

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo Especial de Grado

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE
Rh-Pt POR VÍA ELECTROQUÍMICA”**

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Jessica M^a Nava Avendaño
para optar al título de Licenciado en
Química**

Caracas, Octubre 2009.

Dedicatoria

A mis padres, Julio y Marianela,

por ser mi ejemplo a seguir.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos, por creer en mi educación, apoyarme en todos los proyectos que he emprendido y confiar en mí siempre.

A mis Niños Inocentes, por regalarme tantas experiencias maravillosas e inigualables. Gracias por su amistad incondicional.

A mis compañeros de estudio y amigos por ser parte de este capítulo tan importante de mi vida. A ustedes, gracias por cada momento.

A mis tutores, Prof. Marisol Ortega y Prof. Gilberto Jorge, por su disposición y contribución para el desarrollo de este proyecto.

A Mary C. Bullón, por acompañarme en cada paso de este proyecto.

Al Centro de Microscopía Electrónica “Mitsuo Ogura” y de manera especial a la Prof. Caribay Urbina de Navarro por sus enseñanzas y su contribución para el desarrollo y culminación exitosa de este proyecto.

A los profesores y compañeros del Centro de Equilibrios en solución.

A la Universidad Central de Venezuela por permitirme crecer personal y profesionalmente durante estos años en sus aulas y pasillos.

RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta un estudio sobre la síntesis de nanopartículas de Pt, Rh y Rh-Pt por vía electroquímica, y la caracterización de las mismas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y voltamperometría cíclica. Las nanopartículas fueron sintetizadas a partir del ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) y del cloruro de rodio(III) (RhCl_3) en medio acuoso y en acetonitrilo, en presencia de bromuro de tetrapropilamonio y bromuro de tetrabutilamonio respectivamente. Las sales de tetraalquilamonio fueron utilizadas como electrolito soporte y agente estabilizante de las nanopartículas formadas. Durante el estudio se aplicaron diferentes valores de densidad de corriente y de potencial para estudiar la influencia de ambos parámetros en el tamaño y composición de las nanopartículas formadas. Además se varió la concentración molar del estabilizante y la relación estequiométrica de los precursores metálicos en una serie de nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a corriente constante.

El tamaño promedio de las nanopartículas fue determinado por MET y la composición elemental fue determinada por Espectroscopía de Rayos X Dispersivos (EDX). Estos estudios revelaron que el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado disminuyó a medida que se aumentó la diferencia de potencial aplicada al sistema. La misma tendencia fue observada al aumentar la densidad de corriente aplicada. Los análisis de por EDX sugirieron que el porcentaje de Pt en la muestra aumentó a medida que aumentó la diferencia de potencial y la densidad de corriente aplicada al sistema.

La técnica de voltamperometría cíclica fue utilizada para caracterizar las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado y a corriente constante. Además se utilizó la técnica electroquímica para estudiar la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado y

a $-5,0\text{mA}$ con diferentes concentraciones de estabilizante. Las nanopartículas sintetizadas a $-0,6\text{V}$ y $-5,0\text{mA}$ con concentración de estabilizante $0,1\text{M}$ presentaron mejoras en la actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol con respecto a las nanopartículas de Pt. En comparación con un electrodo de Pt másico, las nanopartículas sintetizadas a $-0,6\text{V}$ presentaron mayor intensidad de corriente en el proceso de electrooxidación de metanol.

Índice

RESUMEN	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Nanopartículas metálicas	3
1.2.1 Coloides y clusters metálicos	3
1.2.2 Estabilización de nanopartículas metálicas en líquidos	5
1.3 Síntesis de nanopartículas metálicas.	8
1.3.1 Métodos físicos para la obtención de nanopartículas metálicas.	8
1.3.2 Métodos químicos para la obtención de nanopartículas metálicas.	9
1.4. Técnicas electroquímicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas	9
1.4.1 Electrólisis a corriente constante y potencial controlado	10
1.4.2 Voltamperometría de barrido lineal y cíclica.....	11
1.5 Síntesis de nanopartículas metálicas por vía electroquímica	17
1.6 Caracterización de nanopartículas metálicas mediante microscopía electrónica.	21
1.7 Electrocatálisis con nanopartículas metálicas.....	24
2. ANTECEDENTES	27
3. OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo General.....	33
2.2 Objetivos Específicos	33
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
4.1 Materiales y reactivos a emplear en las síntesis.....	35
4.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt por vía electroquímica.	35
4.3 Caracterización de las nanopartículas	37
4.4 Estudio sobre la formación y crecimiento de los centros metálicos de las nanopartículas de Rh-Pt.	39

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
5.1 Síntesis de nanopartículas Rh- Pt por vía electroquímica.	41
5.1.1 Síntesis de nanopartículas Rh-Pt a potencial controlado.	41
5.1.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado.	46
5.1.3. Síntesis de nanopartículas Rh-Pt a corriente constante.....	52
5.1.5. Efecto de la variación de la concentración molar de los precursores metálicos en las síntesis a corriente constante de las nanopartículas de Rh-Pt.	60
5.2. Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt.	62
5.2.1 Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado.	62
5.2.2 Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA y diferentes concentraciones molares de estabilizante.....	70
5.3. Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt en medios no- acuosos.	76
5.3.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt en acetonitrilo (ACN).....	76
6. CONCLUSIONES.....	82
7. REFERENCIAS	84
8. ANEXOS.....	89

Índice de figuras

Figura 1 Representación de la estabilización electrostática [10].	6
Figura 2 Representación de la estabilización estérica [10].	7
Figura 3 Representación de la estabilización electroestérica [11].	7
Figura 4 Modelo esquemático de una celda electroquímica de tres electrodos.	11
Figura 5 Señales de potenciales de excitación utilizados en voltamperometría. Esquema modificado de la referencia [13].	12
Figura 6 Voltamperograma típico de una voltamperometría de barrido lineal.	13
Figura 7 Voltamperograma cíclico típico para una reacción redox.	14
Figura 8 Señales típicas en un voltamperograma cíclico [12].	14
Figura 9 Voltamperogramas cíclicos de un proceso de adsorción- desorción para un sistema: a) Reversible. b) Cuasi- reversible [12].	15
Figura 10 Voltamperograma característico de un proceso de electrodeposición	16
Figura 11 Esquema de formación de nanopartículas por vía electroquímica modificado de la referencia [10].	18
Figura 12 Dependencia del tamaño promedio de nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis.	19
Figura 13 Representación de tres tipos de aleaciones [18].	20
Figura 14 Comparación de la oxidación de CO (a) con un electrodo de clusters de PtRu ($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) soportado sobre carbón vítreo (b) con un electrodo de aleación de PtRu, a una $V_b=20 \text{ mV}/\text{s}$, $T=25^\circ\text{C}$, en $0,5 \text{ mol}/\text{L H}_2\text{SO}_4$ [23].	26
Figura 15 Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.	38
Figura 16 Micrografía a campo claro para nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	41

Figura 17 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	42
Figura 18 Micrograffas a campo claro de nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V en medio acuso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito..	43
Figura 19 Histogramas correspondientes a las micrograffas a y b presentados en la figura 18.	44
Figura 20 Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 1 M, sobre un electrodo esférico de platino, de 0,2922 cm ² de área, a 200 mV/s.	46
Figura 21 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	47
Figura 22 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	47
Figura 23 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	48
Figura 24 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V; -0,8V y 0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	49
Figura 25 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Pt sintetizadas a -1.0V (a) y las nanopartículas de RhPt sintetizadas a E= - 0.6V (b), E= -0.8V (c), E= -1.0V (d).	50
Figura 26 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Rh sintetizadas a -1.1V (a) con las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a E= - 0.6V (b), E= -0.8V (c), E= -1.0V (d).	51

Figura 27 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0mA en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	52
Figura 28 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a -3,0mA en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	53
Figura 29 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA en medio acuoso y 0,05M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	56
Figura 30 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	57
Figura 31 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA en medio acuoso y 0,5M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	57
Figura 32 Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y diferentes concentraciones molares bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	58
Figura 33 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Pt sintetizadas a -1.1V (a) con las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $i = -5,0\text{mA}$; [TPABr]= 0.1M (b), [TPABr]= 0.5M (c), [TPABr]= 0.05M (d).	59
Figura 34 Voltamperograma de las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA y una relación Rh/Pt= 5,5 en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	60
Figura 35 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA y una relación Rh/Pt= 10 en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	61

Figura 37 Electrooxidación de metanol sobre electrodo de platino en H_2SO_4 0,5M y 0,7M de MetOH.....	63
Figura 38 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	64
Figura 39 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	64
Figura 40 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -1,0V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	65
Figura 41 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -0,6V; -0,8V y -1,0V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	66
Figura 42 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	67
Figura 43 Ciclos de electrooxidación de metanol sobre un electrodo de platino y sobre nanopartículas de Pt sintetizadas a -1,1V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	69
Figura 44 Voltamperogramas cíclicos realizados a 100mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $E = -0.6V$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	70
Figura 45 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y 0,05M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	71
Figura 46 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	71

Figura 47 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y 0,5M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	72
Figura 48 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	73
Figura 49 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	74
Figura 50 Voltamperogramas cíclicos realizados a 100mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a E= -0,6V.	75
Figura 51 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA y -0,6V en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.	76
Figura 52 Caracterización de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,1V en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.	77
Figura 53 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,1V en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.	78
Figura 54 Comparación de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,1V en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito con las nanopartículas de Pt y las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetraalquilamonio como estabilizante y electrolito.	79
Figura 55 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol en una solución de MetOH 0,5M y HClO ₄ 0,1M sobre Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos). V _b = 100mV/s.	80
Figura 56 Caracterización electroquímica de electrodos de Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos) en HClO ₄ 0,1M. V _b = 100mV/s.	81

Índice de tablas

Tabla 1 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pt a potencial controlado.	36
Tabla 2 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPt a corriente constante.....	37
Tabla 3 Tamaño promedio de partícula y porcentaje de Pt/Rh obtenido para las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado.....	45
Tabla 4 Tamaño promedio de partícula y porcentaje de Pt/Rh obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.	54
Tabla 5 Potenciales de electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt.	68

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Desde la aparición en los años 80 de la microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), la manipulación de la materia a nivel atómico y molecular se ha convertido en una realidad. Esto es extraordinariamente importante, ya que en la escala nanométrica, los efectos cuánticos toman relevancia; abriéndose nuevas oportunidades para el diseño y producción de materiales y dispositivos en dicha escala [1].

Actualmente, las investigaciones en nanociencia van dirigidas hacia las múltiples aplicaciones de las nanoestructuras. Las nanopartículas de oro, por ejemplo, se estudian para su empleo en el diagnóstico de células cancerígenas [2]; las nanopartículas de platino y algunas de sus aleaciones son investigadas para su utilización como catalizadores en celdas combustible [3] y nanopartículas de titanio con recubrimiento polimérico para la elaboración de bronceadores [4]. En química, una de las grandes aplicaciones de las nanopartículas es en la catálisis de algunas reacciones y procesos químicos.

Debido a que metales como platino, rodio, rutenio y paladio son conocidos por poseer actividad catalítica en la oxidación parcial, hidrogenación y deshidrogenación de una variedad de moléculas esenciales en los procesos industriales; el estudio de esos metales con un intervalo de tamaño de partícula y superficie determinado, ha sido de gran interés en los últimos años.

Dada la importancia actual de las nanopartículas de platino, en el siguiente trabajo de investigación se estudió la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt en diferentes condiciones experimentales.

1.2 Nanopartículas metálicas

1.2.1 Coloides y clusters metálicos

En 1861, Graham introdujo el término *coloide* para describir la apariencia de las soluciones constituidas por compuestos de conocida insolubilidad en agua, cuyo estado no era cristalino y tenían una sedimentación muy lenta. Estas propiedades condujeron a Graham a postular que dichas partículas coloidales debían poseer tamaños entre los 1 y 100 nm [5]. También es posible definir coloide como un agregado de átomos metálicos, principalmente de metales de transición, con tamaño comprendido entre 1-20 nm o hasta 1 μm . Sin embargo, no se puede tomar el tamaño de los agregados como una condición para su denominación de coloides, ya que existen otro tipo de agregados metálicos llamados *clusters metálicos*.

Cluster se define como una molécula con dos o más enlaces metal-metal, donde el metal se encuentra saturado coordinativa y electrónicamente por los enlaces metálicos y por los ligandos que posee. Un cluster es una entidad molecular discreta mientras que los coloides representan una distribución de tamaños en solución. Cuando los coloides metálicos son separados de la fase donde se encuentran suspendidos, son llamados nanopartículas metálicas. Por tanto, las nanopartículas metálicas son agregados metálicos insaturados que poseen tamaños entre los 1 y 100 nm [6].

Las partículas de tamaños en escala nanométrica presentan propiedades físicas importantes, entre las cuales destacan el incremento en la relación área/volumen y su movimiento en el reino donde predominan los efectos cuánticos.

El incremento en la relación área superficial/ volumen tiene lugar a medida que la partícula se hace más pequeña, ya que aumenta la cantidad de átomos superficiales. Nanopartículas con un tamaño de 1 nm tendrán 100 % de sus átomos en la superficie,

por lo que las nanopartículas serán mucho más reactivas y tendrán excelentes propiedades catalíticas [7]. Este efecto fue planteado por primera vez por Ostwald en 1907. El modelo considera la división sucesiva de un cubo en miles más pequeños hasta lograr cubos de 1 nm de lado, incrementándose la proporción de átomos metálicos en la superficie y por ende el número de sitios activos [5]. Este fenómeno afecta las propiedades de las partículas aisladas y su interacción con otros materiales. Un área superficial elevada es un factor crítico en el funcionamiento de catalizadores y de estructuras como electrodos, pues permiten mejorar el desempeño de tecnologías como las celdas combustible y baterías. También se puede lograr grandes áreas superficiales con mezclas de metales en nanocompuestos, generándose propiedades especiales como aumento de la resistencia térmica [8].

El segundo fenómeno, referente al efecto cuántico, está relacionado con las propiedades electrónicas que presentan las partículas metálicas con diámetro entre 1 y 10 nm. Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud de onda crítica. Cuando las dimensiones de un sólido son comparables con una o más de esas longitudes características, los fundamentos de su funcionamiento cambian [9]. La transición de mecánica clásica a mecánica cuántica se observa cuando el tamaño de las nanopartículas es comparable con la longitud de onda de electrones o huecos que conducen la corriente. La banda de conducción y la banda de valencia se separan en niveles discretos y cuantizados debido al confinamiento espacial de los portadores de carga. La diferencia entre los niveles electrónicos y las bandas se incrementa con la disminución del tamaño de las partículas, pues al estar más cerca del par portador, la interacción coulombica no se puede despreciar [6].

1.2.2 Estabilización de nanopartículas metálicas en líquidos

La estabilización de coloides metálicos es un aspecto crucial a considerar durante su síntesis; ya que a separaciones interpartícula pequeñas, las fuerzas de Van der Waals atraen entre sí a las partículas metálicas, generándose pérdidas de las propiedades asociadas con el estado coloidal, por lo que se hace necesario el uso de estabilizantes que mantengan a las nanopartículas lo suficientemente alejadas para evitar así su aglomeración [10].

Existen dos efectos por los cuales puede funcionar un estabilizante: efectos electrostáticos y estéricos.

1.2.2.1 Estabilización electrostática

La adsorción de compuestos iónicos en la superficie metálica genera una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, resultando una repulsión coulombica entre las mismas [10]. Tal como se muestra en la figura 1, cuando un estabilizante cargado rodea a la nanopartícula, el contraión del estabilizante también lo hace, generando una cierta carga formal que produce una repulsión coulombica cuando dos nanopartículas se acercan. Si el potencial eléctrico asociado a la doble capa eléctrica es lo suficientemente grande, la repulsión electrostática evitará la aglomeración de las partículas.

El efecto estabilizante de los iones en la superficie depende de su concentración. Si la carga superficial es reducida debido a la presencia de un agente adsorbente de iones más fuerte que la nanopartícula, estas últimas pueden colidir y aglomerarse bajo la influencia de las fuerzas de Van der Waals [5], perdiéndose así el efecto de estabilización.

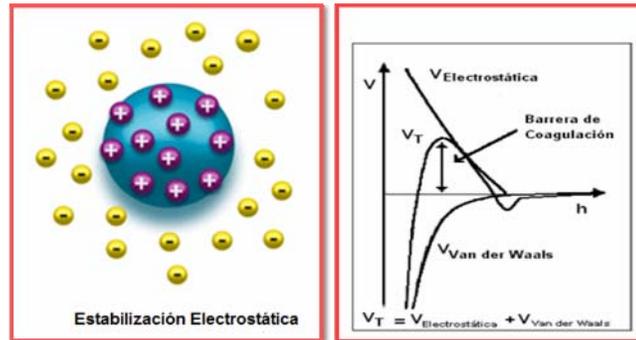


Figura 1 Representación de la estabilización electrostática [10].

1.2.2.2 Estabilización estérica

Otra vía por la cual se puede prevenir la aglomeración de partículas coloidales es la adsorción de macromoléculas como los polímeros o surfactantes en la superficie de las partículas, generando una capa protectora [5]. En la figura 2 se muestra el efecto de estabilización por el acercamiento de dos partículas con largas cadenas adsorbidas sobre sus superficies. También se observa un incremento en la concentración local de macromoléculas adsorbidas a medida que dos partículas se entrelazan, obteniéndose una repulsión osmótica donde el solvente restablecerá el equilibrio mediante la dilución de las macromoléculas y por ende, separando las partículas.

En contraste con la estabilización electrostática, la cual se aplica mayoritariamente en medio acuoso, la estabilización estérica puede ser utilizada tanto en medios orgánicos como acuosos. Sin embargo, el tamaño y la naturaleza de las moléculas adsorbidas influyen en el grosor de la capa protectora y por tanto, puede modificar la estabilidad de las nanopartículas metálicas.

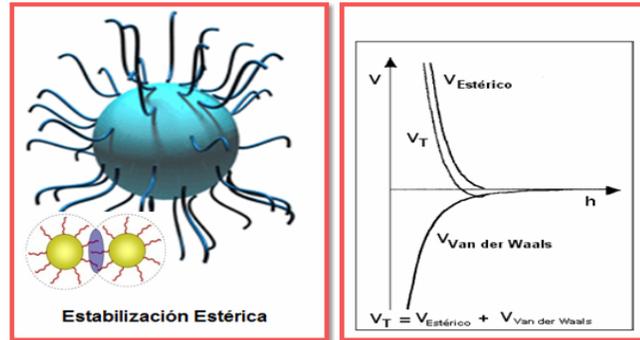


Figura 2 Representación de la estabilización estérica [10].

Especies como los surfactantes iónicos permiten combinar los efectos de estabilización electrostáticos y estéricos, ya que estos compuestos poseen un grupo polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena lipofílica que suministra los efectos de repulsión estérica (figura 3). Los bromuro de tetraalquilamonio, por ejemplo, proporcionan una estabilización electroestérica muy eficiente puesto que los iones bromuro y amonio cuaternario generan la doble capa eléctrica mientras que las cadenas alquílicas que sustituyen al amonio cuaternario generan la barrera física que estabiliza estéricamente.

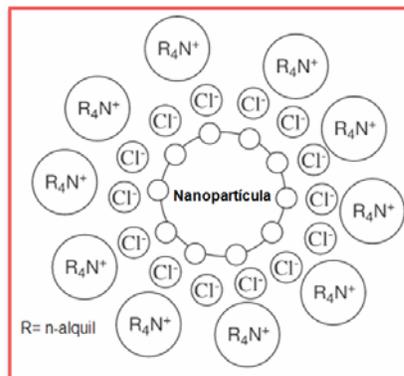


Figura 3 Representación de la estabilización electroestérica [11].

Adicionalmente, se conoce la estabilización de soluciones coloidales por la coordinación de ligandos como fosfinas, tioles, aminas y monóxido de carbono a nanopartículas metálicas [10].

1.3 Síntesis de nanopartículas metálicas.

La lista de métodos para preparar nanopartículas cada vez se hace más extensa y se pueden clasificar en dos tipos de métodos principalmente: aquellos que consisten en la subdivisión mecánica de agregados metálicos (métodos físicos), y aquellos donde la obtención de las nanopartículas ocurre por la nucleación y crecimiento de átomos metálicos (métodos químicos) [10].

1.3.1 Métodos físicos para la obtención de nanopartículas metálicas.

Los métodos físicos consisten en obtener las nanopartículas por subdivisión del material másico. Entre los métodos físicos se encuentran:

- ✓ Ablación láser.
- ✓ Bombardeo atómico.
- ✓ Deposición de agregados metálicos por plasma sobre película de polímeros.
- ✓ Litografía de rayo electrónico.
- ✓ Molienda
- ✓ Arco de carbón.

1.3.2 Métodos químicos para la obtención de nanopartículas metálicas.

Existen siete métodos químicos reportados para la obtención de coloides metálicos:

- ✓ Reducción química de sales de metales de transición.
- ✓ Termólisis.
- ✓ Fotólisis.
- ✓ Descomposición sonoquímica.
- ✓ Reducción y desplazamiento de ligandos en complejos organometálicos.
- ✓ Condensación de vapor químico.
- ✓ Reducción electroquímica de iones metálicos.

A continuación, se hará una descripción más detallada del método de reducción electroquímica de iones metálicos, ya que fue el método utilizado en este Trabajo Especial de Grado para la obtención de las nanopartículas.

1.4. Técnicas electroquímicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas

La densidad de corriente y el potencial son factores determinantes en la formación de nanopartículas metálicas por el método electroquímico, lo que hace necesario tener un previo conocimiento sobre las técnicas electroquímicas utilizadas como herramientas para la síntesis de nanopartículas metálicas. Las síntesis generalmente se realizan mediante electrólisis a corriente constante o a potencial constante, y se utiliza la voltamperometría cíclica como técnica de caracterización.

1.4.1 Electrólisis a corriente constante y potencial controlado

El proceso mediante el cual se somete una solución o mezcla líquida de iones a una fuente de energía eléctrica para generar una reacción de óxido- reducción se conoce como electrólisis. Cuando los electrodos de una celda electroquímica se conectan a una fuente de voltaje y se sumergen en una solución iónica, los iones positivos migran al cátodo y los iones negativos hacia el ánodo. Si la diferencia de potencial es lo suficientemente grande, una reacción redox tendrá lugar [12].

Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse dependiendo de la señal de excitación que se le suministra al electrodo de trabajo. Cuando se aplica un potencial eléctrico a la celda electroquímica, la técnica se considera potencioestática, mientras que si se aplica una corriente eléctrica, se considera galvanostática [13].

De los métodos potencioestáticos, uno de los procedimientos más sencillos es la aplicación de un pulso de potencial como señal de excitación al electrodo y se registra la corriente resultante en función del tiempo. Este procedimiento se conoce como cronoamperometría.

Para la electrólisis con control de potencial, se utiliza una disposición de tres electrodos: el electrodo de trabajo, en el cual ocurre la reacción electroquímica de interés; el contra-electrodo, utilizado para hacer pasar la corriente a través de él y no a través del electrodo de referencia; y el electrodo de referencia, utilizado para controlar el potencial en el electrodo de trabajo y cuyo potencial es constante. Se hace pasar una corriente a través de la solución que varía con el tiempo, y se mide el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, el cual es controlado utilizando un potencioestato. Este tipo de electrólisis es más específica frente a las reacciones de

óxido-reducción, debido a que las reacciones que puedan ocurrir en el medio, dependen del potencial aplicado [12,13].

