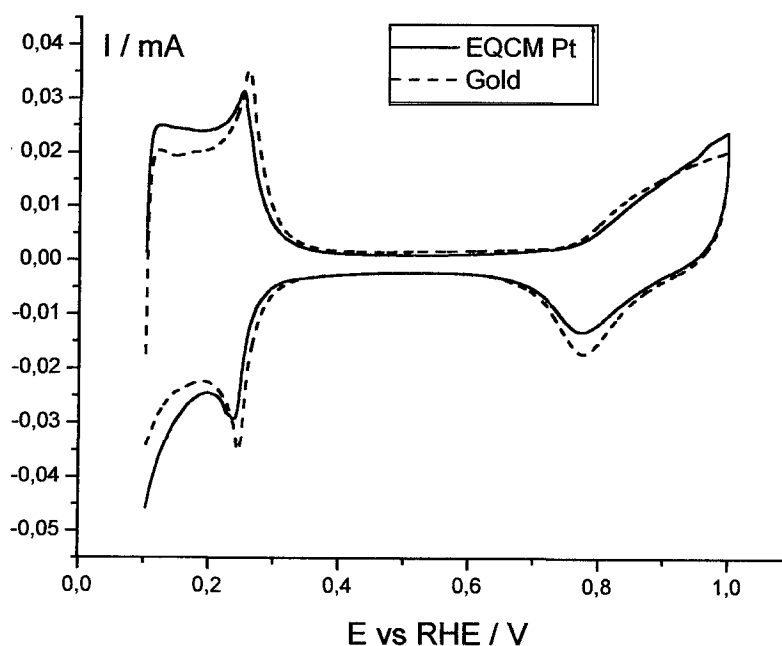


Figure VI.29. Voltammograms of Pd nanoparticles deposited on the gold support and on the QC of platinum. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

VI.3.2. Nanopartículas sobre cuarzos/Au.

Los resultados obtenidos son similares a los ya mostrados empleando los cuarzo/Pt. Destacar de nuevo que en el caso de nanopartículas de Pt, la pérdida de carga eléctrica en la región de hidrógeno es sensiblemente superior a la variación de masa, lo que confirma el proceso de reorganización superficial. En el caso de Pd puro, la utilización de los cuarzos recubiertos de oro permite estudiar su proceso de disolución electroquímica. Las figuras VI.30a y b muestran los resultados obtenidos.

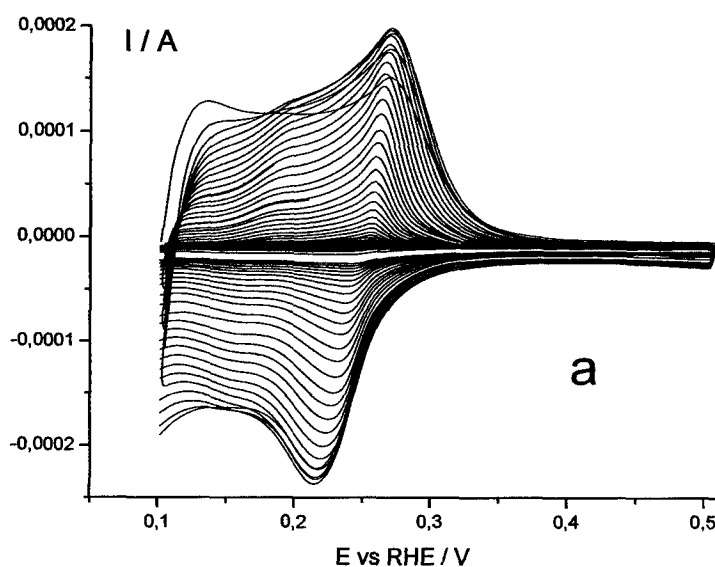


Figure VI.30a. Voltammograms of palladium nanoparticles deposited on the quartz/Au support. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 50 mVs^{-1} .

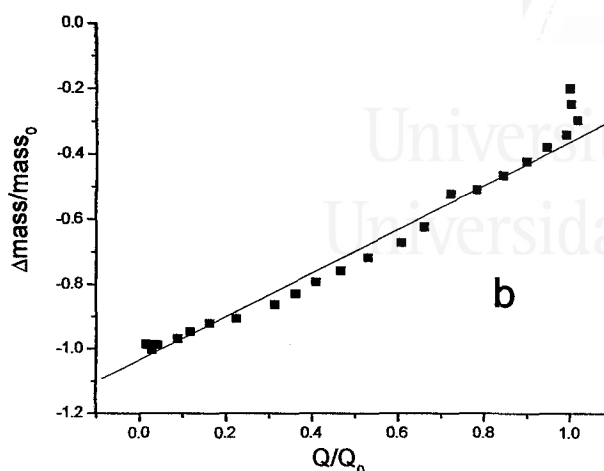


Figure VI.30b. Normalised mass loss vs normalised electric charge plot of palladium nanoparticles deposited on the quartz/Au support.

Se puede observar, figura VI.30a, que el Pd se disuelve completamente sin que ello modifique su perfil voltamétrico. El proceso de disolución es muy rápido y la pérdida de carga respecto a las variaciones de masa (pendiente ≈ 1) indican la ausencia de procesos de reorganización superficial y la existencia de un mero proceso de disolución electroquímica.

VI.4. Conclusiones.

La activación electroquímica de nanopartículas de Pt/Pd produce importantes alteraciones en la composición y en la estructura de las nanopartículas. En muestras con elevado contenido en Pd, las modificaciones están causadas por un proceso de disolución del Pd que aumenta la concentración de Pt superficial, lo que origina la formación de una superficie con propiedades características del Pt. En el caso del Pt puro, el proceso de activación electroquímica produce una evidente reorganización de la superficie hacia una estructura más estable con menos defectos. Esta reorganización viene acompañada de una limitada disolución de átomos de Pt, posiblemente de aquellos con bajos índices de coordinación.

Capítulo VI

Se ha desarrollado una completa metodología de trabajo que permite utilizar la microbalanza de cuarzo electroquímica en el caso de sistemas constituidos por nanopartículas. La principal limitación de este sistema es que su respuesta en frecuencia depende de numerosos factores que es necesario controlar (masa de muestra, dilución, área de mojado, posición del depósito, naturaleza del sustrato, etc).

VI.5. Bibliografía.

- [1] F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 451.
- [2] J. Clavilier, D. Armand, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 187.
- [3] F. T. Wagner, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 250 (1988) 301.
- [4] K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 515.
- [5] J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1291.
- [6] Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, I. Iwanaga, Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 453.
- [7] Y. Takasu, N. Ohashi, X. G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim Acta*, 41 (1996) 2595.
- [8] A. Essalik, K. Amouzegar, O. Savadogo, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 404.
- [9] K. A. Friedrich, A. Marmann, U. Stimming, W. Unkauf, R. Vogel, *Fresenius J. Ana. Chem.*, 358 (1997) 163.
- [10] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 (1998) 193.
- [11] S. Guerin, G. S. Attard, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 544.
- [12] D. A. Buttry, A. J. Bard Ed., *Electroanalytical Chemistry vol. 17*, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [13] S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1295.
- [14] T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *Langmuir*, 12 (1996) 3702.
- [15] F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 186.
- [16] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3629.
- [17] F. Maillard, F. Gloaguen, J. M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 1.
- [18] M. Hepel en *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment, and Application*. A. Wieckowski ed. Marcel Dekker, New York, 1999.
- [19] B. Álvarez, Tesis, Universidad de Alicante, Alicante, 2001.
- [20] G. J. Eddens, X. Gao, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 357.

[21] M. A. Schneeweis, D. M. Kolb, D. Z. Liu, D. Mandler, *Can. J. Chem.*, 75 (1997) 1703.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VII

Síntesis, caracterización y electroquímica de nanopartículas de Pt/Ru preparadas en microemulsión



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo VII. Síntesis, Caracterización y Electroquímica de nanopartículas de Pt/Ru preparadas en microemulsión

VII.1. Introducción.

La búsqueda de nuevos y mejores electrocatalizadores es, sin lugar a duda, una de las claves que permitirá el desarrollo de mejores pilas de combustible capaces de competir con los motores de combustión interna en los automóviles, así como de su aplicación en sistemas portátiles (teléfonos móviles, baterías, ordenadores,...) y en sistemas de generación de electricidad. Centrándonos un poco más en el caso de las pilas metanol/aire, es ampliamente aceptado que las nanopartículas de Pt/Ru son hasta ahora uno de los mejores electrocatalizadores para la oxidación del metanol, ya que es capaz de producir buenas densidades de corriente al oxidar al CO generado como intermedio de reacción, a potenciales mucho más bajos que en el caso del platino (≈ 0.5 V en Pt/Ru respecto a ≈ 0.71 V en Pt). Este efecto ha sido explicado mediante el denominado mecanismo bifuncional [1,2] por el que la oxidación del CO está favorecida por la existencia de especies $-OH$ generadas por la presencia de metales oxofílicos, tales como el Ru, en la superficie, y que son capaces de disociar electroquímicamente el agua a potenciales más negativos que el Pt. Se ha mostrado el buen comportamiento de este tipo de superficies bimetálicas tanto para el proceso de electrooxidación de CO, como de metanol, en diferentes tipos de electrodos, aleaciones masivas de Pt/Ru [3-10], electrodos de Pt modificados por Ru [1,2,11-13] y nanopartículas de Pt/Ru soportadas en carbón [14-19]. En todos estos casos, se ha propuesto que la presencia de dominios de Pt y Ru son los entes activos para la electrooxidación de CO [2]. Finalmente comentar que este efecto ha sido recientemente reproducido en estudios cinéticos mediante cálculos de Monte Carlo [20].

Las características del electrocatalizador Pt/Ru dependen de su composición atómica. La elección de la composición superficial óptima para la oxidación de CO y metanol ha dado lugar a diversas controversias. Diferentes trabajos indican que composiciones de Pt₅₀Ru₅₀ o de Pt₉₀₋₈₀Ru₁₀₋₂₀, son las más aconsejables para su uso en la oxidación del metanol, así como para la oxidación del CO adsorbido, a potenciales lo más bajos posibles [4,6,18,19]. Sin embargo, debemos tener en cuenta que la determinación de la concentración atómica superficial de Pt/Ru, mediante la utilización de técnicas sensibles a la superficie tales como, STM, LEIS o AES [7,21-23], es difícil de realizar, especialmente en el caso de nanopartículas. La utilización de técnicas electroquímicas para la medida de la concentración en superficie de ambos metales nobles, es igualmente complicada. Algunos trabajos han relacionado la concentración de Pt y Ru en superficie, con la corriente observado en la zona de doble capa, y asociada a un proceso redox de especies OH sobre Ru, en electrodos formados por superficies monocristalinas de Pt y ad-átomos de Ru depositados espontáneamente [13,21,23,24]. En otros trabajos se ha medido la cantidad de Ru electrodepositado usando la voltametría cíclica acoplada a una microbalanza de cuarzo y se ha correlacionado con el desplazamiento que se observa en el pico de reducción de los óxidos superficiales respecto al observado con el Pt puro [25]. Sin embargo, este método no puede ser utilizado con ciertas garantías, ya que la incursión en la región de formación de óxidos superficiales modifica irreversiblemente las propiedades electrocatalíticas de la superficie de Pt/Ru. No obstante, el empleo de la microbalanza de cuarzo como sistema de medida directa del Ru depositado electroquímicamente o de forma espontánea, se ha realizado recientemente [26,27].

Por ello, en nuestro caso y debido a la dificultad de medir la concentración en superficie de Pt y Ru, los resultados obtenidos se relacionarán con la concentración de las especies en el seno de la partícula, valor que puede diferir de la concentración en superficie por la existencia de procesos de segregación superficial.

Se han desarrollado diferentes métodos de preparación de nanopartículas de Pt/Ru [15,16,28-33], pero cualquiera de ellos debe cumplir que, una vez acabada la síntesis y preparación de la muestra, la superficie debe estar libre de impurezas que

puedan modificar las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas. En capítulos anteriores de la presente memoria, se ha demostrado como nanopartículas sintetizadas en microemulsión pueden ser limpiadas siguiendo protocolos estrictos, aunque no complicados, que serán aplicados en este caso.

VII.2. Preparación de muestras bimetálicas de Pt/Ru.

En el capítulo III se han comentado las condiciones generales para la síntesis de nanopartículas de Pt/Ru en microemulsiones formadas por agua / polietilenglicol dodecil éter / n-heptano. En la tabla VII.1 aparecen reflejadas las condiciones de síntesis de este tipo de nanopartículas

Parameter	Pt/Ru nanoparticles
% vol Surfactant	16.54
% vol H ₂ O	3
% vol n-Heptane	80.46
[PtCl ₆ ⁻²] ₀ / M	0.1
[RuCl ₃] ₀ / M	0.1
[NaBH ₄] ₀ / M	1

Table VII.1. Experimental conditions for the synthesis of Pt/Ru nanoparticles in microemulsion

En la síntesis de Pt/Ru, el agente reductor utilizado es el NaBH₄ en estado sólido, por lo que una vez preparada la microemulsión con la mezcla adecuada de Pt y Ru, el NaBH₄ sólido se añade directamente a la microemulsión. El agente reductor difunde hacia el interior de la microgota (fase acuosa), con la consiguiente formación de nanopartículas de Pt/Ru.

Al igual que en el caso de las nanopartículas de Pt/Pd, se sintetizaron nanopartículas de Pt/Ru de diferente composición atómica, manteniendo el tamaño de la microgota constante ($\omega_0=3.8$). Las nanopartículas de Pt, Ru y Pt/Ru sintetizadas

bajo estas condiciones, se caracterizaron mediante XPS, XRD y TEM, prestando especial atención al tamaño de partícula, estructura y composición atómica de las mismas.

VII.3. Caracterización físico-química.

VII.3.1. XPS.

Los experimentos se han llevado a cabo siguiendo el protocolo descrito en la parte experimental del trabajo. De esta forma es posible obtener información sobre el estado de oxidación de Pt y Ru en la mezcla bimetálica así como de la relación atómica de ambos metales. En la tabla VII.2 aparece reflejada la composición atómica de las muestras. Los resultados obtenidos muestran como la composición atómica real de las muestras es muy próxima a la composición atómica esperada, a partir de la mezcla acuosa de los precursores de Pt y Ru.

<i>Nominal atomic composition</i>	<i>Band observed</i>	<i>Calculated atomic composition</i>
Pt/Ru		Pt/Ru
80/20	Pt4f _{7/2} Ru3d _{5/2}	76,8/23,2
60/40	Pt4f _{7/2} Ru3d _{5/2}	52,4/47,6
50/50	Pt4f _{7/2} Ru3d _{5/2}	45,9/54,1
40/60	Pt4f _{7/2} Ru3d _{5/2}	35,5/64,5
20/80	Pt4f _{7/2} Ru3d _{5/2}	18,7/81,3

Table VII.2. Quantitative XPS data for Pt/Ru nanoparticles.

La figura VII.3 muestra los espectros de XPS obtenido en todo el rango de concentraciones de Pt y Ru. Para la señal asociada al platino se observa fundamentalmente una única banda situada a una energía de enlace de $71,4 \pm 0,3$ eV

que puede ser atribuida a la presencia de Pt(0). A diferencia de los resultados obtenidos en la serie de Pt/Pd, no se observa ninguna señal asociada a Pt(+2), lo que indica que el estado del Pt es más metálico que en el caso de las muestras de Pt/Pd. Únicamente en la muestra Pt80Ru20, se observa una componente asociada al Pt(+2) aunque muy pequeña (la concentración relativa de Pt(0) es del 82%).

En el caso del Ru, el espectro es más complicado de interpretar debido a la superposición de la señal del C 1s que debe provenir de la existencia de cantidades indeterminadas de surfactante adsorbido sobre la superficie de las partículas, y que será posteriormente eliminado durante la limpieza electroquímica de las muestras. Aún así, se debe destacar la presencia en todo el rango de concentraciones de dos claros dobletes situados a unas energías de enlace de $280.8 \pm 0,3$ eV y $282.3 \pm 0,3$ eV. Estas bandas que podrían ser inicialmente atribuidas a la presencia de RuO₂ y de RuO₃, respectivamente, se han asignado en diferentes trabajos a la presencia de Ru metálico y/o especies de Ru con bajos estados de oxidación, y a especies de Ru con un estado de oxidación Ru(IV) respectivamente [34-36]. La concentración relativa entre los diferentes estados de oxidación varía entre un 75-65% para especies con una valencia cero o con un bajo estado de oxidación y un 25-35% para especies de Ru(IV), en el caso de las nanopartículas de Pt/Ru, mientras que en el caso del Ru puro esta concentración relativa se modifica substancialmente siendo de un 41% y un 59% respectivamente.

VII.3.2. XRD.

En la figura VII.4 aparecen reflejados los difractogramas obtenidos para la serie de nanopartículas de Pt/Ru de diferente composición. En el caso de Pt, se observan las típicas bandas asociadas a una estructura fcc. El difractograma obtenido es similar al obtenido para el Pt en la serie de Pt/Pd. A medida que se añade Ru a la muestra, se observa un claro desplazamiento de las bandas a ángulos mayores, así como un claro ensanchamiento de las bandas. En la figura VII.5 se puede apreciar más claramente la evolución en los difractogramas. Este desplazamiento de las bandas, indicativo de una

disminución del parámetro de red de las muestras y característico de la formación de aleaciones de Pt/Ru, ha sido encontrado recientemente por Antonucci y col para nanopartículas de Pt/Ru soportadas sobre carbon Vulcan XC-72 [37]. Mediante la Ley de Vergard es posible calcular dicho parámetro de red para una estructura fcc:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{CuK}}{\text{seno}\theta_{\max}}$$

En la figura VII.6 aparece representada la relación entre el parámetro de red y la composición de las muestras, que es claramente lineal. Se han descrito comportamientos similares por Watanabe y Gasteiger [14,38] e incluso, esta relación se ha utilizado para calcular la composición másica de muestras bimetálicas de Pt/Ru [37].

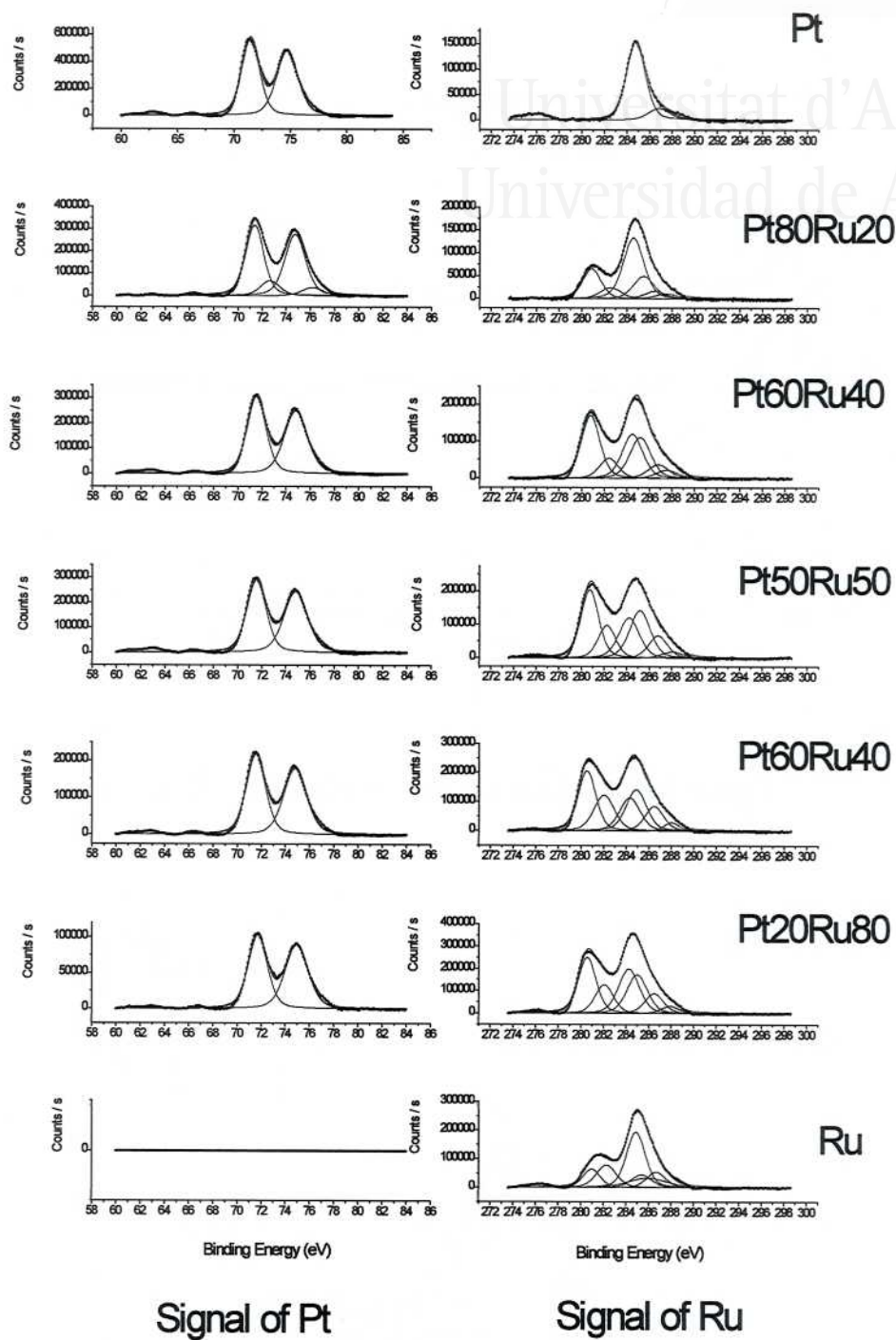


Figure VII.3. XPS spectra for Pt/Ru nanoparticles.

