

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el propósito de cumplir con los objetivos, se desarrolló el trabajo experimental de acuerdo a una metodología por objetivos clasificada en cuatro categorías. La parte de síntesis, modificación de sustratos y caracterización se llevó a cabo en el laboratorio del Dr. Miguel José Yacamán en la Universidad de Texas en Austin. La parte correspondiente al proceso de hidrogenación se realizó en el Laboratorio de Electroquímica de la UDLAP bajo la dirección del Dr. Marco Antonio Quiroz.

- *Etapa Preparativa*

Microemulsión

La preparación de la microemulsión se llevó a cabo siguiendo el método del polirol. Como primer paso se agregó 0.4 g de PVP a 50 mL de etilenglicol (Fisher Scientific E178-4). Se monta un sistema de reflujo con baño de aceite a 140° C. Una vez disuelto el PVP en el etilenglicol, se añaden 4 mL de una solución de H_2PtCl_6 (Aldrich 8wt%) 0.05 M y se dejó reaccionar por dos horas con agitación continua.

Se puede observar fácilmente la reducción del platino pues la solución pasa de amarillo ámbar a negro aproximadamente 10 minutos después de iniciada la reacción.

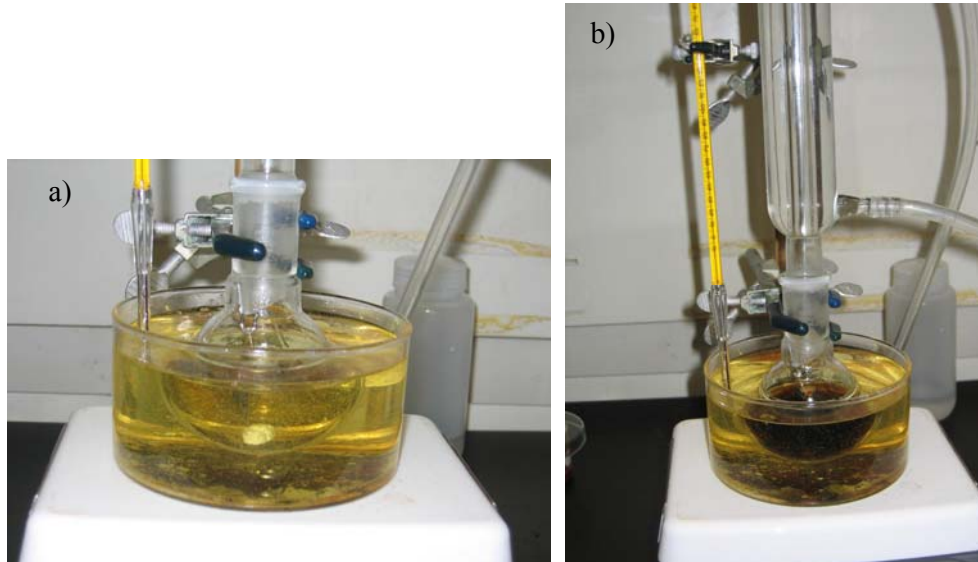


Figura 1. a) Etilenglicol más el H_2PtCl_6 al iniciar la reacción, b) después de 10 minutos de reacción.

Pasado el tiempo de reacción, se deja enfriar la solución y se toman 0.5 mL de solución de nanopartículas para después colocarla en un ependorf con 1.0 mL de acetona para disolver al etilenglicol y al PVP y separarlos de la solución de nanopartículas. Posteriormente se centrifuga por 5 minutos y se deshecha el sobrenadante. Este lavado y centrifugación se repite dos veces más con acetona y tres veces con etanol. Después de la purificación de las nanopartículas, éstas se suspenden en etanol para su posterior aplicación a los sustratos de titanio.

- *Modificación química de sustratos*

Las placas de titanio (Adrich 99.9%) se limpiaron previamente al tratamiento químico por ultrasonido durante 10 min en acetona y después 10 min en etanol.

