

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO  
“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
BIMETÁLICAS DE METALES DE TRANSICIÓN”

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por la Br. Maraid Mayte del Valle  
Sosa Jaimes, para optar al título de  
Licenciado en Química

Caracas, abril de 2010



## **Dedicatoria**

A mis padres Carlos y Marga

A Mauricio

A mi amada María Mercedes de Jesús

## ***Agradecimientos***

A mi familia, mis queridos padres que me dieron su apoyo para recibir la mejor educación, mi hermana Dubraska, mi sobrina Mari Chui y mi madrina Haydeé que han estado a mi lado cooperando con mi formación, y a quienes amo mucho.

A mi amado Mauricio, que desde el momento que lo conocí me ha brindado su apoyo incondicional, con quien he compartido momentos únicos además de enseñarme muchas cosas a nivel académico y personal, le agradezco cada segundo por todo su amor, comprensión, dedicación y protección. Eres mi compañero de vida a quien amo muchísimo.

A mi tutora Prof. Caribay Urbina de Navarro, un ejemplo a seguir, por brindarme su apoyo incondicional, por haber confiado en mí para el desarrollo de este proyecto, le agradezco su amistad y todas sus enseñanzas tanto académicas como de vida.

A mi tutor Prof. Gilberto Jorge, por haber confiado en mí para el desarrollo de este proyecto y haber sido parte importante en mi formación como científica.

A Mary Carmen Bullón y José Daniel Martínez, por acompañarme en cada paso del desarrollo de este proyecto, por brindarme todo su apoyo, dedicación, amistad y enseñanzas, sencillamente se convirtieron en mis tutores sentimentales.

A los miembros del Centro de Equilibrios en Solución, especialmente a Karla Carbonell, Mary Lorena Araujo y Marisol Ortega, por todos los momentos compartidos.

A mis amigas de la carrera Urania, Aibsel, Gerangely y Sheerly, con quienes compartí tantos desvelos y tantas horas de estudio, les agradezco todos los momentos vividos en este capítulo de mi vida.

A Edgar Cañizales de INTEVEP, por prestarnos su apoyo para la utilización del Microscopio Electrónico.

A la Universidad Central de Venezuela y a la Facultad de Ciencias, porque en sus instalaciones tuve la oportunidad de formarme y crecer como persona, me siento orgullosa de haber recibido la mejor educación del País.

## Resumen

A continuación se presenta un estudio sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd y Rh-Ru y su caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), voltamperometría cíclica y espectroscopía uv-visible. Las síntesis se realizaron a partir de  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{PdBr}_2$  y  $\text{RuCl}_3$  en presencia de bromuro de tetrapropilamonio el cual sirvió como electrolito soporte y estabilizador de las nanopartículas; se realizaron variaciones en las condiciones de síntesis (densidad de corriente aplicada, voltaje, concentración de metales y de estabilizante) para determinar la influencia de éstos en el tamaño de las partículas y en la proporción de los metales que las conforman.

La determinación del tamaño de las partículas fue realizada por MET, estos estudios mostraron que el tamaño promedio de las partículas está relacionado con la densidad de corriente y el potencial aplicado, a medida que éstos aumentan, el tamaño de las nanopartículas disminuye. Los patrones de difracción de electrones obtenidos de éste estudio mostraron que en las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd y Rh-Ru se encuentran presentes fases metálicas y oxidadas de los metales que las conforman.

Por medio de los estudios de voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-visible sugieren que las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd y Rh-Ru son nanoaleaciones. Se realizaron los estudios de la actividad electrocatalítica mediante voltamperometría cíclica de las nanopartículas de Rh-Pd y Rh-Ru sobre la oxidación del MeOH y del HCOOH respectivamente, encontrando que las que tuvieron mejores respuestas fueron las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,7\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  y las de Rh-Ru sintetizadas a  $-5\text{mA}$  con una concentración inicial de  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  de Rh.

## Índice General

<b><u>I.Introducción.....</u></b>	<b><u>14</u></b>
<b><u>I.1 Nanopartículas metálicas .....</u></b>	<b><u>15</u></b>
I.1.1 Coloides y clusters metálicos.....	15
I.1.2 Estabilización de las nanopartículas metálicas .....	18
<b><u>I.2 Síntesis de nanopartículas metálicas.....</u></b>	<b><u>22</u></b>
I.2.1. Métodos físicos para la preparación de nanopartículas metálicas .....	23
I.2.2. Métodos químicos para la preparación de nanopartículas metálicas ....	23
<b><u>I.3 Síntesis de nanopartículas metálicas por vía electroquímica.....</u></b>	<b><u>28</u></b>
I.3.1 Cronopotenciometría.....	28
I.3.2 Cronoamperometría.....	29
I.3.3 Voltamperometría Cíclica .....	32
<b><u>I.4. Caracterización de nanopartículas metálicas.....</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b><u>I.5 Nanopartículas Bimetálicas .....</u></b>	<b><u>37</u></b>
I.5.1. Síntesis de nanopartículas bimetálicas.....	37
I.5.2 Propiedades de las nanopartículas bimetálicas .....	40
<b><u>I.6 Antecedentes de la obtención de nanopartículas metálicas.....</u></b>	<b><u>41</u></b>
<b><u>II. Objetivos .....</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b><u>II.1 Objetivo General .....</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b><u>II.2 Objetivos Específicos .....</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b><u>III. Metodología Experimental .....</u></b>	<b><u>49</u></b>
<b><u>III.1. Equipos y materiales a emplear .....</u></b>	<b><u>49</u></b>
<b><u>III.2. Síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas de metales de transición Rh-Ru y Rh-Pd.....</u></b>	<b><u>50</u></b>
<b><u>III.3. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas.....</u></b>	<b><u>53</u></b>
<b><u>III.4. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas .....</u></b>	<b><u>57</u></b>
<b><u>IV. Resultados y Discusiones.....</u></b>	<b><u>59</u></b>
<b><u>IV.1. Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd.....</u></b>	<b><u>59</u></b>
IV.1.1 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd a densidad de corriente constante.....	59
IV.1.2 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd a potencial controlado. ....	69
<b><u>IV.2. Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Ru.....</u></b>	<b><u>75</u></b>
IV.2.1 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Ru a densidad de corriente constante.....	75
IV.2.2 Síntesis electroquímica de nanopartículas de Rh-Ru a potencial controlado. ....	77

<b><u>IV.3. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas</u></b> .....	78
IV.3.1 Caracterización electroquímica de nanopartículas Rh-Pd .....	78
IV.3.2 Caracterización electroquímica de nanopartículas de Rh-Ru .....	93
<b><u>IV.4. Ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación de ácido fórmico y/o metanol</u></b> .....	107
IV.4.1. Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Pd sobre la oxidación del metanol .....	107
IV.4.2. Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Ru sobre la oxidación del ácido fórmico y el metanol .....	112
<b><u>IV.5. Estudio por UV-visible de las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd y Rh-Ru</u></b>	120
IV.5.1. Estudio por UV-visible de las nanopartículas Rh-Pd .....	120
IV.5.2. Estudio por UV-visible de las nanopartículas Rh-Ru .....	124
IV.5.3. Comparación de los espectros de UV-visible con los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd y Rh-Ru .....	128
<b><u>V. Conclusiones</u></b> .....	<b>133</b>
<b><u>VI. Referencias</u></b> .....	<b>135</b>

## Índice de Figuras

Figura I.1: Consecuencias estadísticas al subdividir un cubo de 1 cm <sup>3</sup> .....	17
( N = átomos totales; n = átomos superficiales) .....	17
Figura I.2. Diagrama de la división sucesiva de un bloque de metal, el diámetro de partícula y la nuclearidad son señalados. El diagrama de niveles de energía muestra la caída de la continuidad electrónica del metal a medida que las dimensiones disminuyen <sup>5</sup> .....	18
Figura I.3. Estabilización electrostática de partículas de coloides metálicos. Resaltando, la importancia de las fuerzas de Van der Waals a una distancia entre partículas menor a la distancia límite <sup>1,6,7</sup> .....	19
Figura I.4. Estabilización estérica de nanopartículas metálicas <sup>7</sup> .....	20
Figura I.5. Estabilización de nanopartículas metálicas por efectos “electroestéricos” <sup>4</sup> . ..	21
Figura I.6. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas metálicas <sup>8</sup> .....	22
Ecuación I.1. Reducción del tricloruro de rodio en presencia de un alcohol, para obtener el metal y la cetona <sup>1</sup> .....	24
Ecuación I.2. Esquema de reacción, para la termólisis de nanopartículas de cobalto <sup>3</sup> . ..	24
Ecuación I.3. Esquema de la formación de nanopartículas metálicas, utilizando radiación para generar especies capaces de reducir al ión metálico <sup>2,3</sup> .....	25
Ecuación I.4. Esquema de la reducción sonoquímica de sales metálicas <sup>2,3</sup> .....	26
Ecuación I.5. Formación de nanopartículas de Rutenio a partir de (COD)(COT). COD= ciclooctadieno, COT= ciclooctatrieno. ....	27
Figura I.7. Diagrama en bloque de un aparato para realizar medidas cronopotenciométricas <sup>14</sup> .....	28
Figura I.8. Esquema experimental para una electrolisis a potencial controlado <sup>14</sup> .....	30
Ecuación I.6. Reducción del Antraceno <sup>14</sup> .....	30
Figura I.9. (a) Función aplicada experimentalmente por el potencióstato sobre el electrodo de trabajo; (b) curvas de concentración con respecto a la distancia, para diferentes tiempos en el experimento; (c) corriente con respecto al tiempo <sup>14</sup> .....	31
Figura I.10. Señal del potencial en el tiempo en voltamperometría cíclica .....	33
Figura I.11. Voltamperograma cíclico .....	34
Figura I.12: Voltamperograma cíclico. a) Caso de un sistema rápido (la curva 2 corresponde a un Voltamperograma por barrido simple. b) Caso de un sistema lento o cuasi-reversible. c) Caso de un sistema totalmente irreversible <sup>19</sup> .....	35
Figura I.13. Esquema representativo de la morfología de las nanopartículas bimetálicas .....	37
Ecuación I.7. Reducción simultánea de sales de iones de metales nobles en alcohol ..	38
Figura I.14. Corte transversal de las nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt 1/1. a) centro de Pt rodeado de Pd. b) distribución aleatoria. c) modelo separado .....	39

Figura I.15. Esquema ilustrativo del proceso de formación de nanopartículas bimetálicas preparadas por el método de reducción sucesiva .....	40
Figura I.16. Proceso electroquímico para la formación de clusters metálicos estabilizados .....	41
Figura I.17: Síntesis electroquímica de nanopartículas metálicas estabilizadas .....	42
Figura I.18. Representación de la estabilización de cluster bimetálicos por $R_4N^+X^-$ ....	42
Figura I.19 Dependencia en el tamaño promedio de nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis .....	43
Figura I.20. Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas .....	43
Figura III.2. Esquema experimental utilizado para la caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas .....	55
Figura III.3. Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET .....	57
Figura IV.1. Micrografía de alta resolución de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5mA (síntesis 1). Patrón de difracción de electrones (esquina superior izquierda) .....	60
Figura IV.2. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a. ....	62
Figura IV.3. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA.....	64
Figura IV.4. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a .....	65
Figura IV.5. Micrografía en alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2mA.....	66
Figura IV.6. Dependencia del diámetro promedio de las partículas con la densidad de corriente aplicada.....	68
Figura IV.7. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl. b) Histograma correspondiente a la micrografía a. ....	70
Figura IV.8. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl.....	71
Figura IV.9. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,5 V/Ag/AgCl. b) Histograma correspondiente a la micrografía a .....	72
Figura IV.10. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,5 V/Ag/AgCl .....	73
Figura IV.11. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,2 V/Ag/AgCl. b) Histograma correspondiente a la micrografía a .....	74
Figura IV.12. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -3mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a .....	76
Figura IV.13. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo másico de Rh de 0,30 cm <sup>2</sup> , en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50 mV/s. ....	79
Figura IV.14. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo másico de Pd de 1,10 cm <sup>2</sup> , en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50 mV/s.....	80

Figura IV.15. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -5mA (síntesis 1), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	81
Figura IV.16. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -2mA (síntesis 3), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	82
Figura IV.17. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -1mA (síntesis 2), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	83
Figura IV.18. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -1mA (síntesis 2). b) -2mA (síntesis 3) y c) -5mA (síntesis 1), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh y Pd másicos (escala de la derecha para las nanopartículas). ....	85
Figura IV.19. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -1mA (síntesis 2). b) -2mA (síntesis 3) y c) -5mA (síntesis 1), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	86
Figura IV.20. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -5mA variando la concentración molar en Rh, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L a 50mV/s. ....	87
Figura IV.21. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -0,7V/Ag/AgCl (síntesis 4), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	88
Figura IV.22. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -0,5 V/Ag/AgCl (síntesis 5), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	89
Figura IV.23. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -0,2 V/Ag/AgCl (síntesis 6), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a 50mV/s. ....	90
Figura IV.24. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,5 V/Ag/AgCl (síntesis 5) y c) -0,2 V/Ag/AgCl (síntesis 6), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh y Pd másicos. ....	92
Figura IV.25. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,5 V/Ag/AgCl (síntesis 5) y c) -0,2 V/Ag/AgCl (síntesis 1), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mA 50mV/s. ....	93
Figura IV.26. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -5mA (síntesis 12), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	95
Figura IV.27. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -3mA (síntesis 13), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	96
Figura IV.28. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -1mA (síntesis 14), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	97
Figura IV.29. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -5mA (síntesis 12). b) -3mA (síntesis 13) y c) -1mA (síntesis 14), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh másico. (escala de la derecha para las nanopartículas e izquierda para el electrodo) .....	99
Figura IV.30. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -5mA (síntesis 12). b) -3mA (síntesis 13) y c) -1mA (síntesis 14), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s. ....	100

Figura IV.31. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -5mA variando la concentración molar en Rh, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L a 50mV/s.....	101
Figura IV.33. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -0,85 V/Ag/AgCl (síntesis 11), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s.....	103
Figura IV.34. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -0,85 V/Ag/AgCl (síntesis 11), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s.....	104
Figura IV.35. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -1,00 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,85 V/Ag/AgCl (síntesis 11) y c) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 10), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh másico.....	106
Figura IV.36. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -1,00 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,85 V/Ag/AgCl (síntesis 11) y c) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 10), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s.....	107
Figura IV.37. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Pd másico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s.....	108
Figura IV.38. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Rh másico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s.....	109
Figura IV.39. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Pd (sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl), sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s.....	110
Figura IV.40. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Pd (sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl) sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s, comparadas con los metales másicos bajo las mismas condiciones.....	111
Figura IV.41. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Rh másico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s.....	113
Figura IV.42. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru (sintetizadas a -3mA), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s (escala de la derecha para el electrodo de Rh e izquierda para las nanopartículas de Rh-Ru).....	114
Figura IV.43. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a -5mA 1.10 <sup>-2</sup> mol/L en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s(escala de la derecha para el electrodo de Rh e izquierda para las nanopartículas).....	116
Figura IV.44. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a -5mA y con una concentración inicial 1.10 <sup>-1</sup> mol/L en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s (escala de la derecha para el electrodo de Rh, escala de la izquierda para las nanopartículas).....	117

Figura IV.45. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a -5mA y con una concentración inicial $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L y $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s .....	118
Figura IV.46. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a -0,85 V/Ag/AgCl), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s (escala de la derecha para las nanopartículas e izquierda para el electrodo de Rh).....	119
Figura IV.47. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Pd <sup>2+</sup> comparado con las nanopartículas monometálicas de Pd .....	121
Figura IV.48. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Rh <sup>3+</sup> comparado con las nanopartículas monometálicas de Rh .....	122
Figura IV.49. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Rh <sup>3+</sup> Pd <sup>2+</sup> comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd.....	123
Figura IV.50. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas Rh Pd comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd y las partículas Rh-Pd sintetizadas sin estabilizante.....	124
Figura IV.51. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Ru <sup>3+</sup> comparado con las nanopartículas monometálicas de Ru .....	125
Figura IV.52. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Rh <sup>3+</sup> Ru <sup>3+</sup> comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Ru .....	126
Figura IV.53. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas Rh Ru comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Ru	127
Figura IV.54. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA con sus voltamperogramas .....	129
Figura IV.55. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5mA con sus voltamperogramas.....	130
Figura IV.56. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -1mA con sus voltamperogramas.....	131
Figura IV.57. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -5mA con sus voltamperogramas.....	132

## **I.Introducción**

Las nanopartículas metálicas en forma de coloides han sido utilizadas desde el siglo XVII, para esa época eran utilizadas con fines decorativos. La mayoría de las pinturas doradas eran coloides de oro, los cuales se utilizaban para pintar vitrales o murales. En el siglo XVII Faraday estudió las propiedades físicas de las nanopartículas viéndolas como la subdivisión sucesiva de un bloque de metal.

En la actualidad sabemos que las nanopartículas son más que la subdivisión sucesiva de un bloque de metal, éstas tienen una gran área superficial y efectos cuánticos debidos a su tamaño, estas características que presentan las nanopartículas metálicas hacen que el estudio de las mismas sea de gran atractivo.

La obtención de las nanopartículas metálicas se puede realizar mediante vía física o vía química, entre los métodos de síntesis de nanopartículas por vía química, uno de los más prometedores es por vía electroquímica, debido a que se obtienen buenos resultados ya que se puede controlar el tamaño de las nanopartículas además de ser un método relativamente rápido. Los distintos factores que se pueden variar durante la síntesis (corriente, potencial, estabilizante, entre otros), afectan las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas por ello estas deben ser caracterizadas.

Las excelentes propiedades catalíticas y electrocatalíticas que exhiben los nanoagregados metálicos han llevado a los investigadores a sintetizar nanopartículas bimetalicas de metales de transición, observando un aumento importante en la actividad catalítica de las nanopartículas.

La motivación de este trabajo es la obtención vía electroquímica de nanopartículas bimetalicas de metales de transición y su caracterización por distintos métodos.

## **I.1 Nanopartículas metálicas**

### **I.1.1 Coloides y clusters metálicos.**

Si una pieza de metal es reducida a unos pocos miles de átomos se estaría ingresando al mundo de los coloides metálicos, partículas únicas que fueron estudiadas por Michael Faraday en el siglo XIX<sup>1</sup>. El término “coloide” fue originalmente introducido por Graham en 1861<sup>2</sup> para describir la suspensión de una fase, sólida o líquida, en una segunda fase líquida; dando muestra que el rango de tamaño de los coloides estaba comprendido entre 1nm-1 $\mu$ m. Pequeñas unidades de pocos cientos o docenas de átomos son usualmente llamados “clusters”. Este término se ajusta mejor a pequeñas especies moleculares que están constituidas solamente de unos pocos átomos metálicos<sup>1</sup>.

Cotton en 1966 definió cluster como un compuesto que contiene un número finito de átomos de metal los cuales están unidos directamente por enlaces metal-metal<sup>1</sup>. Los clusters están saturados tanto electrónicamente como coordinativamente y poseen tamaños en el orden de los nanómetros hasta el micrón al igual que los coloides<sup>1,3</sup>.

Por otra parte, los coloides se definen como partículas de elementos metálicos, principalmente de metales de transición en un rango de tamaño de 1nm-1 $\mu$ m que exhiben propiedades únicas y están suspendidos en una fase diferente a la que ellos constituyen<sup>1,3</sup>.

Los cluster y coloides, a pesar de poseer tamaños nanométricos, se diferencian en sus propiedades y características; los coloides no están saturados ni electrónicamente ni coordinativamente, mientras que los cluster si lo están; por otra parte, los coloides

tienen una distribución de tamaño de partícula en disolución, mientras que un cluster es una unidad molecular.

La identificación de estos nanoagregados se realiza con la finalidad de estudiar las nanopartículas metálicas, las cuales son obtenidas al separar los coloides metálicos de la fase en la que se encuentran suspendidos, de manera que las nanopartículas de metales de transición son agregados metálicos insaturados que contienen desde unas pocas decenas hasta cientos de átomos de un metal estabilizadas por ligandos, surfactantes, polímeros o dendrímeros protegiendo su superficie. Su tamaño varía desde uno hasta cientos de nanómetros, pero las que presentan mejor actividad catalítica son aquellas que tienen un diámetro de pocos nanómetros<sup>3,4</sup>.

Las nanopartículas son unidades más grandes que los átomos y las moléculas, ellas tienen propiedades y características que las diferencian del estado sólido y molecular o atómico. Estas características se deben a dos factores, su gran área superficial y los efectos cuánticos como consecuencia del tamaño<sup>3,5</sup>.

El área superficial de las partículas de tamaño nanométrico ha sido estudiado desde el siglo XIX; el primero en estudiarlo fue Faraday en 1857, quien elucidó el mecanismo de formación de metales coloidales a las cuales llamó metales divididos<sup>5</sup>; más tarde, a principios del siglo XX Ostwald en 1907<sup>1</sup> estudia y describe el fenómeno considerando un cubo de  $1 \text{ cm}^3$ , constituido por átomos de  $0,245 \text{ nm}$  de diámetro. Este cubo tendría un total de  $5 \times 10^{24}$  átomos, de los cuales sólo el  $10^{-5} \%$  son superficiales. Si a este cubo se le realizan divisiones sucesivas hasta que tengamos cubos de  $1 \text{ nm}$  de lado, aquí todos los átomos serán superficiales. En figura I.1 se esquematiza este aumento de átomos superficiales. Inicialmente partimos de un cubo constituido por 4096 átomos totales (N) de los cuales 1352 son superficiales (n), a este cubo se le realizan subdivisiones en 8 hasta llegar a tener 64 cubos, en ese momento tenemos que  $N =$

4096 y  $n = 3584$ , obteniendo con esto un aumento en los átomos superficiales de 33% a 87,5 %.

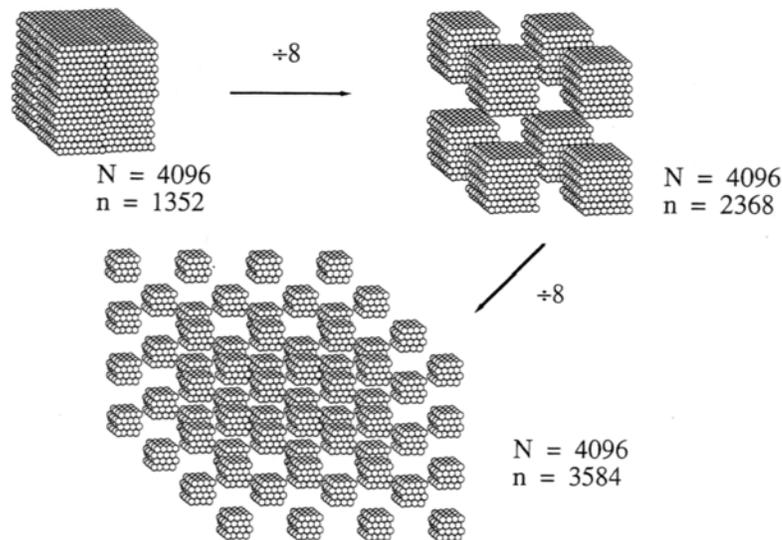


Figura I.1: Consecuencias estadísticas al subdividir un cubo de 1 cm<sup>3</sup>  
(  $N$  = átomos totales;  $n$  = átomos superficiales)

Este fenómeno geométrico es la base de la catálisis y la electrocatálisis por metales soportados altamente dispersados, ya que el aumento del área superficial incrementa la actividad de los catalizadores<sup>1,3,4</sup>.

Los efectos cuánticos debidos al tamaño ocurren, ya que las bandas de conducción presentes en un bloque de metal en las nanopartículas estarían ausentes y en su lugar habría estados discretos en el borde de la banda, como se muestra en la Figura I.2. Por lo tanto, los electrones podrían experimentar confinamiento cuántico en las partículas metálicas más pequeñas<sup>5</sup>.

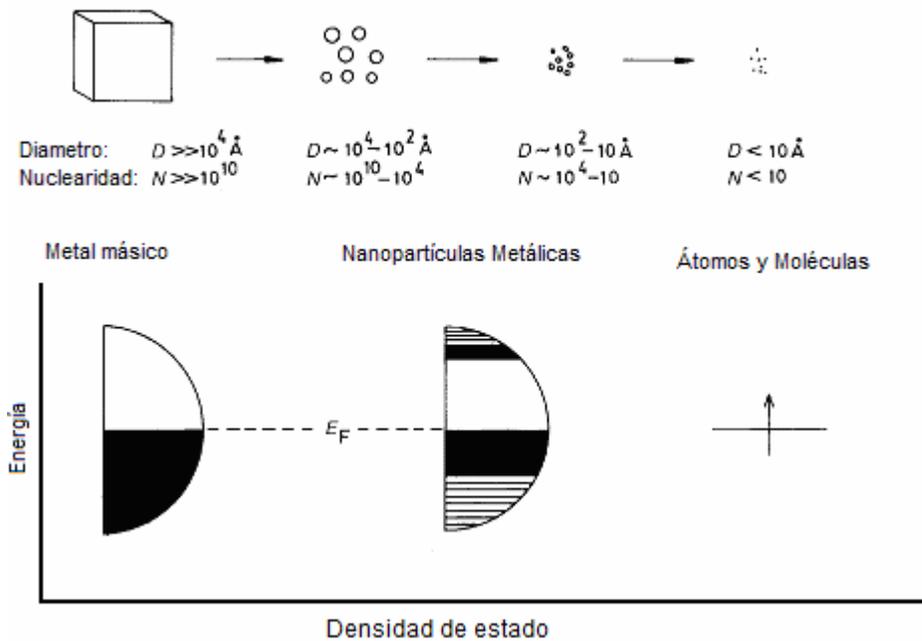


Figura I.2. Diagrama de la división sucesiva de un bloque de metal, el diámetro de partícula y la nuclearidad son señalados. El diagrama de niveles de energía muestra la caída de la continuidad electrónica del metal a medida que las dimensiones disminuyen<sup>5</sup>.

### I.1.2 Estabilización de las nanopartículas metálicas

A fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas que se producen, éstas deben ser estabilizadas por diferentes vías, utilizando como estabilizantes dendrímeros polímeros o surfactantes para proteger su superficie<sup>4</sup>. Los estabilizantes pueden actuar por efectos estéricos, electrostáticos o una combinación de ambos.

Una forma de estabilización es la electrostática, la cual emplea la repulsión coulombica entre las partículas, causada por la doble capa eléctrica que se forma por los iones adsorbidos en la superficie de la partícula y el contraion correspondiente<sup>7</sup>.

Esta repulsión entre partículas decae exponencialmente a medida que la distancia entre partículas aumenta, como se observa en Figura I.3. Esto se cumple hasta una distancia límite entre las partículas donde se alcanza el mínimo de energía potencial. Por lo tanto, si el potencial asociado a la doble capa eléctrica es suficientemente alto, puede prevenir que las partículas se aglomeren. Por otra parte, si la distancia límite disminuye, comienzan a actuar las fuerzas atractivas de Van der Waals<sup>1,3,6</sup>.

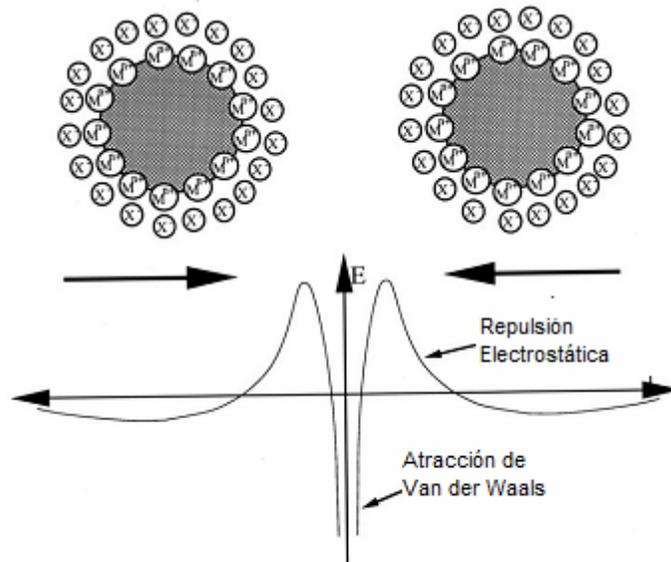


Figura I.3. Estabilización electrostática de partículas de coloides metálicos. Resaltando, la importancia de las fuerzas de Van der Waals a una distancia entre partículas menor a la distancia límite<sup>1,6,7</sup>.

También se puede impedir la aglomeración de las partículas metálicas, por efectos estéricos. Ésto se logra por la coordinación de largas moléculas orgánicas, como polímeros o surfactantes, en la superficie de las nanopartículas metálicas, actuando como una capa protectora y evitando que se formen los agregados de partículas, como se muestra en la Figura I.4.<sup>1,6</sup>

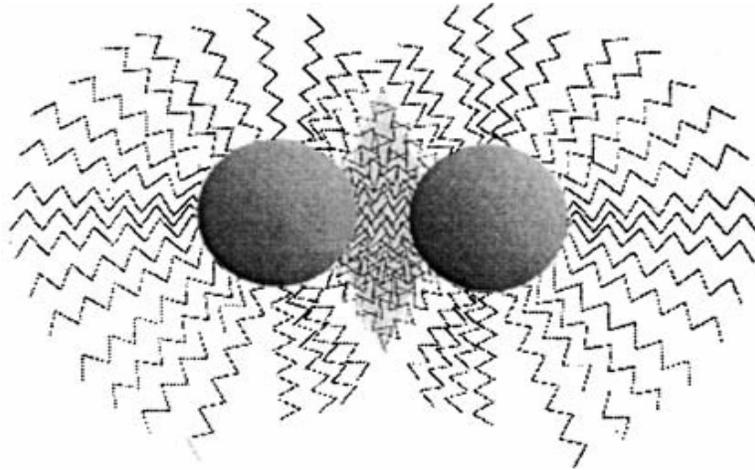


Figura I.4. Estabilización estérica de nanopartículas metálicas<sup>7</sup>.

Una estabilización por efectos estéricos y electrostáticos se logra coordinando a la superficie de la nanopartícula largas cadenas de moléculas de haluros de tetraalquilamonio. El efecto electrostático se manifiesta cuando iones haluros se encuentran entre la capa superficial de las nanopartículas y los cationes de tetraalquilamonio, mientras que el efecto estérico viene dado por las largas cadenas del tetraalquilamonio; esta combinación de ambos efectos es conocida como efectos electroestéricos,<sup>1,4</sup> como se observa en la Figura I.5.

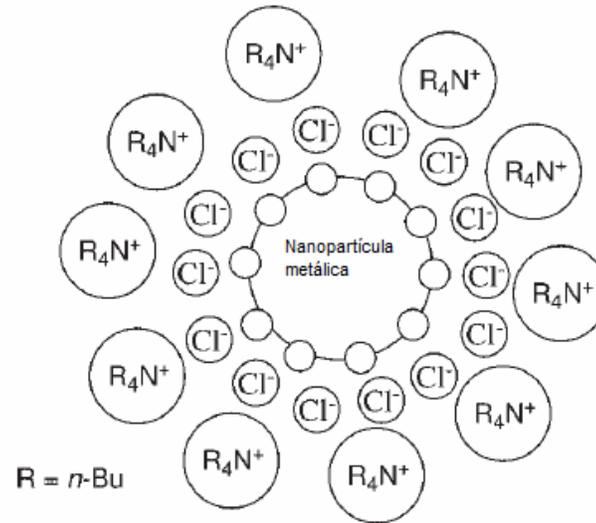


Figura I.5. Estabilización de nanopartículas metálicas por efectos “electroestéricos”<sup>4</sup>.

Existe un tipo de estabilización por polímeros que a parte de tener efectos estéricos por sus largas cadenas, también actúa como ligando por el fuerte enlace entre la nanopartícula y el heteroátomo. Así también los dendrímeros son buenos estabilizantes y al igual que los polímeros son macromoléculas, pero a diferencia de éstos, tienen definido un nivel molecular<sup>4</sup>.

## I.2 Síntesis de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas por distintas vías, que pueden ser tanto físicas o químicas. La síntesis por vía física se lleva a cabo por medio de la división sucesiva de un bloque de metal, mientras que la síntesis por vía química se desarrolla a través de la nucleación y aglomeración de átomos metálicos (figura I.6)

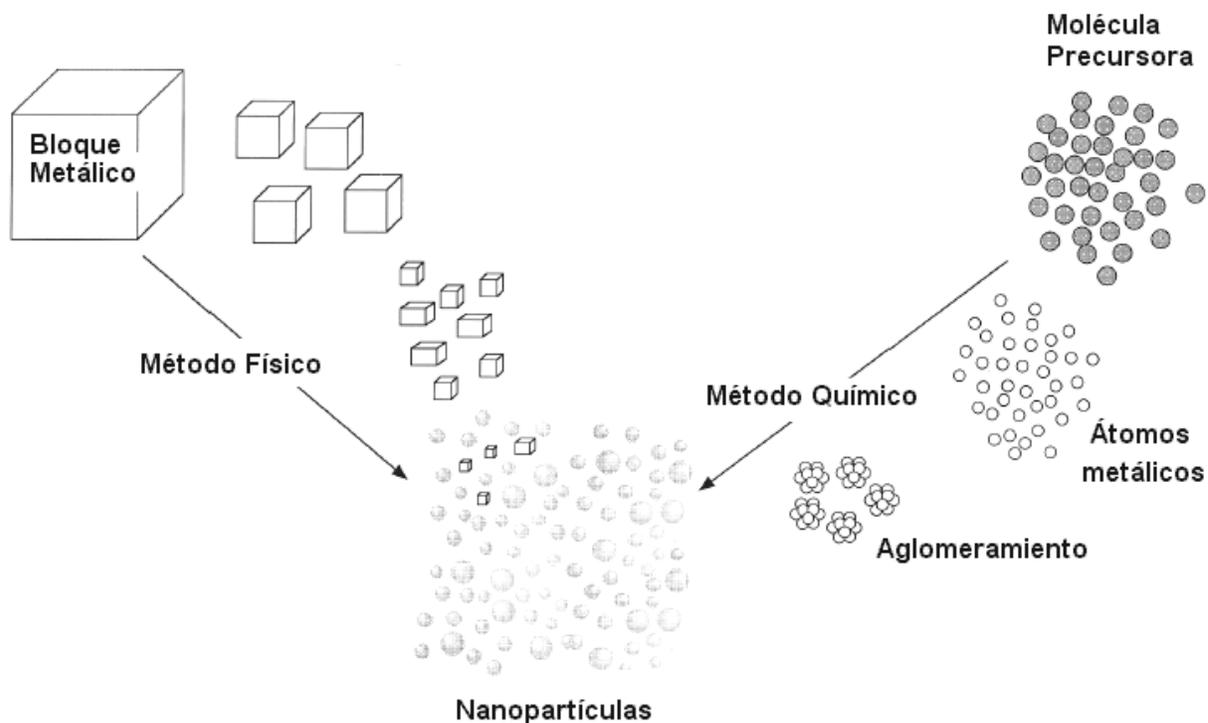


Figura I.6. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas metálicas<sup>8</sup>.

### **I.2.1. Métodos físicos para la preparación de nanopartículas**

#### **metálicas**

Los métodos físicos, como se había mencionado antes, se basan en la subdivisión de un bloque de metal hasta obtener partículas metálicas de tamaño nanométrico; estos algunos de estos métodos son:

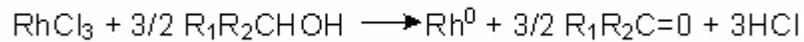
- Ablación láser
- Bombardeo atómico
- Deposición de agregados metálicos por plasma sobre película de polímeros
- Litografía con haz de electrones
- Deposición de vapores metálicos
- Molienda
- Arco de carbón

### **I.2.2. Métodos químicos para la preparación de nanopartículas**

#### **metálicas**

Los métodos químicos se basan en reacciones químicas de distintos tipos. Generalmente utilizan los siguientes métodos:

- **Reducción de sales de metales de transición:** Consiste en hacer reaccionar una sal del metal de interés con un agente reductor para obtener el metal en su estado de oxidación cero en presencia de un estabilizante<sup>1,2,3,6,9</sup>.