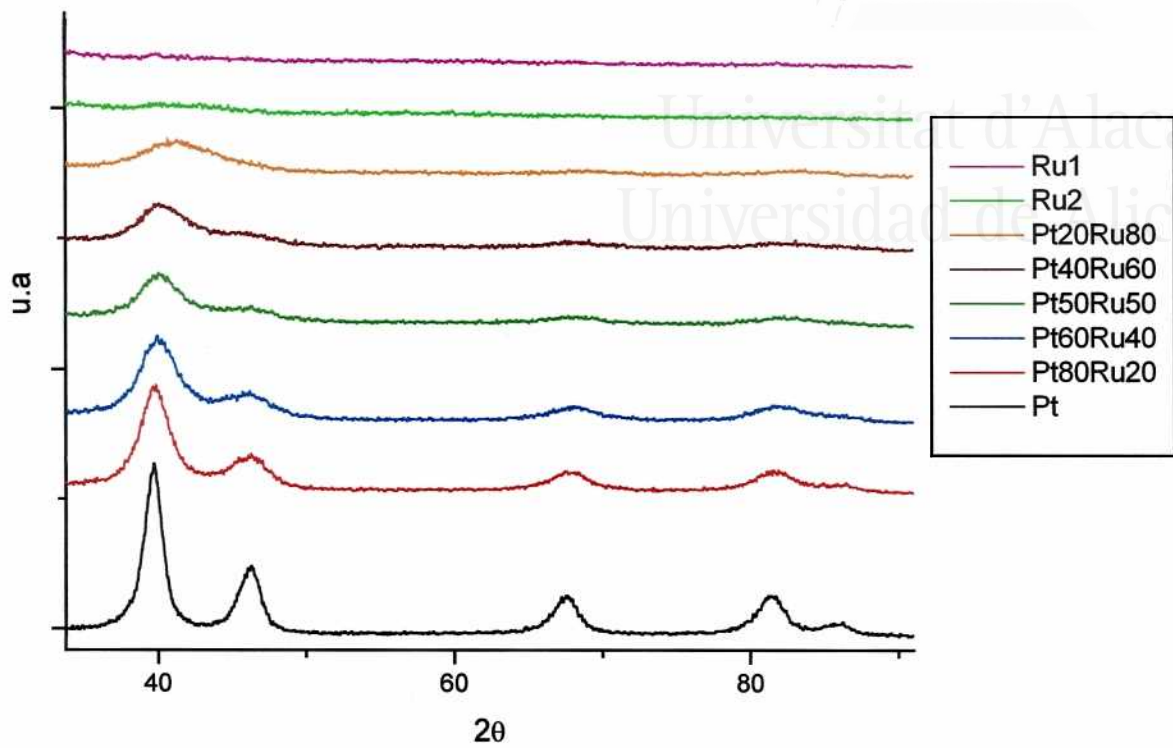


Figure VII.4. XRD patterns of Pt/Ru nanoparticles.

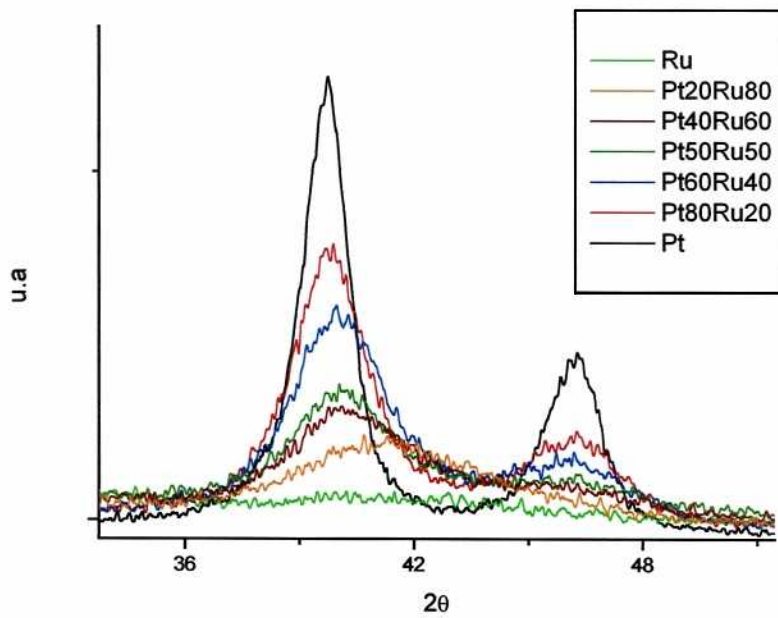


Figure VII.5. XRD patterns of Pt/Ru nanoparticles.

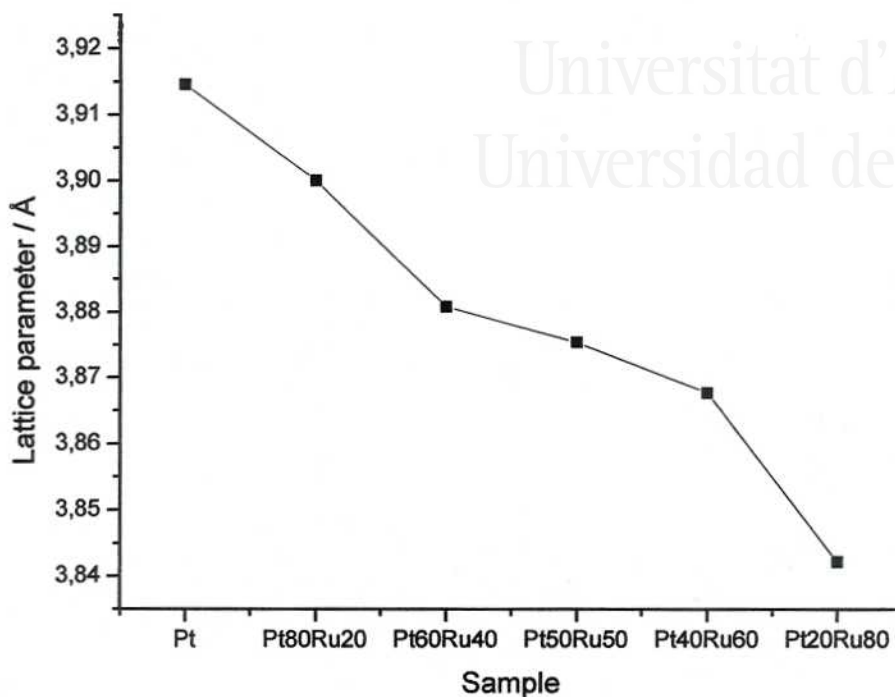


Figure VII.6. Lattice parameter for Pt/Ru nanoparticles deduced from XRD.

No obstante, en los difractogramas se detecta una gradual pérdida de cristalinidad en la muestra al aumentar el contenido en Ru. Así, en el caso de Ru puro, no se detecta la presencia de ninguna banda. Esta pérdida de cristalinidad puede ser atribuida a la presencia de mayores cantidades de Ru en estado amorfo. Los resultados obtenidos mediante XRD parecen indicar que además de la formación de una aleación de Pt y Ru, que es la causante del desplazamiento de las bandas al aumentar la cantidad de Ru, deben existir zonas en las que el Ru no se encuentra aleado con el Pt y sí en estado amorfo [18,37]. Otro de los aspectos a mencionar es el ensanchamiento de las bandas de difracción. Este ensanchamiento está relacionado con una disminución en el tamaño de partícula. Mediante la ecuación de Scherrer (ver capítulo II) se ha determinado el tamaño de partículas de las muestras en función de su composición (figura VII.7), utilizando la difracción (220) [35,39]

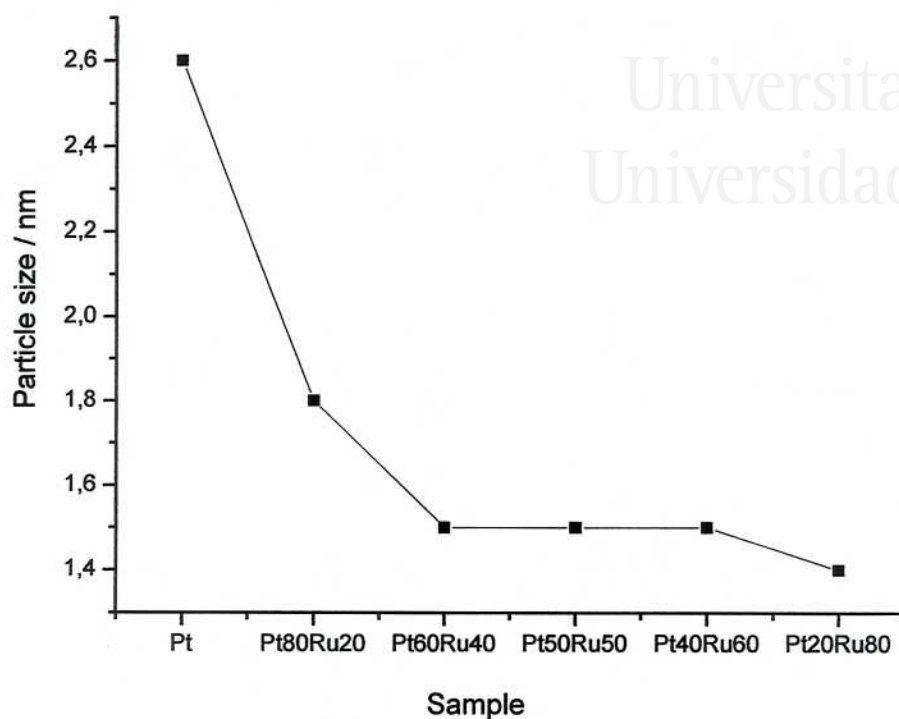


Figure VII.7. Particle size vs particle atomic composition deduced from XRD.

Sin embargo, se debe ser muy cuidadoso en el análisis de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. La pérdida de señal, asociada con una pérdida de cristalinidad, podría distorsionar tanto el cálculo del tamaño de partícula como el cálculo del parámetro de enlace, aunque éste último en menor medida, en muestras con elevado contenido en Ru.

VII.3.3. TEM.

Empleando una metodología similar a la utilizada en el caso de nanopartículas de Pt/Pd, se han llevado a cabo experiencias de microscopía electrónica con el fin de obtener información sobre la distribución de tamaño de partícula de las muestras en

función de su composición, y a la vez evaluar la composición atómica de las mismas mediante experimentos de energía dispersiva de rayos X.

A continuación se muestran algunas de los resultados obtenidos para las diferentes partículas en microemulsión:

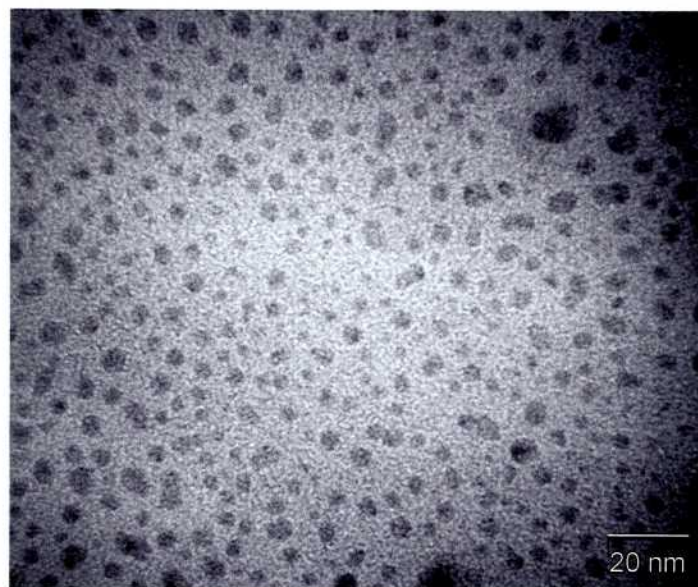


Figure VII.8. TEM micrograph of platinum nanoparticles.

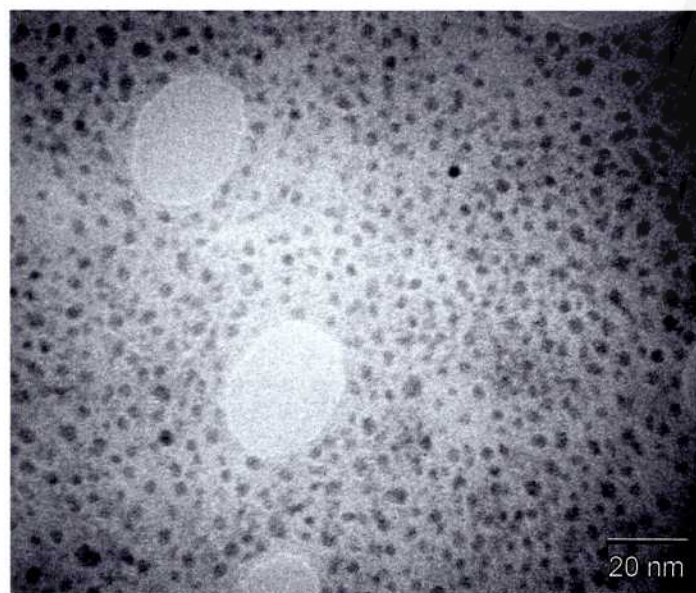


Figure VII.9. TEM micrograph of Pt50Ru50 nanoparticles.

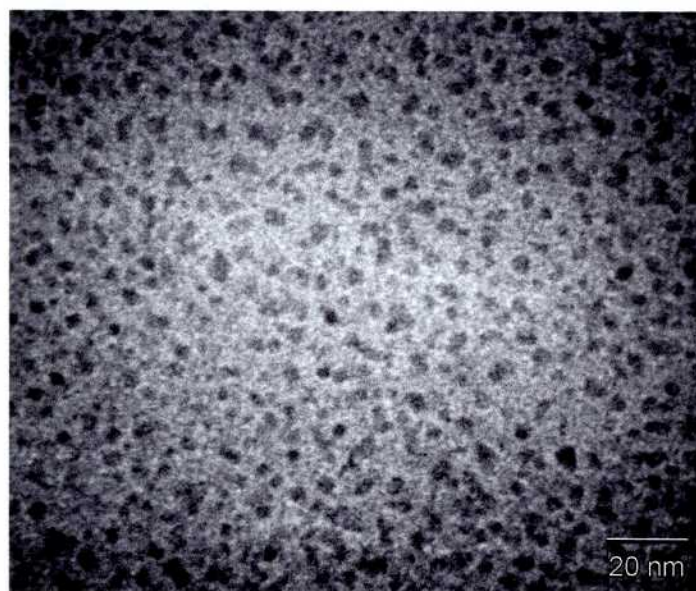


Figure VII.10. TEM micrograph of ruthenium nanoparticles.

A partir de estas fotografías se ha calculado la distribución de tamaño de las muestras en función de su composición (figura VII.11).

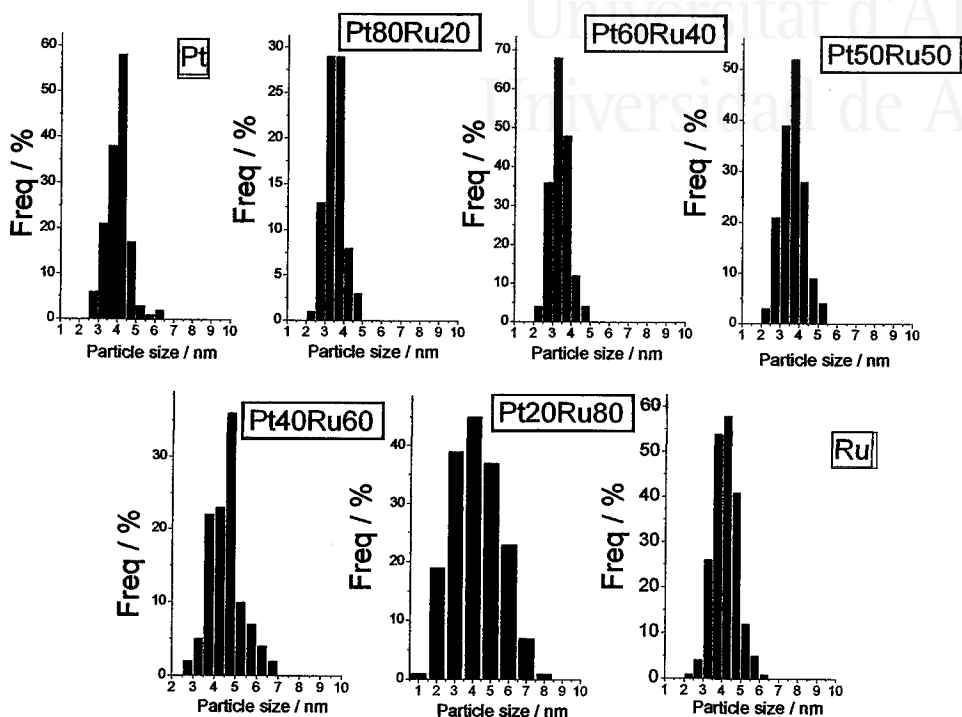


Figure VII.11. Size distribution of Pt/Ru nanoparticles synthesized in microemulsion.

Representando el tamaño medio de partícula frente a la composición de las muestras, se observa que el rango de tamaño de las muestras está comprendido entre 3-5 nm (figura VII.12) y es prácticamente constante con la concentración. Estos resultados difieren de los encontrados empleando XRD pero a nuestro entender son mucho más fiables por las causas que se han indicado.

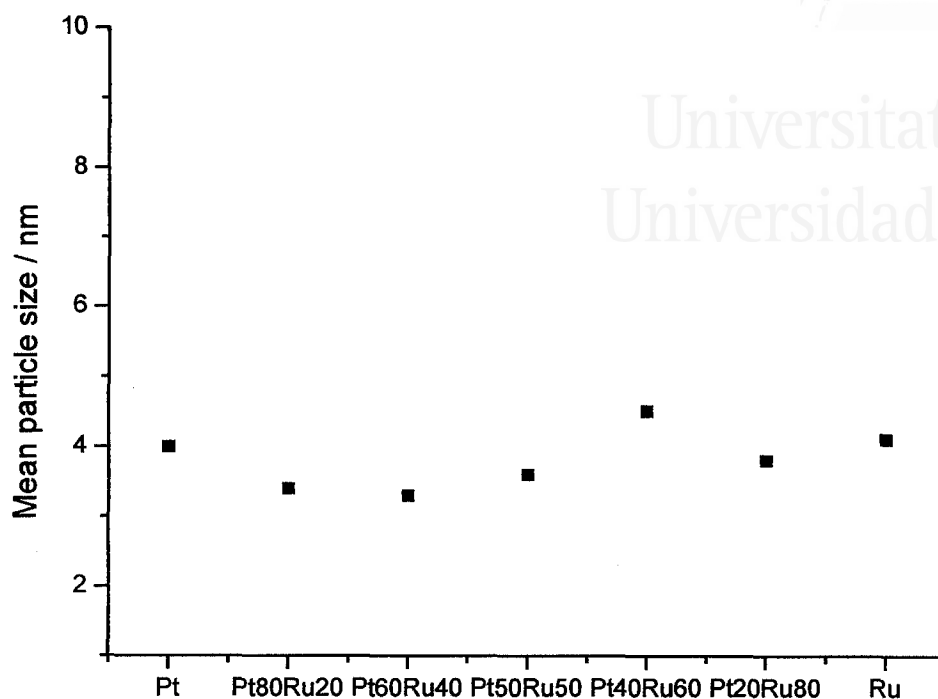


Figure VII.12. Mean particle size of Pt/Ru nanoparticles vs atomic composition.