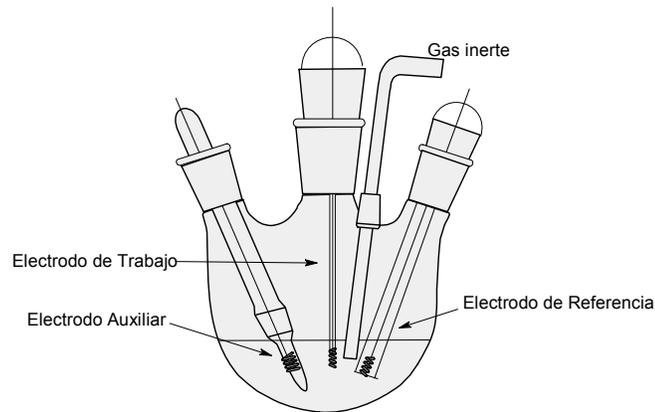


Figura 4 Modelo esquemático de una celda electroquímica de tres electrodos.

La cronopotenciometría es una técnica basada en la aplicación de una densidad de corriente determinada entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo, mientras el potencial varía con el tiempo. A través del uso de un galvanostato se puede aplicar una corriente constante, desarrollándose el proceso faradaico sin ningún control del potencial. Esto hace que la técnica sea poco específica, ya que la corriente es obligada a circular a un valor fijo y para cumplir este requerimiento, deben ocurrir la óxido-reducción de una o varias especies puesto que el potencial de la celda tiende a variar a expensas de mantener la corriente constante.

1.4.2 Voltamperometría de barrido lineal y cíclica.

La voltamperometría es una técnica electroanalítica que permite caracterizar las propiedades de óxido-reducción de los compuestos y estudiar los mecanismos de las reacciones redox. Esta técnica se lleva a cabo aplicando una señal de excitación al

electrodo de trabajo, provocando una respuesta de intensidad de corriente característica del sistema.

Las distintas técnicas voltamperométricas que existen se diferencian entre sí por la función potencial que se aplica al electrodo. La forma de cuatro de las señales de excitación más comunes utilizadas en voltamperometría se muestra en la figura 5.

En la figura 5a) se observa la señal típica de la técnica de voltamperometría de barrido lineal, donde se aplica un potencial que varía linealmente en función del tiempo a partir de un potencial E_1 hasta un potencial E_2 .

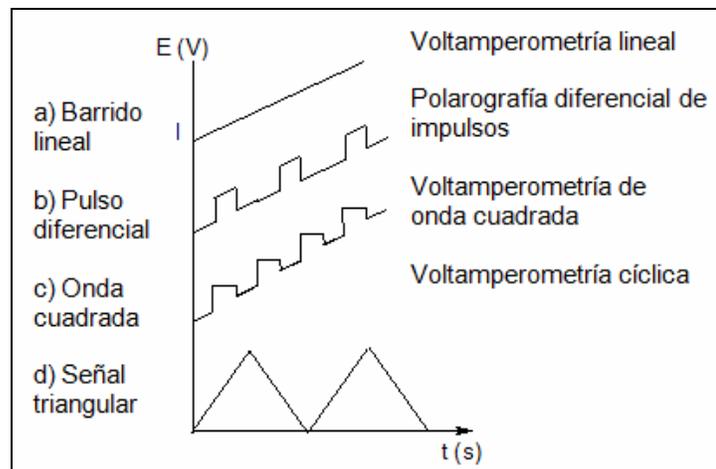


Figura 5 Señales de potenciales de excitación utilizados en voltamperometría. Esquema modificado de la referencia [13].

El sistema electroquímico da como respuesta a la perturbación aplicada, una intensidad de corriente. Luego es posible representar esa respuesta en una gráfica de intensidad vs potencial aplicado, tal como se muestra en la figura 6.

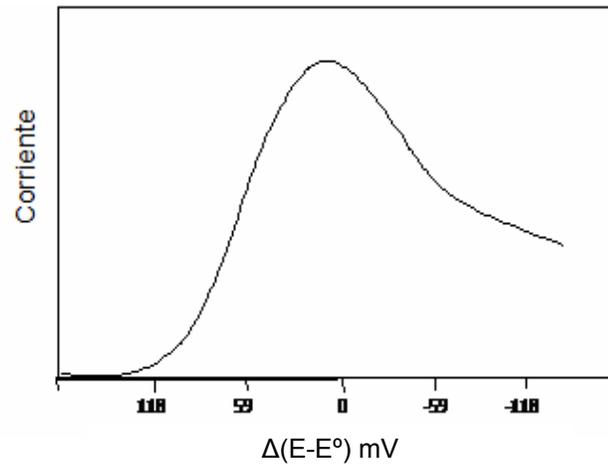


Figura 6 Voltamperograma típico de una voltamperometría de barrido lineal.

Las figuras 5b) y c) muestran señales de excitación por pulso, de manera que la corriente es medida al final de cada pulso, siendo el intervalo entre los pulsos de 2 a 4 segundos. Esta técnica se basa en aplicar inicialmente un potencial base en el cual no se produce ningún proceso faradaico sobre la superficie de interés y posteriormente variar dicho potencial a través de pulsos cortos en los cuales se incrementa la amplitud de los mismos.

La voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de un potencial que varía linealmente en función del tiempo desde un potencial E_1 hasta un potencial E_2 , punto en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial hasta alcanzar nuevamente el valor de E_1 . En la figura 5d) se muestra la forma triangular de la señal de excitación que se utiliza en esta técnica. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente resultante del potencial aplicado. Al graficar la corriente en función del potencial se obtiene un voltamperograma cíclico como el mostrado a continuación en la figura 7.

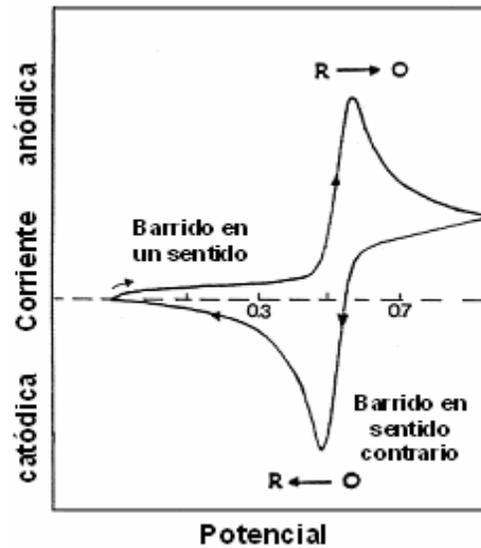


Figura 7 Voltamperograma cíclico típico para una reacción redox reversible $O + ne^- \rightleftharpoons R$

En un voltamperograma cíclico se puede identificar una corriente de pico anódico (i_a) y una corriente de pico catódico (i_c), y los potenciales a los cuales se observan esos máximos de corriente. También se puede identificar el potencial la diferencia entre el pico de corriente anódico y el pico de corriente catódico, así como las zonas de control cinético (Z_c), control mixto (Z_m) y control difusional (Z_d).

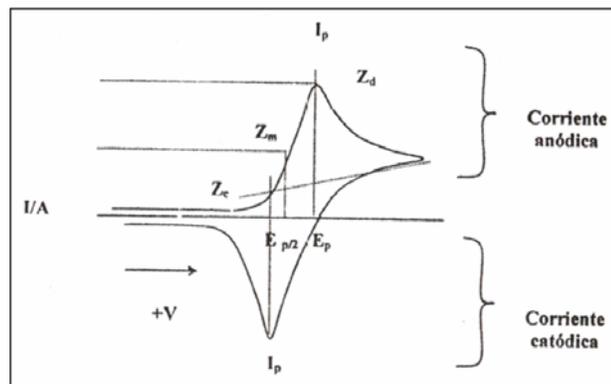


Figura 8 Señales típicas en un voltamperograma cíclico [12].

Esta técnica suele utilizarse previa a cualquier estudio electroquímico, ya que ofrece información acerca del proceso que se desea investigar en la superficie del electrodo de trabajo. Mediante voltamperometría cíclica se puede conocer sobre la reversibilidad del proceso electroquímico y sobre la estabilidad del analito en los diferentes estados de oxidación en que puede ocurrir el proceso. Es por ello que esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización de sistemas redox.

El análisis de las curvas voltamperométricas también puede suministrar información valiosa acerca de los procesos de adsorción y desorción que puedan estar ligados a los procesos de oxidación y reducción, así como de la influencia de especies acomplejantes. Cuando las especies electroactivas O y R están adsorbidas en la superficie del electrodo en el intervalo de potencial aplicado, el análisis electroquímico del proceso no contempla los efectos del transporte de masas, lo que hace más sencillo su interpretación y estudio. Bajo estas condiciones, los picos que se observan en el respectivo voltamperograma son simétricos. En la figura 9 se muestran los voltamperogramas cíclicos que se obtienen en un proceso de adsorción-desorción para un sistema reversible y para un sistema cuasi-reversible.

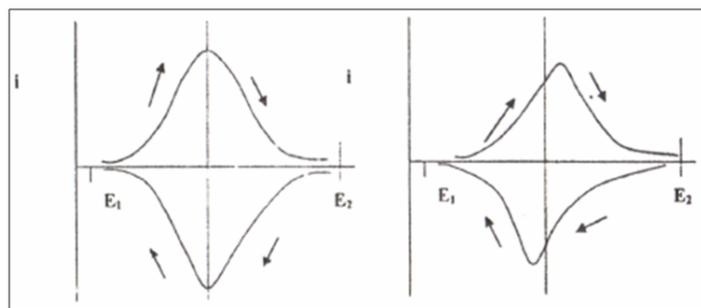


Figura 9 Voltamperogramas cíclicos de un proceso de adsorción- desorción para un sistema: a) Reversible. b) Cuasi- reversible [12].

En un proceso de adsorción cuasi- reversible, el voltamperograma registrado exhibirá un pico de regreso, pero los picos de corriente anódica y corriente catódica serán asimétricos. En cambio, si el proceso de adsorción es irreversible, no se observará un pico de corriente catódica en el barrido de regreso.

Cuando se lleva a cabo un proceso de deposición de metales sobre un electrodo, el voltamperograma que se registra presenta señales características de dicho proceso. Se observa en el barrido de regreso un cruzamiento de la curva con la obtenida en el barrido directo, y un pico en el barrido reverso. El cruzamiento de las curvas se debe a que la formación de los núcleos del metal que se están depositando sobre la superficie electródica, requiere un potencial más negativo que el potencial requerido para depositar el metal por el cual está constituido el electrodo. Al pico de regreso se le suele llamar pico de redisolución, porque en ese punto ocurre la redisolución del metal al potencial de equilibrio, y el área bajo la curva corresponde a la cantidad de material depositado sobre la superficie del electrodo durante el barrido directo de potencia [12].

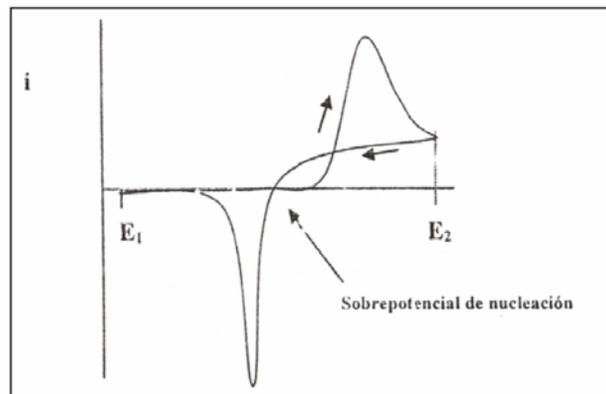


Figura 10 Voltamperograma característico de un proceso de electrodeposición

La importancia de la voltamperometría cíclica radica en la gran cantidad de información que ofrece, ya que a través de ella se puede conocer la termodinámica de los procesos redox que estén teniendo lugar, la cinética de reacciones de transferencia electrónica y

además permite estudiar los procesos de adsorción. Por lo general, la voltamperometría cíclica es la primera técnica utilizada en un estudio electroquímico, ya que ofrece una rápida ubicación de los potenciales edox de las especies electroactivas [14].

1.5 Síntesis de nanopartículas metálicas por vía electroquímica

La preparación química de nanoestructuras de metales de transición se hace generalmente mediante la reducción de sales de los metales de interés, con una variedad de agentes reductores como hidrógeno, hidracina, formaldehído, etanol o borohidruros. Para prevenir la formación de aglomerados, la reducción se lleva a cabo en presencia de estabilizantes como ligandos, polímeros o surfactantes. Sin embargo, este tipo de procesos presenta problemas relacionados con la preparación limpia de las nanopartículas, fácil aislamiento y control del tamaño de las nanopartículas [15]. En 1994, M. T. Reetz [16] desarrolló un método electroquímico para la preparación de nanopartículas de metales de transición de tamaño controlado entre los 1- 10 nm, utilizando sales de tetraalquilamonio como estabilizante. El método consiste en la oxidación electroquímica de un ánodo de sacrificio para generar los cationes del metal de interés, los cuales migran hacia el cátodo donde son reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero. Cuando se lleva a cabo la reducción, se forman agregados estabilizados por sales cuaternarias de amonio, las cuales funcionan como electrolito soporte y estabilizante electroestérico, para evitar su aglomeración. El esquema que se presenta a continuación, representa la reacción que se lleva a cabo en el método descrito.

La síntesis de nanopartículas metálicas vía electroquímica permite un elevado control sobre el tamaño de la partícula, ajustando parámetros como la densidad de corriente, la distancia entre los electrodos, el tiempo y temperaturas de reacción, naturaleza del disolvente y el tipo de estabilizante empleado. El tamaño de los coloides metálicos se determina variando la densidad de corriente, la cual afecta directamente el potencial de reducción en el cátodo. Mientras mayor sea el sobrepotencial, que se define como la desviación del potencial de reducción del potencial de equilibrio, más pequeño será el tamaño máximo del núcleo metálico [17]. Estudios con nanopartículas de cobalto, paladio y níquel muestran la dependencia del tamaño promedio de la partícula con la densidad de corriente durante la electrólisis. En la figura 12, se observa dicho comportamiento para nanopartículas de paladio.

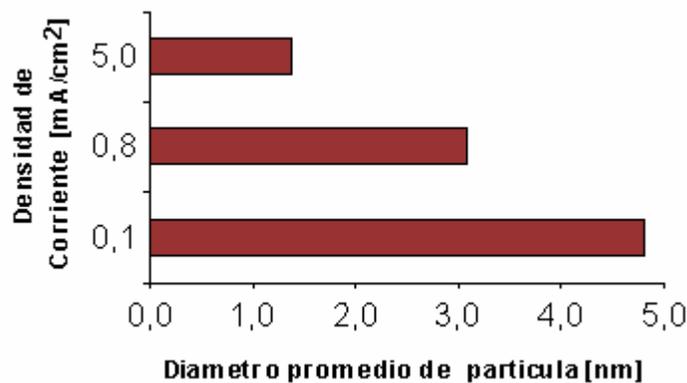


Figura 12 Dependencia del tamaño promedio de nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis.

El radio crítico de una nanopartícula r_{crit} viene dado por la ecuación (1) [15],

$$r_{crit} = \frac{2M\gamma}{nF\eta\rho} \quad (1)$$

donde M es el peso molecular, γ es la tensión superficial, F es la constante de Faraday, η es el sobrepotencial, ρ es la densidad de la nanopartícula y n es el estado de

oxidación. De esta manera el r_{crit} es inversamente proporcional al sobrepotencial, y éste está directamente relacionado con la densidad de corriente [6].

Los principios del procedimiento para la síntesis de nanopartículas bimetálicas son los mismos aplicados a la síntesis de las nanopartículas monometálicas. Los precursores metálicos son reducidos en la presencia de agentes estabilizantes para evitar la aglomeración de las partículas formadas. La preparación de estos materiales bimetálicos puede ser realizada por reducción simultánea o sucesiva de los precursores metálicos. La co-reducción es el método más ampliamente reportado para la obtención de nanopartículas bimetálicas por su fácil implementación. El método de síntesis desarrollado por Reetz permite la preparación de nanopartículas bimetálicas. Para ello, dos ánodos de sacrificio de metales diferentes son sumergidos en una solución electrolítica junto con un cátodo de platino [10].

Las posibles formas de las nanopartículas bimetálicas pueden ser controladas por factores tales como solventes, agentes reductores y estabilizantes. Otras condiciones como la concentración de las especies, temperatura y tiempo también son determinantes. Los sistemas bimetálicos pueden ser clasificados en aleatorios, aglomerados u ordenados, dependiendo de su ordenamiento cristalino [18]; tal como se muestra a continuación.

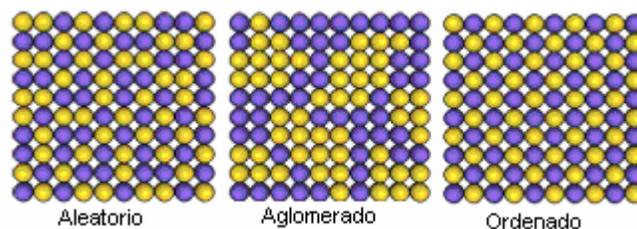


Figura 13 Representación de tres tipos de aleaciones [18].

La gran ventaja de las nanopartículas bimetálicas, en comparación con sus correspondientes monometálicas, es la variedad de composiciones y propiedades ajustables, las cuales se pueden atribuir a la sinergia entre los dos metales que forman las partículas [5]. Por tanto, es importante la caracterización de los sistemas por vía electroquímica, análisis elemental y microscopía electrónica.

1.6 Caracterización de nanopartículas metálicas mediante microscopía electrónica.

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por un detector. Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El MEB provee información sobre la morfología y características de la superficie mediante los electrones secundarios producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra; mientras que con el MET se puede observar la estructura interna y detalles ultraestructurales de la muestra utilizando los electrones primarios que la atraviesan.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna y está constituido por un filamento generalmente de tungsteno (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt, que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado, y los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedia y proyectora. En general el microscopio electrónico de transmisión posee dos lentes condensadores. La primera se utiliza para disminuir el tamaño del haz de electrones proveniente del cañón con la finalidad de aumentar la resolución y evitar el bombardeo innecesario que podría dañar la muestra. La segunda lente condensadora se utiliza para variar el ángulo de irradiación y a la vez cambiar la luminosidad del campo de observación, evitando también el bombardeo excesivo de la muestra.

La lente objetivo es considerada el componente más importante del microscopio electrónico de transmisión ya que forma la primera imagen. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final.

La lente intermedia aumenta la imagen formada por la lente objetivo. Esta lente permite observar la información que está en el plano de imagen o la que está en el plano focal posterior de la lente objetiva, dependiendo del enfoque de la misma. Las lentes proyectoras son las encargadas de dar el aumento final de la imagen y generarla sobre

la pantalla fluorescente, la cual transforma la energía de los electrones que chocan contra ella, en luz. En general, las pantallas son de color verde o amarillo, debido a la mayor sensibilidad del ojo humano hacia estos colores. El registro permanente de la imagen, se obtiene mediante el uso de placas fotográficas [19].

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultraestructura de un material orgánico o inorgánico. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos podemos nombrar:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Además de estudios de morfología y estructura, es posible realizar análisis elemental a muestras conductoras mediante la técnica conocida como Espectroscopia de Rayos-X Dispersivos (EDX o EDS). Esta técnica se utiliza en conjunto con un microscopio electrónico de barrido. Al incidir el haz de electrones sobre la superficie en estudio, además de electrones secundarios y retrodispersados, se generan transiciones electrónicas cuando un electrón incidente con alta energía remueve un electrón interno de un átomo del material. Este electrón removido deja un hueco en su nivel de procedencia, que es ocupado por otro electrón de los niveles internos del átomo, generándose la emisión de un fotón. La energía del fotón emitido corresponde a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos; y por tanto es característico del átomo que la emite. El análisis de la energía de estos fotones, que se encuentra en el

rango de los Rayos-X, permite conocer el número atómico del átomo que realiza la emisión; y por ende es posible conocer la composición elemental de la muestra [20].

Existen otras técnicas con las cuales se pueden caracterizar nanopartículas metálicas:

- ✓ **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):** esta técnica permite determinar la fase cristalina y el estado de oxidación de las nanopartículas.
- ✓ **Espectroscopia IR:** Mediante IR se puede determinar la presencia del estabilizante alrededor de las nanopartículas.
- ✓ **Espectroscopia de absorción atómica (EAA):** sirve para determinar la relación porcentual metal estabilizante.
- ✓ **Espectroscopia uv-visible (UV-Vis):** mediante esta técnica se puede determinar, previo tratamiento, la relación porcentual entre el metal y el estabilizante.
- ✓ **Voltamperometría cíclica (VC):** permite determinar los potenciales de oxidación y reducción de las nanopartículas.

1.7 Electrocatálisis con nanopartículas metálicas.

El término *electrocatalisis* es aplicado comúnmente a sistemas donde la oxidación o reducción de la especie requiere de la formación de enlace o al menos una fuerte interacción del reactante, intermediarios o productos con la superficie del electrodo. Existen numerosas reacciones de gran importancia en electroquímica como la generación de hidrógeno, formación y reducción de oxígeno, oxidación de metanol, entre otras [21].

La oxidación electrocatalítica de moléculas orgánicas pequeñas ha sido extensamente estudiada debido al interés en desarrollar ánodos para celdas combustibles. Muchos sistemas han sido investigados con el propósito de reducir el nivel de envenenamiento de CO que ocurre durante la oxidación de metanol, etanol, ácido fórmico o formaldehído en electrodos de Pt o aleaciones de Pt. Superficies como Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Mo son utilizadas para la electrooxidación de CO, ya que el efecto bifuncional es el efecto que predomina en el mecanismo [22].

El estudio de superficies bimetálicas es interesante debido a las variaciones en las propiedades catalíticas que puede sufrir un metal cuando es combinado con otro. El mejoramiento en las propiedades catalíticas de estas superficies en comparación con las superficies de metal puro se puede describir debido a dos efectos o a una combinación de ellos: el efecto bifuncional donde las propiedades catalíticas de cada elemento en la aleación se combinan de forma sinérgica para lograr una superficie más activa que los elementos por separado; y el efecto electrónico, donde uno de los elementos altera las propiedades electrónicas del otro elemento para generar una superficie catalíticamente más activa [22]. También las nanopartículas metálicas son objeto de gran interés en esta área de la química, ya que el aumento del número de átomos en la superficie por unidad de volumen permite un mejor funcionamiento del catalizador.

Existen numerosos estudios de reacciones catalíticas donde se utilizan nanopartículas metálicas como catalizadores. En los procesos electrocatalíticos donde el paso determinante de la reacción es una superficie de superficie, la densidad de corriente medida depende de la actividad catalítica de la superficie y del área superficial de la misma. Por esto, en el diseño de electrodos catalíticos, el objetivo es obtener la superficie apropiada para generar las más altas densidades de corriente [21]. Un ejemplo de esto es la investigación realizada por Schmidt T. J. en 1997, donde estudió la actividad electrocatalítica de clusters de PtRu en la oxidación de CO y una mezcla

CO/H₂, con una distribución en el tamaño de partícula de $1,7 \pm 0,5$ nm (determinado con un microscopio electrónica de trasmisión de alta resolución). En la figura 14 se observa la diferencia en la eliminación de CO cuando se utiliza un electrodo de PtRu ($x_{Ru} \approx 0,46$), con respecto a cuando se utiliza un electrodo de clusters de Pt_{0,5}Ru_{0,5} soportados sobre carbón vítreo, evidenciándose la gran actividad que se obtiene cuando se utilizan estos clusters como electrocatalizadores en esta reacción [23].

