

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2017-18

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda José María Gisbert González	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 30989236W	Correu electrònic / Correo electrónico jmgg38@alu.ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado E022 - Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatálisis Fundamental y Aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudio de la adsorción de surfactantes sobre electrodos metálicos de superficies bien definidas y su relación con la forma final de las nanopartículas metálicas en síntesis coloidales.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

El rendimiento de un gran número de procesos catalíticos, sobre todo aquellos relacionados con la síntesis electroquímica y las celdas de combustible, dependen del camino en las que las reacciones de interés están favorecidas hacia la superficie de los materiales catalíticos. Estos materiales suelen estar constituidos por metales puros y sus aleaciones, usualmente caros y escasos. Por ello, para maximizar la cantidad de superficie expuesta para un determinado tipo de catalizador, las nanopartículas metálicas (NPs) han sido extensamente utilizadas en los más avanzados sistemas catalíticos. De hecho, el rendimiento catalítico de las NPs metálicas (actividad y selectividad hacia la reacción diana) depende, generalmente, no solo del tamaño y la composición de las mismas, sino también de su forma específica, determinada por la naturaleza de la superficie cristalina (combinación de terrazas, escalones, esquinas y defectos) que poseen. Por este motivo, la aplicación efectiva de las NPs hacia la optimización de los catalizadores es de gran importancia. Por un lado, la naturaleza de los sitios activos de las NPs (composición, tamaño y forma) tienen que ser determinadas. Por otro lado los métodos de síntesis de las NPs, no solo aquellos que controlan la composición si no también los que proporcionan un tamaño y forma preferente, deben de ser puestos a punto.

Como contrapartida, el enfoque desde las nanopartículas amplía enormemente el espacio de diseño para un catalizador, siendo actualmente considerado un recurso esencial para resolver los problemas más desafiantes en la química sostenible y el desarrollo energético. En el límite, los efectos cuánticos, que emergen cuando las nanopartículas son suficientemente pequeñas (clusters), deben de ser específicamente controlados y aprovechados.

Por todo ello, ha habido numerosos esfuerzos dirigidos hacia el control no solo del tamaño si no también de la forma de las NPs metálicas producidas en síntesis coloidales. Para alcanzar el control deseado se han usado agentes decapantes tales como la polivinilpirrolidona (PVP), el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y el citrato en los procesos de síntesis. Es generalmente aceptado que los agentes decapantes solvatados son preferentemente adsorbidos en ciertas superficies durante el proceso de crecimiento del cristal, durante la síntesis, limitando selectivamente la relación de crecimiento de las diferentes facetas cristalográficas, conllevando un eventual control de la forma final de las NPs producidas. Así pues, para una dada composición y condiciones de síntesis, los agentes decapantes pueden determinar la forma de las NPs obtenidas. Por lo tanto, la habilidad de producción de agentes decapantes específicos para la síntesis de cualquiera NP deseada de una forma específica puede representar una gran avance en el área. Además, la relación existente entre los agentes decapantes y las NPs ha sido previamente investigada, siendo aun pobremente entendido incluso para los agentes decapantes y metales más utilizados debido a las inherentes dificultades de

investigación. Entre todas ellas, podemos señalar las dos más importantes. Primero, los procesos de síntesis coloidales no son, generalmente, muy reproducibles debido a que los productos resultantes dependen de un preciso control de diferentes variables (precursores, temperatura, pH o incluso la pureza de los agentes decapantes), que no suelen estar siempre alcanzables experimentalmente. Y, segundo, no se puede establecer directamente el comportamiento de adsorción de las especies solvatadas en la la superficies de las partículas en suspensión. En cualquier caso, un conocimiento más profundo del del mecanismo que determina no solo el tamaño sino también la forma de las NPs puede resultar esencial para la producción de futuros agentes decapantes.

El citrato ha sido extensamente utilizado como agente decapante debido a su facilidad de eliminación de un gran número de superficies metálicas, lo que es indispensable para activar sus propiedades catalíticas. El citrato utilizado para la síntesis de NPs de oro es de lejos el agente decapante más estudiado, a pesar de que su mecanismo de acción no se conoce aun con detalle. No solo el oro, si no debido a que el platino es mucho más relevante en electrocatálisis, hemos considerado hasta ahora la relación existente entre el citrato como agente decapante y la forma de NPs de platino y oro coloidales en condiciones acuosas. Es aceptado que, bajo ciertas condiciones, el citrato da forma tetrahédrica y octahédrica a las NPs de ambos metales en agua, en un mecanismo que aun se desconoce. En materiales conductores, muchos aspectos relacionados con el comportamiento de adsorción sobre su superficie de diferentes agentes puede ser estudiado con el objetivo de aplicarse en experimentos electroquímicos. De hecho, la adsorción de citrato solvatado en platino y oro han sido estudiados utilizando diferentes técnicas electroquímicas: Microbalanza Electroquímica de Cristal Cuarzo (EQCM), Espectrometría de Masas de Ión Secundario de Tiempo de Vuelo (TOF-SIMS), Espectroscopía Raman de Superficie Aumentada (SERS), técnicas in situ de STM y técnicas XPS. A pesar de todo, ya que las propiedades de adsorción son, generalmente, dependientes de la superficie específica, solamente cuando se utiliza superficies bien definidas los procesos de adsorción y como se llevan a cabo durante síntesis coloidales pueden ser perfectamente comprendidos. Adicionalmente, propiedades relacionadas con los procesos de adsorción pueden obtenerse con cálculos DFT, sobre superficies bien definidas, del proceso de adsorción del citrato solvatado sobre electrodos de oro y platino en agua, bajo diferentes condiciones de solvatación.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

Koper, M. T. M. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale* 3, 2054–2073 (2011).

Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 103, 4212–4217 (1999).

Daniel, M.-C. & Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* (Washington, DC, United States) 104, 293–346 (2003).

Sun, Y. & Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* (80-.). 298, 2176 LP-2179 (2002).

Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. The Formation of Colloidal Gold. *J. Phys. Chem.* 57, 670–673 (1953).

Kimling, J. et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J. Phys. Chem. B* 110, 15700–15707 (2006).

Henglein, A. & Giersig, M. Reduction of Pt (II) by H₂: Effects of citrate and NaOH and reaction mechanism. *J. Phys. Chem. B* 104, 6767–6772 (2000).

Berkh, O., Burstein, L., Shacham-Diamand, Y. & Gileadi, E. The Chemical and Electrochemical Activity of Citrate on Pt Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 158, F85 (2011).

Herrero, E., Mostany, J., Feliu, J. M. & Lipkowski, J. Thermodynamic studies of anion adsorption at the Pt(111) electrode surface in sulfuric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 534, 79–89 (2002).
 Arán-Ais, R. M. et al. On the behavior of the Pt(1 0 0) and vicinal surfaces in alkaline media. *Electrochim. Acta* 58, 184–192 (2011).

Attard, G. A. et al. Citrate adsorption on Pt{hkl} electrodes and its role in the formation of shaped Pt nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.* 688, 249–256 (2013)

Mostany, J., Herrero, E., Feliu, J. M. & Lipkowski, J. Thermodynamic studies of anion adsorption at stepped platinum(hkl) electrode surfaces in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem. B* 106, 12787–12796 (2002).

García-Araez, N., Climent, V., Rodríguez, P. & Feliu, J. M. Thermodynamic analysis of (bi)sulphate adsorption on a Pt(111) electrode as a function of pH. *Electrochim. Acta* 53, 6793–6806 (2008).

Kunze, J., Burgess, I., Nichols, R., Buess-Herman, C. & Lipkowski, J. Electrochemical evaluation of citrate adsorption on Au(1 1 1) and the stability of citrate-reduced gold colloids. *J. Electroanal. Chem.* 599, 147–159 (2007).

Nichols, R. J., Burgess, I., Young, K. L., Zamlynnny, V. & Lipkowski, J. A quantitative evaluation of the adsorption of citrate on Au(1 1 1) using SNIPTIRS. *J. Electroanal. Chem.* 563, 33–39 (2004).

Funtikov, A. M., Linke, U., Stimming, U. & Vogel, R. An in-situ STM study of anion adsorption on Pt(111) from sulfuric acid solutions. *Surf. Sci.* 324, L343–L348 (1995).

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo de la investigación consiste en conocer y predecir tanto el tamaño como la forma final de las nanopartículas metálicas durante la síntesis coloidal de las mismas en función del tipo de surfactante que controle la síntesis, en diferentes condiciones, necesario para la puesta a punto de numerosos sistemas catalíticos avanzados, que dependen de las propiedades de las NPs. Aquí, en este estudio, corroborado por experimentos electroquímicos, espectros FTIR y calculos DFT sobre superficies bien definidas, se va a tratar de explicar como un agente decapante específico determina la forma de NPs coloidales.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Tarea 1. Elección de electrodos con superficies bien definidas así como del surfactante a utilizar.

Como materiales de partida se emplearán 2 tipos principales, que serán tanto electrodos de platino como de oro, con superficies bien definidas siendo estas la de sus planos basales: (111), (100) y (110). Como surfactantes se ha utilizado inicialmente el citrato, pero otros se han tenido en cuenta para pruebas de acondicionamiento para un posible estudio más profundo como el bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) y el bromuro de butiltrimetil amonio (BTAB)

Tarea 2. Caracterización de los materiales.

Inicialmente se utiliza la técnica de electroquímica de voltametría cíclica con el fin de caracterizar los procesos de adsorción/desorción en función de la densidad de corriente dada a diferente potencial, utilizando como referencia los procesos que ocurre en HClO₄ 0.1 M, bien conocidos. Esta técnica se realizará a diferente pH con el objeto de realizar un estudio termodinámico con el fin de calcular tanto el exceso de Gibbs como las valencias de electrosorción en las diferentes condiciones.

A continuación se llevará a cabo una caracterización con la técnica de espectroscopia FTIR con el fin de determinar inequívoca adsorción de los surfactantes sobre los electrodos ante la presencia de los nodos normales de vibración pertenecientes a las moléculas que hemos utilizado, descartando su señal debido a su presencia en disolución, alternando luz polarizada s y p.

Finalmente se efectuarán calculos DFT con el fin de determinar la manera en la que los surfactantes

están adsorbidos a partir de los resultados que conlleven una menor energía de adsorción.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Se prevee publicar los resultados en revistas del Journal Citation Report (JCR) de las áreas de Química Física o Electroquímica. Así mismo, se espera que se publiquen al menos cuatro trabajos en revistas de alto factor de impacto. Se mandarán comunaciones a los congresos de la "International Society of Electrochemistry" (ISE) y de la "Electrochemical Society", además de otros congresos a los cuales se pudiese participar por temática.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguen tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
 Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
 Si ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
 Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
 Si ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
 Ensayos clínicos
 Si ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
 Uso de datos personales, información genética, otros
 Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
 Experimentación animal
 Si ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
 Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
 Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
 Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
 Si ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
 Liberación de OMG
 Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.