Ecuación I.1. Reducción del tricloruro de rodio en presencia de un alcohol, para obtener el metal y la cetona<sup>1</sup>.

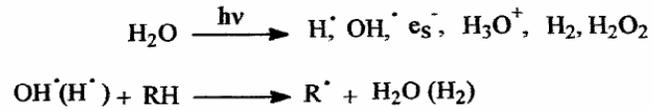
- **Termólisis:** Se basa en la descomposición térmica de complejos organometálicos, para lograr los átomos del metal en interés bajo la presencia de un estabilizante; este método generalmente se emplea cuando se desean obtener nanopartículas de metales ferromagnéticos<sup>1,2,3,6,10,11</sup>.



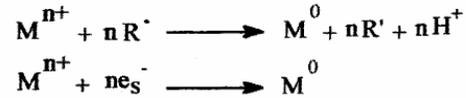
Ecuación I.2. Esquema de reacción para la termólisis de nanopartículas de cobalto<sup>3</sup>.

- **Fotólisis:** Se basa en la generación de metales cerovalentes mediante el uso de radiación, previniendo o retardando la aglomeración de las partículas; puede ocurrir por la reducción de iones metálicos para generar partículas o por la descomposición de complejos organometálicos<sup>1,2,3,6</sup>.

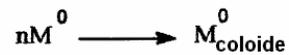
Generación de la especies activas:



Reducción del Metal:



Aglomeramiento y formación del coloide:



Ecuación I.3. Esquema de la formación de nanopartículas metálicas, utilizando radiación para generar especies capaces de reducir al ión metálico<sup>2,3</sup>.

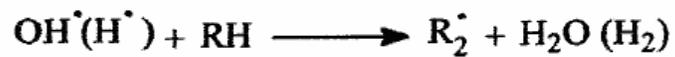
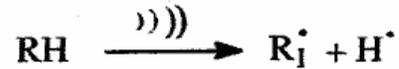
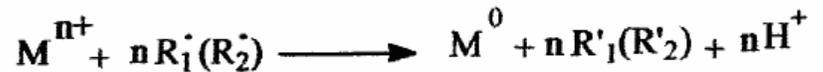
- **Descomposición sonoquímica:** Se lleva a cabo mediante el uso de ondas de ultra sonido. Puede ocurrir por la descomposición de un precursor organometálico<sup>3,12,13</sup> o por la reducción sonoquímica de sales del metal en interés<sup>2,3,13</sup>.

**Generación de la especie activa:**

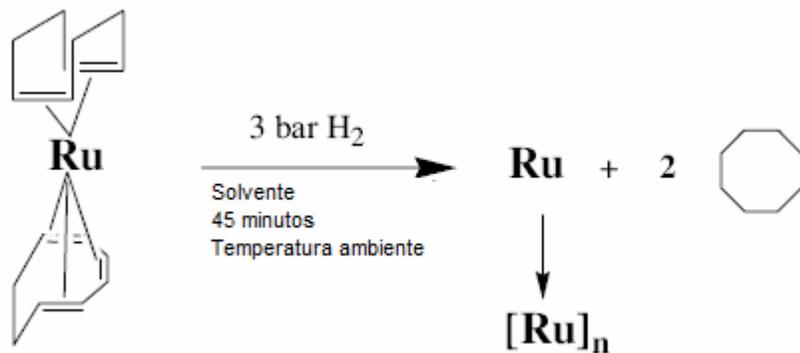
por cavitación de una burbuja:



en la interfase burbuja solución:

**Reducción del metal:****Formación de coloide:**Ecuación I.4. Esquema de la reducción sonoquímica de sales metálicas<sup>2,3</sup>.

- **Reducción y desplazamiento de ligandos en complejos organometálicos:** Consiste en reducir los ligandos de un precursor organometálico para así quitarle la capacidad de coordinarse y ocurra la liberación de átomo metálico, para luego formar los agregados<sup>1,2,3,6</sup>.



Ecuación I.5. Formación de nanopartículas de Rutenio a partir de (COD)(COT). COD= ciclooctadieno, COT= ciclooctatrieno.

- **Condensación de vapor químico:** Este proceso combina la rápida descomposición térmica de un precursor organometálico que se encuentra en un gas de arrastre que pasa por un reactor tubular caliente, con la rápida condensación del producto dentro de un colector refrigerado con nitrógeno líquido<sup>1,2,3</sup>.

### I.3 Síntesis de nanopartículas metálicas por vía electroquímica

La síntesis electroquímica de nanopartículas es de alta eficiencia, ya que no se forman productos colaterales, el tamaño de las partículas es controlable y las síntesis se realizan en tiempos relativamente cortos en comparación con los métodos explicados anteriormente. Por esta razón es de gran interés el estudio de los métodos electroquímicos de síntesis de nanopartículas metálicas como la cronopotenciometría y la cronoamperometría, así como su caracterización por voltamperometría cíclica.

#### I.3.1 Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una electrólisis en la cual el potencial varía en función del tiempo y la densidad de corriente aplicada se mantiene constante <sup>14,15,16</sup>. Los instrumentos que se requieren para un experimento a densidad de corriente constante son un galvanostato, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo; entre ellos se deja pasar una corriente que se mantiene constante en el tiempo<sup>14</sup> como se observa en la figura I.7.

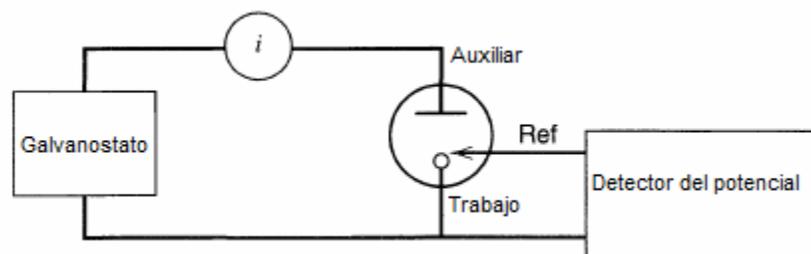


Figura I.7. Diagrama en bloque de un aparato para realizar medidas cronopotenciométricas <sup>14</sup>.

Cuando una corriente de paso es aplicada a un electrodo, ésta provoca un cambio en el potencial del electrodo. El flujo de electrones es usado para cargar la doble capa y luego para dar las reacciones faradaicas sin control del potencial, haciendo que la técnica sea poco específica<sup>16</sup>. Los efectos de carga sobre la doble capa son generalmente una de las mayores desventajas de la cronopotenciometría, ya que la corrección de los mismos no es directa<sup>14</sup>.

### **I.3.2 Cronoamperometría**

La cronoamperometría es una electrólisis en la que la corriente varía en función del tiempo y en potencial se mantiene constante<sup>14,16</sup>. Para la electrólisis con control de potencial, se utiliza una celda de tres electrodos: el de trabajo, el contraelectrodo y uno de referencia conectados a un potencióstato, como se muestra en la figura I.8; el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es constante a pesar de la diferencia de potencial aplicada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La corriente en el sistema pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo; esta corriente varía con el tiempo. Químicamente, este flujo de electrones necesita un proceso electroquímico activo al potencial aplicado; experimentalmente se observa en el potencióstato la corriente que pasa por el sistema<sup>14</sup>



Este proceso requiere una alta corriente para que ocurra instantáneamente. El flujo de corriente es consecuencia de la condición de total reducción aplicada sobre la superficie del electrodo. La reducción inicial genera un gradiente de concentración en torno al electrodo, que causa un flujo constante de antraceno desde el seno de la solución a la superficie del electrodo. Este material que llega al electrodo es eliminado por reducción. El flujo de antraceno y por lo tanto también la corriente, es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. El flujo continuo de antraceno causa una zona de agotamiento de antraceno de cierto espesor; así la pendiente de la curva de concentración en la superficie disminuye en el tiempo, y del mismo modo le ocurre a la corriente. Este efecto se muestra claramente en la figuras I.9b y I.9c. 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 sobre el electrodo de trabajo<sup>14</sup>.

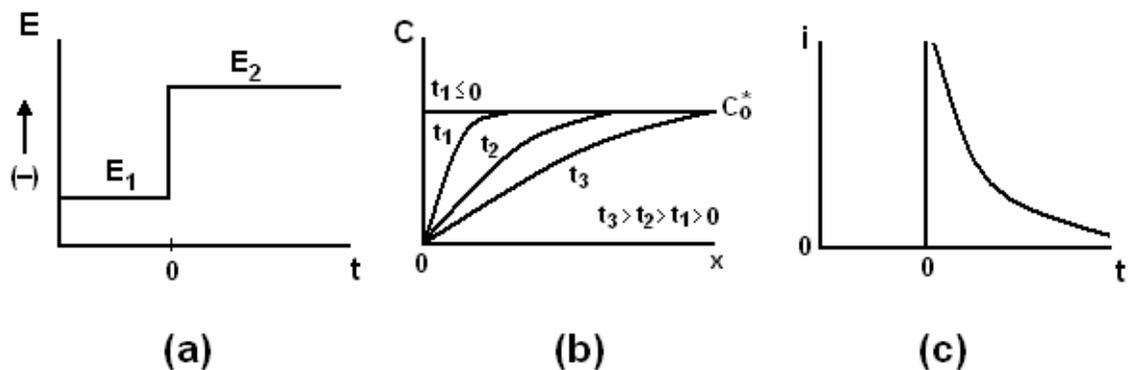


Figura I.9. (a) Función aplicada experimentalmente por el potenciostato sobre el electrodo de trabajo; (b) curvas de concentración con respecto a la distancia, para diferentes tiempos en el experimento; (c) corriente con respecto al tiempo<sup>14</sup>.

La cronoamperometría es a menudo utilizada para medir el coeficiente de difusión de las especies electroactivas o el área superficial del electrodo de trabajo, también puede ser utilizada para el estudio de los mecanismos de los procesos del electrodo<sup>17</sup>.

### **I.3.3 Voltamperometría Cíclica**

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente, bajo un control termodinámico y una medida cinética, en función del potencial aplicado, usando una celda electroquímica con tres electrodos en condiciones que favorezcan la polarización del electrodo indicador o de trabajo. La respuesta en corriente depende del proceso electroquímico que se desarrolla en la superficie del electrodo de trabajo<sup>18</sup>. Los gráficos que se obtienen de estas medidas en el plano experimental, se denominan voltamperogramas<sup>18</sup>.

La voltamperometría cíclica es la técnica más utilizada para obtener información cualitativa sobre una reacción electroquímica. La importancia de la voltamperometría cíclica se debe a su habilidad para proveer rápidamente información considerable sobre la termodinámica de los procesos redox, en la cinética de reacciones de transferencia electrónica heterogéneas, en reacciones químicas acopladas o en procesos de adsorción. La voltamperometría cíclica es a menudo el primer experimento que se presenta en un estudio electroanalítico, en particular porque éste ofrece una rápida localización de los potenciales redox de las especies electroactivas y una conveniente evaluación de los efectos del medio sobre los procesos redox<sup>17</sup>.

Ésta se basa en la variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo en ambas direcciones del barrido de potencial (a una velocidad de barrido determinada) mientras se observa la corriente resultante. Este tipo de técnica se caracteriza porque la señal

que se aplica al electrodo de trabajo, cuyas condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución, es una señal de potencial triangulada (figura I.10)<sup>17</sup>.

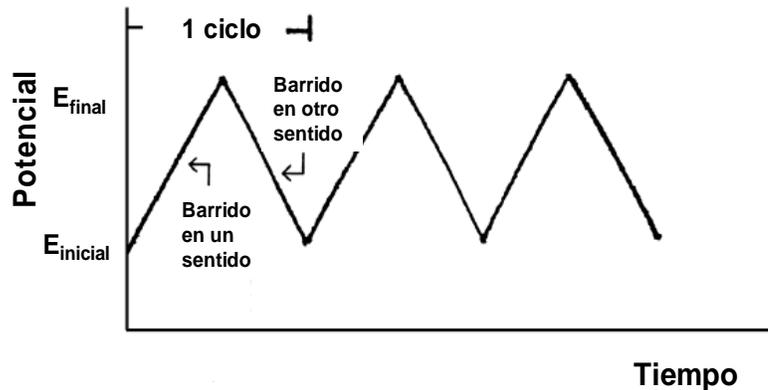


Figura I.10. Señal del potencial en el tiempo en voltamperometría cíclica<sup>17</sup>.

Como se observa en la figura I.10, el potencial aplicado va desde un  $E_{inicial}$  hasta un  $E_{final}$ , cuando alcanza el valor de  $E_{final}$ , se produce una inversión en el sentido del barrido y vuelve a su valor original  $E_{inicial}$ . Este ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que se da esta inversión de la dirección reciben el nombre de potenciales de inversión.

El intervalo de potencial de inversión impuesto en cada experimento es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de una o varias especies, y la dirección en la que se produzca el barrido va a depender de la composición que presente la muestra.

En voltamperometría cíclica la corriente es transitoria (no estacionaria), por lo que la grafica  $i = f(E)$ , conocida como voltamperograma (figura I.11), es una competencia entre la velocidad de transferencia electrónica (función creciente del potencial) y la velocidad de difusión (o transferencia de masa) durante el tiempo de la electrólisis. La corriente de pico es una función creciente de la velocidad de barrido de potencial. Los

parámetros principales que se pueden extraer de un Voltamperograma son: el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), la corriente de pico catódica ( $i_{pc}$ ) y la corriente de pico anódica ( $i_{pa}$ )<sup>17,18</sup>.

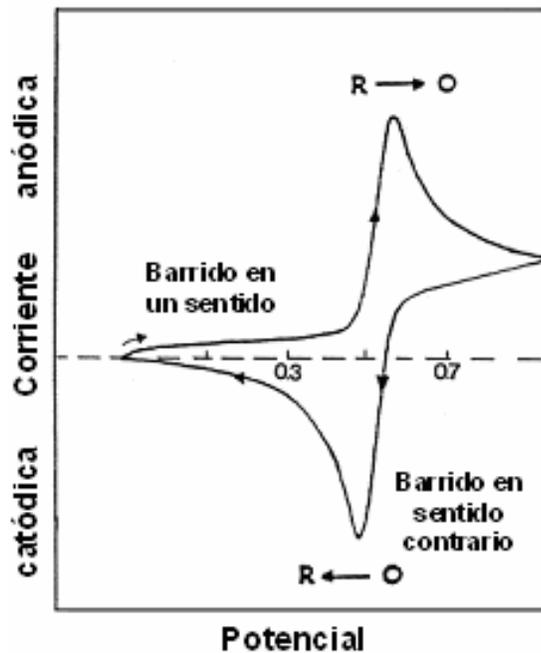


Figura I.11. Voltamperograma cíclico

Los parámetros que pueden ser determinados por medio de esta técnica son: la constante de velocidad de transferencia electrónica ( $k^\circ$ ), los coeficientes de difusión ( $D_{oxi}$  y  $D_{red}$ ) de las especies electroactivas, la concentración de la especie electroactiva en la solución y los coeficientes de transferencia de carga  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes a las reacciones de oxidación y reducción<sup>17</sup>.

Conforme la velocidad de transferencia de carga,  $k^\circ$  (cm/s), se distinguen tres tipos de sistemas. Sistema rápido ó reversible (figura I.12a), sistema lento ó cuasi reversible (figura I.12b) y sistema totalmente irreversible (figura I.12c)<sup>19</sup>.

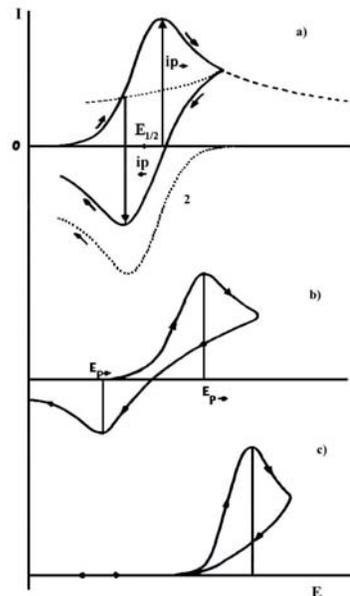


Figura I.12: Voltamperograma cíclico. a) Caso de un sistema rápido (la curva 2 corresponde a un Voltamperograma por barrido simple. b) Caso de un sistema lento o cuasi-reversible. c) Caso de un sistema totalmente irreversible<sup>19</sup>.

#### **I.4. Caracterización de nanopartículas metálicas**

La determinación del tamaño, composición, distribución y morfología de las nanopartículas metálicas, se logra mediante la caracterización de las mismas por diferentes técnicas, entre las cuales podemos destacar:

- Microscopía electrónica de transmisión (MET): Es una de las técnicas más importantes para la caracterización de las nanopartículas metálicas. En esta técnica el haz de electrones incidente atraviesa la muestra y forma la imagen en una placa fotográfica o cámara CCD. El tener una adecuada preparación de la muestra es importante para la obtención de óptimos resultados<sup>20</sup>. Mediante esta técnica se determina el tamaño promedio de partícula, y con el patrón de

difracción de electrones se puede determinar la fase o fases cristalinas que constituyen la muestra.

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): Suministra información sobre el estado de oxidación de las nanopartículas metálicas, por medio de la comparación de sus energías de enlace con las energías estándar. Esta determinación no es exacta y necesita ser confirmada por otros métodos. XPS es especialmente utilizada para detectar los cambios de estado de oxidación de las nanopartículas y para suministrar información sobre su fase cristalina<sup>1</sup>.
- Espectroscopía IR: Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de los estabilizantes adheridos a la superficie de las nanopartículas metálicas y el efecto de éstos sobre las mismas<sup>4</sup>.
- Espectroscopía UV-Visible: Proporciona información sobre la composición de las nanopartículas y la relación porcentual entre éstas y el estabilizante<sup>2</sup>. Esta técnica también suministra información cualitativa sobre el tamaño de las nanopartículas<sup>13</sup>.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Esta técnica proporciona información de los ligandos en las superficies de las partículas, con lo cual se puede tener idea de la forma de las nanopartículas<sup>4</sup>.
- Difracción de Rayos-X: Mediante esta técnica se puede determinar la fase o fases cristalinas por las cuales están constituidas las nanopartículas<sup>21</sup>.
- Voltamperometría cíclica: Como se había mencionado antes, es una técnica electroquímica mediante la cual se pueden determinar las propiedades redox de las nanopartículas.

## I.5 Nanopartículas Bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas o nanoaleaciones de dos metales son nanopartículas metálicas compuestas por dos metales en igual o distinta proporción como se muestra en la figura I.19.; su composición depende del tipo de síntesis por las cuales se obtienen dichas partículas.

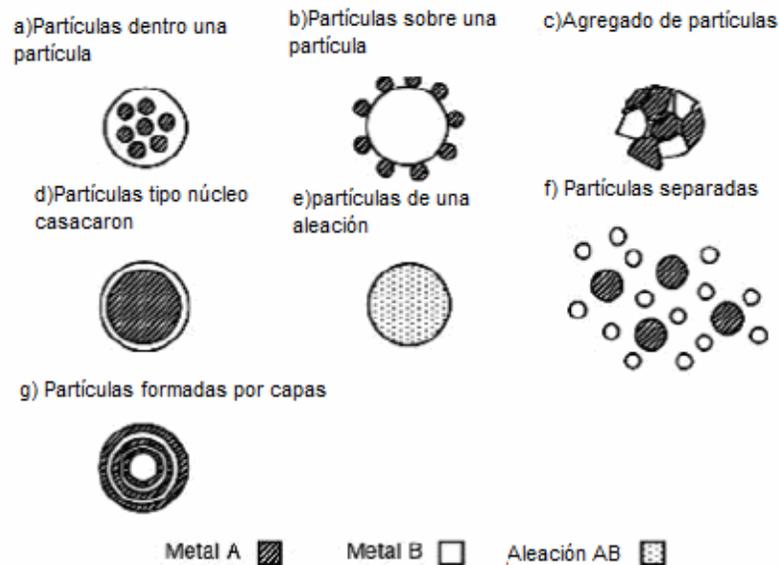


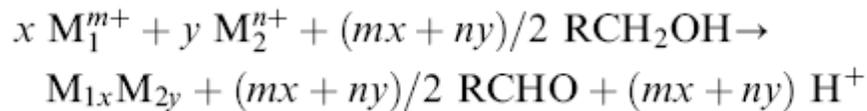
Figura I.13. Esquema representativo de la morfología de las nanopartículas bimetálicas<sup>4</sup>.

### I.5.1. Síntesis de nanopartículas bimetálicas

Los métodos utilizados para sintetizar nanopartículas monometálicas pueden ser aplicados para la síntesis de nanopartículas bimetálicas. La preparación de

nanopartículas bimetálicas puede ser clasificada dentro de dos categorías: reducción simultánea o sucesiva de sales de dos metales.

- Reducción simultánea: Consiste en la reducción simultánea de dos iones de metales nobles en alcohol, como se muestra a continuación:



Ecuación I.7. Reducción simultánea de sales de iones de metales nobles en alcohol<sup>7</sup>.

Por ejemplo nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt se obtienen por reflujo durante 1h, de una solución de PdCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en una mezcla de alcohol-agua 1:1, en presencia de PVP a 95° C. La composición de las nanopartículas de Pd-Pt puede ser controlada por la cantidad de los dos iones metálicos que fueron añadidos inicialmente. Su caracterización se puede hacer por los métodos de caracterización ya mencionados o por análisis de estructura fina por absorción de rayos-x extendidos (EXAFS), de esta manera también se pueden sintetizar nanopartículas Pd-Rh, con la finalidad de aumentar las propiedades catalíticas de dichos metales<sup>7</sup>. Generalmente el porcentaje de composición de las nanopartículas Pd-Pt varía de 1/0 a 0/1 y la morfología de las nanopartículas puede ser como se muestra en la figura I.14

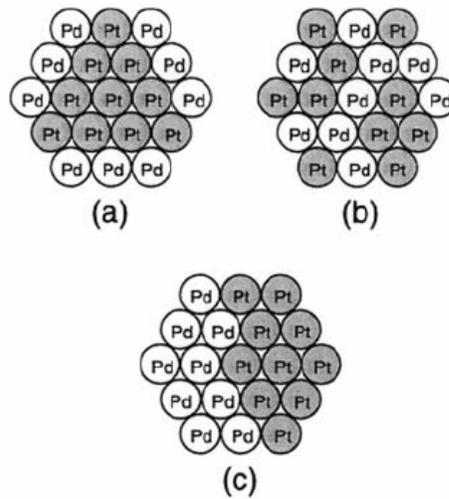


Figura I.14. Corte transversal de las nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt 1/1. a) centro de Pt rodeado de Pd. b) distribución aleatoria. c) modelo separado<sup>7</sup>.

- Reducción sucesiva: Este método de síntesis incluye la reducción del ion del primer metal seguida de la reducción del ion del segundo metal. El segundo metal generalmente es depositado en la superficie del primer metal debido a la formación de un enlace metálico fuerte, resultando la formación de las nanopartículas bimetálicas núcleo-cascarón, las nanopartículas de este tipo tiene mejores propiedades catalíticas y electrónicas que las monometálicas de los correspondientes metales<sup>7</sup>. Figura I.15

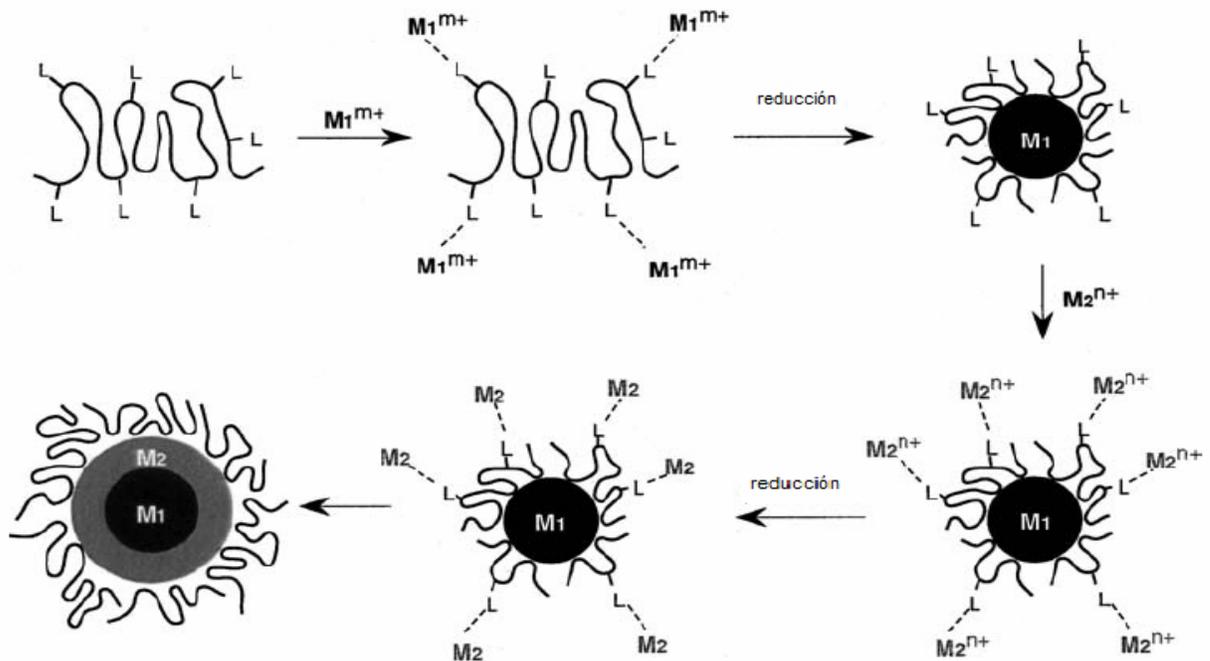


Figura I.15. Esquema ilustrativo del proceso de formación de nanopartículas bimetálicas preparadas por el método de reducción sucesiva<sup>7</sup>.

### I.5.2 Propiedades de las nanopartículas bimetálicas

- Propiedades catalíticas: Las nanopartículas bimetálicas son de gran importancia como catalizadores, debido a su gran área superficial y a sus buenas propiedades catalíticas, las cuales mejoran por la presencia de un segundo metal, aun cuando el segundo metal sea inactivo catalíticamente; su presencia aumenta las propiedades catalíticas de la nanopartícula
- Propiedades magnéticas: Las nanopartículas bimetálicas con buenas propiedades magnéticas contienen como uno de sus elementos metales de la primera serie, tales como Fe, Co y Ni recubriendo a una nanopartícula de un

metal noble, lo cual produce un incremento en el momento magnético de la nanopartícula monometálica del metal noble<sup>7</sup>

### I.6 Antecedentes de la obtención de nanopartículas metálicas.

Reetz<sup>22</sup>. Propuso el proceso que consiste en oxidar el ánodo para generar los cationes del metal, los cuales migran al cátodo donde son reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero, generándose los adátomos, es decir, átomos metálicos adsorbidos sobre la superficie. Luego se forman los agregados metálicos fuera de la capa interna de Helmholtz donde son estabilizados. (figura I.16). En general en las síntesis reportadas por Reetz se utiliza un sistema con dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito (figura I.17), teniendo un ánodo de sacrificio constituido por el metal, a partir del cual se van a generar las nanopartículas, y un cátodo de platino.

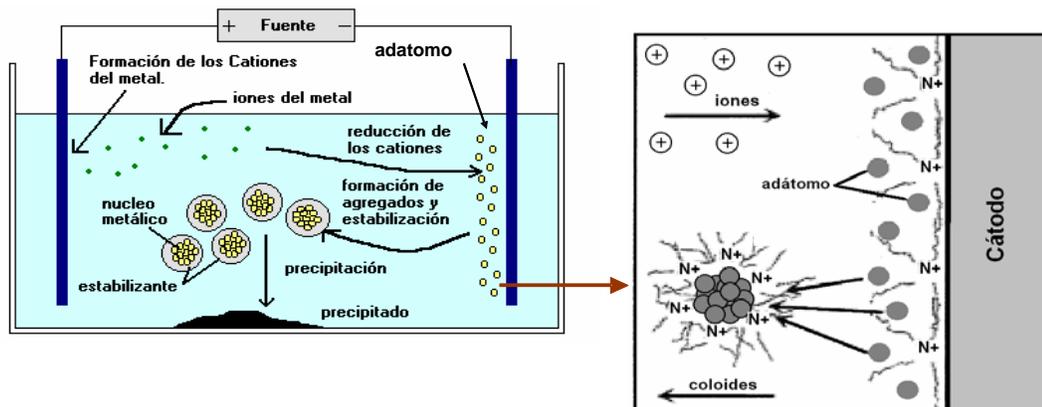


Figura I.16. Proceso electroquímico para la formación de clusters metálicos estabilizados.



Figura I.17: Síntesis electroquímica de nanopartículas metálicas estabilizadas<sup>3</sup>.

Manfred y colaboradores<sup>23</sup>, en 1995 realizaron la síntesis electroquímica de clusters bimetálicos de Ni-Pd, Fe-Co y Fe-Ni, empleando bromuro de tetraoctilamonio (nOct)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> en THF como estabilizante, figura I.18, los cuales mostraron tamaños comprendidos entre 2,5 y 3,5 nm.

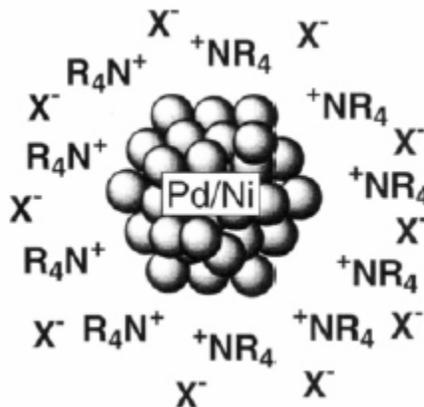


Figura I.18. Representación de la estabilización de cluster bimetalíticos por R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.<sup>23</sup>.

Se han sintetizado nanopartículas de cobalto<sup>24</sup>, paladio<sup>25</sup> y níquel<sup>26</sup>, obteniendo como resultado una disminución en el tamaño promedio de partícula a medida que aumenta la densidad de corriente. Mediante este método se evidencia un alto control en el tamaño de las nanopartículas metálicas<sup>22, 25</sup>. En la figura I.19 se observa este comportamiento.

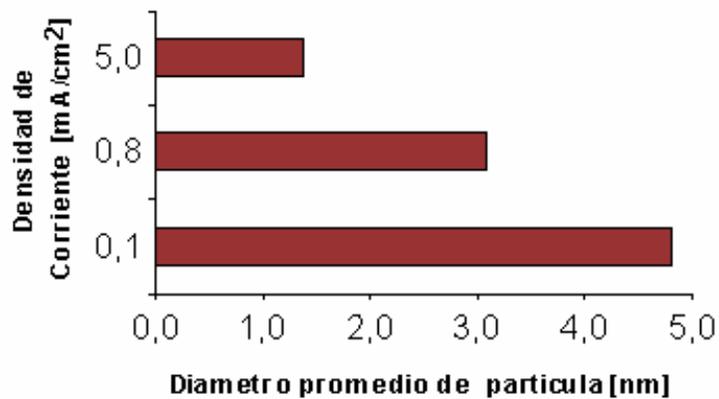


Figura I.19 Dependencia en el tamaño promedio de nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis.

También se ha reportado la preparación de nanopartículas bimetálicas de Ni/Pd, Fe/Co y Fe/Ni, utilizando este método, con dos electrodos de sacrificio conectados a potenciostatos independientes (figura I.20), obteniéndose tamaño de partículas 2,5-3,5 nm, 2,5-3,0 nm y 2,5-3,0<sup>26</sup>, respectivamente.

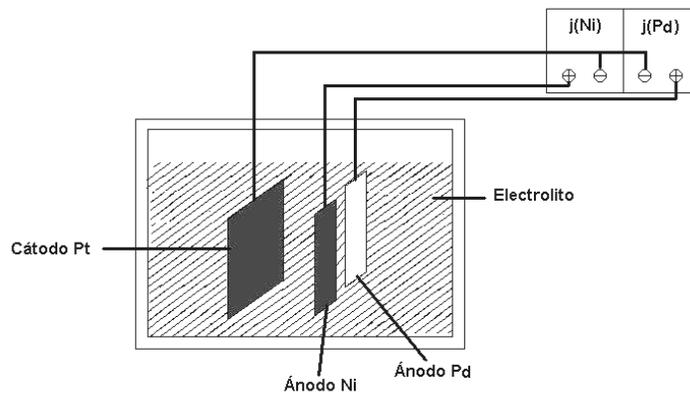


Figura I.20. Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas<sup>26</sup>.

Para la obtención de nanopartículas metálicas se ha reportado el uso de electrodos modificados sobre los cuales se electrodepositan las partículas. Choi y colaboradores<sup>27</sup> reportaron la síntesis de nanopartículas de cadmio-selenio usando un electrodo de oro modificado con una monocapa de b-ciclodextrin. El selenio se depositó sobre el electrodo modificado a un potencial adecuado para generar  $\text{HSe}^-$  y éste en una solución que contenía  $\text{Cd}^{+2}$  generó por reacción química la nanopartícula bimetálica de SeCd entre 60-150 nm.

Min Zhoua y colaboradores<sup>28</sup> realizaron la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas de Ag-Au, empleando polivinil-pirrolidona (PVP) como agente estabilizante, obteniendo un tamaño de partículas entre 12 y 13 nm.

Martínez<sup>3</sup> sintetizó nanopartículas de cobalto, níquel, hierro y rutenio mediante electrólisis a densidad de corriente constante y empleando el método del pulso de corriente anódica/catódica, en presencia de una mezcla de perclorato de litio y polivinilpirrolidina como agente estabilizante. Obtuvo un tamaño de partículas menores a 10 nm, siendo éstas sensibles a campos magnéticos y fácilmente oxidadas por el aire.

De Sousa<sup>29</sup> sintetizó nanopartículas de rodio por vía electroquímica, utilizando como precursor tricloruro de rodio y como agente estabilizante y electrolito el bromuro de tetrapropilamonio, mediante la aplicación de densidades de corriente constante de  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-1,5 \text{ mA/cm}^2$  y  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ ; también sintetizó nanopartículas de rodio aplicando potenciales constantes de  $-0,1 \text{ V}$ ,  $-0,3 \text{ V}$ ,  $-0,4 \text{ V}$  y  $-0,5 \text{ V}$ . Todas las reacciones las realizó bajo atmósfera inerte de argón. El análisis por microscopía electrónica de transmisión indicó una buena distribución del tamaño de partículas y un tamaño promedio pequeño en el orden de los nanómetros. Demostró por voltamperometría cíclica que las nanopartículas de rodio se pueden utilizar como

electrocatalizadores sobre la oxidación del MeOH, ya que los procesos eran reversibles o cuasi-reversibles.

Velásquez<sup>30</sup> sintetizó partículas monometálicas de rutenio por vía electroquímica, usando tricloruro de rutenio y estabilizadas con bromuro de tetraoctilamonio, obteniendo un tamaño de partículas entre 1 y 9 nm. Velásquez determinó que el tamaño de las partículas obtenidas está directamente relacionado con la densidad de corriente aplicada. A mayor densidad de corriente menor tamaño de las nanopartículas.

Suárez<sup>31</sup> realizó la síntesis de nanopartículas de paladio por vía electroquímica empleando cronoamperometría y cronopotenciometría; empleó como agente precursor cloruro de paladio (II) y como agente estabilizante y electrolito bromuro de tetrapropilamonio. Estudió el efecto catalítico de las nanopartículas obtenidas en la oxidación electroquímica del metanol, encontrándose un efecto inhibitor para dicha reacción y una baja actividad catalítica en la reducción de CO<sub>2</sub>.