Se utilizaron diferentes técnicas para pre-tratar la superficie de titanio y así aumentar la rugosidad de ésta. La primera técnica consistió en preparar una solución piraña modificada. Esta es una mezcla de HCl/H₂O₂ al 30%/H₂O en una relación de (1:1:5). Los sustratos limpios son recubiertos totalmente por esta solución y se dejan en contacto con la misma durante 24 horas.

La segunda técnica es muy similar, en lugar de usar solución piraña se utilizó una solución de NaOH 5 M. Una vez que los sustratos están cubiertos con la solución se introducen a una estufa a una temperatura constante de 64°C y se dejan 24 horas.

La tercera técnica consistió en modificar primero la superficie del sustrato por “sand blasting” para posteriormente introducirla en una solución de ácido oxálico al 10% por 10 min calentándolo en una parrilla. Una vez transcurridos los 10 minutos, el sustrato se sumerge en agua desionizada para detener el ataque del ácido oxálico. Se observa un oscurecimiento drástico en la placa.

El tratamiento con Sand Blasting aumenta significativamente la rugosidad de la superficie. Éste consiste en disparos de arena a una velocidad muy grande sobre la superficie del electrodo.

El depósito de las nanopartículas sintetizadas se logra dejando caer una gota de 5 μL de la suspensión etanólica de nanopartículas sobre la superficie de un electrodo de titanio tratando de que el recubrimiento sea lo más uniforme posible.

Cabe señalar que el tratamiento químico de la superficie se realizó con el objeto de obtener mayor área superficial en el electrodo de titanio así como para aumentar los sitios de interacción del platino con los óxidos de la superficie.

- *Etapas de caracterización*

Se llevó a cabo tanto la caracterización de las nanopartículas como la de los sustratos sin y con nanopartículas. La primera con el propósito de asegurar que el tamaño entrara dentro del requerido para considerarse como nanopartícula metálica y la segunda para observar los cambios en la superficie del electrodo posterior a la aplicación de las nanopartículas de platino.

Para la caracterización de las nanopartículas se utilizó microscopía de transmisión electrónica (TEM). El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan y se impactan en un detector situado bajo la muestra, que permite la formación de la imagen aumentada.

Para introducir la solución al instrumento es necesario colocar una gota de 20 μL en una rejilla de cobre previamente tratada con cloroformo y calentamiento moderado para eliminar el recubrimiento orgánico que posee como protección. Una vez realizado esto se procede a introducir la rejilla al TEM y así observar las nanopartículas.



Figura 2. Microscopio de Transmisión electrónica: Jeol JEM 2010F, *Field Emission Electron Microscope*.

Para la caracterización de los sustratos de titanio se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario del TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un detector situado a los lados del porta muestras. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla.



Figura 3. Microscopio electrónico de Barrido: SEM, Hitachi S-4500.

- *Etapa de proceso de hidrogenación*

En todos los casos se utilizan celdas de hidrogenación a tres electrodos. En este arreglo, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contraelectrodo. Como la corriente no pasa a través del electrodo de referencia, su potencial será constante e igual al que tiene en un circuito abierto.