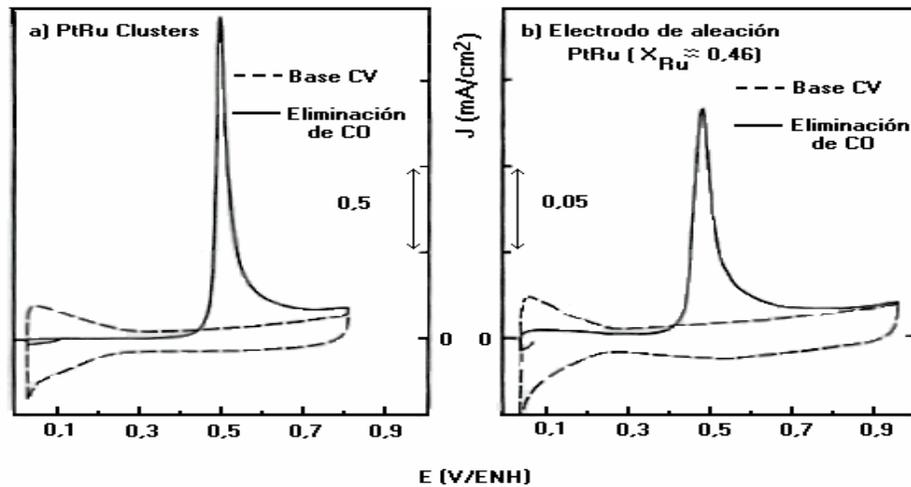


Figura 14 Comparación de la oxidación de CO (a) con un electrodo de clusters de PtRu ($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) soportado sobre carbón vítreo (b) con un electrodo de aleación de PtRu, a una $V_b=20$ mV/s, $T=25^\circ\text{C}$, en $0,5$ mol/L H_2SO_4 [23].

En el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la UCV, se ha probado la actividad catalítica y electrocatalítica de nanopartículas de rutenio obtenidas por vía electroquímica, encontrando que estas nanopartículas presentan electroactividad sobre la oxidación de metanol y el ácido fórmico [6]. También se comprobó la actividad electrocatalítica de nanopartículas de rodio para la oxidación de metanol y la reducción de dióxido de carbono [24,25].

2. ANTECEDENTES

A continuación, se presentan algunos trabajos reportados sobre el estudio de nanopartículas de Rh-Pt.

El 1997, Reetz y colaboradores [17] sintetizaron electroquímicamente nanopartículas de Pt utilizando la técnica de ánodo de sacrificio y como estabilizante hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en dimetiléter. Las micrografías de transmisión electrónica mostraron una distribución de tamaño de partícula de 2 nm. También sintetizaron nanopartículas de Rh bajo la misma metodología experimental, utilizando como estabilizante hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en dimetiléter, y cambiando el mismo por cloruro de tetrabutilamonio en acetonitrilo, obteniéndose una distribución de tamaño de partícula de 2 nm en ambos casos.

Reetz, también sintetizó nanopartículas bimetálicas de Rh- Pt. Para ello, utilizó un ánodo de sacrificio de platino y sales de platino y rodio como precursores de las partículas. Utilizó acetato de tetrabutilamonio como estabilizante en tetrahidrofurano (THF) y THF/agua. Obtuvo un tamaño promedio de partícula de 3 nm.

Min Zhoua et al [26], realizaron la síntesis electroquímica de partículas bimetálicas de Ag-Au, empleando bromuro de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante, obteniendo una distribución de tamaño de partículas entre 12 y 13 nm.

Martínez J. D [6], en su tesis doctoral, sintetizó nanopartículas de cobalto, níquel, hierro y rutenio mediante el método de electrólisis a densidad de corriente constante. Para ello utilizó un electrodo de sacrificio compuesto por el metal que se deseaba obtener, y usando como electrolito soporte y estabilizante bromuro de tetraoctilamonio y bromuro de tetrapropilamonio. También utilizó perclorato de litio y polivinilpirrolidona como estabilizante. El análisis para la determinación del tamaño promedio de las nanopartículas se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión, mientras que los porcentajes de metal en las nanopartículas fueron determinados por métodos

fotocolorimétricos. En general, se obtuvo un tamaño promedio de partícula menor a 10 nm. Como resultados relevantes se tiene la sensibilidad de las partículas a los campos magnéticos, pues las formas de los agregados de níquel, hierro y cobalto, se vieron afectadas por la aplicación de dichos campos. Igualmente, se encontró que en la síntesis de cobalto a partir del electrodo de sacrificio, el diámetro de la partícula tuvo una relación lineal con el inverso de la densidad de corriente aplicada; mientras que en la síntesis de cobalto a partir de CoCl_2 , el diámetro de partícula tuvo una relación lineal con el logaritmo neperiano de la densidad de corriente aplicada.

De Sousa [24,25], en su trabajo especial de grado, sintetizó nanopartículas monometálicas de rodio por vía electroquímica, caracterizándolas por microscopia electrónica de transmisión, obteniendo un tamaño promedio de partículas entre 1 y 8 nm. De Souza reportó que el tamaño promedio de las partículas obtenidas disminuía cuando se aplicaba mayor densidad de corriente durante la síntesis. Adicionalmente, las nanopartículas obtenidas mostraron actividad electrocatalítica sobre la oxidación electroquímica del metanol.

J. Solla- Gullón y colaboradores [27], estudiaron la electrooxidación de amonio sobre nanopartículas bimetálicas de Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Pd y Pt-Ru con tamaños promedios de partícula entre los 3 y 4 nm. La síntesis de estas nanopartículas fue llevada a cabo por reducción de sales en una microemulsión de agua en polietilenglicol/dodeciléter y borohidruro de sodio como agente reductor. Se obtuvieron nanopartículas bimetálicas con diferentes relaciones porcentuales de metales, donde las nanopartículas $\text{Pt}_{75}\text{Ir}_{25}$ y $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$ mostraron, a un intervalo de potencial bajo, una mejora en la oxidación de amonio en comparación con las nanopartículas de platino.

Los investigadores F.H.B Lima, E. R Gonzalez y colaboradores [28], han realizado un amplio estudio sobre la electrooxidación de etanol en superficies de Pt, Rh, Pt-Ru, Pt-Rh y Pt-Ru-Rh soportadas sobre carbono. En un primer trabajo, sintetizaron nanopartículas de Pt, Pt-Ru, Pt-Rh y Pt-Ru-Rh mediante el método sonoquímico, partiendo de las sales RhCl_3 , RuCl_3 y H_2PtCl_6 . Los resultados de este estudio indicaron que tanto el Ru como el Rh mejoran la actividad electrocatalítica del platino frente a la oxidación de etanol. El rodio mostró una importante participación en la disociación del enlace C-C.

En el mismo año, González y col [29], estudiaron nanopartículas de Rh, Pt y Pt-Rh con diferente composición, en la electrooxidación de etanol. La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo mediante la reducción de las sales de los metales con ácido fórmico a 80°C . El estudio reflejó un aumento en la actividad catalítica frente a la oxidación de etanol de las nanopartículas de Pt-Rh con respecto a las monometálicas de Pt soportadas sobre carbono. Se concluyó que los efectos electrónicos juegan un papel importante en el mecanismo de oxidación del metanol sobre electrodos de Pt-Rh/C. F.H.B Lima, E. R González [30], estudiaron también los efectos de la deposición de monocapas de platino sobre Rh y Ru soportados sobre carbono en la electrooxidación de etanol, obteniéndose mejores resultados con la monocapa de platino depositada sobre nanopartículas de rutenio.

En el año 2001, Ureta- Zañartu M. S y colaboradores [32], estudiaron la oxidación de metanol sobre aleaciones Rh-Pt con diferente composición mediante voltamperometría cíclica. Los resultados indicaron que el Rh aumenta la actividad electrocatalítica del Pt para la oxidación de metanol, especialmente la aleación con un contenido de Rh del 13%. Los investigadores atribuyeron estos resultados a la presencia de un mecanismo bifuncional para la aleación.

Un estudio similar se llevó a cabo en el año 2008 por los investigadores Pereira E. C y colaboradores [31], cuando estudiaron la electrooxidación de metanol sobre una superficie electrodepositada de Rh-Pt. Los resultados de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) revelaron que la composición de la superficie fue aproximadamente 24% de Rh y 76% de Pt. Esta aleación presentó actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol, que inició a potenciales más negativos (70mV) que los observados en Pt puro. Durante los barridos hacia potenciales negativos sólo se observó una débil re-adsorción de CO sobre la superficie.

3. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- ✓ Sintetizar por vía electroquímica nanopartículas bimetálicas Rh-Pt y caracterizarlas por vía electroquímica y microscopía electrónica.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt mediante la técnica de reducción electroquímica de las sales de Rh y Pt.
- ✓ Estudiar la influencia del potencial y la corriente en la distribución del tamaño de las nanopartículas preparadas.
- ✓ Caracterizar electroquímicamente las nanopartículas bimetálicas Rh-Pt mediante voltamperometría cíclica y lineal.
- ✓ Caracterizar los nuevos sistemas mediante las técnicas:
 - ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión.
 - ✓ Dispersión de Rayos X.
 - ✓ Análisis Elemental.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y reactivos a emplear en las síntesis.

- ✓ Electrodo de carbón vítreo.
- ✓ Alambre de platino.
- ✓ Cloruro de rodio(III) Aldrich
- ✓ Ácido hexacloroplatínico Aldrich.
- ✓ Bromuro de tetraoctilamonio Aldrich.
- ✓ Bromuro de tetrapropilamonio Aldrich.
- ✓ Acetonitrilo (CH_3CN) Fisher-Scientific y secado previamente con P_2O_5 .
- ✓ Tetrahidrofurano (THF) Fisher-Scientific
- ✓ Potenciostato-Galvanostato EG&G PAR 273A
- ✓ Potenciostato-Galvanostato Autolab.
- ✓ Nitrógeno UAP, Aga.
- ✓ Argón UAP, Aga.
- ✓ Microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM 1220.

4.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt por vía electroquímica.

Las síntesis de nanopartículas de Rh-Pt se llevaron a cabo variando condiciones experimentales como potencial, corriente, concentración de estabilizante, concentración de los precursores metálicos y solventes. Los precursores de las nanopartículas fueron sales de los metales de interés y los estabilizantes y electrolitos utilizados fueron sales de bromuro de tetraalquilamonio.

- ✓ Las síntesis fueron realizadas en una celda electroquímica con agitación proporcionada por un agitador magnético a 1000 rpm y constante burbujeo de

argón. Antes de iniciar la síntesis, se purgó la celda con argón por 20- 25 minutos.

- ✓ El ánodo, un hilo de platino, se colocó en un compartimiento separado por una membrana de vidrio poroso, para así evitar el contacto de las partículas ya formadas y evitar la reoxidación. El cátodo utilizado fue una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl.
- ✓ Las sales precursoras de los metales utilizadas en todas las síntesis fueron H_2PtCl_6 y RhCl_3 . En las síntesis 1- 9, las concentraciones de ambos metales fue 0,003M.

Tabla 1 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pt a potencial controlado.

Síntesis	E (V)	Estabilizante	Solvente
1	-0,6	0,1 M $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	Agua
2	-0,8	0,1 M $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	Agua
3	-1,0	0,1 M $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	Agua
4	-1,1	0,1 M $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	Acetonitrilo
5*	-1,1	0,1 M $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	Agua
6*	-1,0	0,1 M $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$	Agua

- ✓ Las síntesis 5* y 6* corresponden a las nanopartículas monometálicas de Rh y Pt respectivamente, sintetizadas para fines comparativos con el resto de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt obtenidas en este proyecto.

Tabla 2 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pt a corriente constante.

Síntesis	+/- j mA/cm ²	Estabilizante	Solvente
7	-1,0	0,1 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
8	-3,0	0,1 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
9	-5,0	0,1 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
10	-5,0	0,5 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
11	-5,0	0,05 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
12*	-5,0	0,1 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
13*	-5,0	0,1 M (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua

- ✓ En las síntesis 12* y 13* se varió la concentración de Rh y se mantuvo fija la concentración de Pt (0,003M). [Rh]= 0,0165M y [Rh]= 0,03M respectivamente.
- ✓ Las partículas obtenidas fueron limpiadas con lavados sucesivos en agua tridestilada para eliminar el exceso de estabilizante en solución. Luego fueron secadas y preparadas para posteriores análisis.

4.3 Caracterización de las nanopartículas

- ✓ Para el estudio de las propiedades redox de las partículas sintetizadas se empleó una celda con una disposición de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbón. Esta pasta fue preparada mediante pesada directa de las nanopartículas de Rh-Pt y el polvo de carbón, hasta obtener una relación porcentual de 5% de Rh-Pt en la pasta. Finalmente, se agregó lujol a la mezcla polvo de carbón/nanopartículas para obtener la consistencia de pasta. El contraelectrodo fue una lámina de oro y el electrodo de

referencia utilizado fue un electrodo normal de hidrógeno. Este estudio se realizó en soluciones de ácido sulfúrico 0,5M. Se empleó la técnica de voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido.

- ✓ Para la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se utilizaron rejillas de cobre de 100 mesh, cubiertas con colodión o colodión/grafito. Las muestras se prepararon para su observación por MET utilizando el método de suspensión vía húmeda, haciendo una suspensión de las partículas en etanol/agua y luego colocando una gota del sobrenadante en la rejilla.

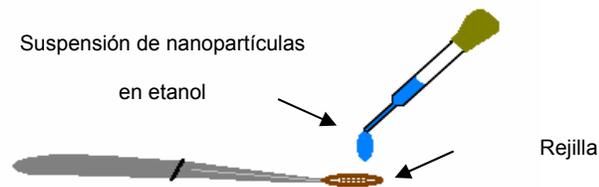


Figura 15 Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.

- ✓ Una vez obtenidas las micrografías, se determinó el tamaño promedio de partículas mediante el programa **ImageJ**, y los histogramas para cada micrografía fue realizado en el programa **OriginPro 8**. (Anexo 1).
- ✓ Se midieron e indexaron los patrones de difracción obtenidos para alguna de las muestras.
- ✓ Se estableció el porcentaje de metales en cada una de las muestras mediante análisis de Espectroscopia de Rayos X Dispersivos (EDX).

4.5 Estudio sobre la formación y crecimiento de los centros metálicos de las nanopartículas de Rh-Pt.

Debido a la poca información reportada en la literatura sobre la nucleación y crecimiento de los centros metálicos cuando se realiza la síntesis de nanopartículas metálicas en presencia de estabilizantes electroestéricos, se llevó a cabo una serie de experimentos para obtener las transientes correspondientes a la formación de las nanopartículas de Rh-Pt.

- ✓ Los experimentos se llevaron a cabo en el mismo montaje utilizado para las síntesis de las nanopartículas de Rh-Pt, donde el electrodo de trabajo fue una lámina de carbón vítreo, el electrodo de referencia un electrodo Ag/AgCl, y un hilo de platino como contraelectrodo.

- ✓ Una vez disueltas las sales de los precursores metálicos y el bromuro de tetrapropilamonio en agua, se purgó la solución con argón por 20- 25 minutos. Posteriormente, se realizó una voltamperometría lineal para determinar intervalo de potencial donde ocurre la formación de las nanopartículas y poder realizar cronopotenciometrías de 15 segundos a dichos potenciales. Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios, puesto que la presencia del estabilizante en el sistema dificulta la determinación de la nucleación de los primeros centros metálicos; por lo que aún sigue en estudio la obtención de las transientes para sistemas como los utilizados en este trabajo. En el anexo 8.2 se presentan las transientes teóricas para la nucleación instantánea y la nucleación progresiva de monocapas metálicas electrodepositadas sobre un electrodo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Síntesis de nanopartículas Rh- Pt por vía electroquímica.

5.1.1 Síntesis de nanopartículas Rh-Pt a potencial controlado.

En todas las síntesis realizadas a potencial controlado se obtuvieron sólidos negros, los cuales fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (MET) para la determinación de la distribución de tamaño de partícula.

En la figura 16 se presenta la micrografía a campo claro correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a un potencial constante de $-0,6\text{V}$. Para estas nanopartículas no fue posible realizar una distribución de tamaño, ya que la muestra no se dispersó lo suficiente, dificultándose la diferenciación entre una nanopartícula u otra. La micrografía a) muestra la aglomeración de las nanopartículas existentes y la poca definición de la morfología de las mismas, por lo que no es posible definir los diámetros de partícula a medir. Para esta muestra se pudo obtener la micrografía de una nanopartícula aislada (micrografía b)), a la cual se procedió a medir el tamaño, obteniéndose un tamaño de partícula de $21,6\text{ nm}$.

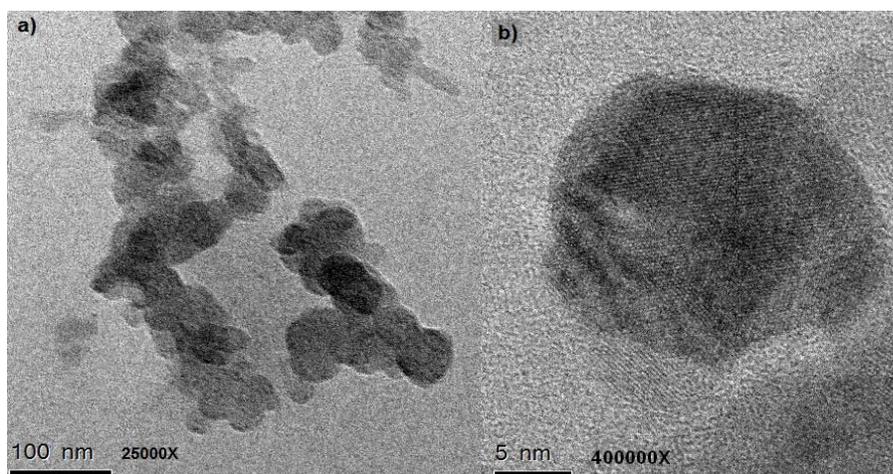


Figura 16 Micrografía a campo claro para nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

El análisis por EDX para estas nanopartículas reveló que la composición en porcentaje de Pt/Rh fue 42,90/43,95. Esta relación porcentual Pt/Rh no totaliza 100% puesto que la muestra presentó porcentajes minoritarios de oxígeno.

La micrografía correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a -0.8V (síntesis 2) se muestra a continuación en la figura 17, donde se observa la parcial aglomeración de las nanopartículas; sin embargo es posible definir la morfología de las mismas y, por tanto, medir los diámetros correspondientes. La ampliación digital de la micrografía permite observar mejor la distribución de partículas y realizar las mediciones con mayor exactitud. A partir de esta micrografía se realizó la distribución de tamaño, obteniéndose un tamaño promedio de partícula de 2,0 nm, tal como lo muestra el correspondiente histograma.

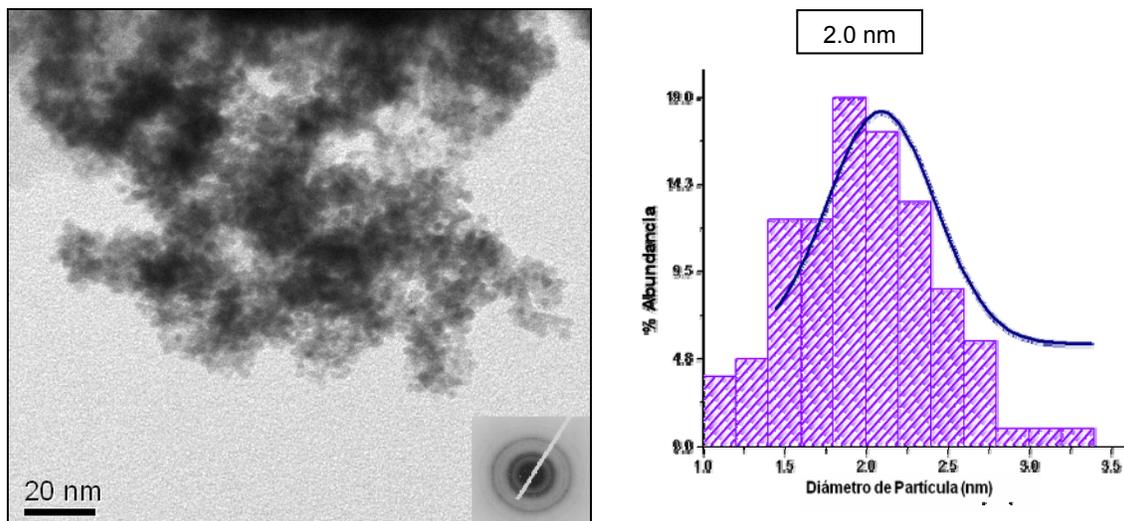


Figura 17 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Para estas nanopartículas fue posible obtener patrones de difracción. Una vez indexado, se pudo determinar que las fases presentes en estas nanopartículas correspondieron a Rh-Pt, Rh y Pt; y los óxidos RhO_2 , Rh_2O_3 y PtO .

El análisis elemental obtenido por EDX para estas partículas arrojó un porcentaje Pt/Rh de 62,07/33,66 y porcentajes minoritarios de oxígeno.

La figura 18a) muestra la micrografía a campo claro para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V. En la figura 18b) se observa un aumento de las partículas presentadas en la micrografía 18a. Se determinó la distribución de tamaño de partícula, obteniéndose un tamaño promedio de partícula de 1,5 nm en ambos casos, tal como lo muestran los histogramas presentados en la figura 19.

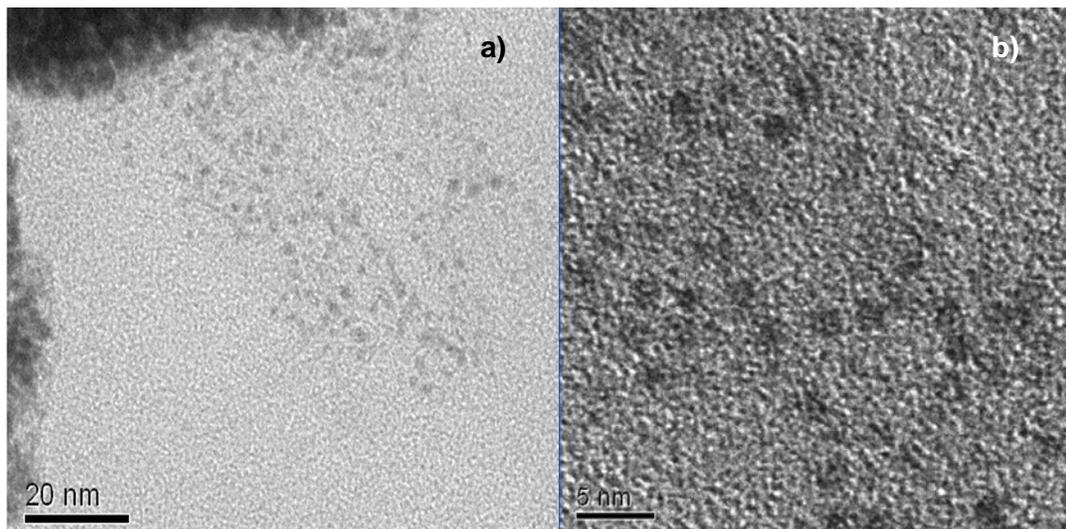


Figura 18 Micrografías a campo claro de nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V en medio acuso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

El análisis elemental de estas nanopartículas reveló un porcentaje Pt/Rh de 73,18/25,63 y un porcentaje minoritario de oxígeno.