Liu y colaboradores<sup>32</sup> sintetizaron nanopartículas bimetálicas del tipo núcleo-cáscara de Au<sub>núcleo</sub>-Pt<sub>cáscara</sub>, a partir de la reducción química. Mantuvieron el radio del núcleo constante (~7.5 nm) y variando el radio Au-Pt desde 1/1 hasta 1/4 dependiendo del grosor de la capa de Pt. Mediante un estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y de espectrometría de energía dispersiva, encontraron que la capa de la cáscara estaba compuesta de Pt-enriquecido con una aleación Au-Pt, a medida que aumentaba la cantidad de Pt, se formaban pequeños clusters en forma de cadena en la superficie de las nanopartículas, encontraron que el diámetro de dichos cluster estaba alrededor de los 2 nm.

Tomoyuki y colaboradores<sup>33</sup> probaron la actividad electrocatalítica del catalizador PtRhRu/C en celdas combustibles de metanol a distintas temperaturas, encontrando que al variar la composición del catalizador y la temperatura de la celda, variaba la actividad electrocatalítica y la densidad de corriente en la doble capa de éstos. En este caso se obtuvo mejor actividad electrocatalítica con el catalizador PtRhRu/C con una composición 1:1:2 a 60°C.

Lima y colaboradores<sup>34</sup> realizaron 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  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . 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.

Young y colaboradores<sup>35</sup>, demostraron que la actividad catalítica de la oxidación del CO por nanopartículas bimetálicas de Rh-Pt se puede cambiar, variando el tamaño de la composición. Mediante la espectroscopía de rayos-x observaron la tasa de variación de la actividad catalítica con la composición de la nanopartículas. La oxidación del CO se llevó a cabo mediante la técnica Lagmuir-Blodgett.

Liang y colaboradores<sup>36</sup> sintetizaron nanopartículas bimetálicas de Au-Pt por reducción química, controlando su tamaño; éstas fueron caracterizadas por distintos métodos incluyendo microscopía electrónica de transmisión, UV-visible y voltamperometría cíclica. La actividad electrocatalítica de las nanopartículas bimetálicas Au-Pt fue estudiada y comparada distintas nanopartículas monometálicas

de Pt, encontrando que la mayor actividad electrocatalítica la tienen las nanopartículas bimetálicas Au-Pt.

Pan y colaboradores<sup>37</sup> sintetizaron por vía electroquímica nanopartículas de Pd controlando el tamaño de las mismas; para la síntesis utilizaron como agente precursor  $\text{PdCl}_4^{2-}$  en presencia de PVP como agente estabilizante. Reportaron que las nanopartículas de Pd exhibieron un comportamiento voltamperométrico diferente al Pd másico y presentan mayor actividad electrocatalítica hacia la oxidación del metanol.

Oliveira y colaboradores<sup>38</sup> sintetizaron aleaciones de Pt-Rh electrodepositadas en un electrodo de Pt y probaron su actividad electrocatalítica para la oxidación del metanol, encontrando que la aleación con una composición 76/24% Pt/Rh presenta una mejor actividad electrocatalítica que el Rh solo y tiene un comportamiento diferente al Pt puro.

García y Martín en 2008<sup>39</sup> realizaron un estudio sobre los plasmones de superficie, donde definen a éstos como los electrones libres sobre una superficie metálica, los cuales tienen carácter bidimensional y almacenan luz en espacios reducidos como las superficies metálicas en escalas micrométricas o nanométricas. En el caso de las nanopartículas metálicas, la longitud de onda a la que existen estos plasmones localizados depende del tipo de metal, del tamaño de las partículas y de la forma de éstas. Para esas longitudes de onda, el campo electromagnético se localiza alrededor de la superficie del metal. Cuando la luz con longitud de onda igual a la de los plasmones localizados incide sobre las partículas metálicas, se produce un efecto resonante, que lleva asociado un aumento enorme de la intensidad del campo electromagnético en las proximidades de las partículas. Este fenómeno causa el color en los vitrales que tienen en su interior nanopartículas de plata y oro.

## **II. Objetivos**

### **II.1 Objetivo General**

- Sintetizar por vía electroquímica nanopartículas bimetálicas (Rh-Ru y Rh-Pd) y caracterizarlas mediante distintos métodos.

### **II.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar por vía electroquímica nanopartículas bimetálicas (Rh-Ru y Rh-Pd) a partir de las sales de los metales de interés en presencia de un estabilizante.
- Estudiar la influencia de la densidad de corriente y del potencial en la síntesis de nanopartículas bimetálicas por vía electroquímica
- Estudiar la influencia de la variación de parámetros de trabajo, tales como solvente, estabilizante y concentración del estabilizante, en la síntesis de nanopartículas bimetálicas.
- Caracterizar las nanopartículas bimetálicas mediante las siguientes técnicas:
  - ◆ Microscopía electrónica de transmisión (MET).
  - ◆ Análisis elemental (Espectroscopía de Absorción Atómica, WDX-ME)
  - ◆ Voltamperometría cíclica.

### **III. Metodología Experimental**

#### **III.1. Equipos y materiales a emplear**

- Sales de rodio ( $\text{RhCl}_3$ ), rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ) y paladio ( $\text{PdBr}_2$ ).
- Sales de tetraalquilamonio como estabilizantes (TPABr).
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ )
- Metanol ( $\text{MeOH}$ )
- Acetonitrilo (ACN)
- Tetrahidrofurano (THF)
- Microscopio electrónico de transmisión.
- Equipo de emisión atómica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-OES). Ambas técnicas proporcionarán la relación porcentual metal estabilizante.
- Las medidas electroquímicas se realizaron mediante el uso de electrodos de platino (esfera de área  $0,2922 \text{ cm}^2$ ), electrodos de oro (lámina), electrodos de carbón vítreo, electrodo de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) y de referencia (ENH), celdas electroquímicas, ultrasonido, un potencióstato/galvanostato acoplado a un computador.

### **III.2. Síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas de metales de transición Rh-Ru y Rh-Pd**

Las síntesis vía electroquímica de las nanopartículas bimetálicas se realizaron mediante electrólisis a corriente y potencial controlado. Para ello se emplearon disoluciones de las sales de los metales de interés como precursores de las nanopartículas, en presencia de bromuro de tetrapropilamonio como agente estabilizante y electrolito. Todas las síntesis se llevaron a cabo en una celda electroquímica, con agitación constante suministrada por un agitador magnético a 1000 rpm y bajo atmósfera de argón. Antes de realizar cada síntesis, la celda fue purgada mediante burbujeo de argón durante 25-30 min.

El esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis, se muestra en la Figura III.1. Los electrodos se conectaron a un potencióstato/galvanostato. 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 prevenir la oxidación. Se utilizó como cátodo una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl. Las sales precursoras para realizar las síntesis fueron  $\text{RhCl}_3$  y  $\text{PdBr}_2$  en el caso de la nanopartículas de Rh-Pd; y para las nanopartículas de Rh-Ru se utilizó  $\text{RhCl}_3$  y  $\text{RuCl}_3$ .

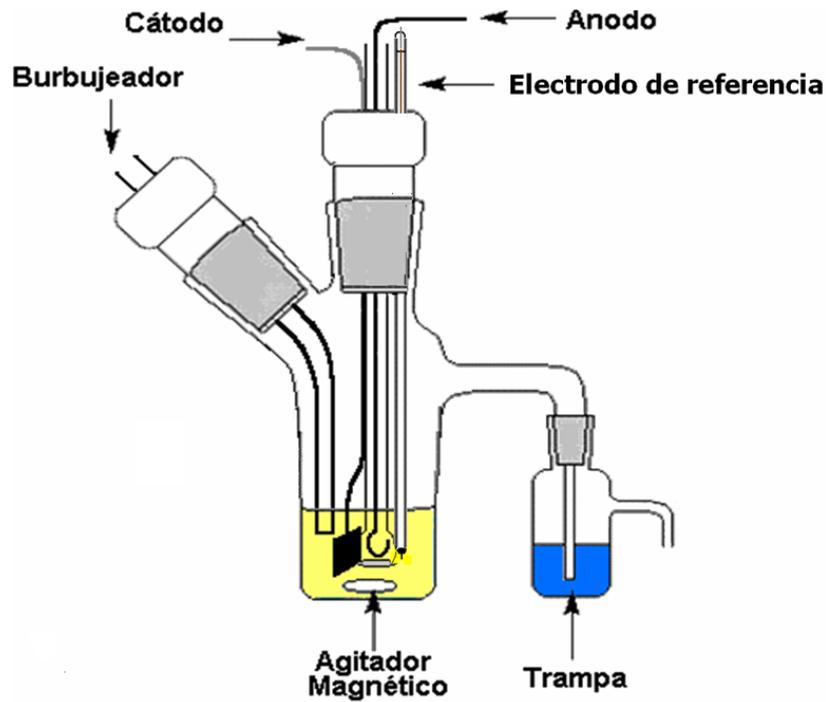


Figura III.1. Esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis electroquímica de las nanopartículas bimetálicas.

Tabla III.1. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pd, a densidad de corriente constante.

Síntesis	+/- j mA/cm <sup>2</sup>	[ ] de sales precursoras mol/L	[ ] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02)mL
1	-5	(1.10 <sup>-3</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
2	-1	(1.10 <sup>-3</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
3	-2	(1.10 <sup>-3</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
9	-5	(1.10 <sup>-3</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	5.10 <sup>-2</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
10	-5	(1.10 <sup>-3</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	5.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
13	-5	(1.10 <sup>-2</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
14	-5	(1.10 <sup>-1</sup> Rh) /(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O

Tabla III.2. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Pd, a potencial controlado.

Síntesis	E (V/Ag/AgCl)	[ ] de sales precursoras mol/L	[ ] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02)mL
4	-0,7	(1.10 <sup>-3</sup> Rh)/(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
5	-0,5	(1.10 <sup>-3</sup> Rh)/(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
6	-0,2	(1.10 <sup>-3</sup> Rh)/(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
15*	-1,3	1.10 <sup>-3</sup> Pd	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
16**	-1,0	(1.10 <sup>-3</sup> Rh)/(1.10 <sup>-3</sup> Pd)	----	EtOH/H <sub>2</sub> O

15\* nanopartículas monometálicas de Pd

16\*\* partículas sin estabilizante, electrolito = KCl 0,1mol/L

EtOH: Etanol

Tabla III.3. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Ru, a densidad de corriente constante.

Síntesis	+/- j mA/cm <sup>2</sup>	[ ] de sales precursoras mol/L	[ ] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02)mL
6	-3,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	THF
9	-0,2	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	ACN
12	-5,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
13	-3,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
14	-1,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
15	-5,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	5.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
16	-5,0	1.10 <sup>-3</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	5.10 <sup>-2</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
17	-5,0	1.10 <sup>-2</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
18	-5,0	1.10 <sup>-1</sup> Rh /1.10 <sup>-3</sup> Ru	1.10 <sup>-1</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O

THF: Tetrahidrofurano

ACN: Acetonitrilo

Tabla III.4. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Ru, a potencial controlado.

Síntesis	E (V/Ag/AgCl)	[ ] de sales precursoras mol/L	[ ] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02)mL
1	-1,10	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/ACN
2	-1,10	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/ACN
3	-0,80	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH
4	-1,00	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
10	-0,70	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
11	-0,85	$1.10^{-3}$ Rh / $1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O
19 <sup>***</sup>	-1,20	$1.10^{-3}$ Ru	$1.10^{-1}$ (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	EtOH/H <sub>2</sub> O

19<sup>\*\*\*</sup> nanopartículas monometálicas de Ru

### III.3. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas

Para el análisis voltamperométrico se utilizó un potenciostato/galvanostato acoplado a un computador como se muestra en la Figura III.2

El estudio de las propiedades redox de las nanopartículas sintetizadas se realizó utilizando un electrodo de carbón vitreo de 1,00 cm<sup>2</sup> de área y 0,20 cm. de espesor, sobre el cual se colocaban las partículas dispersas en EtOH; posteriormente se realizaba un tratamiento térmico en una mufla a 300° C durante 1h 30 min.

Se empleó una celda con una disposición de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo (una placa de Au de  $1 \text{ cm}^2$  de área) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Este estudio se realizó con disoluciones de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol/L}$ . Se empleó voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido. Para realizar un estudio comparativo de las propiedades redox de las partículas con el material másico, se caracterizaron bajo las mismas condiciones una placa de Rh de  $0,30 \text{ cm}^2$  y una placa de Pd de  $1,1 \text{ cm}^2$ , respectivamente.

Los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas sintetizadas se realizaron en disoluciones de  $(10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$ ,  $0,5 \text{ mol/L}$  en ácido sulfúrico y  $8 \text{ mol/L}$  en metanol, ó  $0,5 \text{ mol/L}$  en ácido sulfúrico y  $8 \text{ mol/L}$  en ácido fórmico

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón.

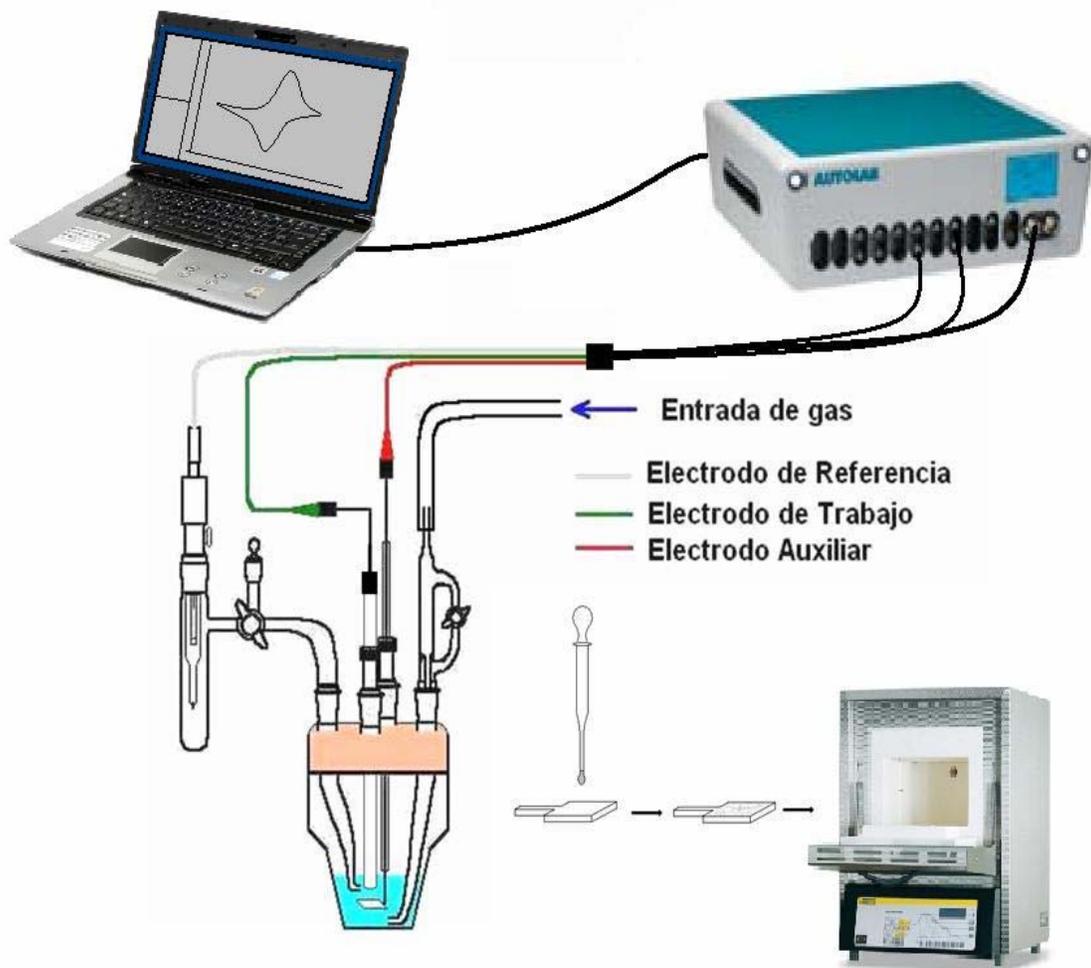


Figura III.2. Esquema experimental utilizado para la caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas.

Tabla III.5. Gramos de nanopartículas colocados sobre el electrodo de carbón vítreo

<b>Tipo de nanopartícula</b>	<b>Parámetro de síntesis</b>	<b>Peso del electrodo (<math>\pm 0,0001 \cdot 10^{-1}</math>)g</b>	<b>Peso del electrodo+las nanopartículas (<math>\pm 0,0001 \cdot 10^{-1}</math>)g</b>	<b>Peso de las nanopartículas (<math>\pm 0,1 \cdot 10^{-4}</math>)g</b>
Rh-Pd	-0,7V/Ag/AgCl	$4,7125 \cdot 10^{-1}$	$4,7140 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-0,5V/Ag/AgCl	$4,7110 \cdot 10^{-1}$	$4,7128 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-0,2V/Ag/AgCl	$4,710 \cdot 10^{-1}$	$4,7116 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-5,00mA	$4,708 \cdot 10^{-1}$	$4,7099 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-2,00mA	$4,7065 \cdot 10^{-1}$	$4,7085 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-1,00mA	$4,7040 \cdot 10^{-1}$	$4,7064 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-5mA $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L en Rh	$4,7010 \cdot 10^{-1}$	$4,7030 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Rh-Pd	-5mA $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Rh	$4,6985 \cdot 10^{-1}$	$4,7003 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-1,00V/ENH	$4,6960 \cdot 10^{-1}$	$4,6982 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-0,85V/ENH	$4,6930 \cdot 10^{-1}$	$4,6953 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-0,70V/ENH	$4,6895 \cdot 10^{-1}$	$4,6912 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-5,00mA	$4,6870 \cdot 10^{-1}$	$4,6891 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-3,00mA	$4,6833 \cdot 10^{-1}$	$4,6848 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Rh-Ru	-1,00mA	$4,6801 \cdot 10^{-1}$	$4,6818 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Rh-Ru -5mA	1.10 <sup>-1</sup> mol/L en Rh	4,6780.10 <sup>-1</sup>	4,46805.10 <sup>-1</sup>	2,5.10 <sup>-4</sup>
Rh-Ru -5mA	1.10 <sup>-2</sup> mol/L en Rh	4,6745.10 <sup>-1</sup>	4,6768.10 <sup>-1</sup>	2,3.10 <sup>-4</sup>

### **III.4. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas**

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio electrónico de transmisión con un voltaje acelerador de 100 y otro de 200 kV. Se utilizaron rejillas de cobre de 100 mesh cubiertas con colodión/grafito. Las muestras se prepararon para su observación por MET por el método de suspensión vía húmeda haciendo una suspensión de las partículas en etanol/agua al 40% y luego colocando una gota del sobrenadante en la rejilla, figura III.3.

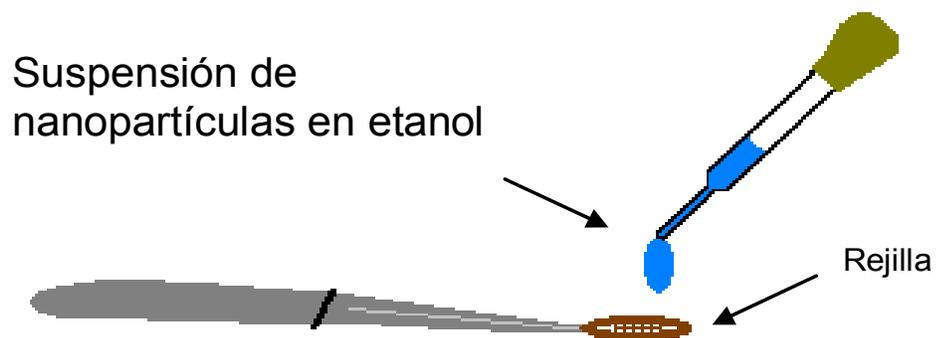


Figura III.3. Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.

En el caso de las nanopartículas de Rh-Pd, la determinación del porcentaje de rodio y paladio se realizó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica. En este caso, se pesaron  $(2,95 \cdot 10^{-3} \pm 0,01 \cdot 10^{-3})$  g del producto de la síntesis 4 y  $(1,10 \cdot 10^{-3} \pm 0,01 \cdot 10^{-3})$  g del producto de la síntesis 6, que fueron digeridos en  $(1,000 \pm 0,006)$  mL de agua regia (3:1 HCl/HNO<sub>3</sub>) durante 30 min, por último cada uno se enrazó a un volumen de  $(25,00 \pm 0,03)$  mL y así se obtuvieron las muestras A y B, las cuales fueron analizadas por la técnica antes mencionada.

Cabe destacar que por ésta ser una técnica destructiva y que requiere de una cantidad considerable de analito, este análisis sólo se pudo realizar para dos muestras, donde se tenía suficiente cantidad de sólido.

Los análisis por espectroscopía de UV-visible fueron realizados en un espectrofotometro para la medida de la absorbancia, se colocaron las nanopartículas dispersas en medio acuoso o las disoluciones de las sales de partida, en celdas de cuarzo con un camino óptico de 1,00cm; el rango de longitudes de ondas fue desde 300 hasta 180 nm y cabe destacar que este experimento se realizó de manera cualitativa.

## **IV. Resultados y Discusión**

### **IV.1. Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd**

#### **IV.1.1 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd a densidad de corriente constante.**

En las síntesis realizadas bajo estas condiciones el estabilizante utilizado fue  $(C_3H_7)_4NBr$ , el cual permitió la estabilización de las partículas por efecto electroestérico. En todos los casos se partió de disoluciones coloreadas y al cabo de cierto tiempo éstas se tornaron incoloras con la presencia de un sólido, tanto en la superficie del electrodo como disperso en la disolución. Todos los sólidos obtenidos mediante este método son de color negro, se obtuvieron en un tiempo de reacción aproximado de 3 horas y fueron caracterizados de la siguiente manera; para determinar el tamaño de partícula se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y sus propiedades redox se estudiaron por voltamperometría cíclica.

##### **IV.1.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

###### **➤ Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5mA**

En la figura IV.1 puede observarse una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución de las partículas de Rh-Pd obtenidas a -5 mA, con este resultado sólo fue posible medir 15 partículas con un diámetro promedio de partícula de

$2,0\pm 0,4\text{nm}$ ; en el círculo se encierra una de las partículas medidas. En la esquina superior izquierda se insertó el patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas que es en forma de anillos, lo cual es indicativo del carácter cristalino y nanométrico del material sintetizado.

En la tabla IV.1 se presentan las distancias interplanares determinadas en el patrón de difracción y los valores reportados en las tarjetas JPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data). Un análisis de los datos obtenidos permiten establecer que en la muestra pueden estar presentes fases metálicas (Rh(0) y Pd(0)) así como fases oxidadas de ambos metales.

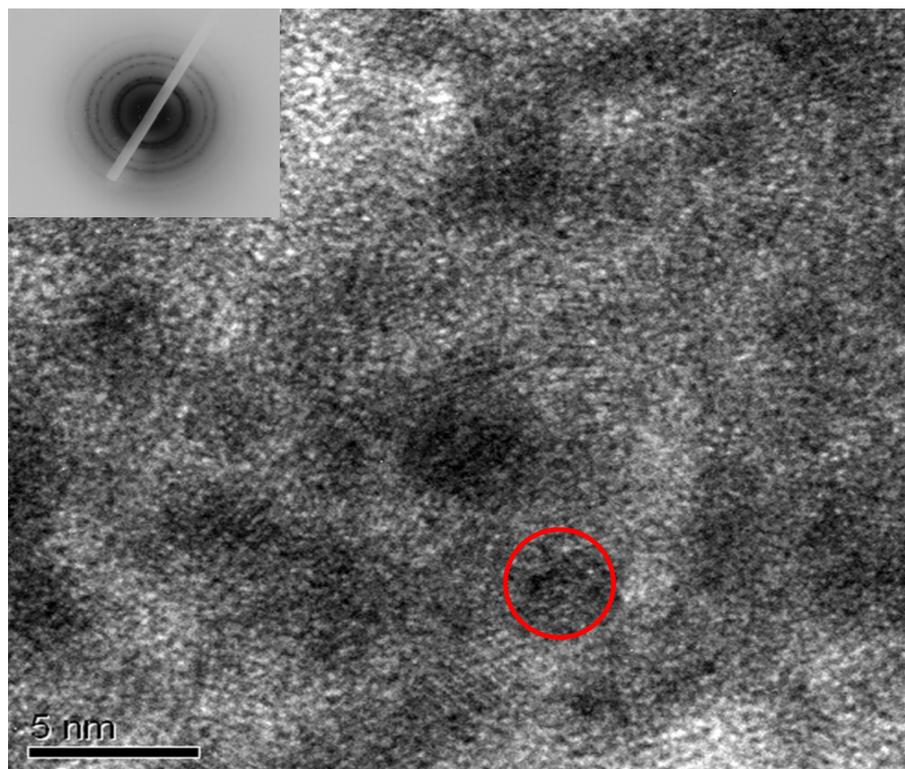


Figura IV.1. Micrografía de alta resolución de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-5\text{mA}$  (síntesis 1). Patrón de difracción de electrones (esquina superior izquierda)

Tabla IV.1. Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5,0 mA, con TPABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD

Rh-Pd -5mA		
$d_{exp}$ (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) $d_{hkl}$ (Å)	N° de Tarjeta
2,43	$Pd_xRh_{1-x}O_2$ ( $d_{102}$ ; 2,5100)	18-0952
	$Rh_2O_3$ ( $d_{222}$ ; 2,2945)	76-0148
2,11	Rh(0) ( $d_{111}$ ; 2,1960)	05-0685
	PdO ( $d_{110}$ ; 2,1354)	85-0713
1,49	$Pd_xRh_{1-x}O_2$ ( $d_{004}$ ; 1,50)	18-0952
	$Rh_2O_3$ ( $d_{312}$ ; 1,4945)	76-0148
1,26	Rh(0) ( $d_{220}$ ; 1,3450)	05-0685
	PdO ( $d_{211}$ ; 1,3089)	85-0713
1,20	Pd(0) ( $d_{311}$ ; 1,1729)	46-1043
	Rh(0) ( $d_{311}$ ; 1,1468)	05-0685
0,96	Pd(0) ( $d_{331}$ ; 0,89247)	46-1043
	Rh(0) ( $d_{331}$ ; 0,87240)	05-0685

➤ **Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA**

La figura IV. 2 a. muestra la micrografía de campo claro de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA (síntesis 2); a pesar de que se puede observar aglomeración de las partículas, mediante el programa IMAGE J fue posible determinar el diámetro de cada partícula (la flecha roja indica la zona donde se encuentran las partículas medidas) y determinar el tamaño de las mismas; con dichos datos se construyó el

histograma correspondiente (figura IV.2.b), donde la distribución de tamaños de partículas va desde 2,00 hasta 9,00 nm; al hacer un ajuste gaussiano de los datos, se obtiene que el tamaño promedio de partícula es de  $(5,0 \pm 0,2)$  nm. En la esquina superior derecha de la micrografía se insertó el patrón de difracción de electrones, en este caso es de anillos, las distancias interplanares encontradas experimentalmente en éste, se encuentran reportadas en la tabla IV.2, donde se colocan también las distancias reportadas en las tablas JPDS-ICDD; de esta comparación se puede decir que para esta síntesis se encuentra los metales de partida en diferentes fases, ya sean metálicas u oxidadas.

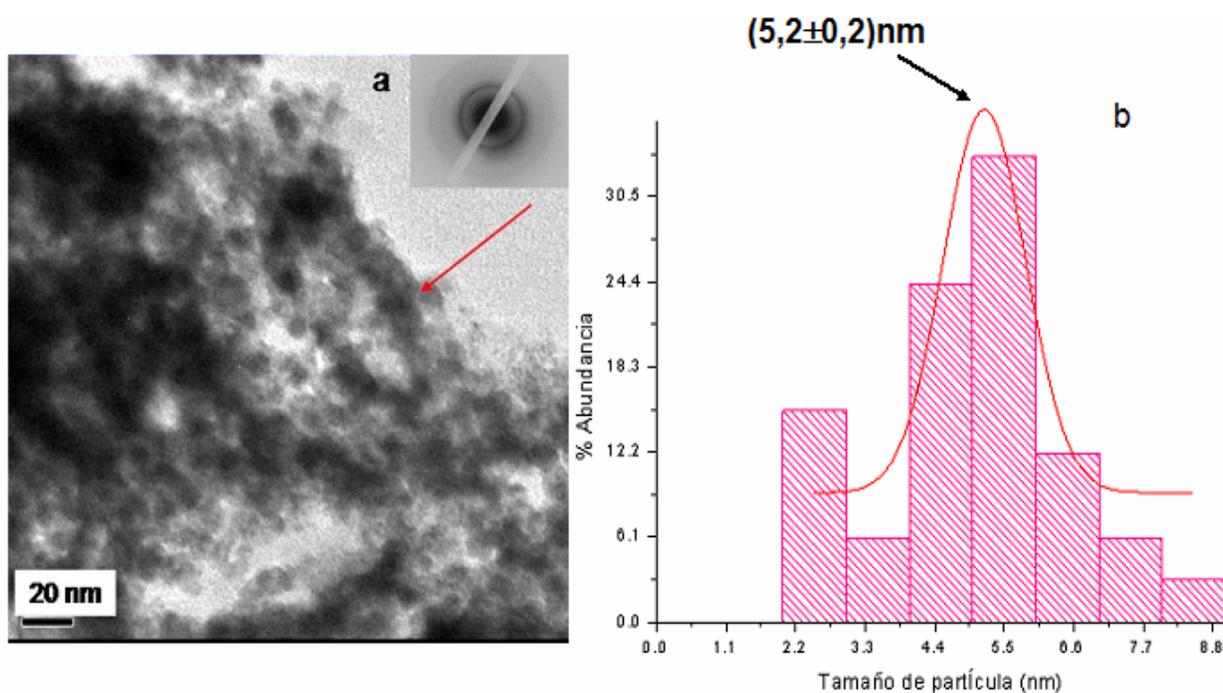


Figura IV.2. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

Tabla IV.2. Tabla IV.1. Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1,0 mA, con TPABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD

Rh-Pd -1 mA		
$d_{exp}$ (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) $d_{hkl}$ (Å)	N° de Tarjeta
2,40	Pd(0) ( $d_{111}$ ; 2,2458)	46-1043
	Pd <sub>0,5</sub> Pd <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( $d_{211}$ ; 2,3498)	71-1866
	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $d_{222}$ ; 2,2945)	73-0168
2,07	PdO ( $d_{220}$ ; 1,9900)	46-1211
	PdO ( $d_{110}$ ; 2,1354)	85-0713
1,48	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $d_{312}$ ; 1,4945)	76-0148
	Pd <sub>x</sub> Rh <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> ( $d_{004}$ ; 1,50)	18-0952
1,25	Rh(0) ( $d_{220}$ ; 1,3450)	05-0685
	PdO ( $d_{211}$ ; 1,3089)	85-0713
1,21	Pd(0) ( $d_{311}$ ; 1,1729)	46-1043
	Rh(0) ( $d_{311}$ ; 1,1468)	05-0685

En la figura IV.3 se muestra una micrografía de alta resolución de las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a -1 mA; la imagen en el recuadro muestra un arreglo de los planos cristalográficos de una partícula, de separación 2,7y 2,0 posiblemente pertenecientes a Rh(0) y Pd(0). El cuadrado rojo encierra una partícula, las líneas que se observan son los planos cristalográficos de los cuales se realizan las medidas.

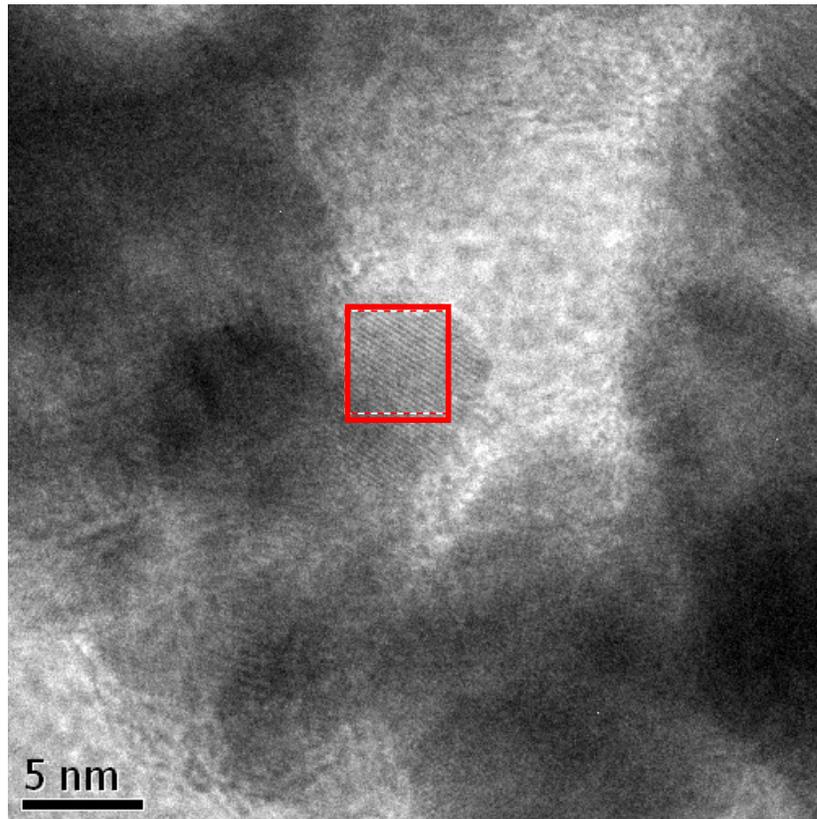


Figura IV.3. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA.

➤ **Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2 mA**

En la síntesis 3 se obtuvieron las nanopartículas de Rh-Pd a -2 mA; la micrografía correspondiente a dicha síntesis y su respectivo histograma se puede observar en la figura IV. 4. En esta micrografía se observa que las partículas están bien separadas, lo que facilitó la observación de su morfología (el círculo rojo demarca una partícula), así como la medida de sus diámetros; con estos datos se construyó el histograma

correspondiente donde se encontró que el tamaño de partícula está entre 1,0 - 3,00 nm y el tamaño promedio de éstas fue de  $(2,0 \pm 0,1)$ nm.

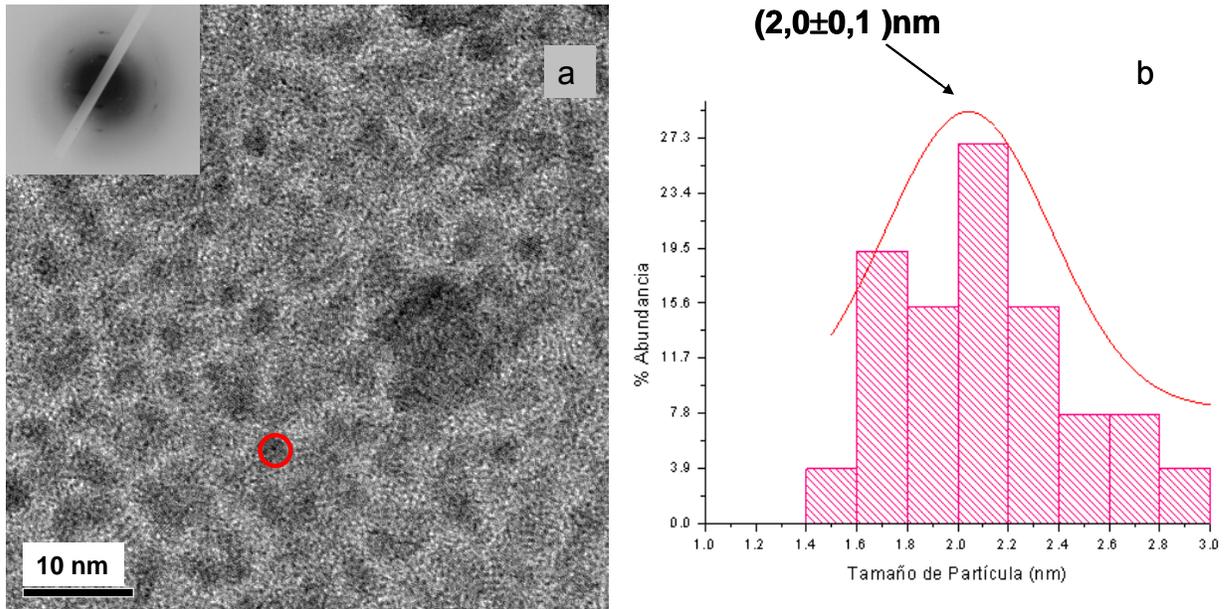


Figura IV.4. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

La micrografía de alta resolución de esta síntesis se observa en la figura IV.5, donde el círculo rojo demarca una partícula y puede observarse un arreglo de planos cristalográficos de la misma, los cuales al ser medidos pueden permitir determinar las fases de los metales presentes en las nanopartículas.