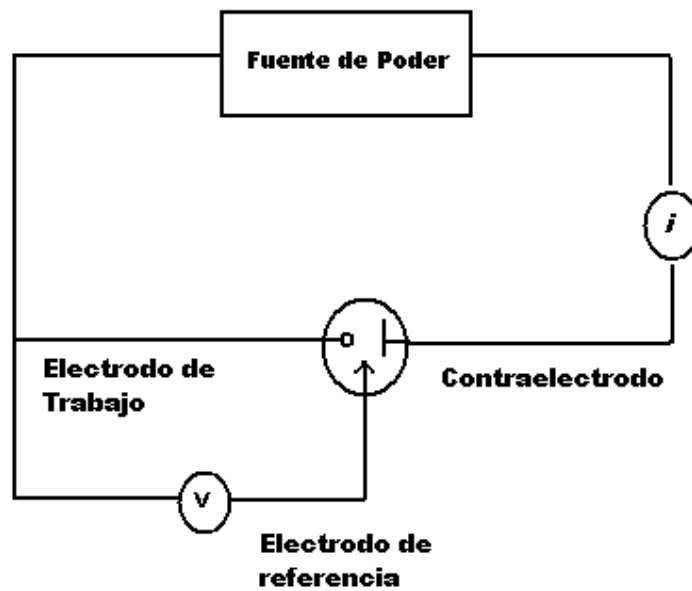


Figura 4. Arreglo de una celda de 3 electrodos

El electrolito soporte es una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M preparada a partir de ácido sulfúrico concentrado y agua desionizada (14 $\text{M}\Omega$), desoxigenado por burbujeo de nitrógeno (Infra Ultra Alta Pureza 99.999%) durante 15 minutos antes de llevar a cabo la reacción. El catalizador de Pt/Ti actúa en todos los casos como electrodo de trabajo, como referencia se tiene un electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$)_{sat} y como contraelectrodo se usa una barra de grafito.

El electrolito soporte tiene las siguientes funciones:

- Evitar el efecto de migración eléctrica
- Conducir la corriente iónica en la celda
- Mantener una fuerza iónica constante
- Ceder protones al agua

El electrodo de referencia es un electrodo de potencial constante y conocido que se aproxima a un electrodo ideal no polarizable. Un electrodo de referencia está constituido por dos sustancias que contienen una misma especie química en dos estados de oxidación diferentes. La elección de ese par de sustancias se hace de tal forma que en la solución en la cual se produce la transferencia de cargas no se modifiquen las concentraciones de las mismas.

En una celda de tres electrodos, un contraelectrodo es usado para hacer la conexión con el [electrolito](#) para que una corriente pueda ser aplicada al electrodo de trabajo. El contraelectrodo debe ser seleccionado usualmente de un material [inerte](#), como es el [grafito](#) en este caso.

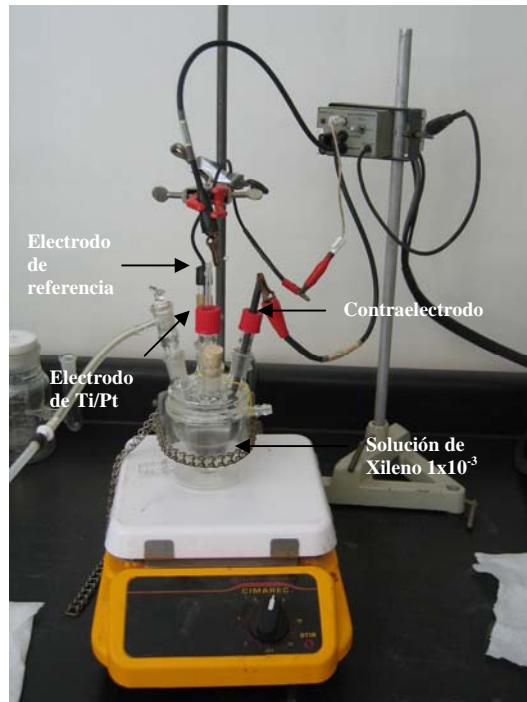


Figura 5. Celda de hidrogenación de 3 electrodos.

El equipo utilizado para llevar a cabo la hidrogenación es un potenciostato-galvanostato EG & G PARC 273, el cual nos permite aplicar un potencial específico bajo un programa de tiempo dado.



Figura 6. Potenciostato-Galvanostato EG & G PARC 273

A partir de investigaciones anteriores (Tesis de Laura Guerrero, 1999), se sabe que mientras menos positivo sea el potencial aplicado de hidrogenación, la generación de hidrógeno *in situ* es mayor, y es por eso que para este trabajo se aplicó un potencial de 0.023 V/ERH (volts con respecto al electrodo reversible de hidrógeno).

El progreso de la reacción se sigue por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Para el análisis por HPLC se utilizó una columna C18 y una solución de Acetonitrilo con Fosfato diácido de Potasio (KH_2PO_4) 0.05M (50/50) a un pH de 4.72 como fase móvil. El método que se estableció consiste en pasar un flujo de 0.4 mL/min de la muestra por 10 min y analizar la absorbancia a una longitud de onda de 325 nm. La presión máxima alcanzada es de 353 psi.