La medida de la composición atómica de las muestras realizada por EDX proporciona los resultados indicados en la tabla VII.13. Estos resultados ponen de nuevo en evidencia el estricto control sobre la composición atómica de las nanopartículas cuando son sintetizadas empleando microemulsiones.

MICROEMULSION			
	<i>Sample-1</i>	<i>Sample-2</i>	<i>Sample-3</i>
<i>Pt</i>	Pt100	Pt100	Pt100
<i>Pt80Ru20</i>	Pt78,5Ru21,5	Pt77,1Ru22,9	Pt80,8Ru19,2
<i>Pt60Ru40</i>	Pt60,5Ru39,5	Pt60,5Ru39,5	Pt59,7Ru40,3
<i>Pt50Ru50</i>	Pt47,9Ru52,1	Pt47,7Ru52,3	Pt43,5Ru56,5
<i>Pt40Ru60</i>	Pt38,3Ru61,7	Pt39,9Ru60,1	Pt42,2Ru57,8
<i>Pt20Ru80</i>	Pt20,6Ru79,4	Pt18,7Ru81,3	Pt20Ru80
<i>Ru</i>	Ru100	Ru100	Ru100

Table VII.13. Atomic composition of Pt/Ru nanoparticles from EDX experiments.

Una vez que se ha realizado una caracterización física de las nanopartículas de Pt/Ru, se ha llevado a cabo una caracterización electroquímica de las mismas con el fin de evaluar el nivel de descontaminación de la superficie, así como de estudiar sus propiedades electrocatalíticas frente a las reacciones de adsorción/oxidación de CO, adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico y electrooxidación de metanol y fórmico.

VII.4. Caracterización y comportamiento electroquímico.

VII.4.1. Caracterización electroquímica.

El sistema experimental utilizado así como la metodología de preparación de los electrodos es igual a la empleada en las experiencias con nanopartículas de Pt y Pt/Pd.

Previa a la realización de los experimentos electroquímicos, se plantea de nuevo la validez, para las muestras de Pt/Ru, del procedimiento de descontaminación empleado en el caso de nanopartículas de Pt/Pd. A priori, el método de limpieza empleado con Pt/Pd (capítulo V), debería ser igualmente válido para el caso en el que nos encontramos.

En la figura VII.14 aparecen reflejados los voltagramas obtenidos para las diferentes muestras una vez terminada la etapa electroquímica de limpieza.

Los resultados obtenidos muestran una clara modificación en la región de hidrógeno a medida que aumenta la concentración en Ru. Mientras que en el caso de nanopartículas de Pt aparecen bien visibles los característicos estados de adsorción de superficies limpias, a medida que aumenta el contenido en Ru, la región de hidrógeno se hace menos definida y en ella no se detecta la presencia de picos asociados a los diferentes sitios de adsorción. Si bien para el caso de Pt₈₀Ru₂₀ se intuye la presencia de bandas similares a las obtenidas en platino, a partir de una composición Pt₆₀Ru₄₀ la zona de hidrógeno presenta un perfil muy similar aunque se aumente el contenido en Ru. El voltagrama obtenido para nanopartículas de Ru, no presenta ninguna zona que pueda ser atribuible a una adsorción/desorción de hidrógeno a diferencia de lo mostrado en algunos trabajos [3,6,40-42]. Destaca también, el aumento en la región de doble capa al aumentar el contenido en Ru. Este aumento ya ha sido descrito en trabajos anteriores, incluso esta propiedad ha servido para cuantificar la cantidad de Ru en electrodos monocristalinos de Pt modificados con Ru mediante depósito espontáneo [13,43]. Finalmente indicar que los perfiles voltamétricos obtenidos para

las diferentes aleaciones son similares a los ya publicados y preparados mediante diferentes rutas de síntesis [3,18,31,40,41,44,45].

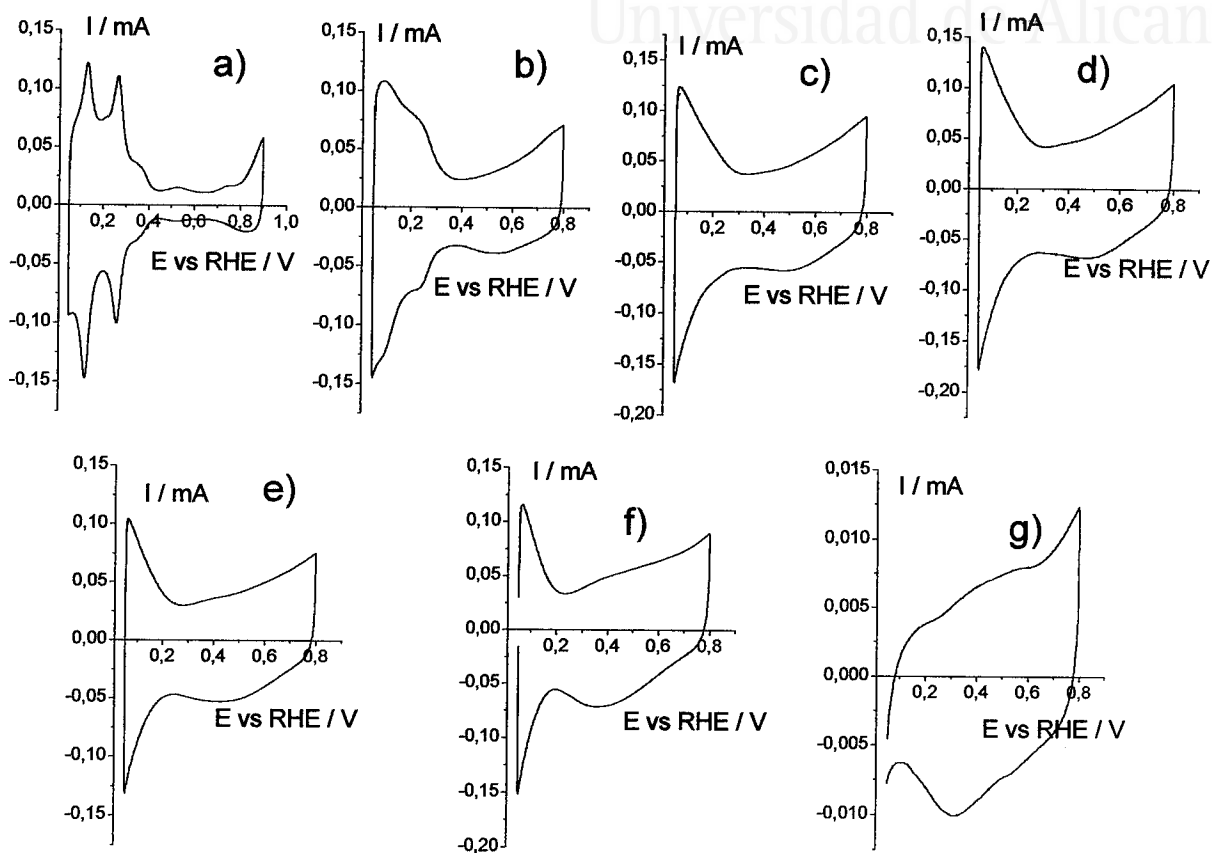


Figure VII.14. Voltammograms of a) Pt, b) Pt₈₀Ru₂₀, c) Pt₆₀Ru₄₀, d) Pt₅₀Ru₅₀, e) Pt₄₀Ru₆₀, f) Pt₂₀Ru₈₀ and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H₂SO₄, sweep rate 20 mV.s⁻¹.

La adsorción y posterior oxidación de CO se ha utilizado como una de las etapas de la descontaminación electroquímica, pero también puede ser usada como reacción test de las propiedades electrocatalíticas de las muestras [46]. La figura VII.15 muestra los resultados obtenidos. Se observa una clara modificación en la

posición del pico de oxidación de CO cuyo valor de potencial en función de la composición atómica de las muestras se indica en la figura VII.16.

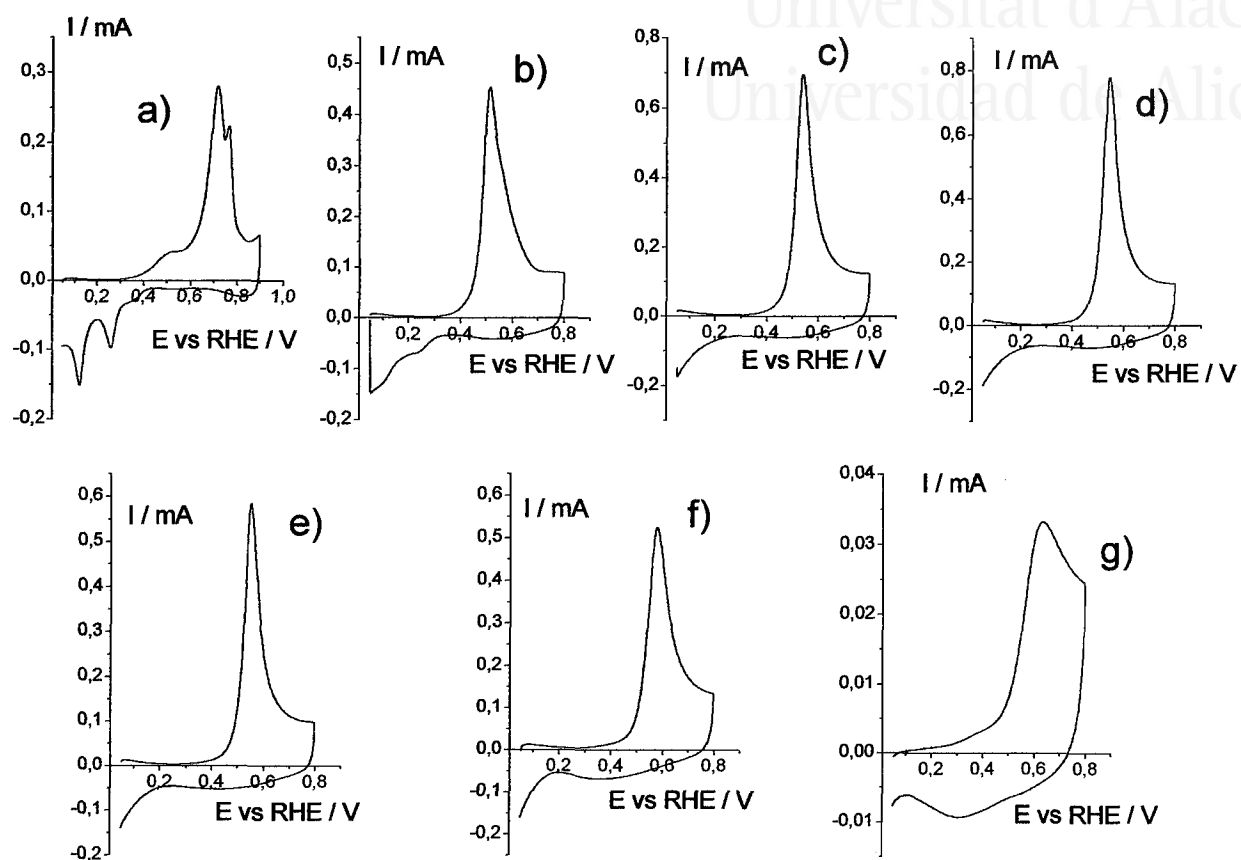


Figure VII.15. CO stripping on a) Pt, b) Pt80Ru20, c) Pt60Ru40, d) Pt50Ru50, e) Pt40Ru60, f) Pt20Ru80 and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H_2SO_4 , sweep rate $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Claramente se puede observar la existencia de un mínimo para una composición de Pt80Pd20 para la cual la oxidación del CO se produce a un potencial de aproximadamente 0.54 V. Este resultado incide otra vez en las discrepancias existentes en el valor de la composición óptima del electrocatalizador Pt/Ru. Los resultados aquí obtenidos están de acuerdo con aquellos trabajos que indican que aleaciones Pt/Ru

con un 15-20% en Ru son las más adecuadas. Si embargo, se debe advertir que la utilización de diferentes métodos de síntesis puede dar lugar a composiciones superficiales diferentes capaces de originar comportamientos electrocatalíticos diferentes, lo que podría explicar estas discrepancias. Finalmente comentar que, aunque en el caso del Ru puro se observaba un perfil voltamétrico diferente al obtenido en otros trabajos, el potencial de oxidación de CO que se obtiene, sí que coincide con los previamente publicados (aproximadamente 0.63 V) [3,6,38-40].

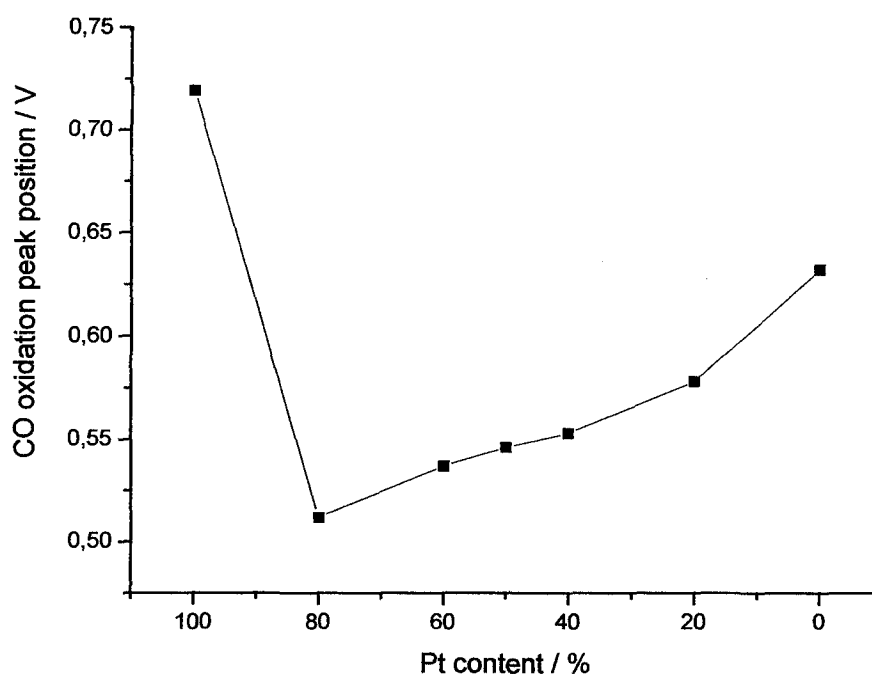


Figure VII.16. CO oxidation peak potential vs. atomic Pt % in the nanoparticles.

En el capítulo V, se han mencionado algunos de los métodos empleados para la comparación del comportamiento electrocatalítico de muestras de la misma naturaleza pero de composición atómica diferente. En esta Memoria se ha propuesto la utilización de la "carga molar" como la magnitud con respecto a la cual deben compararse las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas. La metodología consistía en medir la carga asociada al proceso a estudiar (carga asociada a la región de hidrógeno,

oxidación de CO, etc) y normalizarla respecto al número de moles de electrocatalizador utilizados en dicha experiencia (ver Capítulo V). Para ello, se realizaba una "calibración electroquímica", para obtener una relación entre el área electroquímica de un determinado proceso y la masa de muestra utilizada. Una metodología similar se ha empleado en el caso de nanopartículas de Pt/Ru. En la figuras VII.17 a, b y c, aparece reflejada la calibración obtenida para nanopartículas de composición atómica 50:50.

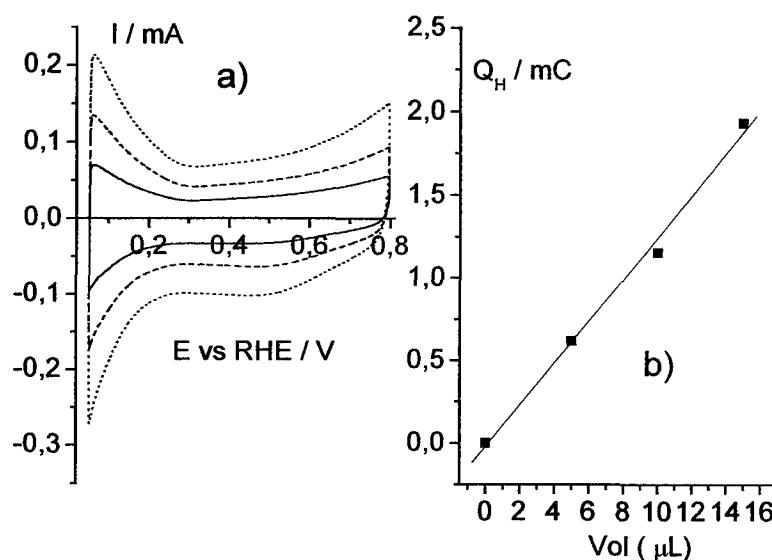


Figure VII.17. a) Voltammograms for three successive additions of Pt50Ru50 nanoparticles. Test solution 0.5 M. H_2SO_4 , sweep rate $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Hydrogen region charge versus volume of sample for Pt50Ru50 nanoparticles.

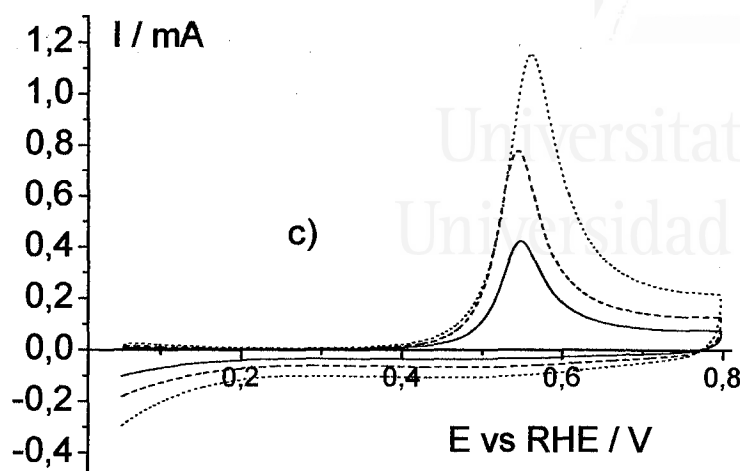


Figure VII.17 (cont). c) CO stripping curves for three successive additions of Pt50Ru50 nanoparticles. Test solution 0.5 M. H_2SO_4 , sweep rate $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La calibración obtenida muestra de nuevo un comportamiento lineal. De esta forma, y tras el posterior análisis del contenido en Pt y Ru de las muestras mediante ICP, se puede obtener una relación directa de la masa de platino y rutenio utilizado en cada experiencia electroquímica sin necesidad de realizar nuevos ensayos analíticos.

Así pues, se puede representar la carga molar, asociada a algunos de los procesos que tiene lugar en la superficie de las nanopartículas, respecto de su composición particular. En el estudio de las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de Pt/Pd, se había calculado la carga molar asociada a los procesos de la región de hidrógeno y a la oxidación de CO adsorbido, ya que era posible delimitar claramente las zonas de potencial en las que tenían lugar. En el caso de nanopartículas de Pt/Ru, la carga molar asociada a la región de hidrógeno es imposible de medir, debido a la dificultad de separarla respecto de las contribuciones de la doble capa y de la adsorción de especies OH en Ru. De todas formas, se puede observar que al aumentar el contenido en Ru, la carga de la región de hidrógeno disminuye claramente hasta llegar al caso de Ru puro en donde no se observa ninguna contribución.

Sin embargo, esta normalización sí se puede realizar para el proceso de oxidación de CO. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la figura VII.18.