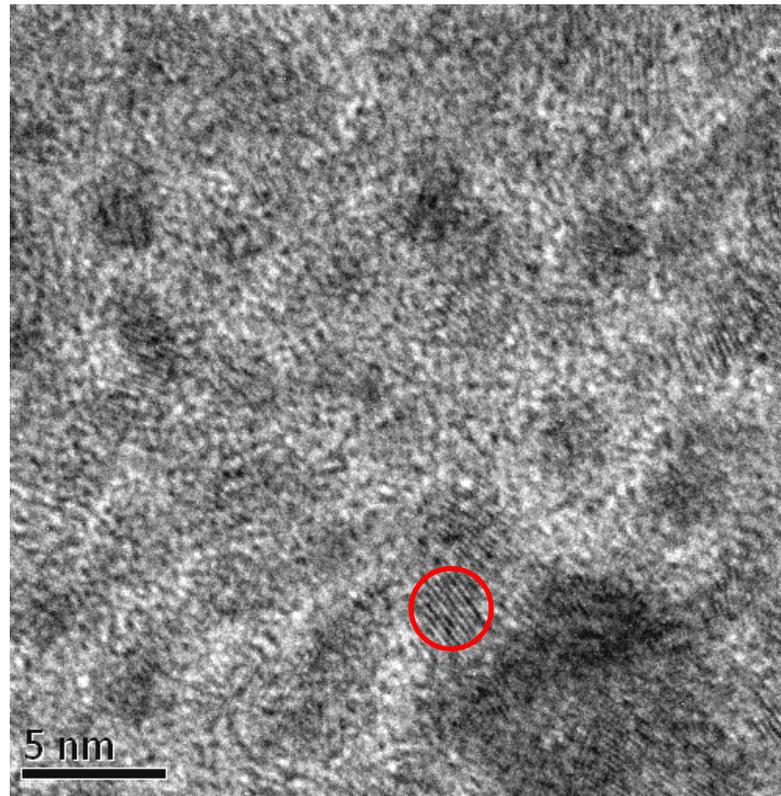


Figura IV.5. Micrografía en alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2 mA

El patrón de difracción de electrones se inserta en la esquina superior izquierda de la figura IV.4; al igual que en los productos de la síntesis 1 y 2 se obtiene un patrón de anillos; en la tabla IV.3; se comparan los valores  $d_{hkl}$  obtenidos experimentalmente con los reportados en las tablas JPDS-ICDD; en este caso no se pueden deducir las fases presentes, ya que sólo se pudieron medir dos anillos.

Tabla IV.3. Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2,0 mA, con TPABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD

Rh-Pd -2 mA		
$d_{exp}$ (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) $d_{hkl}$ (Å)	N° de Tarjeta
2,13	Rh(0) ( $d_{111}$ ; 2,1960)	05-0685
	PdO ( $d_{110}$ ; 2,1354)	85-0713
1,22	Pd(0) ( $d_{311}$ ; 1,1729)	46-1043
	Rh(0) ( $d_{311}$ ; 1,1468)	05-0685

En resumen, en todas las síntesis de las nanopartículas Rh-Pd a densidad de corriente constante se obtuvieron los patrones de difracción de electrones, de anillos o anillos y puntos como es de esperarse en el caso de las nanopartículas<sup>3</sup>. La tabla IV.4 muestra los tamaños de partículas y la densidad de corriente a la cual fueron sintetizadas, donde se puede observar que a mayor densidad de corriente, menor es el tamaño de partícula; al graficar estos datos se puede observar mejor esta tendencia (figura IV.6), lo cual puede atribuirse a la mayor formación de centros metálicos en menor tiempo a medida que aumenta la densidad de corriente<sup>22</sup>.

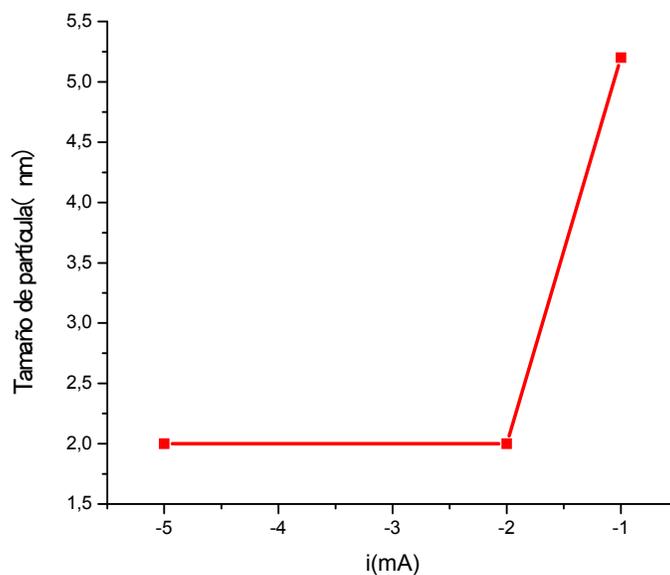


Figura IV.6. Dependencia del diámetro promedio de las partículas con la densidad de corriente aplicada.

Tabla IV.4. Tamaño promedio de las partículas sintetizadas a densidad de corriente constante

Síntesis	+/- j mA/cm <sup>2</sup>	Tamaño promedio de partícula (nm)
1	-5	(2,0± 0,4)
2	-1	(5,2 ± 0,2)
3	-2	(2,0 ± 0,1)

Por otra parte, mediante la técnica de cronopotenciometría también se sintetizaron nanopartículas Rh-Pd variando la concentración de los precursores (síntesis 13 y 14) y la concentración del estabilizante (síntesis 9 y 10), de las cuales no se pudieron obtener las micrográficas correspondientes. Las variaciones que se realizaron fueron con la intención de comparar la influencia de estos parámetros en el tamaño y en las propiedades redox de las partículas.

#### **IV.1.2 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Pd a potencial controlado.**

Por el método de cronoamperometría, se sintetizaron partículas a -0,7; -0,5 y -0,2 V/Ag/AgCl, síntesis 4, 5 y 6 respectivamente. Éstas se llevaron a cabo en un tiempo aproximado de 2,5 horas. Las micrográficas e histogramas de dichas síntesis se discuten a continuación.

##### **IV.1.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

###### **➤ Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -0,7V/Ag/AgCl**

En la figura IV.7 se muestra la micrografía obtenida para la síntesis a -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 4), en ésta se observa gran cantidad de partículas separadas así como aglomerados de las mismas en los cuales se puede observar que están formados por una gran cantidad de partículas, éstas en su mayoría menores a 1,0 nm. Al realizar un minucioso análisis de la micrografía se encontró que el tamaño de partícula varía entre

0,2 - 2,0 nm y el tamaño promedio de partícula fue de  $(0,87 \pm 0,01)$  nm. La flecha roja señala las zonas donde fueron medidas las partículas.

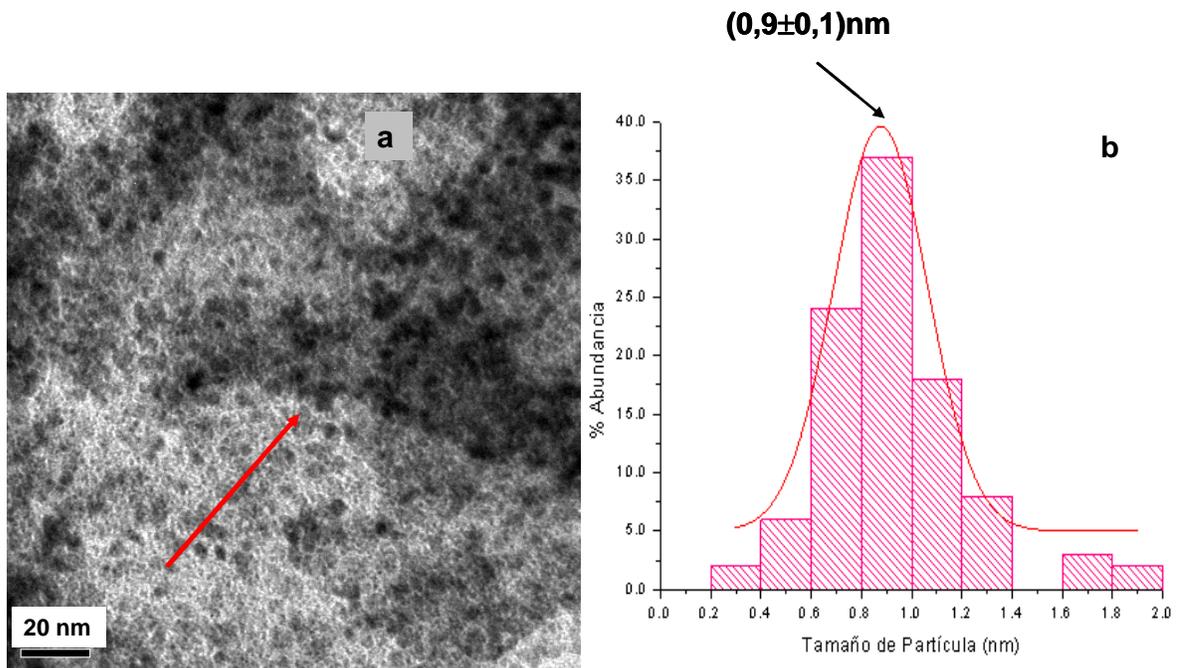


Figura IV.7. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,7$  V/Ag/AgCl. b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

Para estas partículas se realizó un estudio de espectroscopía de absorción atómica, obteniéndose que éstas tienen mayor concentración de Pd que de Rh, en este caso 90% de Pd y 10% de Rh, el hecho que las partículas tengan mayor proporción de uno de los metales es debido a los potenciales de reducción de los mismos; el potencial de reducción del Pd es 0,97 V y el de Rh es 0,83 V como el potencial aplicado es de  $-0,7$  V/Ag/AgCl, el  $\Delta V$  (0,27V) es mayor para el caso del Pd, por lo tanto éste se deposita en mayor cantidad. La micrografía de alta resolución de estas nanopartículas se muestra en la figura IV.8, donde el círculo rojo encierra el área de una nanopartícula, las líneas que se observan corresponden a los planos cristalográficos.

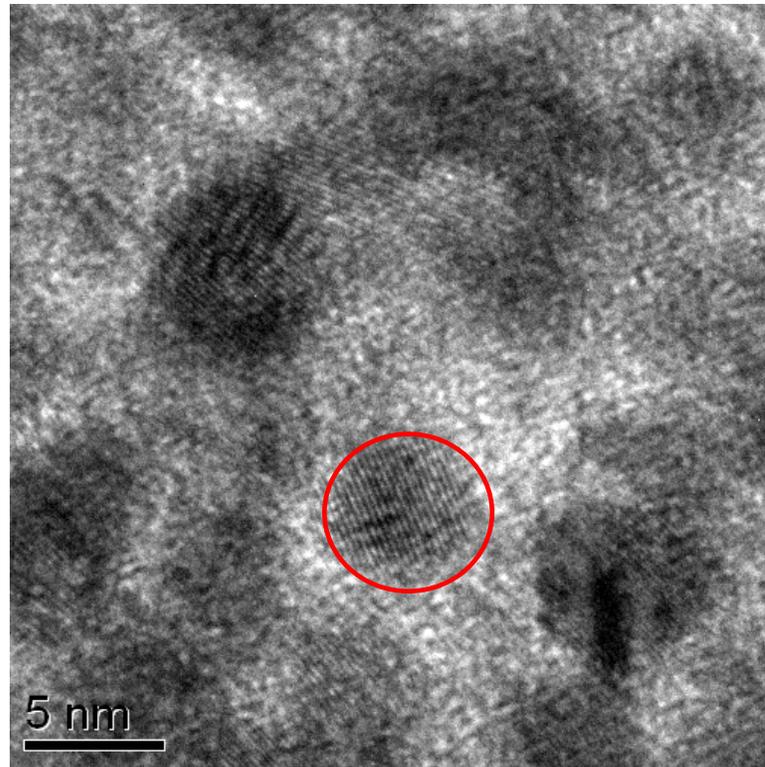


Figura IV.8. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,7 \text{ V/Ag/AgCl}$

➤ **Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$**

La síntesis 5, se llevó a cabo mediante una cronoamperometría a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$ . La micrografía obtenida para ésta con su correspondiente histograma, se muestra en la figura IV. 9. Al realizar el respectivo análisis, se determinó que la distribución de tamaños de las partículas se encuentra entre  $0,5-4,0 \text{ nm}$  con estos datos se construyó el histograma y luego de realizar un ajuste gaussiano se obtuvo que el tamaño

promedio de partícula es de  $(1,6\pm 0,1)$  nm. Las zonas marcadas con las flechas son aquellas donde se encuentran las partículas.

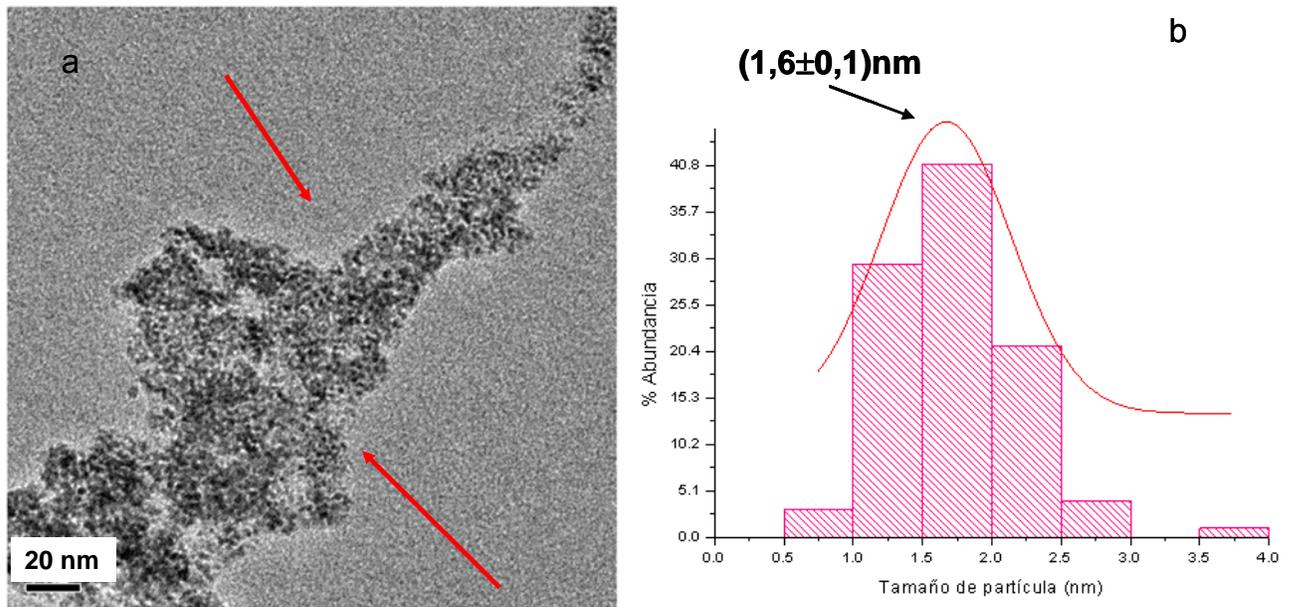


Figura IV.9. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,5$  V/Ag/AgCl. b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

La figura IV.10, muestra la micrografía de alta resolución de las nanopartículas sintetizadas a  $-0,5$  V/Ag/AgCl, la zona encerrada en el círculo rojo es una nanopartícula, donde se observan sus planos cristalográficos.

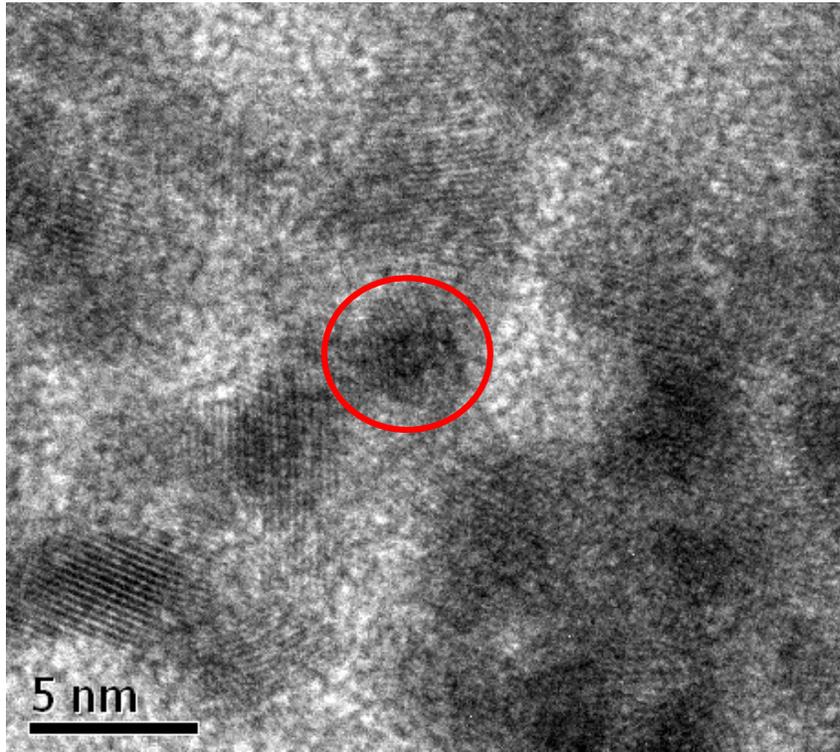


Figura IV.10. Micrografía de alta resolución de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$

➤ **Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$**

Por este método también se sintetizaron partículas a  $-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ , el análisis por MET dio como resultado la micrografía de campo claro que se muestra en la figura IV.11 a, aquí a pesar que las partículas se observan un poco aglomeradas, se pueden medir los diámetros de las partículas, dando como resultado, que varían entre 1,0-3,5 nm y el tamaño promedio de partícula es de  $(2,2 \pm 0,1) \text{ nm}$ . Para esta síntesis también se realizó un estudio por espectroscopía de absorción atómica (EAA), obteniendo que éstas tienen mayor porcentaje de Pd (91%) que de Rh (9%) en su composición, esto se debe a la diferencia de potencial entre los potenciales de reducción del Pd y del Rh con

el potencial aplicado, en este caso el  $\Delta V$  para el Pd es mayor y éste se depositará en mayor cantidad. No se puede realizar una tendencia o hacer un estudio comparativo de los resultados obtenidos por EAA ya que por falta de sólido suficiente, este estudio sólo se pudo llevar a cabo para los productos obtenidos de las síntesis 4 y 6.

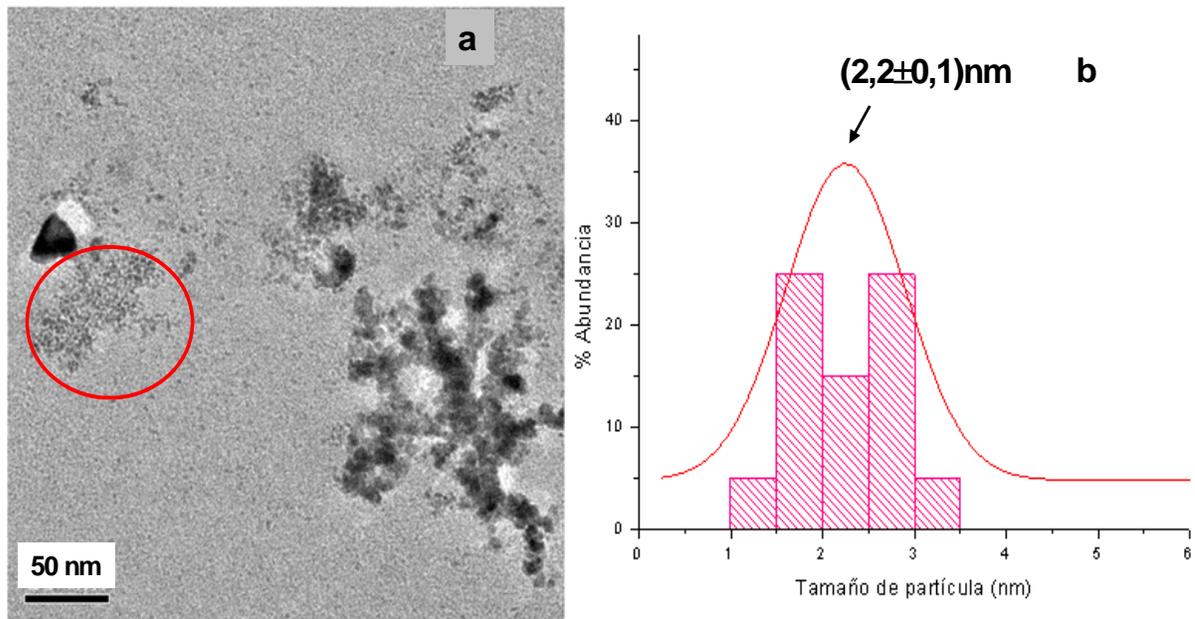


Figura IV.11. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a  $-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ . b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

En la tabla IV.5 se muestran los tamaños de partículas y los potenciales aplicados para cada síntesis, se puede observar que a medida que el potencial aplicado es más negativo el tamaño de partícula disminuye, este resultados corrobora lo que se esperaba ya que un mayor sobrepotencial favorece la formación de mayor número de centros metálicos en menor tiempo, los cuales son estabilizados por el surfactante, en este caso un estabilizante electroestérico como lo es el TPABr, evitando así el crecimiento de los centros metálicos y la aglomeración de los mismos.

Tabla IV.5. Tamaño promedio de las partículas sintetizadas a potencial controlado.

Síntesis	E (V/Ag/AgCl)	Tamaño promedio de partícula (nm)
4	-0,7	(0,9 ± 0,1)
5	-0,5	(1,7±0,1)
6	-0,2	(2,3±0,1)

## **IV.2. Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Ru**

### **IV.2.1 Síntesis electroquímica de nanopartículas Rh-Ru a densidad de corriente constante.**

La síntesis de las nanopartículas Rh-Ru a densidad de corriente constante, dieron como resultado soluciones incoloras con abundante sólido negro, este sólido son las nanopartículas. Por esta vía se sintetizaron partículas a -5, -3, y -1 mA, las cuales fueron caracterizadas por MET y voltamperometría cíclica.

En la figura IV.12, se observan la micrografía (a) y el histograma (b) de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -3mA, en este caso se pudo realizar el análisis del diámetro de nanopartículas y la construcción de su respectivo histograma, del cual se obtuvo que la distribución de tamaño de partículas está comprendido entre 0,5 - 8,0

nm y el tamaño promedio es de  $(3,0 \pm 0,1)$  nm. En la tabla IV.6, se observan los valores de la indexación del patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas, con los cuales se podría decir que se encuentran presentes fases metálicas y oxidadas de los metales que conforman las partículas.

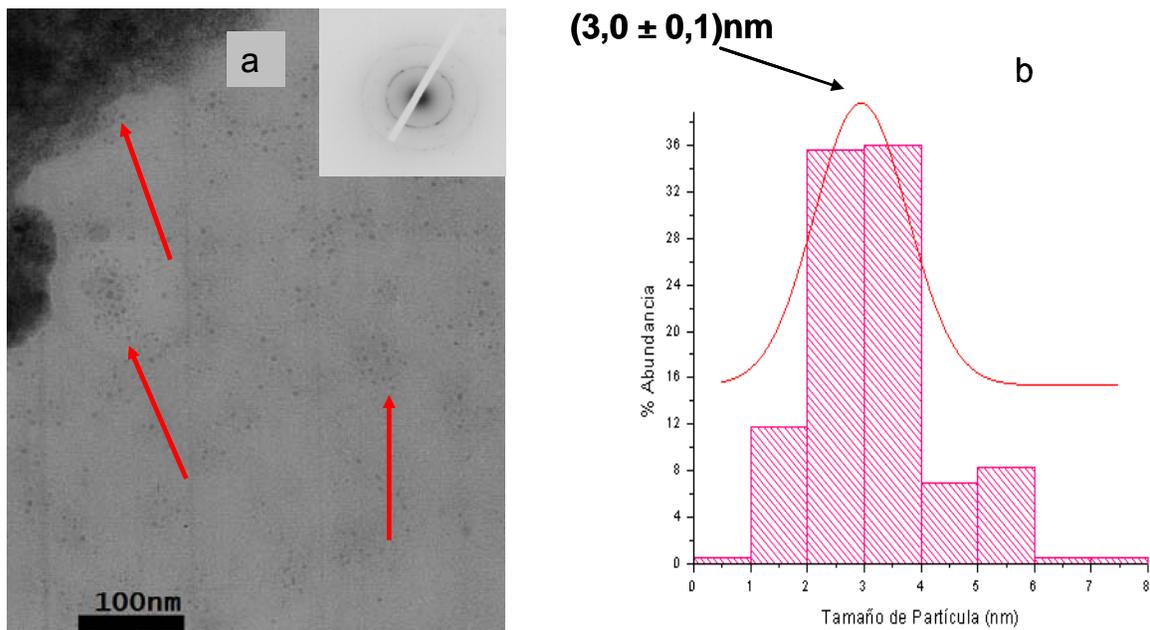


Figura IV.12. a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -3mA. b) Histograma correspondiente a la micrografía a

Tabla IV.6. Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -3,0 mA, con TPABr como estabilizante, y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD

Rh-Ru -3 mA		
$d_{exp}$ (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) $d_{hkl}$ (Å)	N° de Tarjeta
2,17	Ru(0) (d002; 2,1420)	06-0663
	Rh(0) (d111; 2,1960)	06-0663
1,06	Rh(0) (d311; 1,1468)	06-0663

Para las nanopartículas sintetizadas a -5 y -1mA, no se pudo realizar un análisis del tamaño, ya que las micrografías obtenidas en estos casos muestran aglomerados de partículas.

#### IV.2.2 Síntesis electroquímica de nanopartículas de Rh-Ru a potencial controlado.

Por este método se sintetizaron nanopartículas de Rh-Ru a -1,00; -0,85 y -0,70 V/Ag/AgCl; las cuales se caracterizaron por MET y por voltamperometría cíclica. En todos los casos se obtuvieron sólidos negros. Las imágenes de MET no permitieron medir el tamaño de la partícula. Sin embargo el análisis de los patrones de difracción de electrones, permitieron construir la tabla IV.7, en ella se encuentran las distancias interplanares encontradas experimentalmente comparadas con las distancias reportadas en las tablas JPDS-ICDD, de los resultados obtenidos se puede decir que se encuentran los dos metales precursores en sus fases metálicas y oxidadas

Tabla IV.7. Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -1,0 V, con TPABr como estabilizante, y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD

Rh-Ru -1V		
$d_{exp}$ (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) $d_{hkl}$ (Å)	N° de Tarjeta
2,17	Ru(0) ( $d_{002}$ ; 2,1420)	06-0663
	Rh(0) ( $d_{111}$ ; 2,1960)	06-0663
1,47	$Ru_{0,5}Rh_{0,5}O_2$ ( $d_{310}$ ; 1,4940)	40-1439
1,23	$RuO_2$ ( $d_{301}$ ; 1,3486)	73-1469
1,06	Rh(0) ( $d_{311}$ ; 1,1468)	06-0663

### **IV.3. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas**

#### **IV.3.1 Caracterización electroquímica de nanopartículas Rh-Pd**

Mediante el estudio electroquímico se pueden determinar las propiedades redox de las nanopartículas, mostrando sus posibles aplicaciones como electrocatalizadores en la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas como metanol y/o ácido fórmico.

Las nanopartículas de Rh-Pd obtenidas a densidad de corriente constante así como a potencial controlado, fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica en una solución de  $H_2SO_4$  0,5 mol/L. Adicionalmente se realizó el estudio electroquímico del material másico con la finalidad de comparar su comportamiento con el de las

nanopartículas bimetálicas sintetizadas. En la figura IV.13 y figura IV. 14, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo de Rh y Pd másico respectivamente, bajo las mismas condiciones experimentales que fueron caracterizadas las nanopartículas Rh-Pd.

En la figura IV.13 se observa un proceso de oxidación a 0,7 V/ENH correspondiente a la formación de los óxidos de rodio, un proceso de reducción a 0,25 V/ENH y entre 0,2 y -0,01 V/ENH se encuentra la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

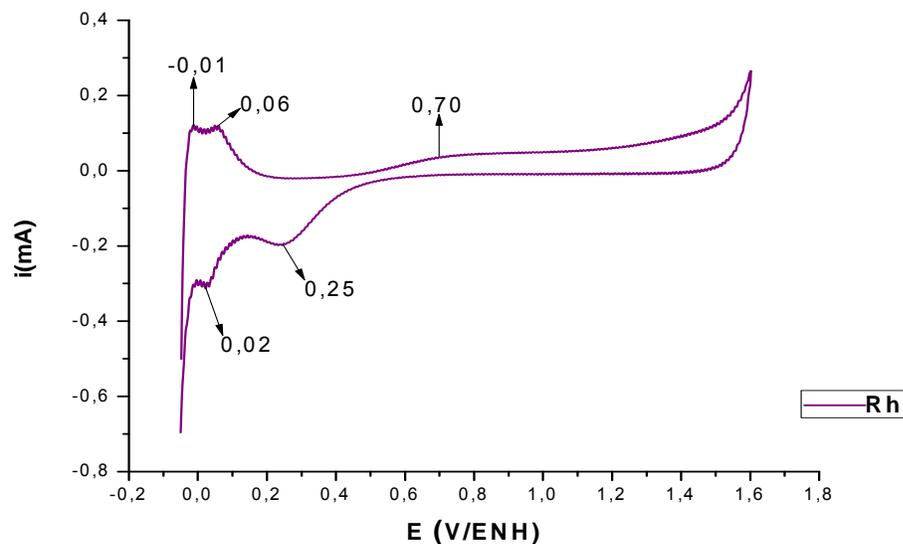


Figura IV.13. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo másico de Rh de  $0,30 \text{ cm}^2$ , en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50 mV/s.

Para el electrodo de Pd, se pueden observar una zona de formación de óxidos de Pd a 0,99 V/ENH aproximadamente, una zona donde se aprecia la reducción de los óxidos

de Pd alrededor de 0,65 V/ENH y una zona de adsorción y desorción de hidrógeno entre 0,1 - 0,2 V/ENH.

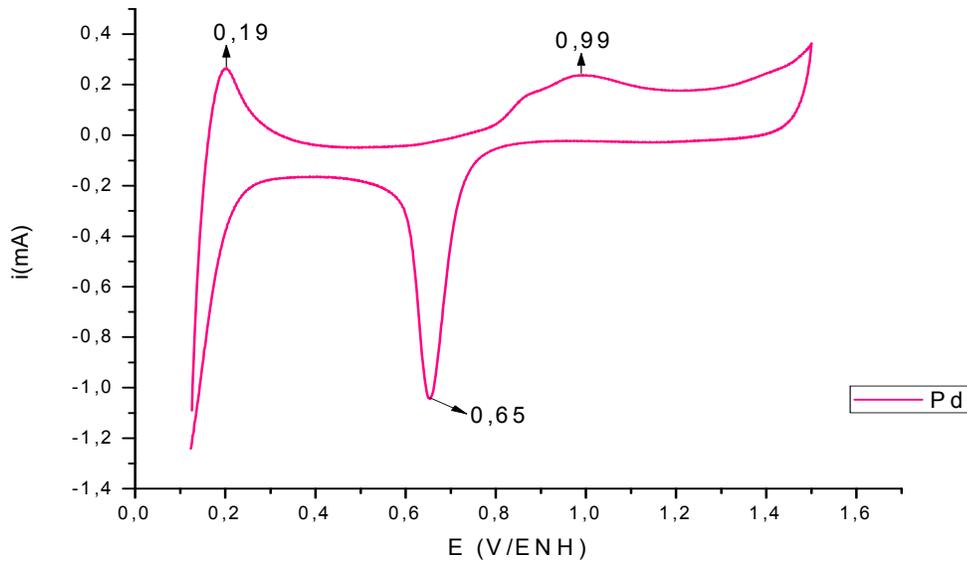


Figura IV.14. Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo másico de Pd de  $1,10 \text{ cm}^2$ , en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50 mV/s.

#### IV.3.1.1 Caracterización electroquímica de nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a densidad de corriente constante

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos de la caracterización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M de las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a densidad de corriente constante en EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  como solvente y TPABr como estabilizante y electrolito.

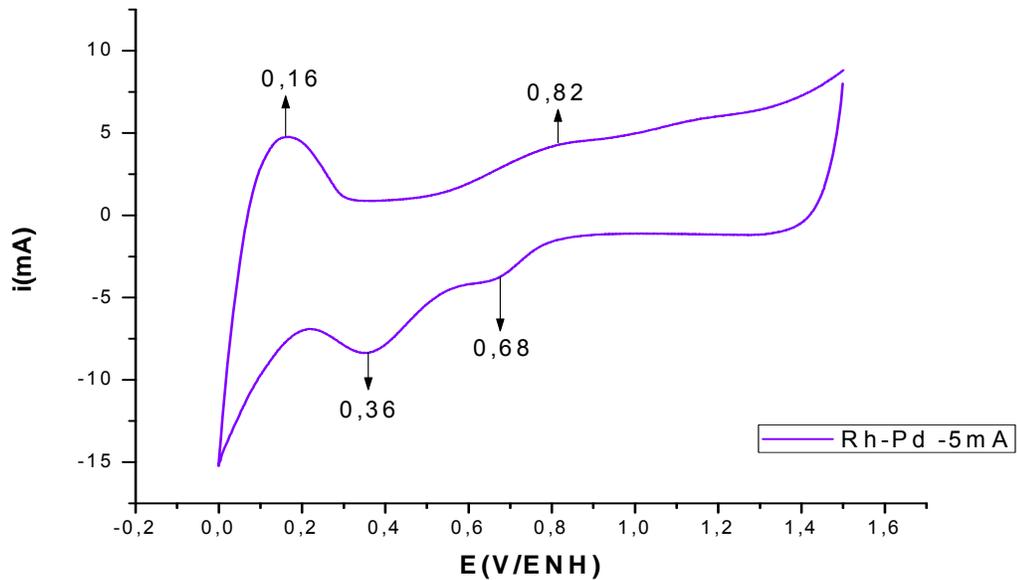


Figura IV.15. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -5mA (síntesis 1), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s.

En la figura IV.15 se observa el voltamperograma cíclico, producto de la caracterización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5mA, si se compara con las señales características de los metales másicos en estudio, se puede observar que a pesar de haber inhibición de algunas de las señales, otras coinciden, por otra parte en la misma gráfica se encuentran señales tanto de la formación de óxidos de Pd y Rh como de la reducción de los mismos, y la zona de adsorción y desorción de hidrógeno la cual se encuentra entre 0-0,2 V/ENH, tal y como se observa en los electrodos de Rh y Pd. Al comparar los voltamperogramas correspondientes a los metales másicos y a las nanopartículas de Rh-Pd, se observa la presencia de las señales características de ambos metales lo que puede ser indicativo de la presencia de una nanoaleación. Las señales correspondientes al Rh presentan

mayor intensidad de corriente por lo tanto se puede decir que la superficie de las nanopartículas tiene mayor proporción de Rh que de Pd.