Para las nanopartículas sintetizadas a -0,6V y -1,0V no fue posible obtener los patrones de difracción.

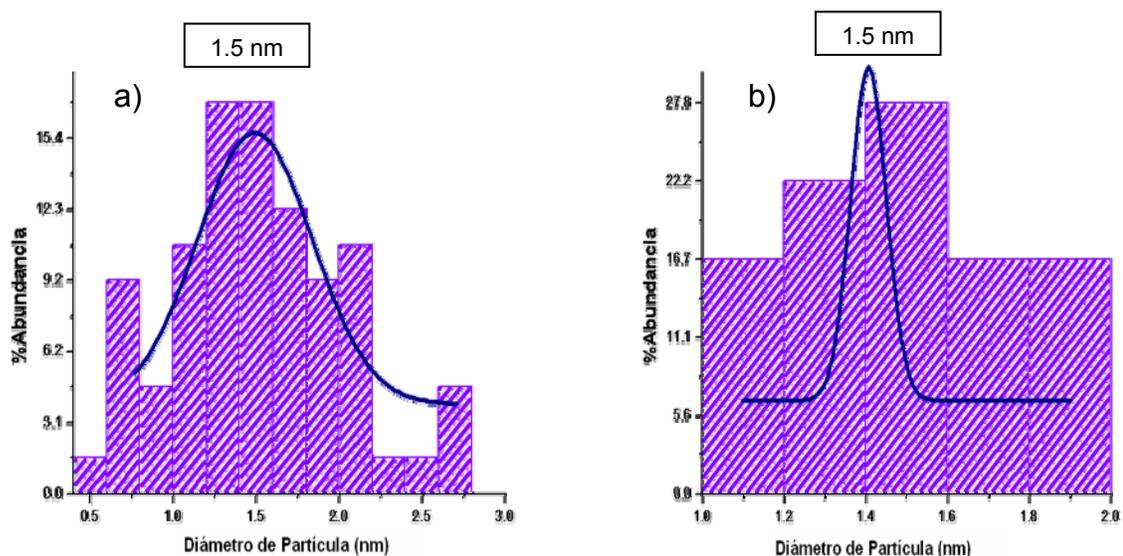


Figura 19 Histogramas correspondientes a las micrografías a y b presentados en la figura 18.

Además de las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado, también se sintetizaron nanopartículas monometalicas de Rh y Pt. Ambas síntesis fueron llevadas a cabo utilizando como precursores metálicos sales H_2PtCl_6 y $RhCl_3$ respectivamente, en medio acuoso y en presencia de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito, y un electrodo de trabajo de carbón vítreo. Sin embargo, por razones de tiempo y disponibilidad de los microscopios electrónicos, no fue posible obtener las micrografías correspondientes a estas nanopartículas.

En la tabla 3 se resumen las propiedades determinadas por microscopia electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado.

Tabla 3 Tamaño promedio de partícula y porcentaje de Pt/Rh obtenido para las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado.

Síntesis	E (V)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Análisis Elemental
			EDX (%) Pt/Rh
1	-0,6	21,6	42,90/43,95 ± 0,99/0,27
2	-0,8	2,0	62,07/33,66 ± 1,56/0,40
3	-1,0	1,5	73,18/25,63 ± 1,03/0,22

Como se puede observar, el tamaño de partícula disminuyó a medida que se aumentó negativamente el potencial aplicado, lo cual concuerda con lo esperado ya que a mayor sobrepotencial se forman más rápidamente los centros metálicos, que a su vez son estabilizados por los surfactantes para evitar el crecimiento de los centros metálicos y su adsorción sobre la superficie del sustrato.

De la misma manera, la composición de las nanopartículas varió con el potencial aplicado, observándose que el porcentaje de Pt aumenta al aumentar el potencial, debido a que el potencial de reducción del Pt (1,41V) es mayor que el potencial de reducción del Rh (0,80V), y al aplicarse una diferencia de potencial mayor, el platino tenderá a reducirse en mayor proporción que el Rh. De esta manera, al aumentar la diferencia de potencial, aumenta la proporción de platino en la muestra.

5.1.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado.

Las nanopartículas obtenidas a potencial controlado fueron caracterizadas por vía electroquímica en una solución de H_2SO_4 0,5M por medio de la voltamperometría cíclica. La figura 20 muestra el voltamperograma típico de un electrodo de Pt másico donde se observa: a) formación de óxidos de platino en el intervalo de potencial 0,8-1,4V. b) reducción de los óxidos de platino a 0,75V. c) adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de potencial 0.0 – 0.4V.

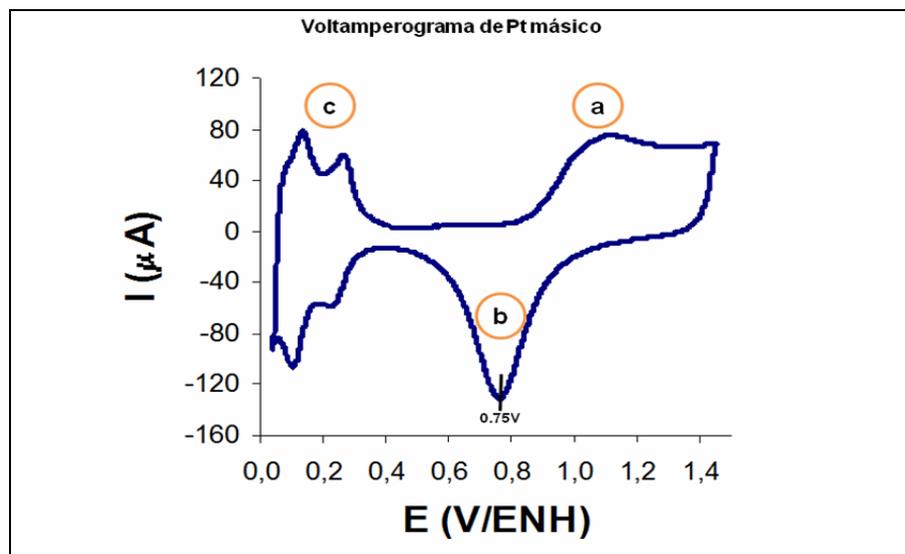


Figura 20 Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 1 M, sobre un electrodo esférico de platino, de $0,2922 \text{ cm}^2$ de área, a 200 mV/s.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

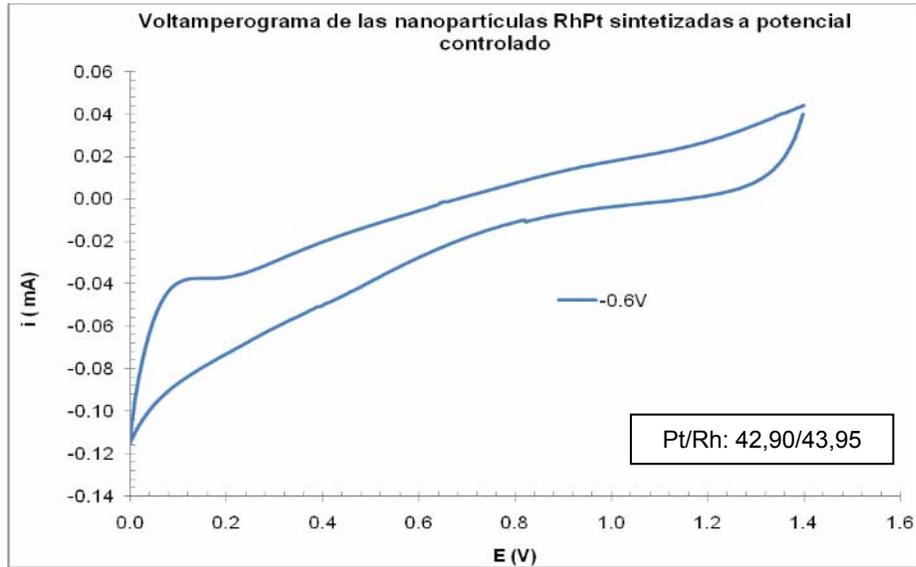


Figura 21 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

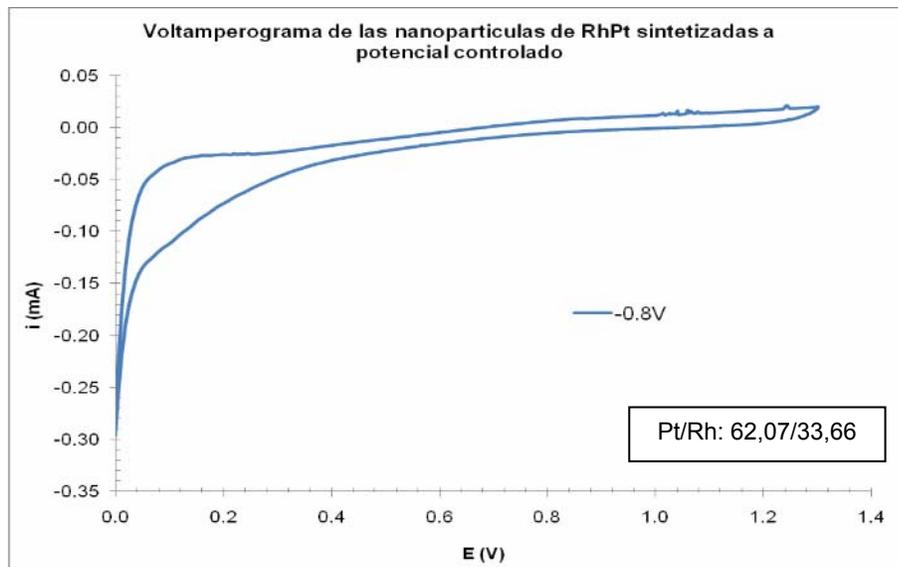


Figura 22 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

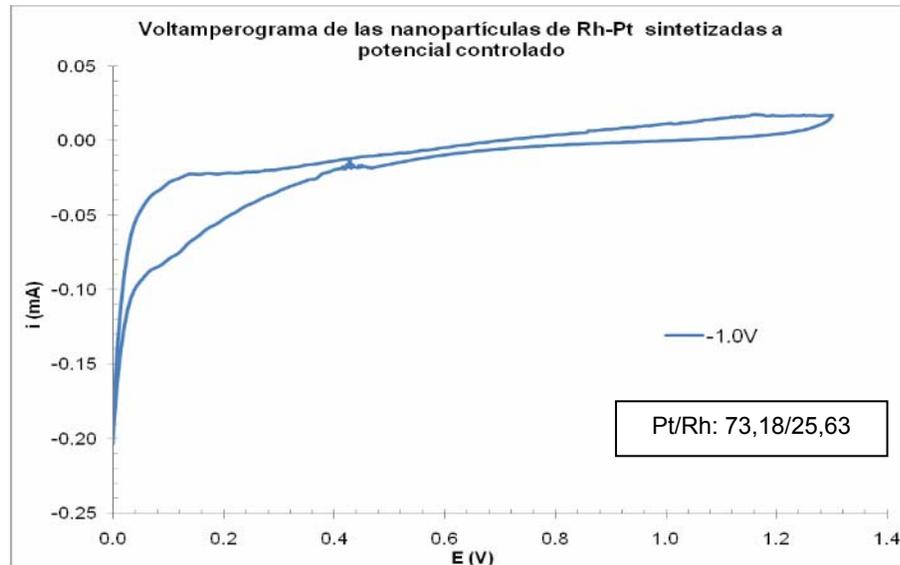


Figura 23 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a -0,6V; -0,8V y -1,0V presentan inhibición de las señales características de la formación y reducción de los óxidos de platino y una señal leve en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno. Además, sólo las nanopartículas sintetizadas a -0,6V presentaron una mayor corriente de carga de la doble capa, lo cual puede ser atribuido a la mayor proporción de Rh en esta muestra que en las nanopartículas sintetizadas a -0,8V y -1,0V [32].

En la figura 24, se hace una superposición de los 3 voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado. No se observan grandes diferencias entre las curvas; sólo las nanopartículas sintetizadas a -0,8V presentaron una mayor intensidad de corriente en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

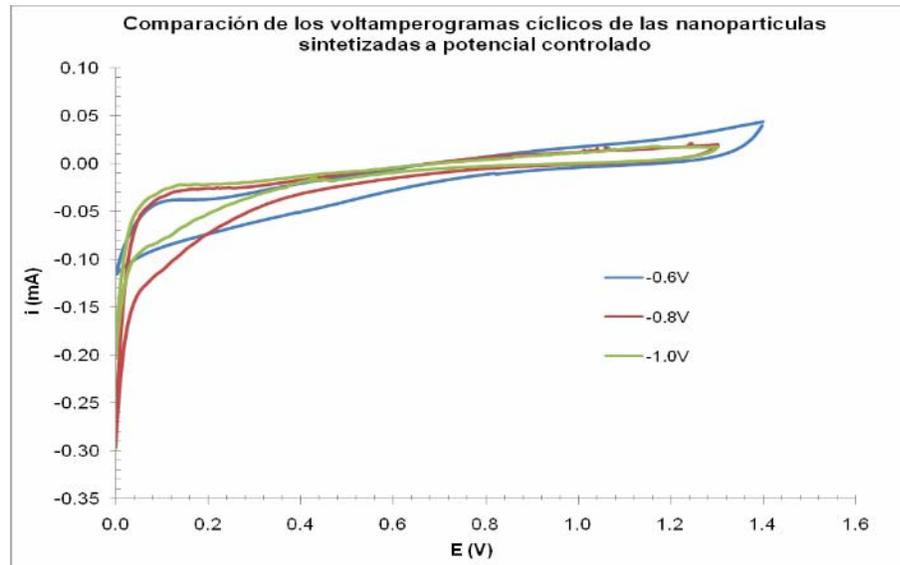


Figura 24 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V; -0,8V y 0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Los voltamperogramas obtenidos para esta serie de nanopartículas fueron comparados con los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas monometálicas de Rh y Pt. En la figura 25a) se muestra el voltamperograma característico de las nanopartículas de Pt sintetizadas a -1,1V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito. En el voltamperograma no se observan las señales características de platino másico, y las corrientes generadas en el barrido de potencial fueron similares a las corrientes generadas por las nanopartículas bimetálicas. Sin embargo, las nanopartículas bimetálicas presentaron señales ligeramente más grandes que las nanopartículas de Pt en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

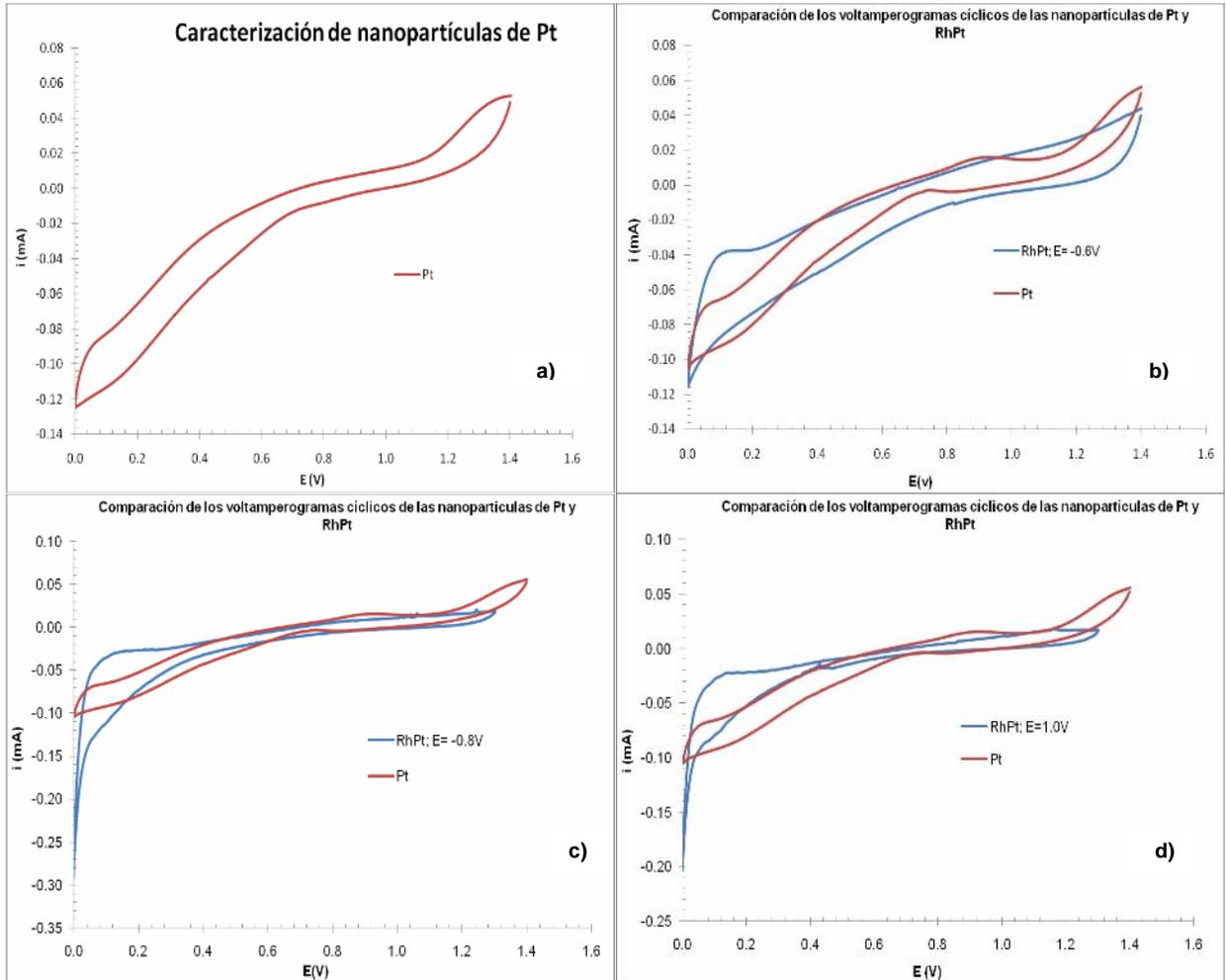


Figura 25 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Pt sintetizadas a -1.0V (a) y las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $E = -0.6V$ (b), $E = -0.8V$ (c), $E = -1.0V$ (d).

El voltamperograma cíclico correspondiente a las nanopartículas de Rh se presenta en la figura 26a) En este voltamperograma se observa que las corrientes generadas por las nanopartículas de Rh son del orden de 1×10^{-3} mA; esto es, corrientes 10 veces más pequeñas que las corrientes generadas por las nanopartículas bimetálicas sintetizadas a potencial controlado.

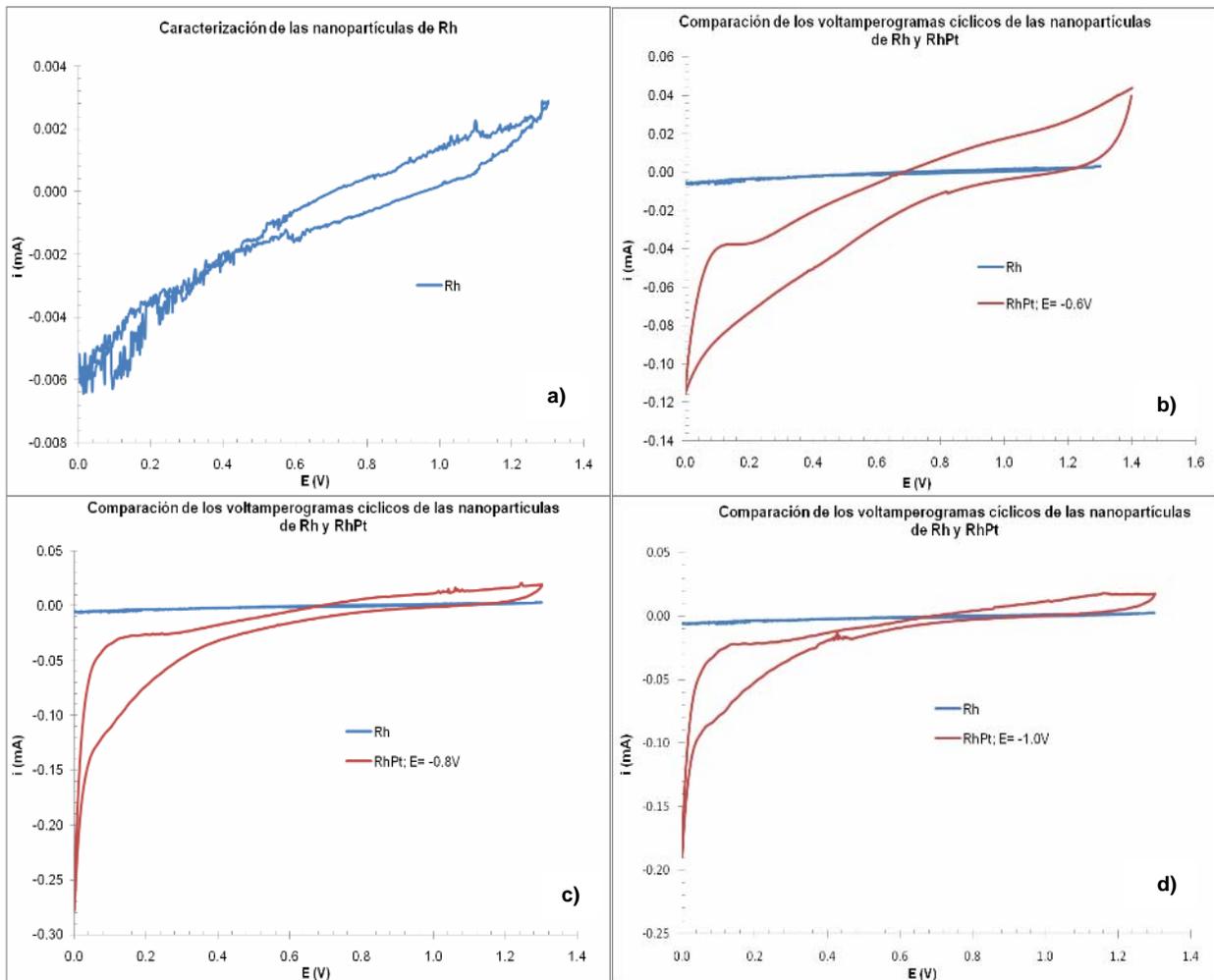


Figura 26 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Rh sintetizadas a -1.1V (a) con las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $E = -0.6V$ (b), $E = -0.8V$ (c), $E = -1.0V$ (d).

5.1.3. Síntesis de nanopartículas Rh-Pt a corriente constante.

En todas las síntesis a corriente constante se obtuvo sólidos negros, los cuales fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (MET). En la figura 27 se presenta la micrografía a campo claro para la síntesis 7, llevada a cabo a $-1,0\text{mA}$, junto con su correspondiente histograma. En esta micrografía se observa claramente la dispersión uniforme de las nanopartículas, lo que facilitó la realización de la distribución de tamaño de partícula.