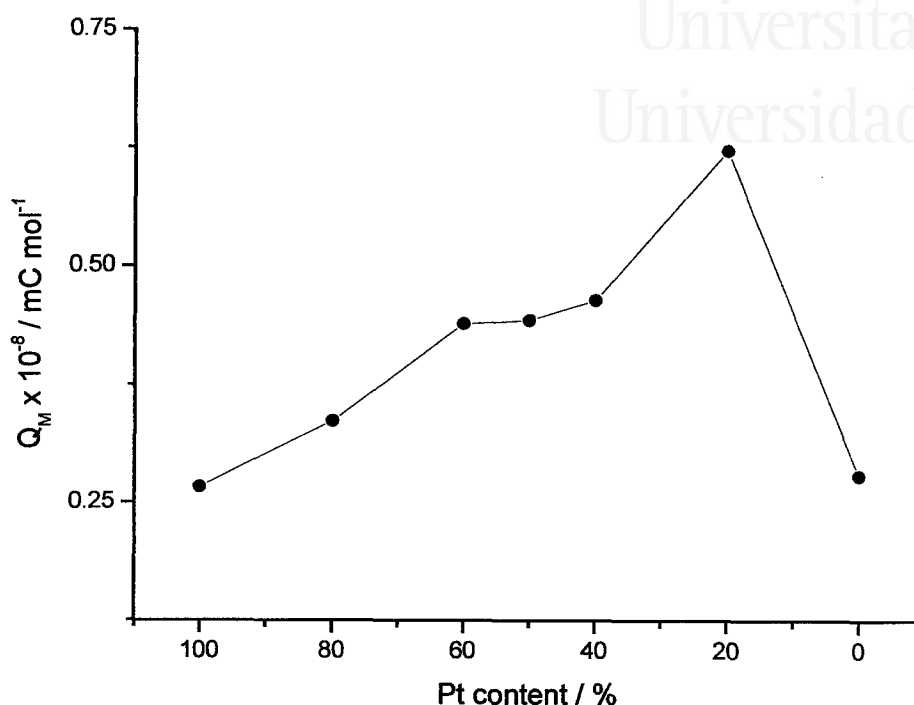


Figure VII.18. CO stripping molar charge vs alloy atomic composition.

Si en la figura VII.16 se observaba que para una composición Pt80Ru20 el pico de oxidación de CO se situaba a los potenciales más bajos, en la figura VII.18 se observa que a medida que aumenta el contenido en Ru en las muestras bimetálicas, la cantidad de CO oxidado por mol de Pt y Ru aumenta hasta llegar a un máximo para una composición de Pt20Ru80. Si se tiene en cuenta que el tamaño de partícula es prácticamente constante en todo el rango de concentraciones, los resultados podrían sugerir que, al aumentar el contenido en Ru, la estructura superficial de las nanopartículas se modifica, siendo las de composición Pt20Ru80 las que tienen una mayor área específica para el proceso de adsorción y posterior oxidación de CO o bien que el tipo de enlace entre el CO y la superficie varía gradualmente con el incremento de Ru, tendiendo a una configuración lineal, mientras que una configuración puente es

mayoritaria en el caso del Pt puro. Aunque con este tipo de nanopartículas no se ha llevado a cabo experimentos de infrarrojo, este tipo de experiencias serán realizadas en un futuro para estudiar el tipo de enlace entre la molécula de CO y las nanopartículas de Pt/Ru.

VII.4.2. Comportamiento Electrocatalítico.

Al igual que en caso de nanopartículas de Pt/Pd, para estudiar el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de Pt/Ru se han realizado experiencias de adsorción disociativa de metanol y ácido fórmico, así como experiencias de electrooxidación de metanol y fórmico. Desde un punto de vista aplicado, pila directa metanol/aire, el estudio de nanopartículas de Pt/Ru resulta mucho más atractivo que el ya realizado con Pt/Pd.

VII.4.2.1. Disociación de metanol y ácido fórmico.

Las figuras VII.19 y VII.20 muestran el comportamiento de nanopartículas de Pt/Ru de composición variable en el proceso de disociación de metanol y ácido fórmico. Al igual que en el caso de Pt/Pd, el proceso de disociación de las moléculas genera CO como intermedio que se adsorbe en la superficie del electrodo, bloqueando los sitios activos.

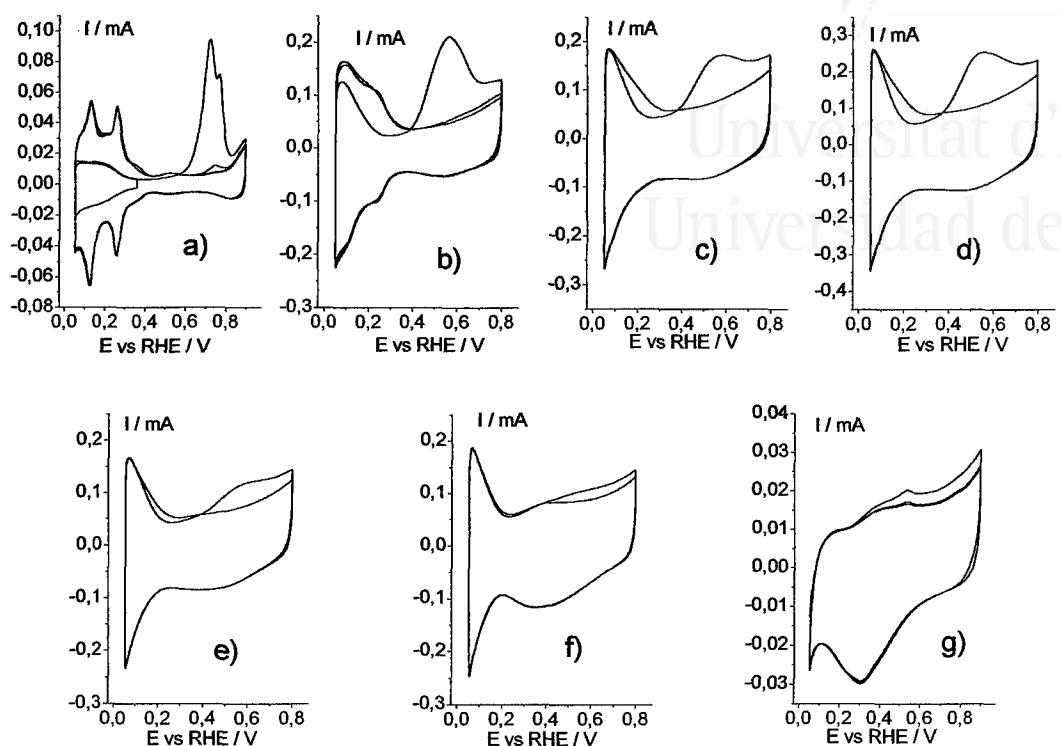


Figure VII.19. Methanol dissociation on a) Pt, b) Pt₈₀Ru₂₀, c) Pt₆₀Ru₄₀, d) Pt₅₀Ru₅₀, e) Pt₄₀Ru₆₀, f) Pt₂₀Ru₈₀ and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H₂SO₄, sweep rate 20 mV.s⁻¹.

Respecto al proceso de disociación de metanol, se observa claramente una disminución del CO generado al aumentar el contenido de Ru en las muestras bimetalicas. Para el caso de Ru puro no se observa ninguna oxidación de CO, indicando la no existencia de un proceso de disociación de metanol sobre la superficie de Ru. Si embargo, el comportamiento frente a la disociación de ácido fórmico es diferente. Se observa como hasta para muestras de Ru puro, se detecta la presencia de oxidación de CO generado como intermedio en la disociación de ácido fórmico. Es interesante estudiar como varía el potencial de oxidación del CO generado en estas condiciones, en función de la composición de la partícula, figura VII.21.

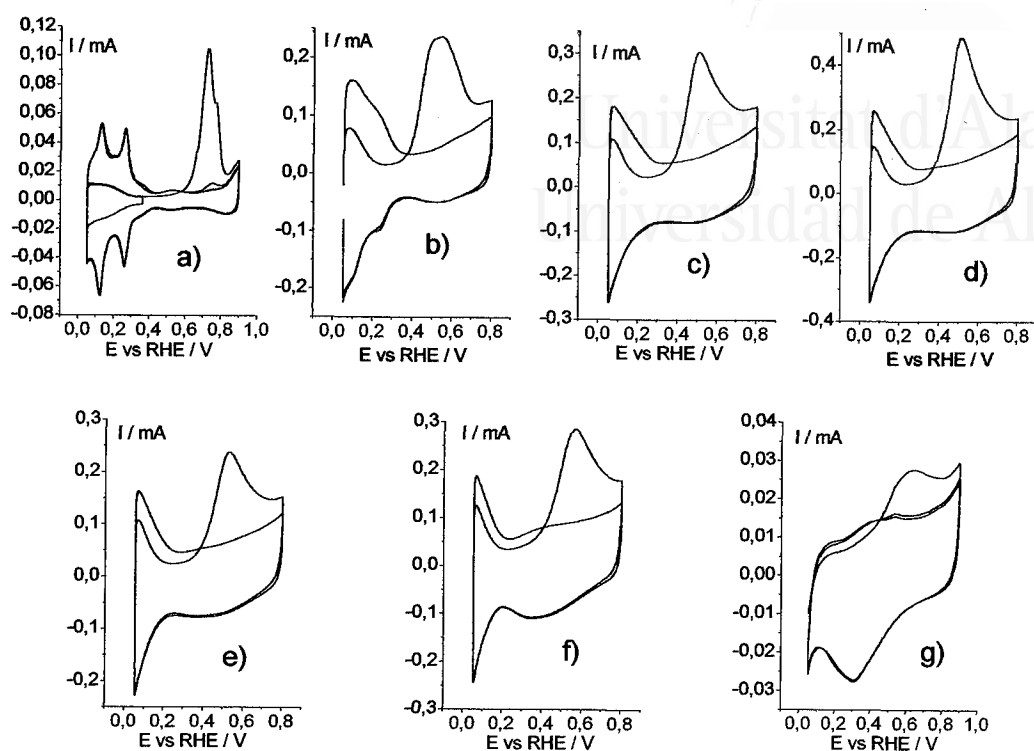


Figure VII.20. Formic acid dissociation on a) Pt, b) Pt80Ru20, c) Pt60Ru40, d) Pt50Ru50, e) Pt40Ru60, f) Pt20Ru80 and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H_2SO_4 , sweep rate $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura VII.21 se puede observar que las partículas de composición Pt60Ru40 son las que presentan un menor potencial de oxidación. Los resultados aquí mostrados son sensiblemente diferentes a los encontrados para la oxidación de CO adsorbido sobre la superficie empleando CO gas. Sin embargo, se debe tener muy en cuenta que el grado de recubrimiento del CO en la superficie es completamente diferente en los dos casos. Mientras que en las experiencias de oxidación de CO adsorbido proveniente de CO gas los grados de recubrimientos son muy elevados, en el caso de la disociación de fórmico o metanol, los grados de recubrimientos son mucho menores, tal y como puede observarse si se analiza el nivel de bloqueo de la superficie en la carga asociada a la región de hidrógeno.

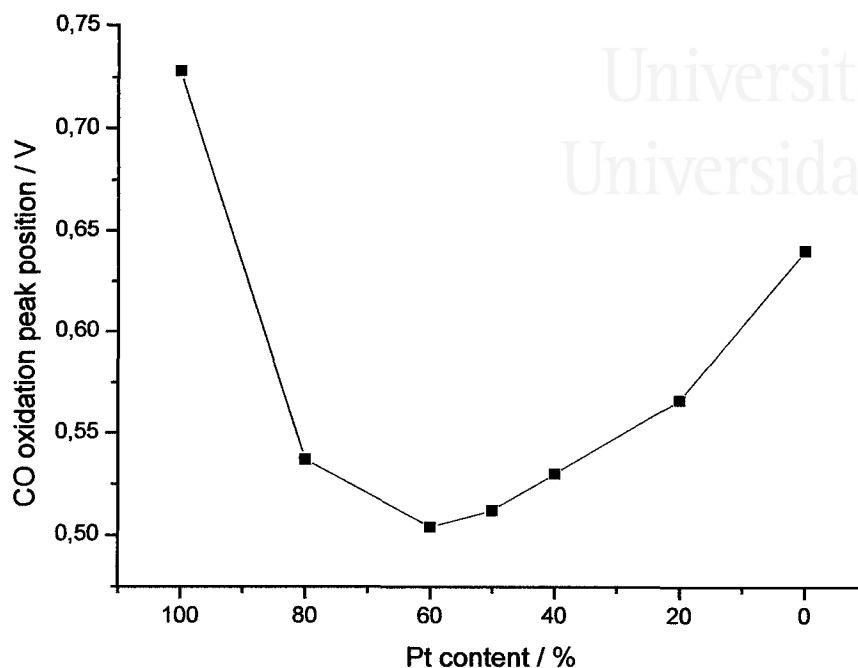


Figure VII.21. CO (from formic acid dissociation) oxidation peak vs alloy composition.

VII.4.2.2. Oxidación de metanol y ácido fórmico.

Sin lugar a dudas las experiencias más interesantes a realizar en el caso de nanopartículas de Pt/Ru son las relacionadas con la electrooxidación de metanol y ácido fórmico. Las figuras VII.22 y VII.23 muestran los comportamientos voltamétricos correspondientes a las electrooxidaciones de metanol y fórmico para nanopartículas de Pt/Ru de composición variable.

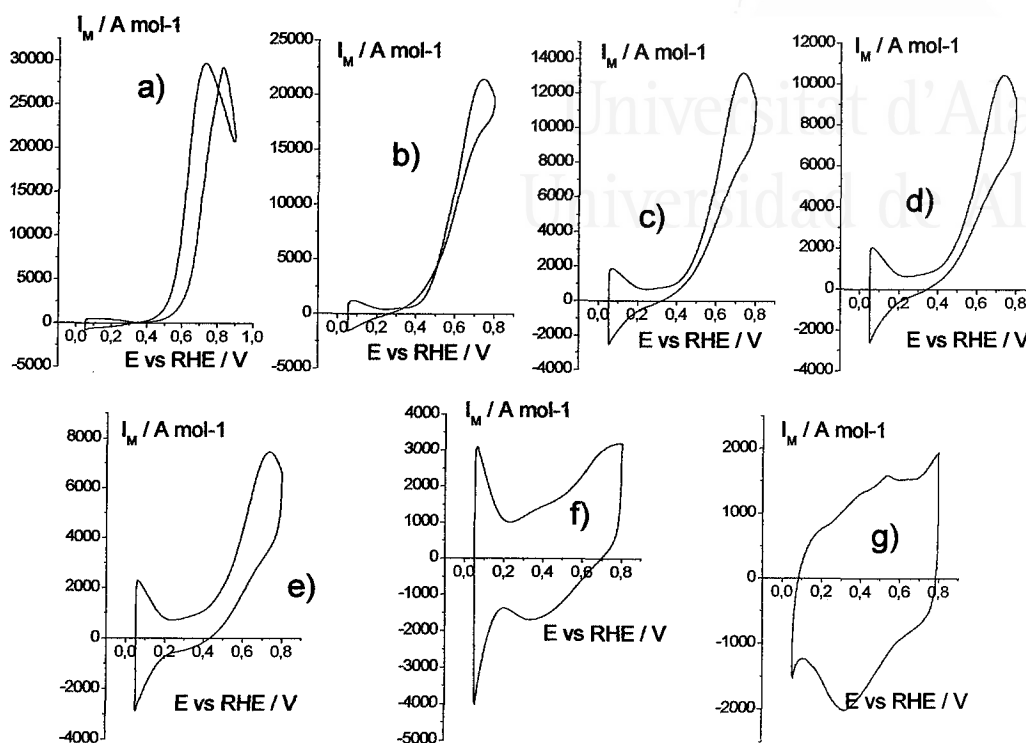


Figure VII.22. Methanol electrooxidation on a) Pt, b) Pt80Ru20, c) Pt60Ru40, d) Pt50Ru50, e) Pt40Ru60, f) Pt20Ru80 and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H_2SO_4 + 0.1 M MeOH, sweep rate $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En el caso del metanol, se observa que la corriente de oxidación del metanol disminuye al aumentar el contenido en Ru. Este comportamiento parece indicar que la molécula de metanol no es capaz de adsorberse en superficies con alto contenido en rutenio.

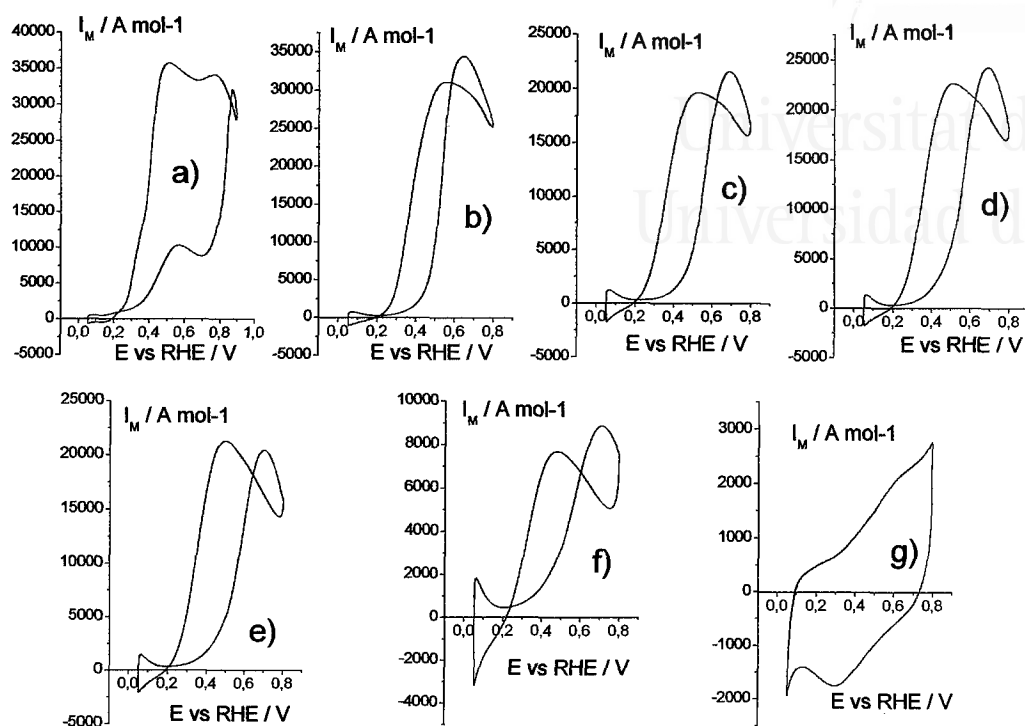


Figure VII.23. Formic acid electrooxidation on a) Pt, b) Pt₈₀Ru₂₀, c) Pt₆₀Ru₄₀, d) Pt₅₀Ru₅₀, e) Pt₄₀Ru₆₀, f) Pt₂₀Ru₈₀ and g) Ru nanoparticles. Test solution 0.5 M. H₂SO₄ + 0.1 M HCOOH, sweep rate 20 mV.s⁻¹.

Una tendencia similar puede observarse en las experiencias de electrooxidación de fórmico (figura VII.23). A medida que el contenido en Ru aumenta, la corriente de oxidación es menos importante. A diferencia del caso del metanol, y como ya se había observado en las experiencias de adsorción disociativa de ácido fórmico, el rutenio puro, así como las partículas con mayor contenido en rutenio, parecen ser más activas frente a la oxidación de fórmico que frente a la oxidación de metanol. Sin embargo, si únicamente se analizan los voltagramas obtenidos en el proceso de oxidación, es difícil interpretar el comportamiento electrocatalítico frente a estas reacciones de test. Es por ello que se han realizado diversas experiencias cronoamperométricas, en las que se mide la corriente de oxidación a potencial constante. Para ellos se han tomado como

valores de potencial para la oxidación 0.4, 0.5 y 0.6 V. Las experiencias se realizaron por un periodo de tiempo de 200 s tras la cual se tomaba el valor de la corriente. Además, con el fin de analizar el comportamiento frente a la composición, se han normalizado los valores de corrientes obtenidos al número de moles de Pt/Ru de la nanopartícula empleada en la experiencia. La figura VII.24 muestra la evolución de la corriente molar de oxidación de metanol en función de la composición de las muestras.