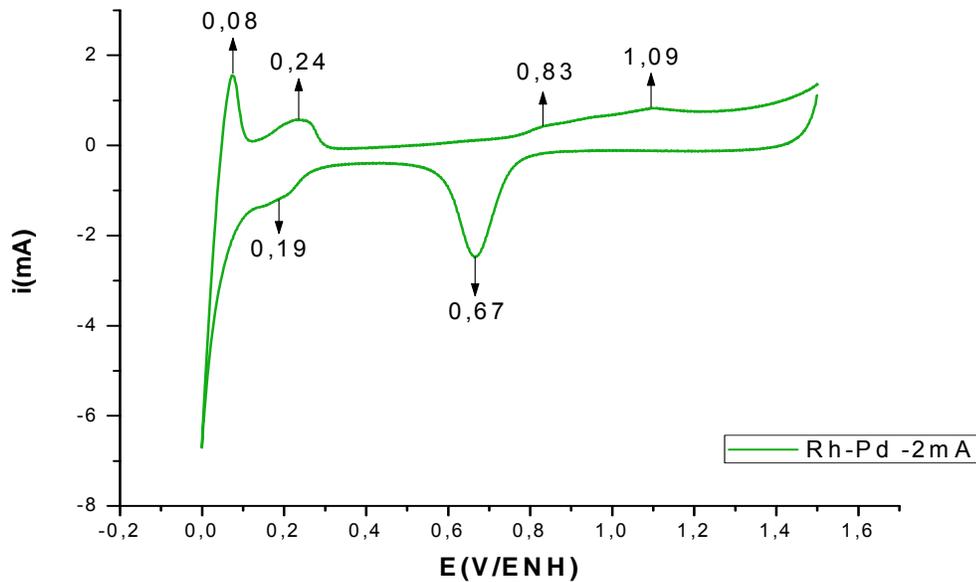


Figura IV.16. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -2mA (síntesis 3), en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s.

El voltamperograma cíclico que se muestra en la figura IV.16, es el resultado de la caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2mA, en este caso las señales se observan mucho más claras y con menos inhibiciones que en el caso anterior; de igual modo se puede decir que se obtuvieron nanoaleaciones ya que se observan semejanzas entre los procesos redox de éstas con las respuestas obtenidas de los metales másicos; por otra parte se puede observar que el Pd se encuentra en mayor proporción que el Rh en la superficie de estas nanopartículas, debido a que las zonas de formación de óxidos de Pd y la reducción de los mismos se encuentra más definida que en el caso del Rh; sin embargo comparando la figura IV.15 y IV.16 en las señales correspondientes al rodio se puede decir que las nanopartículas

sintetizadas a  $-5\text{mA}$  tienen mayor proporción de Rh en su superficie que aquellas sintetizadas a  $-2\text{mA}$ . Se observa claramente una dependencia de la distribución de los átomos superficiales con la densidad de corriente aplicada, mayor proporción superficial de Rh para la síntesis a  $-5\text{mA}$  y cuando la síntesis es a  $-2\text{mA}$  la proporción superficial de Pd se hace mayor.

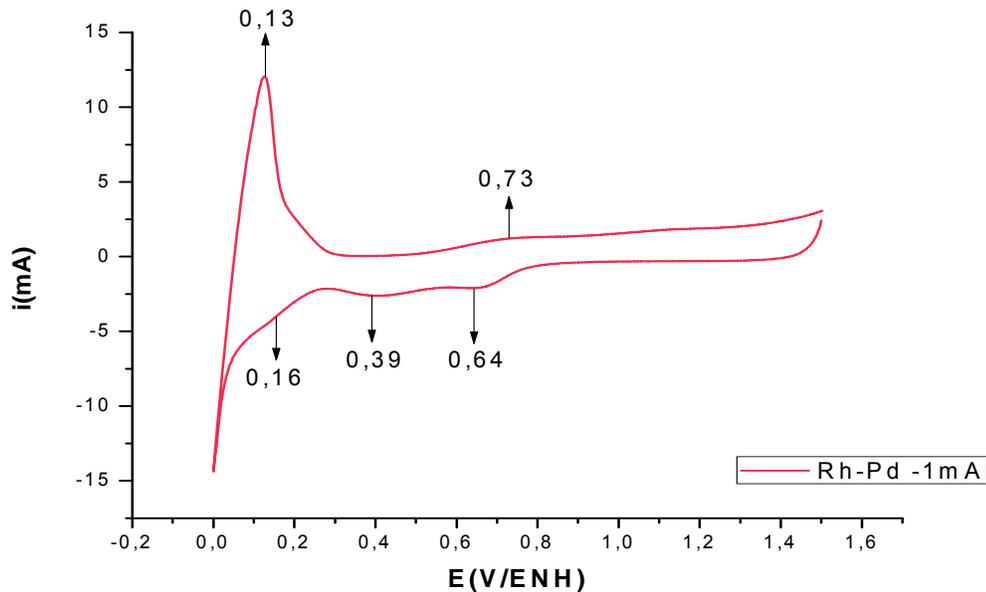
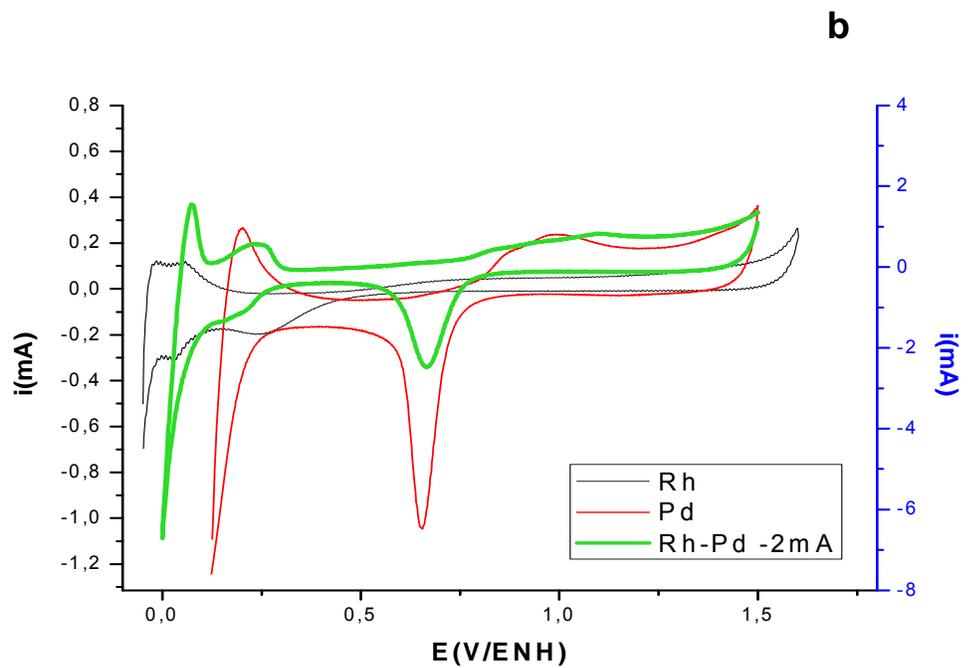
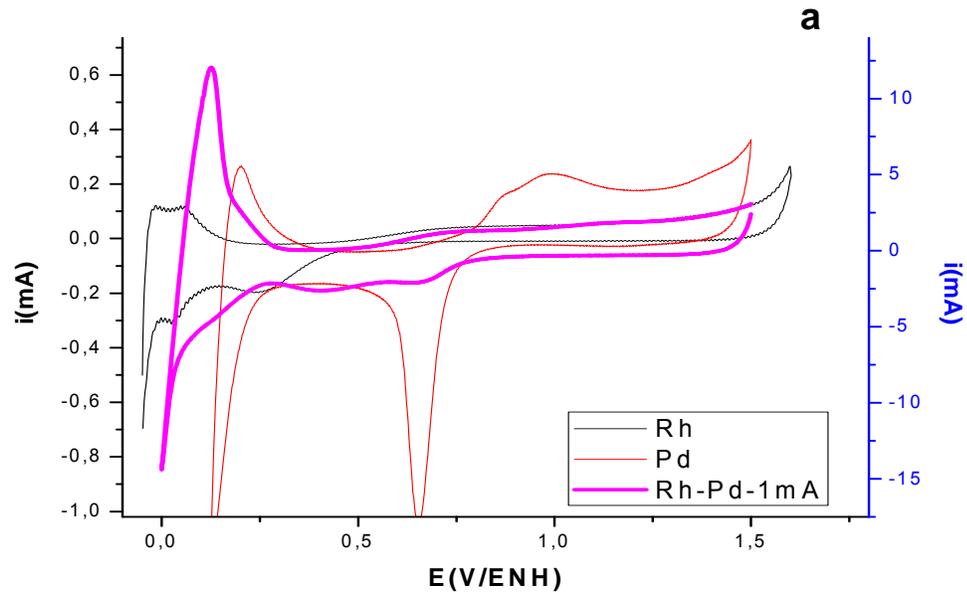


Figura IV.17. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a  $-1\text{mA}$  (síntesis 2), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  a  $50\text{mV/s}$ .

La figura IV.17, muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la caracterización de las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a  $-1\text{mA}$ ; aquí a pesar que hay inhibición de las señales características del Rh y Pd, éstas pueden observarse con poca intensidad; de igual modo que en los casos anteriores se puede decir que hay formación de una nanoaleación ya que las respuestas redox de las nanopartículas muestran similitud a los procesos de oxidación y reducción de los metales en estudio en su forma másica y la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se observa bastante

marcada, en comparación a los otros procesos, nos indican que la conformación superficial de las partículas tienen grandes diferencias en los 3 casos.



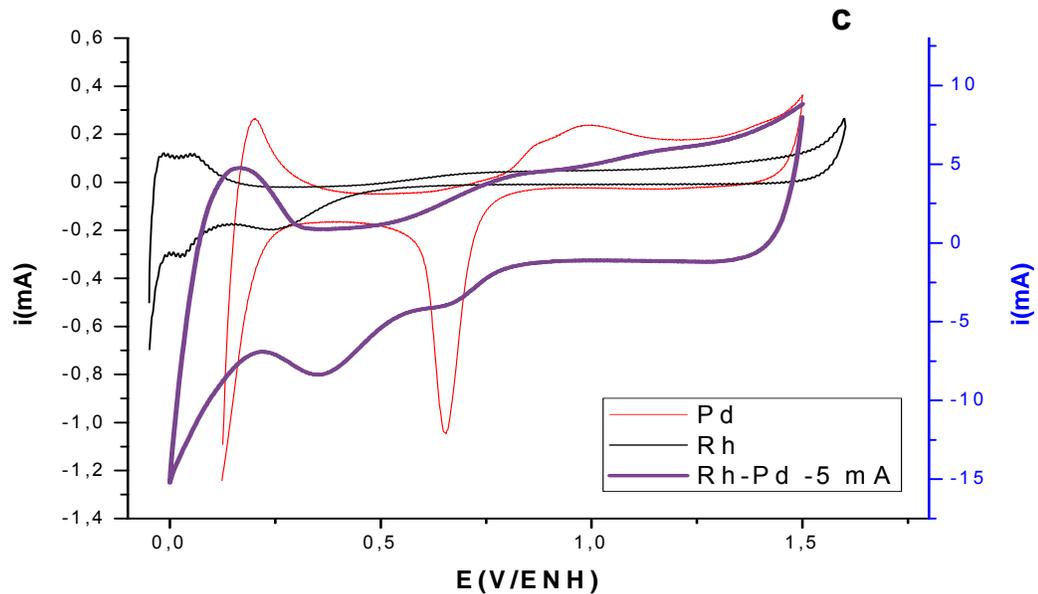


Figura IV.18. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -1mA (síntesis 2). b) -2mA (síntesis 3) y c) -5mA (síntesis 1), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh y Pd másicos (escala de la derecha para las nanopartículas)

Si se comparan los voltamperogramas de la caracterización de los electrodos de Rh y Pd, con los correspondientes a las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a densidad de corriente constante (figura IV.18) se puede observar que hay un aumento considerable en la intensidad de corriente de los procesos redox involucrados, además de la corriente de la doble capa electroquímica, este aumento se puede atribuir a la gran área superficial característica de las nanopartículas con relación al material másico<sup>36</sup>. Por otra parte, si se comparan entre sí, los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5, -2 y -1mA (figura IV.19), se encuentra que las nanopartículas sintetizadas a -5mA muestran mayor intensidad de corriente en la

doble capa electroquímica, este incremento está relacionado con el tamaño y a la proporción superficial Rh/Pd que tienen las partículas, se esperaría que ésta sea la proporción óptima de los metales en la composición de las nanopartículas<sup>33</sup>

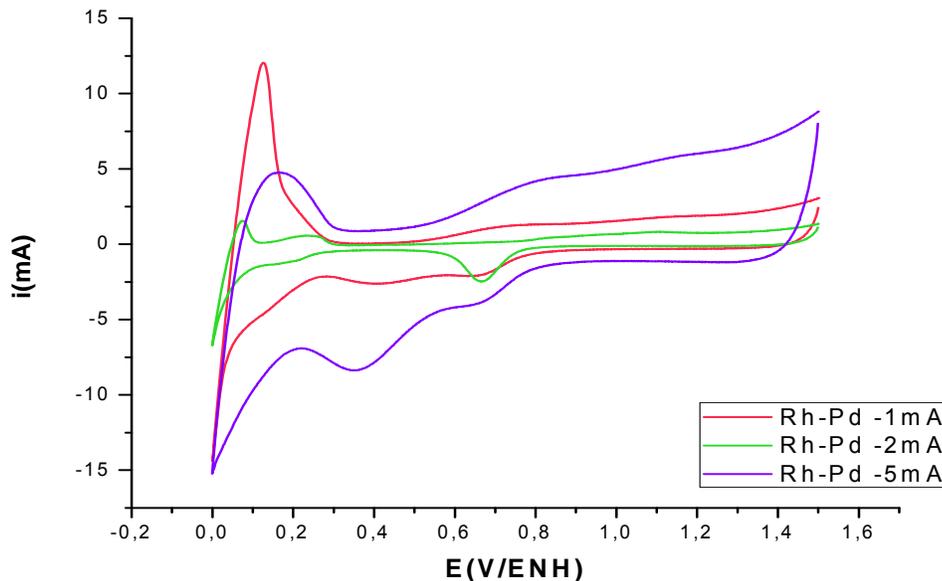


Figura IV.19. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -1mA (síntesis 2). b) -2mA (síntesis 3) y c) -5mA (síntesis 1), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s

Una vez definida la densidad de corriente a la cual se obtendría un menor tamaño promedio de partícula, se realizaron dos síntesis variando la concentración inicial de Rh éstas también fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica, los voltamperogramas cíclicos obtenidos se muestran en la figura IV.20; aquí podemos observar que a medida que se aumenta la concentración molar de Rh se van perdiendo las señales características del Pd, así como hay una disminución en la corriente de la doble capa electroquímica, de igual modo este comportamiento puede explicarse por el

tamaño y por la proporción Rh/Pd que poseen las nanopartículas<sup>33</sup>, por lo tanto las nanopartículas que tienen la proporción óptima de los metales, son aquellas que fueron sintetizadas con menor concentración molar de Rh ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Rh}$ ). Esta serie de nanopartículas, no pudieron ser caracterizadas por MET, por lo que no podemos presentar la tendencia con respecto al tamaño

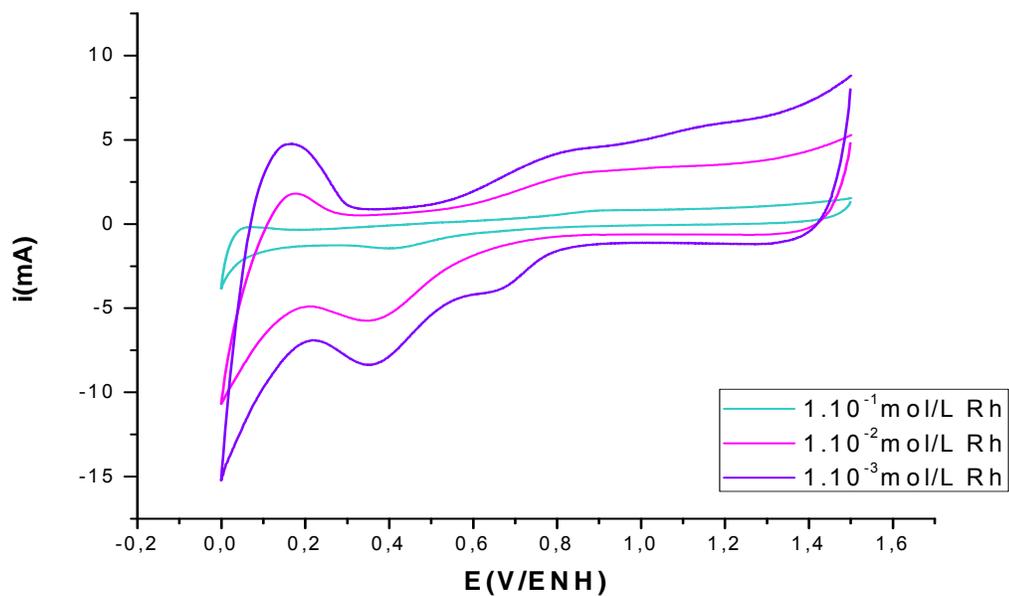


Figura IV.20. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a  $-5 \text{ mA}$  variando la concentración molar en Rh, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  a  $50 \text{ mV/s}$

### IV.3.1.2 Caracterización electroquímica de nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a potencial controlado

Las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas por cronoamperometría en EtOH/H<sub>2</sub>O como solvente y TPABr como estabilizante y electrolito, fueron caracterizadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5mol/L. A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos de dichas caracterizaciones.

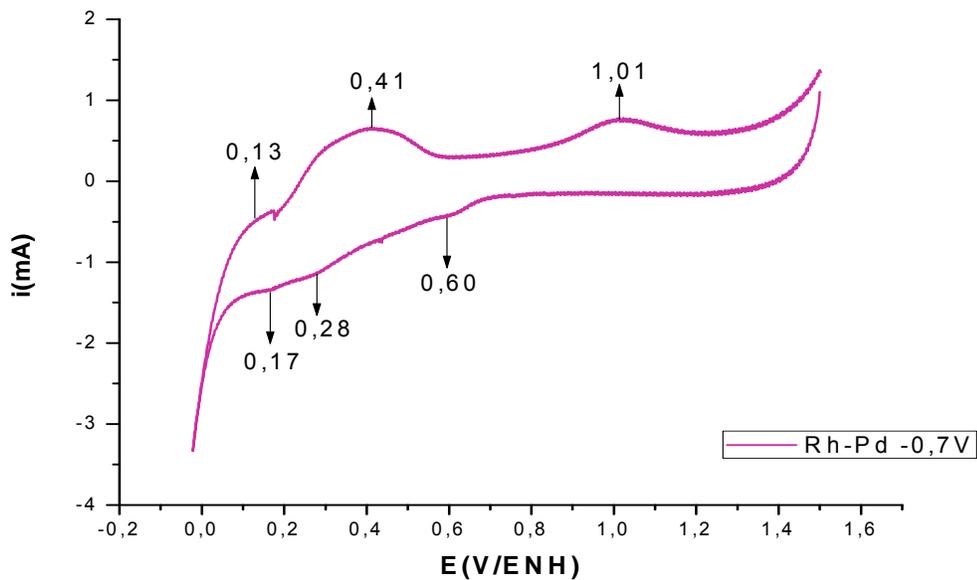


Figura IV.21. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -0,7V/Ag/AgCl (síntesis 4), en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L a 50mV/s.

En la figura IV.21 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la caracterización de las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl donde se pueden observar algunas de las señales características de los metales utilizados, aunque la zona de adsorción y desorción de hidrógeno presenta inhibición. A pesar del

solapamiento de algunas señales, se puede decir que la superficie está conformada por ambos metales, formando una nanoaleación.

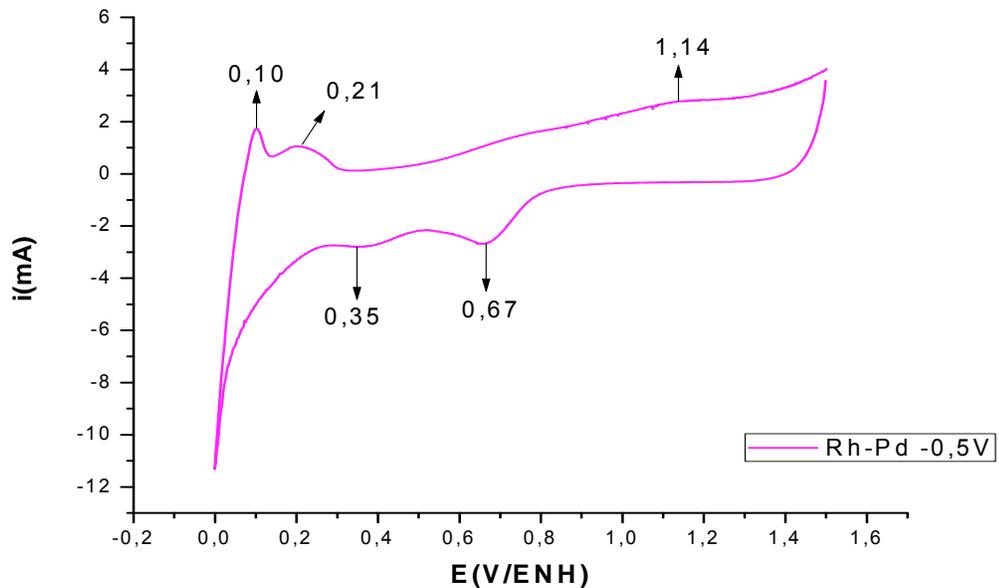


Figura IV.22. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 5), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  a  $50 \text{ mV/s}$ .

La figura IV.22 muestra el voltamperograma cíclico de las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$ ; en este caso las señales se observan más definidas que en el caso anterior. Las zonas de formación de óxidos de Rh y Pd así como la reducción de los mismos, coinciden con las señales obtenidas para las nanopartículas antes mencionadas; la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se encuentra alrededor de  $0$  y  $0,21 \text{ V/ENH}$  de forma análoga a las que se obtuvieron para los electrodos de los materiales máscicos. De igual modo se puede decir que se obtuvo una nanoaleación ya que se observan señales de los procesos que ocurren en los dos metales.

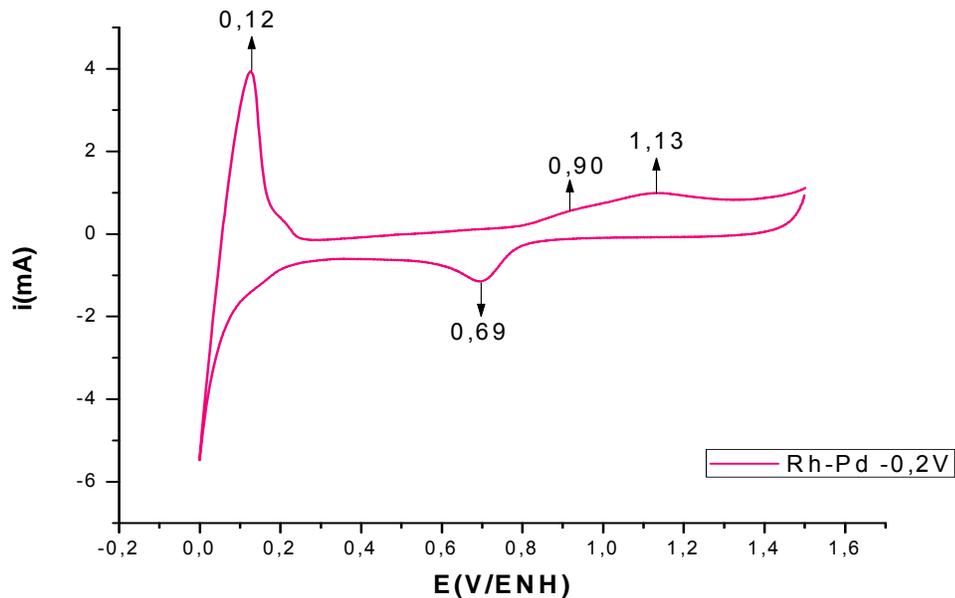
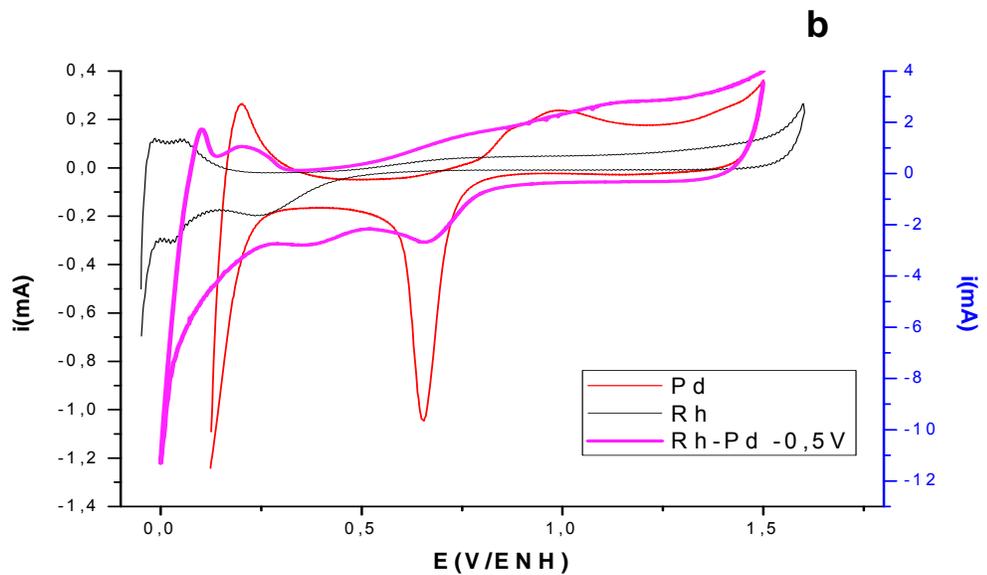
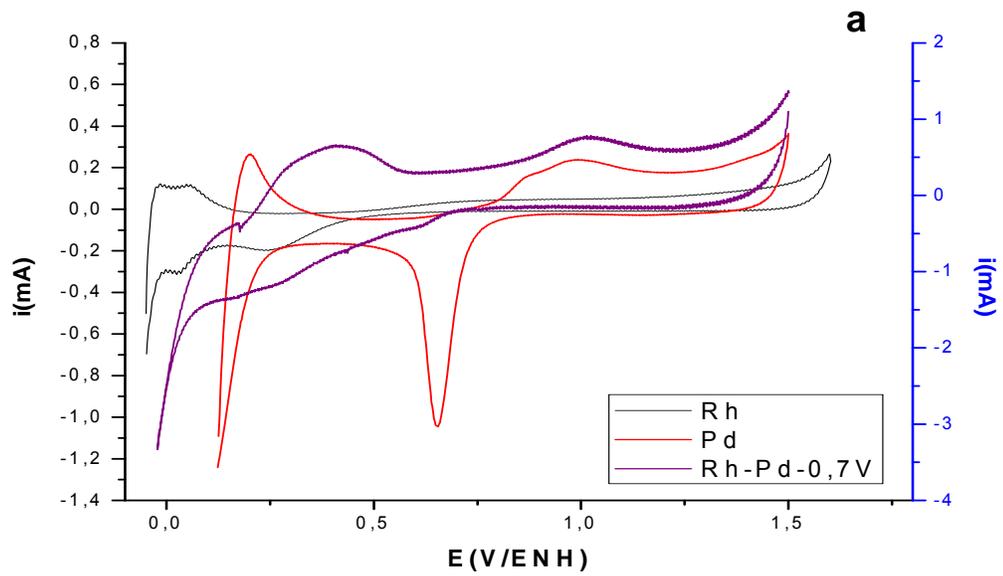


Figura IV.23. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a -0,2 V/Ag/AgCl (síntesis 6), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a 50mV/s.

El voltamperograma cíclico obtenido para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas a -0,2 V/Ag/AgCl se aprecia en la figura IV.23, éste muestra mayor similitud con los procesos redox del Pd que para los que ocurren en el Rh, se observa gran incremento de la señal en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

Si se comparan los voltamperogramas obtenidos, para la caracterización de las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a potencial controlado, con los obtenidos para los metales másicos, como se muestran en la figura IV. 24 (escala de la derecha para las nanopartículas y la izquierda para los electrodos), se puede observar que en todos los casos la intensidad de corriente de los procesos redox y la corriente de la doble capa

electroquímica es mayor que para el material másico, esto debido a la gran área superficial que tienen las nanopartículas<sup>36</sup>, vale destacar que no se observa proporcionalidad ni dependencia entre dicho aumento y el voltaje aplicado.



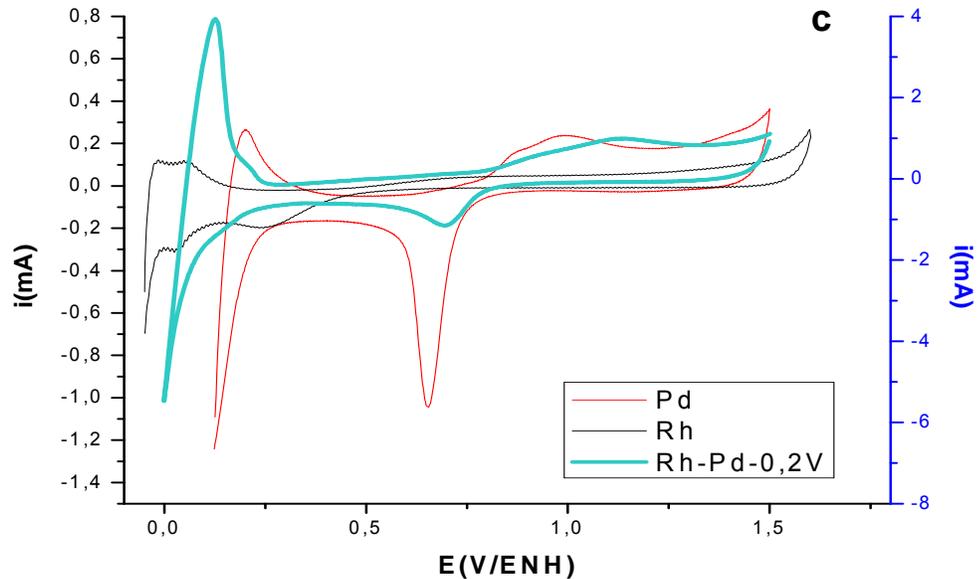


Figura IV.24. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a)  $-0,7 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 4). b)  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 5) y c)  $-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 6), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  a  $50 \text{ mV/s}$ ; comparados con los obtenidos para Rh y Pd máscicos

Al superponer los voltamperogramas resultante de las caracterizaciones de las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado, se obtiene el gráfico que se observa en la figura IV.25 aquí también existen diferencias en la corriente de la doble capa electroquímica, mostrando un mayor aumento aquellas partículas sintetizadas a  $-0,5 \text{ V/Ag/AgCl}$ ; éstas, pueden tener la proporción de Rh/Pd óptima en su superficie, a pesar de no tener el tamaño de partícula más pequeño en esta serie<sup>33</sup>.

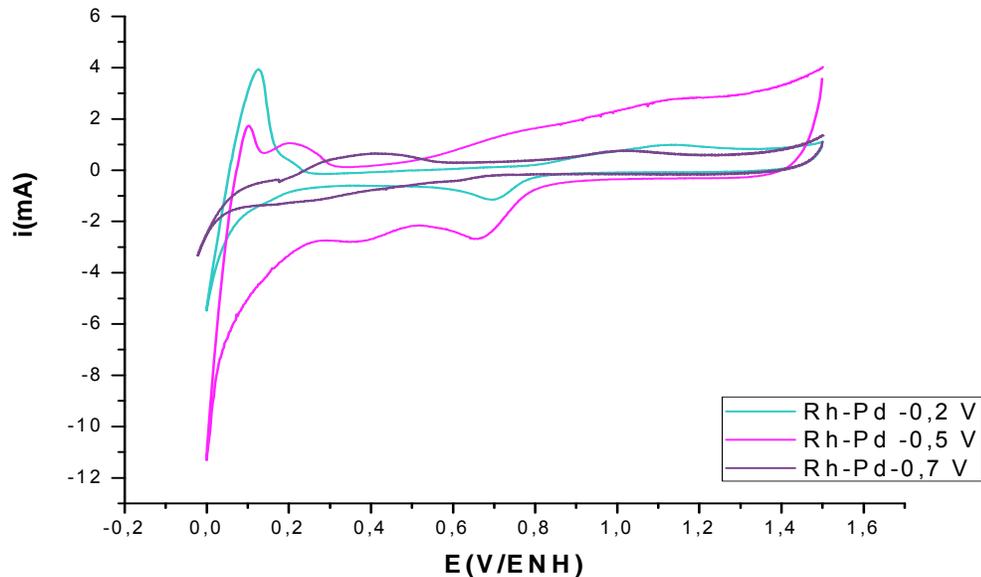


Figura IV.25. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,5 V/Ag/AgCl (síntesis 5) y c) -0,2 V/Ag/AgCl (síntesis 1), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mA 50mV/s

### IV.3.2 Caracterización electroquímica de nanopartículas de Rh-Ru

Las nanopartículas Rh-Ru que se obtuvieron por cronopotenciometría y por cronoamperometría, se caracterizaron por voltamperometría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L; éstas sólo pudieron compararse con el electrodo de Rh, porque no se disponía de una lámina de Ru para construir un electrodo del mismo. Los resultados se presentan a continuación.

### IV.3.2.1 Caracterización electroquímica de nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a densidad de corriente constante

En la literatura se reporta un voltamperograma como se observa en la figura IV.26, para la caracterización de nanopartículas de Ru a las mismas condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, donde se puede observar que los procesos electroquímicos de estas nanopartículas ocurren desde 0,1 hasta 0,8 V/ENH.

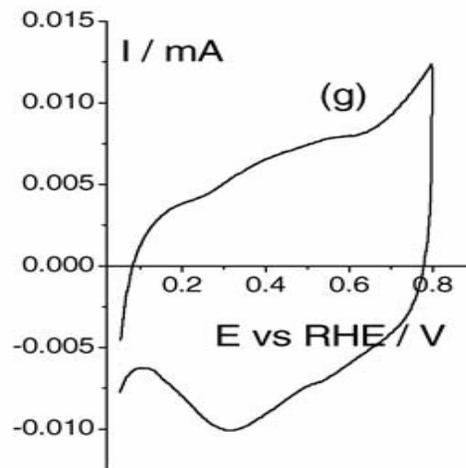


Figura IV.26. Voltamperograma cíclico obtenido para nanopartículas de Ru, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50 mV/s<sup>41</sup>

Mediante este método se caracterizaron nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -5, -3 y -1mA (síntesis 12, 13 y 14); así como aquellas donde se varió la concentración molar de Rh. En la figura IV.27, se muestra el voltamperograma cíclico resultado de la caracterización de las nanopartículas de Rh-Ru obtenidas en la síntesis 12, en éste a pesar que se puede apreciar mucho ruido, es posible observar las señales características del Rh, sobre todo en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

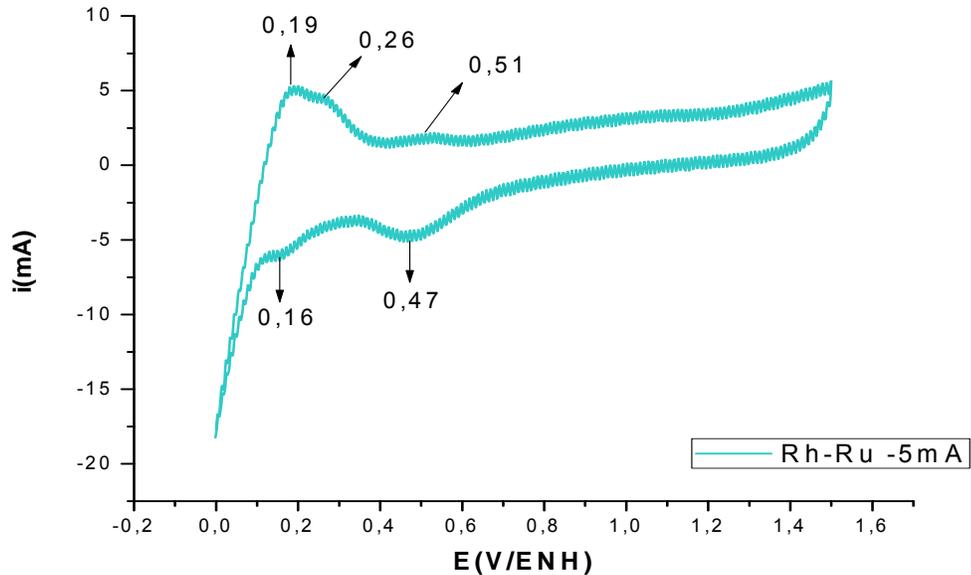


Figura IV.27. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -5mA (síntesis 12), en  $H_2SO_4$  0,5 mol/L a 50mV/s.