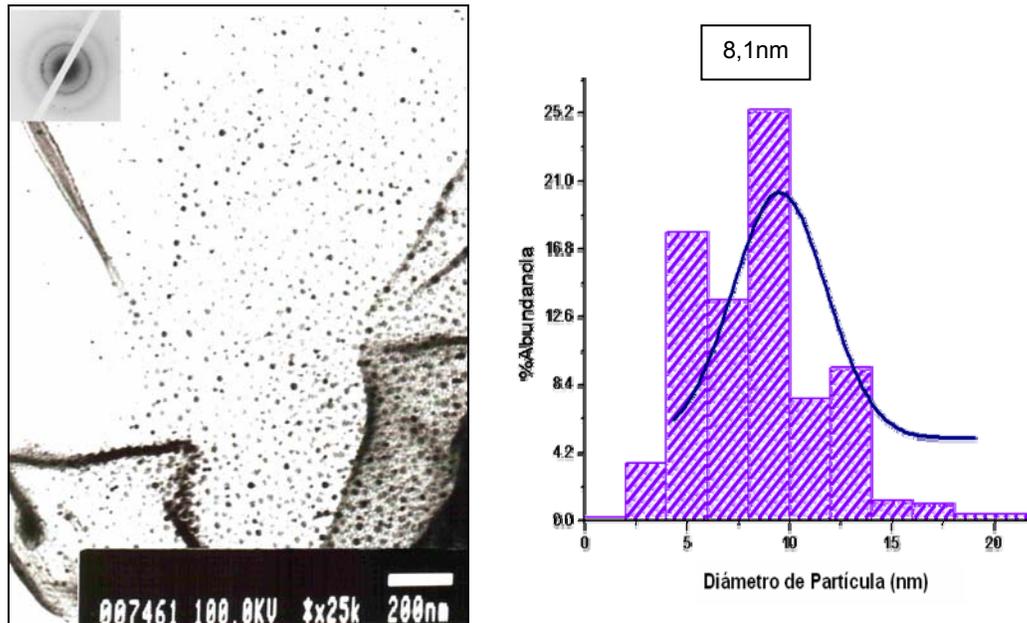


Figura 27 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-1,0\text{mA}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

El tamaño promedio de partícula obtenido para estas nanopartículas fue $8,1\text{nm}$, tal como se muestra en el histograma. Además, fue posible obtener patrones de difracción para esta muestra. Una vez indexados los patrones se pudo determinar que las fases presentes en el sólido fueron los óxidos RhO_2 , Rh_2O_3 y PtO .

El análisis elemental mediante EDX para las nanopartículas sintetizadas a una corriente de -1,0mA reveló que la relación porcentual de Pt/Rh fue 75,41/23,10 y un porcentaje minoritario de oxígeno.

La micrografía correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a -3,0mA se presenta en la figura 28. La dispersión de partículas no resulta evidente en la micrografía; sin embargo, al realizar aumentos digitales en el programa *ImageJ*, fue posible observar las nanopartículas y realizar la distribución de tamaño correspondiente. El tamaño promedio de partícula obtenido fue 7,0nm.

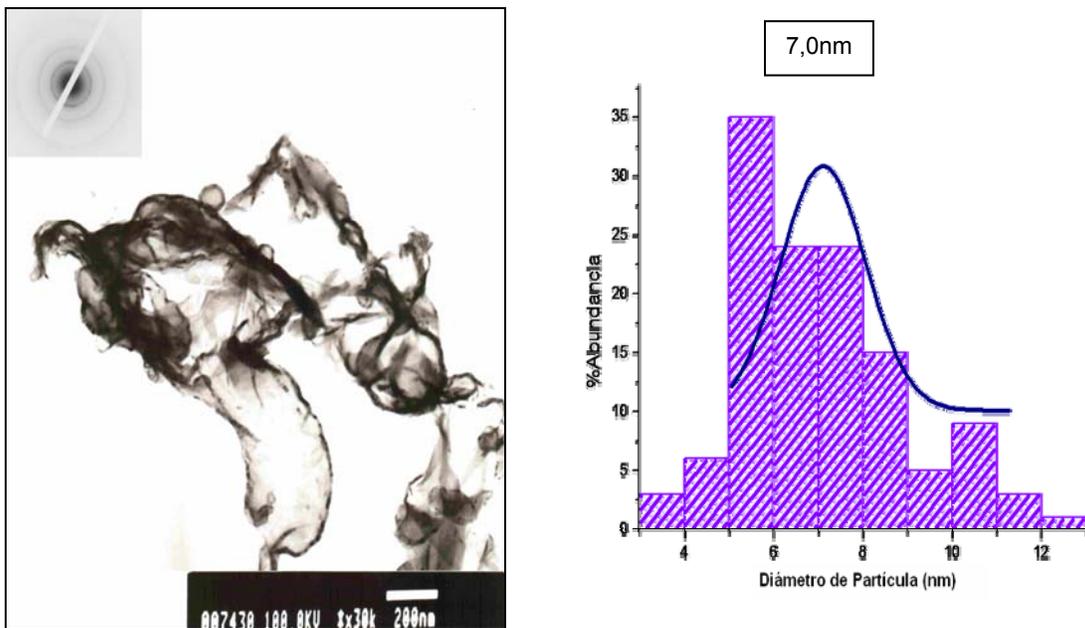


Figura 28 Micrografía a campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a -3,0mA en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Para estas nanopartículas fue posible obtener el patrón de difracción, a partir del cual se determinó que las fases presentes en el sólido fueron los óxidos Rh_2O_3 y $\text{PtO}_4\text{Pt}_3\text{O}_4$.

El análisis mediante EDX determinó que el porcentaje de Pt/Rh para las nanopartículas sintetizadas a -3,0mA fue 76,44/22,26 y un porcentaje minoritario de oxígeno.

Por razones de tiempo y disponibilidad de los microscopios electrónicos de transmisión utilizados para los análisis de este trabajo, no fue posible obtener las micrografías correspondientes a las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA, y por tanto no se pudo conocer su distribución de tamaño.

El análisis por EDX reveló que el porcentaje de Pt/Rh para las nanopartículas sintetizadas a -5,0mA fue 81,84/18,16.

En la tabla 4 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.

Tabla 4 Tamaño promedio de partícula y porcentaje de Pt/Rh obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.

Síntesis	i (mA)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Análisis Elemental
			EDX (%) Pt/Rh
7	-1,0	8,1	75,41/23,10 ± 1,43/0,27
8	-3,0	7,0	76,44/22,26 ± 1,27/0,24
9	-5,0	-	81,84/18,16 ± 1,40/0,24

En este estudio no fue posible establecer una tendencia con respecto al tamaño promedio de partícula para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a corriente constante debido a que sólo se cuenta con el tamaño promedio de partícula correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a 1,0mA y -3mA. Sin embargo, se observó que el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas a -3,0mA fue menor

que el obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0\text{mA}$, lo que corresponde con lo reportado en la literatura [17], por lo que se esperaría que las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ tuvieran menor tamaño promedio de partícula que las dos anteriores.

Los análisis por EDX revelaron que al aumentar la densidad de corriente aplicada en la síntesis, el porcentaje de Pt aumenta, tal como se observó para las síntesis realizadas a potencial controlado; aunque la variación en las relaciones porcentuales no es tan notoria como en el caso de las nanopartículas obtenidas a potencial controlado. Esto pudiera deberse a que en las síntesis llevadas a cabo mediante cronopotenciometría pueden ocurrir una serie de reacciones colaterales a expensas de mantener la corriente constante.

En esta sección no se muestran los voltamperogramas correspondientes a las nanopartículas sintetizadas a $-1,0\text{mA}$ y $-3,0\text{mA}$ ya que la cantidad de sólido no fue suficiente para preparar las pastas de carbón utilizadas como electrodo de trabajo.

5.1.4. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ y diferentes concentraciones molares de estabilizante.

La presencia de bromuro de tetraalquilamonio en la formación de nanopartículas es determinante en el tamaño de las mismas, ya que evita la aglomeración de estas mediante efectos electroestéricos. Sin embargo, una elevada o escasa concentración de dicho estabilizante puede dificultar el transporte de carga, lo que afecta la formación de los centros metálicos.

A continuación se presenta un estudio sobre el efecto de la concentración de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante en la síntesis de nanopartículas de Rh-Pt a

corriente constante. El estudio fue realizado en dichas condiciones experimentales, ya que para el momento, no se disponía de las micrografías de MET para determinar el valor de corriente o potencial óptimo. De manera que, basados en las tendencias reportadas en la literatura con respecto a la disminución del tamaño promedio de partícula cuando se aumenta la densidad de corriente aplicada [15,17], se decidió sintetizar esta serie de nanopartículas a una corriente constante de $-5,0\text{mA}$ con diferentes concentraciones de estabilizante para determinar para la concentración óptima de estabilizante/electrolito en estas condiciones.

En las figuras 29- 31 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{M}$ para las nanopartículas sintetizadas a una corriente controlada de $-5,0\text{mA}$ y distintas concentraciones de estabilizante.

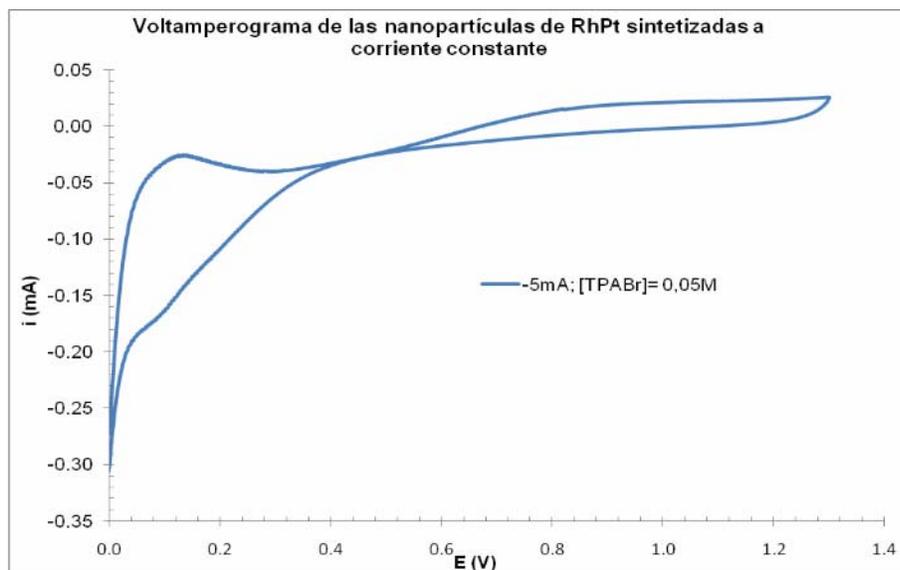


Figura 29 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ en medio acuoso y $0,05\text{M}$ de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

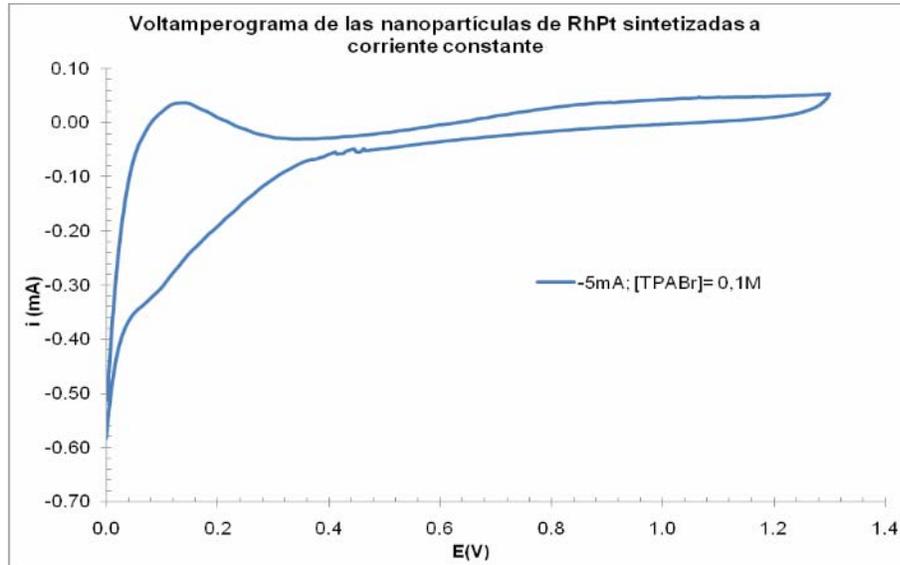


Figura 30 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

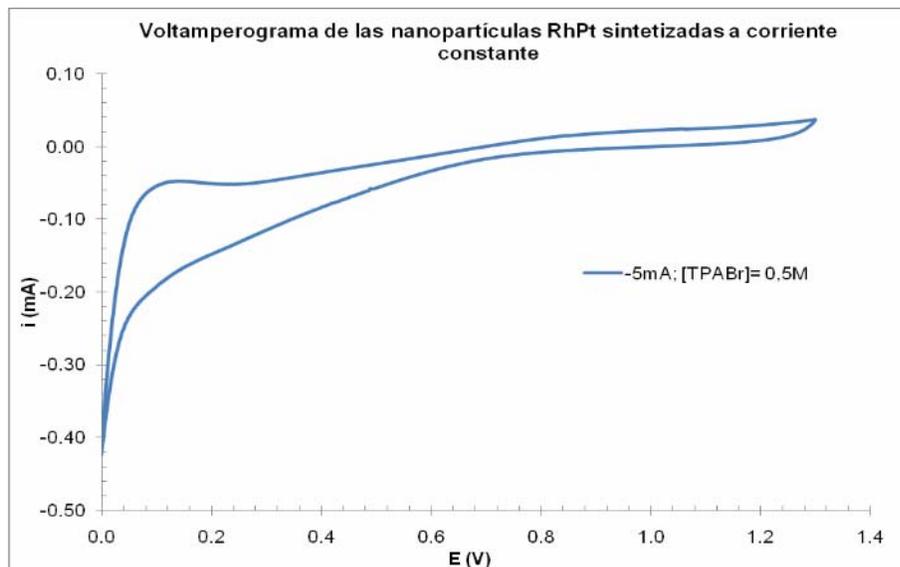


Figura 31 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA en medio acuoso y 0,5M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Al igual que con las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado, los voltamperogramas cíclicos presentados para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ muestran inhibición de las señales características de Pt másico, ya que no se observan los picos correspondientes a la formación y posterior reducción de los óxidos de platino. Sólo es evidente en esta serie de voltamperogramas señales del orden de $1 \times 10^{-2}\text{mA}$ en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno; y en el caso de las nanopartículas cuya concentración de estabilizante es $0,05\text{M}$ y $0,1\text{M}$ se observa un pequeño pico a $-0,08\text{V}$ que pudiera corresponder a la reducción de óxidos de Rh, ya que la reducción de los óxidos de rodio ocurren a potenciales bajos; sin embargo, sería necesario disponer de la relación porcentual Pt/Rh para poder confirmar esto.

A continuación se presenta la superposición de los voltamperogramas cíclicos correspondientes a las nanopartículas Rh-Pt sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ con diferentes concentraciones molares de estabilizante.

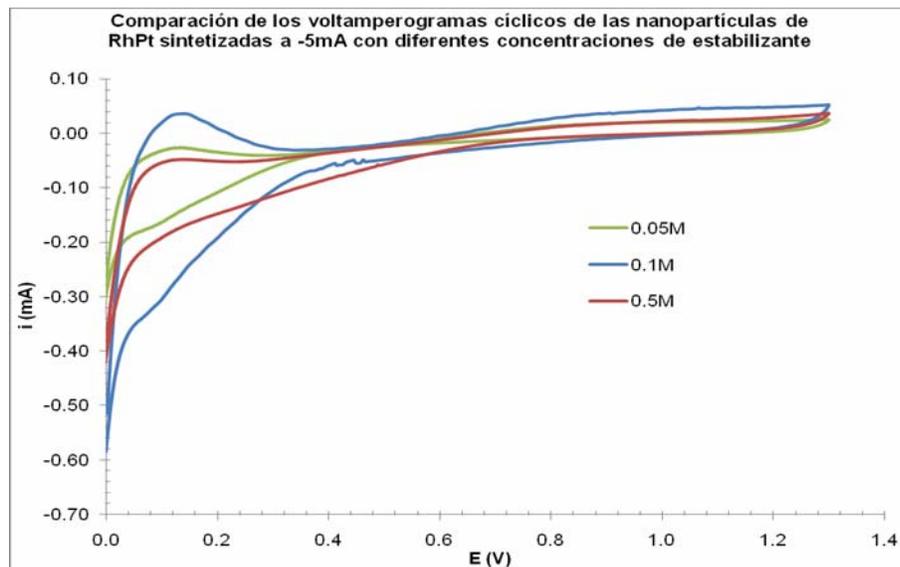


Figura 32 Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a $-5,0\text{mA}$ en medio acuoso y diferentes concentraciones molares bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Las nanopartículas Rh-Pt sintetizadas a una concentración de bromuro de tetrapropilamonio de 0,1M, presentan mayor intensidad de corriente en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno que las dos muestras restantes, por lo que se pudiera considerar esta concentración de estabilizante la óptima para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pt a -5,0mA en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito. Esto se ilustra en las figuras 33a)- d), donde se compara cada voltamperograma de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA a diferentes concentraciones de estabilizante, con las nanopartículas de Pt.

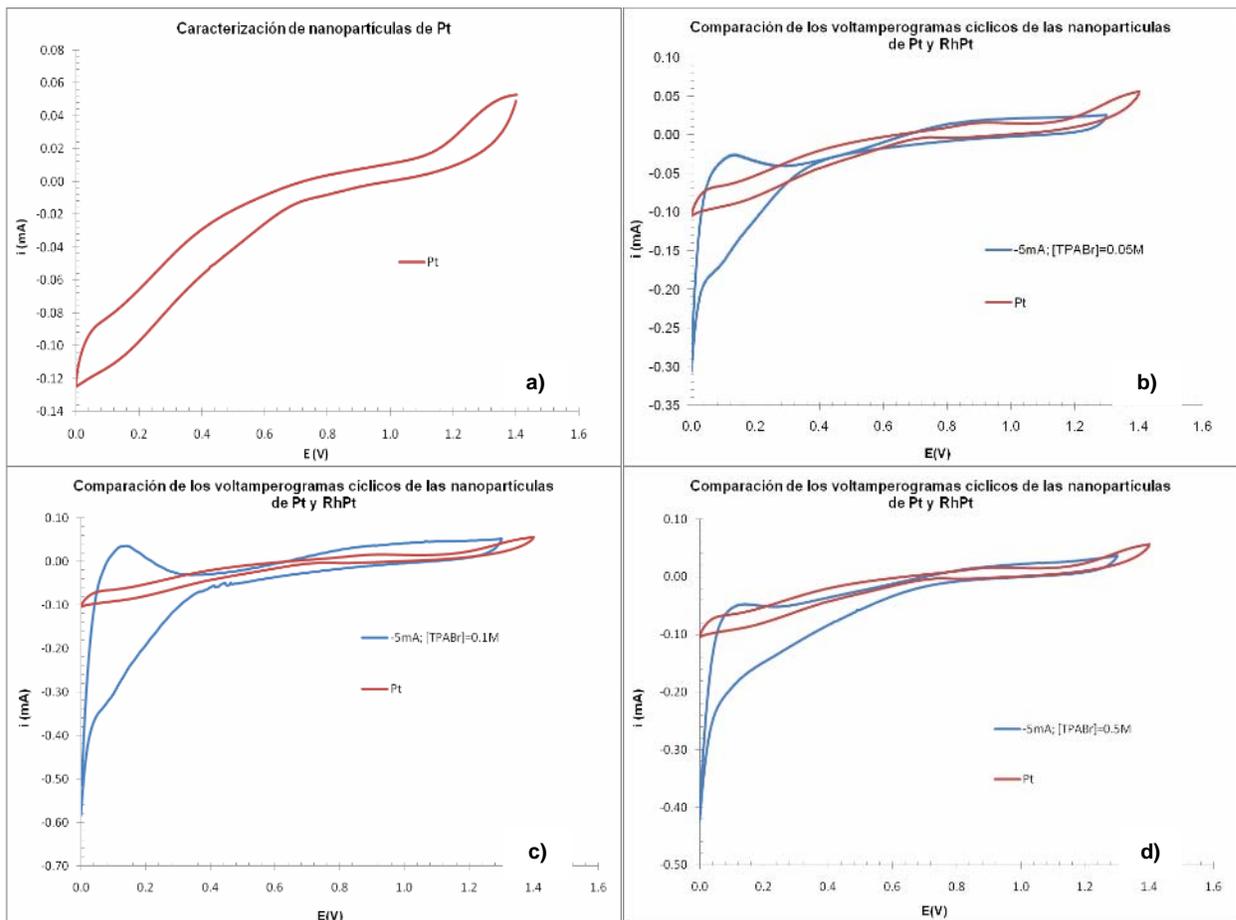


Figura 33 Comparación entre de los voltamperogramas cíclicos característicos de las nanopartículas de Pt sintetizadas a -1.1V (a) con las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $i = -5,0\text{mA}$; $[\text{TPABr}] = 0.1\text{M}$ (b), $[\text{TPABr}] = 0.5\text{M}$ (c), $[\text{TPABr}] = 0.05\text{M}$ (d).

5.1.5. Efecto de la variación de la concentración molar de los precursores metálicos en las síntesis a corriente constante de las nanopartículas de Rh-Pt.

Adicionalmente, se estudió la influencia de la variación en las concentraciones de los precursores metálicos en la síntesis de las nanopartículas de Rh-Pt. La concentración de Pt se mantuvo fija (0,003M) y se utilizaron concentraciones de Rh de 0,0165M y 0,03M. En ambas síntesis se obtuvieron sólidos negros que fueron limpiados y posteriormente caracterizados.

En las figura 34 y 35 se presentan los voltamperogramas cíclicos para las nanopartículas sintetizadas a -5,0mA y 0,0165M y 0,03M de Rh respectivamente.