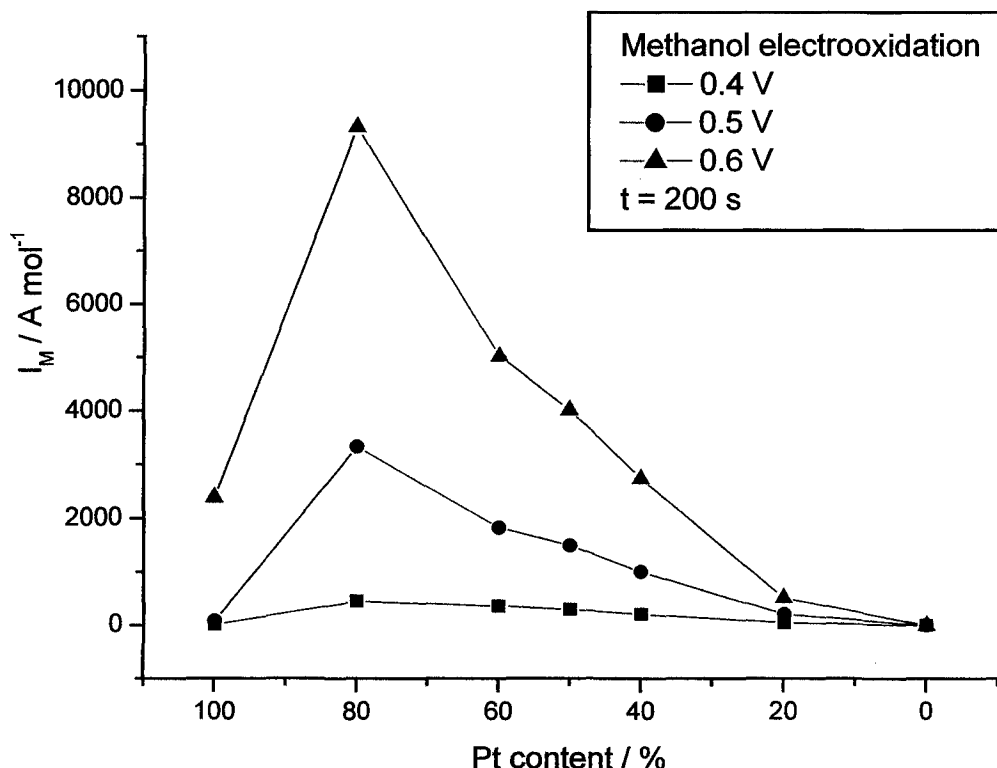


Figure VII.24. Molar current density for methanol electrooxidation vs alloy composition.

Se observa como para una composición de Pt80Ru20, se obtienen los valores más elevados de corriente por mol de muestra. A partir de dicha composición y en ambos sentidos, se observa una clara disminución de la corriente de oxidación. No obstante, los valores obtenidos para un rango de concentraciones de Ru de entre 80-

40%, siguen siendo superiores a los obtenidos con Pt puro salvo para el caso en el que el potencial sea 0.6 V.

Si se analiza el comportamiento para el caso de la electrooxidación de ácido fórmico (figura VII.25), se observa una tendencia similar a la encontrada en el caso de las experiencias con metanol. El mayor valor del parámetro corriente/mol (densidad de corriente "molar") se obtiene para una composición Pt80Ru20 salvo en el caso de la experiencia a 0.4 V en donde la mayor corriente de oxidación se detecta para una composición Pt60Ru40. Las corrientes de oxidación obtenidas para muestras con un rango de composición en rutenio de 20-60% son siempre superiores a las obtenidas por el Pt puro independientemente del potencial aplicado.

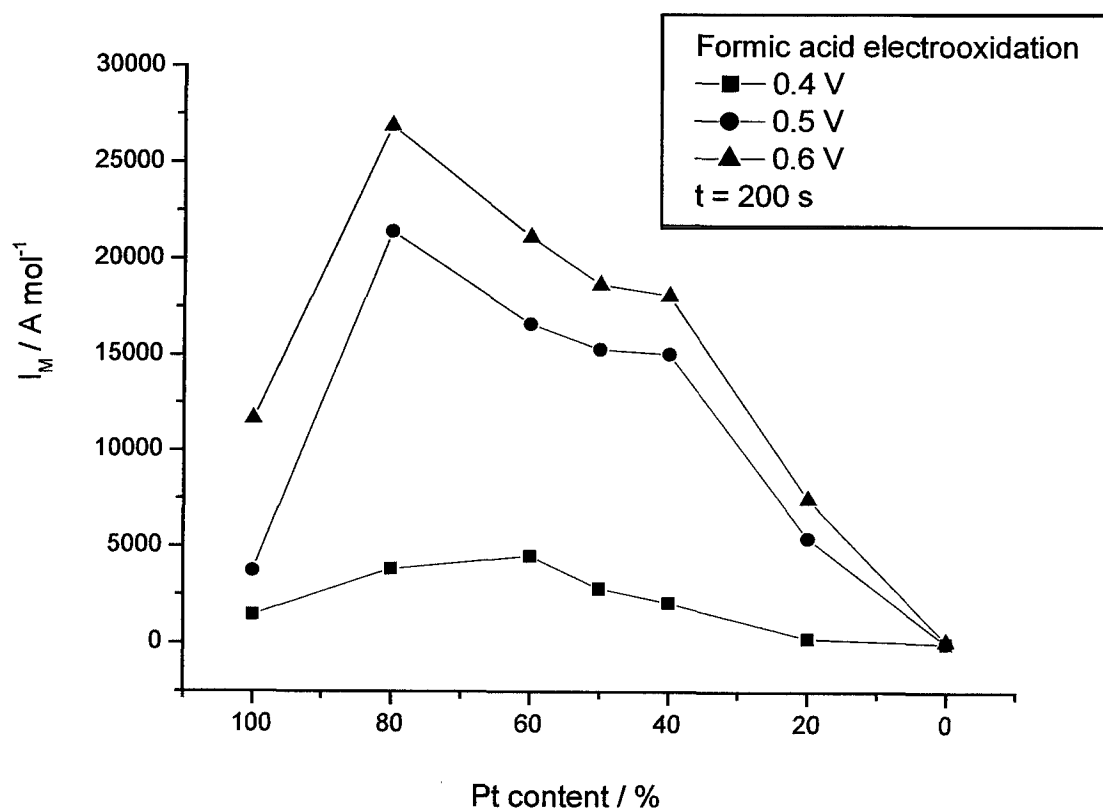


Figure VII.25. Molar current density for formic acid electrooxidation vs alloy composition.

Si se comparan los resultados obtenidos entre oxidación de metanol y fórmico en función del potencial aplicado (figuras VII.26, VII.27 y VII.28), se puede observar que las corrientes de oxidación obtenidas para el fórmico son superiores a las obtenidas con metanol independientemente de potencial aplicado.

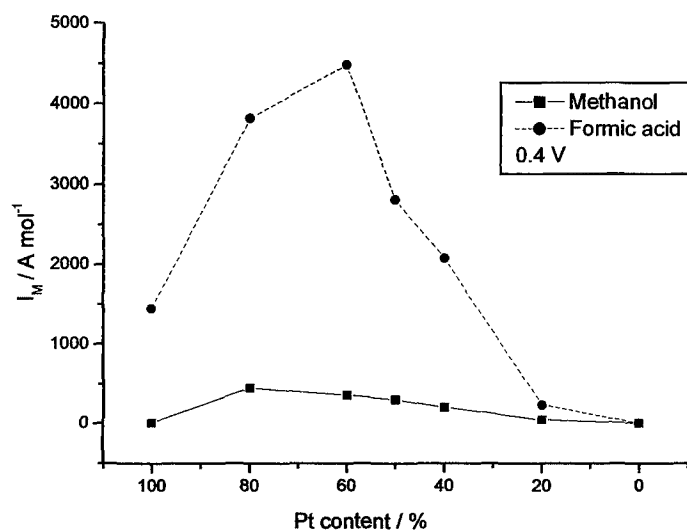


Figure VII.26. Molar current density for methanol and formic acid electrooxidation at 0.4 V vs alloy composition.

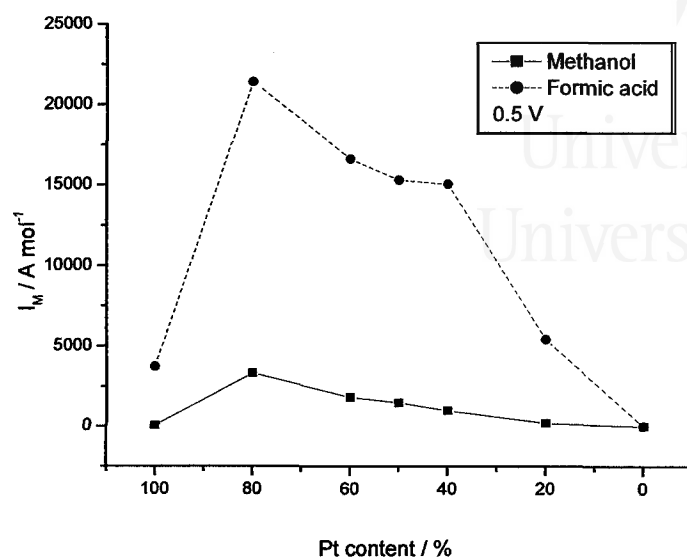


Figure VII.27. Molar current density for methanol and formic acid electrooxidation at 0.5 V vs alloy composition.

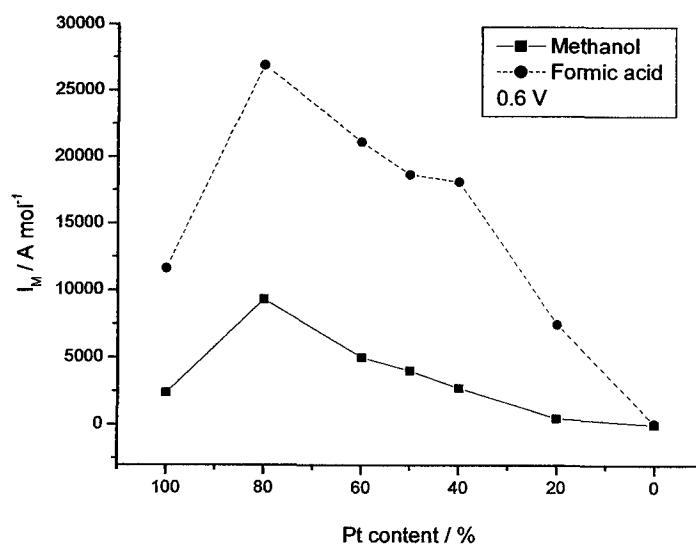


Figure VII.28. Molar current density for methanol and formic acid electrooxidation at 0.6 V vs alloy composition.

VII.5. Conclusiones.

Se ha estudiado el comportamiento electroquímico de nanopartículas de Pt/Ru sintetizadas en microemulsión. La descontaminación de la superficie se ha realizado siguiendo una metodología similar a la empleada en el caso de nanopartículas de Pt/Pd. Las nanopartículas se han caracterizado utilizando algunas de las más típicas de caracterización de sólidos: XRD, TEM, XPS, EDX, ICP. Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de partícula varía entre 3-5 nm para el rango de concentraciones preparadas. La composición atómica de las muestras coincide con la composición atómica nominal a partir de las disoluciones madre de Pt y Ru. El platino de las muestras se encuentra preferentemente en su estado metálico independientemente de la composición de la muestra. Por otro lado, para las muestras bimetalicas, el Ru aparece en estado metálico y/o con un bajo estado de oxidación, mientras que el caso del Ru puro, éste muestra un estado más oxidado y atribuido a especies de Ru(IV). Los experimentos de difracción de rayos X muestran la presencia de una aleación de Pt/Ru así como una pérdida gradual de cristalinidad de la muestra al aumentar el contenido en Ru. La pérdida de cristalinidad puede ser debida a la presencia de Ru en estado amorfo. Se ha obtenido una tendencia lineal entre el parámetro de red a_{fcc} y la composición de la muestra.

Las muestras sintetizadas han sido caracterizadas electroquímicamente. Los voltagramas obtenidos son característicos de superficies limpias. Se ha evaluado el comportamiento electrocatalítico de las muestras de composición variable usando como reacciones de test la adsorción/desorción de hidrógeno, la adsorción oxidación de CO gas, las disociaciones de metanol y ácido fórmico y las electrooxidaciones de metanol y ácido fórmico. De todas las muestras analizadas, la de composición Pt80Ru20 resulta ser la más interesante ya que nanopartículas de esta composición dan lugar a oxidaciones de CO a los potenciales más bajos y a su vez, producen mayores densidades de corriente por mol de muestra, para los procesos de electrooxidación de metanol y ácido fórmico.

VII.6. Bibliografía.

- [1] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 60 (1975) 267.
- [2] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 60 (1975) 275.
- [3] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 617.
- [4] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 444 (1998) 41.
- [5] M. S. Zheng, S. G. Sun, S. P. Chen, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 749.
- [6] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12020.
- [7] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1795.
- [8] J. P. Iúdice de Souza, T. Iwasita, F. C. Nart, W. Vielstich, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 43.
- [9] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, *Lagmuir*, 16 (2000) 522.
- [10] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 337.
- [11] W. F. Lin, M. S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6969.
- [12] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg, M. E. Rendall, *Surf. Sci.*, 496 (2002) 110.
- [13] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Lagmuir*, 14 (1998) 1967.
- [14] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 395.
- [15] S. Wasmus, W. Vielstich *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 120.
- [16] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 1.
- [17] Y. Takasu, F. Fujiwara, Y. Murukami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 442.
- [18] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3693.
- [19] A. J. Dickinson, L. P. L. Carrete, J. A. Collins, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3733.

- [20] M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, A. P. J. Jansen, R. A. Van Santen, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 5522.
- [21] K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, A. J. Dickinson, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 524 (2002) 261.
- [22] E. Herrero, J. M. Feliu, A. Wieckowski, *Lagmuir*, 15 (1999) 4944.
- [23] G. Tremiliose-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 143.
- [24] E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 361 (1993) 269.
- [25] T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. Van Veen, *Lagmuir*, 12 (1996) 3702.
- [26] F. Vigier, F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 24 (2001) 4331.
- [27] F. Maillard, F. Gloaguen, J. M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 1.
- [28] R. Adams, R. L. Schriener, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 2171.
- [29] H. G. Petrow, R. J. Allen, *US Patent*, 3, 992, 331 (1976).
- [30] H. Bönemann, R. Brinkmann, W. Brijoux, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1344.
- [31] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10098.
- [32] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H. S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, *J. Catal.*, 203 (2001) 1.
- [33] X. Zhang, K. Y. Chan, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 451.
- [34] J. B. Goodenough, R. Manoharan, A. K. Shukla, K. V. Ramesh, *Chem. Mater.*, 1 (1989) 391.
- [35] A. S. Aricò, P. Creti, H. Kim, R. Mantenga, N. Giordano, V. Antonucci, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3950.
- [36] A. S. Aricò, G. Monforte, E. Modica, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Electrochem. Común.*, 2 (2000) 466.
- [37] A. S. Aricò, P. L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3723.
- [38] H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr., E. Cairns, *J. Surf. Sci.*, 67 (1993) 293.
- [39] V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr., *J. Catal.*, 154 (1995) 98.
- [40] F. Richarz, B. Wohlmann, U. Vogel, H. Hoffschulz, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 361.

- [41] M. Krausa, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem., 379 (1994) 307.
- [42] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, A. Gottesfeld J. Electroanal. Chem., 491 (2000) 222.
- [43] W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski, Catal. Lett., 50 (1998) 69.
- [44] U. A. Paulus, U. Enduschat, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. Bönemann, R. J. Behm, J. Catal., 195 (2000) 383.
- [45] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy, H. Fuess J. Electrochem. Soc., 149 (2002) E433.
- [46] B. Beden, C. Lamy, N. R. De Tacconim A. J. Arvia, Electrochim. Acta, 35 (4) (1990) 691.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VIII
Futuras líneas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo VIII. Futuras líneas

VIII.1. Introducción.

En este último capítulo de la Memoria se pretende mostrar algunos de los experimentos que se están llevando a cabo y que, aunque están en proceso de estudio, muestran las enormes posibilidades que se posee la utilización de microemulsiones como medio de síntesis de nanopartículas para su empleo como electrocatalizadores.

Si bien esta memoria se ha centrado fundamentalmente en el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas de Pt, Pd, Ru y aleaciones de Pt/Pd y Pt/Ru, a continuación se mostrarán algunos de los resultados obtenidos con muestras de Rh, Ir y aleaciones de Pt/Rh y Pt/Ir.

Además, y debido a la existencia de reacciones sensibles a la estructura superficial, se han intentado realizar algunos experimentos encaminados a la fabricación de nanopartículas de Pt con estructuras superficiales preferenciales. De esta forma se mostrarán algunos de los resultados preliminares obtenidos.

Finalmente, se mostrará también algunos de los resultados obtenidos en la aplicación de la Espectroscopía Raman intensificada en superficie (SERS) sobre nanopartículas de Pt y Pd sintetizadas en microemulsión. Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo representan uno de los primeros trabajos que muestran la existencia de efectos de intensificación destacables empleando estos metales.

Por último comentar que, si bien estos resultados no aparecerán reflejados en la Memoria, se han realizado experiencias destinadas a la preparación de nanopartículas soportadas en un carbón Vulcan XC-72, para su utilización en el proceso de deshidrogenación de crotonaldehído. Estos experimentos han sido llevados a cabo

en colaboración con el Prof. R. M. Lambert de la Universidad de Cambridge y los resultados más interesantes, hasta la fecha, ha sido obtenidos con catalizadores al 1% de Pt50Fe50 en carbón Vulcan XC-72.

VIII.2. Síntesis y electroquímica de nanopartículas de Pt/Rh.

La utilización de hidracina como agente reductor en la reducción de la sal metálica de rodio no conduce a la formación de rodio metálico y sí a la obtención de un complejo [1,2], por lo que la preparación de nanopartículas de Pt/Rh así como de Rh metálico se llevó a cabo empleando como reductor NaBH_4 ya utilizado para la síntesis de nanopartículas de Pt/Ru. En la tabla VIII.1 aparecen reflejadas las condiciones de síntesis de nanopartículas de Pt/Rh.

Una vez realizada la síntesis, las partículas se limpian mediante el tratamiento habitual. Primero se lavan varias veces con acetona y finalmente varias veces más con agua ultrapura. Las muestras se soportan sobre los electrodos de oro y posteriormente se realiza el tratamiento de descontaminación electroquímica descrito detalladamente en el capítulo V, para el caso de nanopartículas de Pt/Pd. En la figura VIII.2 aparecen reflejados los voltagramas correspondientes a una serie de muestras de Pt/Rh en medio sulfúrico.

Pt/Rh nanoparticles	
% vol Surfactant	16.54
% vol H ₂ O	3
% n-Heptane	80.46
[PtCl ₆ ⁻²] ₀ / M	0.1
[Rh ⁺³] ₀ / M	0.1
[NaBH ₄] ₀ / M	1

Table VIII.1. Experimental conditions for the synthesis of platinum/rhodium nanoparticles.

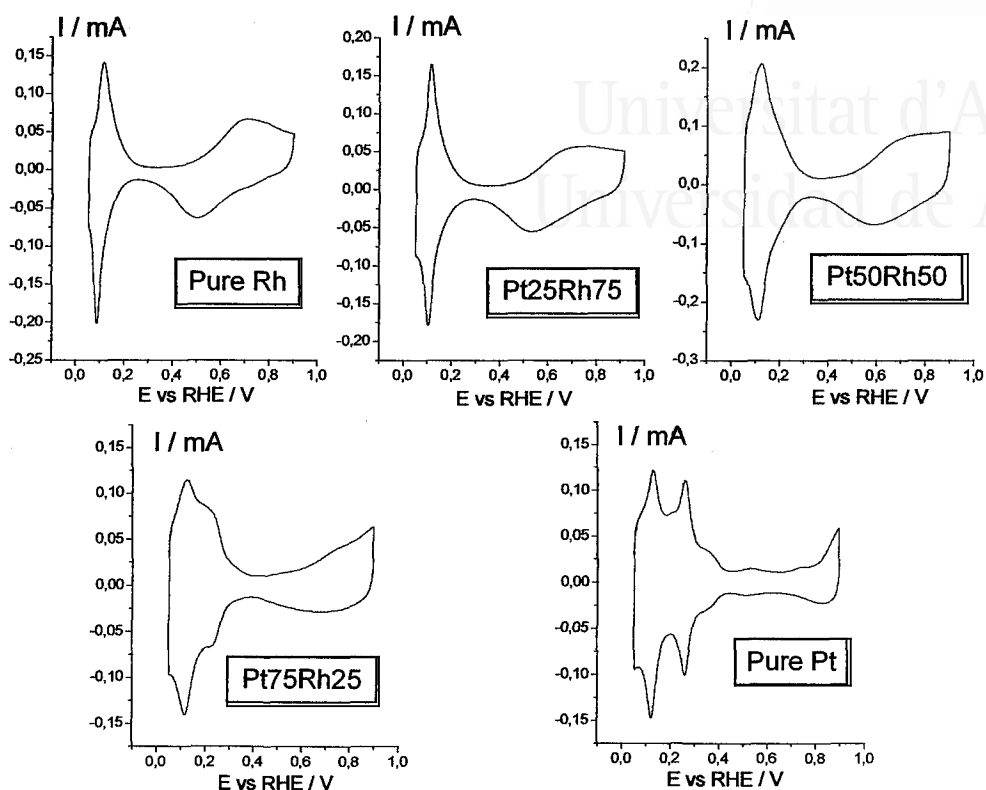


Figure VIII.2. Voltammograms of clean Pt/Rh alloy nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

El voltograma obtenido para el caso de nanopartículas de Pt ha sido ampliamente analizado en capítulos anteriores, y es característico de superficies limpias. En el caso de nanopartículas de Rh, el voltograma es similar al obtenido con electrodos masivos de Rh [3] y con láminas de rodio [4]. El perfil voltamétrico observado es de nuevo característico de superficies limpias. Los resultados obtenidos, prueban de nuevo la validez del método de descontaminación, esta vez, para el caso de electrodos de Rh. En el caso de las muestras bimetalicas de Pt/Rh, el perfil voltametrico observado muestra claramente una evolución desde el Pt hasta el Rh puro.