En la figura IV.28, se observan inhibidas las señales propias del Rh con respecto a las obtenidas para las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a -5mA; esto debe estar relacionado con la proporción Rh/Ru presente en la superficie de éstas, la cual no pudo ser determinada para el momento del estudio.

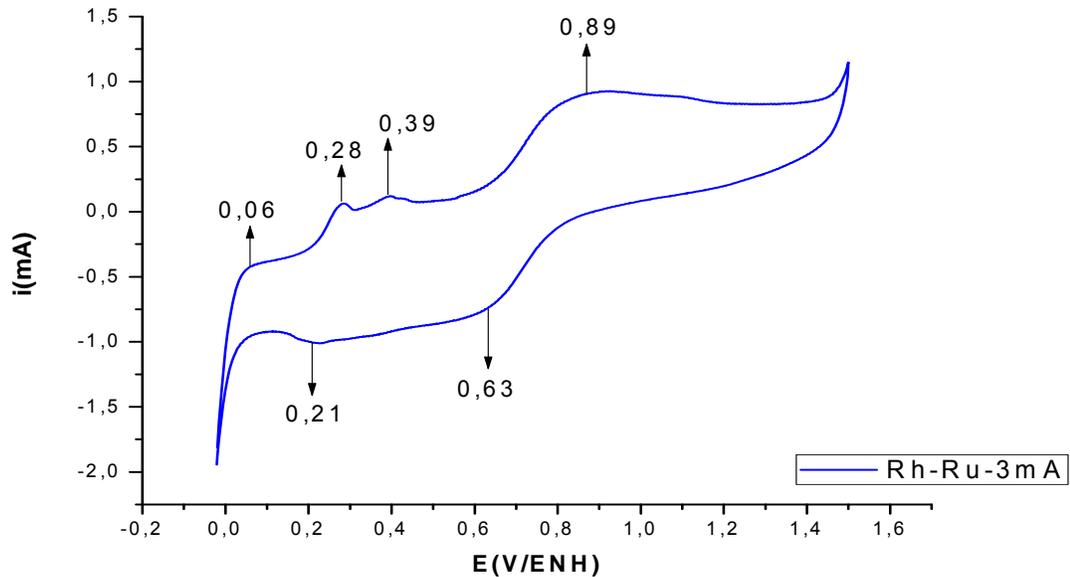


Figura IV.28. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-3\text{mA}$  (síntesis 13), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  a  $50\text{mV/s}$ .

De igual modo, se estudiaron las propiedades redox de las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a  $-1\text{mA}$ , a continuación se muestra el voltamperograma cíclico de éstas (figura IV.29), en éste, son notorias las coincidencias entre las señales del comportamiento electroquímico del Rh con las de las nanopartículas anteriormente mencionadas; los valores de los potenciales están alrededor de los encontrados para el Rh másico, aunque un poco desplazados debido a la proporción Rh/Ru superficial.

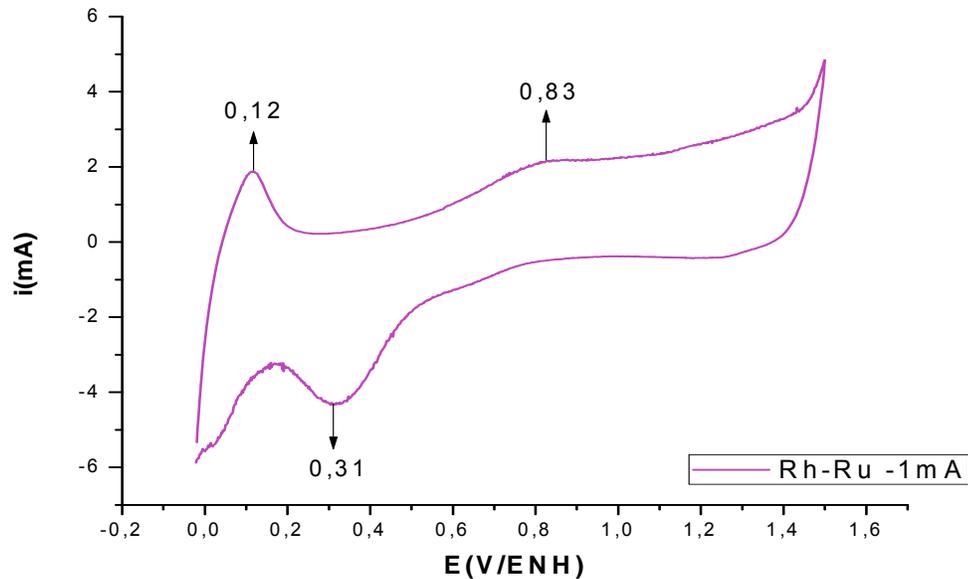
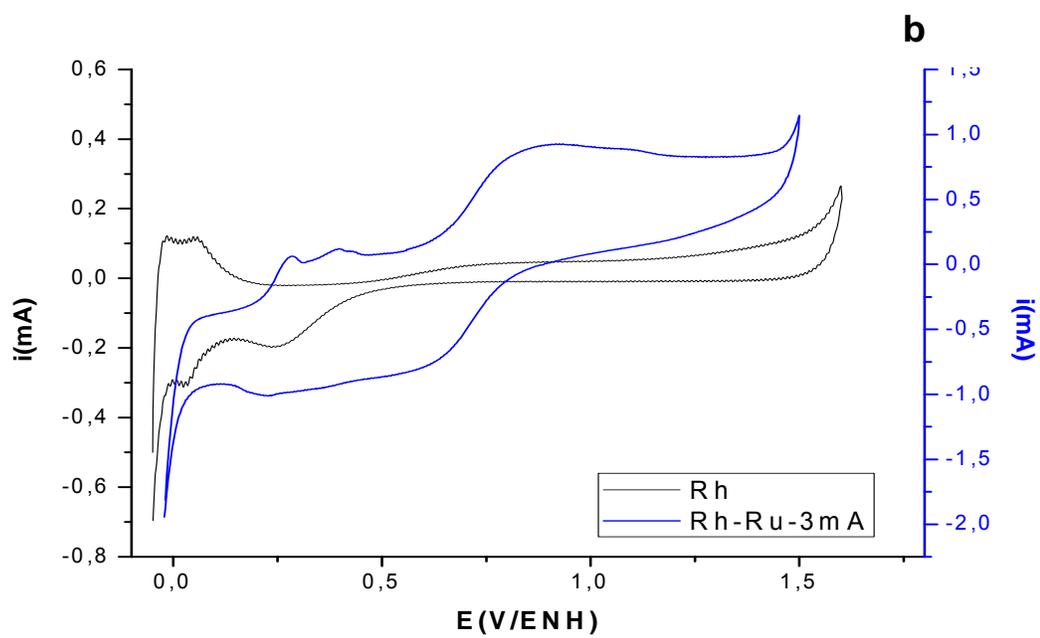
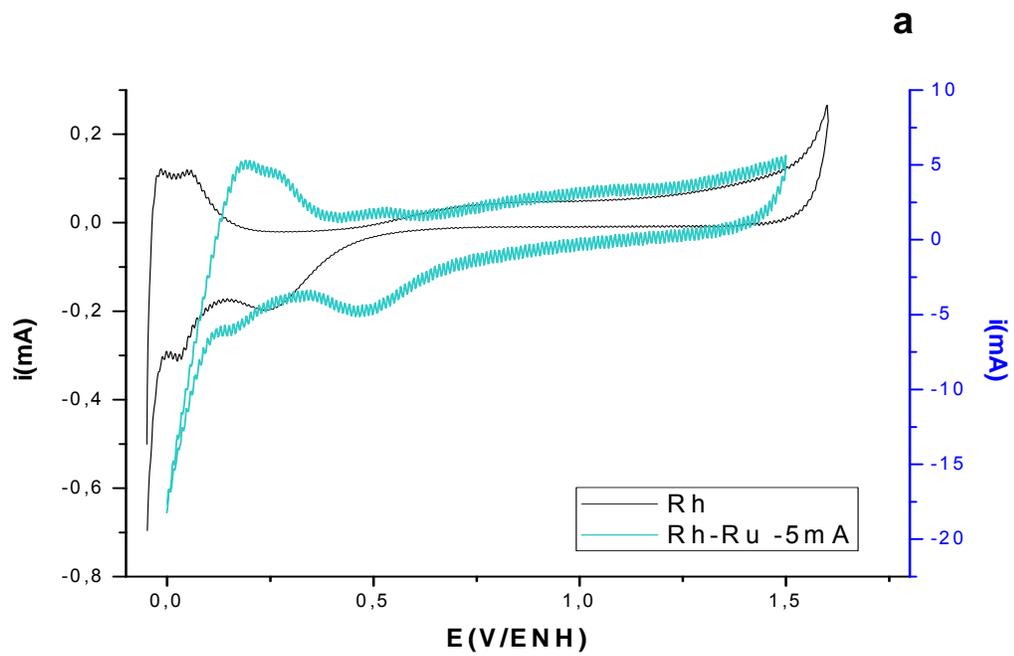


Figura IV.29. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a -1mA (síntesis 14), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s

La comparación de las señales obtenidas para la caracterización de las nanopartículas, sintetizadas por cronopotenciometría, con la del electrodo másico de Rh es mostrada en la figura IV.30, donde es apreciable que en todos los casos la corriente de la doble capa aumenta considerablemente para las nanopartículas en comparación con el metal en su forma másica, este comportamiento se debe al aumento del área superficial que tienen los metales al pasar a partículas nanométricas<sup>36</sup>. Por otra parte se observa que la zona de adsorción y desorción de hidrógeno, se desplaza a potenciales más positivos en las nanopartículas, esto debido a la formación de óxidos de Ru en esta zona<sup>34</sup>.



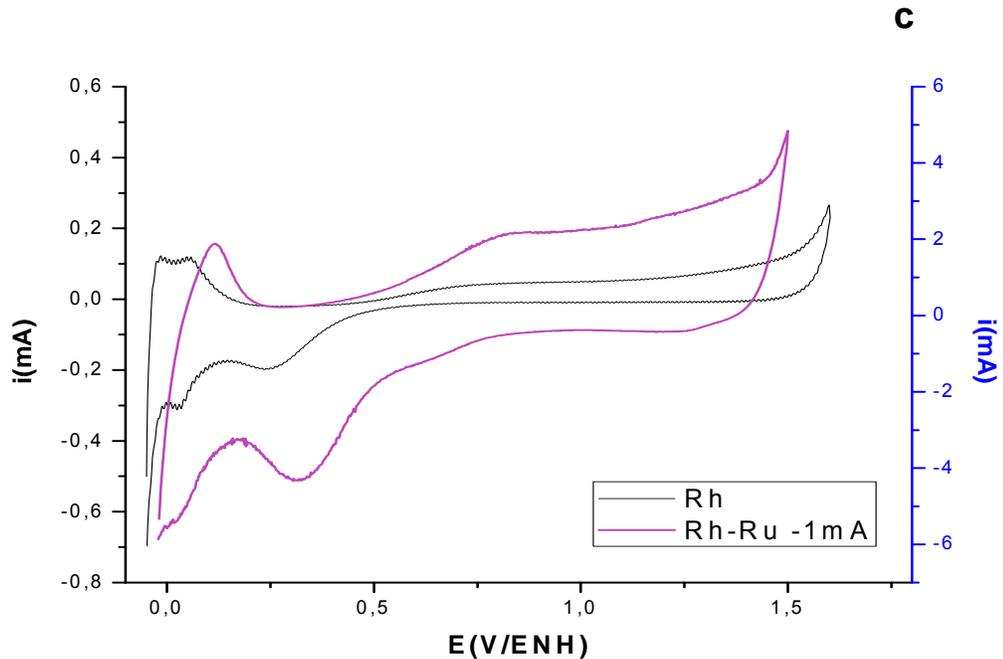


Figura IV.30. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -5mA (síntesis 12). b) -3mA (síntesis 13) y c) -1mA (síntesis 14), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s; comparados con los obtenidos para Rh másico. (escala de la derecha para las nanopartículas e izquierda para el electrodo)

Las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas variando la densidad de corriente se compararon entre sí (figura IV.31), se observa que aquellas obtenidas en la síntesis 12(-5Ma), muestran mayor corriente de la doble capa electroquímica, siendo por tanto la composición superficial óptima<sup>33</sup>. La variación en la corriente de la doble capa así como las señales redox obtenidas, no guardan dependencia con el parámetro variado en la síntesis.

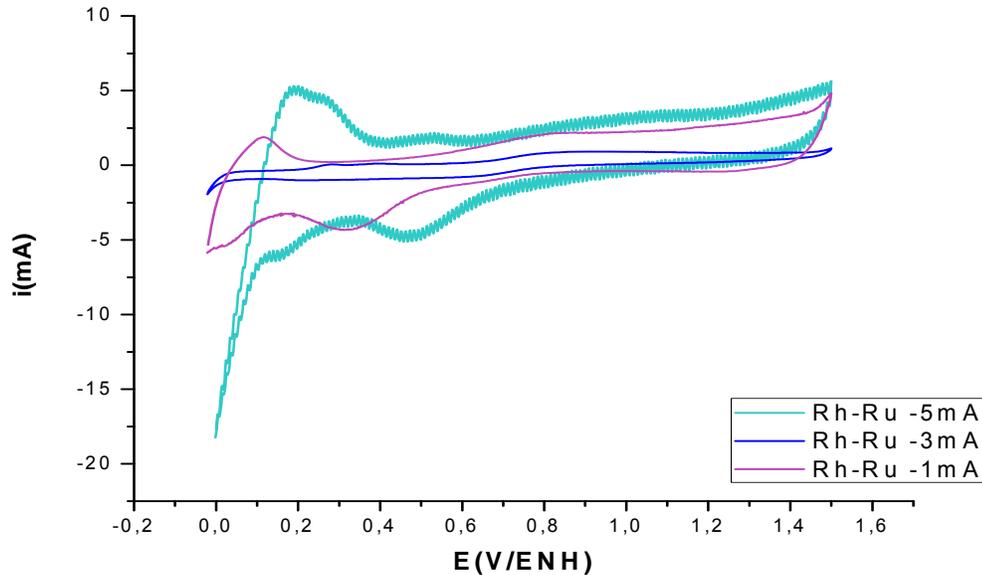


Figura IV.31. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -5mA (síntesis 12). b) -3mA (síntesis 13) y c) -1mA (síntesis 14), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s.

Debido a los resultados mostrados anteriormente, se realizaron dos síntesis de las nanopartículas de Rh-Ru a -5 mA variando la concentración inicial de Rh, el resultado de la caracterización de éstas se muestra en la figura IV.32, la caracterización electroquímica de las nanopartículas que fueron sintetizadas con mayor concentración de rodio muestran el menor valor en la corriente de la doble capa electroquímica, sin embargo entre aquellas que fueron sintetizadas a una concentración de  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L y  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L en Rh, no se aprecian mayores diferencias, en este parámetro, esto puede estar relacionado tanto al tamaño de partícula como a la composición superficial de las mismas<sup>33</sup>.

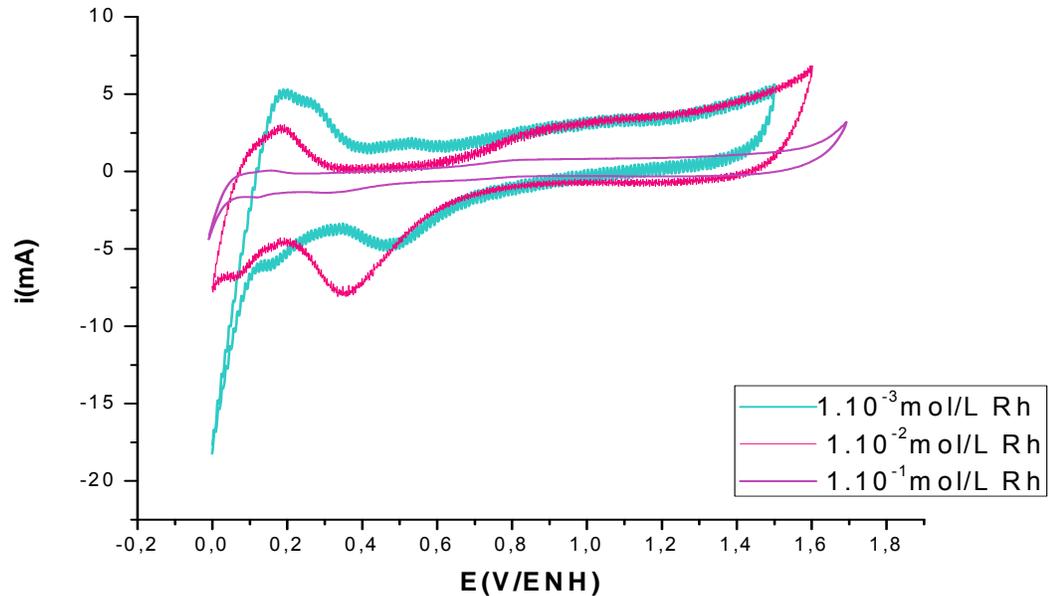


Figura IV.32. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-5\text{mA}$  variando la concentración molar en Rh, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol/L}$  a  $50\text{mV/s}$ .

#### IV.3.2.1 Caracterización electroquímica de nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a potencial controlado

Por medio de la cronoamperometría se sintetizaron nanopartículas Rh-Ru a  $-1,00$ ;  $-0,85$  y  $-0,7$  V/Ag/AgCl (síntesis 4, 11 y 10 respectivamente); las cuales fueron caracterizadas bajo las condiciones ya mencionadas, los resultados de estos estudios se muestran a continuación.

La caracterización de las nanopartículas Rh-Ru obtenidas a  $-1,00$  V/Ag/AgCl (síntesis 4) se muestra en la figura IV.33, en el voltamperograma que ahí se expone, se observan que las señales del comportamiento redox de las nanopartículas muestran mucha similitud a las señales de formación de óxidos de Rh másicos y a la reducción de los mismos, la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se encuentra ensanchada y desplazada debido a la formación de óxidos de Ru en esta zona<sup>34</sup>, aunque por la forma y la señales detectadas, se puede decir que hay mayor proporción de Rh que de Ru en la superficie de las nanopartículas.

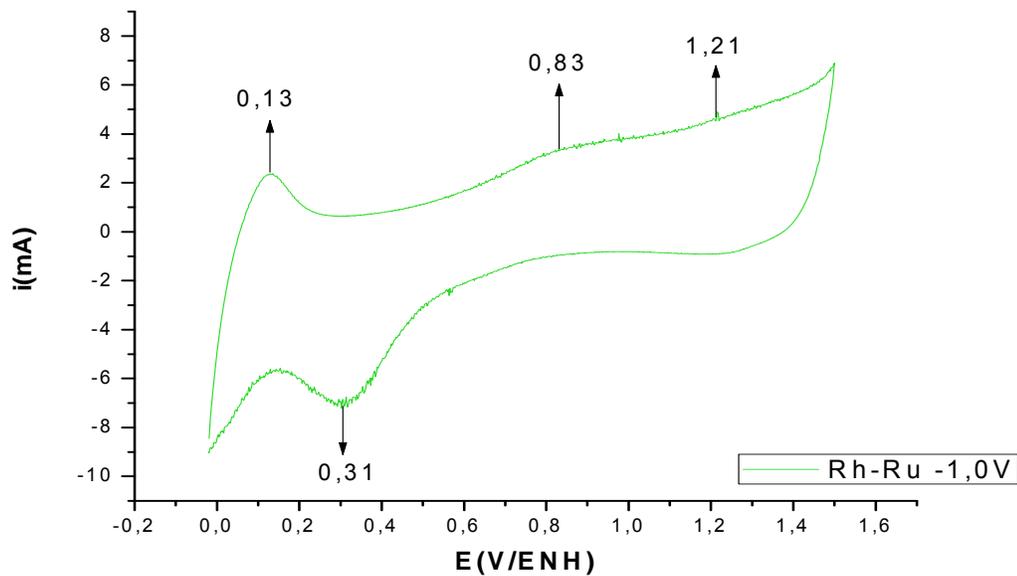


Figura IV.33. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-1,00$  V/Ag/AgCl (síntesis 4), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s.

Las nanopartículas sintetizadas  $-0,85$  V/Ag/AgCl muestran inhibición de las señales características del Rh (figura IV.34), esto debido a la proporción de Rh/Ru presente en

la superficie de las nanopartículas, que en este caso pareciera haber mayor cantidad superficial de Ru que de Rh.

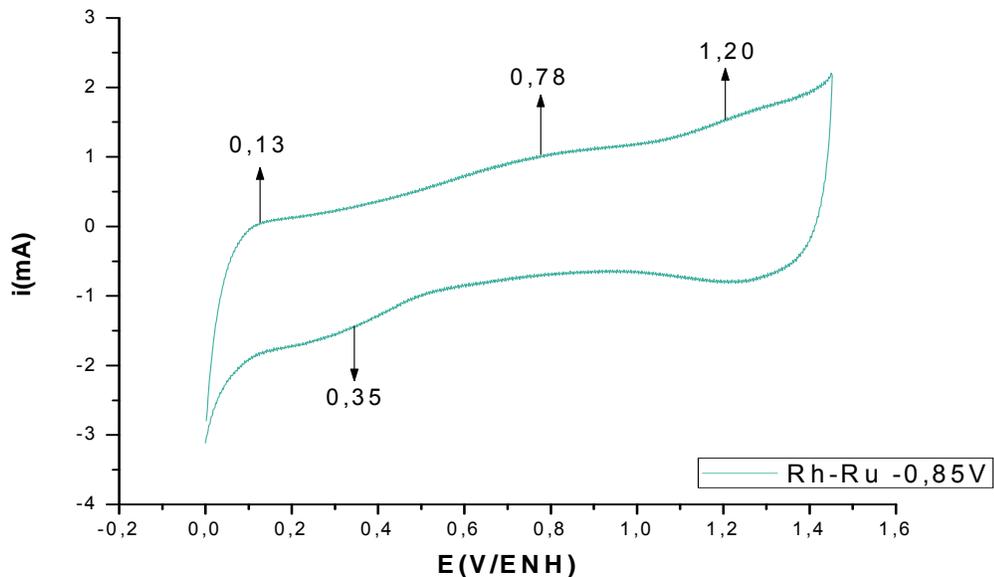


Figura IV.34. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-0,85$  V/Ag/AgCl (síntesis 11), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5$  mol/L a  $50$  mV/s.

En la figura IV.35, se observa el voltamperograma cíclico obtenido para la caracterización de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a  $-0,7$  V/Ag/AgCl; éstas muestran algunas semejanzas con las señales características del Rh másico, pero desplazadas en algunos casos, el resto de las señales son atribuidas a la presencia de segundo metal en la superficie de las nanopartículas, la inhibición de la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se atribuye a la composición superficial Rh/Ru.

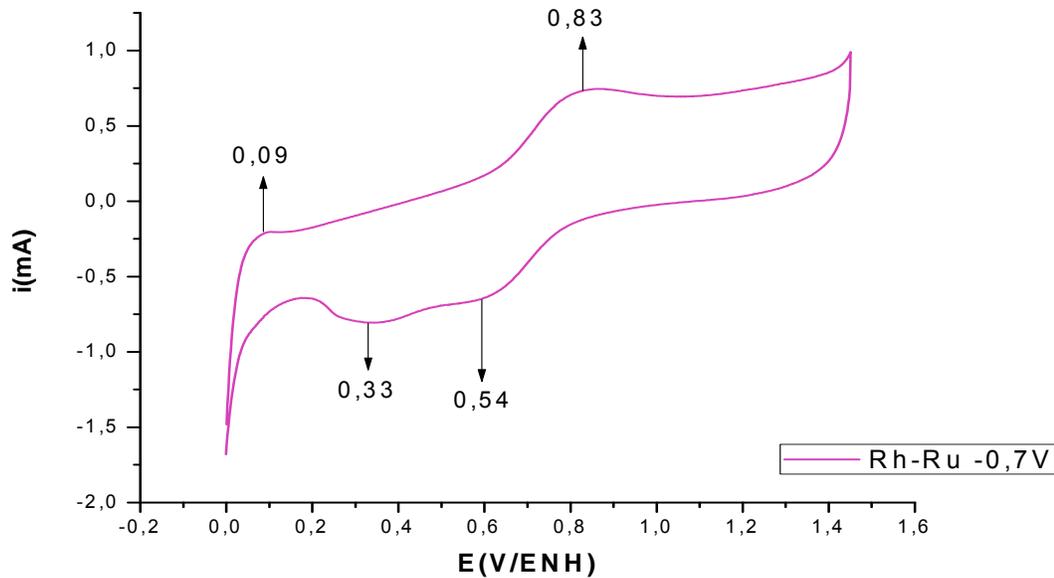
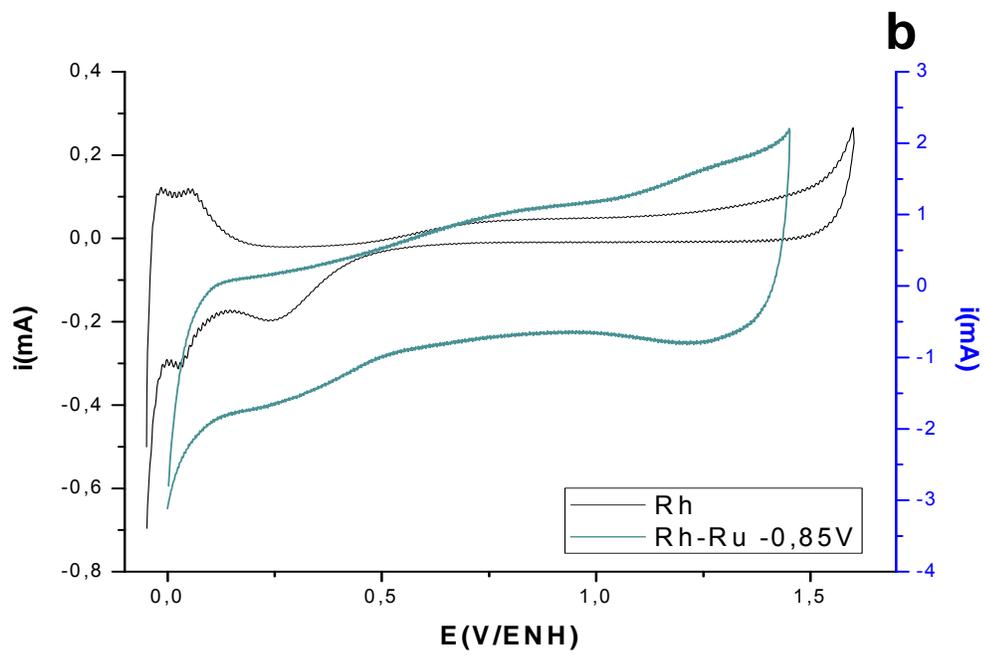
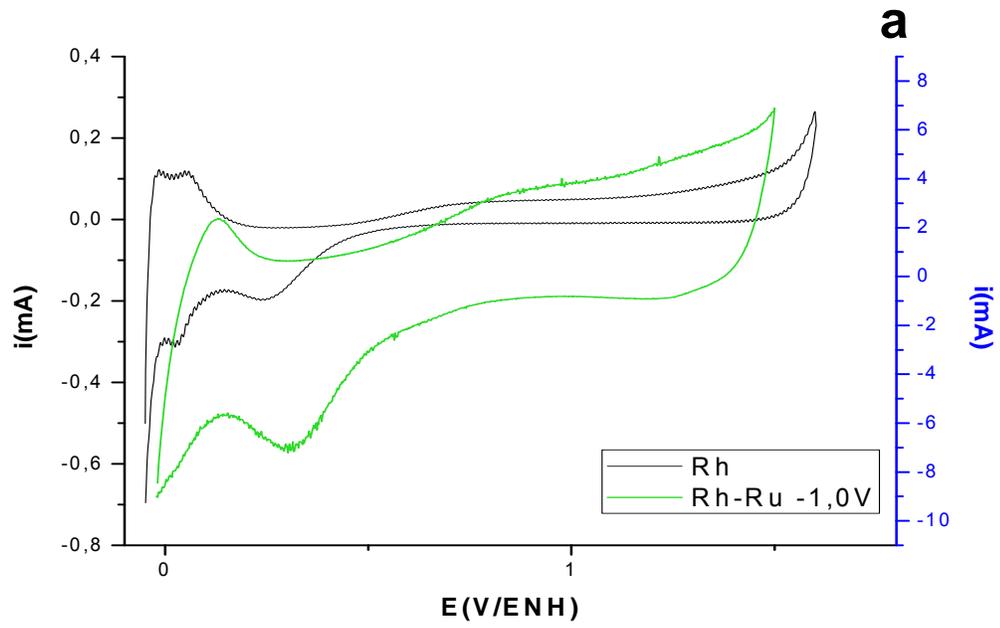


Figura IV.35. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-0,85$  V/Ag/AgCl (síntesis 11), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5$  mol/L a  $50\text{mV/s}$ .

La comparación de la serie antes estudiada, con el electrodo de Rh, es expuesta en la figura IV.36, se puede apreciar que al igual que en todos los casos mencionados anteriormente, hay un gran aumento en la corriente de la doble capa en las nanopartículas, debido al aumento del área superficial de éstas frente al material másico<sup>36</sup>. Como ya se explicó anteriormente la inhibición de las señales del Rh en las nanopartículas estudiadas, se deben a la proporción Rh/Ru presente en la superficie de éstas. De la misma forma, el desplazamiento y el ensanchamiento en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno con respecto al Rh, se debe a la formación de óxidos de Ru alrededor de esos valores de potencial<sup>34</sup>.



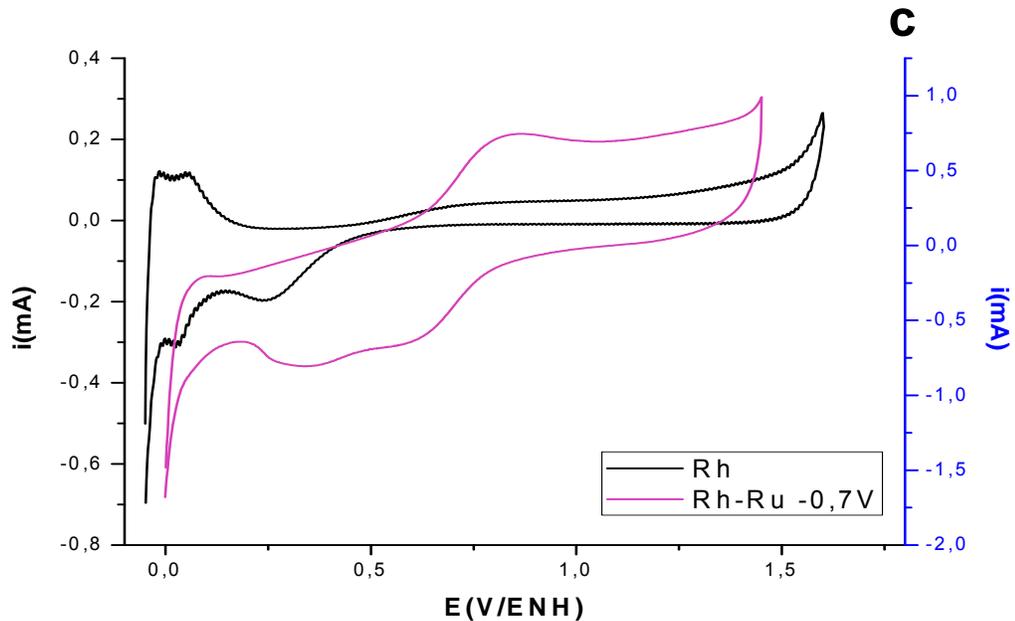


Figura IV.36. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a)  $-1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 4). b)  $-0,85 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 11) y c)  $-0,7 \text{ V/Ag/AgCl}$  (síntesis 10), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  a  $50 \text{ mV/s}$ ; comparados con los obtenidos para Rh másico.

Al comparar entre sí los voltamperogramas obtenidos para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado (figura IV.37) se observa que las señales de Rh aparecen a potenciales más negativos con mayor definición y la corriente de la doble capa electroquímica aumenta de la misma manera, guardando dependencia con los potenciales a los que fueron sintetizadas las nanopartículas, esto relacionado al tamaño y composición superficial de las nanopartículas<sup>33</sup>.

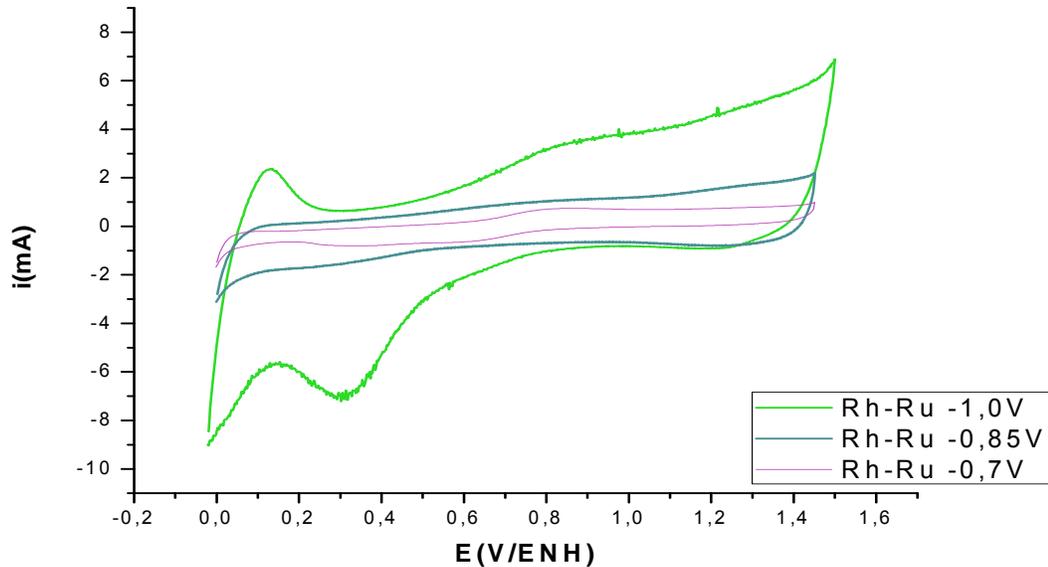


Figura IV.37. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a: a) -1,00 V/Ag/AgCl (síntesis 4). b) -0,85 V/Ag/AgCl (síntesis 11) y c) -0,7 V/Ag/AgCl (síntesis 10), en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L a 50mV/s.