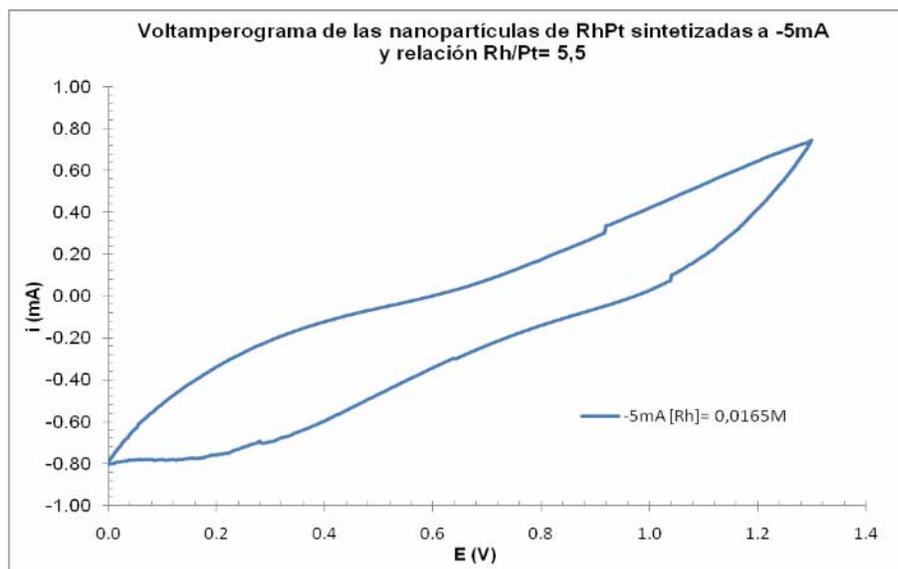


Figura 34 Voltamperograma de las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA y una relación Rh/Pt= 5,5 en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

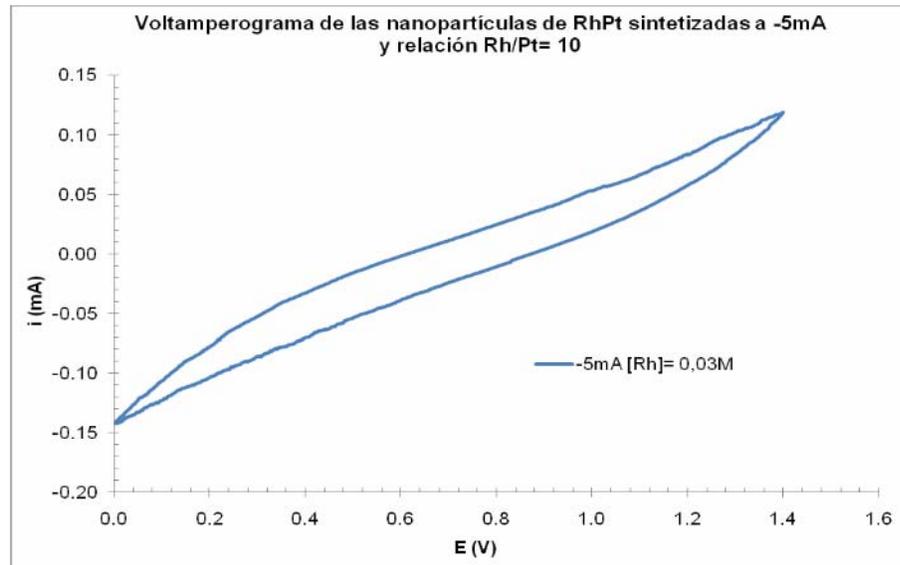


Figura 35 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA y una relación Rh/Pt= 10 en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

En esta serie de nanopartículas no se observan las señales de adsorción y desorción alrededor de 0,0-0,3V que si se observaron en las series de nanopartículas sintetizadas a potencial controlado y a diferentes valores de corriente. Esto se debe a la presencia mayoritaria de Rh en solución, por lo que es de esperarse que las partículas formadas tengan mayor porcentaje de Rh, y por ende las señales correspondientes al platino sean suprimidas.

5.2. Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt.

5.2.1 Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado.

El platino es uno de los metales más utilizados para la electrooxidación de metanol. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la oxidación, se adsorben residuos de CO o COH sobre la superficie del metal que envenenan el electrodo evitando la oxidación de más moléculas de metanol. Por esto se hace necesario diseñar nuevas superficies Pt-M que permitan mejorar la actividad electrocatalítica del Pt. A continuación se presenta un estudio sobre la electrooxidación de metanol en nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas por vía electroquímica a potencial controlado.

En la figura 37 se presenta el voltamperograma correspondiente a la electrooxidación de metanol sobre un electrodo másico de platino la cual fue llevada a cabo en una solución de H_2SO_4 0,5M y 0,7M de MetOH, utilizando un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. En la figura se presentan los valores de potencial expresados con respecto al ENH. En el voltamperograma se observa el inicio de la electrooxidación a 0,4V y se distinguen: la señal de oxidación en el barrido de ida a 0,83V y la señal de oxidación en el barrido de regreso a 0,71V. Las corrientes generadas en esta electrocatálisis fueron del orden de 0,63mA.

La actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado fue estudiada en las mismas condiciones experimentales que la electrooxidación de metanol sobre platino, pero utilizando un ENH como electrodo de referencia. En las figuras 38- 40 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en este estudio.

El voltamperograma de la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ mostró en el barrido de ida una señal de oxidación a $0,87\text{V}$ y una intensidad de corriente de $0,79\text{mA}$; y en el barrido de regreso se observó una pequeña señal de oxidación a $0,65\text{V}$ con intensidad de corriente $0,01\text{mA}$. El potencial de pico anódico para la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas fue observado a 40mV más positivos que para el Pt, lo que representa una desventaja. Sin embargo, las nanopartículas bimetálicas mostraron un aumento significativo en la intensidad de corriente ($0,17\text{mA}$) con respecto al platino.

Las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-1,0\text{V}$ presentaron un comportamiento similar a las nanopartículas sintetizadas a $-0,6\text{V}$. En el voltamperograma se evidencia, en el barrido hacia valores positivos de potencial (ida), una señal de oxidación a $0,94\text{V}$ con una intensidad de corriente de $0,09\text{mA}$ y una señal de oxidación en el barrido de regreso a $0,71\text{V}$ con intensidad de corriente $-2 \times 10^{-4}\text{mA}$. Estas partículas mostraron un aumento en el potencial de oxidación (70mV con respecto a las nanopartículas sintetizadas a $-0,6\text{V}$) y una disminución de $0,53\text{mA}$ en la intensidad de corriente.

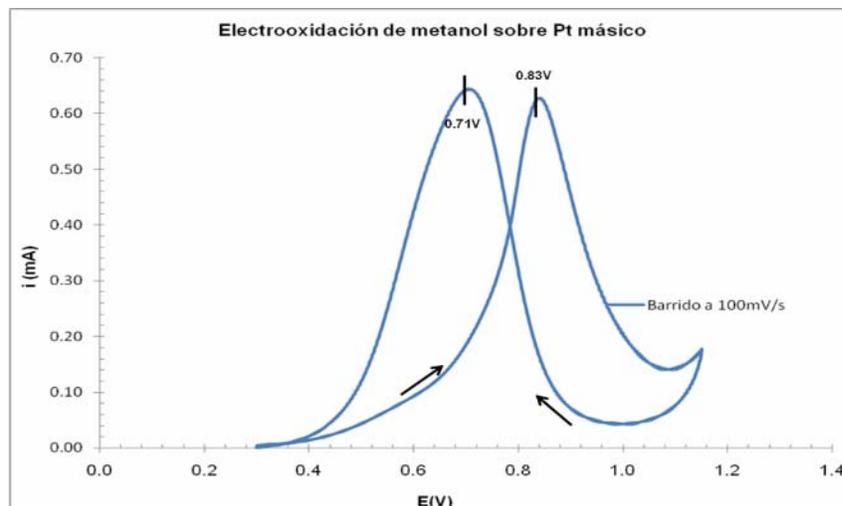


Figura 36 Electrooxidación de metanol sobre electrodo de platino en H_2SO_4 $0,5\text{M}$ y $0,7\text{M}$ de MetOH.

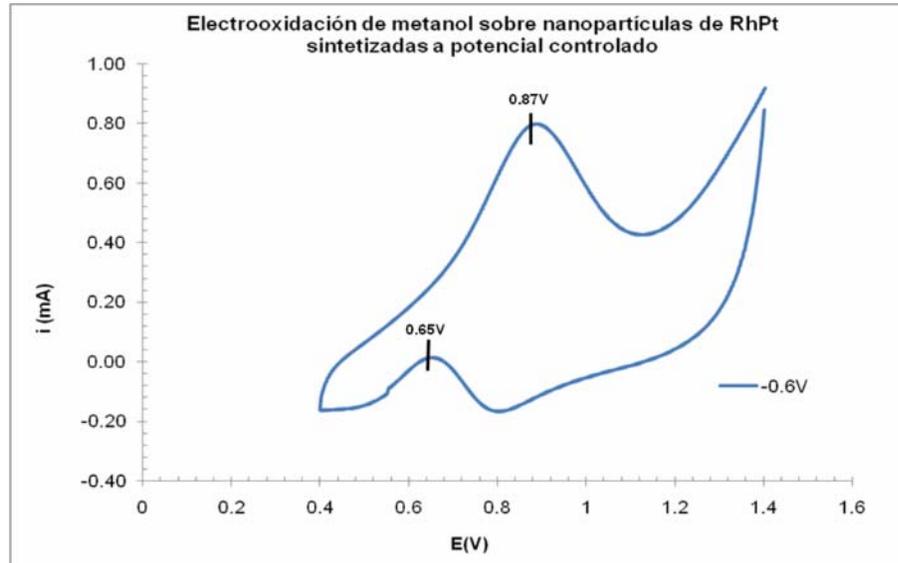


Figura 37 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

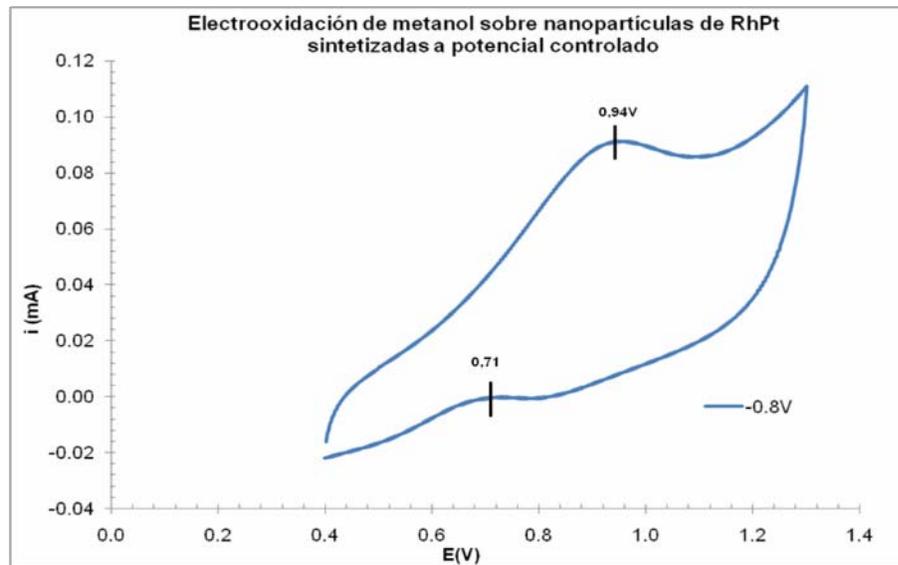


Figura 38 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -0,8V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

En la figura 40 se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,0V el potencial de pico anódico para esta electrocatálisis fue 0,88V; mientras que en el barrido de hacia potenciales negativos se observó una señal del orden de -3×10^{-3} mA a 0,68V.

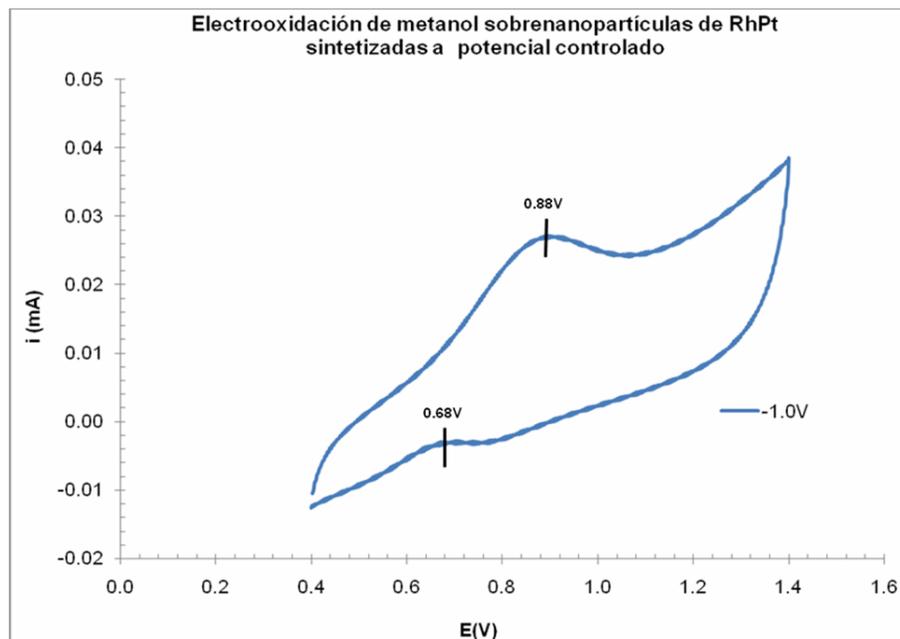


Figura 39 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -1,0V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Es importante destacar que a medida que disminuyó el tamaño promedio de partícula de las nanopartículas de Rh-Pt, se obtuvo un decaimiento en la actividad electrocatalítica de metanol. Esto se puede deber a que, alcanzado el tamaño crítico de partícula, las partículas sean demasiado pequeñas como para que ocurra la adsorción de metanol y por ende disminuye drásticamente la actividad electrocatalítica; tal como se muestra en la figura 41. Las nanopartículas sintetizadas a -0,6V tuvieron un tamaño de partícula de 21,6nm y fueron las partículas que mostraron mejor actividad electrocatalítica en la serie de nanopartículas sintetizadas a potencial controlado;

mientras que las obtenidas a $-0,8\text{V}$ y $-1,0\text{V}$ tuvieron tamaños promedio de partícula de $2,0\text{nm}$ y $1,5\text{nm}$ respectivamente. Estas últimas tuvieron comportamiento electrocatalítico similar entre sí, y mucho menor que las nanopartículas obtenidas a $-0,6\text{V}$.

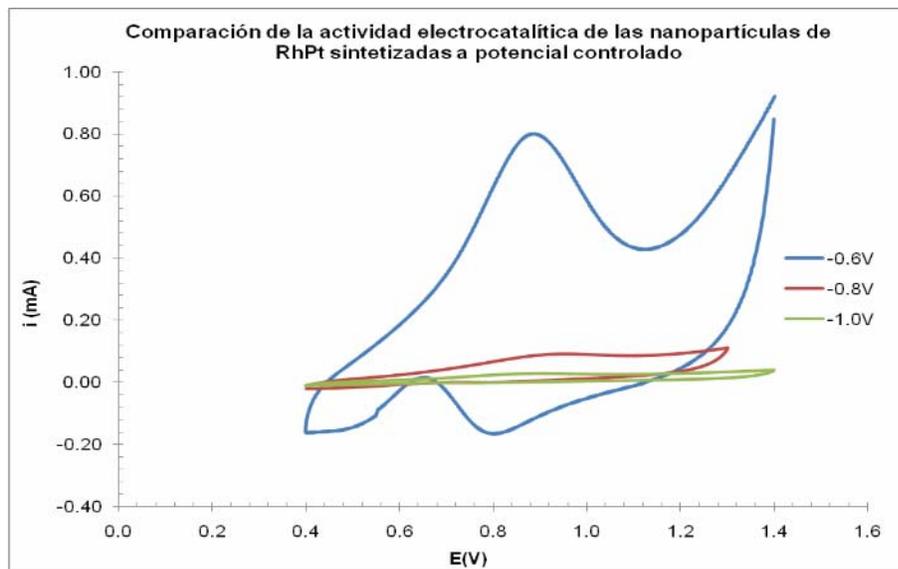


Figura 40 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a $0,6\text{V}$; $0,8\text{V}$ y $-1,0\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

En este trabajo también fueron sintetizadas nanopartículas de Pt a $-1,1\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito, a las cuales se les probó la actividad electrocatalítica; y posteriormente se comparó con las señales obtenidas para las nanopartículas obtenidas a potencial controlado. El estudio se realizó en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{M}$ y $0,7\text{M}$ de MetOH, utilizando un electrodo ENH como electrodo de referencia.

Tal como se observa en el voltamperograma a), en el barrido hacia valores positivos de potencial se tiene una señal de oxidación a $0,93\text{V}$ (100mV más que el pico anódico de

Pt másico) con una intensidad de corriente de 0,05mA; mientras que en el barrido de regreso se observa una señal a 0,80V (90mV más que el Pt másico) con una intensidad de corriente de 0,03mA. Adicionalmente, en las figuras 42 b-d) se comparan los voltamperogramas de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a potencial controlado con el voltamperograma correspondiente a las nanopartículas de Pt.

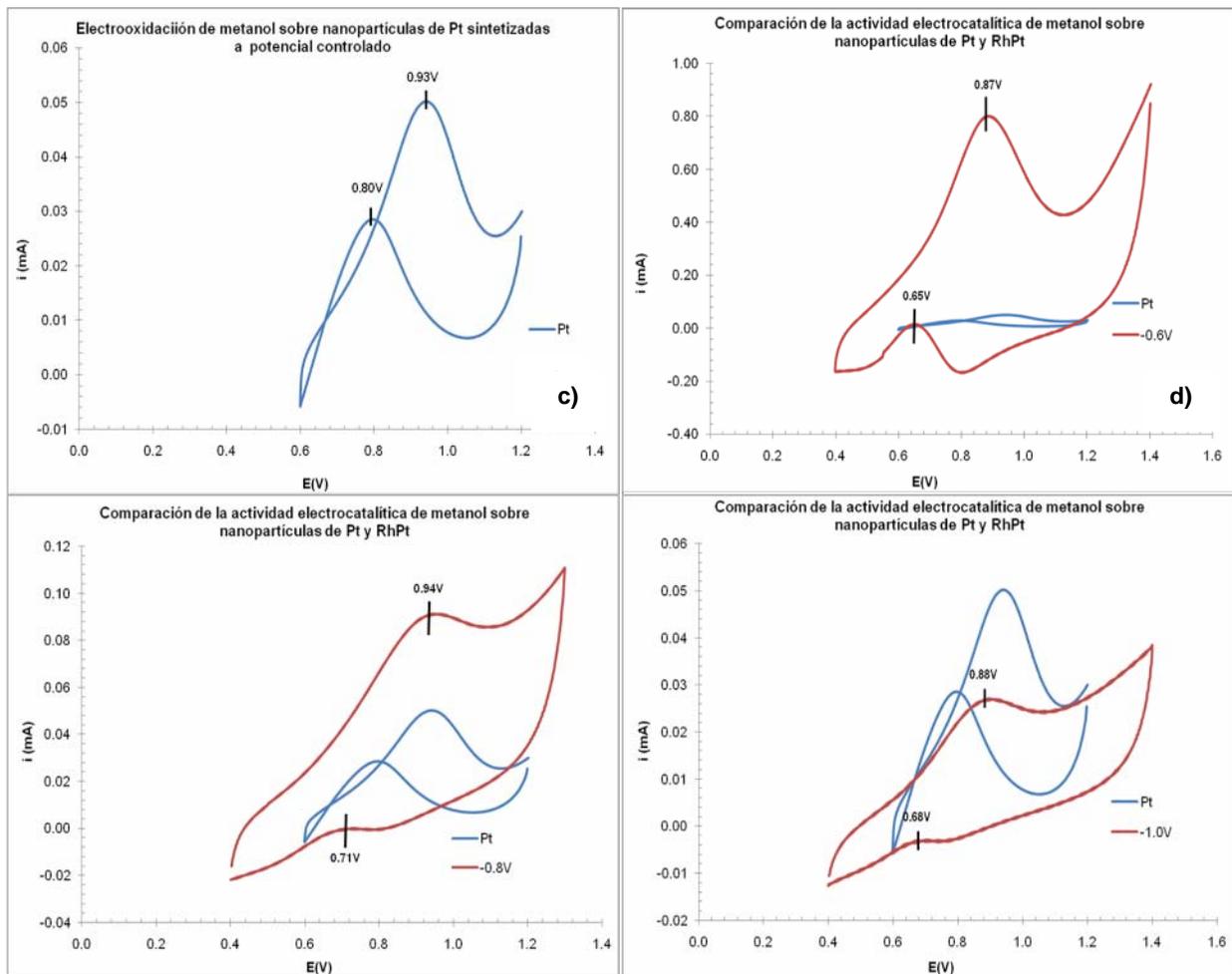


Figura 41 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Las nanopartículas sintetizadas a -0,6V y -0,8V muestran mayor intensidad de corriente que las nanopartículas de Pt para la electrooxidación de metanol. Sin embargo, sólo las nanopartículas sintetizadas a -0,6V y -1,0V presentaron desplazamientos de potencial favorables (potenciales más negativos) frente a las nanopartículas de Pt para ambos picos de oxidación, tal como se resume en la siguiente tabla.

Tabla 5 Potenciales de electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt.

Nanopartícula	$E_{pa1}(V)$	$E_{p2}(V)$
Pt	0,93	0,80
Rh-Pt, E= -0,6V	0,83	0,65
Rh-Pt, E= -0,8V	0,94	0,71
Rh-Pt, E= -1,0V	0,88	0,68

*pa1: pico anódico 1. pa2: pico anódico 2.

Se puede considerar entonces que, de la serie de nanopartículas de Rh-Pt a potencial controlado, las nanopartículas sintetizadas a -0,6V fueron las que presentaron mejoras en la actividad electrocatalítica frente al Pt másico y a las nanopartículas de Pt.

Otro aspecto importante a considerar en la evaluación de estos catalizadores de Pt es la presencia o no de envenenamiento de la superficie cuando se lleva a cabo la electrocatálisis. Para ello, se realizaron varios ciclos de barridos de potencial de manera que se pudiera observar si había disminución de la intensidad de corriente o desaparición de la señal al llevar a cabo la electrooxidación sucesivas veces.

Los ciclos de los barridos de potencial correspondientes a Pt másico y a las nanopartículas Pt mostraron disminución en la intensidad de corriente a medida que aumentó el número de ciclos, indicando la presencia de especies adsorbidas sobre la

superficie que impidieron el contacto entre el metanol y el catalizador para que se llevase a cabo la electrooxidación.

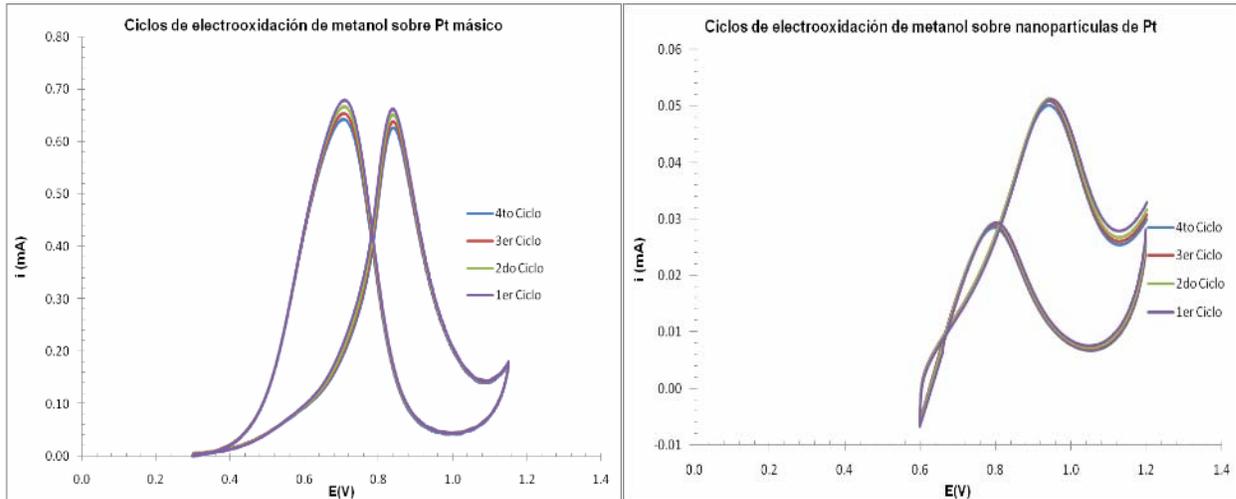


Figura 42 Ciclos de electrooxidación de metanol sobre un electrodo de platino y sobre nanopartículas de Pt sintetizadas a $-1,1\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

A diferencia de las nanopartículas de Pt y del Pt másico, las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ no presentaron disminución en la intensidad de corriente al realizar varios ciclos de barrido de potencial, evidenciando la oxidación total del metanol presente en solución (figura 44).