El comportamiento electrocatalítico de electrodos de Pt/Rh se ha estudiado para diferentes reacciones: oxidación de mezclas H_2/CO [5], reducción de O_2 [3], reducción de iones nitrato [6], etc. Al igual que en capítulos anteriores, se ha utilizado la adsorción-oxidación de CO para realizar una primera aproximación a su comportamiento electrocatalítico. La figura VIII.3 muestra el comportamiento electroquímico de muestras de diferente composición atómica Pt-Rh, frente a la adsorción-oxidación de CO.

Tal y como se ha comentado a lo largo de la memoria, la búsqueda de catalizadores capaces de oxidar a la molécula de CO, adsorbida en la superficie de los electrodos, a potenciales lo más bajos posibles es objeto de numerosos trabajos. Analizando nuestro caso particular de nanopartículas de Pt/Rh de composición variable, se observa como el rango de potenciales en el que se produce la oxidación del CO adsorbido es ligeramente menos positivo que el observado en Pt puro. Ello indica que la utilización de Rh como promotor electroquímico no produce grandes modificaciones en el rango de potenciales de oxidación de CO, más aun si cabe, si lo comparamos con los resultados obtenidos con Pt/Ru en donde el potencial de oxidación para muestras Pt80Ru20 era cercano a 0.5V vs EHR.

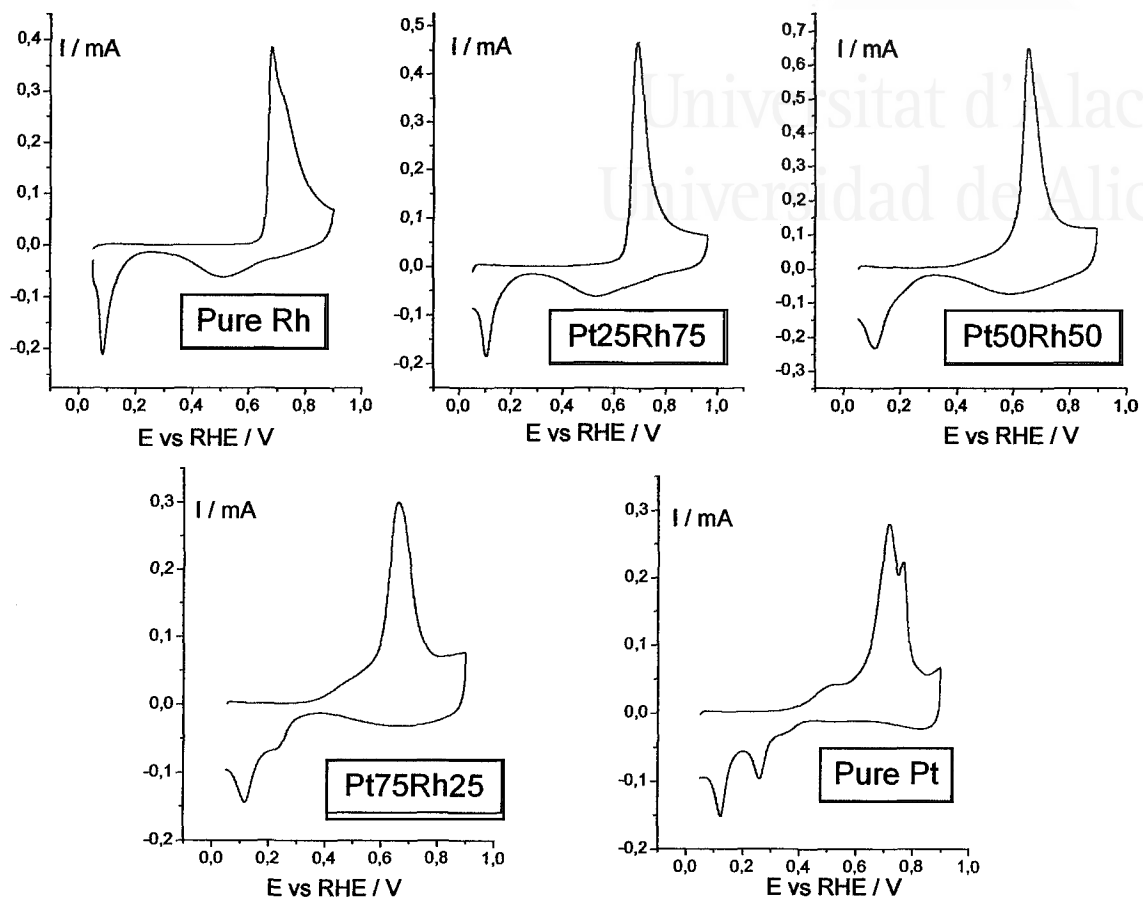


Figure VIII.3. CO stripping on Pt/Rh alloy nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

VIII.3. Síntesis y electroquímica de nanopartículas de Pt/Ir.

Siguiendo una metodología de síntesis similar a la empleada con nanopartículas de Pt/Ru y Pt/Rh, se ha preparado una serie de nanopartículas de Pt/Ir. En la tabla VIII.4 aparecen reflejadas sus condiciones de síntesis.

Pt/Ir nanoparticles	
% vol Surfactant	16.54
% vol H ₂ O	3
% n-Heptane	80.46
[PtCl ₆ ⁻²] ₀ / M	0.1
[Ir ⁺⁴] ₀ / M	0.1
[NaBH ₄] ₀ / M	1

Table VIII.4. Experimental conditions for the synthesis of platinum/iridium nanoparticles.

El protocolo de descontaminación empleado es el mismo que se ha descrito para el caso de nanopartículas de Pt/Pd (ver capítulo V). En la figura VIII.5 aparecen reflejados los voltogramas obtenidos tras el proceso de descontaminación.

El perfil voltamétrico obtenido para nanopartículas de Ir es similar al obtenido con electrodos masivos [3,7]. Los perfiles voltamétricos obtenidos para las diferentes muestras de Pt/Ir son característicos de superficies limpias.

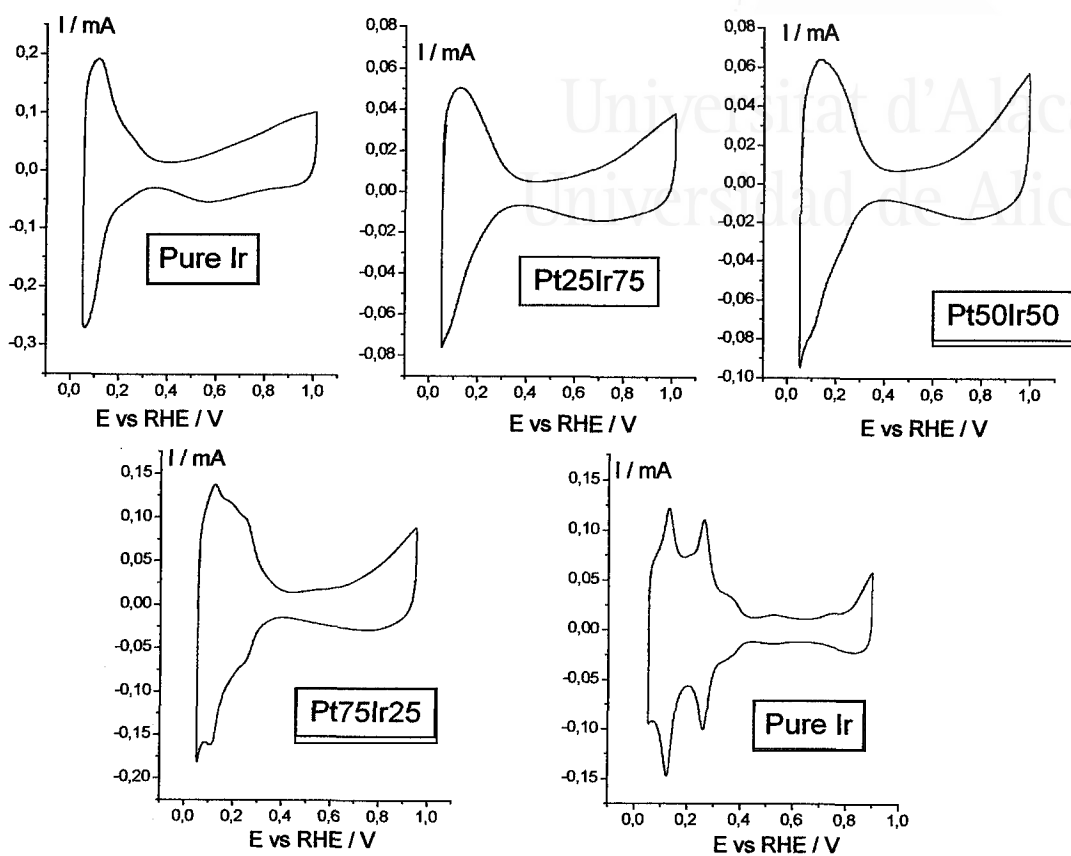


Figure VIII.5. Voltammograms of clean Pt/Ir alloy nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Se han realizado experiencias de adsorción-oxidación de CO para tener una primera idea de la actividad electrocatalítica de estas nanopartículas frente a esta típica reacción de test. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la figura VIII.6. En ellos se observa un claro desplazamiento, en este caso hacia potenciales más positivos, en el pico de oxidación de CO al aumentar el contenido en Ir de las muestras. De esta forma, este tipo de nanopartículas bimetálicas pudieran ser aun menos válidas como catalizadores en pilas de combustible de metanol que el Pt puro.

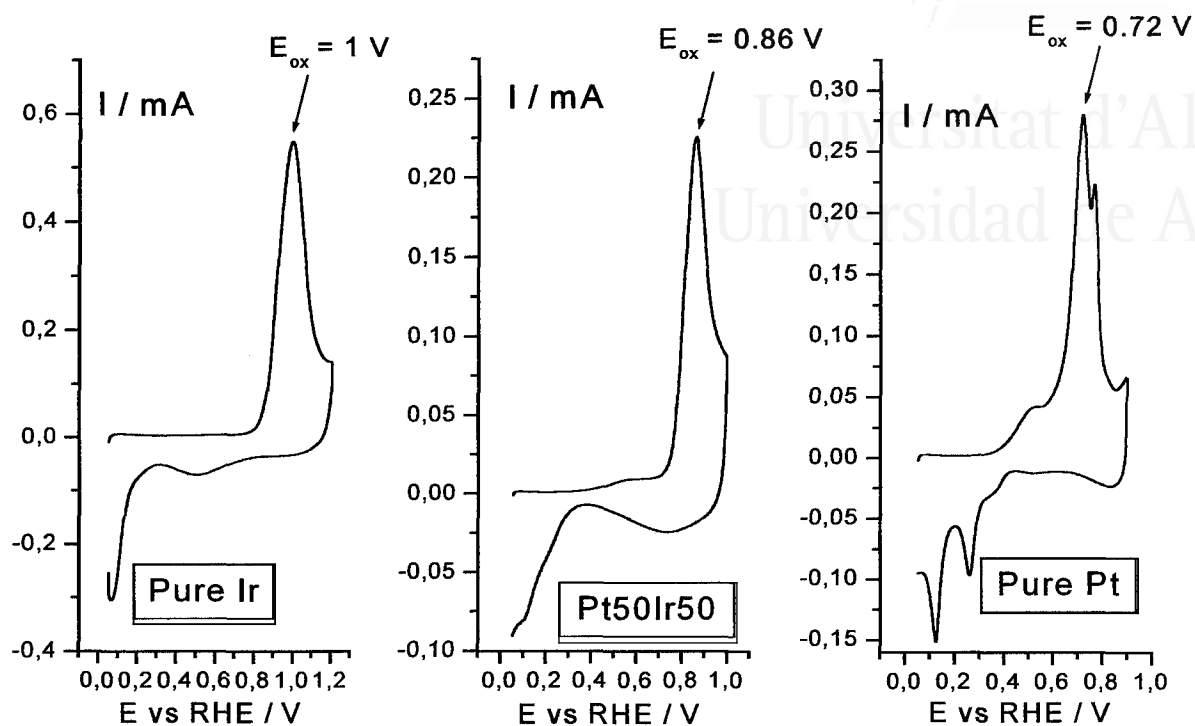


Figure VIII.6. CO stripping on Pt/Ir alloy nanoparticles. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Es interesante analizar un poco más en profundidad el comportamiento del Ir puro. Algunos trabajos han mostrado el comportamiento electroquímico de nanopartículas de Ir preparadas por métodos sol-gel [7], así como la formación de óxidos de Ir mediante procesos de ciclado del iridio metálico o bien por tratamientos térmicos en condiciones oxidantes [8-10]. La generación de estos óxidos de iridio resulta altamente interesante debido a sus propiedades relacionadas con electrocromismo [11-13] sensibilidad al pH [14,15] y electrocatálisis [16,17]. De esta forma y una vez realizado el proceso de descontaminación del iridio metálico, éste ha sido sometido a tratamientos de oxidación/reducción para obtener nanopartículas de óxido de iridio. En la figura VIII.7 aparece reflejada la evolución del voltograma tras los

procesos de oxidación/reducción de la superficie. Finalmente la figura VIII.8 muestra el voltograma característico de un óxido de iridio generado electroquímicamente.

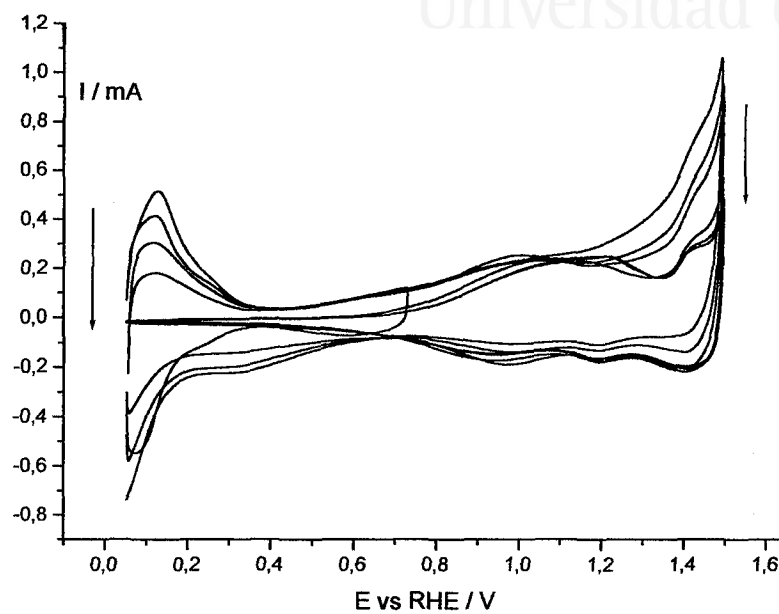


Figure VIII.7. CV response (50 mVs^{-1}) in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ of Ir nanoparticles with continuous potential cycling between 0.05 and 1.5 V .

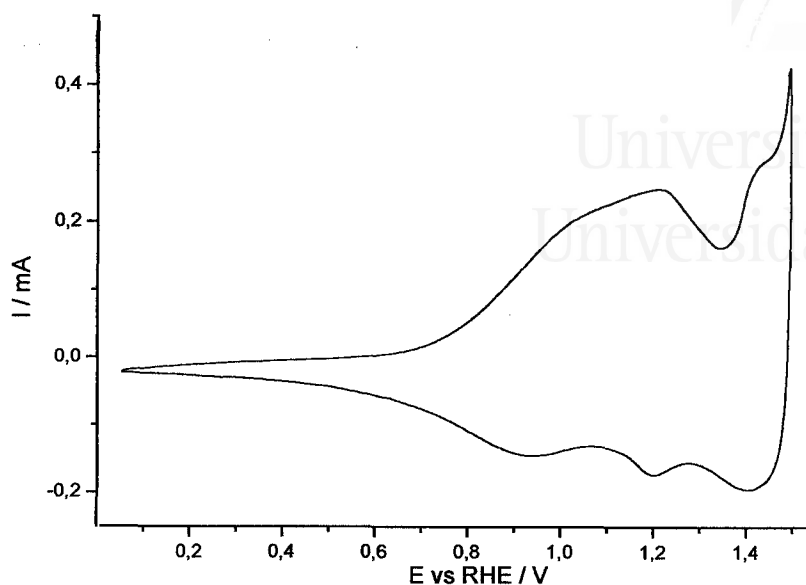


Figure VIII.8. Voltammogram of IrO_x nanoparticles. Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 20 mVs⁻¹.

VIII.4. Nanopartículas con estructuras preferenciales.

La influencia de la estructura superficial en el comportamiento electrocatalítico es uno de los aspectos más importantes de la Electrocatálisis. La existencia de reacciones que son sensibles a la estructura superficial ha dado lugar a numerosos trabajos, fundamentalmente a partir de los trabajos con electrodos monocristalinos de Pt [18-23]. Es por ello que uno de las alternativas para desarrollar mejores catalizadores es la preparación de nanopartículas que presenten estructuras preferenciales, es decir, nanopartículas con geometrías diferentes. A este respecto ya en la parte de introducción de esta memoria se ha hecho mención de la influencia de la estructura en el comportamiento electrocatalítico.

En la figura VII.9 aparecen reflejados los perfiles voltamétricos de dos tipos de nanopartículas de Pt, sintetizadas en microemulsión y que han sido preparadas usando dos tipos de agentes reductores diferentes: hidracina y borohidruro sódico.

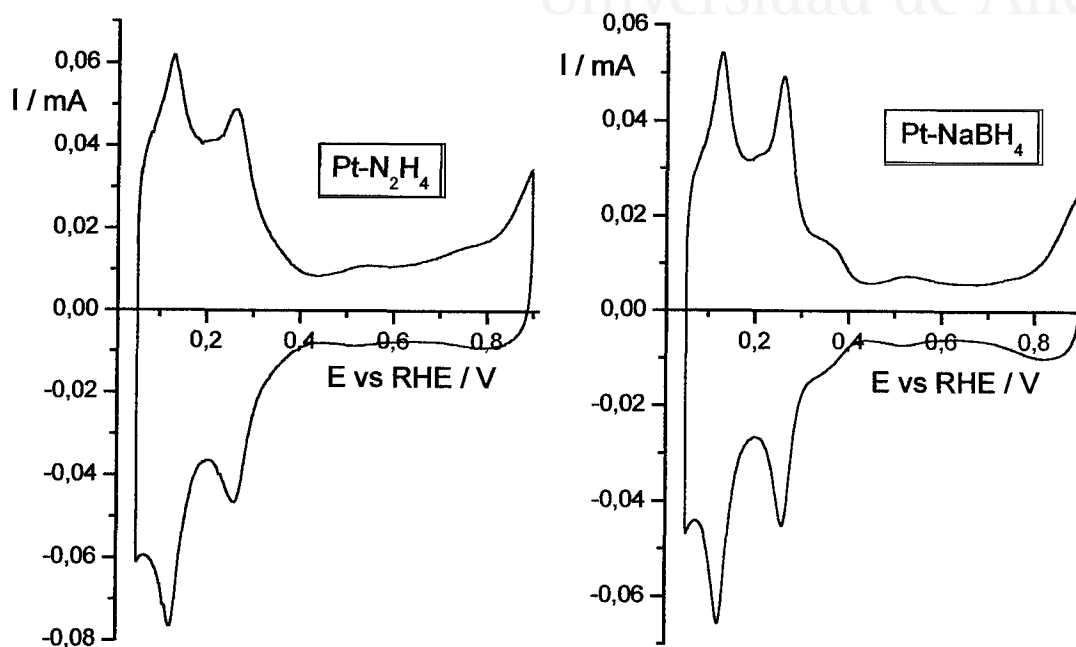


Figure VIII.9. Voltammogram of Pt nanoparticles prepared with two different reducing agents (hydrazine or sodium borohydride) . Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

Tal y como se puede observar, el perfil voltamétrico es diferente. La utilización de NaBH_4 como agente reductor parece inducir una mayor densidad de sitios (100), caracterizada por los picos observados entre 0,25 y 0,45 V, así como un ligero incremento de los sitios (111) caracterizada por la presencia de una ancha banda sobre 0,55 V. Es destacable también que el perfil voltamétrico observado en muestras reducidas con NaBH_4 es más definido que en el caso de nanopartículas reducidas con N_2H_4 . Las diferencias observadas en la voltametría pueden ser atribuidas a la presencia de estructuras superficiales diferentes ya que el tamaño medio de los dos tipos de

partículas es de $4,5\pm 0,8$ y $4,2\pm 0,7$ nm respectivamente, por lo que esta diferencia no debería dar lugar a un comportamiento dependiente del tamaño.