#### IV.4.Ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación de ácido fórmico y/o metanol

##### **IV.4.1.Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Pd sobre la oxidación del metanol**

Para las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas, se realizaron ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación del metanol, para ello se preparó una solución de  $10,00 \pm 0,02 \text{ mL}$ ,  $0,5 \text{ mol/L}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $8 \text{ mol/L}$  en MeOH, el electrodo de trabajo empleado fue un

electrodo modificado de carbón vítreo (CV), para ello se colocó una dispersión de las nanopartículas sobre el electrodo de CV , posteriormente se realizó un tratamiento térmico, de esta forma las nanopartículas son fijadas al electrodo y el estabilizante es removido. A fines comparativos también se realizó una voltamperometría cíclica en soluciones de 0,5mol/L en  $H_2SO_4$  y 8mol/L en MeOH con los electrodos máscicos de Rh y Pd. A continuación se presentan los resultados obtenidos

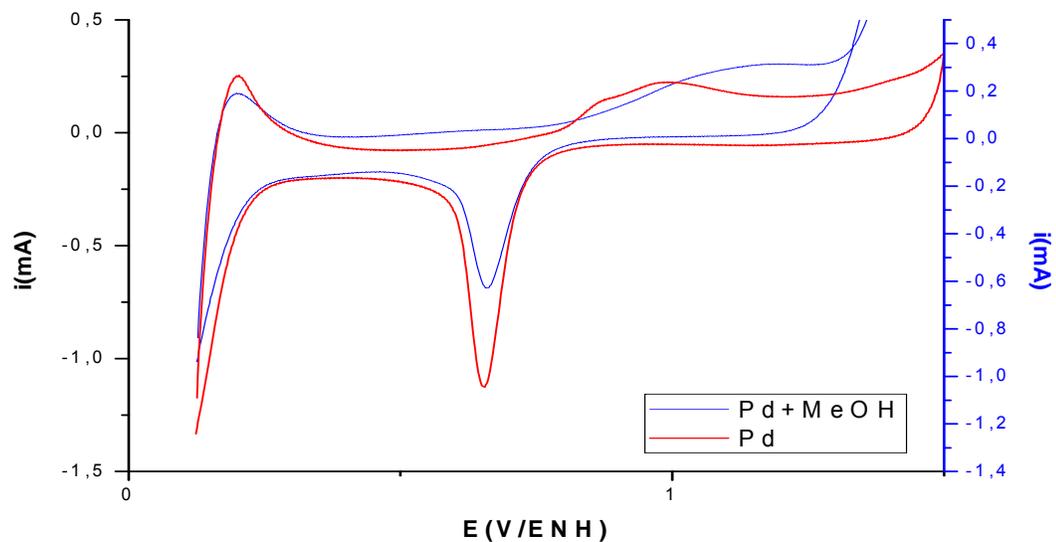
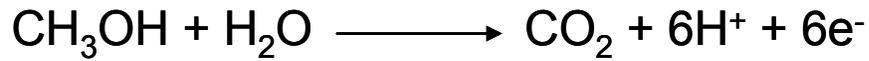


Figura IV.38. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Pd máscico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de  $H_2SO_4$  0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s

En la figura IV.38 se muestra el resultado del ensayo electrocatalítico para el electrodo máscico de Pd sobre la oxidación del MeOH (ver ecuación IV.1); en éste es notorio que a pesar de existir un masivo para la oxidación del MeOH a partir de 1,3V/ENH, no se exhiben las señales de retorno esperadas para la electrooxidación del MeOH sobre algunos metales<sup>37</sup>.



Ecuación IV.1. Reacción de oxidación del metanol

Para el electrodo de Rh también se realizó el ensayo de electrocatálisis sobre el MeOH (figura IV.39), en esta podemos observar que no hay actividad catalítica del Rh para la oxidación del MeOH, ya que no se obtiene la señal de retorno típica del MeOH<sup>38</sup>. En este caso no se llegó a potenciales más positivos ya que esto generaba exceso de O<sub>2</sub> lo cual bloqueaba el electrodo, obteniendo una señal con mucho ruido donde no era posible la distinción de los procesos ocurridos

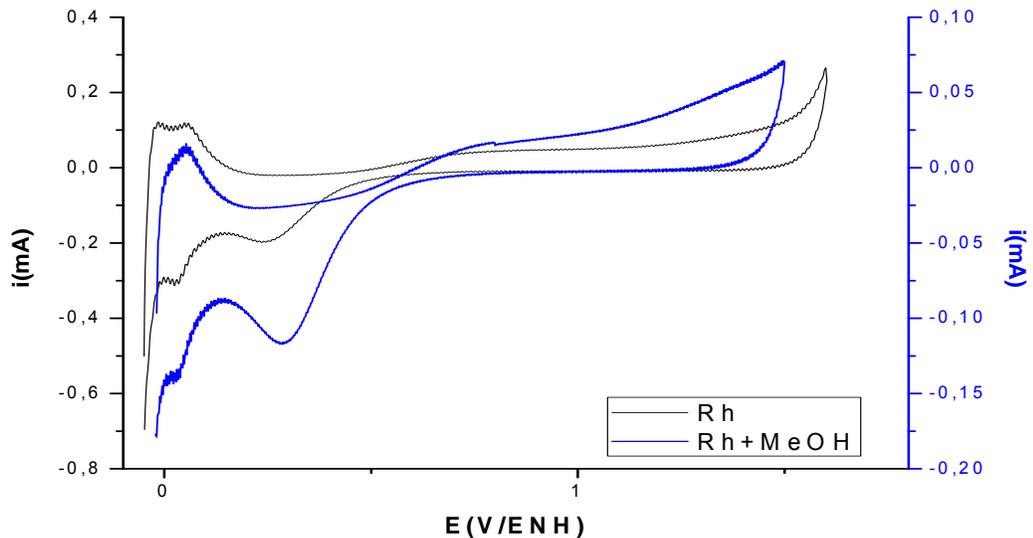


Figura IV.39. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Rh másico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s

Por otra parte los ensayos realizados para las nanopartículas de Rh-Pd, en su mayoría no dieron actividad para la electrooxidación del MeOH, esto posiblemente es debido a que la composición que presentan las nanopartículas de Rh/Pd en su superficie no es la óptima; sin embargo las nanopartículas sintetizadas a  $-0,7$  V/Ag/AgCl mostraron cierta actividad sobre la electrooxidación del MeOH 8M (figura IV.40) donde se observan dos picos para la oxidación del MeOH, uno alrededor de  $0,93$ V/ENH el de ida y  $0,74$ V/ENH el de retorno; los cuales están en el rango reportado en la bibliografía<sup>38</sup>. El hecho que este haya sido el único par activo de nanopartículas Rh-Pd para actividad electrocatalítica, está relacionado tanto a la proporción superficial Rh/Pd de las nanopartículas, como al hecho que éstas son las que tienen el menor tamaño<sup>33</sup>.

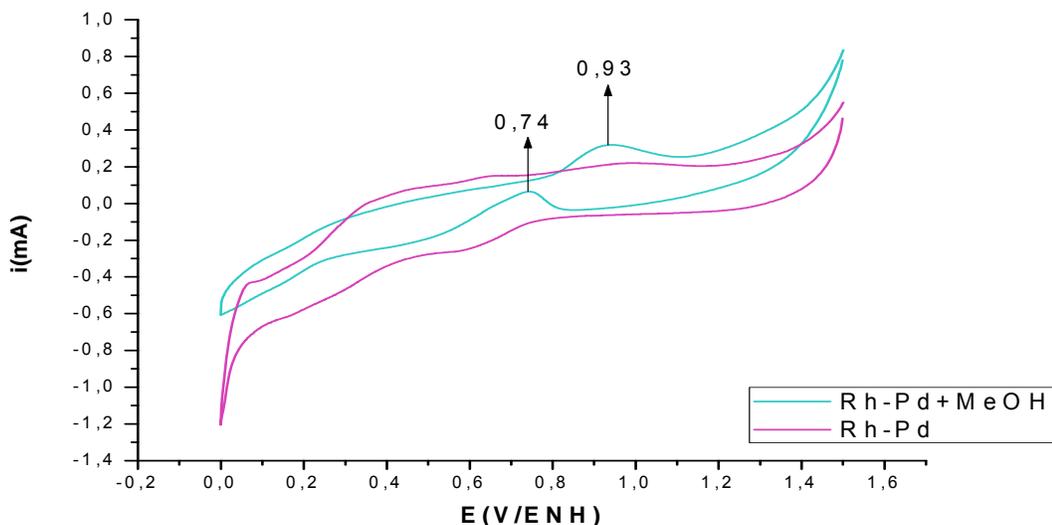


Figura IV.40. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Pd (sintetizadas a  $-0,7$  V/Ag/AgCl), sobre la oxidación del MeOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol/L}$  y MeOH  $8\text{mol/L}$  a  $10\text{mV/s}$

En la figura IV.41, se comparan las señales de los electrodos másicos de Rh y Pd sobre la oxidación del MeOH, con las nanopartículas Rh-Pd sintetizadas a

-0,7 V/Ag/AgCl; en este caso se puede decir que actuaron los efectos sinergia de las nanopartículas bimetálicas<sup>4</sup>, ambos metales por separado no exhiben actividad electrocatalítica mientras que las nanopartículas bimetálicas de éstos si presentan la electrooxidación del MeOH, es decir la unión de éstos, en su forma nanométrica con la proporción superficial que poseen, mejoraron la actividad electrocatalítica de estos metales frente al MeOH. Evidencia de este hecho es la formación de un pico anódico alrededor de 0,74V/ENH, esto es posible debido a que la reducción de los óxidos de Rh y Pd, formados en el primer paso de potencial a 0,93 V/ENH, reactivan la superficie de las nanopartículas para que ocurra la reacción de oxidación del MeOH<sup>38</sup>.

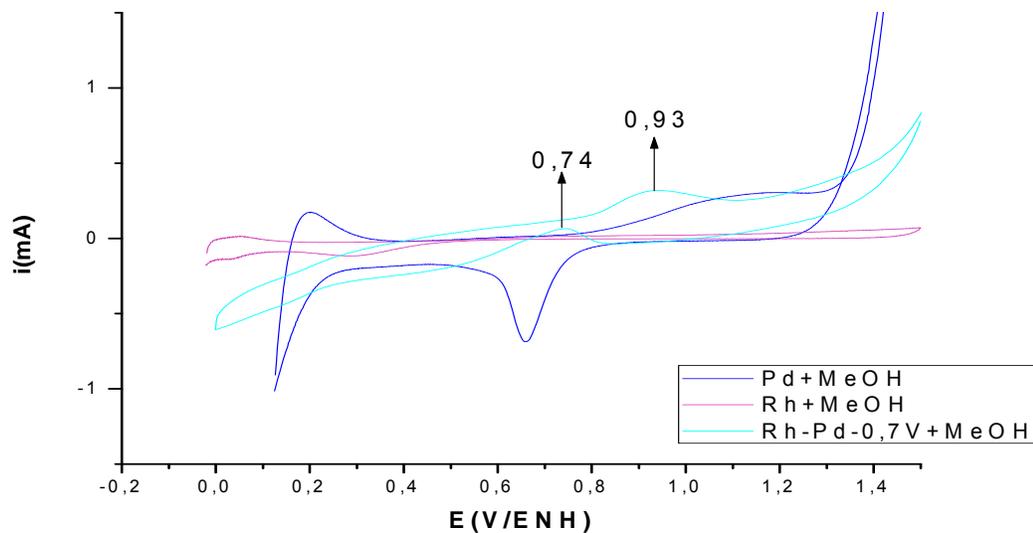


Figura IV.41. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Pd (sintetizadas a -0,7 V/Ag/AgCl) sobre la oxidación del MeOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s, comparadas con los metales másicos bajo las mismas condiciones

#### **IV.4.2.Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Ru sobre la oxidación del ácido fórmico y el metanol**

Para las nanopartículas Rh-Ru estudiadas, no se obtuvieron resultados positivos de éstas en la transformación del MeOH, pero si para el HCOOH, a modo comparativo, se realizó el ensayo electrocatalítico para el electrodo de Rh másico sobre la oxidación del ácido fórmico, para ello se utilizó una solución de  $10,00 \pm 0,02$  mL  $0,5$  mol/L en  $H_2SO_4$  y  $8$  mol/L en HCOOH la señal resultante se observa en la figura IV.42, donde es posible apreciar la electrooxidación del HCOOH observándose dos señales de oxidación una a  $0,79$  V/ENH y otra de retorno  $0,24$  V/ENH; ya que se observa que existe actividad electrocatalítica positiva para el Rh metálico bajo las condiciones antes mencionadas, es posible esperar que esta actividad electrocatalítica aumente en el caso de las nanopartículas, ya que el área superficial de éstas es mayor que la del material másico, por otra parte esto también dependerá del tamaño y de la composición superficial Rh/Ru de las mismas.

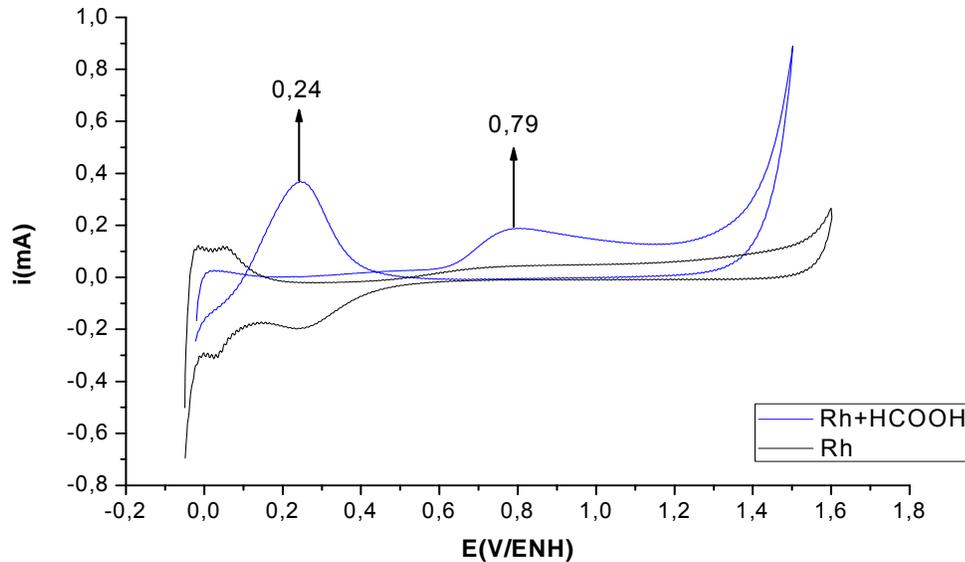


Figura IV.42. Voltamperograma cíclico obtenido para el electrodo de Rh másico, sobre la oxidación del MeOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5mol/L y MeOH 8mol/L a 10mV/s

#### IV.4.2.1. Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a densidad de corriente constante sobre la oxidación del ácido fórmico

Para todas las nanopartículas sintetizadas a densidad de corriente constante, se realizaron los ensayos electrocatalíticos descritos anteriormente, en algunos casos no se encontró actividad electrocatalítica para la electrooxidación del HCOOH (ecuación IV.2); aquellos donde si se obtuvo, son descritos a continuación.



Ecuación IV.2. Reacción de oxidación del ácido fórmico

Para las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a -3mA, se realizaron los ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación del HCOOH (figura IV.43), donde se pueden observar dos señales de retorno, si se compara con las obtenidas para el electrodo de Rh aparece una señal más y ambas están desplazadas con respecto a éste; los cambios que se observan entre las nanopartículas y el materia másico se pueden atribuir a la presencia del segundo metal.

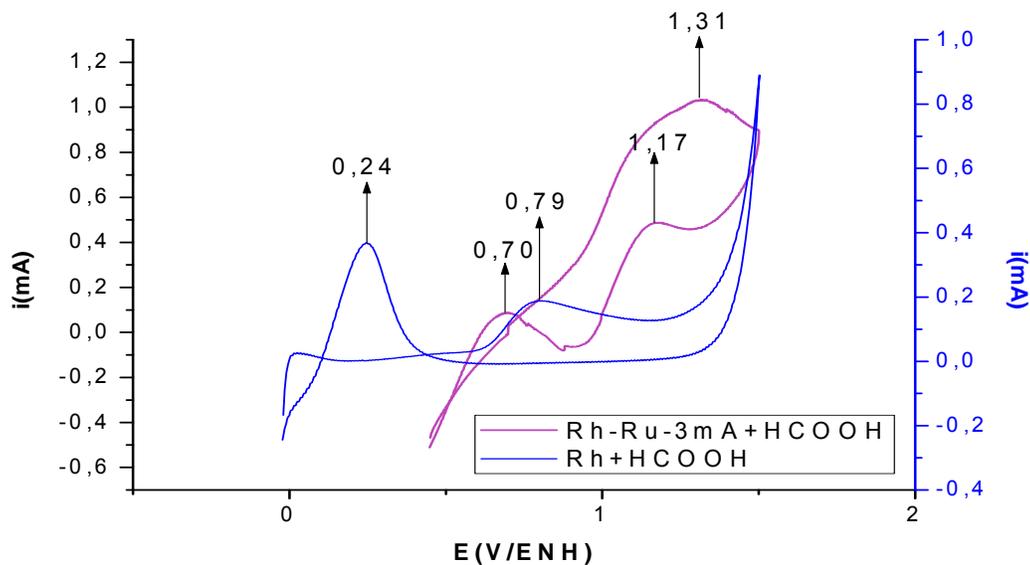


Figura IV.43. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Ru (sintetizadas a -3mA), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s (escala de la derecha para el electrodo de Rh e izquierda para las nanopartículas de Rh-Ru)

Luego se realizó el estudio electrocatalítico para las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a -5mA con variación de concentración inicial de Rh; en la figura IV.44, se observa el voltamperograma obtenido para aquellas nanopartículas sintetizadas con una concentración inicial de  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L en Rh, en este caso se observa un incremento en las señales de la electrooxidación del HCOOH así como desplazamiento de las mismas; estos cambios se deben a la unión de un segundo metal, que para este caso surge el efecto sinergia de las nanopartículas bimetalicas donde la presencia de un segundo metal aumenta la actividad electrocatalítica del primero<sup>4</sup> así como también juegan un papel importante el tamaño y la composición superficial de las nanopartículas. El estudio no se realizó en ambos casos para la misma ventana de potencial ya que para las nanopartículas se observaba gran cantidad de formación de O<sub>2</sub> lo cual ocasionaba mucho ruido y pérdida de las señales.

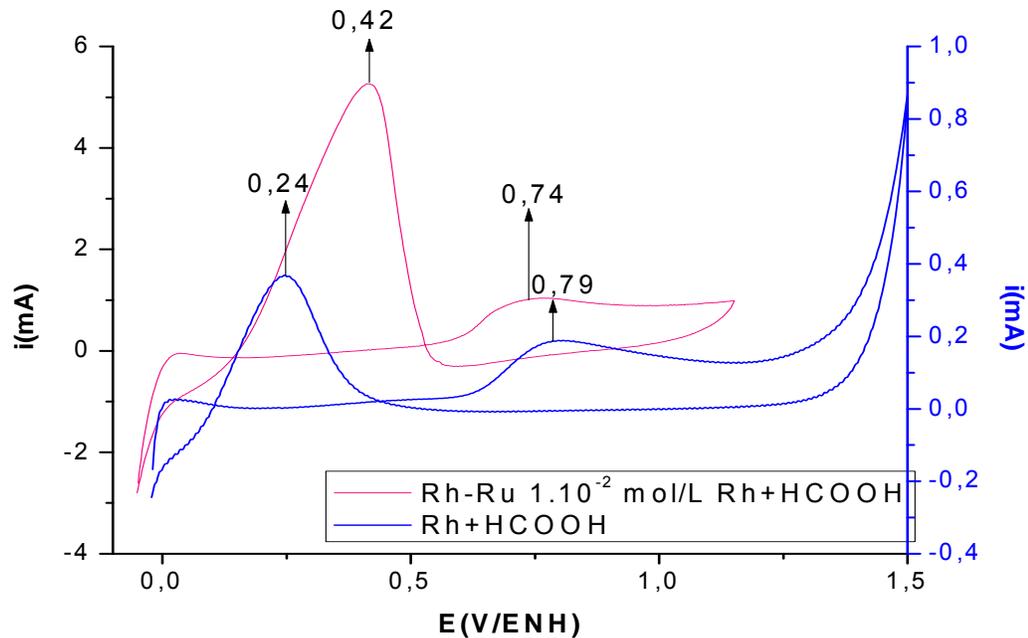


Figura IV.44. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a  $-5\text{mA } 1.10^{-2}\text{mol/L}$  en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol/L}$  y HCOOH  $8\text{mol/L}$  a  $10\text{mV/s}$  (escala de la derecha para el electrodo de Rh e izquierda para las nanopartículas)

En la figura IV.45, se muestra la respuesta de las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a  $-5\text{mA } 1.10^{-1}\text{mol/L}$  en Rh, sobre la electrooxidación del HCOOH, donde se puede muestra un incremento en la corriente de la doble capa electroquímica y en la señal de retorno, este incremento se debe a su composición superficial.

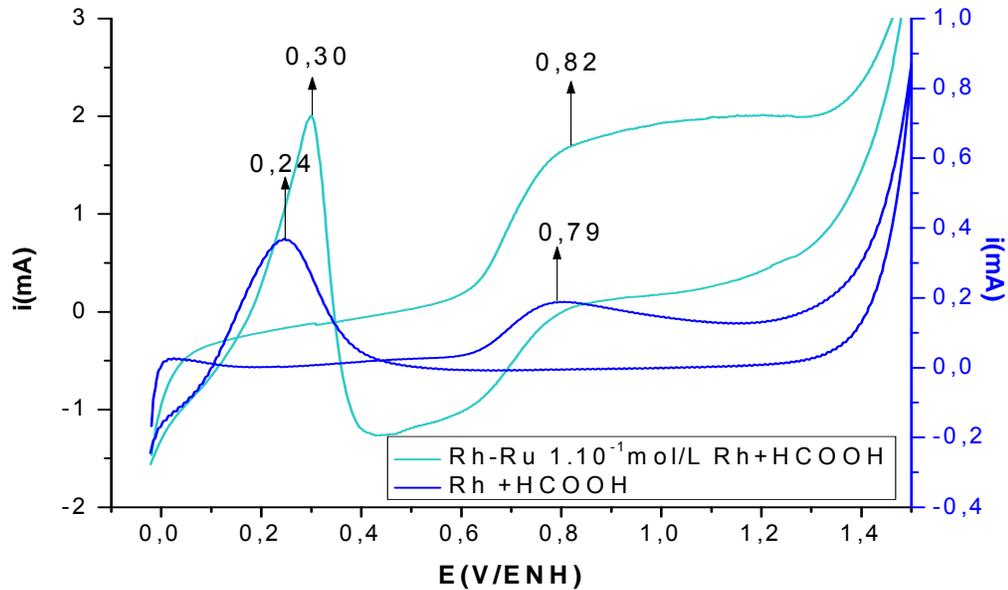


Figura IV.45. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a  $-5\text{mA}$  y con una concentración inicial  $1 \cdot 10^{-1}\text{mol/L}$  en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol/L}$  y HCOOH  $8\text{mol/L}$  a  $10\text{mV/s}$  (escala de la derecha para el electrodo de Rh, escala de la izquierda para las nanopartículas)

En la figura IV.46, se muestra la comparación de las respuestas electrocatalíticas de las nanopartículas de Rh-Ru, sintetizadas a  $-5\text{mA}$  con concentraciones iniciales de Rh de  $1 \cdot 10^{-2}$  y  $1 \cdot 10^{-1}\text{mol/L}$ , sobre la oxidación del HCOOH; en éstas se puede observar que de los dos sistemas, aquellas partículas sintetizadas con una concentración inicial de Rh de  $1 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$  tienen mayor actividad electrocatalítica ya que las señales características de la electrooxidación del HCOOH se incrementan.

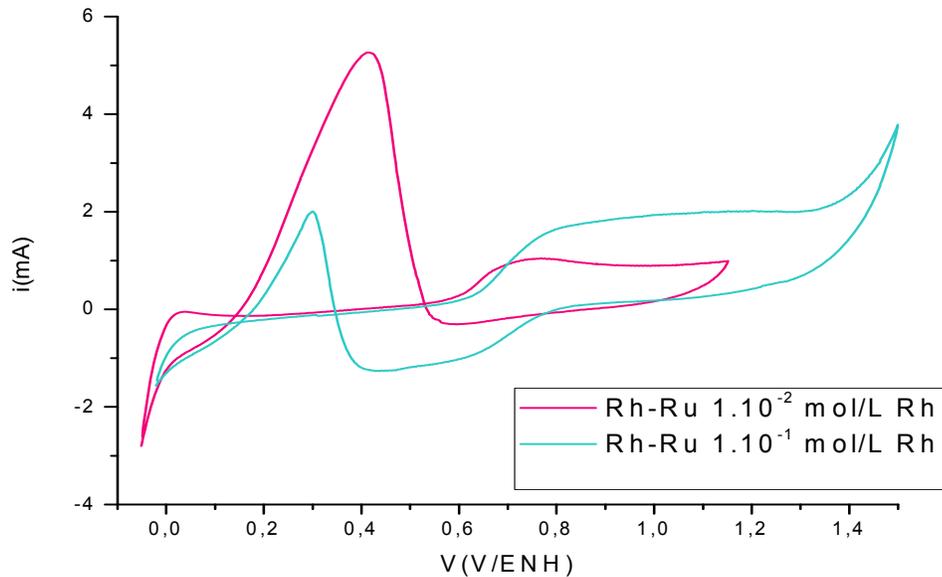


Figura IV.46. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a  $-5\text{mA}$  y con una concentración inicial  $1.10^{-1}\text{mol/L}$  y  $1.10^{-2}\text{mol/L}$  en Rh), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol/L}$  y HCOOH  $8\text{mol/L}$  a  $10\text{mV/s}$

#### IV.4.2.2. Resultados de los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas Rh-Ru sintetizadas a potencial controlado sobre la oxidación del ácido fórmico

Las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas por cronoamperometría, fueron probadas para la electrooxidación del HCOOH, siguiendo los pasos descritos con anterioridad, las únicas que resultaron activas fueron aquellas sintetizadas a  $-0,85\text{V/Ag/AgCl}$  (figura IV.47) mostrando coincidencias con las señales obtenidas para el electrodo de Rh. En todos los casos vistos anteriormente de electrocatalisis es válido resaltar, que a parte

de los picos típicos de la formación de óxidos de Rh y Ru, también se observa un masivo a partir de 1,3V/ENH, el cual se atribuye a la oxidación y descomposición de la molécula orgánica en estudio, la reducción de los óxidos de los metales hace que la superficie de la partículas se reactive para la reacción de oxidación del HCOOH, como lo indica la presencia de un pico anódico alrededor de 0,25V/ENH<sup>38</sup>.

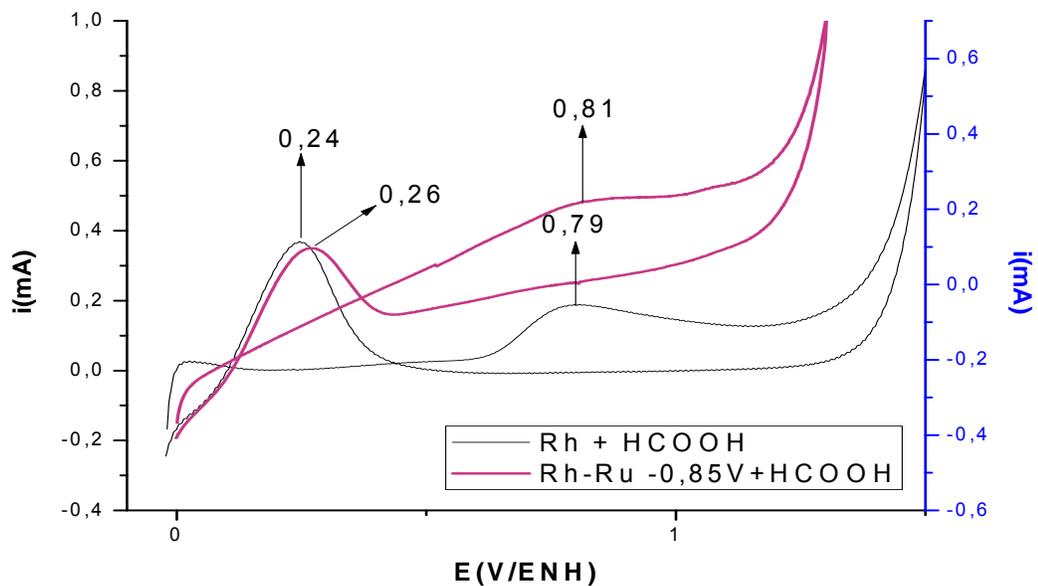


Figura IV.47. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas Rh-Ru (sintetizadas a -0,85 V/Ag/AgCl), sobre la oxidación del HCOOH; en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5mol/L y HCOOH 8mol/L a 10mV/s (escala de la derecha para las nanopartículas e izquierda para el electrodo de Rh)

## **IV.5. Estudio por Espectroscopía UV-visible de las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd y Rh-Ru**

Las características espectrales de los metales de transición implican transiciones electrónicas entre los diversos niveles de energía de los orbitales **d**. La absorción se debe a transiciones electrónicas que se explican por la teoría del campo de ligandos. Se basan en la premisa de que las energías de los orbitales **d** de los iones en solución no son idénticas y que la absorción implica la transición de electrones desde un orbital **d** de baja energía a uno de energía superior<sup>40</sup>. La evidencia que se ha encontrado en este trabajo es que las nanopartículas metálicas a pesar de no formar un complejo en solución, también sufren estas transiciones electrónicas, gracias a los electrones libres confinados en su superficie, mejor llamados plasmones de superficie<sup>39</sup>. A continuación se presentan los espectros obtenidos para las nanopartículas monometálicas y bimetálicas de los metales en estudio, así como para los iones de dichos metales en solución.

### **IV.5.1. Estudio por Espectroscopía UV-visible de las nanopartículas Rh-Pd**

Los espectros que se muestran en la figura IV.48, corresponden a los obtenidos para una solución de  $\text{Pd}^{2+}$  y una suspensión de las nanopartículas monometálicas de Pd, donde se puede apreciar, que en el rango del visible el complejo formado por la sal de Pd utilizada ( $\text{PdBr}_2$ ) en agua no muestra mayores señales de absorbancia, sólo un medio hombro a una  $\lambda$  de 199nm, mientras que las nanopartículas monometálicas de Pd, muestran un máximo de absorción bien definido a  $\lambda = 191\text{nm}$ , esto debido a la

excitación de los plasmones de superficie confinados en la superficie de las nanopartículas<sup>39</sup>.

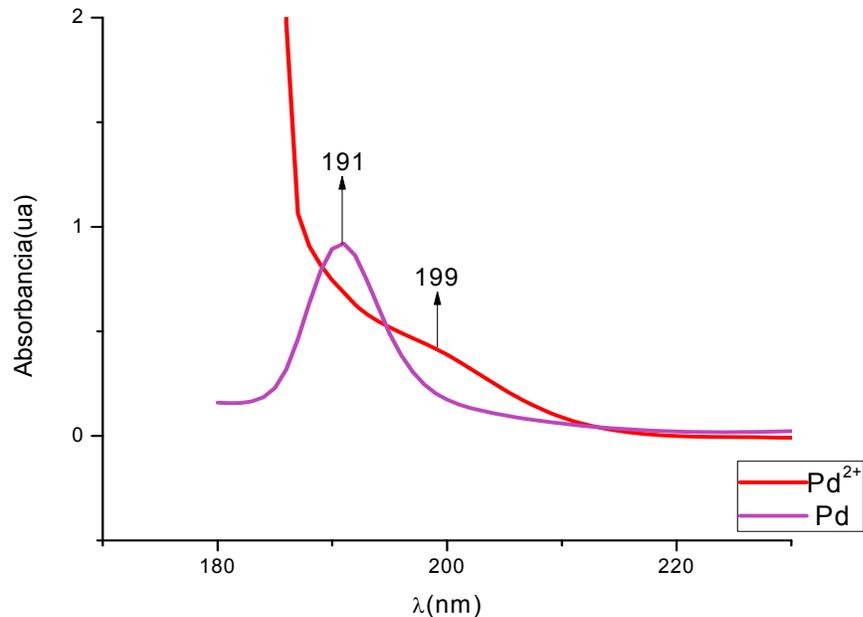


Figura IV.48. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Pd<sup>2+</sup> comparado con las nanopartículas monometálicas de Pd

La comparación del espectro de Rh<sup>3+</sup> con el obtenido para las nanopartículas monometálicas Rh se observa en la figura IV.49, donde es notorio que tanto el complejo de Rh<sup>3+</sup> en solución como las nanopartículas monometálicas de Rh muestran bandas definidas de absorción. Éstas no coinciden entre ellas, lo que quiere que no están en el mismo estado de oxidación; ocurre un corrimiento a longitudes de ondas menores, lo que quiere decir que las transiciones electrónicas que ocurren en las nanopartículas son más energéticas que las del complejo en solución.

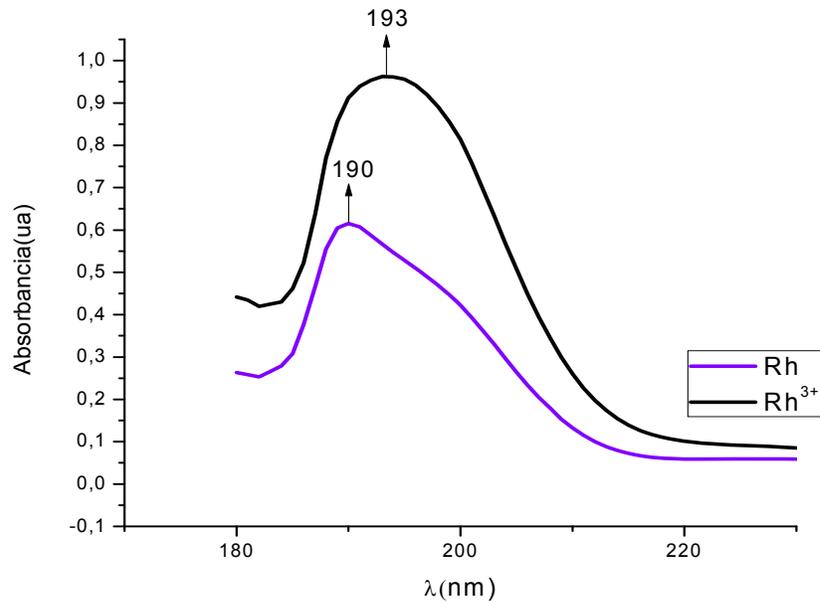


Figura IV.49. Espectros UV-visible en medio acuoso, de  $\text{Rh}^{3+}$  comparado con las nanopartículas monometálicas de Rh

Cuando se comparan la mezcla de las sales de partida de  $\text{Rh}^{3+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$  con las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd, se obtienen los espectro que se muestran en la figura IV.49, en estos las bandas de absorción no coinciden y los espectros no tienen la misma forma, por lo tanto no se encuentran en el mismo estado de oxidación; las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd presentan una sola señal de absorción a una longitud de onda mayor que la observada para la mezcla de los complejos de  $\text{Rh}^{3+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$  en solución que presentan dos señales.

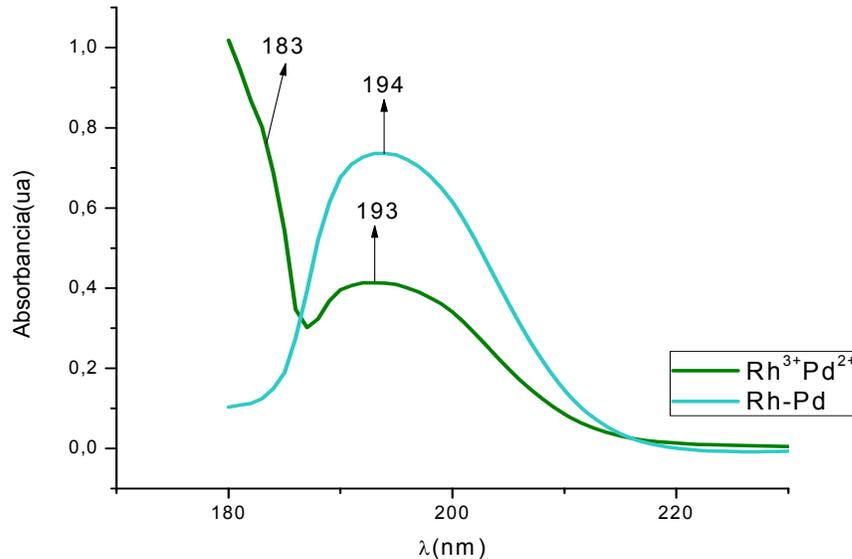


Figura IV.50. Espectros UV-visible en medio acuoso, de  $\text{Rh}^{3+} \text{Pd}^{2+}$  comparado con las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd

La comparación de los espectros obtenidos para las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd con las bimetálicas Rh-Pd, se muestra en la figura IV.51, en éstos es apreciable que todas las señales exhiben distintas formas, mostrando distintos máximos de absorbancia. Las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd tienen sus máximos de absorbancia  $\lambda = 190$  y  $191\text{nm}$  respectivamente, mientras que las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd tienen su máximo de absorbancia a  $\lambda = 194\text{nm}$  por lo tanto sus superficies no están en el mismo estado de oxidación y las transiciones electrónicas, de los plasmones de superficie libres, para las nanopartículas monometálicas son más energéticas que para las bimetálicas por lo que las primeras absorben a longitudes de ondas menores. Por otra parte cuando se comparan entre sí las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd de diferente tamaño, también se observan

desplazamientos en los máximos de absorbanza, siendo las partículas más grandes las que presentan transiciones electrónicas más energéticas.