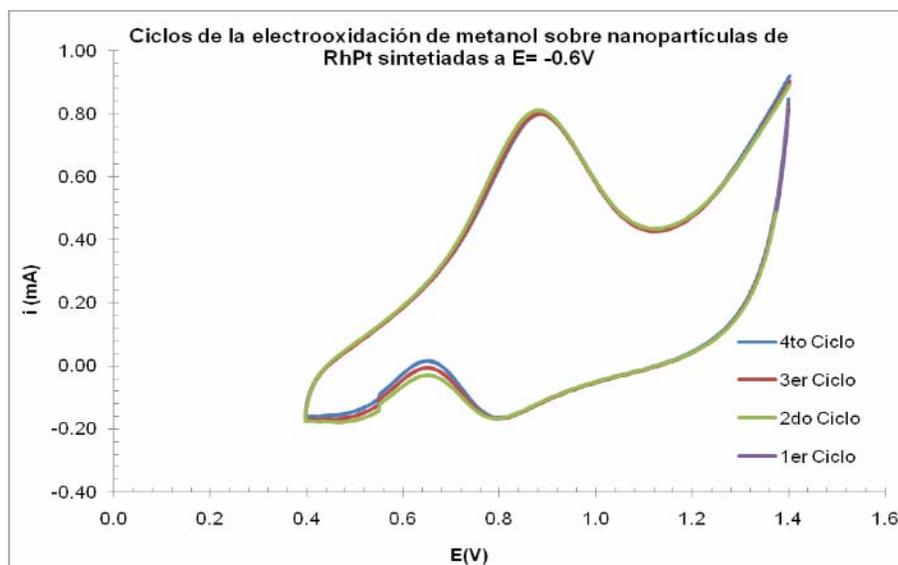


Figura 43 Voltamperogramas cíclicos realizados a 100mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a E= -0.6V en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

5.2.2 Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA y diferentes concentraciones molares de estabilizante.

En las figuras presentadas a continuación se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los barridos de potencial realizados para la electrooxidación de metanol sobre una serie de nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA con diferentes concentraciones de estabilizante.

Las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA cuya concentración de bromuro de tetrapropilamonio fue 0,05M tuvieron actividad electrocatalítica para metanol. En el barrido hacia potenciales positivos se observó una señal de oxidación a 0,89V con una intensidad de corriente de 0,12mA. Estas partículas disminuyeron el potencial de oxidación en 40mV con respecto a las nanopartículas de Pt. También se observó una

señal de oxidación en el barrido de regreso a 0,73V con una intensidad de corriente de 6×10^{-3} mA.

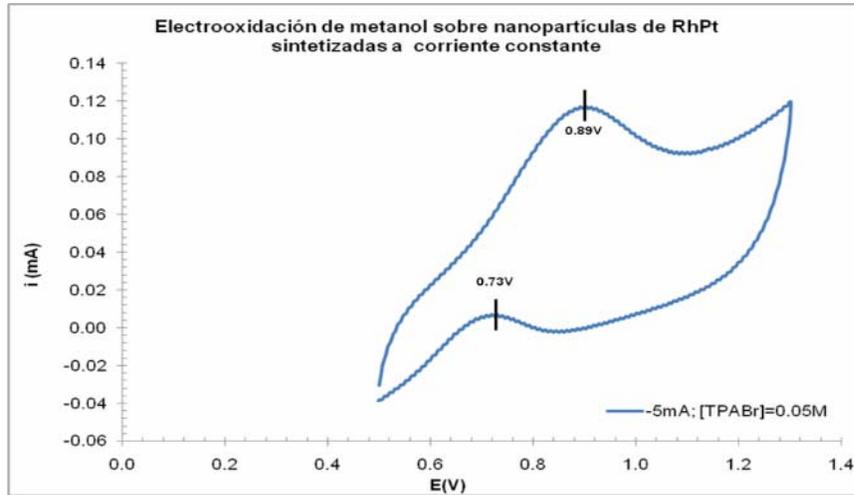


Figura 44 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y 0,05M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

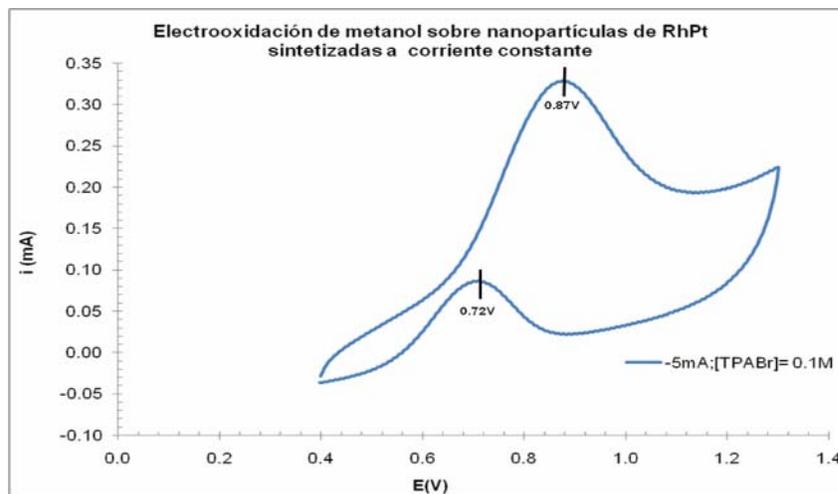


Figura 45 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

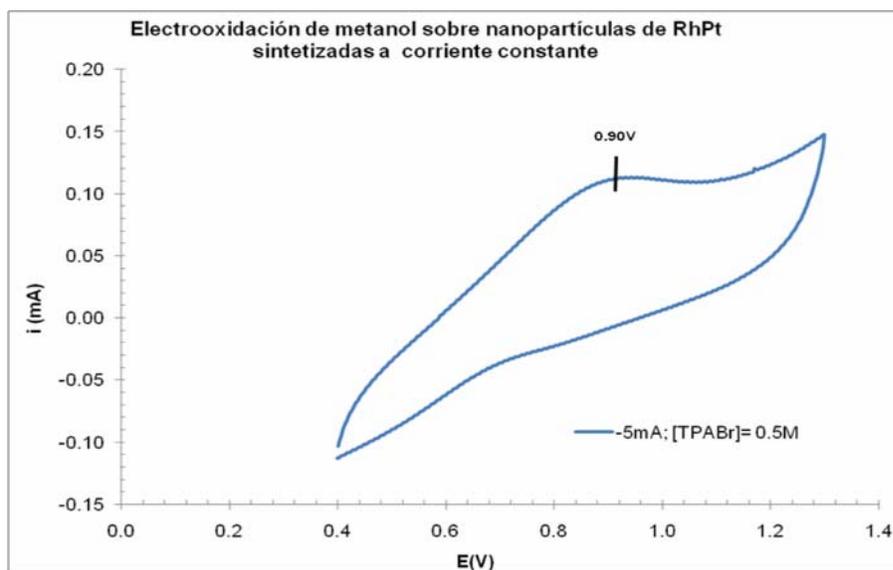


Figura 46 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a $-5,0\text{mA}$ en medio acuoso y $0,5\text{M}$ de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Las nanopartículas sintetizadas con concentración molar $0,1\text{M}$ de estabilizante mostraron un incremento significativo en la intensidad de corriente de los picos de oxidación, en comparación con la intensidad de corriente observada para las nanopartículas con concentración $0,05\text{M}$ de estabilizante, aún cuando ambos picos aparecen aproximadamente en los mismos valores de potencial. Estas señales se ven inhibidas prácticamente en su totalidad cuando se realiza la electrooxidación sobre las nanopartículas con concentración $0,5\text{M}$ de estabilizante. Tal como se observa en la figura 48, la concentración óptima de bromuro de tetrapropilamonio en la serie de nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ para la electrooxidación de metanol fue $0,1\text{M}$; ya que estas partículas mostraron las corrientes más elevadas y a potenciales menores que los obtenidos con las nanopartículas de Pt.

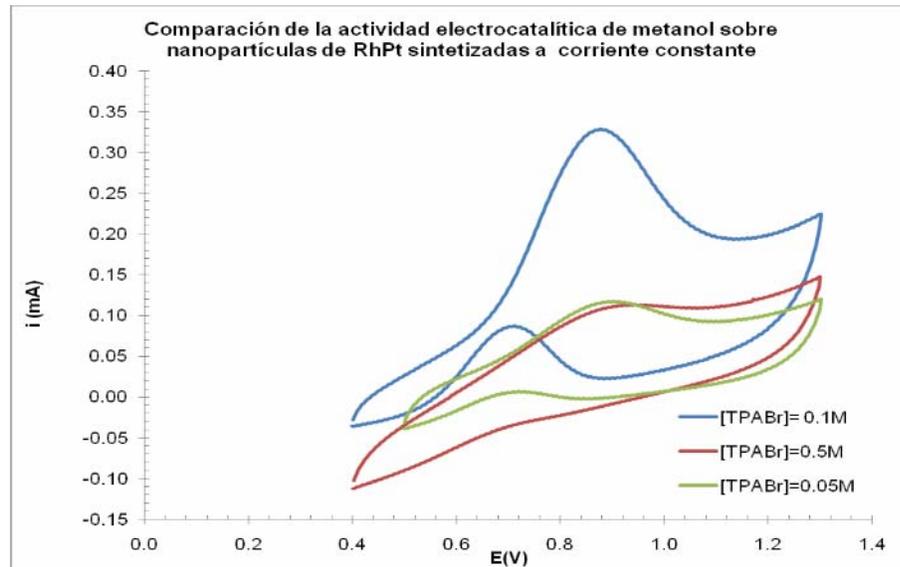


Figura 47 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

En la siguiente figura se comparan los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas sintetizadas con diferentes concentraciones de estabilizante y sobre las nanopartículas de Pt. En estos gráficos se evidencia el aumento en las intensidades de corriente frente a las nanopartículas de Pt además del corrimiento de los potenciales de picos de oxidación de las nanopartículas bimetálicas hacia potenciales más negativos.

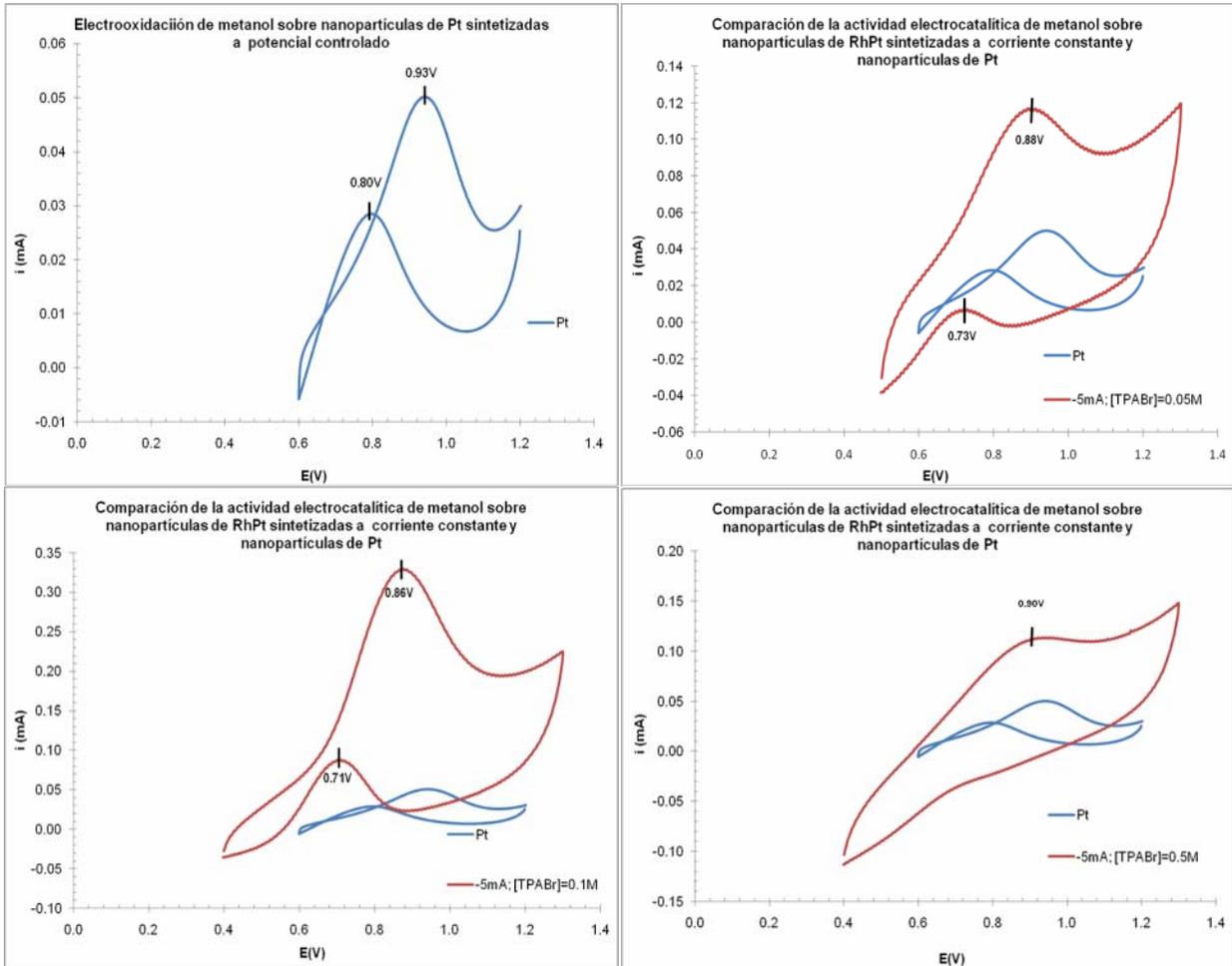


Figura 48 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Pt y Rh-Pt obtenidas en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

En la sección anterior se realizó el análisis de los ciclos de barridos de potencial para las nanopartículas de Pt, Pt másico y para las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V. En el caso de las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA y 0,1M de estabilizante, se obtuvo una disminución de 0,03mA en la intensidad de corriente entre los dos primeros ciclos y los dos últimos. Esto pudiera atribuirse a un leve envenenamiento de la superficie del catalizador; sin embargo, la variación en las

intensidades de corrientes en los ciclos no es tan notoria como en el caso del Pt másico.

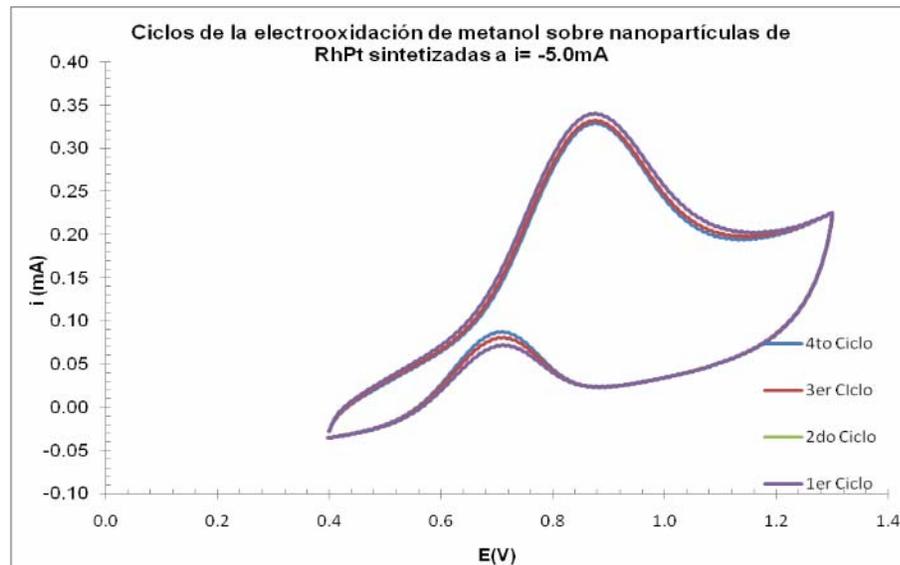


Figura 49 Voltamperogramas cíclicos realizados a 100mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $E = -0,6\text{V}$.

Al comparar el voltamperograma de electrooxidación correspondiente a las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ con las sintetizadas a $-5,0\text{mA}$ y $0,1\text{M}$ de estabilizante, se evidencia que las nanopartículas que tuvieron mejor actividad electrocatalítica fueron las obtenidas mediante control de potencial; tal como se ilustra en la figura 51.

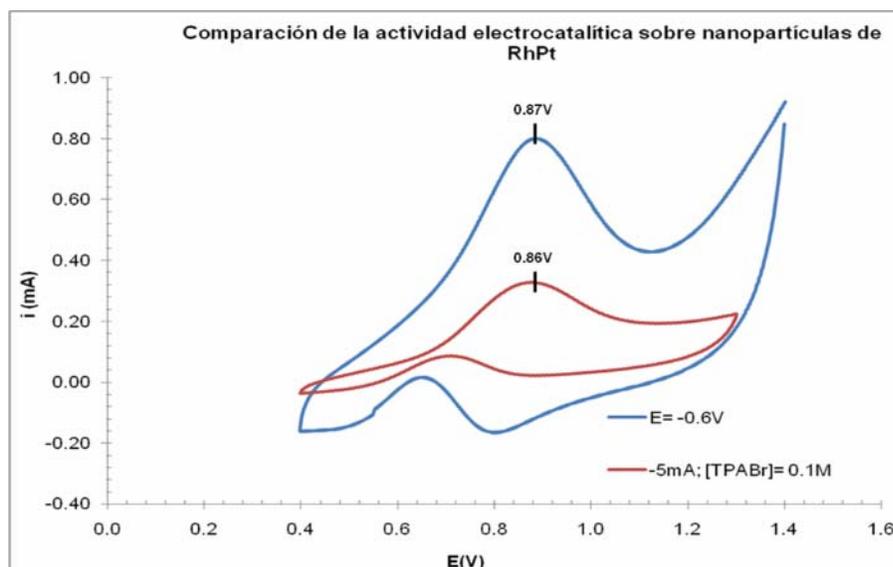


Figura 50 Comparación de la actividad electrocatalítica de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt obtenidas a -5,0mA y -0,6V en medio acuoso y 0,1M de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

5.3. Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt en medio no- acuosos.

5.3.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Pt en acetonitrilo (ACN)

Además de las síntesis en medio acuoso, se intentó sintetizar nanopartículas de Rh-Pt en medios no acuosos como etanol, acetonitrilo y tetrahidrofurano; obteniéndose formación de sólido sólo en las síntesis realizadas en acetonitrilo y etanol. Sin embargo, en la síntesis con etanol no se obtuvo suficiente sólido para realizar su estudio completo.

Las síntesis en acetonitrilo duraron alrededor de 24-30 horas, y sólo se obtuvo suficiente sólido para realizar la caracterización y estudio electrocatalítico en la síntesis realizada a -1,1V. La caracterización de estas nanopartículas se llevó a cabo bajo las

mismas condiciones experimentales utilizadas para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas en medio acuoso. El voltamperograma cíclico correspondiente se muestra en la figura 52a), mientras que en la figura 52b) se realiza una comparación entre el voltamperograma cíclico característico de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6V$ en medio acuoso y el correspondiente a las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas en ACN. Tal como se manifiesta en los voltamperogramas, el comportamiento de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas en ACN es muy similar al observado para las nanopartículas obtenidas en medio acuoso. Las nanopartículas de Rh-Pt obtenidas en ACN tampoco muestran señales en las zonas de formación y reducción de óxidos de Pt; y la zona en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se observa una señal muy pequeña. A $1,28V$ se observa una señal débil que pudiera corresponder a la formación de óxidos de Rh; sin embargo, no se observa el pico de reducción de éstos en el intervalo $0,0- 0,2V$.

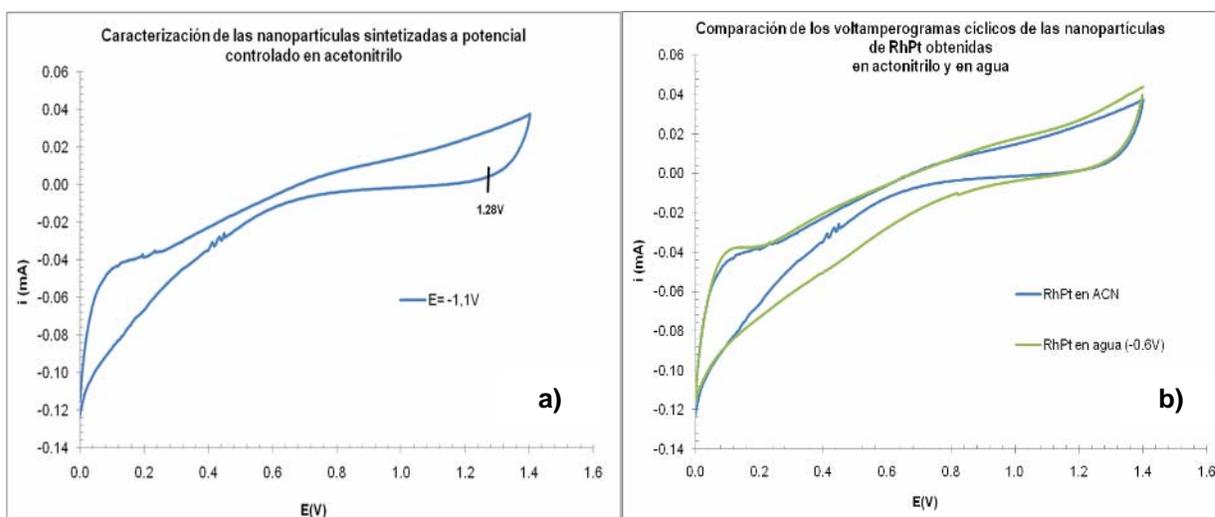


Figura 51 Caracterización de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-1,1V$ en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.

Adicionalmente, se probó la actividad electrocatalítica de estas nanopartículas en la oxidación de metanol en una solución de MetOH 0,7M y H₂SO₄ 0,5M, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos igual a la utilizada para las caracterizaciones anteriores.

En la figura 53a) se muestra el voltamperograma cíclico para la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas en ACN a 1,1V; en el cual se puede observar un pico de corriente anódica a 0,88V en el barrido hacia potenciales positivos (ida) y la inhibición del segundo pico de oxidación, en el barrido de regreso, característico de la oxidación de metanol. La actividad electrocatalítica de estas partículas se evaluó durante varios ciclos de barrido, donde se observó la disminución de la intensidad de corriente del pico de corriente anódica a medida que transcurrieron los ciclos, tal como se ilustra en la figura 53b). Esto puede ser atribuido a la adsorción irreversible de CO en la superficie de las nanopartículas.

