

## Propuesta para Laboratorio de Química – 1er Cuatrimestre 2024

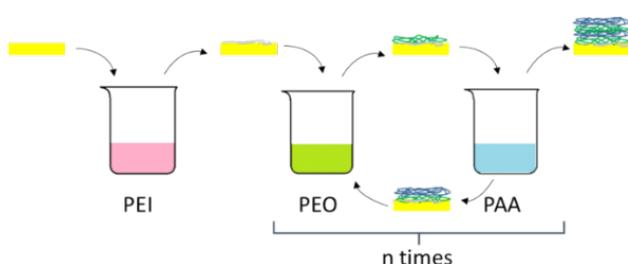
DQIAQF-INQUIMAE, FCEN, UBA

Tutora: Lucila Méndez De Leo ([lucilamdl@qi.fcen.uba.ar](mailto:lucilamdl@qi.fcen.uba.ar) / [lucilamdl@gmail.com](mailto:lucilamdl@gmail.com) )

### **Nanoestructuración de superficies por preconcentración y reducción de iones metálicos.** **Aplicación a oxidación de alcoholes en celdas de flujo**

**Introducción:** Las superficies modificadas con nanopartículas (NPs) de metales, semiconductores y materiales magnéticos han recibido mucha atención por sus aplicaciones, especialmente en el área de catálisis y sensores electroquímicos. Esta clase de materiales, de "tamaño ajustable" tiene la ventaja de posibilitar el ajuste de las propiedades dependiendo del destino deseado. Una forma de sintetizar las NPs incorporar iones metálicos en las multicapas, y por medio de la reducción química, electroquímica o fotoquímica obtener NPs. El método consiste, en un primer paso, en preparar películas poliméricas. Estas películas son incubadas en soluciones que contienen los iones metálicos de interés ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{RuCl}_5^{2-}$ , etc.), que se coordinan electrostáticamente o forman complejos por intercambio de sus ligandos con otros presentes en la superficie permitiendo atrapar el ion precursor y limitando la difusión libre de iones cerca de la superficie del electrodo. Estos iones metálicos son luego reducidos químicamente, o por medio de reducción electroquímica. De esta forma, las películas poliméricas pueden actuar como nano-reactores que permiten la formación de electrocatalizadores "in situ" con conectividad eléctrica entre las NPs y con el sustrato subyacente.<sup>1</sup>

**Objetivo:** El objetivo de este plan de trabajo es sintetizar y caracterizar catalizadores basados en autoensamblados capa por capa de polímeros con la incorporación de nanopartículas (NPs) de Au, Ag, Pt, Ru, Sn y combinaciones entre ellos mediante distintas estrategias: variando la identidad de los polímeros, de los precursores metálicos, y de las condiciones de preparación. Se evaluará la influencia del tamaño, distribución espacial, y composición de las NPs sobre el mecanismo y rendimiento de reacciones de interés. Asimismo, se realizará un estudio detallado de las interacciones existentes entre los distintos componentes dentro del film y su efecto en el mecanismo de reacción. Se hará un estudio detallado y sistemático de las condiciones de preparación de los films. Se obtendrán NPs soportadas en sustratos planos de distinto tamaño, composición elemental y distribución espacial con capacidad de actuar como catalizadores heterogéneos.



Se evaluará el efecto de estas variables en el rendimiento electrocatalítico de las superficies nanoestructuradas estudiando la oxidación de alcoholes líquidos (metanol, etanol, propanol, etc.) en condiciones compatibles con celdas de combustibles. Los procesos de catálisis se estudiarán por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier in situ (SNIFTIRS). Esta técnica permite determinar las especies químicas

que están adsorbidas sobre el electrodo, mientras se aplica un potencial eléctrico y es útil para caracterizar la selectividad de los catalizadores, pudiendo detectar a qué potencial se forman los distintos intermediarios, subproductos y productos sobre la superficie del electrodo.<sup>2</sup> En el caso de la oxidación de alcoholes, los productos intermedios que se obtienen son aldehídos, ácidos y finalmente dióxido de carbono, todos detectables debido a señales intensas en la zona del IR accesible por el equipo, típicas de cada compuesto y fácilmente diferenciables. Asimismo, analizando los pequeños corrimientos de las bandas de absorción podemos inferir cambios en el entorno de los distintos grupos funcionales (distintas coordinaciones /hidrataciones) como consecuencia del potencial aplicado y de las reacciones que ocurren.

<sup>1</sup>Pomeraniec Altieri, N.; Coria-Oriundo, L. L.; Angelomé, P. C.; Battaglini, F.; Martínez Ricci, M. L.; Méndez De Leo, L. P. Unexpected Enhancement of pH-Stability in Au<sup>3+</sup>/Ag<sup>+</sup> Loaded H-Bonded Layer-by-Layer Thin Films. *Soft Matter* 2023, 19 (31), 6018–6031. <https://doi.org/10.1039/D3SM00893B>.

<sup>2</sup> Calvillo, L.; Méndez De Leo, L. P.; Thompson, S. J.; Price, S. W. T.; Calvo, E. J.; Russell, A. E. In Situ Determination of the Nanostructure Effects on the Activity, Stability and Selectivity of Pt-Sn Ethanol Oxidation Catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.060>.