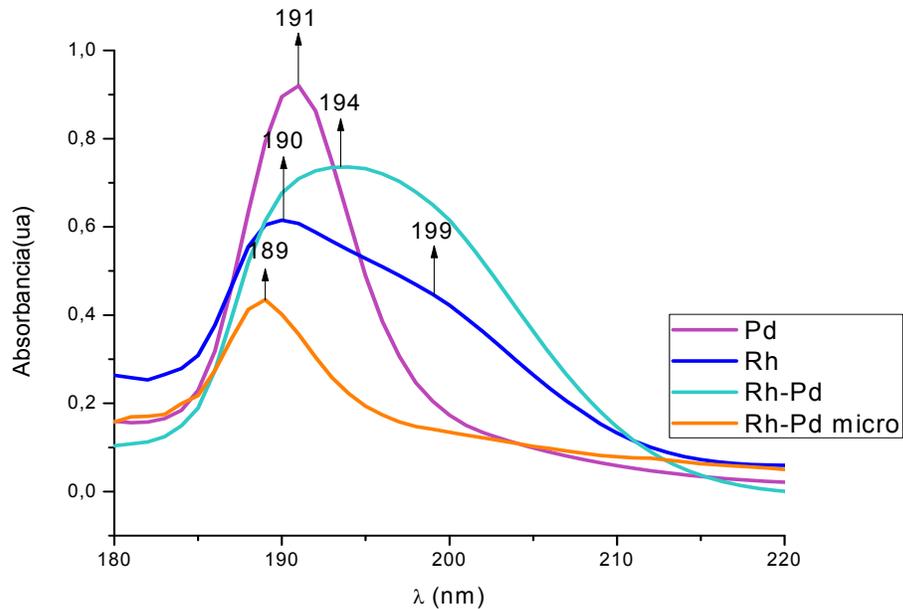


Figura IV.51. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas Rh Pd comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd y las partículas Rh-Pd sintetizadas sin estabilizante

#### IV.5.2. Estudio por UV-visible de las nanopartículas Rh-Ru

Para las nanopartículas de Rh-Ru, también se realizó un estudio comparativo de los espectros de los complejos en solución con las nanopartículas metálicas sintetizadas. En la figura IV.52, se muestran los espectros obtenidos para el complejo en solución de  $\text{Ru}^{3+}$  y para las nanopartículas monometálicas de Ru; los espectros difieren en su forma

y en las longitudes de onda a las cuales absorben; para las nanopartículas hay dos señales bien definidas a  $\lambda = 190$  y  $216$  nm, mientras que para el  $\text{Ru}^{3+}$  se observan un máximo a  $\lambda = 193$  nm y una señal a  $\lambda = 183$  nm que se corre hacia el ultravioleta, por lo tanto las nanopartículas y el complejo no se encuentran en el mismo estado de oxidación y las transiciones electrónicas para el  $\text{Ru}^{3+}$  son más energéticas que para las nanopartículas de Ru, presentando estas últimas longitudes de onda mayores.

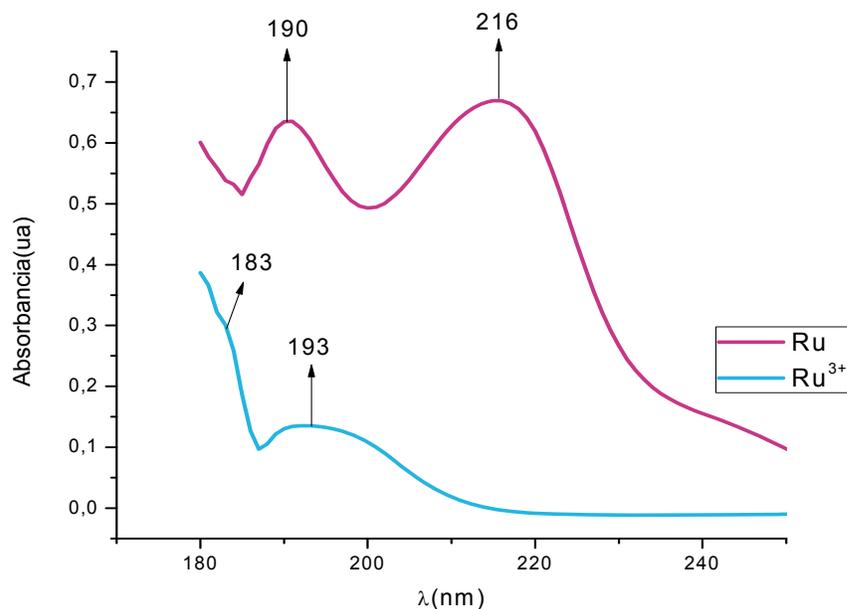


Figura IV.52. Espectros UV-visible en medio acuoso, de  $\text{Ru}^{3+}$  comparado con las nanopartículas monometálicas de Ru

Si se comparan las nanopartículas bimetálicas Rh-Ru con los complejos en solución  $\text{Rh}^{3+}$   $\text{Ru}^{3+}$  de las sales de partida ( $\text{RhCl}_3$  y  $\text{RuCl}_3$ ), se obtienen los espectros que se muestran en la figura IV.53, donde se pueden observar las diferencias en las formas y en los máximos de absorbancia de las señales; para los complejos en solución se

observa un máximo a  $\lambda = 192\text{nm}$  y una señal que se corre al ultravioleta a  $\lambda = 183\text{nm}$  y para las nanopartículas se observa un máximo a  $\lambda = 190\text{nm}$  y una señal a  $\lambda = 211\text{nm}$ , por lo tanto no se encuentran en el mismo estado de oxidación.

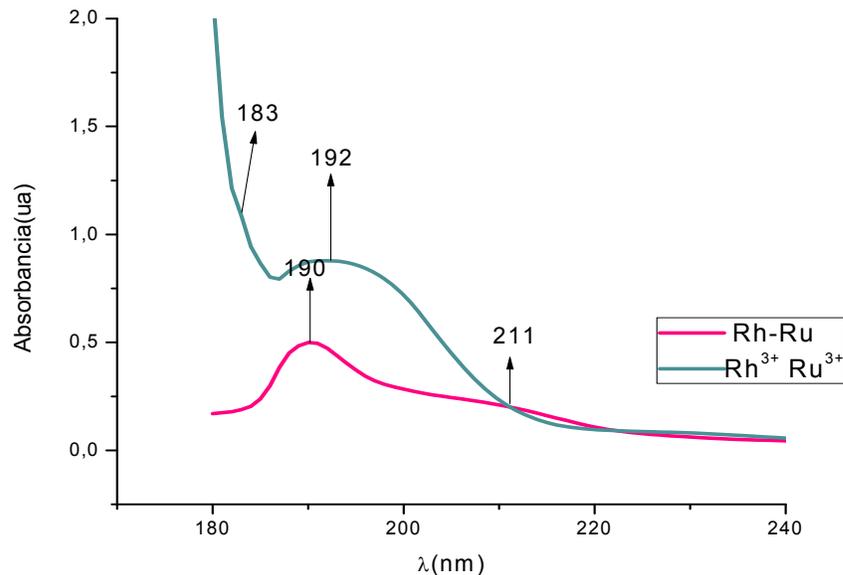


Figura IV.53. Espectros UV-visible en medio acuoso, de  $\text{Rh}^{3+} \text{Ru}^{3+}$  comparado con las nanopartículas bimetálicas de Rh-Ru

Al comparar las nanopartículas monometálicas de Rh y Ru con las bimetálicas Rh-Ru, se obtienen los espectros que se observan en la figura IV.54, las nanopartículas bimetálicas muestran un pico intenso y definido a  $\lambda = 190\text{nm}$ , el cual se aprecia como el resultado de la unión de las señales de las nanopartículas monometálicas de Rh y Ru que exhiben un máximo a  $\lambda = 189$  y  $190 \text{ nm}$  respectivamente, por lo tanto se puede decir que en la superficie de las nanopartículas, hay átomos superficiales de Rh y Ru en el mismo estado de oxidación que los que se encuentran en las nanopartículas

bimetálicas Rh-Ru. La señal que se observa a  $\lambda = 211\text{nm}$  para las nanopartículas bimetálicas puede estar asociada a una especie de Ru.

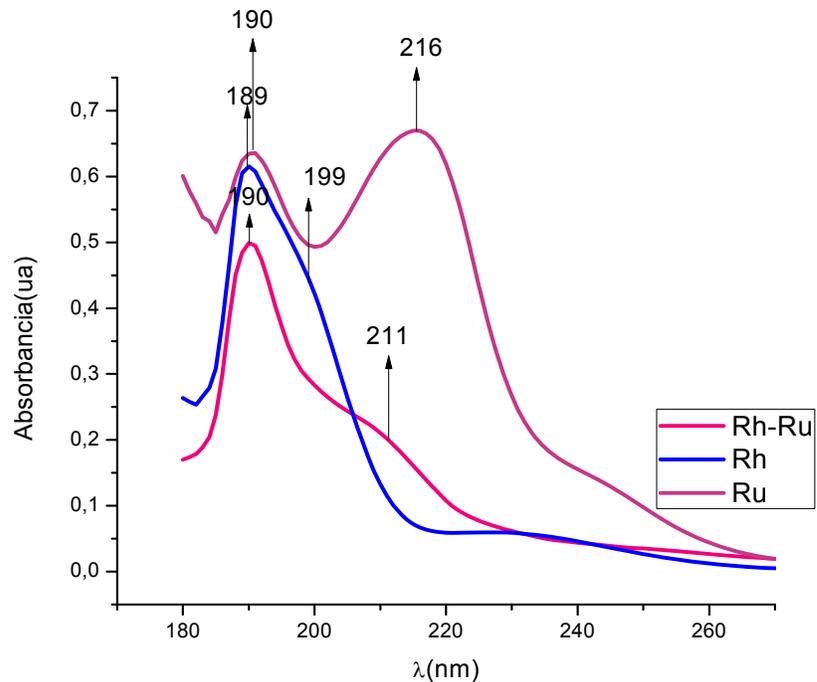


Figura IV.54. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas Rh Ru comparado con las nanopartículas bimetálicas de Rh-Ru

La tabla que se muestra a continuación, refleja los máximos de absorbancia y las longitudes de onda obtenidos para los distintos complejos en solución de los metales de partida y para las nanopartículas tanto monometálicas como bimetálicas de dichos metales, en su mayoría, éstos absorben en la zona próxima al ultra violeta.

Tabla IV.8. Máximos de absorbanza y longitudes de onda, de los espectros UV-visible

material	$\lambda$ máx	Abs
Rh <sup>3+</sup>	193	0,96
Pd <sup>2+</sup>	199	0,41
Rh <sup>3+</sup> -Pd <sup>2+</sup>	183 - 193	0,41 – 0,77
Rh	189,8	0,61
Pd	190,8	0,90
Rh-Pd	194	0,73
Rh-Pd micro	189	0,43
Rh <sup>3+</sup> -Ru <sup>3+</sup>	183 - 192	1,13 - 0,87
Ru <sup>3+</sup>	183 - 193	0,30 – 0,13
Ru	190 - 216	0,64 – 0,67
Rh-Ru	190 - 211	0,50 – 0,20

#### IV.5.3.Comparación de los espectros de UV-visible con los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas bimetálicas Rh-Pd y Rh-Ru

La forma y las absorbancias de las nanopartículas están relacionadas al tamaño y a la composición superficial de las mismas, para algunos casos específicos se compararon los espectros obtenidos para las nanopartículas con los voltamperogramas discutidos anteriormente. En la figura IV.55, se observa que para aquellas nanopartículas bimetálicas Rh-Pd donde los espectros son más parecidos al de las nanopartículas monometálicas Rh, el voltamperograma correspondiente a éstas, también muestra mayor coincidencia con la señal obtenida para el electrodo de Rh; de igual modo ocurre cuando el parecido es con el Pd como se observa en la figura IV.56.

Así también ocurre para las nanopartículas Rh-Ru tal como se muestran en las figuras IV.57 y 58

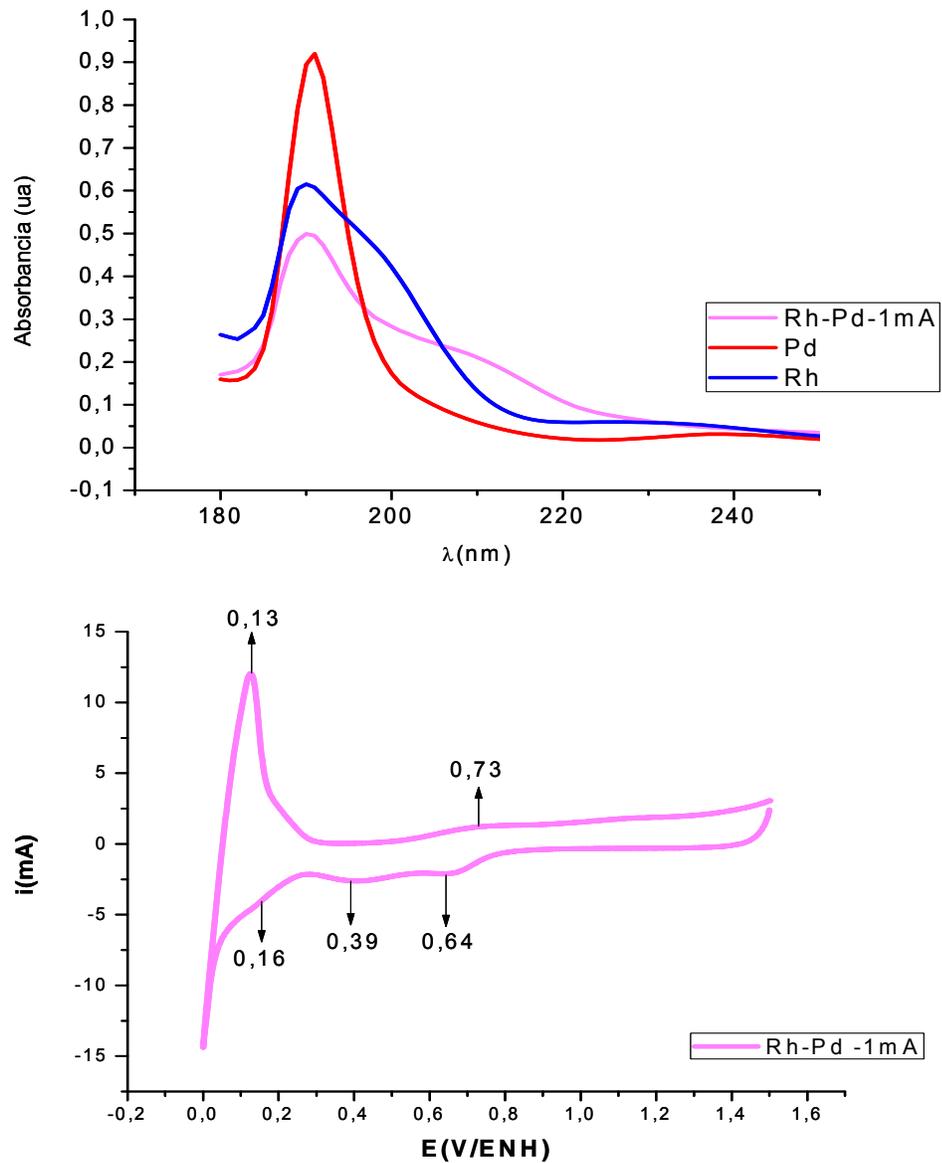


Figura IV.55. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1mA con sus voltamperogramas

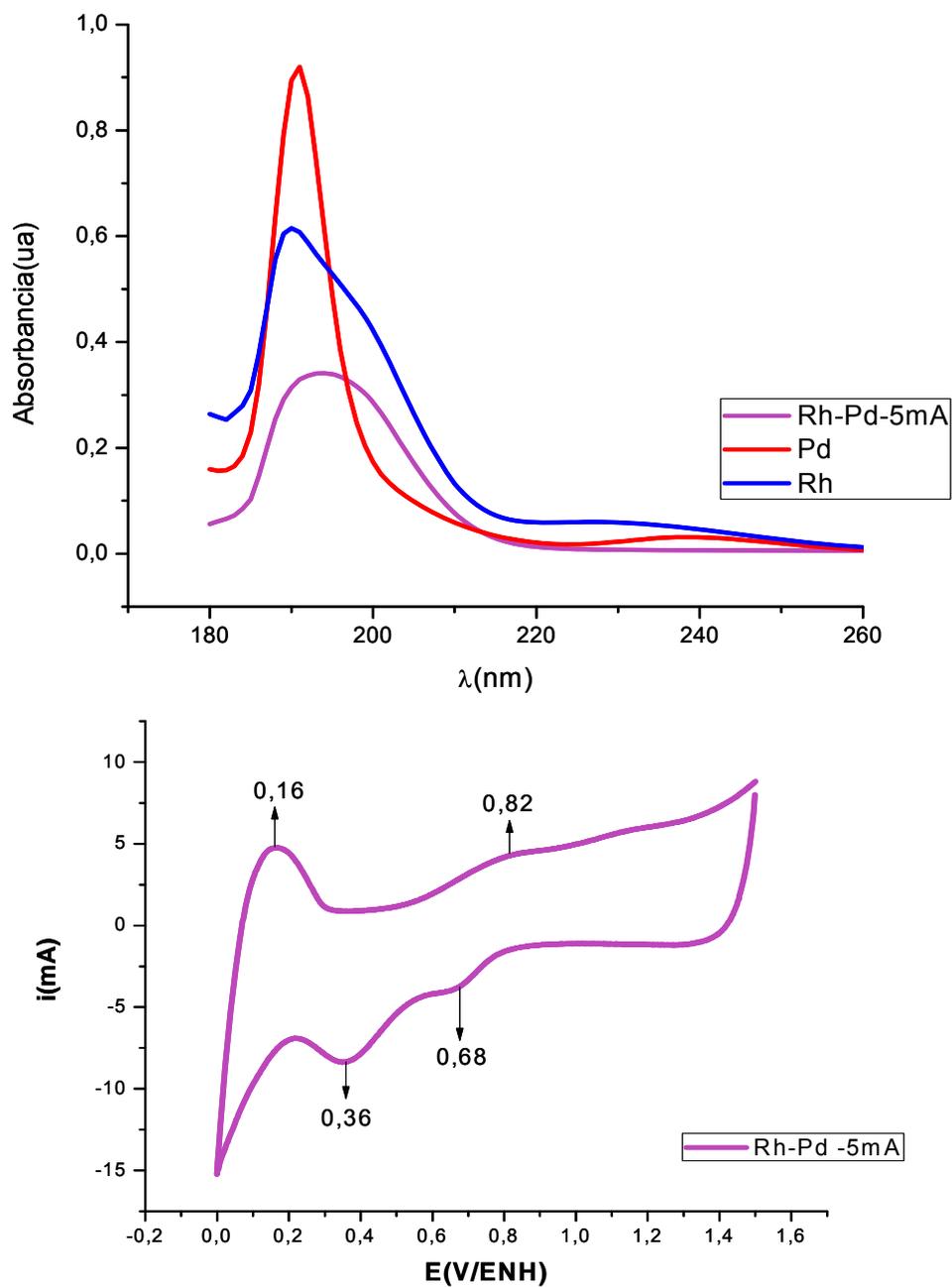


Figura IV.56. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5mA con sus voltamperogramas

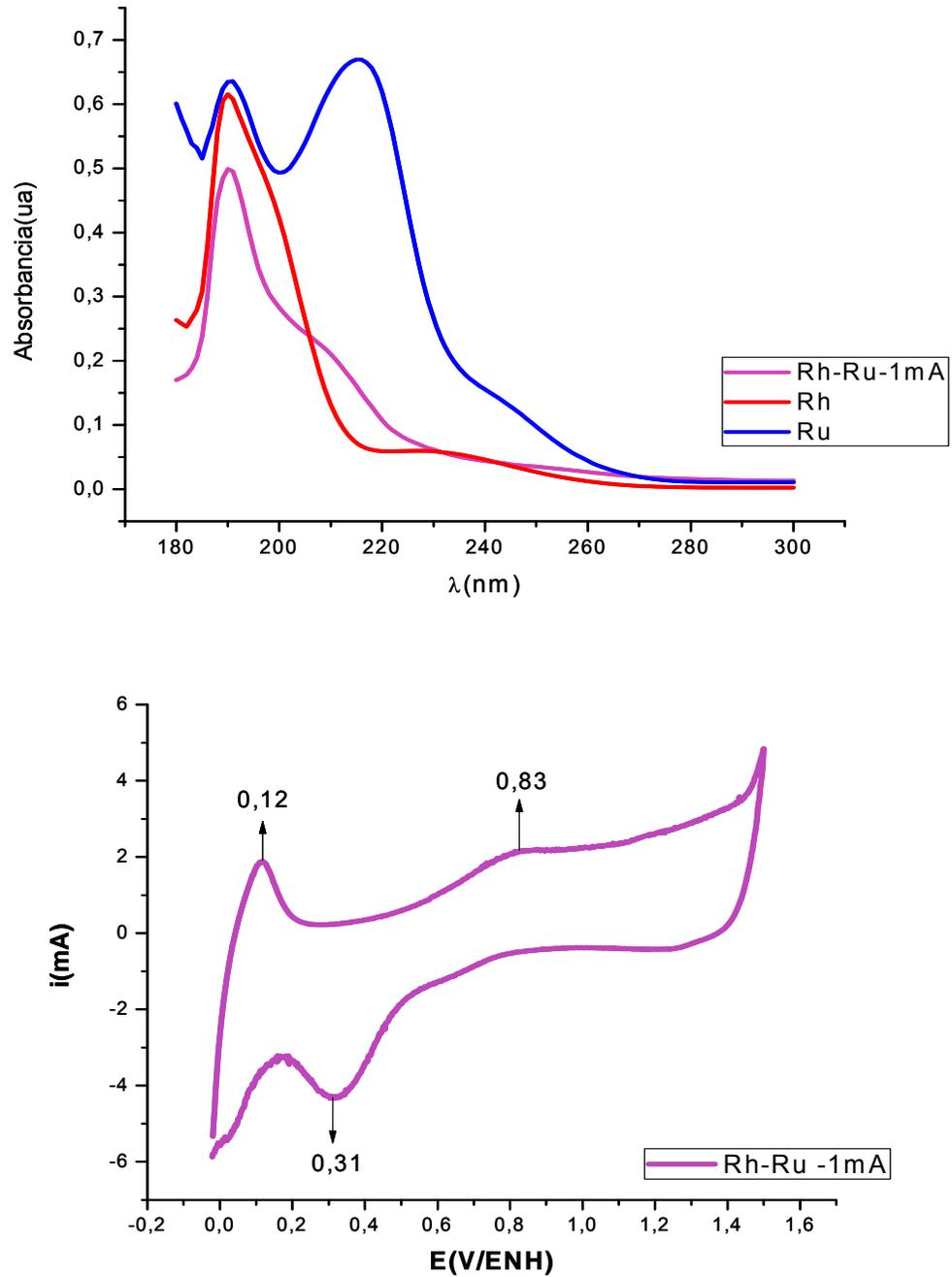


Figura IV.57. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -1mA con sus voltamperogramas

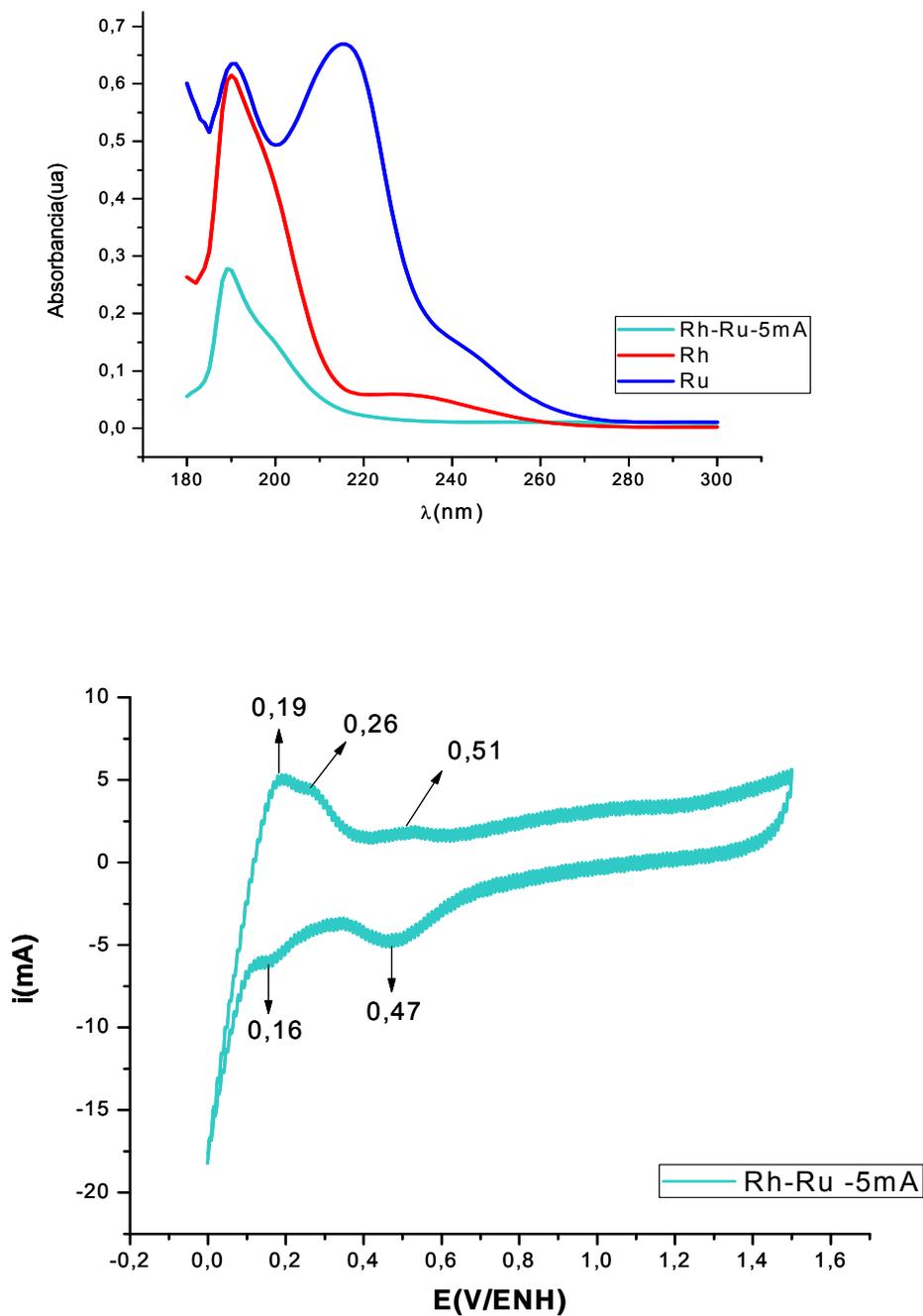


Figura IV.58. Comparación de los espectros UV-visible de las nanopartículas de Rh-Ru sintetizadas a -5mA con sus voltamperogramas

## **V.Conclusiones**

- Las técnicas electroquímicas de cronopotenciometría y de cronoamperometría permiten sintetizar nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd y Rh-Ru en medio acuoso, a partir de las sales de los metales de interés y en presencia de una sal de tetraalquilamonio como agente estabilizante y electrolito.
- La densidad de corriente y el potencial aplicado influyen en el tamaño de las partículas de Rh-Pd. A medida que aumenta el potencial o la corriente, disminuye el tamaño de las partículas.
- Tanto en las nanopartículas de Rh-Pd como en las de Rh-Ru, se encontraron presentes fases metálicas y oxidadas de los dos metales que las conforman.
- De acuerdo a los resultados obtenidos la síntesis de nanopartículas de Rh-Ru por vía electroquímica en medios no acuosos no se ve favorecida..
- Las condiciones de síntesis influyen en la actividad electrocatalítica de las nanopartículas. Resultando electrocatalíticamente activo el sistema Rh-Pd para la oxidación del MeOH y los sistemas Rh-Ru para oxidación del HCOOH.
- En los sistemas bimetálicos se demostró la sinergia entre dos metales que por separado no presentan actividad electrocatalítica.

- La gran área superficial de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd produce un aumento de la intensidad de las señales características de los metales que las conforman, en comparación a las de Rh o Pd másico, en los estudios por voltamperometría cíclica
  
- Por medio de la voltamperometría cíclica y los análisis de uv-visible, se determinó que las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd y Rh-Ru, son nanoaleaciones.
  
- El estudio por uv-visible sugiere que las nanopartículas bimetálicas y monometálicas de Rh-Pd, Rh-Ru, Rh, Pd y Ru poseen plasmones superficiales que les permiten absorber luz a longitudes de ondas en el rango del visible.

## VI. Referencias

- <sup>1</sup> Roucoux A., Schulz J., Patin H., *Chem. Rev.* (2002), 102, 3757-3778
- <sup>2</sup> Schmid G. Ed. *Clusters and colloids from the theory to applications*; VCH Press New York, (1994), 458-536.
- <sup>3</sup> Martínez J.D., *Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1, síntesis y caracterización de nanopartículas por vía electroquímica. 2, Oxidación de moléculas orgánicas con un sistema de dos líquidos inmiscibles*. TESIS DOCTORAL,. Fac. Ciencias, UCV (2006).
- <sup>4</sup> Astruc D. Ed. *Nanoparticles and Catalysis*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania, (2008), 129-156.
- <sup>5</sup> Ramachandra Rao, C.N., Kulkarni, Giridhar U., Thomas, P. John, Edwards Peter P., *Chem. Soc. Rev.*, (2000), 29, 27.
- <sup>6</sup> Schmid G. Ed. *Nanoparticles: From Theory to Application*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania (2004), 50-230.
- <sup>7</sup> Wieckowski A., Savinova E., Vayenas C. Eds. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*; Marcel Dekker, Inc New York (2003), Cap 11
- <sup>8</sup> Toshima N., Yonezawa T., *New J. Chem.*, (1998), 1179-1201.
- <sup>9</sup> Caswell K. K., Bender C., Murphy C., *Nano Lett.*, (2003), 3, 5, 667-669.

- <sup>10</sup> Fang J., Stokes K., Zhou W., Murray C., O'Connor C., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 676, (2001), Y8.9.1.
- <sup>11</sup> Karolin J., Geddes C., Wynne K., Birch D., *Meas. Sci. Technol.* 13 (2002) 21–27.
- <sup>12</sup> Kenneth S., Fang M., Hyeon T., *J.Am.Chem.Soc.* 118, (1996) 11960-11961.
- <sup>13</sup> Rao C. N. R, Müller A., Cheetham A. K. Eds. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania (2004), 94-164, 646-651
- <sup>14</sup> Bard A, Faulkner L. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, (1980).
- <sup>15</sup> Bockris J., Reddy A., Gamboa-Aldeco M., *MODERN ELECTROCHEMISTRY SECOND EDITION Fundamentals of Electrodeics Vol 2A*; Kluwer Academic/Plenum Publishers New York (2000), 1411.
- <sup>16</sup> Brett C., Olivera A., *ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press Oxford (1993), 206-210.
- <sup>17</sup> Wang J., *Analytical Electrochemistry Second Edition*; WILEY-VCH New York (2000), 28, 60-62.
- <sup>18</sup> Menolasina. S. *Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica.* FUNDACITE. Mérida-Venezuela. (2004), 113-119.

- <sup>19</sup> Araujo M., Losada M., Lubes V., Jorge G., *Cuadernos de Electroquímica 3 La Voltamperometría una Técnica Dinámica*. Revista de la SOCIEDAD VENEZOLANA DE QUÍMICA; volumen 21 #4. Venezuela 1998
- <sup>20</sup> Bozzola J., Russel L., *Electron Microscopy Principles and Techniques for Biologist*; Jones and Bartlett Publishers Massachussets (1992), 136-153.
- <sup>21</sup> Raffi M. “*Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles*”; PhD dissertation, PIEAS, Pakistan (2007), 30-43
- <sup>22</sup> Reetz M.T., Helbig W., *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 7401-7402.
- <sup>23</sup> Manfred T. R., Wolfgang H., Stefan A. Q. *Chem. Mater.*, 7,(1995), 2227-2228.
- <sup>24</sup> Becker J., Schäfer R., Festag R., Ruland W., Wendorff J., Pebler J., Quaiser S., Helbig W., Reetz M., *J. Chem. Phy.*, (1995) 103, 2520-2527.
- <sup>25</sup> Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn-Albrecht T., Vogel W., *Chem. Eur. J.* (2001), 7, 5, 1084-1094.
- <sup>26</sup> Reetz M.T., Helbig W., *Chem. Mater*, 7,(1995), 2227-2228.
- <sup>27</sup> Choi S., Woo D., Myung N., Kang H., Park S., *J. Electrochemistry Soc.* (2001), 148, 9, C569-C573.
- <sup>28</sup> Min Zhoua, Shenhao Chena, Shiyong Zhaoa, Houyi Maa, *Physic E*, 33 (2006) 28–34.

- <sup>29</sup> De Sousa D., *Síntesis de nanopartículas de rodio por vía electroquímica y su caracterización por microscopía electrónica de transmisión.*, TEG, Fac. Ciencias, UCV (2006).
- <sup>30</sup> Velásquez M., *Síntesis de nanopartículas de rutenio por vía electroquímica*, TEG, Fac. Ciencias, UCV (2005).
- <sup>31</sup> Suárez V., *Síntesis de nanopartículas de paladio vía electroquímica y su caracterización por microscopía electrónica de transmisión*, TEG, Fac. Ciencias, UCV (2006).
- <sup>32</sup> Liu R, Chen H. and Hu S., *China Particuology*, Vol. 2, No. 4, (2004), 160-163
- <sup>33</sup> Tomoyuki K., Yasuhiro R., Wataru S., Yasushi M. y Yoshio Takasu, *Journal of Applied Electrochemistry.*, Vol. 36, (2006), 1117–1125
- <sup>34</sup> Lima F.H.B., Gonzales E.R. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 79, (2008), 341–346
- <sup>35</sup> Young J., Zhang Y., Grass M, Zhang T. and Somorjai G., *Nano Letters.*, Vol. 8, No. 2 (2008), 673-677.
- <sup>36</sup> Liang H.P., Jones T. G. J., Lawrence N. S., Jiang L., y Barnard Jonathan S. *Journal of Physical Chemistry.*, Vol. C., No. 112., (2008), 4327-4332
- <sup>37</sup> Pan W., Zhang X., Ma H., and Zhang J. *Journal of Physical Chemistry.*, Vol. C., No. 112., (2008), 2456-2461

<sup>38</sup> Oliveira R. T. S., Santos M. C., Nascente P. A. P., Bulhões L.O.S., E. C. Pereira, *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE.*, Vol. 3., (2008), 970 - 979

<sup>39</sup> García F. J., Martín L., *Investigación y Ciencia.*, 2008., 66-76

<sup>40</sup> Skoog D. A., Holler F.J., y Nieman T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5<sup>ta</sup> edición, editorial Mc Graw-Hill España (2001).

<sup>41</sup> Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F.J., Montiel V., Aldaz A., *Electrochimica Acta*, No 49 , (2004), pág 5079–5088