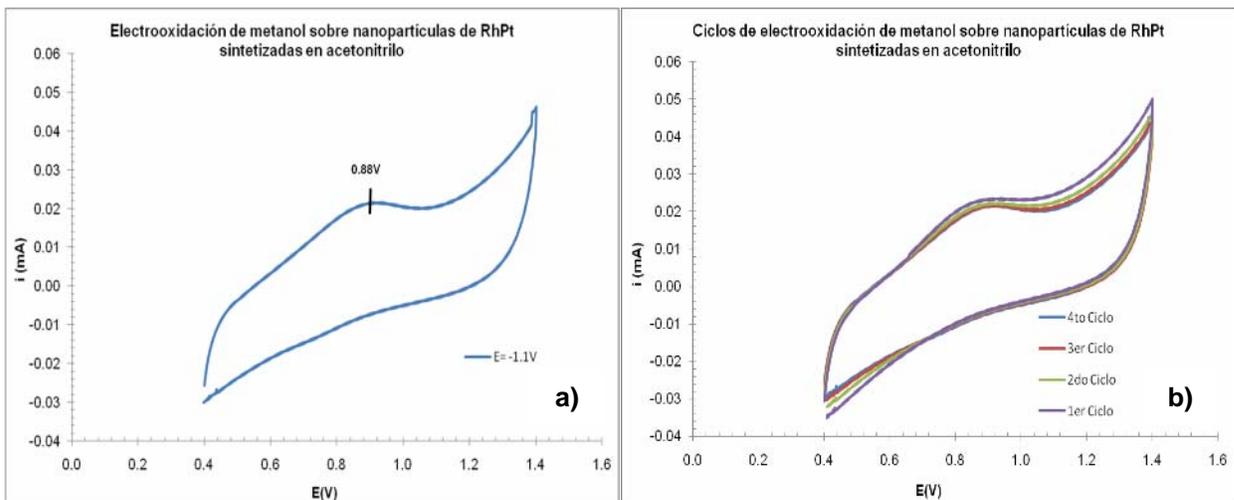


Figura 52 Electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,1V en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.

En comparación con las nanopartículas de Pt, las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas en ACN presentan un corrimiento de 50mV en el pico de oxidación (figura 53a)) mientras que en comparación con las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V en agua, el pico está desplazado 10mV solamente pero la intensidad de corriente de dicho pico es notoriamente inferior a las corrientes generadas al llevar a cabo la electrooxidación sobre las nanopartículas sintetizadas a -0,6V.

La forma del voltamperograma cíclico de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas en ACN fue muy similar al observado en las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -5,0mA y [TPABr]= 0,5M (figura 47), ya que en ninguno de los dos voltamperogramas se observó la señal de oxidación en el barrido de regreso. El pico de corriente anódica de las nanopartículas obtenidas en ACN está desplazado 30mV hacia potenciales negativos con respecto a las nanopartículas sintetizadas a -5,0mA, pero la intensidad de corriente de dicha pico es aproximadamente 0,08mA más pequeña.

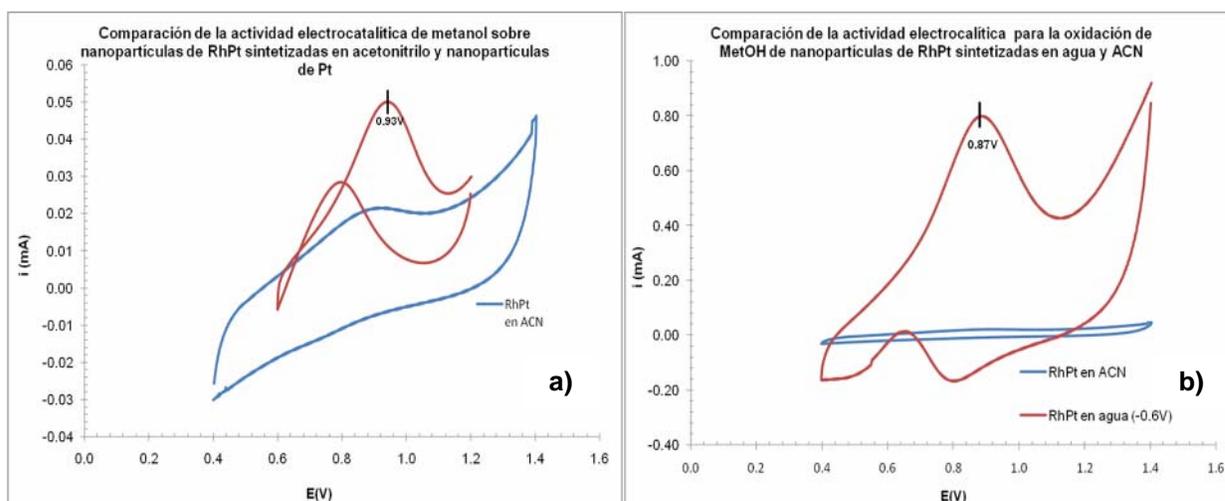


Figura 53 Comparación de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -1,1V en acetonitrilo y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito con las nanopartículas de Pt y las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a -0,6V en medio acuoso y bromuro de tetraalquilamonio como estabilizante y electrolito.

Es importante destacar que la forma redondeada de los voltamperogramas cíclicos para las electrooxidaciones presentadas en este trabajo se debe al uso del electrodo de pasta de carbón como electrodo de trabajo, ya que es muy poroso; y es posible que las señales de retorno no se observen debido a los problemas de difusión en el electrodo.

Sistemas bimetálicos como el estudiado en este trabajo han sido de gran interés para el desarrollo de nuevas superficies que permitan optimizar la electrocatalisis en determinadas reacciones. Si bien es cierto que los sistemas nanoestructurados no obedecen a las leyes ni de la química cuántica ni de la física clásica, es importante comparar los fenómenos observados en dichos sistemas con los observados a nivel másico. En este sentido, se presentan a continuación los resultados obtenidos en un trabajo de investigación donde se estudió, por vía electroquímica, el comportamiento de depósitos bimetálicos de Rh-Pt en la oxidación de metanol.

Pereira y colaboradores prepararon superficies electrodepositadas de Rh-Pt sobre electrodos de Pt, obteniendo que la composición porcentual de metal que presentó mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol fue 24% Rh y 76% Pt; puesto que el potencial de electrooxidación fue 70mV más negativo que el observado para el Pt puro (figura 55).

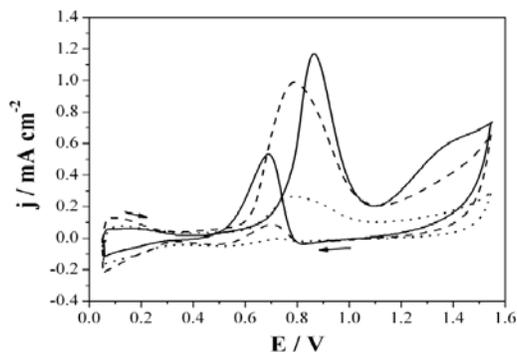


Figura 54 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol en una solución de MetOH 0,5M y HClO₄ 0,1M sobre Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos). V_b= 100mV/s.

La caracterización de este sistema mostró que el comportamiento voltamperométrico de la aleación Rh-Pt (24-76)% presentó señales correspondientes a los electrodos de Pt y Rh.

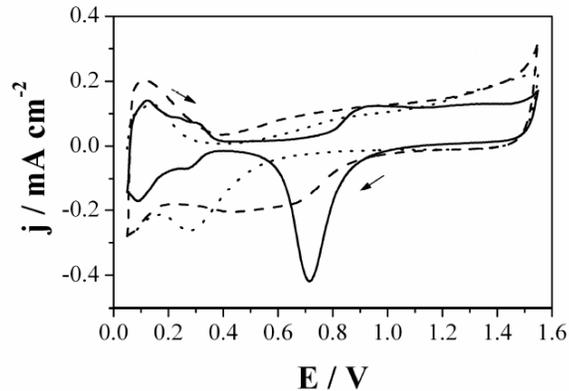


Figura 55 Caracterización electroquímica de electrodos de Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos) en HClO_4 0,1M. $v_b = 100\text{mV/s}$.

De los sistemas estudiados en este trabajo, las nanopartículas de Rh-Pt que mejor comportamiento electrocatalítico mostraron fueron aquellas sintetizadas a $-0,6\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetraalquilamonio como estabilizante y electrolito; y cuya composición elemental fue 42,90/43,95% (Pt/Rh) y tamaño promedio de partícula de 21,6nm.

6. CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

- ✓ Se demuestra que la técnica electroquímica es una alternativa para la obtención de nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt a partir de sales de los metales y en presencia de sales de bromuro de tetraalquilamonio como agente estabilizante.
- ✓ El potencial aplicado durante las síntesis influye directamente en la distribución de tamaño de las nanopartículas de Rh-Pt. A medida que aumenta la diferencia de potencial aplicado, disminuye el tamaño promedio de las nanopartículas.
- ✓ La densidad de corriente y potencial aplicado durante la síntesis influye en la relación porcentual Pt/Rh de las nanopartículas. Al aumentar la densidad de corriente y el potencial, aumenta la proporción de Pt en las nanopartículas.
- ✓ Las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas tanto a corriente constante como a potencial controlado presentaron fases metálicas y oxidadas de Rh y Pt.
- ✓ Es posible obtener nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt a partir de sales de los metales y en presencia de sales de bromuro de tetraalquilamonio como agente estabilizante, tanto en medio acuoso como en ACN.
- ✓ Las nanopartículas de Rh-Pt presentaron actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol.
- ✓ Las nanopartículas de Rh-Pt sintetizadas a $-0,6\text{V}$ en medio acuoso y bromuro de tetrapilamonio, no mostraron envenenamiento por CO en la electrocatálisis de metanol.

7. REFERENCIAS

[1] Pitarke J. M. *Nanociencia y Nanotecnología*. CIC nanoGUNE- Proyectos de Investigación. Disponible en la web <http://www.ehu.es/~wmpitoy/somepapers/2008/cicNetwork1.pdf>, (2008). [Consulta: 06 Abril 2009].

[2] El-Sayed I. H., Huang X., El-Sayed M. A. *Nano Lett.*, 5, (2005), 829–834

[3] Peng Z., Yanhg H., *Nano Today*. (2008), 1- 22.

[4] Bird K. *Coating nanoparticles to make them safe for sunscreens*. Cosmetics design.com, (2007). Disponible en la web <http://www.cosmeticsdesign.com/Formulation-Science/Coating-nanoparticles-to-make-them-safe-for-sunscreens>. [Consulta: 06 Abril 2009].

[5] Schmid G. *Clusters and colloids from the theory to applications*; VCH Press New York, (1994), 459- 469.

[6] Martínez J. D. *Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1-. Síntesis y caracterización de nanopartículas vía electroquímica. 2-. Oxidación de moléculas orgánicas en un sistema de dos líquidos inmiscibles*. TESIS DOCTORAL., Facultad de Ciencias UCV (2006).

[7] Espinoza C. J., *Diseño de Materiales Poliméricos Avanzados.*, 6, (2007), 23- 27.

[8] Holister P., Harper T. *Nanoparticles*. Disponible en la web http://images.iop.org/dl/nano/wp/nanoparticles_WP.pdf, Científica., Publicada en Octubre 2003.

-
- [9] Owens F J. *Introducción a la Nanotecnología*. Editorial Reverté. (2007), 6- 10.
- [10] Roucoux A., Schulz., Patin H. *Chem. Rev.* 102, (2002), 3757- 3778.
- [11] Didier Astruc. *Nanoparticles and Catalysis*. WILEY- VCH. (2008).
- [12] Menolasina S. *Fundamentos y aplicaciones de electroquímica*. Universidad de los Andes. Consejo de Publicaciones (2004), 43- 53, 114- 149.
- [13] Abad C. *Estudio electroquímico del complejo [N,N'-etilenbis(salicilideniminato)]diclorovanadio(IV)*. TEG. Facultad de Ciencias UCV (2006).
- [14] Wang J., *Analytical Electrochemistry*, 2^{da} edition John Wiley & sons. New York (2001).
- [15] Reetz M. T., Helbig W., *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 7401- 7402.
- [16] Reetz M. T., Helbig W., *Chem Mater.* 7, (1995), 2227- 2223.
- [17] Reetz M. T., Helbig W., SA Quaiser- US Patent 5,620,584 (1997).
- [18] Peng Z., Yanhg H., *Nano Today*. (2008), 1- 22.
- [19] Urbina de Navarro C., Ogura M. *Introducción a la microscopía electrónica*. Guía elaborada en 1977. 15- 19.

[20] Martín Gago J.A. *Microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*. Disponible en la web: <http://bioservice77.fullblog.com.ar/post/ventajas-y-desventajas-entre-el-microscopio-electr/>. Fecha de revisión: 01/10/2009.

[21] Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental methods in electrochemistry", Ellis Horwood limited, (1985). Páginas 229- 235.

[22] T. M. Koper,. *Surface Science*. 548 (2004) 1-3.

[23] Schidt T.J., Noeske M., Gasteirgeer H., Behm R., *Langmuir*, V 13, N 10, (1997), 2591-2595.

[24] De Sousa D., Síntesis de nanopartículas de rodio por vía electroquímica y su caracterización por microscopia electrónica de transmisión., TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).

[25] Jorge R, G.A. *Síntesis de nanopartículas de Rodio por vía electroquímica y su caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)*. Portugaliae Electrochimica Acta. Referencia número M426-08.

[26] Min Zhoua., Shenhao Chena., Shiyong Zhaoa., Houyi Maa., *Physica E.*, 33, (2006) 28–34.

[27] Solla- Gullón J., Vidal- Iglesias F. J., Aldaz A. *J. Power Sources*. 171, (2007), 448-456.

[28] Lima F. B., Gonzalez E. R., *Electrochemical Acta*. 53 (2008) 2963- 2971.

[29] Gonzalez E. R., Bergamaski K., Nart F. C., *Electrochemical Acta.* 53 (2008) 4396-4406.

[30] Lima F. B., Gonzalez E. R., *Appl. Catalysis B: Environmental.* 79 (2008), 341- 346.

[31] Pereira E. C., Oliveira R. T. S. *In. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 970- 979.

[32] Ureta- Zañartu, M. S. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 46 (2001).



ANEXOS

Anexo 1.

1.1 Determinación del tamaño promedio de partícula a partir de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión es posible determinar el tamaño promedio de partícula a partir de la distribución de tamaño observada en una micrografía. Los pasos a seguir para realizar dicho análisis se presentan a continuación.

1. Lavado de las partículas: Una vez sintetizadas las nanopartículas, es necesario eliminar el estabilizante remanente en solución, así como los iones que no fueron reducidos. En las síntesis de las nanopartículas de Rh-Pt de esta investigación, se utilizó etanol para tal fin.
2. Preparación de las muestras para su análisis por microscopía: las nanopartículas son soportadas en rejillas de cobre recubiertas con colodión/grafito utilizando la técnica de suspensión húmeda. El líquido dispersante de las partículas es una mezcla etanol/agua.
3. Seguidamente, se realiza el estudio en el microscopio electrónico de transmisión y se obtienen las micrografías correspondientes.

Micrografía modelo.

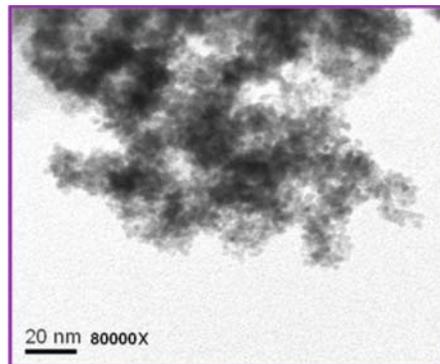


Figura 1 Estudio realizado en un MET. Voltaje acelerados 200 KV. Partículas de Rh-Pt sintetizadas por vía electroquímica a -0.8V.

1. Construcción del histograma y determinación del tamaño promedio de las partículas. El modelo construido a continuación fue realizado utilizando el software IMAGE.
 - a. Para poder medir las partículas, es necesario establecer la equivalencia entre los pixeles de la imagen y su correspondiente valor en nanómetros. Para ello, se mide la micromarca (20 nm) y se establece el número de pixeles que comprende la marca como el equivalente a 20 nm.

1.1.1 Establecimiento de la escala (pixeles a nanómetros)

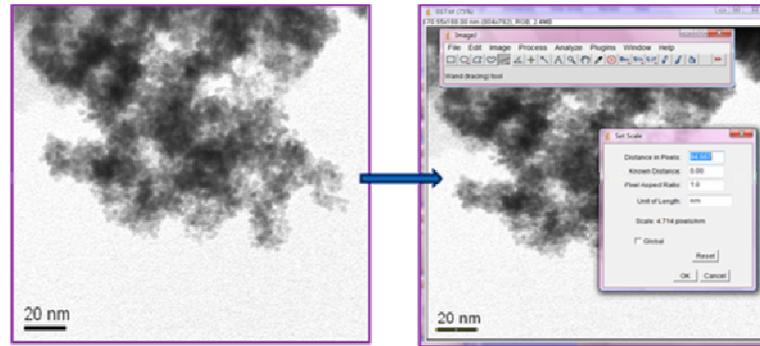


Figura 2 Establecimiento de la escala de trabajo. Procedimiento realizado con el software IMAGEJ.

2. Una vez establecida la escala, se pueden realizar aumentos en la imagen, evitando distorsionar la imagen, para poder medir las partículas de interés con mayor facilidad. A medida que se realiza una medición, se presiona en el ícono *Analyze/ Measure*. Cada valor medido será almacenado en una tabla de datos.

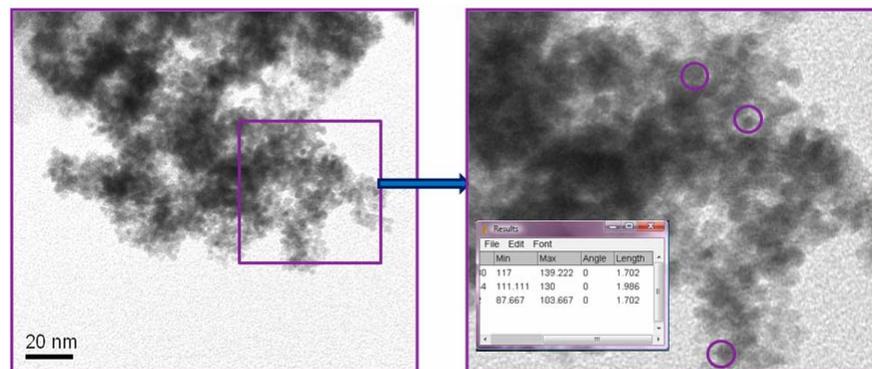


Figura 3 Esquema de medición de partículas con IMAGEJ.

3. A partir de los valores de diámetros medidos para cada partícula, se construye el histograma. Para realizar el histograma que se presenta a continuación se utilizó el programa OriginPro8.

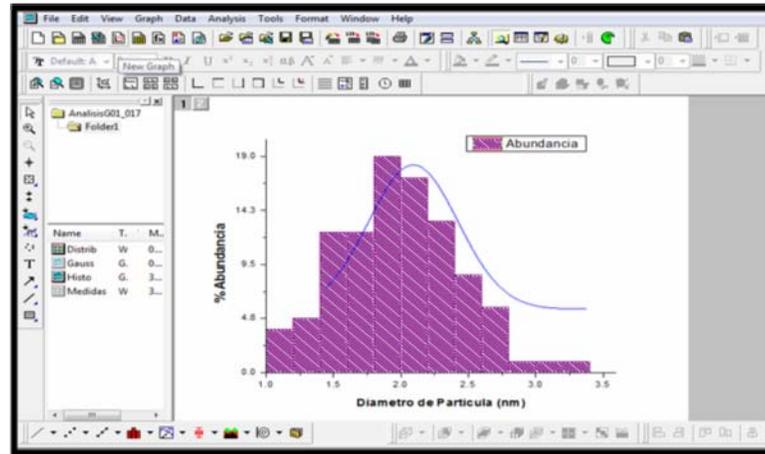


Figura 4 Construcción del histograma para las partículas de Rh-Pt sintetizadas a -0.8V, empleando el programa OriginPro8.

4. Finalmente, se obtiene el tamaño promedio de partículas con la base de datos obtenida en el estudio.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permite observar planos atómicos, que a su vez dan información acerca del tipo de agregación que tuvo lugar al momento de la síntesis, así como también se puede predecir, en algunos casos, el tipo de arreglo cristalino de las partículas. A continuación se presenta como ejemplo un trabajo realizado por Castillo N en el año 2007, en el cual se determinó la forma de las nanopartículas de Pd-Pd a partir de las distancias interplanares medidas en las micrografías de alta resolución.

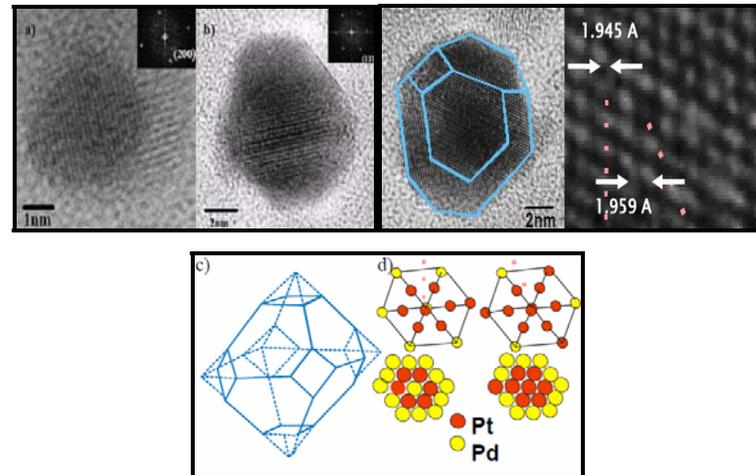


Figura 5 Determinación de la morfología de nanopartículas de Pd-Pt a partir de micrografías de alta resolución.

El arte de diseñar nanopartículas para fines catalíticos y tecnológicos consiste primordialmente en controlar su tamaño y forma. Tal como se mostró en el desarrollo de este trabajo, la microscopía electrónica de transmisión es una herramienta muy útil para caracterizar el tamaño y forma de las nanopartículas. Además, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permite establecer la estructura química y electrónica de las partículas.

Anexo 2

2.1 Curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva.

Existen varias técnicas electroquímicas para el estudio de la velocidad de nucleación y crecimiento de metales sobre electrodos, y una de las más utilizadas es el salto de potencial, en la cual se aplica un sobrepotencial constante sobre el electrodo de trabajo, y se registra el comportamiento de la corriente en el tiempo. A continuación se presentan las transientes correspondientes a mecanismos de nucleación instantánea y progresiva para el crecimiento de monocapas depositadas.

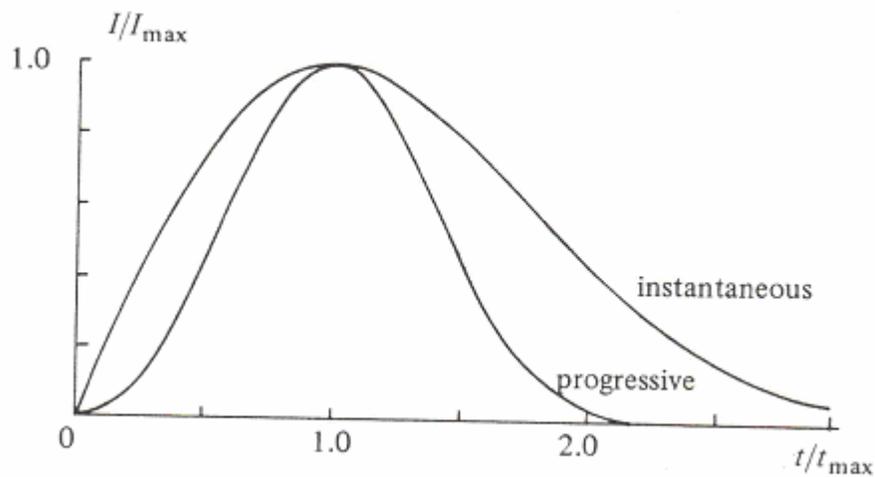


Figura 6 Curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva de monocapas depositadas.

El ajuste de curvas experimentales a las curvas presentadas en la figura 6, permiten discernir si el mecanismo por el cual ocurre la nucleación en el sistema estudiado es instantáneo o progresivo.