Se han llevado a cabo también, experiencias de adsorción-oxidación de CO con este tipo de partículas para analizar sus propiedades electrocatalíticas. En la figura VIII.10 aparecen reflejados los resultados obtenidos.

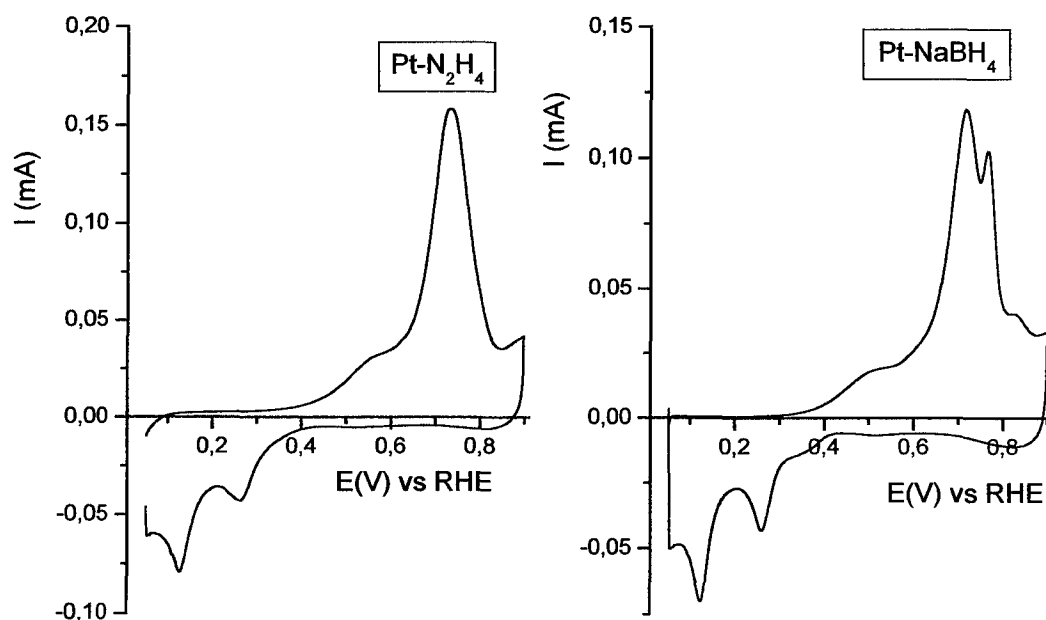


Figure VIII.10. CO stripping on Pt nanoparticles prepared with hydrazine or sodium borohydride . Test solution: 0.5 M H₂SO₄, sweep rate 20 mVs⁻¹.

Se observa como el proceso de oxidación es sensiblemente diferente. El perfil observado para el proceso de adsorción en el caso de nanopartículas reducidas con NaBH₄ es muy similar al observado con un electrodo monocristalino poliorientado de Pt (ver figura VII.11).

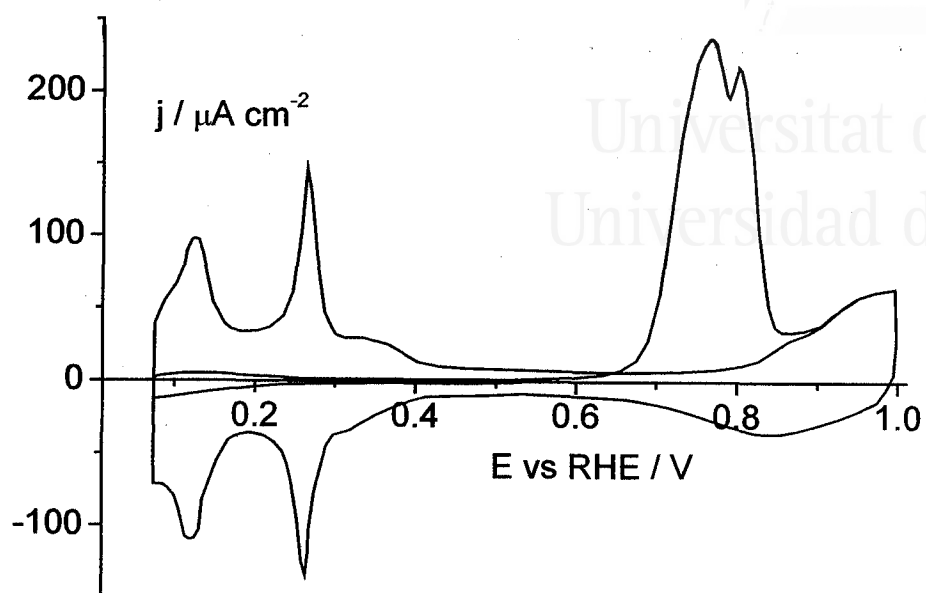


Figure VIII.11. CO stripping on a polyoriented platinum electrode. Test solution: 0.5 M H_2SO_4 , sweep rate 20 mVs^{-1} .

En el momento de la escritura de esta memoria, se están llevando a cabo experimentos de síntesis de nanopartículas de Pt en las que utilizando el mismo tipo de agente reductor, se está variando la relación entre la sal metálica y el agente reductor con el fin de modificar la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas y de esta forma obtener estructuras superficiales diferentes.

Otra de las alternativas que se están estudiando es la síntesis de nanopartículas en presencia de determinados adsorbatos los cuales puedan ser capaces de inducir estructuras preferenciales en el crecimiento de las partículas [24-27].

VIII.5. Espectroscopía Raman intensificada en superficie (SERS) sobre nanopartículas de Pt y Pd.

La espectroscopía Raman intensificada en superficie es una técnica de gran utilidad en estudios de Catálisis Heterogénea y Electrocatálisis al poder aplicarse con gran sencillez en el estudio de procesos *in situ* [28]. Aunque inicialmente su aplicación se limitó a superficies rugosas de Ag, Au y Cu, se han publicado recientemente algunos trabajos que mostraron la existencia de procesos SERS en superficies de Pt de cierta rugosidad [29], así como en films de nanopartículas de Au recubiertas de Pt y otros metales de alto interés electrocatalítico [30].

Las nanopartículas de Pt y Pd preparadas según el procedimiento experimental descrito en el capítulo V, se depositaron en un sustrato de oro. Dicho sustrato de oro se colocó en una célula de Teflón para la adquisición del espectro Raman *in situ*. Antes de recoger el espectro y para asegurarse de la limpieza de la superficie de las nanopartículas, éstas fueron sometidas al proceso de descontaminación descrito en el capítulo V. En los experimentos se utilizaron disoluciones diluidas (0,1M) de ácido sulfúrico o perclórico así como un hilo de Pt como contra electrodo y un hilo de Ag como (pseudo)electrodo de referencia (0,4V vs ESH). El equipo Raman utilizado es un espectrómetro LabRam de Horiba, con un láser interno de 17 mW de He-Ne (632.8 nm). Los tiempos de adquisición de los espectros variaron entre 2 y 300 segundos. Todos los experimentos han sido llevados a cabo utilizando como molécula sonda el CO, para lo que los electrodos se ponían en contacto con una disolución saturada en CO.

La figura VIII.12 muestra el espectro Raman obtenido con nanopartículas de Pt recubiertas con CO a saturación a un potencial de +0.15V. Se puede observar una banda a altas frecuencias situada a 2082 cm^{-1} y que puede ser atribuida a la tensión del enlace carbono-oxígeno de la molécula de CO. En el rango de bajas frecuencias se observa una intensa banda situada sobre 480 cm^{-1} que puede ser atribuida a la tensión del enlace Pt-C.

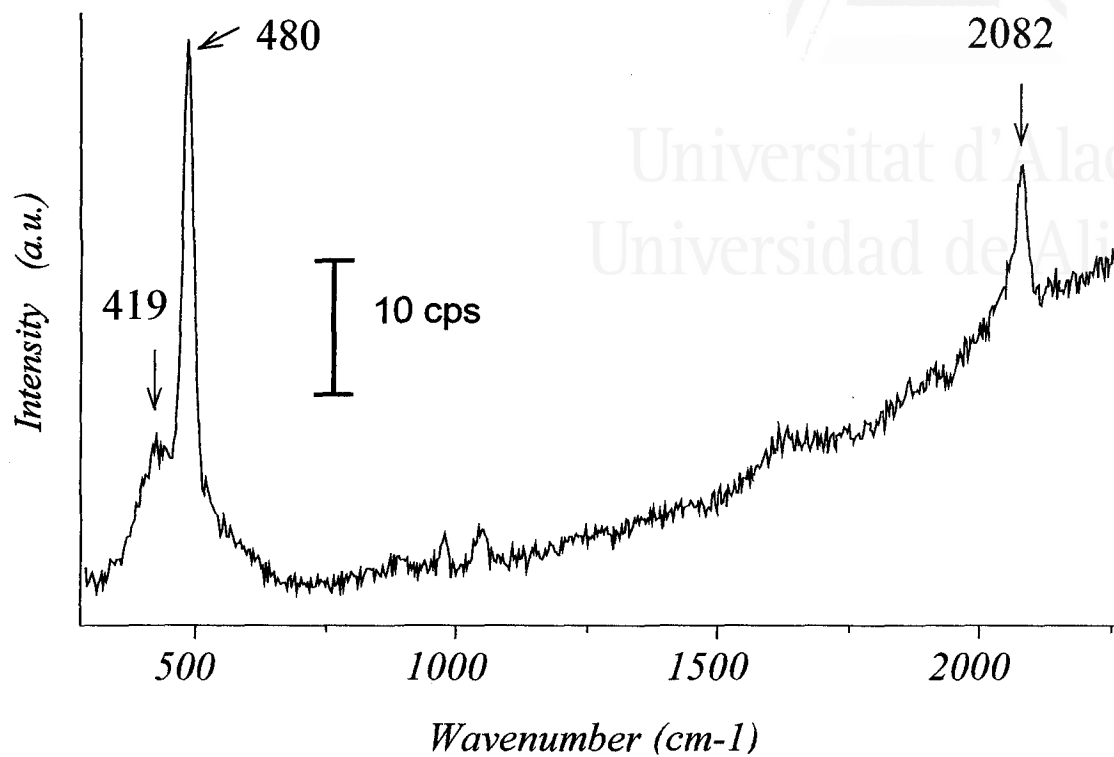


Figure VIII.12. Raman spectrum for CO adsorbed at saturation on Pt nanoparticles supported on gold electrode. Solution: 0.1 M H₂SO₄. Excitation line: 632.8 nm. Acquisition time: 60 s

Con objeto de determinar la existencia de varias contribuciones en las bandas detectadas, se ha realizado un proceso de deconvolución de las mismas. La figura VII.13 muestra los resultados obtenidos.

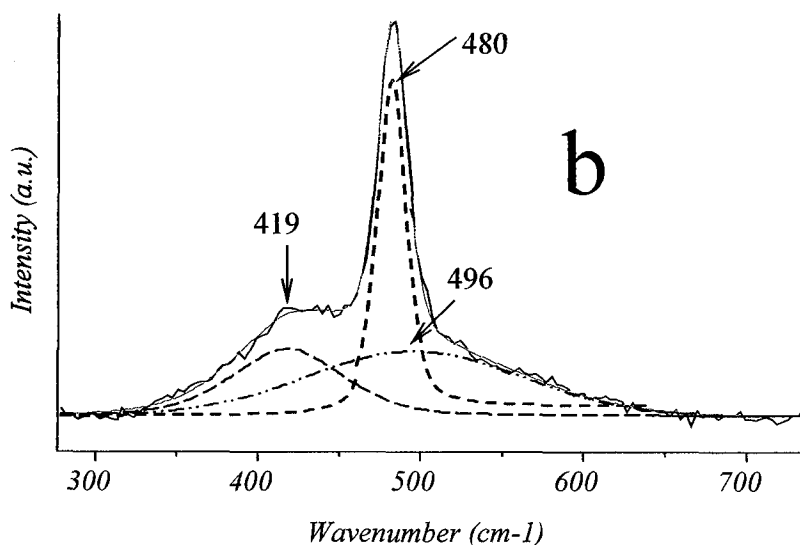
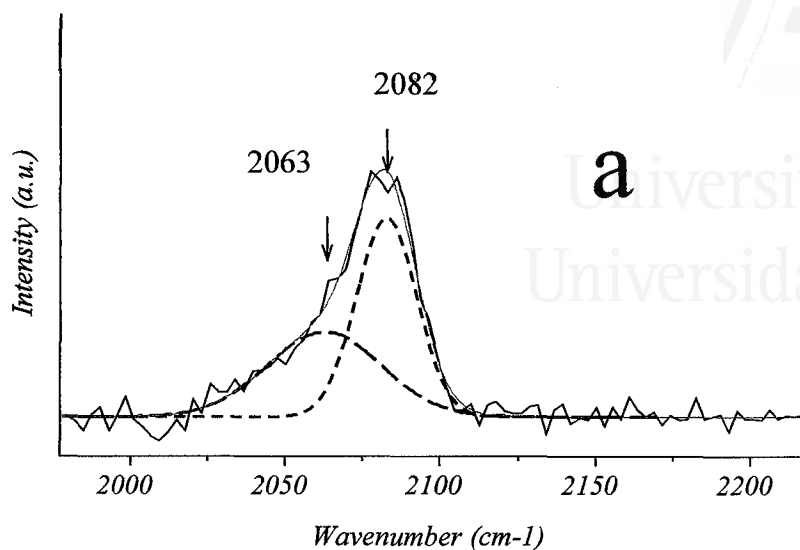


Figure VIII.13. Deconvolution of the main bands appearing in fig.VIII.12: a) ν_{CO} band; b) ν_{Pt-C} band. The broad contribution centered at 496 cm^{-1} is probably linked to some drift in the baseline.

En el caso de la banda a altas frecuencias se detecta la presencia de dos contribuciones sobre 2063 cm^{-1} y 2082 cm^{-1} que son atribuibles a un enlace lineal entre el CO y la superficie. La existencia de una alta densidad de diferentes tipos de sitios de adsorción en la superficie del Pt, justifica la presencia de diferentes tipos de

especies adsorbidas de CO aunque con una misma configuración lineal. El proceso de deconvolución de la banda a bajas frecuencias indica la existencia de al menos dos tipos de contribuciones situadas a 419 cm^{-1} y 480 cm^{-1} probablemente asociadas a las bandas observadas en el rango de altas frecuencias. La banda ancha situada a 496 cm^{-1} parece ser debida a un desplazamiento de la línea de base.

Otro de los aspectos a mencionar en este tipo de experimentos, es la dependencia de la posición de las bandas con el potencial. La figura VIII.14a muestra como la banda ν_{CO} se desplaza hacia valores de más altos cuando el potencial se hace más positivo. La pendiente de la variación de la posición de la banda frente al potencial es de $20\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$. Se ha observado un comportamiento similar en láminas de nanopartículas de Pt mediante Espectroscopía Infrarroja de absorción-reflexión en condiciones electroquímicas [31]. También se detectaron tendencias similares utilizando capas muy finas de Pt sobre oro rugoso [32]. Debemos también de destacar que parece observarse un aumento en el ancho de la banda cuando el potencial aplicado se hace más negativo. Por el contrario, la banda $\nu_{\text{Pt-Cr}}$ se desplaza hacia menores longitudes de onda al hacer más positivo el potencial, figura VIII.15b. La pendiente observada en este caso es de $-7\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$. Este comportamiento ha sido también observado en el caso de CO adsorbido en Pt rugoso en acetonitrilo [33]. Se observa también un ligero aumento en la intensidad de las bandas cuando se desplaza el potencial hacia potenciales más negativos. Esta variación de la intensidad SERS con el potencial aplicado ha sido encontrada en numerosos casos y se atribuye a una intensificación en el proceso de transferencia de carga (química) [34]. Este modelo asume que la intensidad Raman alcanza un máximo cuando la energía de la radiación excitada está en resonancia con una transición en la transferencia de carga entre el metal y el absorbato, siendo las energías de los estados electrónicos del donante y el aceptor función del potencial aplicado. Finalmente comentar que si el potencial se hace más positivo (+ 0.25 V), las bandas desaparecen debido a la oxidación del CO a CO_2 , confirmando así la asignación inicial de las bandas.

De forma análoga se ha estudiado el proceso de adsorción de CO sobre nanopartículas de Pd depositadas en oro. La figura VIII.16 muestra el espectro Raman

obtenido a un potencial de 0 V vs Ag. En la región de altas longitudes de onda se pueden observar dos bandas que pueden ser atribuidas a la tensión carbono-oxígeno. La banda situada a 1960cm^{-1} está asignada a la tensión de la molécula de CO enlazada con una configuración puente, mientras que la banda situada a $2070\text{-}2080\text{ cm}^{-1}$ corresponde a moléculas adsorbidas en configuración lineal. Por otro lado, en la región de bajas frecuencias, se observan dos bandas. Mientras la banda situada sobre $360\text{-}365\text{ cm}^{-1}$ se observa claramente, la banda situada sobre $400\text{-}425\text{ cm}^{-1}$ se observa en forma de hombro. Estas dos bandas están asociadas a la tensión Pd-C de moléculas adsorbidas en configuración puente y lineal, respectivamente. Se encontraron resultados similares para nanopartículas de Au recubiertas de Pd mediante SERS [35,36] y para capas de Pd soportados sobre sustratos de oro [37]. Al igual que en el caso del platino, un aumento del potencial en el rango de estabilidad electroquímica del CO, produce un desplazamiento hacia valores más positivos de las bandas asignada a las vibraciones del enlace C-O mientras que la banda correspondiente al enlace Pd-C se desplaza hacia valores más negativos.

Otro de los aspectos que es interesante resaltar en esta parte del trabajo, es que los tiempos de acumulación para la obtención de los espectros de la molécula de CO pueden ser muy pequeños. Por ejemplo, la figura VIII.17 muestra el espectro para nanopartículas de Pt obtenido con un tiempo de adquisición de sólo 2 segundos. Se pueden observar las bandas características asociadas a los modos de vibración de los enlaces C-O y Pt-C. Es pues evidente, que es posible obtener buenas señales SERS con este tipo de sistemas en contraste con recientes resultados que señalan la importancia de tener sistemas ordenados para obtener un efecto SERS significativo [38].

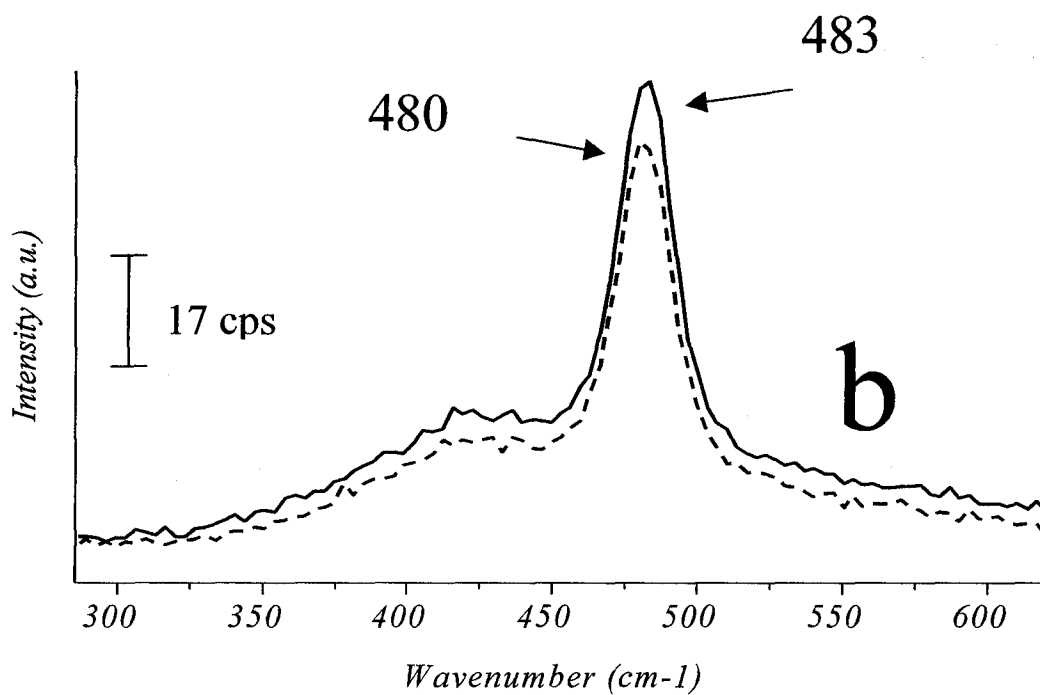
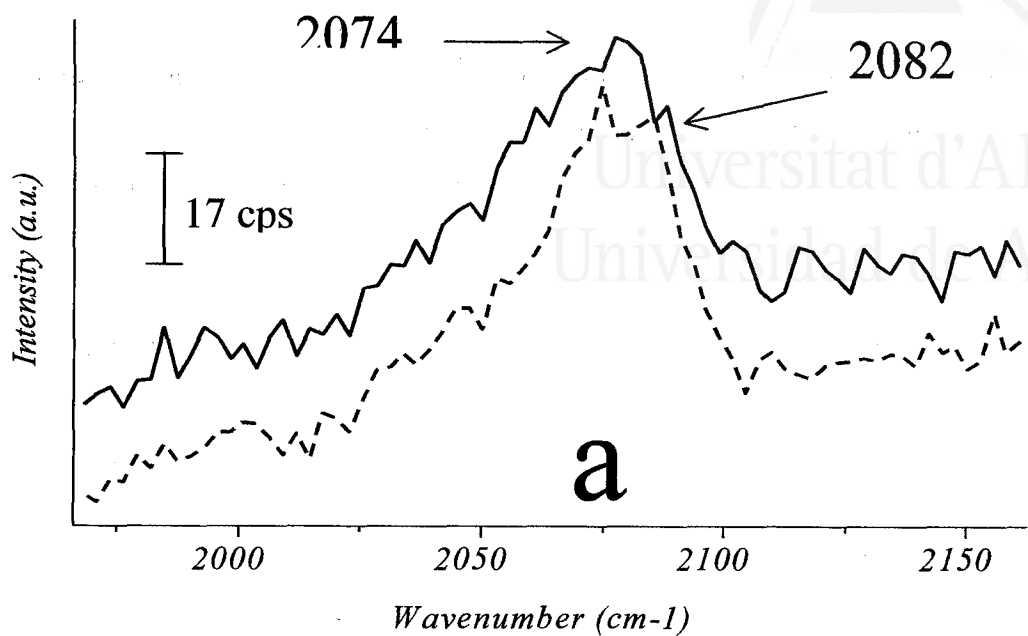


Figure VIII.14. Potential-dependent surface Raman spectra of CO adsorbed at Pt_{nano}/Au electrode; a) ν_{CO} region; b) ν_{Pt-C} region; (solid line) – 0.25 V; (broken line) + 0.15 V.

Por último indicar que los resultados obtenidos mediante SERS para la molécula de CO adsorbido sobre nanopartículas de Pt y Pd son similares a los obtenidos con este mismo sistema pero utilizando Espectroscopía infrarroja de reflexión externa (capítulo V).

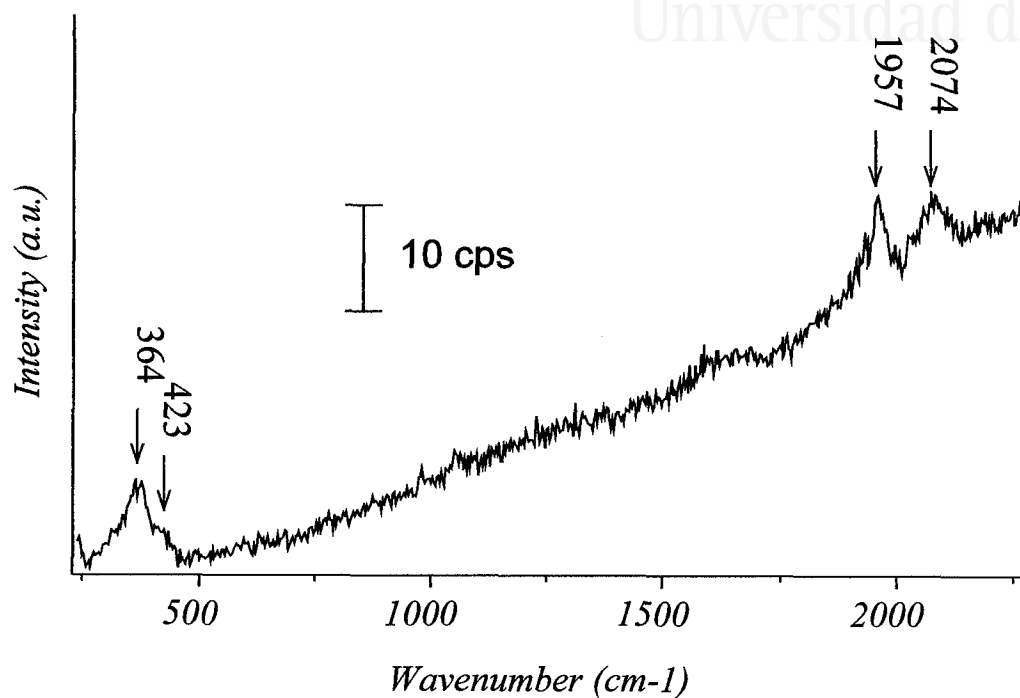


Figure V.15 Raman spectrum for CO adsorbed at saturation on Pd nanoparticles supported on gold electrode. Solution: 0.1 M H_2SO_4 . Excitation line: 632.8 nm. Acquisition time: 60 s.

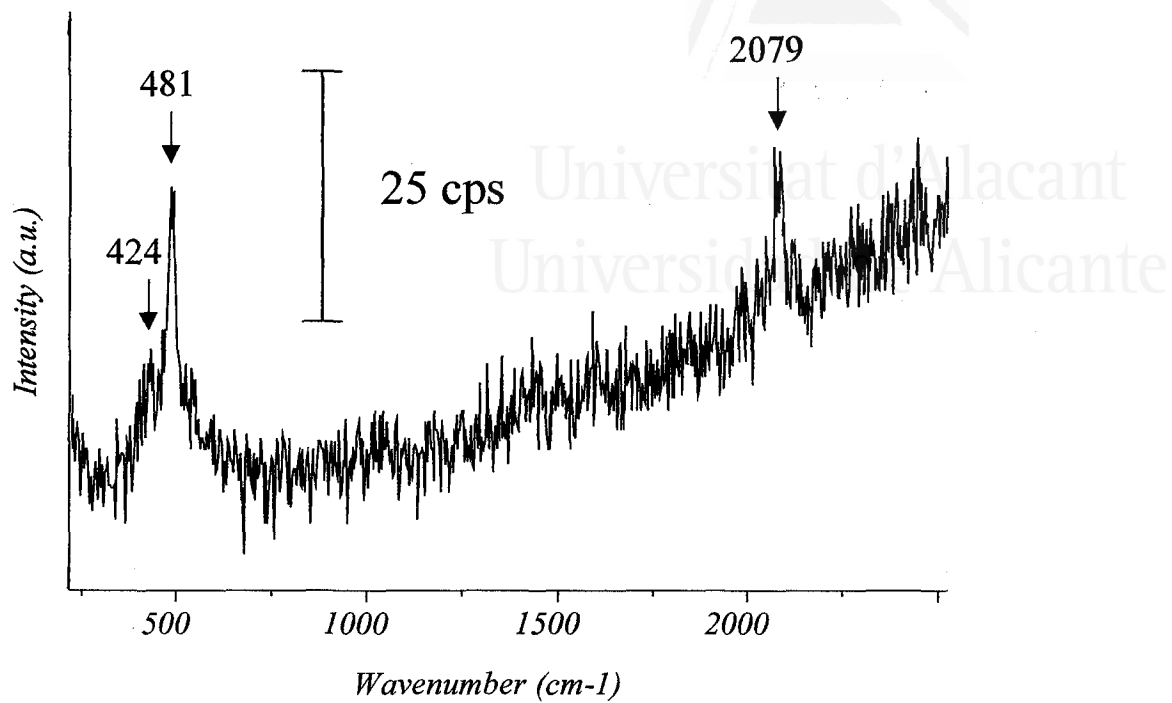
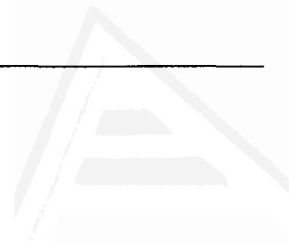


Figure V.16 Raman spectrum for CO adsorbed at saturation on Pt nanoparticles supported on gold electrode obtained with an acquisition time of 2 s. Solution: 0.1 M H₂SO₄. Excitation line: 632.8 nm. Potential: 0 V.

VIII.6. Bibliografía.

- [1] H. Kishida, T. Hanaoka, W. Y. Kim, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Appl. Surf. Sci.*, 121-122 (1997) 347.
- [2] T. Hanaoka, T. Hatsuta, T. Tago, H. Kishida, K. Wakabayashi, *Appl. Catal. A: General*, 190 (2000) 291.
- [3] R. Woods. *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard editor. Vol.9, p-1. Marcel Dekker, Inc., (1976).
- [4] J. A. Poirier, G. E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.*, 142(4) (1995) 1127.
- [5] P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, 59 (1975) 177.
- [6] M. C. Da Cunha, J. P. De Souza, F. C. Nart, *Langmuir*, 16 (2000) 771.
- [7] V. I. Birss, H. Andreas, I. Serebrennikova, H. Elzanowska, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2 (1999) 7.
- [8] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1539.
- [9] H. Elzanowska, V. I. Birss, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 646.
- [10] Th. Pauporté, F. Andolfatto, R. Durand, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 431.
- [11] S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni, J. L. Shay, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 208.
- [12] L. M. Schiavone, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni, J. L. Shay, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1339.
- [13] Th. Pauporté, D. Aberdam, J. L. Hazermann, R. Faure, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 465 (1999) 88.
- [14] [L. D. Burke, J. K. Mulcahy, D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 117.
- [15] K. Kinoshita, M. J. Madou, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1089.
- [16] S. Gottesfeld, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, 86 (1978) 89.
- [17] J. Mozota, B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2142.
- [18] J. Clavilier, J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz *J. Electroanal. Chem.*, 293 (1990) 197
- [19] M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 197.
- [20] J. Clavilier, C. Lamy and J. M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 49.

- [21] A. Rodes, R. Gómez, J. M. Pérez, J. M. Feliu, A. Aldaz *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 729
- [22] J. Clavilier and S. G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471
- [23] S. G. Sun and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95
- [24] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924
- [25] Z. L. Wang, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *Surf. Sci.*, 380 (1997) 302
- [26] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem. Matter.*, 8 (1996) 1161
- [27] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, *J. Electroanal. Chem.*, enviado
- [28] M.J. Weaver, *J. Raman Spectros.*, 33 (2002) 309.
- [29] W.B. Cai, B. Ren, X.Q. Li, C.X. She, F.M. Liu, X.W. Cai, Z.Q. Tian, *Surf. Sci.*, 406 (1998) 9.
- [30] S. Park, P. Yang, P. Corredor, M.J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (2002) 2428.
- [31] S. Park, Y.Y. Tong, A. Wieckowski, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9719
- [32] S.-Z. Zou, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 4237.
- [33] P. Cao, Y. Sun, J. Yao, B. Ren, R. Gu, Z.-Q. Tian, *Langmuir*, 18 (2002) 2737.
- [34] J.C. Rubim, P. Corio, M.C.C. Ribeiro, M. Matz, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 15765.
- [35] S. Zou, M.J. Weaver, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2387.
- [36] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *Langmuir*, 13 (1997) 6713.
- [37] M.F. Mrozek, Y. Xie, M.J. Weaver, *Anal. Chem.*, 73, (2001) 5953.
- [38] J.-L. Yao, J. Tang, D.-Y. Wu, D.-M. Sun, K.-H. Xue, B. Ren, B.-W. Mao, Z.-Q. Tian, *Surf. Sci.*, 514 (2002) 108.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IX
Conclusiones generales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo IX. Conclusiones generales

Dado que en cada capítulo se han incluido las conclusiones obtenidas, nos limitaremos en este apartado a realizar una serie de conclusiones más generales y que son:

El uso de microemulsiones agua/aceite permite preparar nanopartículas metálicas con un tamaño y una composición determinadas. Debe destacarse la facilidad de obtención de las nanopartículas, así como la posibilidad de sintetizar nanopartículas multimetálicas de composición controlada. Con vistas a estudiar sus propiedades electrocatalíticas, es fundamental desarrollar procesos de descontaminación superficiales que permitan eliminar el surfactante adherido a la superficie de las nanopartículas sin que ello afecte a su estructura y composición superficial. Por ello, hemos desarrollado diferentes procedimientos de descontaminación que han permitido caracterizar electroquímicamente nanopartículas de Pt, Pd, Ru, Rh e Ir así como algunas de sus aleaciones con Pt (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, Pt/Rh). A este respecto es necesario comentar que la activación electroquímica, método habitualmente utilizado para limpiar la superficie de las nanopartículas, produce importantes alteraciones en la estructura y composición de las nanopartículas, además de originar procesos de reestructuración superficial.

La preparación de nanopartículas "limpias" de estructura y composición determinadas, permitirá comprender su comportamiento electrocatalítico, basándose en los conocimientos adquiridos en el estudio del comportamiento electrocatalítico de superficies bien definidas.

Se ha estudiado el comportamiento electrocatalítico de las nanopartículas preparadas empleados las reacciones de adsorción/oxidación de CO, disociación espontánea de metanol y ácido fórmico y oxidación de metanol y ácido fórmico.

Capítulo IX

Finalmente, se ha desarrollado un procedimiento experimental que ha permitido utilizar la microbalanza de cuarzo electroquímica en el estudio de las propiedades electroquímicas de las nanopartículas sintetizadas en microemulsión.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TRABAJOS PUBLICADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TRABAJOS PUBLICADOS

A continuación, se mencionan los trabajos publicados hasta la fecha de escritura de esta Memoria. Comentar además, que nuevos trabajos están en fase de preparación y que serán enviados en breve a diferentes revistas internacionales.

Artículos

J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss the crystalline surface structure. *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 69.

P. Waszczuk, J. Solla-Gullón, H.-S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski. Methanol Electrooxidation on Platinum/Ruthenium Nanoparticle Catalysts. *J. Catalysis*, 203 (2001) 1.

J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Platinum-Palladium nanoparticle alloys. *Electrochem. Commun.*, 4 (2002) 716.

J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Synthesis and Electrochemical Decontamination of Platinum-Palladium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *J. Electrochem. Soc.*, 150(2) (2003) E104.

J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemical Characterization of Platinum-Palladium nanoparticles prepared in water-in-oil microemulsion. *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003) 273.

R. Gómez, J. M. Pérez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz. In-situ Surface Enhanced Raman Spectroscopy for electrodes prepared by deposition of Pt and Pd nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, en revisión.

Artículos relacionados con la Tesis

J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero. Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.*, en revisión.

Congresos Internacionales

J. Solla-Gullón*, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss the crystalline surface structure. **Interfacial Electrochemistry and Electrocatalysis: Recent development related to new physical in situ characterization.** Alicante (España), 8-17 Septiembre 2000. *Comunicación en póster.*

J. Solla-Gullón*, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Cyclic voltammetry of platinum nanoparticles obtained by a water-in-oil microemulsion. **Workshop "Electrochemistry and Interfacial Chemistry in Environmental Clean-Up and Green Chemical Processes"**. Coimbra (Portugal). 6-7 Abril 2001. *Comunicación en póster*

P. Waszczuk, H. S. Kim, J. Solla, A. Wieckowski*. Nanoparticles Catalysis for DMFC. **199 th Meeting of the Electrochemical Society, Inc.** 26-28 Marzo, 2001. Washington. D.C. USA. *Comunicación oral.*

Electrochemistry in Extreme Conditions Meeting. 22-24 Marzo, 2002, ALICANTE (ESPAÑA). *Comunicación oral.*

J. Solla-Gullón*, C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Synthesis and Electrochemical decontamination of platinum-palladium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **4th International Conference on ELECTROCATALYSIS. From theory to industrial applications.** 22-25 Septiembre, 2002. Como (Italia). *Comunicación en póster.*

J. Solla-Gullón*, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemical characterisation and Electrocatalytic behaviour of platinum.palladium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **4th International Conference on ELECTROCATALYSIS. From theory to industrial applications.** 22-25 Septiembre, 2002. Como (Italia). *Comunicación en póster.*

J. Solla-Gullón*, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier Electrochemical Study of nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **1st Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry.** Alicante (Spain) from March 2-6, 2003. *Comunicación en póster.*

Javier Hernández-Ferrer*, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, Juan M. Feliu, Antonio Aldaz. Electrochemical cleaning and characterization of gold nanoparticles with adsorbate-induced structure. **1st Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry.** Alicante (Spain) from March 2-6, 2003. *Comunicación en póster.*

J. Solla-Gullón*, A. Rodes V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Electrochemistry of Pd nanoparticles synthesised in microemulsion. **203 th Meeting of the Electrochemical Society, Inc.** Paris (France), April 27 - May 2, 2003. *Comunicación oral.*

Javier Hernández-Ferrer, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, Juan M. Feliu*, Antonio Aldaz. Preferential surface orientation of gold nanoparticles. **203 th Meeting of the**

Electrochemical Society, Inc. Paris (France), April 27 - May 2, 2003. *Comunicación oral.*

Javier Hernández-Ferrer, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, Juan M. Feliu*, Antonio Aldaz. Oxygen Reduction on Nanoparticles with Preferential Orientation. **54th Annual ISE Meeting "The Role of Electrochemistry in the Sustained Development of Modern Societies"**. August 31 - September 5, 2003 São Pedro, State of São Paulo, Brazil. *Comunicación oral.*

J. Clavilier*, J. Solla-Gullón, A. Aldaz. Electrochemical Stability of Nanoparticles of Platinum and Platinum-Palladium alloys and Electrocatalytic Properties. **Electrochem 03**. Southampton University (UK), 14-17 Sept 2003. *Comunicación oral.*

Congresos Nacionales

J. Solla-Gullón*, C. M. Sánchez-Sánchez, A- Frías-Ferrer, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier. Síntesis y electroquímica de nanopartículas de Pt/Pd preparadas en microemulsión. **XXIV Reunión del Grupo de Electroquímica dela RSEQ**. Barcelona (España). 25-28 Junio, 2002. *Comunicación oral.*

J. Solla-Gullón*, C. M. Sánchez-Sánchez, A- Frías-Ferrer, V. Montiel, A. Aldaz. La electroquímica en el estudio de nanopartículas metálicas. **X Jornadas de Fisicoquímica y Técnicas Instrumentales**. Salamanca (España). 4-5 Julio, 2002. *Comunicación en póster.*

J. Solla-Gullón*, F. J. Vidal-Iglesias, C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, A. Aldaz. Caracterización Electroquímica de nanopartículas preparadas en microemulsión. **XXIX Bienal de Física y Química**. Madrid (España). 8-11 Julio, 2003. *Comunicación oral.*

J. M. Pérez, R. Gómez*, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz. Espectroscopía Raman intensificada en superficie (SERS) sobre nanopartículas de platino y paladio. **XXIX**

Bienal de Física y Química. Madrid (España). 8-11 Julio, 2003. *Comunicación en póster.*

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante