

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUIMICA**



***ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y PROPIEDADES
ELECTROCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE METALES
DE TRANSICIÓN***

Tesis Doctoral presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la licenciada Mary Carmen Bullon Castillo, para optar al título de Doctor en Ciencias mención Química.

Tutor: Dr. Gilberto A. Jorge R.

**Caracas – Venezuela
Octubre 2013**



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **MARY CARMEN BULLÓN CASTILLO**, Cédula de identidad N° 15.201.278, bajo el título "**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE METALES DE TRANSICIÓN**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 03 de Octubre de 2013 a las 09:30 AM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en Salón Beta, 3er. Piso, Escuela de Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado

Para dar este veredicto, el jurado estimó que el trabajo examinado **representa un aporte importante en el área de la síntesis de nanopartículas bimetálicas de rodio con metales de transición y en el estudio de su comportamiento electrocatalítico en la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas.**



M. D. G.

PA

[Signature]

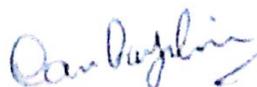
[Signature]

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 03 día del mes de Octubre del año 2013, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Gilberto Jorge.

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Gilberto Jorge y la Dra. Lindora D'Ornelas †



Dra. Marisol Ortega / C.I. 5.580.105
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dra. Caribay Urbina / C.I. 3.973.369
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Carlos Borrás / C.I. 82.276.063
Universidad Simón Bolívar
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dra. Marisela Choy / C.I. 4.015.759
Universidad de los Andes
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Gilberto Jorge / C.I. 3.286.601
Universidad Central de Venezuela
Tutor



MO/CU/CB/MCh/GJ/cpg.-

*Dedico esta memoria a Dios:
Padre, Hijo y Espíritu Santo.
A mis Padres, mis Hermanos.
A mi Esposo e Hijo.
Los amo a todos....*

Agradecimientos

Ante la culminación de la presente tesis doctoral quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo, el cual es un producto de esfuerzo y colaboración entre todos los que participamos en él.

Primeramente debo dar gracias a Dios por darme la salud y fortaleza para cumplir con esta meta. A mis padres por darme su amor y apoyo cada segundo de mi vida. Todo lo que soy se lo debo a Dios y a ustedes. Hasta que llegó el día viejo!!!

A mi esposo (Juan Carlos) por su compañía, paciencia y sinceridad durante estos años, a mi hijo (Abraham) por ser el motor que me impulso a alcanzar esta meta. A mis hermanos (Jose, Maibis, Maibe y Erick) por su apoyo, sus consejos y por soportarme.

Gracias a mis tutores. A la profesora Lindora D' Ornelas (que en paz descansa) por haberme brindado su apoyo y transmitirme sus conocimientos al comienzo de este trabajo. Al profesor Gilberto Jorge por haberme aceptado una vez más en su grupo de investigación y por haber confiado en mí para la realización de este proyecto. Gracias por su orientación en la elaboración de esta memoria, sus consejos en la parte experimental e igualmente su gran apoyo y ayuda en el desarrollo de esta investigación y del trabajo expuesto.

A mi comité asesor, profesores Marisol Ortega y Carlos Borrás por su atención e interés mostrados en la evolución de mi trabajo, por estar pendiente de mi bienestar profesional, aspecto siempre importante en la ejecución de un trabajo de investigación.

Deseo expresar también mi agradecimiento de forma muy especial a la profesora Caribay Urbina por su indiscutible profesionalidad, ayuda y apoyo en los análisis de Microscopía Electrónica cuyos resultados han sido fundamentales en el desarrollo, evolución y resolución de esta tesis. Gracias por darme sus consejos como investigadora, madre, esposa, etc.

Deseo también expresar mi agradecimiento a todas las personas que han compartido conmigo, día tras día, mi estancia y trabajo en el laboratorio, y que integran el Centro de Equilibrios en Solución de forma directa e

indirecta, Profesor Felipe Brito, Lorena Araujo, Daniel Martínez, Karla Carbonell, Julio Osuna, Miguel Doménico, Carlos Chinea, Jessica Nava, Maraid Sosa, Nayarit Herrera, Grener Garcia, Natasha Egurrola y todas aquellas personas que pasaron por el lab. y me brindaron su amistad.

Gracias a mis amigos de siempre por estar pendiente de mi y darme esa palabra de aliento cuando lo necesite (Mari, Dani, Karla, Lore, Rosi, Joma, Lilia, Diana, China, Mónica).

A la Universidad Central de Venezuela y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por la beca otorgada, la cual fue de gran ayuda durante todo este tiempo.

A PDVSA-intevep y la Universidad Simón Bolívar por permitirme hacer los análisis de microscopía electrónica.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para la electrosíntesis de nanopartículas bimetálicas de RhPt, RhPd, RhRu y RhCo utilizando las técnicas de cronoamperometría y cronopotenciometría. También se realizó el estudio electrocatalítico de la oxidación de metanol y/o ácido fórmico sobre los sistemas nanométricos, utilizando para ello la voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas: microscopía electrónica de transmisión convencional (MET), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis elemental mediante EDX y voltamperometría cíclica (VC), para determinar su morfología, composición química, tamaño y comportamiento electroquímico.

Los resultados obtenidos confirman que la técnica electroquímica es una alternativa para la obtención de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, partiendo de sales de los metales de interés en presencia de sales de bromuro de tetraalquilamonio como agente estabilizante. También se encontró que la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas depende del potencial o la corriente aplicada durante la síntesis, lo que está en concordancia con lo reportado en la bibliografía, es decir que al aumentar el potencial y/o la corriente, disminuya el tamaño de las partículas. En general, la forma de las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo corresponde a partículas dispersas y aglomerados, los cuales en algunos casos presentan arreglos del tipo *dendritas* y/o *jaula (cage)*.

Las estructuras de rodio-platino formadas pueden ser nanopartículas en las que los tamaños varían entre 2 y 30 nm y aglomerados de partículas que llegan a los 200 nm. Las nanopartículas sintetizadas a $-0,6$ V/ENH y $-5,0$ mA/cm² presentaron las fases bimetálicas puras (RhPt), es decir, no se detectaron fases oxidadas.

Para las estructuras de rodio y paladio sintetizadas los tamaños de partícula están entre 1 y 5 nm, encontrando fases monometálicas puras en las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$. Para el par rodio- rutenio se obtuvieron partículas con tamaños menores de 10 nm y en algunos casos aglomerados mayores de 100 nm. En la mayoría de los casos se encontraron fases oxidadas ($\text{Ru}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_2$, RuO_2 y/o RhO_2) . Para el sistema rodio cobalto el tamaño de las nanopartículas sintetizadas varió entre 2 y 70 nm, con aglomerados de partículas de 300 nm de tamaño. Las fases presentes en estos sistemas son bimetálico oxidado (CoRhO_4) y cobalto metálico.

Para la caracterización electroquímica, cuando el estabilizante es eliminado de las nanopartículas mediante el tratamiento térmico, se mejoran las señales de los procesos de oxidación y reducción de las nanopartículas.

Las nanopartículas de RhPd, RhRu y RhCo no presentaron actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol, a diferencia de las nanopartículas de RhPt. De este último par, aquellas sintetizadas a $-0,4 \text{ V/ENH}$ en medio acuoso y con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito tienen el mejor comportamiento electrocatalítico; y cuya composición elemental fue 42,90/43,95% (Pt/Rh) y tamaño promedio de partícula de 21,6 nm. La actividad electrocatalítica de las nanopartículas de RhRu y RhCo en la oxidación del ácido fórmico depende del tamaño y la composición superficial de las mismas.

Los resultados obtenidos por EIE nos permitieron confirmar que los procesos electrocatalíticos, en la oxidación del ácido fórmico y metanol, ocurren por intermediarios de reacción adsorbidos en la superficie del electrodo.

ÍNDICE

	Pág.
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Nanopartículas Metálicas.....	4
1.1.1. Propiedades de las nanopartículas Metálicas.....	5
1.1.2. Estabilización de las nanopartículas Metálicas.....	7
1.1.3. Métodos de síntesis para las nanopartículas metálicas.....	13
1.1.3.1. Métodos físicos para la preparación de nanopartículas metálicas.....	13
1.1.3.2. Métodos químicos para la preparación de nanopartículas metálicas.....	14
1.1.4. Tipos y estructuras de las nanopartículas bimetálicas.....	14
1.1.5. Factores que afectan la segregación y el ordenamiento de las nanopartículas bimetálicas.....	16
1.2. Electrosíntesis de nanopartículas metálicas.....	17
1.2.1. Cronoamperometría	18
1.2.2. Cronopotenciometría	20
1.2.3. Antecedentes de la electrosíntesis de nanopartículas.....	22
1.3. Técnicas de caracterización de las nanopartículas metálicas.....	30
1.3.1. Técnicas electroquímicas.	30
1.3.2. Técnicas de caracterización química y estructural.	33
1.3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	33
1.3.2.2. Energía dispersiva de rayos X (EDX).....	34
1.3.2.3. Espectroscopía UV-visible.....	34
1.4. Electrocatálisis con nanopartículas metálicas.....	35
1.4.1. Fundamentos básicos en electrocatálisis.....	35
1.4.2. Conceptos básicos sobre las reacciones del electrodo.....	38
1.4.3. Antecedentes de electrocatálisis.....	42

1.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	46
1.5.1. Principios básicos de la técnica.....	49
1.5.2. Representaciones Graficas.....	52
1.5.3. Interpretación por circuitos equivalentes.....	55
1.5.4. Elementos de Circuitos.....	56
1.5.5. Circuitos de impedancia.....	60
1.5.5.1. Modelos de circuitos equivalentes.....	60
1.5.6. Antecedentes de electrocatálisis empleando la espectroscopía de impedancia electroquímica.....	71
Capitulo 2. Objetivos y Metodología Experimental.....	81
2.1. Objetivos Generales.....	82
2.2. Objetivos Específicos.....	82
2.3. Reactivos y Metodología Experimental.....	83
2.3.1. Materiales y reactivos empleados.....	83
2.3.2. Montaje experimental empleado para la síntesis de las nanopartículas.....	83
2.3.2.1. Síntesis de nanopartículas de RhPt por vía electroquímica.....	83
2.3.3. Montaje experimental empleado para caracterización y los estudios electrocatalíticos.....	85
2.3.3.1. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas RhPt.....	85
2.3.3.2. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas RhPd, RhRu y RhCo.....	86
2.3.3.3. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante microscopia electrónica de transmisión y EDX.....	87
2.3.3.4. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante espectroscopia de UV-Visible.....	88
2.3.3.5. Electrocatalisis de las nanopartículas bimetálicas Sintetizadas.....	88

2.3.3.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica en la electrooxidación de ácido fórmico y metanol sobre las nanopartículas bimetálicas.....	89
Capítulo 3. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhPt, RhPd, RhRu y RhCo.....	91
3.1. Introducción.....	92
3.2. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhPt.....	92
3.2.1. Influencia del potencial aplicado.....	93
3.2.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	94
3.2.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado.....	109
3.2.2. Influencia de la densidad de corriente aplicada.....	115
3.2.2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	116
3.2.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a densidad de corriente constante.....	124
3.2.3. Influencia de la Variación de la concentración de estabilizante.....	126
3.2.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	127
3.2.3.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5 mA/cm^2 y variando la concentración de estabilizante.....	129
3.2.4. Influencia de la concentración de los precursores metálicos.....	132
3.2.4.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	132
3.2.4.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de los precursores metálicos.....	135

3.3. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhPd.....	137
3.3.1. Influencia del potencial aplicado.....	137
3.3.1.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	139
3.3.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.....	146
3.3.2. Influencia de la corriente aplicada.....	151
3.3.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	152
3.3.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a corriente constante.....	158
3.3.3. Influencia sobre la señal electroquímica de las nanopartículas de RhPd al variar la concentración de los precursores metálicos.....	163
3.3.4. Estudio por Espectroscopía UV-visible de las nanopartículas bimetálicas RhPd.....	165
3.4. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhRu.....	168
3.4.1. Influencia del potencial aplicado.....	168
3.4.1.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	170
3.4.1.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a potencial controlado.....	173
3.4.2. Influencia de la corriente aplicada.....	177
3.4.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	178
3.4.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a corriente constante.....	181
3.4.3. Influencia de la concentración de los precursores.....	184
3.4.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	185

3.4.3.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de los precursores metálicos.....	187
3.5. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhCo.....	188
3.5.1. Influencia del potencial aplicado.....	188
3.5.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	189
3.5.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado...	192
3.5.2. Influencia de la corriente aplicada.....	197
3.5.2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	198
3.5.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante..	201
3.5.3. Influencia de la variación de la concentración de estabilizante.....	205
3.5.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	206
3.5.3.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración de estabilizante.....	209
3.5.4. Influencia de la concentración de los precursores metálicos.	210
3.5.4.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	211
3.5.4.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con variación en la concentración de rodio.....	212
3.5.5. Síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de rodio (III), cloruro de cobalto (II) y diferentes tipos de estabilizantes (SERIE Ñ).....	213
3.5.5.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	214

3.5.5.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y diferentes estabilizantes.....	218
Capítulo 4. Ensayos electrocatalíticos sobre las nanopartículas bimetalicas.	222
4.1. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhPt.....	223
4.1.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado.....	223
4.1.2. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y diferentes concentraciones molares de estabilizante.....	232
4.2. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhPd.....	241
4.2.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPd.....	241
4.3. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhRu.....	245
4.3.1. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhRu sintetizadas a densidad de corriente constante	248
4.3.2. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhRu sintetizadas a potencial controlado	252
4.4. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhCo.....	254
4.4.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhCo.....	254
4.4.2. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhCo.....	254
4.4.2.1. Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetalicas de RhCo sintetizadas a potencial controlado sobre la oxidación del ácido fórmico.....	255
4.4.2.2. Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetalicas de RhCo sintetizadas a corriente controlada.....	257
4.5. Aplicación de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas sobre electrodos de carbón vítreo modificado con nanopartículas bimetalicas.....	262

4.5.1. Impedancia electroquímica en la oxidación de metanol sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhPt.....	262
4.5.2. Impedancia electroquímica en la oxidación de ácido fórmico sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhPt.....	278
4.5.3. Comparación de los gráficos de impedancia obtenidos para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt.....	294
4.5.4. Impedancia Electroquímica en la oxidación de ácido fórmico sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhCo.....	301
4.5.5. Comparación de los gráficos de impedancia obtenidos para la electrooxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt y RhCo.....	313
Capítulo 5. Conclusiones Generales.....	321
Anexos.....	324

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Resultados de la síntesis de nanopartículas bimetálicas por vía electroquímica utilizando como estabilizante bromuro de tetraoctilamonio.....	24
Tabla 1.2. Condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y su análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Co.....	27
Tabla 1.3. Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de rutenio con diferentes densidades de corriente.....	28
Tabla 1.4. Resumen y resultados de las síntesis de nanopartículas de Ni, Fe y Co con diferentes densidades de corriente.....	28
Tabla 1.5. Resumen de las condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Rh a corriente constante.....	29
Tabla 1.6. Resumen de las condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Rh a potencial constante.....	29
Tabla 1.7. Elementos de circuitos utilizados en los modelos.....	60
Tabla 3.1. Condiciones de síntesis para nanopartículas de RhPt mediante cronoamperometría, sobre electrodos de carbón vítreo.....	94
Tabla 3.2. Condiciones empleadas en las síntesis de las nanopartículas de Pt, Rh y Pd mediante cronoamperometría, sobre electrodos de carbón vítreo.....	95
Tabla 3.3. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de RhPt obtenido para las nanopartículas sintetizadas de forma potencioestática.....	108
Tabla 3.4. Condiciones de síntesis para nanopartículas de RhPt mediante cronopotenciometría, sobre electrodos de carbón vítreo.....	116
Tabla 3.5. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.....	123
Tabla 3.6. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPt con variación en la concentración de estabilizante.....	126
Tabla 3.7 Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm^2 variando la concentración de estabilizante.....	128
Tabla 3.8. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt a densidad de corriente constante y concentración de rodio variable.....	132

Tabla 3.9. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración de rodio.....	134
Tabla 3.10. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPd a potencial controlado.....	138
Tabla 3.11. Tamaño promedio, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.....	146
Tabla 3.12. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPd a corriente constante.....	151
Tabla 3.13. Tamaño promedio de partícula y distribución de tamaño obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.....	158
Tabla 3.14. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt con variación de los precursores metálicos.....	163
Tabla 3.15. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhRu a potencial controlado.....	169
Tabla 3.16. Condiciones experimentales para las síntesis de las nanopartículas de RhRu a densidad de corriente constante.....	178
Tabla 3.17. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt a densidad de corriente constante y concentración de rodio variable.....	185
Tabla 3.18. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a potencial controlado.....	189
Tabla 3.19. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de RhPt obtenido para las nanopartículas sintetizadas de forma potencioestática.....	192
Tabla 3.20. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante.....	197
Tabla 3.21. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Co obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.....	201
Tabla 3.22. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo con variación en la concentración de estabilizante.....	206
Tabla 3.23. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Co obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante con variación en la concentración de estabilizante.....	208
Tabla 3.24. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante y concentración de rodio variable.....	210

Tabla 3.25. Tamaño promedio de partícula y distribución de tamaño obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante con variación en la concentración de rodio.....	212
Tabla 3.26. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante y diferentes estabilizantes.....	214
Tabla 3.27. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Co obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante con diferentes tipos de estabilizante.....	217
Tabla 4.1. Potenciales de electroxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt y RhPt.	230
Tabla 4.2. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhPt	277
Tabla 4.3. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhPt.....	293
Tabla 4.4. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhCo.....	312

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. a) Diagrama de la división sucesiva de un bloque de metal, se muestra el diámetro de partícula y la nuclearidad. b) El diagrama de niveles de energía muestra la caída de la continuidad electrónica del metal a medida que las dimensiones disminuyen.....	7
Figura 1.2. Curva de energía neta de interacción.....	8
Figura 1.3. Ejemplo de estabilidad en los sistemas coloidales.....	9
Figura 1.4. Estabilización de partículas por efecto electrostático.....	10
Figura 1.5. Estabilización estérica por moléculas de polímeros o surfactante.....	11
Figura 1.6. Estabilización de nanopartículas metálicas por efectos “electroestéricos”.....	12
Figura 1.7. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas metálicas...	13
Figura 1.8. Representación esquemática de algunos posibles patrones de nanopartículas bimetálicas: (a) núcleo-cáscara, (b) mixto y (c) múltiples conchas...	15
Figura 1.9. Diferentes estructuras cristalinas octaedro truncado, icosaedro y decaedro truncado.....	16
Figura 1.10. (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) flujo de corriente en función del tiempo....	19
Figura 1.11. Modelo esquemático de una celda electroquímica de tres electrodos...	19
Figura 1.12. Curva de la variación del potencial a través del tiempo para una electrólisis a densidad de corriente constante.....	21
Figura 1.13. Esquema general de la reacción de óxido – reducción que ocurre en la síntesis electroquímica.....	22
Figura 1.14. Proceso electroquímico para la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas.....	23
Figura 1.15. Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas.....	24
Figura 1.16. Representación esquemática del método de doble pulso.....	26
Figura 1.17. Señal del potencial en el tiempo en voltamperometría cíclica.....	31
Figura 1.18. Voltamperograma cíclico.....	32

Figura 1.19. Esquema donde se muestran las distintas maneras en la que ocurre una reducción por electrocatálisis homogénea.....	36
Figura 1.20. Esquema donde se muestran las distintas formas por las que puede ocurrir una electrocatálisis heterogénea.....	37
Figura 1.21. Comparación de la oxidación de CO (a) con un electrodo de nanopartículas de PtRu ($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) soportado sobre carbón vítreo (b) con un electrodo de aleación de PtRu, a una $V_b=20 \text{ mV}/\text{s}$, $T=25^\circ\text{C}$, en $0,5 \text{ mol}/\text{L H}_2\text{SO}_4$	43
Figura 1.22. Voltamperogramas cíclicos de varios sistemas de Pt en una solución $0,5 \text{ mol}/\text{L}$ de H_2SO_4 + $1 \text{ mol}/\text{L}$ de metanol a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}/\text{s}$	45
Figura 1.23. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.....	50
Figura 1.24. Representación en el plano complejo de la impedancia (diagrama de Argand).....	51
Figura 1.25. Diagrama de Nyquist	53
Figura 1.26. Diagrama de Bode (ángulo)	54
Figura 1.27. Diagrama de Bode (Impedancia).....	54
Figura 1.28. Circuito equivalente para un recubrimiento puramente capacitivo.....	61
Figura 1.29. Típico diagrama de Nyquist para un recubrimiento en buen estado.....	61
Figura 1.30. Típicos diagramas de Bode para un recubrimiento en buen estado.....	62
Figura 1.31. Circuito equivalente para una celda de Randles.....	62
Figura 1.32. Típico diagrama de Nyquist para una celda de Randles.....	63
Figura 1.33. Típicos diagramas de Bode para una celda de Randles.....	64
Figura 1.34. Típico diagrama de Nyquist para una celda con control difusional (impedancia de Warburg).....	65
Figura 1.35. Típicos diagramas de Bode para una celda con control difusional (impedancia de Warburg).....	65
Figura 1.36. Circuito equivalente para una celda con control mixto.....	66
Figura 1.37. Típico diagrama de Nyquist para una celda con control mixto.....	66
Figura 1.38. Típicos diagramas de Bode para una celda con control mixto.....	67

Figura 1.39. Circuito equivalente para un recubrimiento defectuoso.....	68
Figura 1.40. Típico diagrama de Nyquist para un recubrimiento defectuoso.....	69
Figura 1.41. Típicos diagramas de Bode para un recubrimiento defectuoso.....	70
Figura 1.42. Circuito equivalente básico, resistencia del electrolito (R_e), capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y caja de impedancia ($\zeta Z?$).....	71
Figura 1.43. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos. Donde R_e : resistencia de la membrana, L : inductancia a alta frecuencia; R_{ct} : resistencia de transferencia de carga, C_p : capacitancia, R_p , R_0 : resistencias; L_s : inductancia a baja frecuencia; CPE: elemento de fase constante.....	72
Figura 2.1. Esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis electroquímica de las nanopartículas bimetálicas.....	85
Figura 2.2. Esquema experimental utilizado para la caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas.....	86
Figura 2.3. Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.....	87
Figura 2.4. Potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PG STAT302).....	89
Figura 3.1. Voltamperograma lineal de una solución de $RhCl_3$ 3.10^{-3} mol/L y H_2PtCl_6 3.10^{-3} mol/L realizado a 50 mV/s sobre un electrodo de carbón vítreo de $0,5\text{ cm}^2$ de área geométrica.....	93
Figura 3.2. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de Pt sintetizadas a $-0,8\text{ V/ENH}$	96
Figura 3.3. Imagen de alta resolución de nanopartículas de Pt sintetizadas a $-0,8\text{ V/ENH}$	96
Figura 3.4. Diferentes formas propuestas para las nanopartículas de platino.....	97
Figura 3.5. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de Pd sintetizadas a $-1,1\text{ V/ENH}$	98
Figura 3.6. a) Imagen de alta resolución para nanopartículas de Pd sintetizadas a $-1,1\text{ V/ENH}$. b) Ordenamiento atómico de una partícula de Pd.....	98
Figura 3.7. Imagen de alta resolución de una nanopartícula de Pd sintetizada a $-1,1\text{ V/ENH}$	99
Figura 3.8. a) Imagen de alta resolución para nanopartículas de Rh sintetizadas a $-0,9\text{ V/ENH}$. b) Ordenamiento atómico de la zona demarcada en a.....	100
Figura 3.9. Imagen de alta resolución para dos nanopartículas de Rh.....	100

Figura 3.10. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado. a) -0,6 V/ENH, b) -0,8 V/ENH y c) Imagen de nanoestructuras de Pt en forma de dendritas.....	101
Figura 3.11. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,8 V/ENH b) un aumento de la zona enmarcada en a.....	102
Figura 3.12. Histograma obtenido mediante el análisis de la figura 3.11.....	103
Figura 3.13. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,8 V/ENH.....	103
Figura 3.14. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,6 V/ENH.....	104
Figura 3.15. Imágenes de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,6 V/ENH a diferentes aumentos.....	105
Figura 3.16. Patrón de difracción de electrones obtenido para nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,6 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y la tarjeta 27-0504 de la JPDS-ICDD.	106
Figura 3.17. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,4 V/ENH.....	107
Figura 3.18. a) Imagen de alta resolución de una nanopartícula de RhPt sintetizada a -0,4 V/ENH. b) Ordenamiento atómico de la zona demarcada en 3.18a.....	107
Figura 3.19. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, sobre un electrodo esférico de platino de 0,2922 cm ² de área, a 200 mV/s.....	110
Figura 3.20. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L, sobre un electrodo másico de Rh de 0,30 cm ² de área, a 100 mV/s.....	110
Figura 3.21. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,8 V/ENH.....	111
Figura 3.22. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,6 V/ENH.....	112
Figura 3.23. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,4 V/ENH... ..	112
Figura 3.24. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,8; -0,6 y -0,4 V/ENH.....	114
Figura 3.25. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,4V/ENH, con tratamiento térmico.....	115

Figura 3.26. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$	117
Figura 3.27. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$	117
Figura 3.28. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	118
Figura 3.29. Imágenes de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$	119
Figura 3.30. Imagen de nanoestructuras de Pt tipo “cage” según Yujiang Song y colaboradores.....	119
Figura 3.31. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$	120
Figura 3.32. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	121
Figura 3.33. Imagen de campo claro e histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$	121
Figura 3.34. a) Imagen de campo claro e histograma correspondiente, de otra zona para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$	122
Figura 3.35. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	123
Figura 3.36. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 100 mV/s	125
Figura 3.37. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con a) $0,05 \text{ mol/L}$ y b) $0,5 \text{ mol/L}$	127
Figura 3.38. Histogramas obtenidos de las imágenes de la figura 4.30 concentración de estabilizante a) $0,05 \text{ mol/L}$ y b) $0,5 \text{ mol/L}$	127
Figura 3.39. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,5 \text{ mol/L}$ de estabilizante, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	129

Figura 3.40. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5 mA/cm^2 y $0,05 \text{ mol/L}$ de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 100 mV/s	130
Figura 3.41. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5 mA/cm^2 y $0,5 \text{ mol/L}$ de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 100 mV/s	130
Figura 3.42. Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ en medio acuoso y diferentes concentraciones molares de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	131
Figura 3.43. a) Imagen de campo claro y b) Histograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con concentración de rodio de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	133
Figura 3.44. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm^2 y $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	134
Figura 3.45. Voltamperograma de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una concentración de $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	135
Figura 3.46. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una concentración de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.....	136
Figura 3.47. Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ en medio acuoso y diferentes concentraciones de rodio. Escala azul ($1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh).....	137
Figura 3.48. Voltamperograma lineal de una solución de $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ $0,1 \text{ mol/L}$, RhCl_3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ y PdBr_2 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ realizado a 50 mV/s sobre un electrodo de carbón vítreo de $0,6 \text{ cm}^2$ de superficie geométrica.....	138
Figura 3.49. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado de $-0,5 \text{ V/ENH}$	139
Figura 3.50. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5 \text{ V/ENH}$	140
Figura 3.51. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5 \text{ V/ENH}$	141

Figura 3.52. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	142
Figura 3.53. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,3$ V/ENH.....	142
Figura 3.54. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,3$ V/ENH.....	143
Figura 3.55. a) Imagen de campo claro y b) Histograma de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,1$ V/ENH.....	144
Figura 3.56. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,1$ V/ENH.....	145
Figura 3.57. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L, sobre un electrodo másico de Pd de $1,10$ cm^2 de área, a 50 mV/s.....	147
Figura 3.58. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,5$ V/ENH (síntesis 11).....	148
Figura 3.59. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,3$ V/ENH (síntesis 12).....	149
Figura 3.60. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,1$ V/ENH (síntesis 13).....	149
Figura 3.61. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a potencial controlado en H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s.....	150
Figura 3.62. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-5,0$ mA/cm^2 (síntesis 14) y b) Histograma correspondiente a la imagen a.....	152
Figura 3.63. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-5,0$ mA/cm^2 , y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	153
Figura 3.64. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0$ mA/cm^2 y b) Histograma correspondiente a la imagen a.....	153
Figura 3.65. Imagen en alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0$ mA/cm^2	154
Figura 3.66. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0$ mA/cm^2 , y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	155

Figura 3.67. a) Imagen de campo claro y b) histograma de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$	155
Figura 3.68. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$	157
Figura 3.69. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	157
Figura 3.70. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 14).....	159
Figura 3.71. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 15).....	160
Figura 3.72. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 16).....	161
Figura 3.73. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a corriente constante en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s	162
Figura 3.74. Voltamperogramas cíclico de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración molar de Rh. Concentración de Rh de $0,1 \text{ mol/L}$ escala de la izquierda.....	164
Figura 3.75. Espectros UV-visible en medio acuoso de Pd^{2+} ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) y una dispersión de las nanopartículas monometálicas de Pd.....	165
Figura 3.76. Espectros UV-visible en medio acuoso de Rh^{3+} ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) comparado con las nanopartículas monometálicas de Rh.....	166
Figura 3.77. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Rh^{3+} y Pd^{2+} comparado con las nanopartículas bimetálicas de RhPd.....	167
Figura 3.78. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd comparado con las nanopartículas bimetálicas de RhPd y las partículas de RhPd sintetizadas sin estabilizante.....	168
Figura 3.79. Voltamperograma lineal de una solución de RhCl_3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ y RuCl_3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ realizado a 50 mV/s sobre carbón vítreo de $0,54 \text{ cm}^2$	169
Figura 3.80. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,65 \text{ V/ENH}$	170

Figura 3.81. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,5 V/ENH.....	171
Figura 3.82. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,8 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	172
Figura 3.83. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,5 V/ENH.....	172
Figura 3.84. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L obtenido para nanopartículas de Ru, sintetizadas por Solla-Gullon a 50 mV/s.....	173
Figura 3.85. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -0,80 V/ENH (síntesis 21).....	174
Figura 3.86. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -0,65 V/ENH (síntesis 22).....	175
Figura 3.87. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -0,50 V/ENH (síntesis 23).....	176
Figura 3.88. Voltamperogramas cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s, obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a potencial controlado.Escala derecha: -0,8 V/ENH. Escala izquierda: -0,5 y-0,65 V/ENH.....	177
Figura 3.89. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5,0 mA/cm ²	178
Figura 3.90. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm ² , y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	179
Figura 3.91. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhRu sintetizadas a -3,0 mA/cm ² . b) Histograma correspondiente a la imagen 3.91a.....	180
Figura 3.92. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a -1,0 mA/cm ² y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	180
Figura 3.93. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -5,0 mA/cm ² (síntesis 24).....	181
Figura 3.94. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -3,0 mA/cm ² (síntesis 25).....	182
Figura 3.95. Voltamperograma cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -1,0 mA/cm ² (síntesis 26).....	183

Figura 3.96. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a corriente constante, en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s.....	184
Figura 3.97. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5 mA/cm ² con concentración de rodio de 0,1 mol/L.....	185
Figura 3.98. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5 mA/cm ² con concentración de rodio de 0,01 mol/L.....	186
Figura 3.99. Voltamperogramas cíclico de H ₂ SO ₄ 0,5mol/L a 50mV/s, obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -5mA variando la concentración molar de Rh.....	187
Figura 3.100. Voltamperograma lineal de una solución de RhCl ₃ 1.10 ⁻³ mol/L y CoCl ₂ 1.10 ⁻³ mol/L realizado a 50 mV/s sobre carbón vítreo de 0,3 cm ²	188
Figura 3.101. Imagen de campo claro e histograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado de -1,25 V/ENH.....	190
Figura 3.102. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,25 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.....	191
Figura 3.103. Imagen de campo claro e histograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado de -0,85 V/ENH.....	191
Figura 3.104. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de cobalto, sintetizadas a partir del electrodo de sacrificio de cobalto, utilizando como estabilizante bromuro de tetrapropilamonio 0,1 mol/L; en acetonitrilo, a -5 mA/cm ² , en una pasta de grafito con partículas al 5% p/p en H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L a 10mV/s.....	193
Figura 3.105. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,25 V/ENH (síntesis 31) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	194
Figura 3.106. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,25 V/ENH (síntesis 31) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	194
Figura 3.107. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,05 V/ENH (síntesis 30) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	195
Figura 3.108. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -0,85 V/ENH (síntesis 29) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	196
Figura 3.109. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado; en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	198

Figura 3.110. Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$	199
Figura 3.111. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las diferentes tarjetas.....	200
Figura 3.112. Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$	200
Figura 3.113. Histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ en el intervalo de 1-10 nm.....	202
Figura 3.114. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5 mA/cm^2 (síntesis 34) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	203
Figura 3.115. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -3 mA/cm^2 (síntesis 33) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	204
Figura 3.116. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1 mA/cm^2 (síntesis 32) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	205
Figura 3.117. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante; en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	207
Figura 3.118. Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante de -5 mA/cm^2 y 0,5 mol/L de TBABr.....	207
Figura 3.119. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y 0,01 mol/L de TBABr.....	209
Figura 3.120. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5 mA/cm^2 ; con variación en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s.....	211
Figura 3.121. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; con variación en la concentración de cloruro de rodio (III), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.....	213
Figura 3.122. Imagen de campo claro e histograma para las nanopartículas de RhCo sintetizadas con dodecil sulfato de sodio como estabilizante.....	215

Figura 3.123. Imágenes de MET, a) nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ utilizando dodecil sulfato de sodio como estabilizante (aumento de la Figura 3.122) y b) nanopartículas de Co dispersas en tolueno formando anillos o brazaletes reportadas por tripa.....	215
Figura 3.124. Imágenes obtenidas para las nanopartículas de RhCo con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante (a) de campo claro (vista general) (b) de campo oscuro (otra zona en mayor aumento).....	216
Figura 3.125. Histograma correspondiente a la figura 3.124 (b).....	217
Figura 3.126. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; con variación del tipo de estabilizante (bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio respectivamente), en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 25 mV/s	218
Figura 4.1. Voltamperograma de un electrodo de Pt en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s	224
Figura 4.2. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4 \text{ V/ENH}$, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s	225
Figura 4.3. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6 \text{ V/ENH}$, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s	226
Figura 4.4. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8 \text{ V/ENH}$, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s	226
Figura 4.5. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a $-0,4 \text{ V/ENH}$; $-0,6 \text{ V/ENH}$ y $-0,8 \text{ V/ENH}$ sobre la oxidación de metanol.....	228
Figura 4.6. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt (a) con nanopartículas de RhPt obtenidas a $-0,4 \text{ V/ENH}$ (b); $-0,6 \text{ V/ENH}$ (c) y $-0,8 \text{ V/ENH}$ (d) en la oxidación de metanol.....	229
Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre (a) un electrodo de platino y (b) nanopartículas de Pt sintetizadas a $-0,8\text{V/ENH}$	231

Figura 4.8. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,4 V/ENH.....	232
Figura 4.9. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5,0 mA/cm ² y 0,05 mol/L de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de CH ₃ OH. Velocidad de barrido = 100 mV/s.....	233
Figura 4.10. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5,0 mA/cm ² y 0,1 mol/L de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de CH ₃ OH. Velocidad de barrido = 100 mV/s.....	233
Figura 4.11. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5,0 mA/cm ² y 0,5 mol/L de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de CH ₃ OH. Velocidad de barrido = 100 mV/s.....	234
Figura 4.12. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a -5 mA/cm ² y 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,5 mol/L de estabilizante en la oxidación de metanol.....	235
Figura 4.13. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt (a) con nanopartículas de RhPt obtenidas a -5 mA/cm ² con concentración de estabilizante de 0,05 mol/L (b); 0,1 mol/L (c) y 0,5 mol/L (d) en la oxidación de metanol.....	236
Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt sintetizadas a -5 mA/cm ²	237
Figura 4.15. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a -5 mA/cm ² y -0,4 V/ENH en la oxidación de metanol.....	238
Figura 4.16. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol en una solución 0,5 mol/L de CH ₃ OH y 0,1 mol/L de HClO ₄ sobre Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos). Velocidad de barrido = 100 mV/s.....	239
Figura 4.17. Caracterización electroquímica de electrodos de Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos) en 0,1 mol/L de HClO ₄ . Velocidad de barrido = 100 mV/s.....	240
Figura 4.18. Voltamperogramas de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH ₃ OH (curva roja). Velocidad de barrido: 50 mV/s.....	242

- Figura 4.19. Voltamperogramas de un electrodo de Rh en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH₃OH (curva roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s..... 243
- Figura 4.20. Voltamperogramas de nanopartículas de RhPd (sintetizadas a -0,5 V/ENH) en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH₃OH (curva roja). Velocidad de barrido: 25 mV/s..... 244
- Figura 4.21. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas RhPd (sintetizadas a -0,5 V/ENH) sobre la oxidación del CH₃OH; en una solución de H₂SO₄ 0,5 mol/L y CH₃OH 8 mol/L a 50 mV/s, comparadas con los metales másicos bajo las mismas condiciones. 245
- Figura 4.22. Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de Rh en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH (curva roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s..... 246
- Figura 4.23. Voltamperogramas cíclicos para un electrodo de Au/FePt en 0,1 mol/L de HCOOH + 0,1 mol/L HClO₄ a 100 mV/s..... 248
- Figura 4.24. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -3,0 mA/cm², en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s..... 249
- Figura 4.25. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5 mA/cm² y 1.10⁻² mol/L en Rh, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s..... 250
- Figura 4.26. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5mA/cm² y 1.10⁻¹ mol/L en Rh, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s..... 251
- Figura 4.27. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhRu (sintetizadas a -5 mA/cm² y con una concentración inicial de 1.10⁻¹ mol/L y 1.10⁻² mol/L en Rh), en una solución de H₂SO₄ 0,5mol/L y HCOOH 8 mol/L. Velocidad de barrido = 25 mV/s..... 252
- Figura 4.28. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,65 V/ENH, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s..... 253

- Figura 4.29. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhCo (sintetizadas a $-1,25\text{V/ENH}$ y con variación en la concentración de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s 256
- Figura 4.30. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para: a) Un electrodo de rodio másico y b) Nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,25\text{ V/ENH}$ en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$ 257
- Figura 4.31. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5 mA/cm^2 , -3 mA/cm^2 y -1 mA/cm^2 , sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{ mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido: 25 mV/s 258
- Figura 4.32. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhCo (sintetizadas a -5 mA/cm^2 y con variación en la concentración de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s 259
- Figura 4.33. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5 mA/cm^2 con variación en la concentración de RhCl_3 , en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s 260
- Figura 4.34. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 50 mV/s para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-3,0\text{ mA/cm}^2$ en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$ 261
- Figura 4.35. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de metanol sobre las nanopartículas RhPt (sintetizadas a $-0,4\text{ V/ENH}$), en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y CH_3OH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 50 mV/s 264
- Figura 4.36. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución $0,5\text{ mol/L}$ de H_2SO_4 + $0,5\text{ mol/L}$ de CH_3OH ; a) de $0,15$ a $0,45\text{ V/ENH}$ y b) de $0,50$ a $0,75\text{ V/ENH}$ 265
- Figura 4.37. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en $0,5\text{ mol/L}$ CH_3OH + $0,5\text{ mol/L}$ H_2SO_4 a diferentes valores de potencial..... 269
- Figura 4.38. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales..... 271
- Figura 4.39. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución $0,5\text{ mol/L}$ de H_2SO_4 + $0,5\text{ mol/L}$ de CH_3OH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo a los circuitos equivalentes de la figura 4.38..... 272

Figura 4.40. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de CH ₃ OH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo a los circuitos equivalentes de la figura 4.38.....	274
Figura 4.41. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) con los potenciales del electrodo para la electrooxidación del metanol sobre nanopartículas de RhPt.....	277
Figura 4.42. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas RhPt (sintetizadas a -0,4 V/ENH), en una solución de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L. Velocidad de barrido = 50 mV/s.....	280
Figura 4.43. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH; a) de 0,15 a 0,40 V/ENH y b) de 0,45 a 0,60 V/ENH.....	282
Figura 4.44. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en 0,5 mol/L HCOOH + 0,5 M H ₂ SO ₄ a diferentes valores de potencial.....	286
Figura 4.45. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.....	289
Figura 4.46. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.....	291
Figura 4.47. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) con los potenciales del electrodo para la electrooxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt.....	294
Figura 4.48. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/ L de CH ₃ OH y 0,5 mol/ L H ₂ SO ₄ +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbon vitreo a +0,5 V/ENH.....	296
Figura 4.49. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/ L de CH ₃ OH y 0,5 mol/ L H ₂ SO ₄ +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbon vitreo a +0,7 V/ENH.....	297

Figura 4.50. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/ L de CH ₃ OH y 0,5 mol/ L H ₂ SO ₄ +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbon vitreo a +0,9 V/ENH.....	298
Figura 4.51. Esquema de las etapas de la adsorción disociativa del metanol en platino.....	300
Figura 4.52. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas RhCo (sintetizadas a -5 mA/cm ²), en una solución de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L. Velocidad de barrido = 50 mV/s.....	302
Figura 4.53. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales.....	304
Figura 4.54. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhCo en 0,5 mol/L HCOOH + 0,5 mol/L H ₂ SO ₄ a diferentes valores de potencial.....	307
Figura 4.55. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.....	309
Figura 4.56. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H ₂ SO ₄ + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.....	310
Figura 4.57. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R _{CT}) con los potenciales del electrodo para la electro-oxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhCo, ajustando los datos experimentales con el circuito equivalente de la figura 4.38a.....	312
Figura 4.58. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H ₂ SO ₄ +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanopartículas de RhPt y RhCo soportadas en carbón vítreo a +0,3 V/ENH.....	315
Figura 4.59. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H ₂ SO ₄ +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanopartículas de RhPt y RhCo soportadas en carbon vitreo a +0,5 V/ENH.....	316

Figura 4.60. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H_2SO_4 +0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanopartículas de RhPt y RhCo soportadas en carbón vítreo a 317 +0,75 V/ENH.....

SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
J	Densidad de corriente (A/cm^2)
i	Corriente (A)
i_c	Corriente catódica (A)
i_a	Corriente anódica (A)
i_o	Corriente de intercambio (A)
E	Potencial (V)
E^0	Potencial de Equilibrio (V)
E_{crit}	Potencial de crecimiento de partículas (V)
E_i	Potencial inicial (V)
E_p	Potencial de pico (V)
ΔE	Diferencia de potencial (V)
V_b, v	Velocidad de barrido (V/s)
M	Peso molecular (g/mol)
γ	Tensión superficial ($J \cdot m^{-2}$)
F	Constante de Faraday (Coulomb/mol de e^-)
η	Sobrepotencial (V)
ρ	Densidad de la partícula ($partículas/cm^2$)
n	Estado de oxidación
r_{crit}	Radio crítico
t	Tiempo (s)
A	Absorbancia
T	Transmitancia
b	Longitud de la cubeta (cm)
ϵ	Coefficiente de extinción molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
P_0	Intensidad entrante
P	Intensidad saliente
c	Concentración de la sustancia (mol/L)
C_o^*	Concentraciones en el seno de la solución para la especie oxidada
C_R^*	Concentraciones en el seno de la solución para la especie reducida

Desde hace varias décadas se ha incrementado el gran interés por los sistemas nanoestructurados y ello se debe a que constituyen un nuevo tipo de materiales, que presentan propiedades distintas a las de los átomos o moléculas individuales o de la materia a escala macro. La evolución de estas nuevas propiedades depende del tamaño que tengan estos sistemas^{1,2,3}. De hecho, tanto la forma geométrica como la estabilidad energética de las nanopartículas pueden cambiar drásticamente con el tamaño. Todo este interés por los sistemas nanoestructurados ha puesto de manifiesto dos términos que vale la pena tener en cuenta, estos son nanociencia y nanotecnología.

La **nanociencia** es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de materiales de pequeñas dimensiones que van desde (1–100) nanómetros; el término **nanotecnología** es usado para definir la ciencia y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala. En otras palabras, la nanociencia trata de entender que sucede a estas escalas mientras que la nanotecnología busca manipularlo y controlarlo⁴.

La ingeniería a nanoescala permite a los científicos transformar los materiales existentes o diseñar materiales totalmente nuevos, incorporando nanocompuestos. La nanotecnología no sólo hace referencia a una rama única de las ciencias aplicadas, sino a un conjunto de técnicas diversas, que incluyen una variedad de disciplinas científicas permitiendo así, que puedan ser utilizados en cientos de productos⁵

Actualmente se ha registrado un crecimiento explosivo de la nanociencia y la nanotecnología debido a la disponibilidad de nuevas estrategias para la síntesis de nanomateriales y nuevos métodos para la caracterización y manipulación de los mismos. Sin embargo, no hay que olvidar que no todo en la nanotecnología es nuevo. Muchas tecnologías existentes emplean procesos en nanoescala como por ejemplo en catálisis heterogénea⁴.

Dentro del área de la nanotecnología, la preparación de nanopartículas es de interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que se han desarrollado distintas técnicas de preparación de nanopartículas, que tienden a controlar las características morfológicas del producto obtenido; estas incluyen métodos físicos y químicos: preparación en fase vapor, evolución fotoinducida, reducción electroquímica, microemulsiones, entre otras⁶.

En electroquímica, el estudio de las nanopartículas metálicas para su uso como material electródico, es uno de los aspectos más relevantes en la electrocatálisis. Esta clase de materiales, está siendo utilizada en sistemas tales como celdas de combustibles y electrodos de difusión de gas.⁷

En el presente trabajo se propuso la síntesis electroquímica y caracterización de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de metales de transición, empleando como estabilizantes sales de tetraalquilamonio y como solvente agua/etanol. Con la finalidad de estudiar la influencia de los diversos parámetros de síntesis sobre el tamaño y morfología de las diferentes nanopartículas; además de estudiar la actividad electrocatalítica de estas partículas, sobre la oxidación de metanol y ácido fórmico. Por esta razón a continuación se resumen algunos aspectos teóricos relacionados.

1.1. Nanopartículas Metálicas

Para entender la definición de nanopartícula debemos primero introducir dos conceptos que están íntimamente ligados entre sí, estos son coloides y clusters.

Se define un “*coloide*” como una partícula muy pequeña, la cual se mantiene dispersa en otra fase y presenta dimensiones que van desde los nanómetros hasta el micrón^{7,8}.

Otra manera de definir coloide es considerándolo como un agregado de átomos metálicos, principalmente de metales de transición, con un tamaño comprendido entre 1-20 nm o incluso hasta 100 nm, el cual posee ciertas propiedades que lo hacen diferente de los agregados metálicos de gran tamaño. Estos nanoagregados de átomos se encuentran suspendidos en una fase diferente a la que ellos constituyen, ya sea líquida o gaseosa. Sin embargo, el tamaño de las partículas no es la única condición que se debe cumplir para definir un coloide, ya que existen otro tipo de agregados metálicos o moléculas metálicas con tamaños muy similares los cuales son llamados “*clusters metálicos*”, como por ejemplo el cluster $[\text{Ni}_{34}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}]$ que posee un diámetro aproximado de 11Å, lo que solapa con el rango de los coloides⁷. El primero en introducir el término “*Clusters*” fue F.A. Cotton en los años 60, donde los define como un grupo de dos o más átomos metálicos entre los que existen enlaces fuertes o directos⁹.

Según Lewis¹⁰, un cluster se define como una molécula de dos o más enlaces metal-metal. Las soluciones coloidales representan una distribución de tamaños de partículas en solución, mientras que un cluster es una entidad molecular discreta. Los clusters se encuentran saturados coordinativa y electrónicamente por los enlaces metálicos y por los ligandos que posee a diferencia de los coloides metálicos.

Lewis también dice que cuando los coloides metálicos son separados de la fase donde se encuentran suspendidos son llamados nanopartículas metálicas. Si resumimos la información obtenida tenemos que las nanopartículas metálicas son partículas aisladas, generalmente de forma esférica, que poseen tamaños entre 1-100 nm que no representan compuestos químicos con un enlace metal – metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son “racimos” de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración^{11,12,13}. Sin embargo, es común encontrar en la literatura que se emplee el término clusters o nanopartículas sin distinción alguna.

Las nanopartículas son agregados formados entre unos pocos a varios millones de átomos o moléculas (1-100 nm). Ellas pueden estar constituidas por átomos o moléculas de una misma especie, o por dos o más especies diferentes.

Los coloides se conocen desde hace muchos siglos atrás^{14,15}. Las grandes vidrieras de las iglesias de tiempos medievales, proporcionan ejemplos hermosos de colores que eran el resultado de suspensiones de pequeñas partículas coloidales de cobre, plata y oro sobre el vidrio. De hecho, el uso de coloides metálicos para colorear los vidrios probablemente se remonta a los egipcios, se dice que tal vez Cleopatra haya utilizado productos cosméticos preparados con oro coloidal.

1.1.1. Propiedades de las nanopartículas Metálicas

Como ya se ha dicho anteriormente las nanopartículas son unidades más grandes que los átomos y las moléculas. No obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, poseyendo características propias y diferentes de las estructuras másicas. Existen dos fenómenos importantes a los que se les han atribuido esas características propias de las nanopartículas⁷.

El primero es la alta dispersión de los sistemas nanocristalinos. Si hacemos que el tamaño de un cristal sea reducido, el número de átomos en la superficie del cristal comparado con el número de átomos del cristal mismo, aumenta. Por ejemplo, una nanopartícula de CdS de 4 nm de diámetro tiene cerca de 1500 átomos, de los cuales un tercio de los mismos está en la superficie. Entonces las propiedades, que son usualmente determinadas por la estructura molecular del compuesto macro, ahora se vuelven cada vez más influenciadas por defectos en la estructura de la superficie^{8,16}.

El segundo fenómeno, que se refiere al efecto cuántico, está relacionado con las propiedades electrónicas que presentan las partículas metálicas con diámetro entre 1 y 10 nm. Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud de onda crítica. Cuando las dimensiones de un sólido son comparables con una o más de esas longitudes características, los fundamentos de su funcionamiento cambian¹⁷. La transición de mecánica clásica a mecánica cuántica se observa cuando el tamaño de las nanopartículas es comparable con la longitud de onda asociada de electrones o huecos que conducen la corriente. La banda de conducción y la banda de valencia se separan en niveles discretos y cuantizados debido al confinamiento espacial de los portadores de carga. La diferencia entre los niveles electrónicos y las bandas se incrementa con la disminución del tamaño de las partículas, pues al estar más cerca del par portador, la interacción coulombica no se puede despreciar¹⁸. La Figura 1.1 nos ayuda a visualizar este efecto, lo más resaltante es ver el distanciamiento de las bandas a medida que pasamos del nivel atómico hasta llegar al nivel másico.

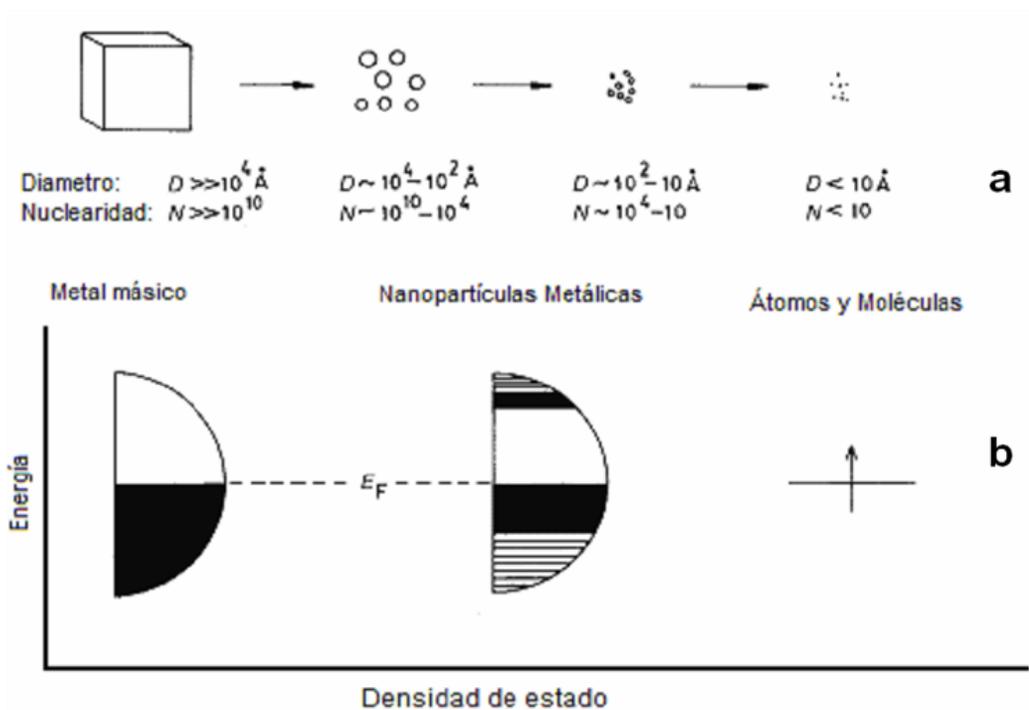


Figura 1.1. a) Diagrama de la división sucesiva de un bloque de metal, se muestra el diámetro de partícula y la nuclearidad. b) El diagrama de niveles de energía muestra la caída de la continuidad electrónica del metal a medida que las dimensiones disminuyen⁸.

1.1.2. Estabilización de las nanopartículas Metálicas

Existen dos problemas principales en la síntesis de nanopartículas metálicas, el primero de ellos es controlar eficientemente el crecimiento de las partículas en términos de distribución de tamaño, estructura y composición de las partículas, ya que de ello dependen las propiedades del material. En segundo lugar se requiere una eficiente estabilización de las partículas en un soporte, para así, asegurar la durabilidad del material en las reacciones catalíticas y electrocatalíticas.^{7,19,20,21}

Dos partículas separadas por una distancia pequeña pueden estar atraídas entre sí por fuerzas de van der Waals. En ausencia de algún tipo de fuerza repulsiva que contrarreste, las partículas coalescen y la dispersión es inestable¹³. La teoría de Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek (DLVO) explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o a permanecer separados. Comparando la atracción de

van der Waals y la curva de repulsión electrostática, obtenemos la curva combinada que llamamos curva de energía neta de interacción, la cual se genera restando, al valor de la repulsión eléctrica el valor de atracción de van der Waals, para cada distancia. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces positivo si es repulsivo o negativo si es atractivo, y así se forma la curva²².

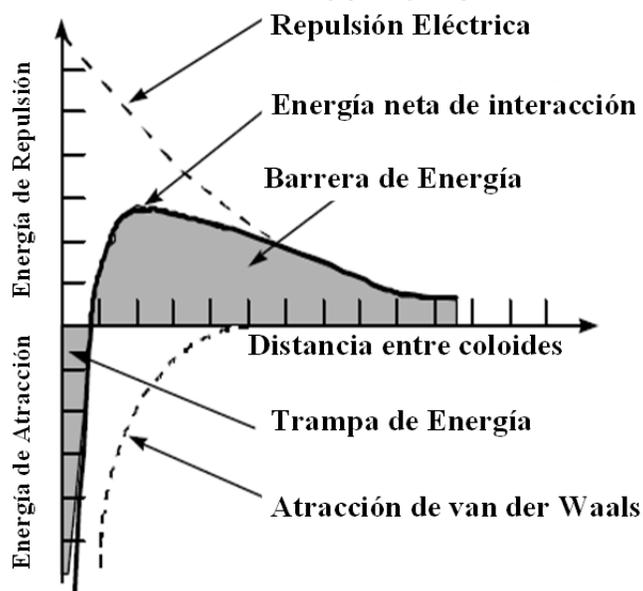


Figura 1.2. Curva de energía neta de interacción²².

Dependiendo del propósito para el cual se sintetiza la nanopartícula es posible alterar el entorno del coloide bien para aumentar o disminuir la barrera energética, ya que esta es la que nos indica cuan estable es el sistema²².

Otra manera de explicar la estabilidad de las dispersiones coloidales, es a través de un pin de bowling en tres estados diferentes (Figura 1.3), donde se relaciona la altura del centro de masa con la energía libre, por lo cual el estado que tenga la menor altura del centro de masa, tendrá la menor energía libre, caso que corresponde a (c). En (a) se observa que el sistema posee cierta estabilidad, pero que no es total, ya que al aplicar una fuerza se perturba el estado y pasa al estado

más estable. El estado de transición (b), llamado inestable, debido a que es un estado transitorio por el cual pasa el sistema para llegar de (a) a (c)²³.

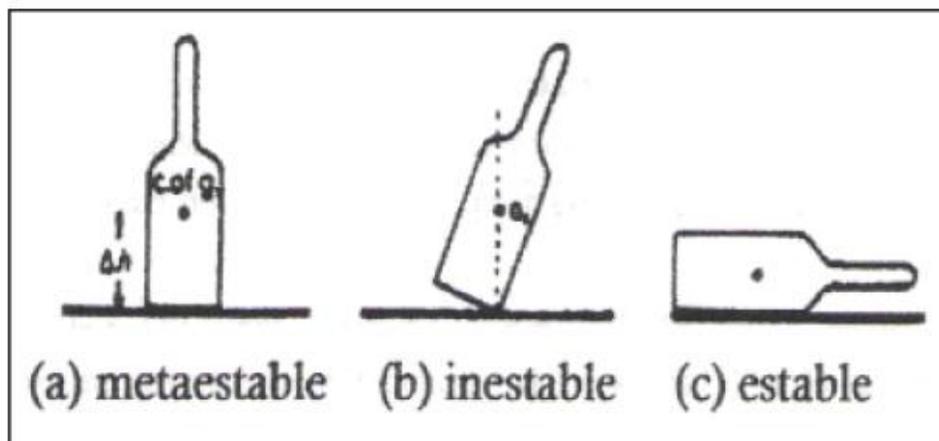


Figura 1.3. Ejemplo de estabilidad en los sistemas coloidales.

La relación que guardan las nanopartículas con el caso del pin de bowling, es que ellas se encuentran en un estado metaestable, y tienden a formar aglomerados. Por lo tanto es necesario estabilizarlas de alguna manera para evitar esa aglomeración.

Las partículas coloidales tienden a aglomerarse hasta alcanzar un mínimo de energía, y es cuando comienza la precipitación del material. Por esto, deben ser estabilizados para evitar la aglomeración en partículas más grandes y eventualmente, en material voluminoso. Se conocen dos efectos mediante los cuales se puede alcanzar esta estabilización de las partículas coloidales:

A) Estabilización Electrostática.

Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas y los correspondientes contraiones¹³.

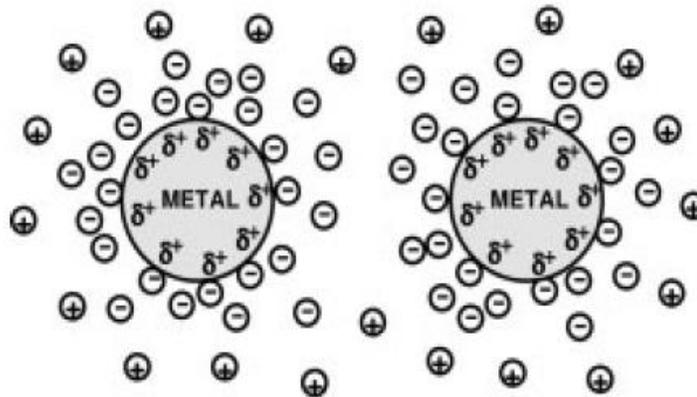


Figura 1.4. Estabilización de partículas por efecto electrostático¹⁶.

Si el potencial asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión electrostática es capaz de prevenir la aglomeración. Este tipo de estabilización es más efectiva en disolventes con una elevada constante dieléctrica, por eso generalmente se utilizan compuestos iónicos como halogenuros, carboxilatos o polioxoaniones, disueltos en solución^{13,24}.

B) Estabilización Estérica.

Se produce cuando el centro metálico se envuelve con una serie de capas de material que normalmente es voluminoso. Estas moléculas adsorbidas proporcionan una barrera estérica y de esta manera, los centros metálicos están separados el uno del otro, previniéndose la aglomeración. Los principales tipos de estabilizadores son: polímeros orgánicos (polivinilpirrolidona (PVP), y acetato de celulosa), polímeros inorgánicos (SiO_2 , Al_2O_3 , en carbón y alquimias), copolímeros de bloque, ligandos basados en P, N y S donadores (aminas, tioéteres, fosfinas y tioles...), tensioactivos (catiónicos o aniónicos como el cloruro de dodeciltrimetilamonio o el dodecilsulfato sódico), b-ciclodextrinas, dendrímeros, etc...¹³.

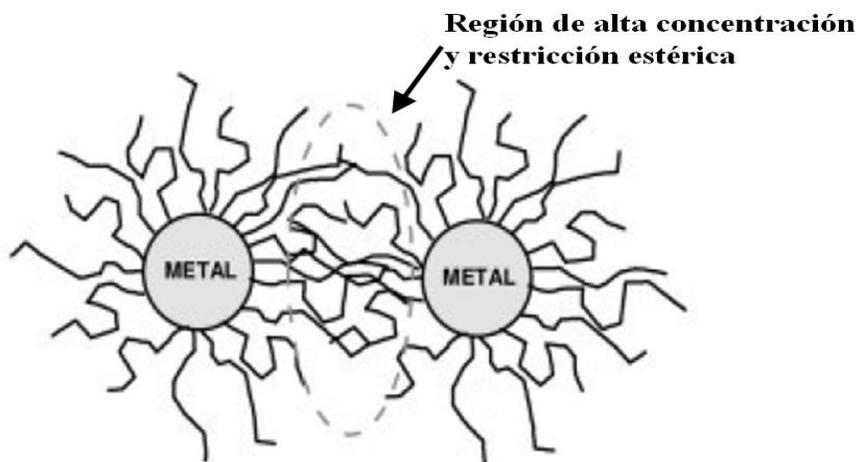


Figura 1.5. Estabilización estérica por moléculas de polímeros o surfactante¹⁶.

En el caso particular de los polímeros, la elección de éste está determinada en base a consideraciones de la solubilidad del precursor del coloide metálico, el solvente utilizado y la capacidad del polímero de estabilizar las partículas de metal en el estado coloidal²⁵.

El polímero, juega un papel importante en la formación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas; Toshima y colaboradores, han considerado el rol del polímero (PVP) para el caso de las partículas bimetálicas^{26,27}. Existe evidencia de que el polímero puede coordinarse al metal antes de la reducción para formar así el ión complejo (polímero – metal), gracias a que posee en su estructura elementos que poseen pares de electrones coordinables, luego ocurre la reducción del ión metálico de mayor potencial redox, finalmente el segundo ión metálico se reduce para formar agregados atómicos de metales cerivalentes que originan la formación de nanopartículas bimetálicas²⁸.

Cuando los dos tipos de estabilización (electrostática y estérica) actúan en conjunto se puede hablar de una estabilización electroestérica, para lograr esto se acostumbra a utilizar surfactantes iónicos, como por ejemplo el bromuro de tetraoctilamonio $((C_8H_{17})_4NBr)$, con el cual se logra generar la doble capa eléctrica por las cargas del bromuro y del amonio cuaternario, para así tener la estabilización por efecto electrostático, y a su vez las cadenas alquílicas

voluminosas del amonio cuaternario generan una barrera física que conlleva a una estabilización por efecto estérico^{13,22,26}. Este efecto de los iones de tetraalquilamonio rodeando al núcleo metálico cargado negativamente apantallado por el grupo alquilo lipofílico explica la gran “solubilidad” de las nanopartículas en solventes orgánicos y su gran estabilidad²⁸.

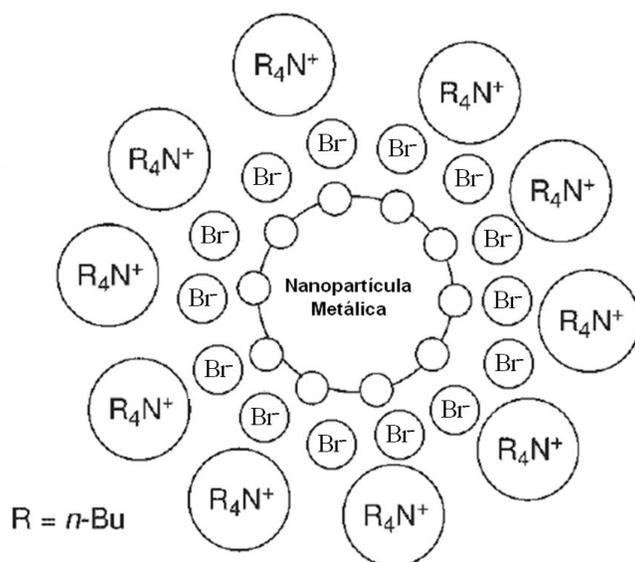


Figura 1.6. Estabilización de nanopartículas metálicas por efectos “electroestéricos”¹⁶.

Al sintetizar las nanopartículas sin estabilizante puede surgir un problema, ya que no sería tan fácil aislarlas y manipularlas como a los compuestos de dimensiones macro, por lo tanto, para que se pueda hacer el estudio de estos sistemas conservando su tamaño y propiedades, es necesario protegerlos con ligandos para evitar la coalescencia, cuando se tengan altas concentraciones de la nanopartícula. Los mismos tipos de estabilización empleados para nanopartículas monometálicas son usados también para las nanopartículas bimetálicas.

1.1.3. Métodos de síntesis para las nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas por distintas vías, que pueden ser tanto físicas como 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 1.7).

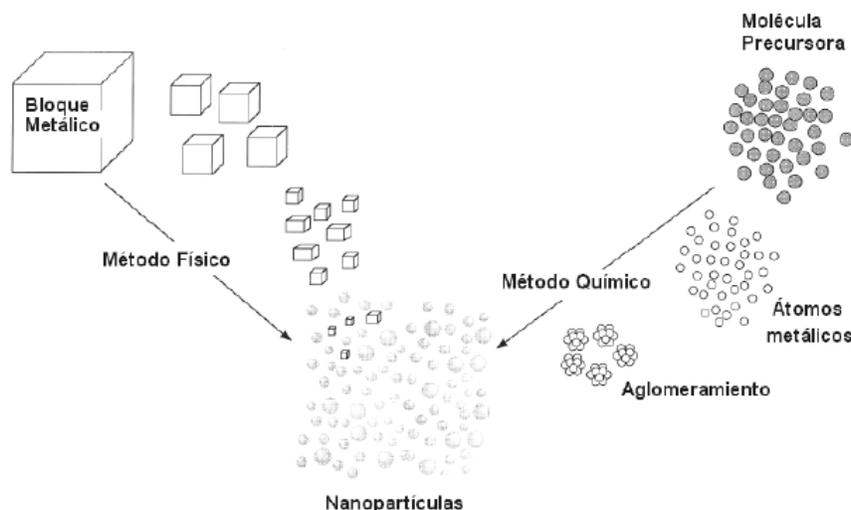


Figura 1.7. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas metálicas²⁹

1.1.3.1 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; 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.

1.1.3.2 Métodos químicos para la preparación de nanopartículas metálicas

Los métodos químicos se basan en reacciones químicas de distintos tipos. Los métodos más utilizados son los siguientes:

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

1.1.4. Tipos y estructuras de las nanopartículas bimetálicas

En términos generales, las nanopartículas bimetálicas se pueden clasificar:

De acuerdo a su ordenamiento químico en:

Núcleo-cáscara, consiste de una cáscara formada por átomos del elemento (B) rodeando un corazón o núcleo constituido por átomos del elemento (A), aunque algunas veces la cáscara puede estar formada por átomos de ambos elementos. Este patrón es común en una gran variedad de sistemas, y pueden ser denotados de la forma $A_{\text{core}}B_{\text{shell}}$, figura 1.8(a).

Mixto A-B, consiste en la distribución de los átomos de los dos elementos (A y B) por toda la estructura de la nanopartícula, esta distribución puede ser ordenada o al azar. El patrón de mezcla al azar es común en muchos sistemas, figura 1.8(b).

Múltiples conchas, es aquel patrón que puede presentar capas o conchas alternando los átomos de los dos elementos, -A-B-A-. Estructuras metaestables de este tipo fueron observadas en simulaciones del crecimiento de clusters de Cu-Ag, Ni-Ag y Pd-Ag. Clusters estables de Co-Rh y Pd-Pt han presentado arreglos de la forma A-B-A y A-B-A-B, figura 1.8(c).

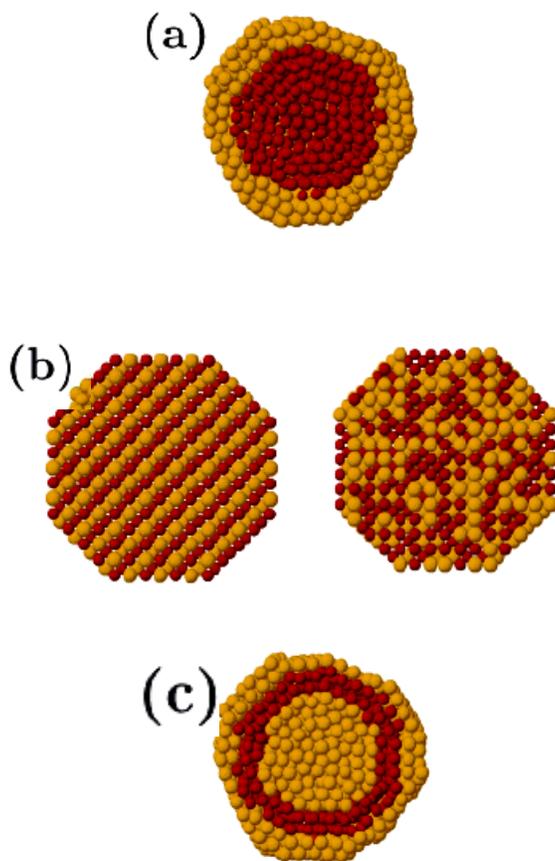


Figura 1.8. Representación esquemática de algunos posibles patrones de nanopartículas bimetálicas: (a) núcleo-cáscara, (b) mixto y (c) múltiples conchas.

De acuerdo a su estructura geométrica:

Por analogía con los clusters monometálicos, para las nanopartículas bimetálicas son posibles muchos tipos de estructuras. Las nanoestructuras cristalinas son fragmentos de los cristales másicos (ver figura 1.9). En el caso de una estructura

cúbica centrada en las caras (fcc) a nivel macro, clusters cristalinos pueden tomar la forma de un octaedro u octaedro truncado; también son posibles estructuras no cristalinas, tales como, icosaedro, decaedro, politetraedro y policoaedro. En términos generales, las estructuras no cristalinas pueden tomar formas compactas con un empaquetamiento eficiente de átomos, esto es obtenido a expensas de alguna tensión interna debido a que las distancias interatómicas en la estructura no son las más adecuadas. Esta tensión es proporcional al volumen del cluster, por lo que estructuras no cristalinas son desfavorecidas a grandes tamaños³⁰. Icosaedro, politetraedro y policoaedro tienden a hacer más favorable para nanopartículas bimetálicas que para cluster monometálicos. Esto es especialmente cierto cuando la diferencia de tamaño entre las especies atómicas es grande, y los átomos pequeños pueden ser colocados dentro del cluster para reducir la tensión, la cual es típica en estas estructuras.



Figura 1.9. Diferentes estructuras cristalinas octaedro truncado, icosaedro y decaedro truncado.

1.1.5. Factores que afectan la segregación y el ordenamiento de las nanopartículas bimetálicas.

El grado de segregación y ordenamiento atómico en nanopartículas bimetálicas A_mB_n depende de los siguientes factores.

1. Enlaces relativamente fuertes A-A, B-B y A-B: Para una primera aproximación, si los enlaces A-B son más fuertes se favorece el patrón “mixto”; pero si los

enlaces A-B son mas débiles se favorece la segregación, donde las especies que forman los enlaces homonucleares más fuertes son el núcleo de la nanopartícula.

2. Energías superficiales de los elementos A y B: El elemento que posea una energía superficial más baja tiende a segregar hacia la superficie.

3. Tamaños atómicos relativos: Átomos más pequeños tienden a ocupar el núcleo, especialmente en aquellos donde la estructura es del tipo icosaedro, donde el núcleo se encuentra comprimido.

4. Transferencia de carga: Transferencia electrónica desde menos a más elementos electronegativos favorece el patrón de mixto.

5. Fuerza de enlace con ligandos superficiales: El elemento más fuertemente enlazado al ligando puede ser atraído hacia la superficie.

6. Efectos electrónicos y/o magnéticos específicos: Ciertos tamaños, composiciones y arreglos de segregación pueden ser estabilizadas por la estructura electrónica de cáscara o por interacciones spin electrón.

7. El elemento mas fácilmente oxidable tiende a segregar hacia la superficie.

Los arreglos atómicos observados para una determinada nanoaleación A-B dependen de manera crítica del equilibrio entre los factores anteriormente enumerados, así como de los métodos de preparación utilizados y las condiciones experimentales.

1.2. Electrosíntesis de nanopartículas metálicas.

Este es un método muy versátil de generar nanopartículas monometálicas y bimetalicas dispersas en solución; uno de los primeros en realizar electrosíntesis de nanopartículas metálicas fue Reetz y colaboradores³¹. Las nanopartículas bimetalicas de Pd-Ni, Fe-Co y Fe-Ni se han preparado usando dos ánodos de sacrificio los cuales se disuelven a medida que ocurre la reducción en el cátodo, pero cuando los sistemas metálicos son de Pt, Rh, Ru o Mo (los cuales son menos solubles como ánodos) pueden ser generados por reducción electroquímica de sus sales en el cátodo.

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

El proceso mediante el cual se somete una solución o mezcla líquida de iones a una fuente de energía eléctrica para generar una reacción de óxido-reducción se conoce como electrólisis. Cuando los electrodos de una celda electroquímica se conectan a una fuente de voltaje y se sumergen en una solución iónica, los iones positivos migran al cátodo y los iones negativos hacia el ánodo. Si la diferencia de potencial es lo suficientemente grande, una reacción redox tendrá lugar³².

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

1.2.1. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica basada en la aplicación de un salto de potencial (suficiente como para causar la reacción electroquímica) como señal de excitación al electrodo y se registra la corriente resultante en función del tiempo. La figura 1.10 muestra los diferentes perfiles encontrados en esta técnica.

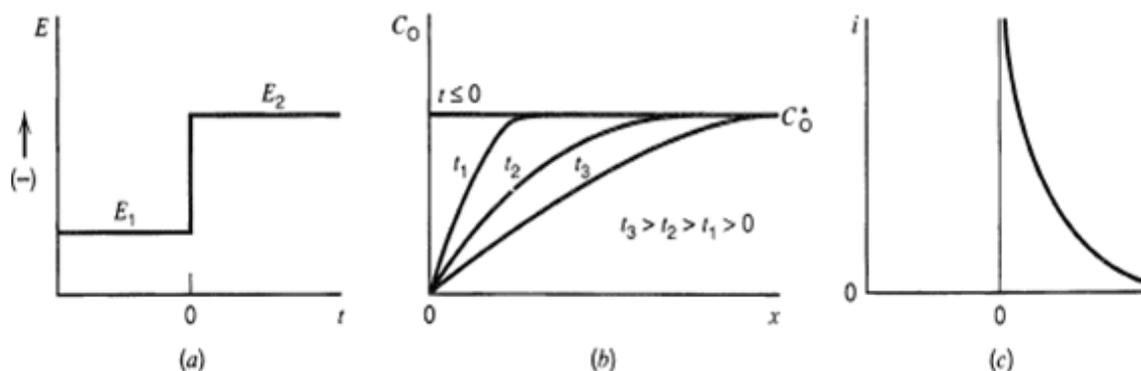


Figura 1.10. (a) Función aplicada experimentalmente por el potenciostato sobre el electrodo de trabajo; (b) curvas de concentración con respecto a la distancia, para diferentes tiempos en el experimento; (c) flujo de corriente en función del tiempo³³.

Para la electrólisis a potencial constante o cronoamperometría, se utiliza una celda con una disposición de tres electrodos (figura 1.11): el electrodo de trabajo, en el cual ocurre la reacción electroquímica de interés; el contra-electrodo, utilizado para cerrar el circuito y el electrodo de referencia cuyo potencial es constante y utilizado para controlar el potencial en el electrodo de trabajo. 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 trabajo³².

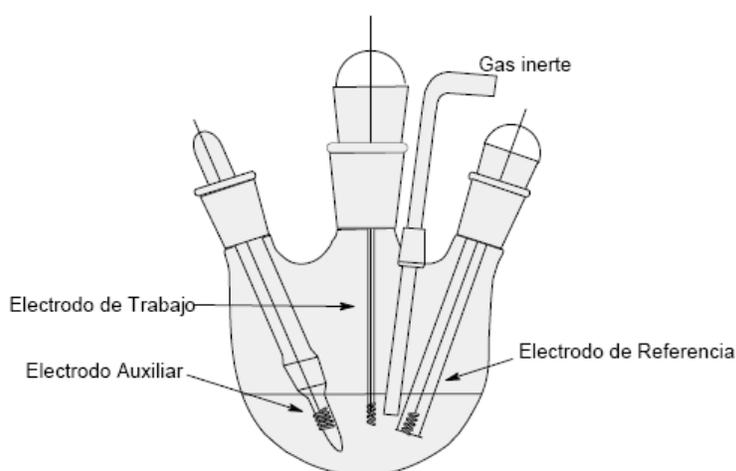


Figura 1.11. Modelo esquemático de una celda electroquímica de tres electrodos.

1.2.2. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica basada en la aplicación de una determinada densidad de corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo, y se registra la variación del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en función del tiempo. El montaje necesario para realizar una electrólisis con una densidad de corriente controlada consta de una celda con dos electrodos: un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, entre los cuales se deja pasar una corriente que se mantiene constante en el tiempo con la ayuda de un galvanostato. Esta técnica es poco específica, dado que la corriente está obligada a circular con un valor fijo y para lograr esto, una o varias especies deberán ser oxidadas en el ánodo y una o varias especies deberán ser reducidas en el cátodo, esto se debe a que el potencial de la celda tiende a variar a expensas de mantener una corriente constante ^[11,33].

La mayor desventaja de esta técnica es la posibilidad de que ocurran reacciones no deseadas que disminuyen la eficiencia de la corriente aplicada. Un ejemplo de esto se representa en la figura 1.12; donde se observa la curva de respuesta de la oxidación a corriente constante de una solución acuosa de Fe^{+2} . Se puede observar como el potencial aplicado sobre el electrodo aumenta de 0 a 0,77 V/ENH cuando comienza el procedimiento de oxidación; una vez finalizado la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} la corriente aplicada no puede ser detenida, por tanto, el potencial del electrodo aumenta a valores mayores a 1,23 V/ENH en donde ocurre la oxidación del agua (reacción no deseada), para así mantener la densidad de corriente impuesta por el galvanostato ^[34,35].

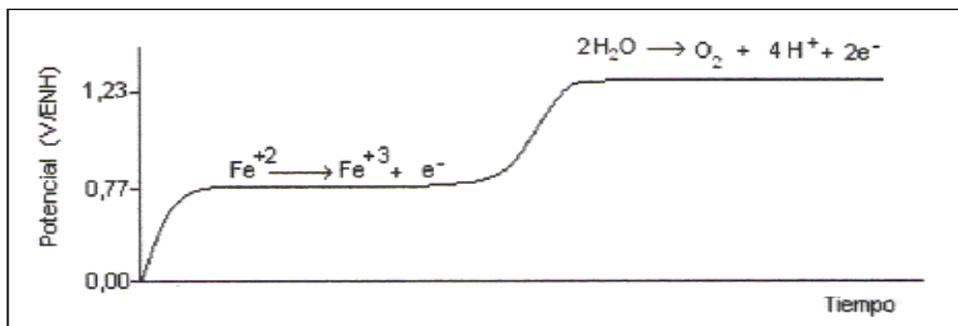


Figura 1.12. Curva de la variación del potencial a través del tiempo para una electrólisis a densidad de corriente constante³⁵.

Según el método empleado para la síntesis de nanopartículas dependerán los parámetros que pueden afectar el tamaño de las nanopartículas y en el caso particular de esta investigación, las variables involucradas son:

- Tipo y concentración del precursor metálico.
- Tipo y concentración del agente estabilizador.
- Medio iónico.
- Solvente.
- Intensidad de corriente / Potencial.
- Agitación.
- Naturaleza del electrodo de trabajo.
- Tiempo de reacción.

1.2.3. Antecedentes de la electrosíntesis de nanopartículas.

La preparación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas mediante la síntesis electroquímica fue desarrollada por Reetz y colaboradores en el año 1994³⁶. El proceso puede ser dividido en seis pasos elementales:

1. Disolución del ánodo para generar los cationes del metal.
2. Migración de iones M^{n+} hacia el cátodo, donde serán reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero.
3. Reducción de los iones metálicos en la superficie del cátodo.
4. Formación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento.
5. Proceso de crecimiento y estabilización de las partículas.
6. Precipitación de las nanopartículas metálicas.

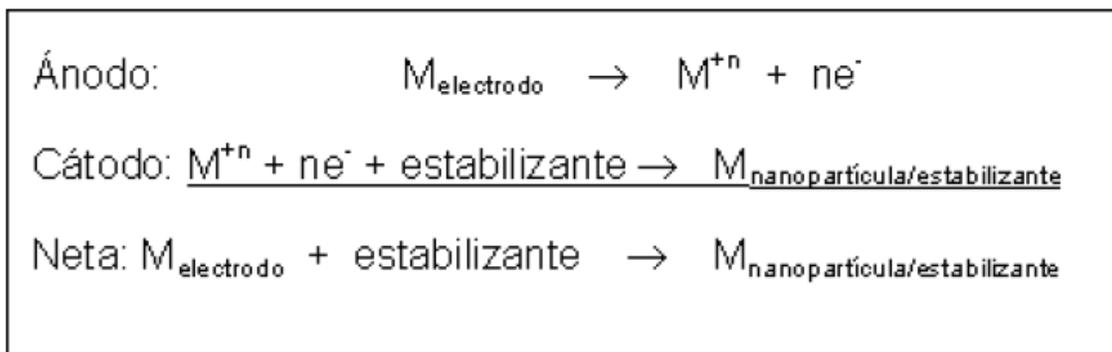


Figura 1.13. Esquema general de la reacción de óxido – reducción que ocurre en la síntesis electroquímica³⁶.

Para el procedimiento, Reetz utiliza generalmente un sistema de dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito, teniendo un ánodo de sacrificio (el cual está hecho del metal del que se desean obtener las nanopartículas) y un cátodo generalmente de platino.

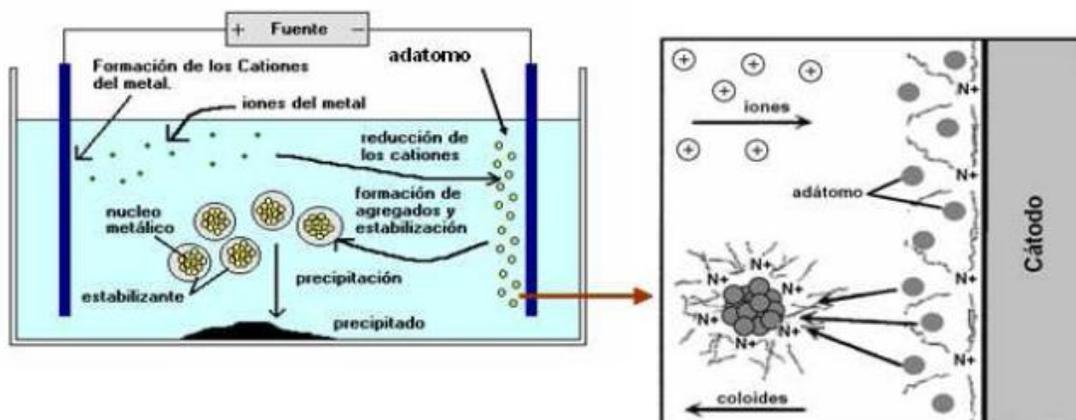


Figura 1.14. Proceso electroquímico para la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas³⁶.

Según los estudios realizados por Reetz, en su metodología se varía la corriente a través del tiempo encontrando que, mediante esta variable, se puede controlar el tamaño promedio de partícula y la distribución de tamaño. Lo cual está de acuerdo con la ecuación de radio crítico (r_{crit}) establecida para el crecimiento en la deposición másica de metales

$$r_{crit} = \frac{2M\gamma}{nF\eta\rho} \quad \text{ec.1.1}$$

Donde M es el peso molecular, γ es la tensión superficial, F es la constante de Faraday, η es el sobrepotencial, ρ es la densidad de la partícula y n es el estado de oxidación. De esta manera el r_{crit} es inversamente proporcional al sobrepotencial y éste está directamente relacionado con la densidad de corriente^[11,37].

En 1995, Reetz reportó la preparación de nanopartículas bimetálicas de níquel-paladio (Ni/Pd) estabilizadas con sales de tetralquilamonio, utilizando dos electrodos de sacrificio conectados a potenciostatos independientes, obteniendo un tamaño de partículas de Ni/Pd entre 2,5 y 3,5 nm³⁷. Las celdas electroquímicas utilizadas fueron diseñadas para volúmenes de solución de 80 mL, adaptadas con dos ánodos posicionados de tal manera que se encuentren en un plano común,

los dos frente a una de las caras del cátodo (figura 1.15). Este presenta un área superficial dos veces mayor que el área de cada uno de los ánodos.

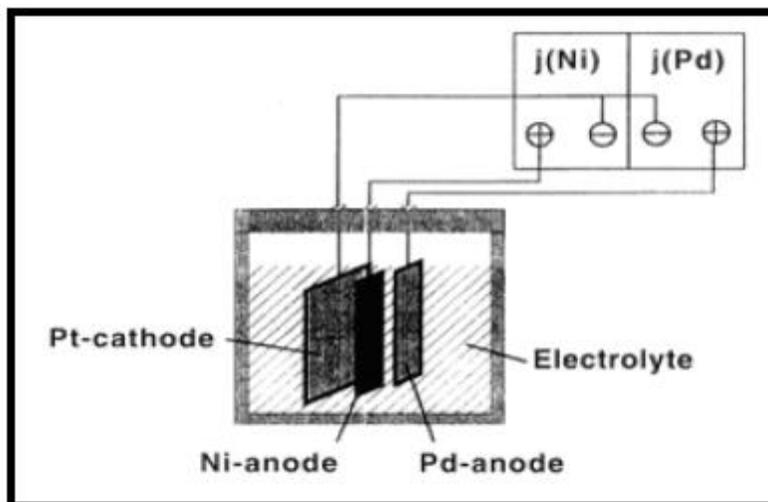


Figura 1.15. Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas³⁷

La densidad de corriente en cada uno de los ánodos puede ser controlada de manera independiente utilizando un bipotenciostato. A continuación se presentan los resultados de las combinaciones bimetálicas sintetizadas.

Tabla 1.1 Resultados de la síntesis de nanopartículas bimetálicas por vía electroquímica utilizando como estabilizante bromuro de tetraoctilamonio³⁷.

Par metálico M1/M2	Densidad de corriente j_{M_1/M_2} (mA/cm ²)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis elemental %M ₁ /%M ₂	Radio %M ₁ :%M ₂
Ni/Pd	5/30	2,5 - 3,5	11,3/45,6	20:80
Ni/Pd	20/20	2,5 - 3,5	13,6/43,9	24:76
Ni/Pd	25/5	2,5 - 3,5	38,8/7,3	84:76
Fe/Co	5/5	2,5 - 3,0	22,9/8,8	84:16
Fe/Ni	5/5	2,5 - 3,0	21,1/8,8	72:28

Reetz y colaboradores también sintetizaron nanopartículas de cobalto a partir de un electrodo de cobalto como electrodo de sacrificio, y sales de bromuro de tetraoctilamonio como agente estabilizante. A través de microscopía electrónica de alta resolución, determinaron que el tamaño promedio era de 1,9 nm y que la distribución de tamaños oscilaba entre (1,0 – 2,6) nm.

Suárez Ledo y colaboradores en el 2006³⁸, sintetizaron nanopartículas de cobalto por vía electroquímica en presencia de tetralquilamonio como estabilizante, encontrando que se puede controlar el tamaño de las nanopartículas sencillamente mediante el ajuste de la densidad de corriente.

Cabrera L. y colaboradores en el 2008³⁹, prepararon nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por vía electroquímica, utilizando electrodos de hierro como cátodo y ánodo de la electrólisis. Las nanopartículas fueron obtenidas por la oxidación del hierro en presencia del cloruro de tetrametilamonio como surfactante y utilizando las técnicas cronopotenciométricas y cronoamperométricas, encontrando valores de corriente y potencial óptimos para tamaños de nanopartículas de 20 nm.

También se ha estudiado la aplicación de los métodos electroquímicos para la síntesis de nanopartículas de CoO, donde las láminas del metal son disueltas anódicamente y la sal del metal formada como intermediaria es catódicamente estabilizada por una sal de tetraalquilamonio⁴⁰.

Otro método electroquímico para la obtención de nanopartículas es la electrólisis de doble pulso, utilizado por Sandmann G.⁴¹, quien reportó la preparación de nanopartículas de plata sobre una superficie de ITO (indio, óxido de estaño). El método consiste en aplicar un potencial inicial más negativo que el potencial crítico (E_{crit}), el cual no es más que el potencial de formación de partículas, durante un tiempo t_1 , llamado tiempo de nucleación (tiempo de formación de núcleos de crecimiento de partículas); luego se cambia el potencial a uno de menor polarización, más positivo que E_{crit} , durante un tiempo t_2 . De esta manera, se logra

obtener una baja densidad de clusters, con una mínima distribución en el tamaño de las partículas, por ejemplo, se puede obtener hasta 1 partícula por μm^2 .

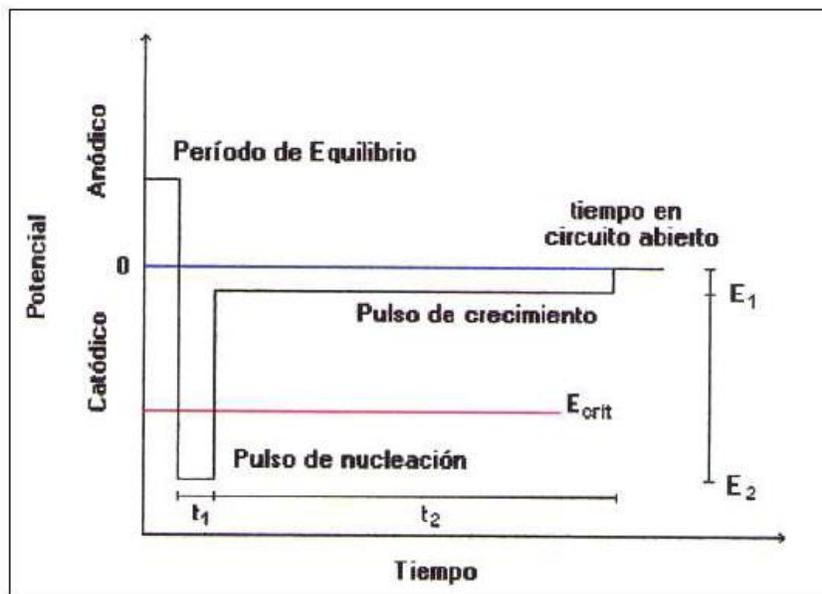


Figura 1.16. Representación esquemática del método de doble pulso⁴¹

En el Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela se ha estudiado por muchos años la síntesis de nanopartículas monometálicas de cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio entre otras; y más recientemente se ha incluido el estudio de nanopartículas bimetálicas. A continuación mencionaremos algunos de estos trabajos:

Linares y colaboradores en el 2004⁴², estudió la síntesis de nanopartículas de cobalto por vía electroquímica, utilizando diferentes precursores, estabilizantes y densidades de corriente; todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de argón. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas de tamaños promedio entre 1,7 y 12 nm, observando en general, una distribución de tamaños estrecha. Sus resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1.2. Condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y su análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Co

Serie	Síntesis	Tipo de precursor	Medio iónico	Estabilizante	Solvente	Intensidad aplicada	% metal	Distribución de tamaño	Tamaño promedio
A	1	Electrodo de Co	$(C_8H_{17})_4NBr$	$(C_8H_{17})_4NBr$	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	38	(2-10)nm	8nm
	2					2,5mA/cm ²	22	(0,9-4,3)nm	1,7nm
	3					5mA/cm ²	15	(1,6-4)nm	2,4nm
B	4	Electrodo de Co	LiClO ₄	PVP	THF	1mA/cm ²	-	No se observó	No se observó
	5					2,5mA/cm ²	-	(1-7)nm	4nm
	6					5mA/cm ²	-	(2-6)nm	4nm
C	7	CoCl ₂	$(C_8H_{17})_4NBr$	$(C_8H_{17})_4NBr$	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	85	(3-12)nm	8nm
	8					2,5mA/cm ²	18	(3-9)nm	8nm
	9					5mA/cm ²	5	(2-5,5)nm	4nm
D	10	Electrodo de Co	$(C_3H_7)_4NBr$	$(C_3H_7)_4NBr$	THF/CH ₃ CN 1:4	5mA/cm ²	9	(1-15)nm	7nm
E	11	Electrodo de Co (pulso)	$(C_3H_7)_4NBr$	$(C_3H_7)_4NBr$	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	-	(7-8)nm	12nm

Velásquez y colaboradores en el 2005⁴³, reportaron la obtención de nanopartículas de rutenio (Ru), por vía electroquímica, mediante electrólisis a densidades de corriente constante, desde -0,05 hasta -5 mA/cm², partiendo de RuCl₃ y utilizando bromuro de tetraoctilamonio como estabilizante/electrolito y acetonitrilo (ACN) como solvente. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas con tamaños promedios por debajo de los 5 nm y distribuciones de tamaño estrechas, a continuación presentamos los resultados de este estudio.

Tabla 1.3. Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de rutenio con diferentes densidades de corriente.

Precursor	Solvente	Estabilizante/ Electrolito	-j mA/cm ²	Diámetro promedio (nm)	Intervalo de tamaño (nm)
RuCl ₃	ACN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr 0,1M	0,05	4,74	2,5 – 9
RuCl ₃	ACN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr 0,1M	1,0	2,87	1,5 – 5
RuCl ₃	ACN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr 0,1M	2,5	3,75	1 – 7
RuCl ₃	ACN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr 0,1M	5,0	1,7	1 – 4

Martínez y colaboradores en el 2006¹⁸, reportaron la obtención de nanopartículas de Ni, Fe y Co por vía electroquímica, mediante electrólisis a densidades de corriente constante, sobre un electrodo de sacrificio, utilizando diferentes estabilizantes y solventes. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas con tamaños promedios por debajo de los 10 nm, y distribuciones de tamaño estrechas. En la siguiente tabla mostramos el efecto de la densidad de corriente sobre el tamaño de las nanopartículas y como parece no afectar esta variable a las nanopartículas de Fe.

Tabla 1.4. Resumen y resultados de las síntesis de nanopartículas de Ni, Fe y Co con diferentes densidades de corriente.

Precursor	Solvente	Estabilizante/ Electrolito (0,1 M)	-j mA/cm ²	% Metal	Diámetro promedio (nm)
Electrodo de Co	1:4 THF:AN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	1 - 2,5 – 5	38 -22-15	6-2,3-4
Electrodo de Co	THF	PVP _{5a1} LiClO ₄	2,5 – 5	-	5,4
0,1M de CoCl ₂	1:4 THF:AN	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	1 – 2,5 – 5	65-18-5	8 – 5- 3
Electrodo de Co	AN	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	5	9	6
Electrodo de Ni	AN	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	1 – 2,5 – 5	8 – 6 – 12	25- 6 - 5,5
Electrodo de Ni	CH ₂ Cl ₂	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	1	-	1,8
Electrodo de Fe	AN	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	1,3 – 2,5 – 5	6 - 14 -15	5 – 5 – 5

De Sousa y colaboradores en 2006⁴⁴, estudiaron la síntesis de nanopartículas de rodio por vía electroquímica, utilizando RhCl_3 como precursor, y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y medio iónico; las síntesis se realizaron mediante electrólisis a potencial y corriente constante. Los resultados obtenidos para el caso en el que la densidad de corriente se mantiene constante fueron nanopartículas de tamaños promedio entre 1,8 y 3,2 nm, con una distribución de tamaño estrecha (ver Tabla 1.5) y en el segundo caso, a potencial constante, el tamaño promedio de las partículas varía con el potencial aplicado y se tiene una distribución de tamaño variada (ver Tabla 1.6).

Tabla 1.5. Resumen de las condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Rh a corriente constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	j (mA/cm ²)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Porcentaje de metal (%)
1	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-2,5	1-8	2,5	54,46
2	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-1,5	1-5	1,8	56,31
4	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-0,5	1-8	3,2	57,67

Tabla 1.6. Resumen de las condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Rh a potencial constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	E (V)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Porcentaje de metal (%)
1	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-0,5	2-13	4,4	25,37
2	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-0,3	5-30	11	29,74
4	RhCl_3 0.04 mol/L	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	-0,1	0,5-2,5	1,4	42,85

1.3. Técnicas de caracterización de las nanopartículas metálicas

1.3.1. Técnicas electroquímicas.

Las técnicas potencioestáticas también son empleadas en el análisis y caracterización de las partículas metálicas. Como se mencionó anteriormente, estas técnicas se basan en fijar un potencial sobre el electrodo de trabajo en la celda, de modo que, cuando el potencial establecido difiere de aquél de equilibrio se generan gradientes de concentración que inducen el paso de una corriente por la celda. Mediante estas técnicas se pueden construir diversas curvas considerando las variables intensidad, potencial y tiempo^{33,50}.

Entre las técnicas potencioestáticas más empleadas se encuentran la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría cíclica

La voltamperometría lineal está basada en la aplicación de un barrido de potencial lineal con el tiempo a la celda, definido por la ecuación [1.2]

$$E = E^0 + kt \quad \text{ec. 1.2}$$

La pendiente de la recta, k , es la velocidad del barrido (dE/dt). La corriente registrada es análoga a la variación de la carga según la expresión siguiente:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dE} \right) \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right) = \left(\frac{dQ}{dE} \right) \cdot k = \left(\frac{k \cdot m \cdot F}{PM} \right) \cdot \left(\frac{dx}{dE} \right) \quad \text{ec. 1.3}$$

Por lo que, basándonos en la ecuación anterior se puede expresar la corriente a través de la celda como:

$$i_E = -Q_0 \cdot \left[\frac{dE}{dt} \right] \cdot \left[dE - E^0 \right] \quad \text{ec. 1.4}$$

El potencial termodinámico de la celda no corresponde con el medido debido a que este varía constantemente a lo largo del experimento y, en ningún momento, espera a que el sistema se relaje. La representación de la intensidad registrada frente al potencial aplicado a la celda puede mostrar un conjunto de picos asignables a procesos redox y transformaciones de fase.

En la voltamperometría cíclica el barrido es aplicado sucesivamente en ambos sentidos, completando tantos ciclos como se desee. Esta técnica permite obtener rápidamente resultados sobre el comportamiento reversible de los procesos redox involucrados en el sistema bajo estudio, por lo que habitualmente es utilizada previamente a cualquier otro tipo de medidas potencioestáticas⁴⁵.

Este tipo de técnica se caracteriza porque la señal que se aplica sobre el electrodo de trabajo, es una señal de potencial triangulada (figura 1.17).

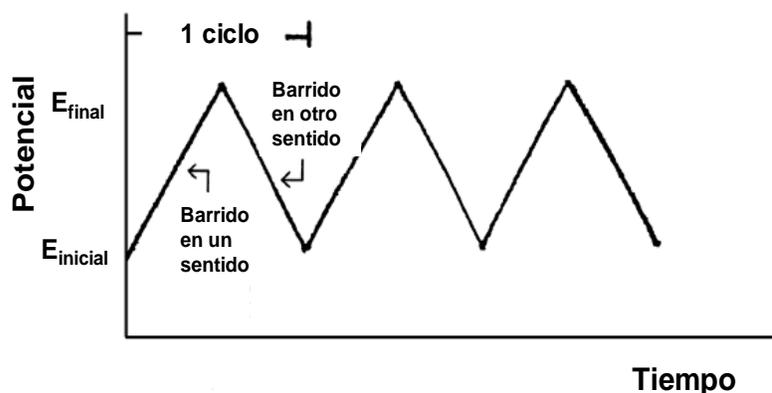


Figura 1.17. Señal del potencial en el tiempo en voltamperometría cíclica.

Como puede verse en la figura 1.17, 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.

Las condiciones del barrido se establecen para cada experimento, normalmente el intervalo de potencial o ventana de potencial, se define en función de todos los procesos redox que se quieran estudiar y la estabilidad redox; del solvente, electrolito soporte y electrodos. Mientras que los potenciales de inversión, impuestos en cada experimento son aquellos en donde tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos, 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 gráfica $i = f(E)$ (figura 1.18), 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^{32,34}.

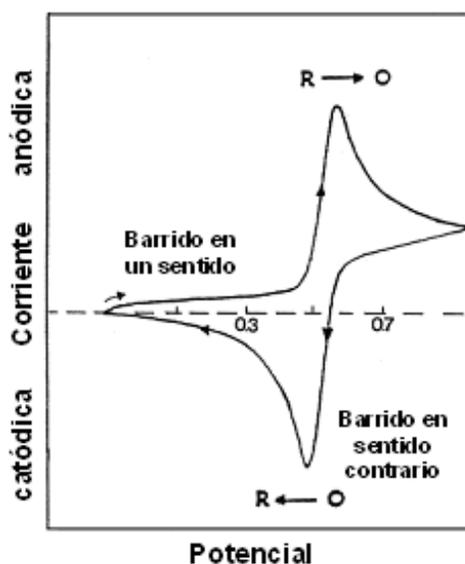


Figura 1.18. Voltamperograma cíclico

1.3.2. Técnicas de caracterización química y estructural.

1.3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para nanopartículas metálicas depositadas o adsorbidas en un sustrato, es importante conocer el grado de agregación, tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas. Para obtener toda esta información se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión^{46,47}.

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre una muestra. Estos electrones se enfocan mediante campos magnéticos, que funcionan como lentes, sobre una determinada región de la muestra. Esta técnica es especialmente útil para el estudio de nanopartículas debido a que el haz de electrones puede ser enfocado a muy pequeñas dimensiones. La microscopía electrónica de transmisión (MET), en la que los electrones pasan a través de la muestra, generalmente requiere que las nanopartículas se coloquen en un sustrato que sea transparente al haz y sea conductor, para ello se emplea una rejilla de cobre recubierta con una fina capa de colodión y/o carbono. La microscopía electrónica de transmisión (MET) es particularmente conveniente debido al alto contraste entre los átomos del metal (especialmente metales pesados) y cualquier molécula orgánica o polímero que sea el agente estabilizante. Un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, HREM) ofrece una resolución hasta el nivel atómico (angstrom) y proporciona información sobre la estructura de la nanopartícula (empaquetamiento atómico), además de la morfología (superficie) de las nanopartículas. El crecimiento de las partículas también puede ser estudiada usando MET in situ.

1.3.2.2. Energía dispersiva de rayos X (EDX).

Esta técnica analítica puede estar acoplada a un microscopio electrónico de barrido o a uno de transmisión. Esta técnica de análisis se basa en la interacción que se produce cuando electrones de alta velocidad chocan con la materia. En ese momento, se produce la emisión de una radiación electromagnética compuesta de rayos X y de luz visible que es característica de cada elemento, ya que los rayos X que se generan están en una región cerca de los 2 μm de profundidad; siendo de esta forma posible realizar análisis cualitativos y cuantitativos de las muestras, obteniendo información sobre la composición química de las nanopartículas individuales⁴⁶.

De esta forma se calcularon las composiciones atómicas de las muestras bimetalicas de RhPt y RhCo. Una vez que se mide la señal de ambos metales en la muestra bimetalica se puede calcular su relación que se normaliza a 100 para una mejor interpretación.

1.3.2.3. Espectroscopía UV-visible

La técnica se basa en la propiedad que presentan muchos compuestos de absorber luz ultravioleta o visible de una determinada longitud de onda. De esta forma y mediante la ley de Lambert-Beer (ec. 1.5), es posible realizar análisis cuantitativos de las muestras⁴⁸.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{ec. 1.5}$$

Ya que las propiedades ópticas son sensibles a la composición química y al grado de ordenamiento de las nanopartículas bimetalicas, especialmente las de los metales nobles, su estudio por espectroscopía UV-visible es muy interesante para el seguimiento de la síntesis de nanopartículas, porque los cambios en los espectros se pueden utilizar para estudiar la reducción de los iones metálicos y su

agregación durante proceso de formación de la partícula. Además mediante la espectroscopía de UV-visible podemos realizar el estudio de los plasmones de superficie de manera cualitativa⁴⁹.

1.4. Electrocatálisis con nanopartículas metálicas

El término *electrocatalisis* es aplicado comúnmente a sistemas donde la oxidación o reducción de la especie requiere de la formación de enlace o al menos una fuerte interacción del reactante, intermediarios o productos con la superficie del electrodo. Existen numerosas reacciones de gran importancia en electroquímica las cuales son sensibles a la superficie, como la generación de hidrógeno, formación y reducción de oxígeno, oxidación de metanol, entre otras⁵⁰.

1.4.1. Fundamentos básicos en electrocatálisis⁵¹.

Los estudios en electrocatálisis buscan aumentar la velocidad y la selectividad de las reacciones electroquímicas, para tener mejores rendimientos y eficiencias. En electroquímica el aumento en la velocidad está relacionado con la transferencia de electrones desde el electrodo a la especie electroactiva, en la reducción, o de la especie electroactiva al electrodo en la oxidación. La fuerza que genera esta transferencia es el potencial aplicado por medio de una fuente externa sobre el electrodo.

A diferencia y como ventaja sobre las reacciones catalíticas ordinarias, las reacciones electrocatalíticas normalmente se realizan a condiciones normales de temperatura y presión, el electrocatalizador puede formar parte del electrodo o puede estar disuelto en la solución electrolítica. Las reacciones electrocatalíticas pueden ocurrir de forma homogénea o de forma heterogénea.

En la figura 1.19 se muestra un esquema de los tres posibles procesos por los que puede ocurrir la electrocatálisis de forma homogénea, a la izquierda se observa

como el sustrato se adsorbe sobre la superficie del electrodo para que ocurra la transferencia del electrón. En el centro, el transporte del electrón desde el electrodo hasta el sustrato que se encuentra en la capa externa de Helmholtz, es realizado por el electrocatalizador, por último a la derecha, la transferencia es por efecto túnel desde el electrodo hasta el sustrato en la capa externa de Helmholtz.

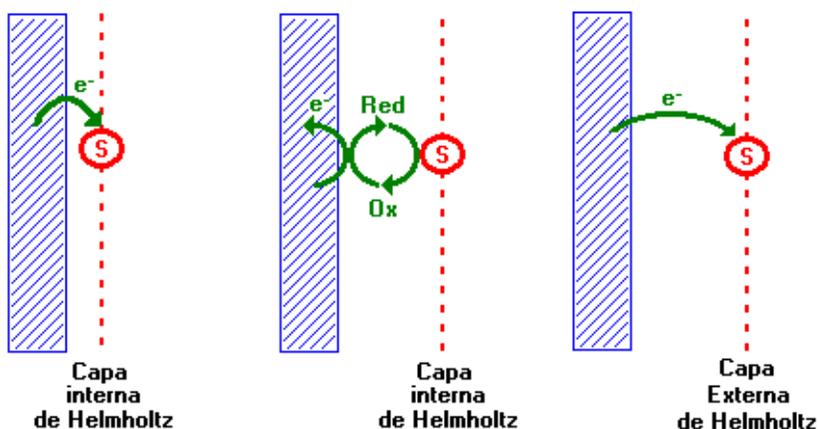


Figura 1.19. Esquema donde se muestran las distintas maneras en la que ocurre una reducción por electrocatalisis homogénea.

En la figura 1.20 se muestran las dos posibles maneras por las que puede ocurrir una reacción por vía electrocatalítica de manera heterogénea, a la izquierda el electrocatalizador sufre oxidación sobre el electrodo y luego éste, en el seno de la solución, se reduce de nuevo por reacción química con el sustrato, a la derecha se observa un caso similar, pero en éste tenemos dos soluciones una orgánica y otra acuosa, el electrocatalizador oxidado llega a la interfase orgánica acuosa, en este sitio, por reacción química se transfiere un electrón a una segunda especie que se encuentra en la fase orgánica, y esta por reacción química con el sustrato, nos da como resultado el producto deseado⁵².

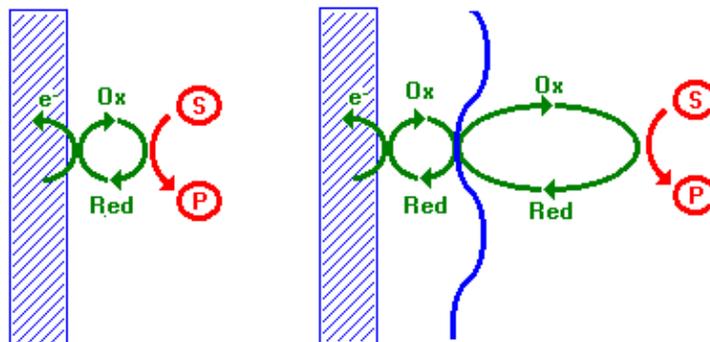


Figura 1.20. Esquema donde se muestran las distintas formas por las que puede ocurrir una electrocatalisis heterogenea.

Los electrocatalizadores al igual que los catalizadores tienen que cumplir ciertos requerimientos para ser utilizados:

- Tienen que ser conductores eléctricos.
- Tener una alta reactividad para la reacción de interés.
- Ser selectivos.
- Económicos.
- Estables.

La creación de nuevos materiales de electrodo y el uso de electrocatalizadores en solución, en estado sólido, o como agentes de transferencia de fase en sistemas bifásicos que aumenten la selectividad y el rendimiento de los procesos es la meta que se plantean muchos investigadores.

La oxidación electrocatalítica de pequeñas moléculas orgánicas ha sido extensamente estudiada debido al interés en desarrollar ánodos para celdas combustibles. Muchos sistemas han sido investigados con el propósito de reducir el nivel de envenenamiento de CO que ocurre durante la oxidación de metanol, etanol, ácido fórmico o formaldehído en electrodos de Pt o aleaciones de Pt. Superficies como Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Mo son utilizadas para la electrooxidación de CO ya que el efecto bifuncional es el efecto que predomina en el mecanismo⁵³.

El estudio de superficies bimetálicas es interesante debido a las variaciones en las propiedades catalíticas que puede sufrir un metal cuando es combinado con otro. El mejoramiento en las propiedades catalíticas de estas superficies en comparación con las superficies de metal puro se puede describir debido a dos efectos o a una combinación de ellos: el efecto bifuncional donde las propiedades catalíticas de cada elemento en la aleación se combinan de forma sinérgica para lograr una superficie más activa que los elementos por separado; y el efecto electrónico, donde uno de los elementos altera las propiedades electrónicas del otro elemento para generar una superficie catalíticamente más activa⁵³. En electrocatálisis, la superficie efectiva juega un papel esencial, así al utilizar nanopartículas como electrocatalizadores, éstas nos proporcionan una amplia superficie de interacción con el sustrato, es por ello que las nanopartículas metálicas son objeto de gran interés ya que el aumento del número de átomos en la superficie por unidad de volumen permite un mejor funcionamiento del catalizador.

1.4.2. Conceptos básicos sobre las reacciones del electrodo.

En las reacciones que ocurren en fase heterogénea, las ecuaciones cinéticas deben incluir los parámetros clásicos inherentes a las reacciones electroquímicas, es decir potencial eléctrico y corriente eléctrica. Esta última será una medida directa de la velocidad de la reacción. Si se analiza el caso general del equilibrio químico para una especie en estado oxidado y reducido respectivamente:



En la reacción del electrodo, el equilibrio está caracterizado por la ecuación de Nernst, la cual vincula el potencial de electrodo con las concentraciones de los reactivos participantes en el seno de la solución (asumiendo la igualdad entre actividad y concentración, lo cual es cierto si la concentración de las especies electroactivas se mantiene por debajo del 20% de la concentración del electrolito).

En el caso general:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad \text{ec.1.6}$$

Las especies C_O^* y C_R^* se refieren a concentraciones en el seno de la solución.

Al igual que en el caso de una reacción en solución, es posible plantear las siguientes relaciones con las velocidades de reacción directa e inversa

$$O + ne \xrightarrow{k_f} R \quad v_f = k_f C_O(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \quad \text{ec.1.7}$$

$$R \xrightarrow{k_b} ne + O \quad v_b = k_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \quad \text{ec.1.8}$$

Donde i_c e i_a se refieren a valores de corriente catódica y anódica respectivamente. De lo anterior se puede deducir que la corriente neta (es decir la velocidad neta) será:

$$v_{neta} = v_f - v_b = k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \quad \text{ec.1.9}$$

Lo que escrito en función de un parámetro medible como es la corriente resulta en

$$i = i_c - i_a = nFA \left[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) \right] \quad \text{ec.1.10}$$

Para las reacciones heterogéneas, existe una relación importante entre el potencial del electrodo y la velocidad de reacción. Para desarrollar esta relación se debe analizar la influencia del potencial sobre la constante de velocidad.

$$k_f = k^\circ e^{-\alpha n f (E - E^\circ)} \quad \text{ec.1.11}$$

$$k_b = k^\circ e^{-(1-\alpha) n f (E - E^\circ)} \quad \text{ec.1.12}$$

Donde $f = \frac{F}{RT}$ y k° (constante de velocidad estándar) y α (coeficiente de transferencia) son parámetros ajustables. La inserción de la ecuación 1.11 y 1.12 en la ecuación 1.10, nos lleva a una expresión completa de corriente-potencial:

$$i = nFAk^\circ \left[C_0(0,t)e^{-\alpha n f (E - E^\circ)} - C_R(0,t)e^{1-\alpha n f (E - E^\circ)} \right] \quad \text{ec.1.13}$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Butler-Volmer y refleja la variación de la corriente a medida que se modifique el potencial del electrodo (E) desde una posición de equilibrio (E°). Esta ecuación constituye una de las relaciones más importantes de la electroquímica ya que nos permite reproducir de manera teórica, y por lo tanto explicar mejor, muchas relaciones corriente-potencial que son observadas en la práctica con distintos sistemas electroquímicos. A continuación se presenta un análisis de la ecuación de Butler-Volmer bajo distintas condiciones:

Condiciones de equilibrio:

Cuando se está en una situación de equilibrio la corriente neta es cero. En este caso las concentraciones de las especies son idénticas en la superficie del electrodo a las del seno de la solución y se cumple

$$e^{n f (E_{eq} - E^\circ)} = \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad \text{ec.1.14}$$

Si bien la corriente neta es cero, sigue circulando corriente por el sistema (llamada corriente de intercambio i_o) y es posible demostrar que es igual a:

$$i_o = nFAk^o C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad \text{ec.1.15}$$

Teniendo en cuenta esta relación y trabajando con el concepto de sobre potencial, definido como:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{ec.1.16}$$

La ecuación de Butler-Volmer queda:

$$i = i_o \left\{ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{1-\alpha n f \eta} \right\} \quad \text{ec.1.17}$$

En la ecuación se distingue claramente que está compuesta por dos términos que contemplan la componente catódica (reducción) y la anódica (oxidación) respectivamente.

Bajos valores de η :

Cuando se analiza la ecuación para un sobre potencial bajo se puede aproximar

$$i = i_o (-n f \eta) \quad \text{ec.1.18}$$

Obteniéndose una relación lineal entre la corriente y el sobre potencial cuya pendiente será:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o} \quad \text{ec.1.19}$$

De aquí la relación entre la corriente de intercambio y la resistencia de transferencia de carga.

Altos valores de η :

Cuando se tienen altos sobre potenciales, la aproximación que debe hacerse es despreciar una componente frente a la otra, por lo que luego de aplicar la función logaritmo queda:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \quad \text{ec.1.20}$$

Si definimos $a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log i_0$ y $b = \frac{-2,3RT}{\alpha nF}$, que son términos constantes, la ecuación nos queda:

$$\eta = a + b \log i \quad \text{ec.1.21}$$

Esta relación es conocida como *Ecuación de Tafel*, debido a que Julius Tafel la postuló en forma empírica para el estudio de los fenómenos de corrosión

1.4.3. Antecedentes de electrocatálisis.

Existen numerosos estudios de reacciones catalíticas donde se utilizan nanopartículas metálicas como catalizadores. En los procesos electrocatalíticos, donde el paso determinante de la velocidad de la reacción ocurre sobre una superficie, la densidad de corriente medida depende de la actividad catalítica de la superficie y del área superficial de la misma. Por esto, en el diseño de electrodos catalíticos, el objetivo es obtener la superficie apropiada para generar las más altas densidades de corriente⁵⁰. Un ejemplo de esto es la investigación realizada por Schmidt T. J. en 1997, donde se estudió la actividad electrocatalítica de nanopartículas de PtRu en la oxidación de CO, el tamaño promedio de estas partículas era de $1,7 \pm 0,5$ nm. En la figura 1.21 se observa la diferencia en la eliminación de CO cuando se utiliza un electrodo másico de PtRu ($x_{\text{Ru}} \approx 0,46$), comparándolo con un electrodo de nanopartículas de Pt_{0,5}Ru_{0,5} soportados sobre

carbón vítreo, evidenciándose la gran actividad que se obtiene cuando se utilizan estas nanopartículas como electrocatalizadores en esta reacción⁵⁴

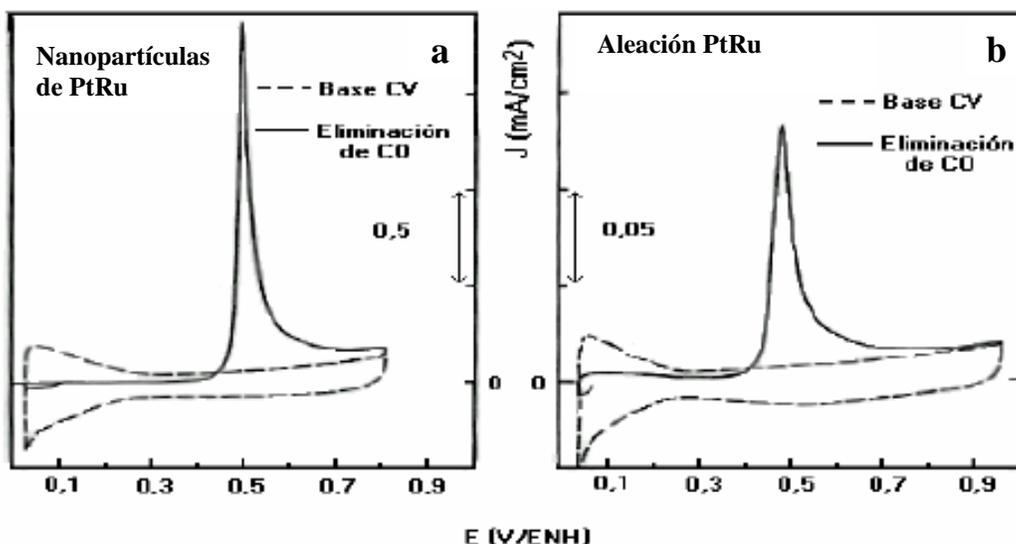


Figura 1.21. Comparación de la oxidación de CO (a) con un electrodo de nanopartículas de PtRu ($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) soportado sobre carbón vítreo (b) con un electrodo de aleación de PtRu, a una $V_b=20 \text{ mV/s}$, $T=25^\circ\text{C}$, en $0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ⁵⁴

Otros autores también muestran que compuestos bimetálicos de PtRu mejoran la tolerancia al CO y catalizan mejor la oxidación de metanol en comparación con el Pt. Esta mejora en el comportamiento catalítico se ha atribuido a un mecanismo bifuncional en el cual el Ru provee sitios para la activación del agua además de tener un efecto electrónico sobre los átomos de Pt, todo esto hace que el CO sea menos adsorbido y la oxidación se vea favorecida⁵⁵

Wang y colaboradores en el 2007⁵⁶, prepararon por reducción de etilenglicol, electrocatalizadores de nanopartículas bimetálicas de Pd-Co soportadas sobre carbono a diferentes relaciones atómicas de Pd/Co. El estudio de la actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno fue investigado en base a técnicas de electrodo de disco rotatorio y electrodo de disco – anillo, encontrando una mayor actividad catalítica para el catalizador de Pd₂Co/C. Este aumento de actividad puede atribuirse al enlace Pd – Pd, como resultado del método de síntesis, por coincidencia de una distancia interatómica apropiada para

la adsorción y reducción de la molécula de oxígeno. En general, los catalizadores de Pd – Co/C tienen una muy buena selectividad en la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol. Por lo tanto, estos catalizadores pueden servir como catalizadores selectivos en la reacción de reducción de oxígeno en una celda combustible.

En el 2008 Han-Pu Liang⁵⁷ y colaboradores estudiaron la influencia del método de síntesis de las nanopartículas sobre la actividad electrocatalítica; para ello sintetizaron tres tipos de nanoestructuras por diferentes vías, la primera consistió en nanopartículas de Pt en presencia de PVP, la segunda en nanopartículas de Pt sin PVP y en una solución alcalina de etilenglicol y la tercera en nanopartículas bimetalicas de Au-Pt.

La actividad electrocatalítica se estudió en la reducción de oxígeno y en la oxidación del metanol, observando para esta última un aumento en las señales cuando se emplean las nanopartículas bimetalicas. En la Figura 1.22a se compara la respuesta de una solución de metanol sobre un macroelectrodo de Pt con un electrodo de carbón vítreo el cual tiene nanopartículas de Pt estabilizadas con PVP. La Figura 1.22b, ilustra la respuesta de nanopartículas bimetalicas de diferentes relaciones atómicas y de nanopartículas de Pt sin estabilizante; se puede notar la diferencia de escalas de corriente que existe entre a y b, producto del aumento del área superficial en las nanopartículas.

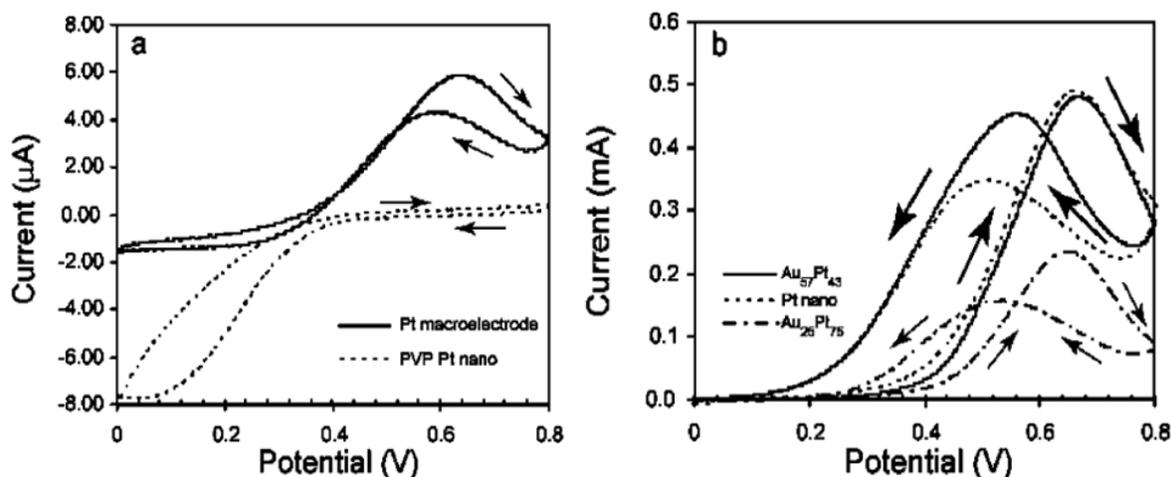


Figura 1.22. Voltamperogramas cíclicos de una solución 0,5 mol/L de H₂SO₄ + 1 mol/L de metanol sobre a) platino másico y nanopartículas de Pt con estabilizante y b) nanopartículas de PtAu y de Pt sin estabilizante, a una velocidad de barrido de 50mV/s⁵⁷.

Estos resultados llevaron a los investigadores a concluir que cuando se utilizan nanopartículas como catalizadores, se debe escoger la mejor vía de obtención de dichas nanopartículas, ya que esto influye en su morfología superficial y por ende en su actividad electrocatalítica. La presencia del estabilizante (PVP) afecta sustancialmente el rendimiento de los catalizadores, y un aumento del área superficial no es catalíticamente eficaz en estas circunstancias.

En el Laboratorio de Organometálica del Centro de Síntesis Organometálica y macromoléculas y en el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Equilibrios en Solución, ambos pertenecientes a la Escuela de Química de la UCV, han probado la actividad catalítica y electrocatalítica de nanopartículas de rutenio obtenidas por vía electroquímica, encontrando que estas nanopartículas presentan electroactividad sobre la oxidación de metanol y el ácido fórmico^{18,42}. También se comprobó la actividad electrocatalítica de nanopartículas de rodio para la oxidación de metanol¹¹.

En los estudios electrocatalíticos realizados en este trabajo se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, por ello a continuación se describe esta técnica.

1.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Con el desarrollo de las técnicas de medición y de los circuitos eléctricos surge una técnica llamada “espectroscopía de impedancias”, ésta es empleada para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal de excitación. La impedancia se define como la resistencia, en circuitos de corriente alterna, de un material al paso de la corriente eléctrica, donde dependiendo de los elementos utilizados, condensadores, bobinas, etc. puede haber un desfase entre el voltaje aplicado y la respuesta en corriente. Con la espectroscopía de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquéllos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio^{58,59}.

En particular, la espectroscopía de impedancia electroquímica es un método que puede utilizarse para estudiar los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase entre un electrodo y un electrolito. Esta tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, que además se puede implementar in-situ, permitiéndonos obtener respuestas directas del sistema que estamos estudiando. A través de este tipo de análisis electroquímico se puede obtener información sobre la cinética y los mecanismos de formación de capas de materiales y de los procesos de oxidación- reducción que ocurren en la superficie del electrodo.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) tiene algunas características, entre estas tenemos:

- Se pueden obtener tanto los datos de capacitancia del electrodo como de la cinética de transferencia de carga, esto nos permite determinar los mecanismos de reacción de un sistema electroquímico concreto.
- Las amplitudes de excitación usadas son muy bajas, del orden de 5 a 15 mV (para mantenernos dentro de la parte lineal de la curva intensidad-potencial) lo que conlleva a obtener curvas de excitación con mínimas perturbaciones en el sistema electroquímico, reduciendo así los posibles errores causados por el proceso de medida.
- Debido a que el método no implica un barrido de potencial, se pueden realizar medidas en disoluciones que poseen baja conductividad eléctrica, donde las técnicas de corriente continua están sujetas a serios errores de control del potencial. De hecho, se puede emplear la técnica EIE para determinar la resistencia no compensada de una celda electroquímica.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial AC sobre el potencial DC del electrodo de trabajo y se mide su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”⁶⁰.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

Como se dijo anteriormente la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (Z), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de ohm (ec.1.22).

$$E=I.R \qquad \text{ec. 1.22}$$

En donde E es en voltios, I en amper y R en ohm. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E=I.Z \qquad \text{ec. 1.23}$$

En la ecuación 1.23, Z representa la impedancia del circuito, en unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIE miden en realidad la admitancia⁶⁰.

$$Y=1/Z=I/E \qquad \text{ec. 1.24}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia esta definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Una tabla de los valores de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIE permite describir la

impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado la raíz cuadrada de -1)⁶⁰.

1.5.1. Principios básicos de la técnica.

Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es perturbado, por ejemplo, con una señal de corriente alterna, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo necesario para que tenga lugar esa relajación se denomina constante de tiempo (τ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema. Los procesos rápidos, es decir, con τ bajos, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con τ altos, tendrán lugar a frecuencias bajas. Cada proceso, por tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad \text{ec. 1.25}$$

Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones, ya sean de potencial o de corriente, y el análisis de la respuesta del sistema. Si las medidas se llevan a cabo en modo potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada, una corriente.

Consideremos una señal de perturbación sinusoidal:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{sen}(\omega t) \quad \text{ec. 1.26}$$

Si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega t - \theta) \quad \text{ec. 1.27}$$

donde E_0 e I_0 son, respectivamente, el potencial (voltios) y la corriente (amperios) correspondientes al estado estacionario (corriente continua); ω es la frecuencia

angular de la señal en radianes $\omega = 2\pi f$ y θ es el ángulo de desfase entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta

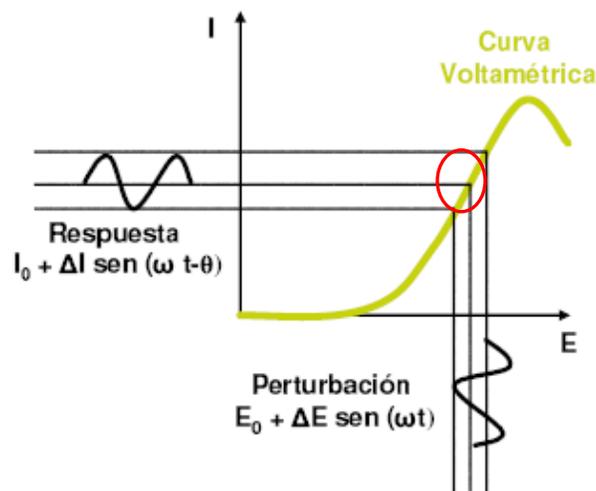


Figura 1.23. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal⁶¹.

De acuerdo a la figura 1.23, la respuesta debe ser puramente sinusoidal, pero en la mayoría de los casos no se da esta circunstancia. Es posible mantener un comportamiento lineal si se utiliza una señal de perturbación con una amplitud E suficientemente pequeña para que la misma esté dentro del rango señalado en el círculo rojo, figura 1.23, parte lineal de la curva.

Ya que la señal de perturbación más comúnmente usada tiene un comportamiento sinusoidal, y como una función sinusoidal se caracteriza por tener valores instantáneos que coinciden con los valores del cateto vertical del triángulo que describe un vector rotatorio o fasor, el estudio se puede hacer en términos de fasores. Por lo tanto el potencial y la corriente se pueden describir como vectores rotatorios y son representados en el plano complejo^{61,62}.

Considerando únicamente la parte alterna, las dos ecuaciones anteriores se transforman en el plano complejo a:

$$E(t) = \Delta E e^{j\omega t} \quad \text{ec. 1.28}$$

$$I(t) = \Delta I e^{j(\omega t - \theta)} \quad \text{ec. 1.29}$$

A partir de estas ecuaciones, la impedancia Z (Ω) se define como la relación existente entre el potencial aplicado y la intensidad de respuesta:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\theta} = |Z|(\cos\theta + j\text{sen}\theta) = Z_r + jZ_i \quad \text{ec. 1.30}$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo $|Z|$ y de ángulo θ formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la figura 1.24. Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de “diagrama de Argand”. Z_r es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que Z_i es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva o inductiva⁶³.

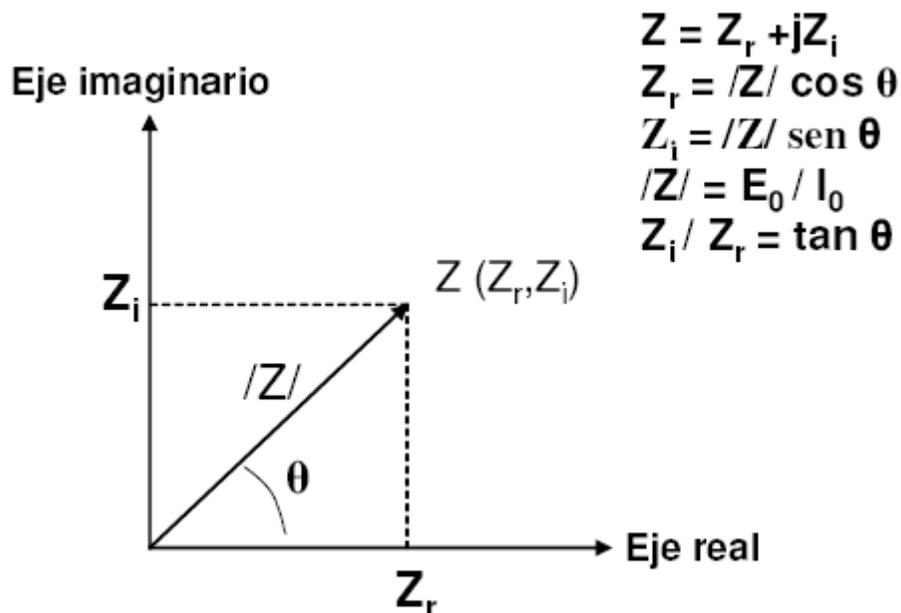


Figura 1.24. Representación en el plano complejo de la impedancia (diagrama de Argand)⁶³.

Cuando en el análisis por impedancia se presentan ángulos de desfase negativos, se suele emplear la admitancia Y , inversa de la impedancia, la cual está relacionada con la conductividad de la muestra mediante un factor geométrico (espesor de la muestra dividido entre el área). Las muestras medidas experimentalmente deben tener una relación área/espesor (A/d) grande para cumplir la aproximación de condensador de placas plano-paralelas y para que la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por ese cociente.

$$C = \left(\frac{A}{d} \right) \epsilon \epsilon_0 \quad \text{ec. 1.31}$$

$$\sigma = \left(\frac{d}{A} \right) Y \quad \text{ec. 1.32}$$

En las ecuaciones anteriores, C es la capacidad, A el área de contacto, d el espesor de la muestra, ϵ la permitividad relativa del material de medida, ϵ_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad e Y la admitancia, inversa de la impedancia⁶³.

1.5.2. Representaciones Graficas.

Para obtener información acerca de la interfase metal/líquido de un sistema, las medidas de impedancia en un intervalo de frecuencias se pueden representar en un plano complejo a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode.

a) Diagramas de Nyquist:

Esta es la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Históricamente se viene utilizando desde 1950. Las gráficas de Nyquist consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo,

$-Zi$ (convención utilizada en electroquímica⁵⁹) frente a la parte real de la impedancia, Zr (figura 1.25). De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales ya que basta con colocar algunas líneas rectas sobre el diagrama y podemos obtener la resistencia del electrolito, la resistencia de transferencia de carga o resistencia de Faraday, y otros parámetros electroquímicos^{60,61,62}.

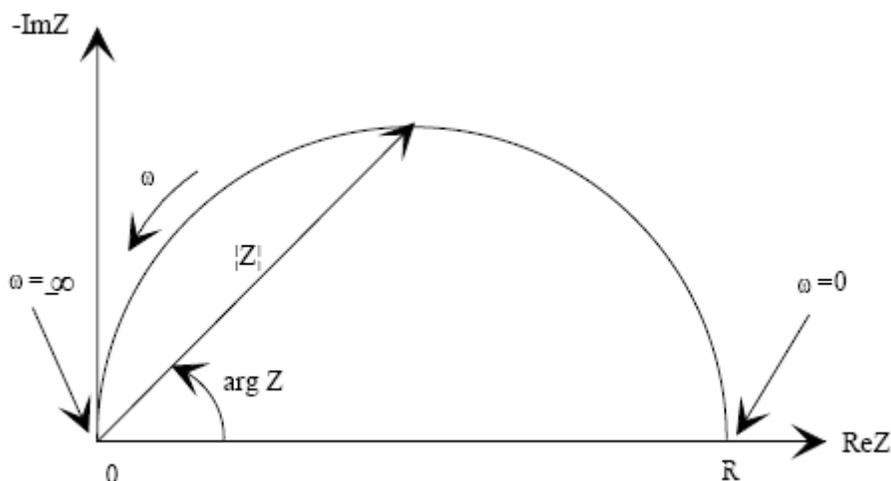


Figura 1.25. Diagrama de Nyquist⁶¹.

b) Diagramas de Bode (Ángulo):

Corresponde al diagrama donde se representa el ángulo de desfase θ entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia ω de excitación, figura 1.26. Con esta representación, los posibles picos que pudieran aparecer tienen especial interés por su relación con el número de posibles reacciones que están ocurriendo en la superficie del electrodo, y si éstas tienen un carácter “difusivo”, ya que en este caso a baja frecuencia la gráfica tendería a 45° ^{60,61,62}.

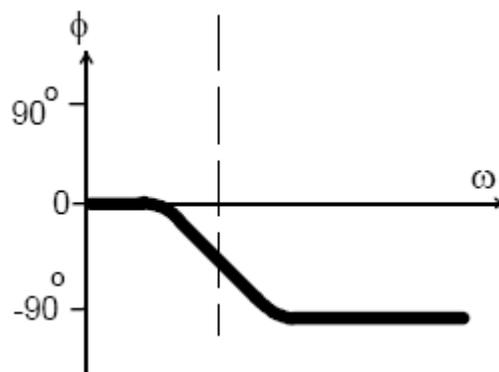


Figura 1.26. Diagrama de Bode (ángulo)⁶¹.

c) Diagramas Bode (Impedancia):

Esta forma de representar la impedancia, al igual que el caso anterior, pretende obtener picos en la gráfica correspondientes a procesos de relajación del sistema. Esta forma no es muy utilizada en electroquímica ya que no es usual que en este tipo de gráficas aparezcan picos fácilmente identificables. En estos diagramas se representan el módulo de la impedancia Z o la parte imaginaria de la impedancia frente el logaritmo de la frecuencia f , figura 1.27.

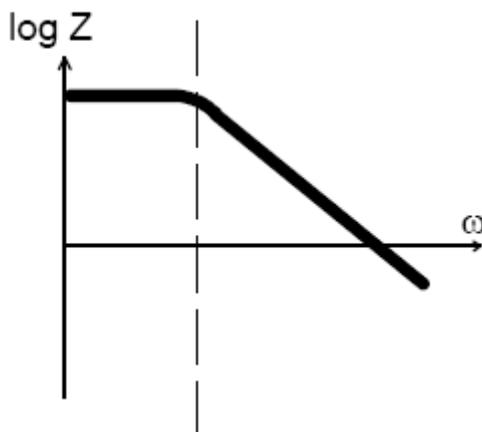


Figura 1.27. Diagrama de Bode (Impedancia)⁶¹.

La interpretación de un diagrama de impedancia persigue conseguir la mayor cantidad de información simplemente de su representación gráfica. La utilización de las distintas formas de representar los datos de impedancia, pretende averiguar de forma “intuitiva” la respuesta del sistema. En una primera aproximación, se

vincula el número de semicírculos o picos que aparecen en estas representaciones con los distintos procesos químicos y con las posibles características estructurales y físicas del sistema en estudio. Así, por ejemplo, en el caso de que estemos trabajando con diagramas de Nyquist, la respuesta del sistema a altas frecuencias nos permite obtener información de la doble capa, mientras que para frecuencias bajas, vamos penetrando cada vez más en los procesos que hay hacia el interior de la doble capa. Para frecuencias muy bajas nos encontramos con los procesos de difusión, que son los procesos en los cuales hay una transferencia de carga a través de la doble capa, de la que se puede obtener una corriente faradéica asociada a una resistencia de transferencia de cargas para una reacción química⁶⁴.

1.5.3. Interpretación por circuitos equivalentes.

Existen dos posibles métodos de interpretación de la respuesta de impedancia de un sistema. El primero, y más usual, consiste en utilizar circuitos equivalentes, método extraído de la ingeniería eléctrica y ampliamente descrito por Boukamp⁶⁵ y Macdonald⁶⁶. Este método consiste en construir mediante el uso de elementos pasivos como condensadores, resistencias e inductancias, un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. El segundo método, tal vez más consistente, implica establecer las posibles reacciones que se generan, las concentraciones de reactivos, productos, y los electrones que han sido utilizados en los procesos a través de ecuaciones diferenciales. La resolución por algún método de la ecuación diferencial nos permite obtener todos los parámetros del sistema. Epelboin y Keddam^{67,68} ya utilizaban este método en 1970 y 1971, con restricciones que les permitían resolver las ecuaciones diferenciales en parte analítica y numéricamente. En la actualidad se pretende evitar las fuertes restricciones y resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales por medio de diferencias finitas.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. El primero posee la gran ventaja de modelar siempre la información de impedancia, encontrando un circuito equivalente que se ajuste al espectro original. Así, la interpretación de los datos a través de circuitos equivalentes no está exenta de ambigüedad, ya que puede haber varios circuitos que presenten el mismo espectro de impedancia. Por tanto, no basta con que el circuito equivalente se ajuste a la curva, sino que, además debe cumplir con la característica fundamental de tener un significado físico-químico aceptable. Este mismo hecho no ha ayudado a que la técnica se utilice libremente, ya que diversos investigadores han propuesto complejos circuitos equivalentes difíciles de ser interpretados con un significado físico-químico aceptable^{62,63}. El segundo método, por el contrario, no presenta ambigüedad, ya que implica resolver ecuaciones dinámicas de los procesos que se están produciendo en la interfase disolución–electrodo. Pero para resolver las ecuaciones diferenciales no sólo necesitamos las condiciones iniciales, sino que además necesitamos saber cuántos procesos se están produciendo y algunas características de ellos como el número de electrones transferidos por proceso. Estas restricciones limitan esta técnica y la hacen bastante inoperante a la hora de resolver las ecuaciones diferenciales acopladas que presenta el sistema, ya que serán necesarios métodos numéricos muy específicos para resolver cada problema. En la actualidad se están implementando programas de computación que permitan resolver ecuaciones por métodos de diferencias finitas⁶³.

En este trabajo hemos optado por utilizar el análisis de espectros de impedancia por circuitos equivalentes.

1.5.4. Elementos de Circuitos.

No existe información específica que explique cómo manejar e interpretar correctamente un diagrama de impedancia a través de circuitos equivalentes. Esto seguramente es debido a la ya mencionada ambigüedad que hay al utilizar diversas combinaciones de circuitos eléctricos que ajustan correctamente un

diagrama de impedancias. Por eso se ha decidido incluir esta sección de interpretación de circuitos, con las siguientes restricciones:

- ✓ Los circuitos equivalentes presentados serán simples.
- ✓ Cumplen con la condición de tener un sentido físico y químico apropiado.

El ajuste de las medidas de impedancia de un sistema concreto mediante la técnica de circuitos equivalentes consiste básicamente en ajustar los elementos pasivos que conforman dicho circuito eléctrico como son las resistencias (R), los condensadores (C), los inductores (L) y otros elementos distribuidos denominados elementos de fase constantes CPE (Q) o de difusión relativa de dicho circuito. Dentro del circuito estos elementos pueden tener una cierta interpretación química y física, o más bien electroquímica, la cual trataremos de explicar^{61,63}.

- **El condensador:** este es uno de los elementos más fáciles de ser interpretado, ya que sin muchos problemas somos capaces de imaginarnos que en la interfase electrodo-electrolito se acumularán cargas, en forma similar a lo que sucede en las paredes de un condensador de placas paralelas. La doble capa es fácilmente interpretable por este elemento, pero cuando se trata de un elemento en el interior de un circuito equivalente, éste puede estar asociado a otro elemento formando pequeños sub-circuitos como el RC (circuito eléctrico formado por una resistencia en paralelo con una capacidad), indicando con ello la adsorción de una especie intermediaria producto de un proceso de relajación faradámica⁶⁹. Actualmente este elemento no suele ser utilizado en un circuito equivalente ya que es generalmente sustituido por otro más adecuado llamado elemento de fase constante que tiene en cuenta, entre otras cosas, la rugosidad de la superficie.
- **La resistencia:** este elemento como el anterior, sigue teniendo la misma interpretación física común, es decir, corresponden a la resistividad que

presenta un compuesto o disolución al paso de carga por ellos. En un circuito equivalente siempre se encontrará como la resistencia de la disolución electrolítica, o formando parte de un sub-circuito como el RC.

En este caso esta resistencia corresponderá a una resistencia de transferencia de carga o resistencia faradáica.

- **La inductancia:** este elemento no tiene ninguna interpretación física real, ya que es imposible imaginar una pequeña bobina en la interfase electrodo-electrolito. Pero para bajas frecuencias el semicírculo inductivo que se genera es atribuible a la relajación de la concentración superficial de especies intermediarias. El primero en introducir esta idea fue Gerischer and Mehl⁷⁰ en 1955 y recientemente, en 1999, ha sido interpretado, sin muchas variaciones, por D. Vanmekelbergh y col.⁷¹. Típicamente se encontrará asociado a un sub-circuito RL, siendo también para este caso R la correspondiente resistencia de transferencia de carga asociada al proceso inductivo de “desorción”.

- **Elementos de difusión relativa:** en este grupo se encuentran aquellos elementos que se han obtenido de una interpretación y extensión de las condiciones de contorno para la resolución de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick. Entre ellos se encuentra uno de los elementos de difusión más conocidos que es la impedancia de Warburg, la cual corresponde a la solución de la segunda ecuación de Fick en una dimensión, con condiciones infinitas de resolución⁵⁹. La forma general de su impedancia es:

$$W = 1 / \left(Y_0 \sqrt{j\omega} \right)$$

ec. 1.33

donde Y_0 es el parámetro de ajuste que contiene los coeficientes de difusión^{72,73} y otros parámetros que dependen de las características electroquímicas del sistema.

- **Elemento distribuido o elemento de fase constante (CPE):** se trata de uno de los elementos más generales^{74,75}. Proviene de la posibilidad empírica de generalizar un elemento de difusión⁷⁶. Su forma general de impedancia es:

$$CPE = Q = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad \text{ec. 1.34}$$

Donde Y_0 y n ($0 \leq n \leq 1$) son los parámetros ajustables. Se trata de una forma muy general de representación, ya que dependiendo el valor de n se puede obtener:

- Para $n = 0$, el elemento CPE representaría una resistencia con $R = Y_0$
- Para $n = 1$, CPE es un capacitor con $C = Y_0^{-1}$
- Para $n = 0,5$, CPE representaría un elemento de difusión Warburg
- Para $n = -1$, CPE es una inductancia con $L = Y_0$

De esta forma es posible obtener un abanico de posibilidades entre los valores establecidos para n . Q es equivalente a la impedancia obtenida en un condensador de la forma $C = Y_0 (2\pi f)^{n-1}$, es decir, el CPE se comporta como un condensador que varía con la frecuencia. Esta modificación a un condensador es ideal para explicar efectos de distribución⁷⁷, porosidad⁷⁸ o más recientemente, la distribución de capacitancias interfaciales⁷⁹.

En la tabla 1.7 se resumen los elementos utilizados en los circuitos equivalentes, se muestran las ecuaciones tanto para la admitancia como para la impedancia.

Tabla 1.7. Elementos de circuitos utilizados en los modelos.

Elemento Equivalente	Admitancia	Impedancia
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega C$	$j\omega C$
W (Warburg)	$Y_0 \sqrt{j\omega}$	$1/Y_0 \sqrt{j\omega}$
Q (CPE)	$Y_0 (j\omega)^\alpha$	$1/Y_0 (j\omega)^\alpha$

1.5.5. Circuitos de impedancia.

Es conveniente comenzar el estudio a partir de un circuito simple y a partir de ahí ir ajustando los elementos hasta obtener el circuito que tenga un sentido físico y químico correcto, y que se ajuste al diagrama de impedancia. Se puede pensar que cada proceso electroquímico podría tener su propio circuito equivalente que lo defina perfectamente, pero desafortunadamente aún no se ha conseguido llegar a esta situación. Por tanto, en muchos casos es imprescindible la experiencia del investigador en el momento de interpretar los diagramas de impedancia para establecer el mejor ajuste. Típicamente se tiene la resistencia del electrolito y la capacidad de la doble capa, ya sea como C o Q.

1.5.5.1. Modelos de circuitos equivalentes

En la siguiente sección se muestran algunos modelos comunes de circuitos equivalentes. Estos modelos pueden ser utilizados para interpretar los datos simples de espectroscopía de impedancia electroquímica.

a) Recubrimiento puramente capacitivo: Un metal recubierto con una capa en buen estado generalmente tiene una impedancia muy alta. El circuito equivalente para tal situación se muestra en la figura 1.28. El modelo incluye una

resistencia (debido al electrolito) y la capacitancia (debido al recubrimiento) en serie⁶¹.

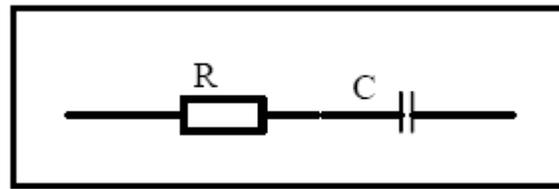


Figura 1.28. Circuito equivalente para un recubrimiento puramente capacitivo.

Un diagrama de Nyquist para este modelo se muestra en la figura 1.29. El valor de la capacitancia no puede determinarse a partir del diagrama de Nyquist. Este valor se puede determinar por un ajuste de curva o por el análisis de los datos experimentales. Nótese que la intersección de la curva con el eje real proporciona una estimación de la resistencia de la solución. La impedancia más alta en este gráfico está cerca de $10^{10} \Omega$. Esto está cerca del límite de medición de la mayoría de los sistemas de EIE⁶¹.

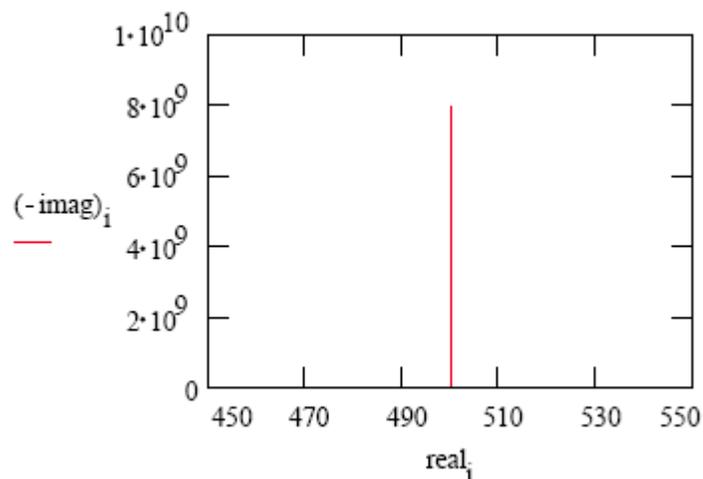


Figura 1.29. Típico diagrama de Nyquist para un recubrimiento en buen estado.

Los datos anteriores también se representan en el diagrama de Bode de la figura 1.30. Observe que la capacitancia puede ser estimada a partir de la gráfica, pero el valor de resistencia de la solución no aparece en el gráfico. Incluso a 100 kHz, la impedancia del recubrimiento es mayor que la resistencia de la solución⁶¹.

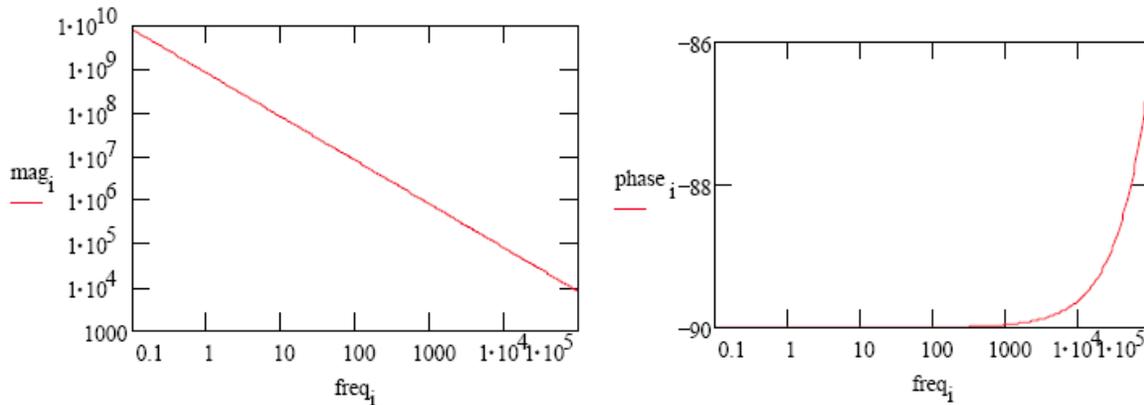


Figura 1.30. Típicos diagramas de Bode para un recubrimiento en buen estado.

La absorción del agua en la película es por lo general un proceso bastante lento. Un aumento en la capacitancia se puede atribuir a la absorción del agua.

b) Celda de Randles: La Celda de Randles es uno de los modelos más simples de celdas. Esta incluye la resistencia de la solución, la capacitancia de la doble capa y la resistencia de transferencia de carga o resistencia a la polarización. El modelo de Randles es el punto de partida para otros modelos más complejos⁶¹.

El circuito equivalente para la celda de Randles se muestra en la figura 1.31. La capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de transferencia de carga.

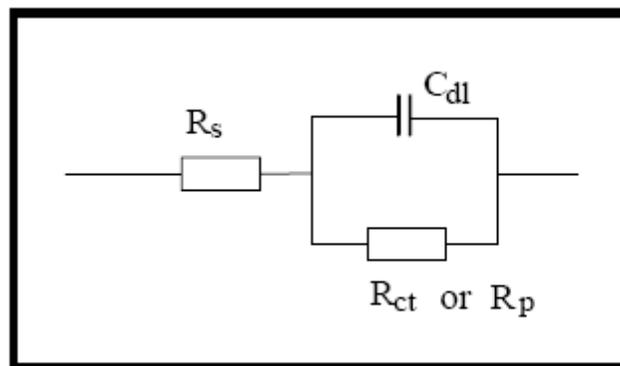


Figura 1.31. Circuito equivalente para una celda de Randles.

La Figura 1.32 es el diagrama de Nyquist para una típica celda de Randles. Los parámetros de este gráfico se calcularon suponiendo un electrodo de 1 cm^2 de área que sufre un proceso de corrosión uniforme a una velocidad de 1 mm/año . Se hicieron suposiciones razonables para los coeficientes β , la densidad y el peso equivalente del metal. La resistencia de polarización bajo estas condiciones fue de 250Ω , el valor de la capacitancia fue de $40 \mu\text{F/cm}^2$ y la resistencia de la solución fue de 20Ω .

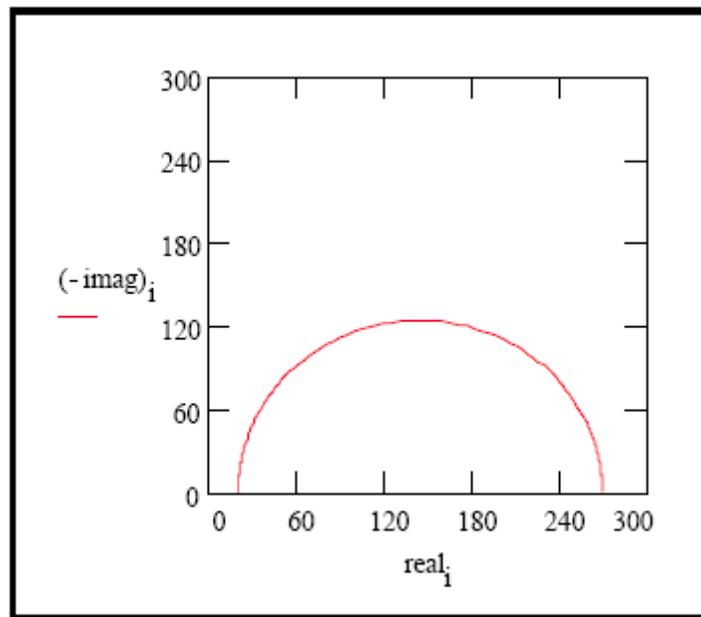


Figura 1.32. Típico diagrama de Nyquist para una celda de Randles

El diagrama de Nyquist para una celda de Randles es siempre un semicírculo. La resistencia de la solución se puede encontrar mediante la lectura del valor real sobre el eje en la intersección de alta frecuencia (ésta es la intersección cerca del origen del gráfico). El valor del eje real en la otra intersección (a baja frecuencia) es la suma de la resistencia de polarización y la resistencia de la solución. El diámetro del semicírculo es por lo tanto igual a la resistencia a la polarización (en este caso 250Ω).

La figura 1.33 muestra los datos obtenidos para esta misma celda representados en el diagrama de Bode.

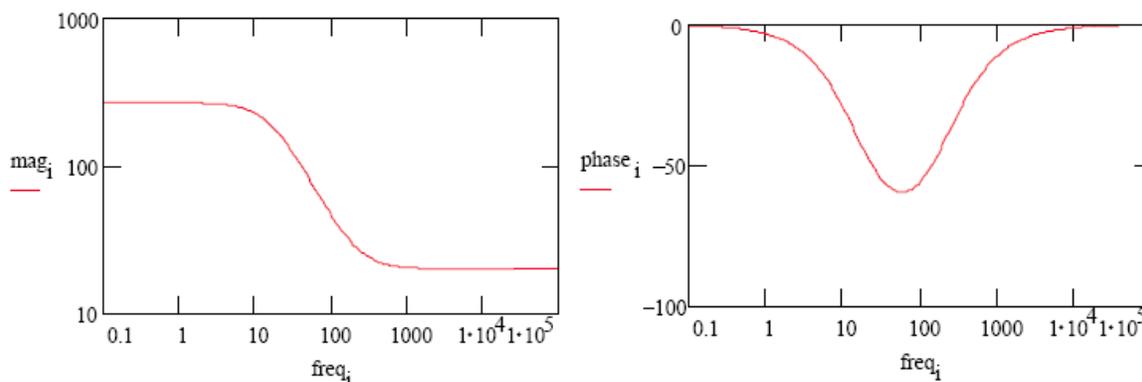


Figura 1.33. Típicos diagramas de Bode para una celda de Randles.

c) Cinética mixta y control difusional

Consideremos en primer lugar una celda donde el proceso de difusión es el paso lento de la reacción, con una resistencia a la solución en serie con la impedancia.

En la figura 1.34, se muestra un diagrama de Nyquist para esta celda, donde R_s se supone que es 20Ω . El coeficiente de Warburg fue de 150 para la difusión de una especie con una concentración de $100 \mu\text{M}$ y el coeficiente de difusión típico fue de $1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Observe que la impedancia Warburg aparece como una línea recta con una pendiente de 45° .

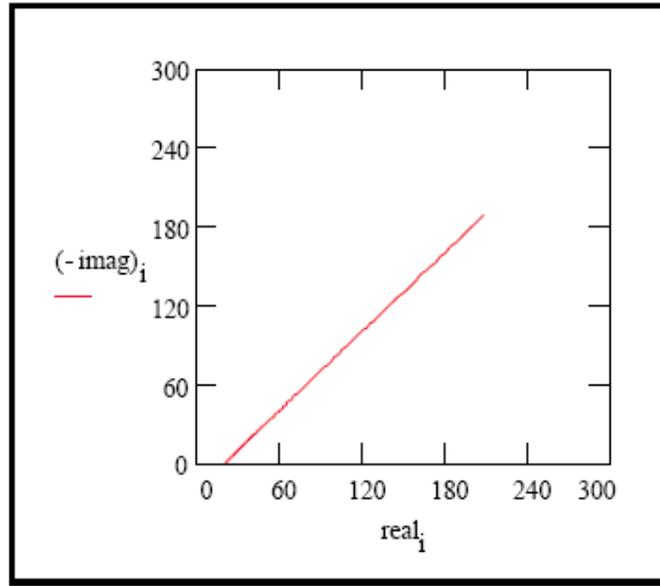


Figura 1.34. Típico diagrama de Nyquist para una celda con control difusional (impedancia de Warburg).

Los mismos datos se representan en el formato de Bode en la Figura 1.35. El ángulo de fase de una impedancia de Warburg es 45° .

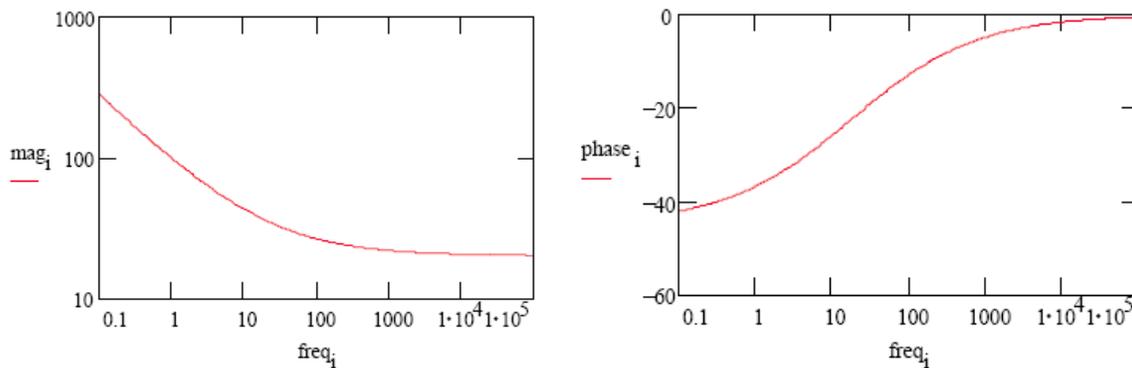


Figura 1.35. Típicos diagramas de Bode para una celda con control difusional (impedancia de Warburg).

Añadiendo la capacitancia de la doble capa y la impedancia de transferencia de carga, obtenemos el circuito equivalente de la figura 1.36.

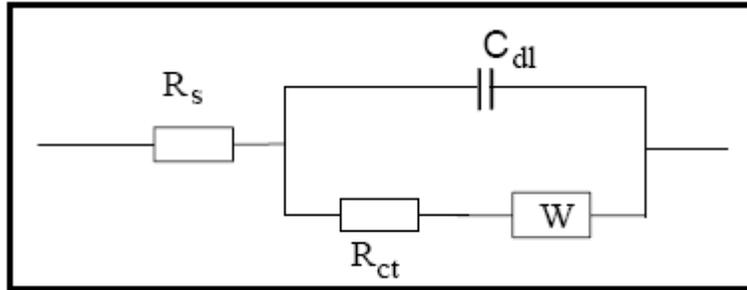


Figura 1.36. Circuito equivalente para una celda con control mixto.

Este circuito modela una celda donde la polarización resultante es debida a una combinación de los procesos de difusión y cinéticos. El diagrama de Nyquist para este circuito se muestra en la figura 1.37. Como en el ejemplo anterior, el coeficiente de Warburg fue de aproximadamente 150, otras suposiciones fueron realizadas: $R = 20 \Omega$, $R_{ct} = 250 \Omega$, y $C_{dl} = 40 \mu\text{F}$.

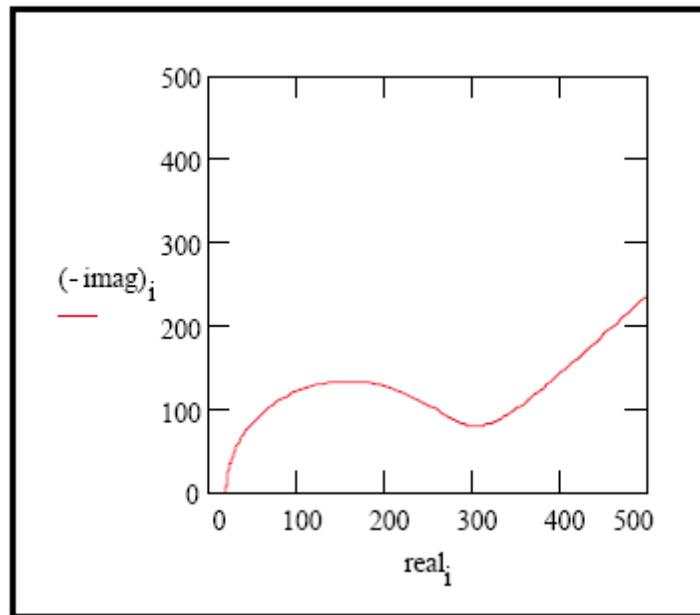


Figura 1.37. Típico diagrama de Nyquist para una celda con control mixto

El diagrama de Bode para los mismos datos se muestra en la figura 1.38. En el límite de bajas frecuencias la curva se desplaza hacia abajo a 1mHz para ilustrar mejor las diferencias entre el condensador y la impedancia de Warburg⁶¹.

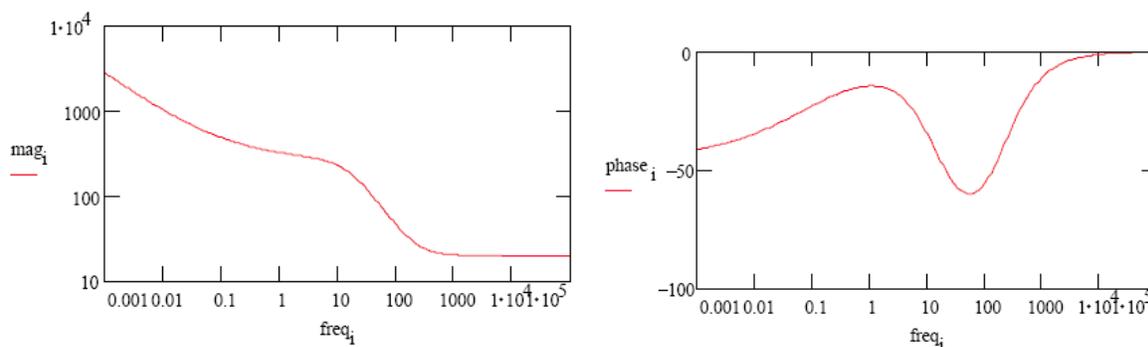


Figura 1.38. Típicos diagramas de Bode para una celda con control mixto

d) EIE de metales recubiertos

El comportamiento de la impedancia de un recubrimiento puramente capacitivo se discutió anteriormente. La mayoría de los recubrimientos de pintura se degradan con el tiempo, lo que resulta un comportamiento más complejo.

Después de un cierto tiempo, el agua penetra en el recubrimiento y forma una nueva interfase líquido/metal debajo del recubrimiento, ocurriendo así fenómenos de corrosión en esta nueva interfase.

La impedancia de los metales recubiertos ha sido muy estudiada. La interpretación de los datos de impedancia a partir de recubrimientos defectuosos puede ser muy complicada. Por lo tanto aquí sólo se discutirá un circuito equivalente sencillo mostrado en la figura 1.39. Incluso este simple modelo ha sido causa de una cierta controversia en la literatura. Muchos investigadores no coinciden en la asignación de impedancias a los procesos físicos que se producen en la celda. La discusión que sigue es por lo tanto sólo una de las varias interpretaciones de ha tenido este modelo⁶¹.

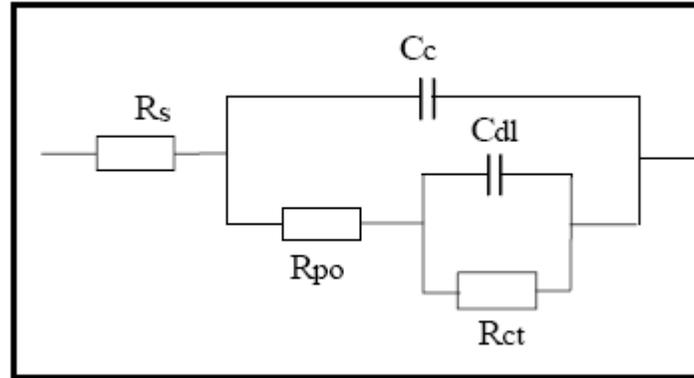


Figura 1.39. Circuito equivalente para un recubrimiento defectuoso.

La capacitancia de un recubrimiento intacto está representada por C_c , su valor es mucho menor que la capacitancia típica de la doble capa, sus unidades son pF o nF, más no μF . La resistencia de poro (R_{PO}) es la resistencia de las rutas formadas en el recubrimiento para la conducción de iones, es decir, se refiere a la dificultad que tienen los reactantes para entrar y los productos para salida a través del poro. En el lado del metal se supone que un área de la capa de pintura se ha levantado y se forma una cavidad llena con la solución electrolítica, esta solución puede ser muy diferente de la solución que esta afuera del recubrimiento. La interfase entre la solución y el metal desnudo se modela como una capacitancia de la doble capa en paralelo con una reacción de transferencia de carga controlada cinéticamente⁶¹.

Cuando se utiliza EIE para probar un recubrimiento, se ajusta una curva a los datos de este tipo de modelo. El ajuste nos da una estimación de los parámetros del modelo, tales como la resistencia de los poros o la capacitancia de la doble capa. A continuación, utilizan estos parámetros para evaluar el grado en el que el recubrimiento ha fallado.

Con el fin de mostrar curvas de datos reales, tenemos que hacer esta operación en sentido inverso. Supongamos que tenemos una muestra de metal de 10 cm^2 recubierto con una película de $12\ \mu\text{m}$ y que tenemos 5 zonas deslaminadas

sumando un total de 1% de la superficie del metal. Los poros en la película que dan acceso a estas áreas deslaminadas pueden ser representados como cilindros llenos de solución, con un diámetro de 30 μm .

Los parámetros utilizados para desarrollar las curvas se muestran a continuación:

$C_c = 4 \text{ nF}$, calculado para 10 cm^2 de área, $\epsilon_r = 6$ y 12 μm de espesor

$R_{po} = 3400 \Omega$, calculado suponiendo que $\kappa = 0,01 \text{ s / cm}$

$R = 20 \Omega$, asumido

$C_{dl} = 4 \mu\text{F}$, calculado para 1% de 10 cm^2 de área y suponiendo 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

$R_{ct} = 2500 \Omega$, calculado para 1% de 10 cm^2 de área y utilizando la resistencia de polarización de la discusión anterior.

Con estos parámetros, el diagrama de Nyquist para este modelo se muestra en la figura 1.40, note que hay dos constantes de tiempo en este grafico.

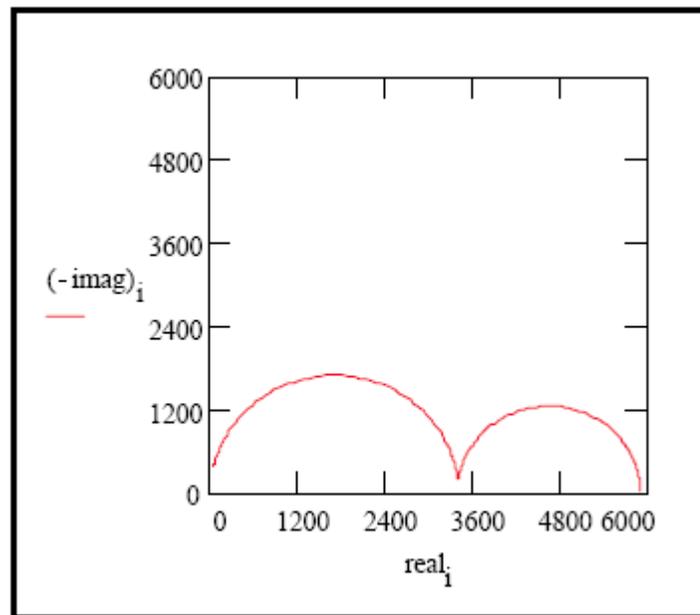


Figura 1.40. Típico diagrama de Nyquist para un recubrimiento defectuoso.

El gráfico de Bode para los mismos datos se muestra en la Figura 1.41. Las dos constantes de tiempo no son tan pronunciadas en este gráfico. El gráfico no llega a valores tan altos en frecuencia para medir la resistencia de la solución. En la

práctica esto no es un problema, porque la resistencia de la solución es una característica de la solución y la geometría de la celda empleada, no una propiedad del recubrimiento, por lo tanto no es de gran interés⁶¹.

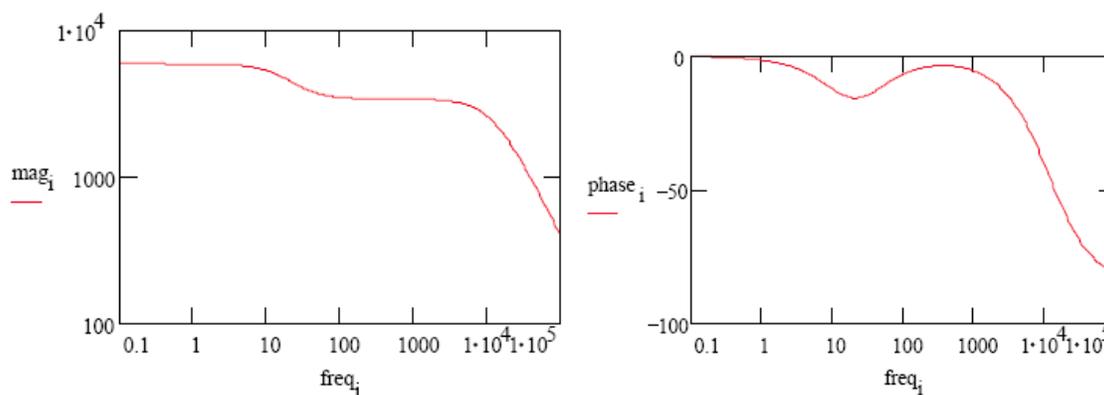


Figura 1.41. Típicos diagramas de Bode para un recubrimiento defectuoso.

En general, en el circuito de la figura 1.42, la caja Z , puede ser los distintos procesos electroquímicos, ya sea una simple difusión RW, o situaciones más complejas como circuitos R(RC), R(RQ), R(RL) o una combinación de estos. Una forma simple de poder entender la metodología, es recordar que por cada bucle que encontremos tendremos un grupo completo de circuitos (RX) o R(RX), si los colocamos en serie indican que son procesos ligados como está descrito por Schumann⁶⁹ en sus estudios. Así los grupos pueden crecer en serie o en paralelo. Los grupos en serie son procesos complementarios y suelen asociarse con la adsorción o desorción de especies intermedias, pudiendo tener tantas especies como semicírculos existan en los diagramas de impedancia.

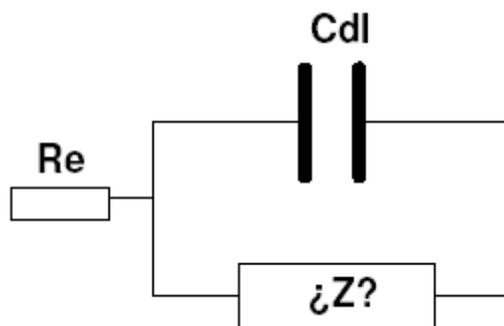


Figura 1.42. Circuito equivalente básico, resistencia del electrolito (R_e), capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y caja de impedancia ($¿Z?$)

Macdonald⁷⁶ en su libro de 1987 ya establece que es posible traspasar un modelo de circuito equivalente a otro, realizando algunos ajustes a los elementos del circuito. De esta forma, es posible tener un circuito eléctrico muy simple, que es equivalente a otro muy complejo. Por tanto, es necesario evitar ambigüedades, utilizando modelos simples, útiles e interpretables.

1.5.6. Antecedentes de electrocatálisis empleando la espectroscopia de impedancia electroquímica.

En el 2006 Debasish y col.⁸⁰ emplearon la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y la voltamperometría cíclica (VC) como una herramienta para estudiar el mecanismo de oxidación del metanol sobre nanopartículas de PtRu, las cuales servirían como ánodos de pilas combustibles. Los espectros de impedancia obtenidos pueden ser ajustados a un circuito que representa una reacción en varios pasos con la presencia de un solo intermediario adsorbido en la oxidación de metanol (figura 1.43). En el potencial de inicio de la oxidación se observa una impedancia inductiva. Además se observa un aumento gradual de la resistencia de transferencia de carga esto lo atribuyen al bloqueo de sitios activos por parte del metanol y después del potencial de inicio se observa una disminución gradual de la resistencia de transferencia de carga lo que indica una disminución de los sitios cubiertos por lo tanto hay más sitios disponibles para que ocurra la

reacción. El uso de EIE en el análisis del rendimiento ha sido demostrado mediante estudios en el funcionamiento de tres electrodos diferentes en la oxidación de metanol. Finalmente discutieron la aplicabilidad de la capacitancia de la doble capa como un método aceptable para la comparación de las áreas electroactivas entre los diferentes electrodos.

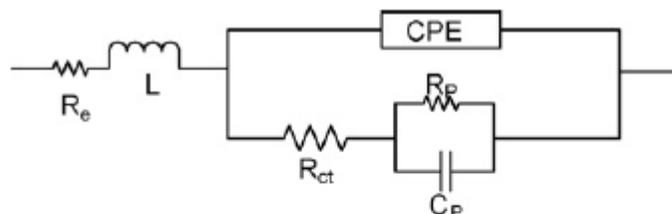


Figura 1.43. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos. Donde R_e : resistencia de la membrana, L : inductancia a alta frecuencia; R_{ct} : resistencia de transferencia de carga, C_p : capacitancia, R_p , R_0 : resistencias; L_s : inductancia a baja frecuencia; CPE: elemento de fase constante.

La electrooxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de FePt fue estudiada por Chen y col.^{81,82}, empleando voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia. Las medidas obtenidas (densidad de corriente de oxidación, potencial donde comienza la oxidación, así como la tolerancia al CO) sugieren que la actividad catalítica depende de la composición metálica en la nanoaleación. Ellos demuestran que la oxidación del ácido fórmico es afectada por intermediarios adsorbidos sobre la superficie del electrodo. Mediante la EIE estudiaron la cinética y el mecanismo de la electrooxidación del ácido. La variación en el mecanismo de reacción a diferentes valores de potencial fue atribuido a la formación de diferentes intermediarios sobre la superficie del electrodo. Con el aumento en el potencial se observa que el comportamiento cinético evoluciona desde un comportamiento resistivo a uno pseudo-inductivo y luego a uno inductivo. A potenciales bajos, el ácido fórmico se disocia espontáneamente para producir el intermediario CO, el cual se adsorbe fácilmente sobre la superficie del electrodo. A potenciales más positivos, se forman hidroxilos quimiadsorbidos, los cuales aumentan la oxidación del intermediario CO.

Yuan y col.⁸³ prepararon diferentes catalizadores del tipo Pt/MO₂/CNT (M = Ce, Ti, Sn) y estudiaron el comportamiento electrocatalítico con respecto a la electrooxidación de metanol en una solución de H₂SO₄. Los voltamperogramas cíclicos muestran que el potencial donde comienza la oxidación del metanol es más negativo y que la densidad de corriente del pico de oxidación aumenta comparando con los catalizadores de Pt. Mediante EIE estudiaron la cinética de oxidación del metanol, encontrando que los óxidos metálicos puede promover la electrooxidación de CO_{ADS}, esto fue demostrado por una disminución en la resistencia de transferencia de carga a potenciales bajos. Además, no se observó acumulación de CO_{ads}.

En el 2009 Danaee y col.⁸⁴ estudiaron la oxidación de metanol en medio básico por el método de espectroscopía de impedancia electroquímica sobre electrodos de carbón vítreo modificados con níquel y níquel-cobre. Para la electrooxidación de metanol sobre el electrodo de CV/Ni se observaron dos semicírculos en el primer cuadrante de un diagrama de Nyquist los cuales corresponden a la resistencia de transferencia de carga y a la adsorción de los intermediarios. Para el electrodo de CV/NiCu se muestra una resistencia negativa ya que en los gráficos de impedancia se observa un semi-círculo que termina en el segundo cuadrante.

El comportamiento en los gráficos de impedancia observados en diferentes regiones de potencial revela que el mecanismo y el paso determinante de la velocidad en la oxidación de metanol varían con el potencial. A potenciales bajos, la oxidación de metanol es el paso determinante de la velocidad, mientras que a altos potenciales, la oxidación y la eliminación de intermediarios adsorbidos se convierte en el paso determinante de la velocidad.

Feng y col.⁸⁵ en el 2010 prepararon películas de polianilina (PAN) y polisulfuro (PSF) mediante electropolimerización y posteriormente depositaron partículas de

PtRu. El estudio electrocatalítico de estos electrodos se realizó con metanol empleando voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados muestran que el electrodo de PAN/ PSF/PtRu aumenta significativamente la actividad electroquímica hacia la oxidación de metanol y tiene una mayor tolerancia para los intermediarios en comparación con el electrodo sin partículas PAN/ PSF. Los datos de impedancia muestran dos reacciones importantes, la reacción de CH_3OH a CO_{ad} y la del CO_{ad} a CO_2 . Para la electrooxidación de metanol, a potenciales bajos (0,3V) el paso determinante de la velocidad es la deshidrogenación del metanol. A un potencial intermedio (0,55V), la velocidad de la reacción de CH_3OH a CO_{ad} aumenta con el incremento del potencial, pero no es suficiente para superar la velocidad de reacción del CO_{ad} al CO_2 . Por último a altos potenciales (0,65V) la reacción de CO_{ad} a CO_2 puede ser el paso lento. Por lo que el CO es un intermediario que no envenena el sustrato.

BIBLIOGRAFIA

1. R. L. Johnston, **Atomic and Molecular Clusters**, Taylor and Francis: London, (2002).
2. J. Z. Jortner; *Phys. D*, 24 (1992) 247.
3. R. L. Johnston, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 356 (1998) 211.
4. C. Gastón, "Deposición de Películas Ultradelgadas de Metales sobre un Metal Extraño Mediante Cuplas Redox". Tesis Especial de Grado, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina (2008).
5. Grupo de Acción sobre Erosión, Tecnología y Concentración, Agenda relacionada con el comercio para el desarrollo y la equidad (T.R.A.D.E.) Documento de investigación 4. "Potenciales repercusiones de la nanotecnología en los mercados de productos básicos: Consecuencias para los países en desarrollo dependientes de productos básicos". Centro del Sur, 8 – 26, Noviembre de 2005.
6. M.V. Roldán, A.L. Frattini, O.A. de Sanctis y N.S. Pellegrini, *Anales AFA*, Vol. 17, (2005) 212-217.
7. G. Schmid, **Clusters and colloids, from Theory to Applications**, Weinheim: New York (1994).
8. C. N. Ramachandra Rao, Giridhar U. Kulkarni , P. John Thomas y Peter P. Edwards; *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 27-35.
9. F.A. Cotton y G. Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**. Cuarta edición, Editorial Limusa. México (1988).
10. L. N. Lewis, "Chemical Catalysis by Colloids and Clusters", *Chem. Rev.*, 93, (1993) 2693-2730.
11. G.A. Jorge, J.D. Martínez, M. C. Bullón, D. De Sousa, C. Urbina de Navarro; "Electrochemical Synthesis of Rhodium Nanoparticles and their Characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM)", *Port. Electrochim. Acta* 27(2009) 279-287.
12. J. Hernández, "Nanociencia y Nanotecnología". (En línea). Consultado en Octubre 2009. Disponible en:
<http://www.monografías.com/trabajos44/nanociencias/nanociencias.shtml>.

-
13. S. Villarroya, “Oxazolidinonas, Paladio, Cadenas Perfluoradas y Nanopartículas: Un Ejercicio de Catálisis”. Tesis Doctoral, Escuela de Doctorado de la Universidad Autónoma de Barcelona. (2002).
14. R. Ferrando, J. Jellinek, R. Johnston, *Chem. Rev.*, 108, (2008) 845.
15. R. A. Broglia, *Contemp. Phys.*, 35, (1994) 95.
16. D. Astruc, **Nanoparticles and Catalysis**; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania, (2008), 129-156.
17. F.J. Owens, **Introducción a la Nanotecnología**. Ed. Reverté. (2007), 6- 10.
18. J. D. Martínez. “Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1-. Síntesis y caracterización de nanopartículas vía electroquímica. 2-. Oxidación de moléculas orgánicas en un sistema de dos líquidos inmiscibles”. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias UCV (2006).
19. M. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E Wenz y M. Antonietti; 9, (1997) 923-931.
20. Y.Li, J.Liu, Y. Wang y Z. Lin Wang, *Chem. Mater.*,13, (2001) 1008-1014.
21. S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks y A. Moser, *Science*, 287, (2000) 1989-1991.
22. “Potencial Zeta: Un curso Completo en 5 Minutos”, (en línea). Consultado en Octubre 2009, Disponible en: <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>.
23. D. Everett **“Basic Principles of Colloids Science”** 1ra. Reimpresión. 1989. RSC, Londres., 1-12.
24. A. Duteil, R. Queau, B. Cahudret, R. Mazel, C. Rocau y J. Bradley. *Chem Matter*, 5 (1993) 341-347.
25. K. J. Kablunde y Y. J.Tanaka. *Mol. Catal*, 21(1983) 57.
26. “Nanopartículas”, (en línea). Consultado en Octubre 2009. Disponible en: <http://www.invenia.es/nanoparticulas>.
27. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima. *J. Micromol. Sci. Chem.* A13. (1979) 727.
28. T. Yonezawa. *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, 91, 22, (1995) 4111-4119.
29. N.Toshima, y T. Yonezawa. *New J. Chem.*, (1998) 1180.

-
30. F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* (2005), 77, 371.
31. M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser. In *Active Metals*; Fu"rstner, A., Ed.; VCH: Weinheim, 1996; p 279.
32. S. Menolasina. "**Fundamentos y aplicaciones de electroquímica**". Universidad de los Andes. Consejo de Publicaciones (2004), 43- 53, 114- 149.
33. A. Bard, L.Faulkner. "**Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**", John Wiley & Sons, (1980).
34. J.Wang. "**Analytical Electrochemistry**", 2da edición, Wiley-VCH, (2001).
35. J. Bockris, A. Reddy. "**Modern Electrochemistry**", 2da edición, Vol I y II, Kluwer Academia Publishers, New Cork, (2002).
36. Reetz et. al. U. S. Patent: 5620584, (1997).
37. M.T. Reetz, W. Helbing y S.A. Quaiser. *Chem. Mater.* 7, (1995) 2227-2228.
38. A. Ledo-Suárez, L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela. *Physica Status Solidi A* 203 (2006) 1234-1240.
39. L. Cabrera, S. Gutiérrez, N. Menéndez, M.P. Morales y P. Herrasti. *Electrochimica Acta*, V.53, Issue.8, (2008) 3436 – 3441.
40. E.P. Reddy, T. C. Rojas, J. C. Sánchez-López, M. Dominguez, E. Roldán, J. Cámpora, P. Palma, A. Fernández. Elsevier Science, *NanoStructured materials*, Vol. 12, (1999) 61-64.
41. G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, "Preparation of Silver Nanoparticles on ITO Surfaces by a Double-Pulse Method", *Journal of Electrochemical Chemistry* 491, (2000) 78-86.
42. G. Linares Fernández. "Síntesis de Nanopartículas de Rutenio por vía Electroquímica y caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión". Tesis Especial de Grado, Escuela de Química, UCV. (2004).
43. M. C Velázquez. "Síntesis de Nanopartículas de Rutenio por vía Electroquímica y caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión". Tesis Especial de Grado, Escuela de Química, UCV. (2005).
44. D. De Sousa. Síntesis de nanopartículas de rodio por vía electroquímica y su caracterización por microscopia electrónica de transmisión., TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).

-
45. J. Wang, **Analytical Electrochemistry** *Second Edition*; WILEY-VCH New York (2000), 28, 60-62.
46. J. Goldstein, D. Newbrury, P. Echlin, D. Joy, Ch. Fiori, E. Lifshin. “**Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**”. Plenum Press. New York & London. 1984.
47. D. B. Williams, C. Barry Carter. **Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science**. Springer 2009
48. D. Skoog, “**Principios de análisis instrumental**” quinta edición; Mc Graw Hill (1992); 322-353.
49. J. Francisco, Plasmones superficiales; *Investigación y ciencia* (2008) 66-76.
50. Southampton Electrochemistry Group, “**Instrumental methods in electrochemistry**”, Ellis Horwood limited, (1985). Páginas 229- 235.
51. A. Arvia, Giordano M.; Introducción a la Electrocatálisis, secretaria general de organización de los Estados Americanos, Serie Química, Monografía 21, España, (1983).
52. <http://www.ch.ic.ac.uk/kucernak/Research/electrocatalysis.html>
53. T. M. Koper,. *Surface Science*. 548 (2004) 1-3.
54. T.J. Schmidt, M. Noeske, H. Gasteirgeer, R. Behm, *Langmuir*, V 13, N 10, (1997), 2591-2595.
55. J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, “*Revista Materia*, V.13, n.2, (2008) 357 – 364.
56. W. Wang y col. *Journal of Power Sources* 167 (2007) 243–249.
57. H. Liang, T. G. J. Jones, N. S. Lawrence, L. Jiang, and J.S. Barnard. *J. Phys. Chem. C* (2008), 112, 4327-4332.
58. J. Ross MacDonald, In: “**Impedance Spectroscopy**”, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1987).
59. C. Gabrielli, In: “*Identification of Electrochemical process by Frequency response Analisis*”, Technical Report Number **004**, Ed. Schumberger (1984).
60. J. Mendoza, R. Duran, J. Genesca; *Manual-EIS-IMP-UNAM*.pag.1-33.

-
61. GAMRY Instruments, *Electrochemical Impedance Spectroscopy primer*. Pag 1-29.
62. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, pag. 143-248.
63. M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. WILEY A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION (2008).
64. A.M. Kauffman, In: "Understanding Electrochemical Cells", Ed. Schlumberger Electronics (1985).
65. B.A. Boukamp, *Solid State Ion.*, 18 (1986) 136.
66. J.R. Macdonald and L.D. Potter, *Solid State Ion.*, 24 (1987) 61.
67. I. Epelboin and M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1052.
68. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 188, (1971) 1477.
69. D. Schumann, *J. Electroanal. Chem.*, 17, (1968) 45.
70. H. Gerischer and W. Mehl, *Z. Electrochem.*, 59, (1955) 3177.
71. D. Vanmaekelberg and B.H.erne, *J. Electrochem. Soc.*, 146, (1999) 2488.
72. I.D. Raistrick and R.A. Huggins, *Solid State Ion.*, 7 (1982) 213.
73. A. Honders and G.H.J. Broers, *Solid State Ion.*, 15 (1985) p.173.
74. P.H. Botterlberghs and G.H.J. Broers, *J. Electroanal. Chem.*, 67 (1976) 155.
75. J.R. Macdonald, *Solid State Ion.*, 13 (1984) 147.
76. J. Ross MacDonald, In: "*Impedance Spectroscopy*", Ed. John Wiley & Sons, New York, (1987).
77. G.J. Drug, A.L.G. Van den Eden, M. Slayters-Rehbach and H.J.Sluytor, *J. Electroanal. Chem.*, 176 (1984) 275.
78. L.M. Gossa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Süttner and W.J. Lorenz, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 677.
79. T. Pajkossy, *Solid State Ion.*, 94 (1997) 123.

-
- 80.** D. Chakraborty, I. Chorkendorff y T. Johannessen. *J. Powers sources*, 162 (2006) 1010-1022.
- 81.** W. Chen, J. Kim, S. sun y S. Chen. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 8 (2006) 2779-2786
- 82.** W. Chen, J. Kim, S. sun y S. Chen. *Langmuir*, 23 (2007) 11303-11310.
- 83.** Yuan y col. *J. Powers sources*, 188 (2009) 8-13
- 84.** I. Danaee y col. *Inter. J. hydrogen energy*. 34 (2009) 859-869
- 85.** Feng y col. *Inter. J. electrochem science*. 5 (2010) 489-500

2.1. Objetivos Generales

- Síntesis vía electroquímica y caracterización de nanopartículas bimetálicas de los metales de transición, empleando como estabilizantes sales de tetraalquil amonio.
- Estudiar la posible actividad electrocatalítica de dichas nanopartículas en reacciones de oxidación de sustratos orgánicos.
- Estudiar los posibles mecanismos involucrados en reacciones de oxidación y reducción de los diferentes sustratos orgánicos mediante medidas de impedancia electroquímica.

2.2. Objetivos Específicos

- Síntesis de nanopartículas bimetálicas, RhPt, RhPd, RhRu y RhCo, por vía electroquímica.
- Estabilización de las nanopartículas bimetálicas obtenidas sobre sales de tetraalquil amonio.
- Caracterización de los nuevos sistemas mediante diferentes técnicas:
 - Análisis elemental por absorción atómica (AA) e ICP
 - Microscopia electrónica de transmisión
 - EDX
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los sistemas nanoestructurados obtenidos mediante voltamperometría cíclica.

- Estudiar la actividad electrocatalítica de dichos sistemas de frente a:
 - ✓ Reacción de oxidación ácido fórmico y metanol.
- Realizar medidas de impedancia electroquímica para aquellos sistemas donde la aplicación de esta técnica sea posible.

2.3. Reactivos y Metodología Experimental

2.3.1. Materiales y reactivos empleados.

- Sales de rodio (RhCl_3), rutenio (RuCl_3), paladio (PdBr_2) y cobalto (CoCl_2).
- Ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 .
- Electroodos de carbón vítreo.
- Alambre de platino.
- Dodecil sulfato de sodio.
- Sales de tetraalquilamonio.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- Ácido fórmico (HCOOH).
- Metanol (MeOH).
- Argón UAP.
- Nitrógeno UAP.

2.3.2. Montaje experimental empleado para la síntesis de las nanopartículas.

2.3.2.1. Síntesis de nanopartículas de RhPt por vía electroquímica.

Las síntesis de nanopartículas bimetálicas se llevaron a cabo variando condiciones experimentales como potencial, corriente, concentración de

estabilizante, concentración de los precursores metálicos y solventes. Los precursores de las nanopartículas fueron sales de los metales de interés y los estabilizantes y electrolitos utilizados fueron sales de bromuro de tetraalquilamonio.

Las síntesis fueron realizadas en una celda electroquímica con agitación proporcionada por un agitador magnético a 1000 rpm y constante burbujeo de argón. Antes de iniciar la síntesis, se purgó la celda con argón por 20- 25 minutos para eliminar todo el oxígeno de la solución. 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 evitar la oxidación. El cátodo utilizado fue una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl.

Las partículas obtenidas fueron limpiadas con lavados sucesivos en agua tridestilada para eliminar el exceso de estabilizante en solución. Luego fueron secadas y preparadas para posteriores análisis.

Debido al comportamiento magnético del cobalto, la síntesis de nanopartículas de RhCo se realizó sin agitación magnética, para así evitar algún efecto adicional que este tendría en la síntesis de las nanopartículas; adicionalmente se empleó el dodecil sulfato de sodio como estabilizante y electrolito.

El esquema del montaje experimental utilizado para las síntesis, se muestra en la figura 2.1.

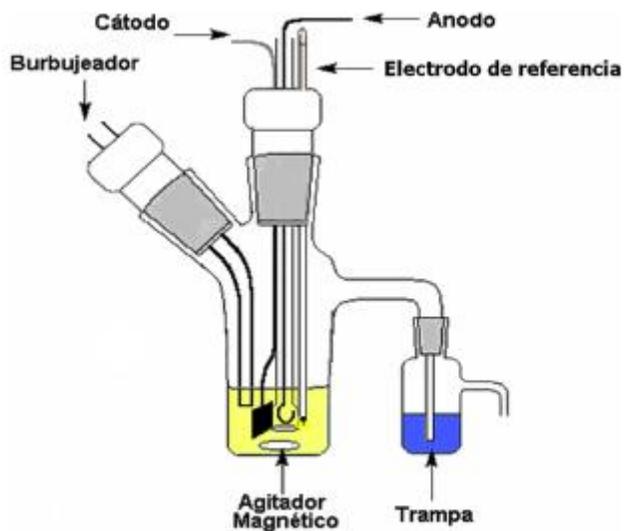


Figura 2.1. Esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis electroquímica de las nanopartículas bimetálicas.

2.3.3. Montaje experimental empleado para caracterización y los estudios electrocatalíticos

2.3.3.1. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas RhPt.

Para el análisis voltamperométrico se utilizó un potenciostato/galvanostato acoplado a un computador como se muestra en la figura 2.2

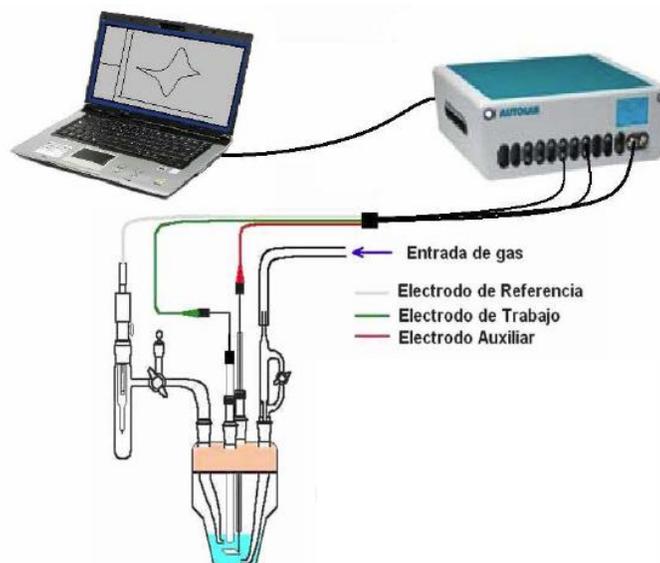


Figura 2.2. Esquema experimental utilizado para la caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas.

Para el estudio de las propiedades redox de las partículas sintetizadas se empleó una celda con una disposición de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbón. Esta pasta fue preparada mediante pesada directa de las nanopartículas de RhPt y el polvo de carbón, hasta obtener una relación porcentual de 5% de RhPt en la pasta. Finalmente, se agregó lujol a la mezcla polvo de carbón/nanopartículas para obtener la consistencia de pasta. El contraelectrodo fue una lámina de oro y el electrodo de referencia utilizado fue un electrodo normal de hidrógeno. Este estudio se realizó en soluciones de ácido sulfúrico 0,5M. Se empleó la técnica de voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido.

2.3.3.2. Caracterización electroquímica de nanopartículas bimetálicas RhPd, RhRu y RhCo.

Para la caracterización de estas partículas se empleó el mismo montaje experimental, la diferencia radica en el electrodo de trabajo. En estos casos se empleó un electrodo de carbón vítreo de 1,00 cm² 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.

De igual manera que para la caracterización de las nanopartículas de RhPt se empleó una celda con una disposición de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo (una placa de Au de 1 cm² de área) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Este estudio se realizó con disoluciones de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Se empleó voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido.

2.3.3.3. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante microscopía electrónica de transmisión y EDX.

La caracterización mediante microscopía electrónica se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de transmisión convencional (MET) con voltaje acelerador de 100 kV y un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de 200 kV de voltaje acelerador. 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 2.3.

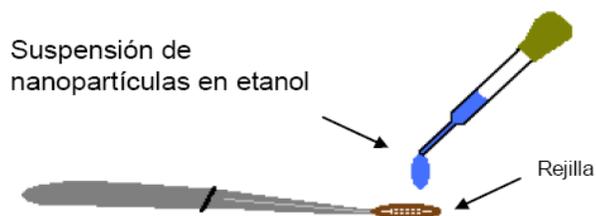


Figura 2.3. Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.

Una vez obtenidas las micrografías, se determinó el tamaño promedio de partículas mediante el programa ImageJ, y los histogramas para cada micrografía fueron realizados en el programa OriginPro 8. Se midieron e indexaron los patrones de difracción obtenidos para alguna de las muestras.

El porcentaje de metales en cada una de las muestras se determinó mediante el análisis de rayos X característicos por EDX. Para las nanopartículas de RhPd y RhRu no fue posible determinar el porcentaje de metal por esta vía ya que se solapaban las señales de Rh, Pd y Ru. Para estas partículas se determinó la relación porcentual de los metales mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA) en los casos donde esto fue posible debido a la cantidad de muestra obtenida.

2.3.3.4. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante espectroscopía de UV-Visible

Los análisis por espectroscopía de UV-visible fueron realizados en un espectrofotómetro 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.

2.3.3.5. Electrocatálisis de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas

En los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas sintetizadas se utilizó el montaje de la figura 3.2. Se emplearon disoluciones de ácido sulfúrico y metanol ó ácido sulfúrico y ácido fórmico. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón. Se empleó voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido.

2.3.3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica en la electrooxidación de ácido fórmico y metanol sobre las nanopartículas bimetálicas.

Las medidas de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB (modelo PG STAT302), el cual lleva ya acoplado un analizador de frecuencias (FRA). Este equipo tiene la característica de poder trabajar en un amplio espectro de frecuencias, especialmente para frecuencias bajas, que es la parte de mayor interés en electroquímica. El potenciostato se encarga de imponer el potencial sobre el electrodo de trabajo y adquirir la respuesta en corriente del sistema.



Figura 2.4. Potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PG STAT302)

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica fueron realizadas in situ sobre una celda convencional de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo modificado con las nanopartículas. El electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl y el electrodo auxiliar o contraelectrodo, una lámina de platino. Las soluciones empleadas fueron 0,5 mol/L de H_2SO_4 , con HCOOH o CH_3OH respectivamente. Las soluciones a emplear fueron burbujeadas previamente con argón (Ar) para eliminar la presencia de oxígeno.

Un valor de potencial ac de amplitud pico a pico de 10 mV fue impuesta sobre el potencial de equilibrio dc. El intervalo de frecuencia de barrido de los análisis ha sido de 100 kHz a 10 mHz, siendo éste un rango estándar de medición sobre el cuál es posible estudiar los comportamientos electroquímicos más relevantes de un sistema convencional.

El potenciostato fue monitorizado a través de un software de impedancia electroquímica llamado GPES y los resultados fueron analizados a través del software de análisis y gráficos ZView para Windows™. Los datos son representados en diagramas de Nyquist para su interpretación, así como en diagramas de bode en sus dos modalidades para la verificación de la bondad de los ajustes realizados por el método no lineal de circuitos electroquímicos equivalentes.

**Capitulo 3. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas
de RhPt, RhPd, RhRu y RhCo.**

3.1. Introducción.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización química, estructural y electroquímica de nanopartículas bimetálicas de rodio con platino, paladio, rutenio, y cobalto (RhPt, RhPd, RhRu y RhCo), sintetizadas por vía electroquímica sobre un sustrato de carbón vítreo mediante las técnicas de cronoamperometría y cronopotenciometría, utilizando distintas condiciones de trabajo y a partir de soluciones de sales de los metales de interés.

Además se estudió la influencia que ejercen sobre la composición química, tamaño, fases cristalinas y formas de los sólidos obtenidos, las diferentes variables que intervienen en la preparación de estos sólidos. Las variables estudiadas fueron:

- Potencial aplicado.
- Corriente Aplicada.
- Concentración del estabilizante en la disolución electrolítica.
- Concentración de los precursores metálicos en la disolución electrolítica.

Se emplearon las siguientes técnicas instrumentales en la caracterización de las nanopartículas: microscopía electrónica de transmisión convencional (MET), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis elemental mediante EDX y voltamperometría cíclica (VC).

3.2. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhPt.

Elegido el sustrato (Carbón Vítreo) donde se van a obtener las nanopartículas, estudiamos la influencia de parámetros como potencial aplicado, corriente aplicada, concentración de la sal de los metales precursores, concentración del estabilizante empleado, a fin de optimizar la obtención de las nanopartículas bajo estudio.

3.2.1. Influencia del potencial aplicado.

El potencial aplicado en cada síntesis fue escogido tras el análisis de las curvas de $i = f(E)$ obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal para cada sistema, los barridos de potencial se hicieron partiendo desde el potencial de circuito abierto (valor de potencial cuando la densidad de corriente j es cero) y finalizando en un potencial en el cual se observa una reducción masiva (en algunos casos asociada a la descomposición del agua), sobre carbón vítreo. En la figura 3.1, se muestra un ejemplo de la mencionada curva para una solución de $(C_3H_7)_4NBr$ $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L, $RhCl_3$ $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L y H_2PtCl_6 $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L a una velocidad de barrido de 50 mV/s; esta curva nos permitió definir los potenciales de reducción, para realizar la síntesis de nanopartículas de RhPt sobre carbón vítreo.

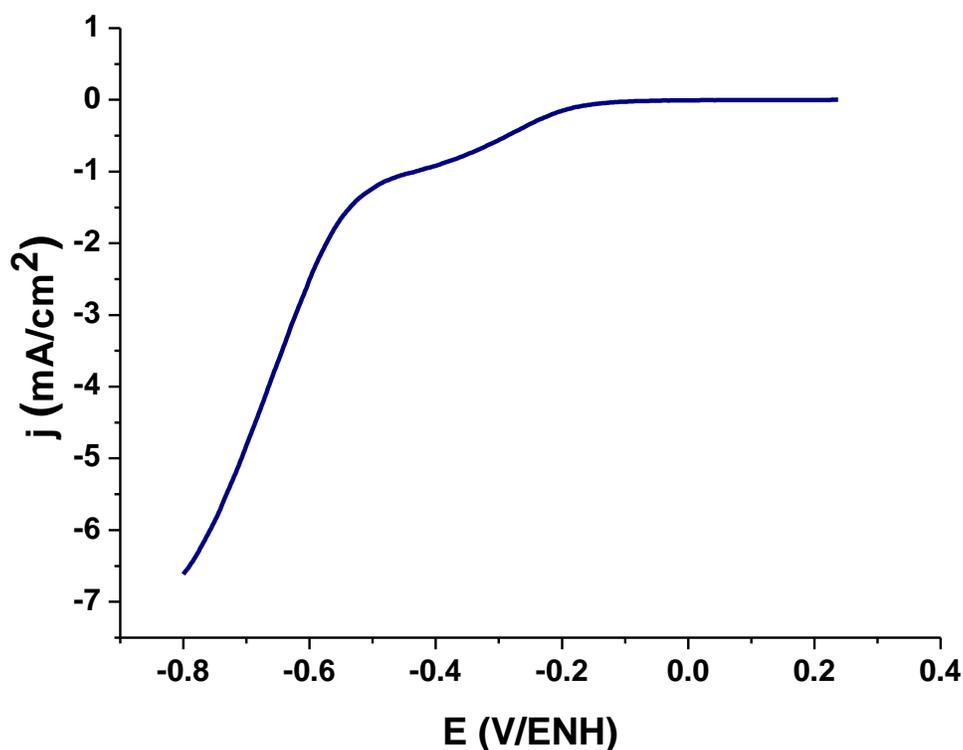


Figura 3.1. Voltamperograma lineal de una solución de $(C_3H_7)_4NBr$ $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L, $RhCl_3$ $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L y H_2PtCl_6 $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L realizado a 50 mV/s sobre un electrodo de carbón vítreo de $0,5 \text{ cm}^2$ de área geométrica.

Las condiciones de trabajo utilizadas en las diferentes síntesis de nanopartículas de RhPt a potencial controlado, se encuentran reflejadas en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis para nanopartículas de RhPt mediante cronoamperometría, sobre electrodos de carbón vítreo.

Serie	Síntesis	E (V/ENH)	[] de sales precursoras (mol/L)	[] de estabilizante (mol/L)	Disolvente (10,00±0,02) mL
A	1	-0,8	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	2	-0,6	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	3	-0,4	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua

En cada una de las síntesis se obtuvo como resultado la aparición de una dispersión de sólidos oscuros. La caracterización de dichas muestras se llevó a cabo empleando microscopía electrónica de transmisión convencional (MET) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) para determinar la distribución de tamaño, forma y el tipo de fase presente, esto último mediante la interpretación del patrón de difracción de electrones que en algunos casos es posible obtener mediante esta técnica. La composición química se determinó a través del análisis de rayos X característicos por EDX y la voltamperometría cíclica se empleó para estudiar las características electroquímicas de dichas muestras. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

3.2.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los sólidos obtenidos en cada síntesis, fueron purificados con lavados sucesivos con agua tridestilada, para eliminar el exceso de estabilizante. Posteriormente fueron secados y según la técnica descrita en la sección 2.3.3.3, se preparó una dispersión de este sólido en agua/etanol para su análisis por MET. El tratamiento

de las imágenes obtenidas se llevó a cabo usando un programa de análisis de imagen llamado digital Micrograph y los histogramas fueron realizados en Origin 8.

Adicionalmente, se sintetizaron nanopartículas monometálicas de Pt, Pd y Rh por vía electroquímica sobre un sustrato de carbón vítreo, a fin de tener referencias para comparar con las nanopartículas bimetálicas obtenidas.

La técnica empleada para estas síntesis fue la cronoamperometría y las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones empleadas en las síntesis de las nanopartículas de Pt, Rh y Pd mediante cronoamperometría, sobre electrodos de carbón vítreo.

Nanopartículas	E (V/ENH)	[] de sales precursoras (mol/L)	[] de estabilizante (mol/L)	Disolvente (10,00±0,02) mL
Pt	-0,8	(1.10 ⁻³ H ₂ PtCl ₆)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
Rh	-0,9	(1.10 ⁻³ RhCl ₃)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
Pd	-1,1	(1.10 ⁻³ PdBr ₂)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua

A continuación se presenta la caracterización por MET y HRTEM de las nanopartículas de Pt, Rh y Pd obtenidas por vía electroquímica.

Nanopartículas de Pt

Los análisis de MET (figura 3.2) muestran que las nanopartículas de platino tienen un tamaño promedio de 2,1 nm y una distribución de tamaño de partícula entre (1,5 – 3,6) nm. La figura 3.3 muestra una micrografía de alta resolución en la cual se observan partículas del metal cuya morfología puede ser considerada cubooctaédrica con base a las que han sido reportadas para nanopartículas de Pt¹ y que se muestran en la figura 3.4. La distancia interplanar determinada de la figura 3.3 es de 2,27 Å, la que puede atribuirse a la familia de planos (111) del platino, lo cual es típico para este metal de estructura cúbica centrada en las caras

(fcc por sus siglas en inglés) y que generalmente termina en superficies de planos de bajo índice de Miller: (100), (110) y (111)¹.

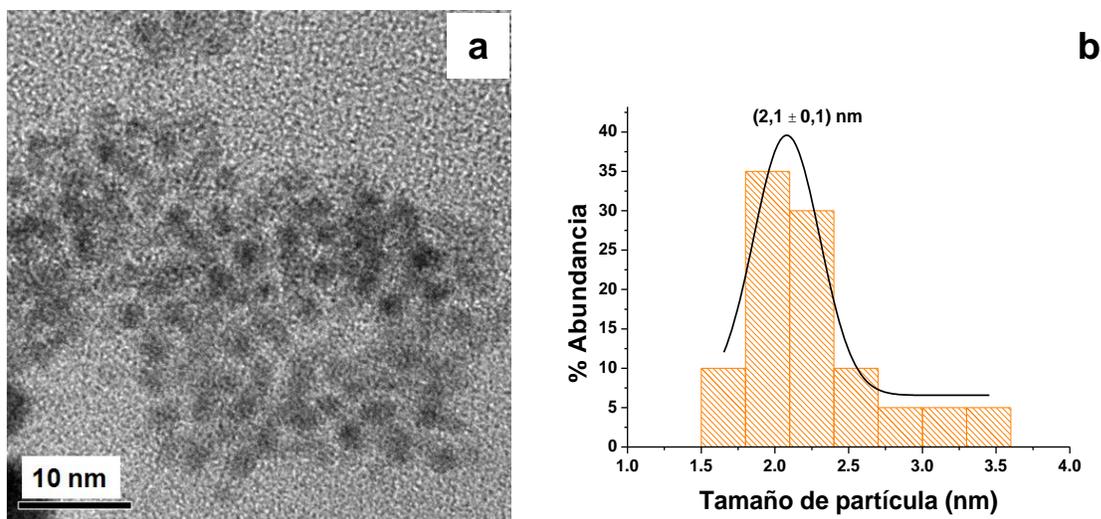


Figura 3.2. a) Imagen de campo claro y b) histograma para las nanopartículas de Pt sintetizadas a -0,8 V/ENH.

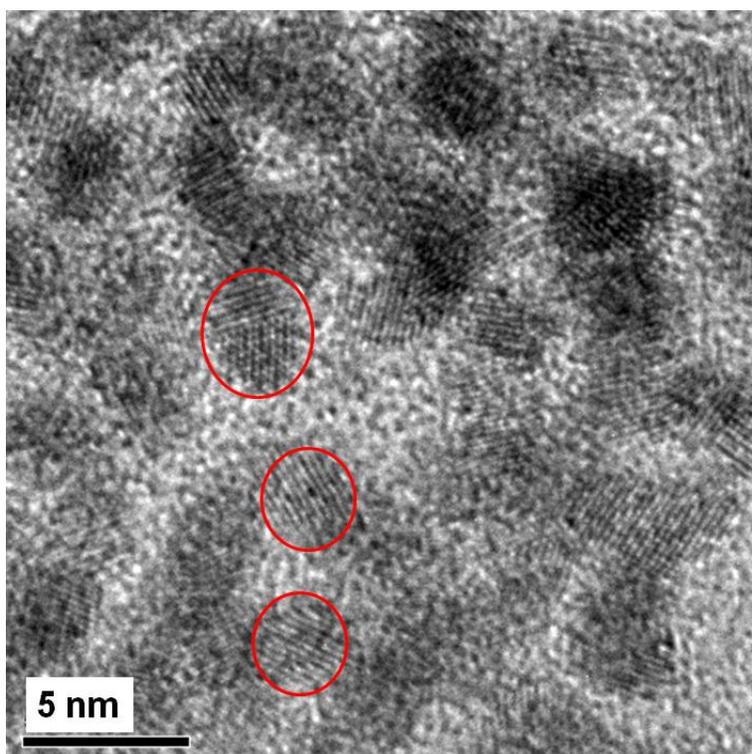


Figura 3.3. Imagen de alta resolución de nanopartículas de Pt sintetizadas a -0,8 V/ENH (algunas partículas demarcadas en los círculos rojos).

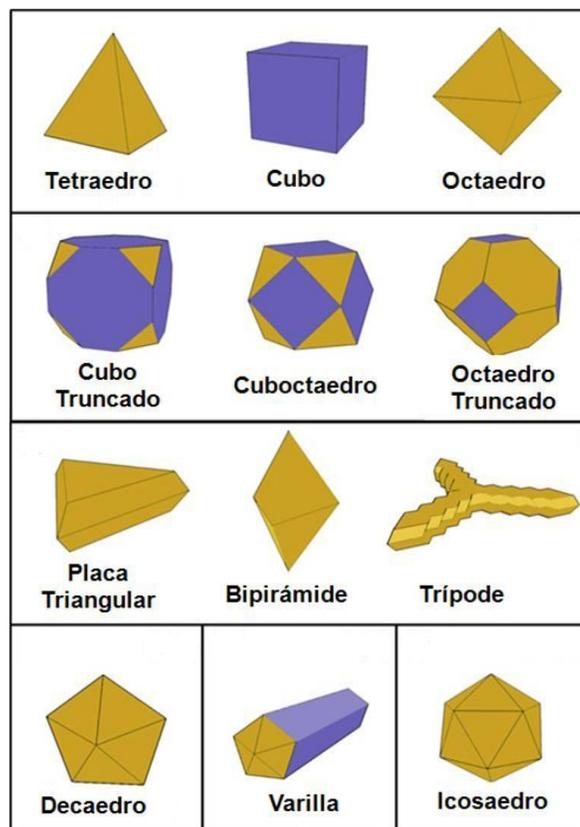


Figura 3.4. Diferentes formas propuestas para las nanopartículas de platino¹

Nanopartículas de Pd

En la figura 3.5 se muestra una imagen de MET para las nanopartículas de Pd. En una zona se observan aglomerados de partículas y en otra zona las partículas están dispersas. La distribución de tamaño encontrada va desde 1,0 nm hasta 8,0 nm con un tamaño promedio de 3,0 nm. La figura 3.6a es una imagen de HRTEM de nanopartículas de Pd donde se aprecian distancias interplanares de 2,3 y 2,4 Å y corresponden a la familia de planos (211) del $\text{Pd}_{0,5}\text{Pd}_3\text{O}_4$. La imagen 3.6b muestra detalles del ordenamiento atómico de una partícula de Pd.

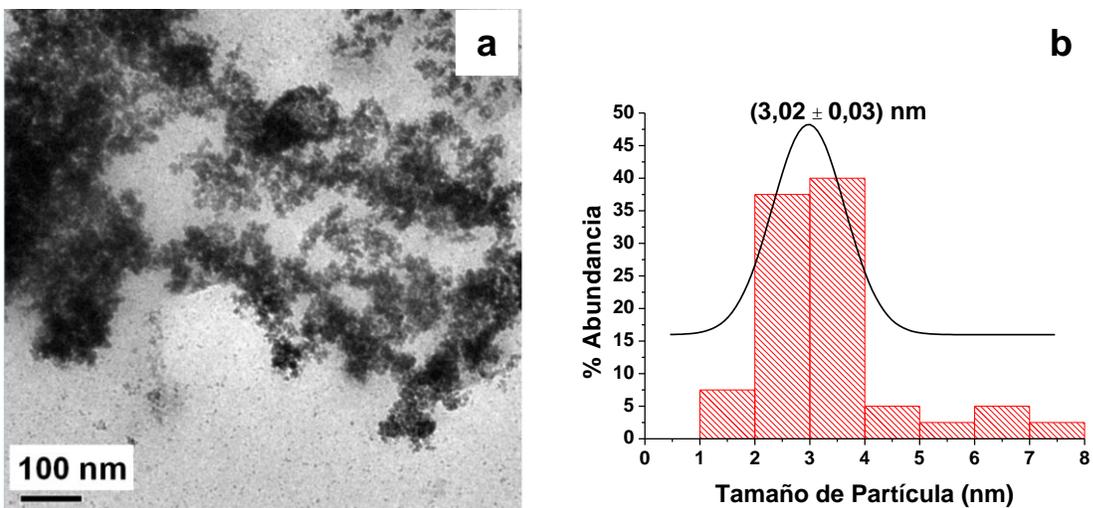


Figura 3.5. a) Imagen de campo claro y b) histograma para las nanopartículas de Pd sintetizadas a -1,1 V/ENH.

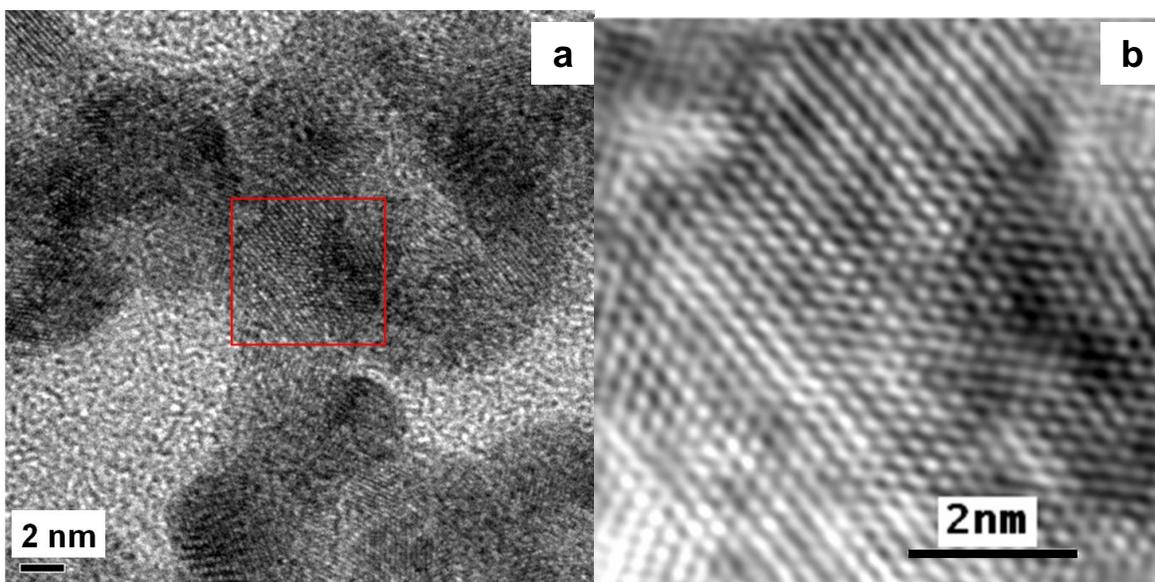


Figura 3.6. a) Imagen de alta resolución para nanopartículas de Pd sintetizadas a -1,1 V/ENH. b) Ordenamiento atómico de una partícula de Pd (zona demarcada en 3.6 a).

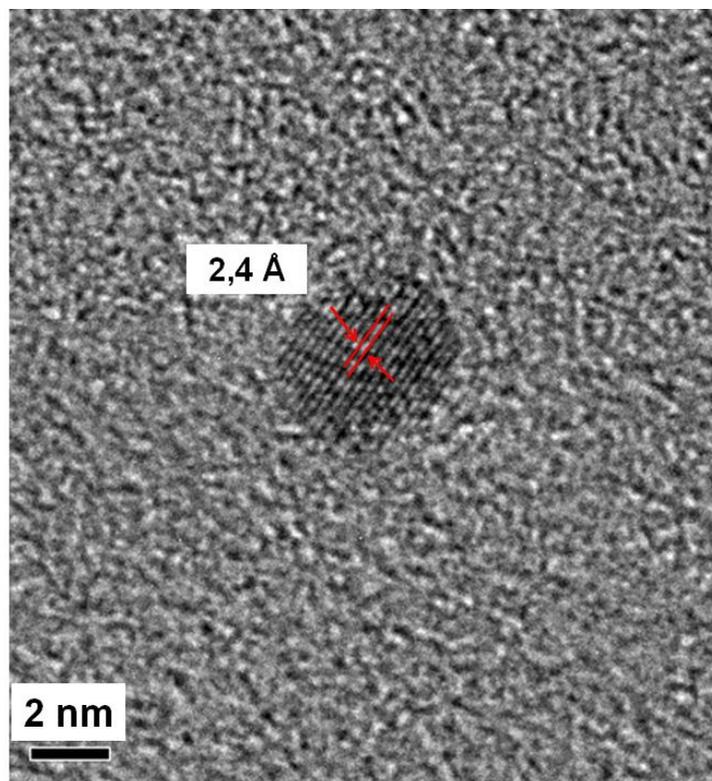


Figura 3.7. Imagen de alta resolución de una nanopartícula de Pd sintetizada a $-1,1$ V/ENH.

En la figura 3.7 se observa una nanopartícula de Pd aislada, su tamaño es de $4,5$ nm. La distancia entre los planos es de $2,4$ Å, correspondiente a la familia de planos (211) del $\text{Pd}_{0,5}\text{Pd}_3\text{O}_4$.

Nanopartículas de Rh

En la figura 3.8a se muestra una imagen de alta resolución de nanopartículas de Rh, la distancia interplanar medida es de $2,19$ Å, que puede atribuirse a la familia de planos (111) del rodio metálico. La imagen 3.8b muestra detalles del ordenamiento atómico para la zona demarcada en a, en la misma pueden observarse defectos de red, demarcados en rojo.

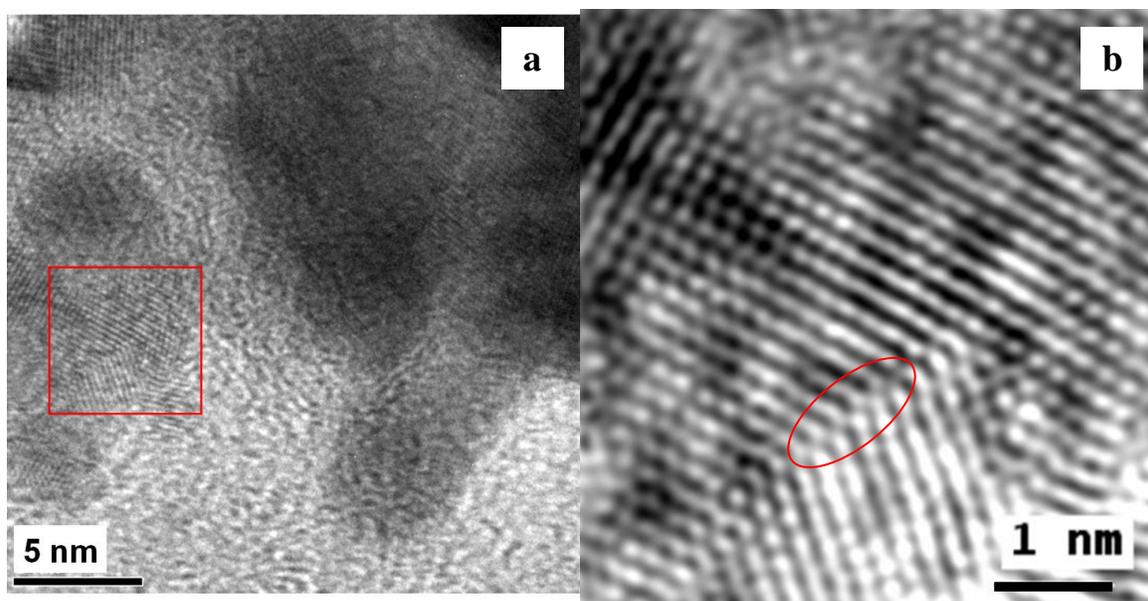


Figura 3.8. a) Imagen de alta resolución para nanopartículas de Rh sintetizadas a $-0,9$ V/ENH. b) Ordenamiento atómico de la zona demarcada en 3.8a.

La figura 3.9 muestra la imagen de dos nanopartículas de Rh con tamaños de 8,0 y 10,0 nm, la distancia interplanar medida es de $2,2$ Å, la que puede atribuirse a la familia de planos (111) del rodio metálico Rh (0) o del óxido de rodio (RhO_2).

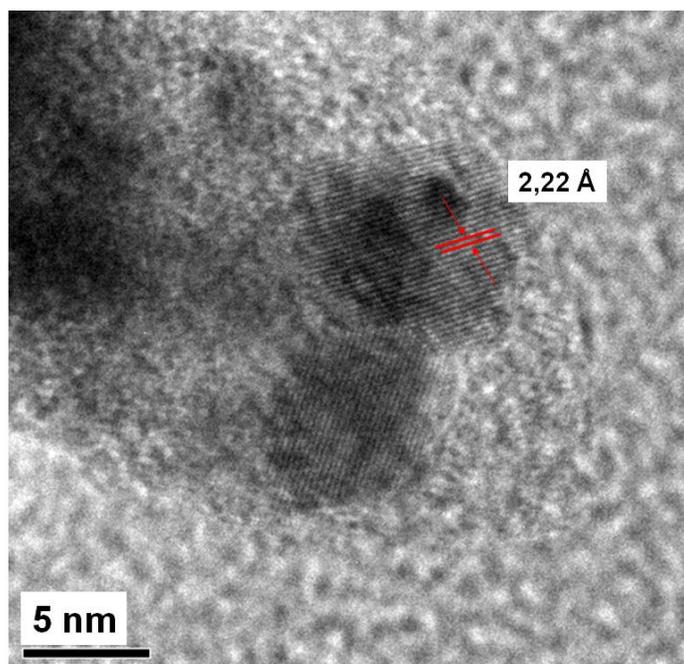


Figura 3.9. Imagen de alta resolución para dos nanopartículas de Rh.

Con la caracterización por MET de las nanopartículas monometálicas de Pt, Pd y Rh como punto de partida, ahora se presentan los resultados de la caracterización por MET de las nanopartículas bimetálicas.

En la figura 3.10 se muestran las imágenes obtenidas en campo claro correspondiente a las nanopartículas de RhPt sintetizadas a un potencial constante de $-0,6$ V/ENH (3.10.a) y $-0,8$ V/ENH (3.10.b). A efectos comparativos se incluye una imagen de nanopartículas de Pt (micrografía c).

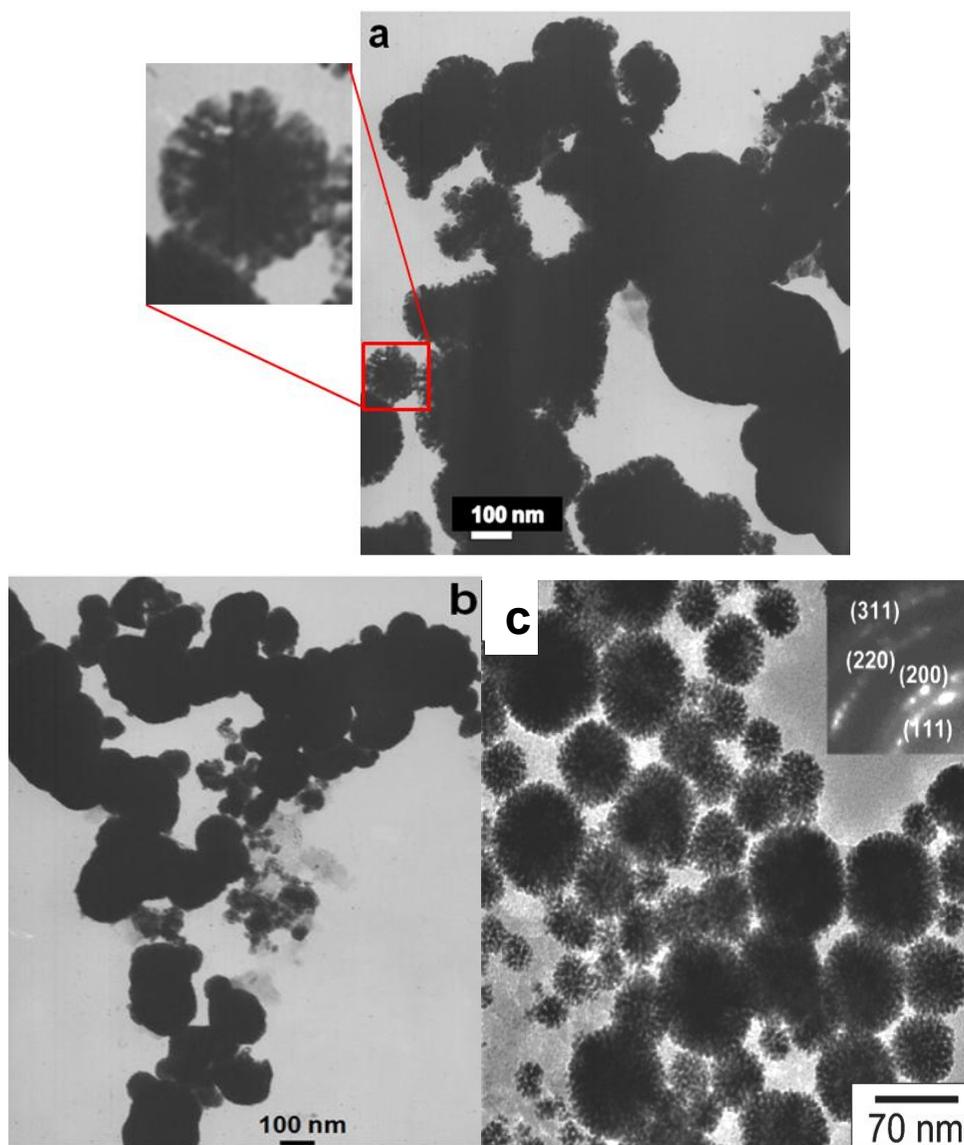


Figura 3.10. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado. **a)** $-0,6$ V/ENH, **b)** $-0,8$ V/ENH y **c)** Imagen de nanoestructuras de Pt en forma de dendritas².

En las partículas obtenidas a $-0,6$ V/ENH, se observaron aglomerados circulares tipo dendritas, de tamaños entre 20 y 100 nm las cuales están formadas por partículas más pequeñas (recuadro a la izquierda de la figura 3.10.a). Este arreglo tipo dendritas ha sido reportado, por ejemplo, por Y.J. Song y colaboradores² tal y como se muestra en la figura 3.10c para nanopartículas de Pt obtenidas a partir de la reducción de sales de platino con ácido ascórbico y un surfactante como estabilizante.

A continuación se muestran los resultados del estudio de estos materiales empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), que opera con un voltaje acelerador de 200 kV.

La figura 3.11a muestra la imagen a campo claro obtenida mediante un HRTEM para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH, en la misma se observa una zona aglomerada (zona superior izquierda de la micrografía) y otras donde las nanopartículas están dispersas. La figura 3.11b es un aumento de la zona enmarcada en el círculo en la figura 3.11a. Se determinó la distribución de tamaño de partícula, obteniéndose un tamaño promedio de las mismas igual a 1,5 nm y un intervalo de tamaño de (0,8 - 2,1) nm como se muestra en la figura 3.12.

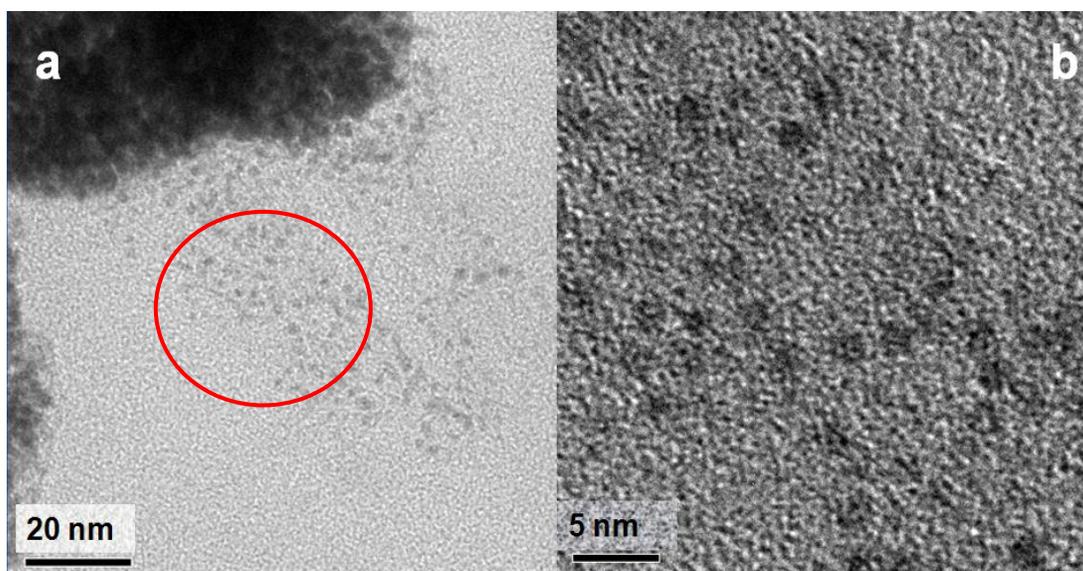


Figura 3.11. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH b) un aumento de la zona enmarcada en 3.11a.

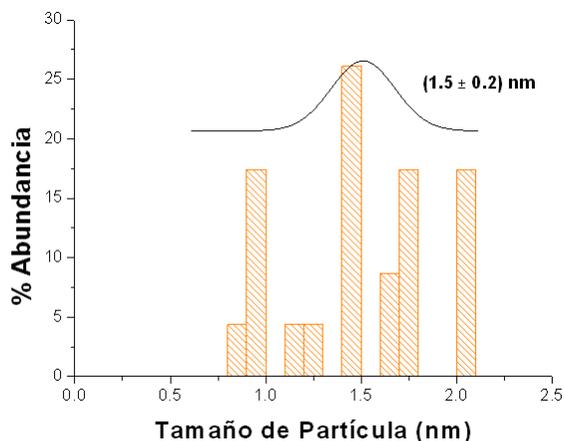


Figura 3.12. Histograma obtenido mediante el análisis de la figura 3.11.

La figura 3.13 muestra imágenes obtenidas a bajo aumento (HRTEM) para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH, estas imágenes son muy parecidas a las obtenidas en la figura 3.10 (MET). Lo que afirma que estamos en presencia del mismo tipo de sólido, es decir sólidos de tamaños muy pequeños que se arreglan en forma de dendritas.

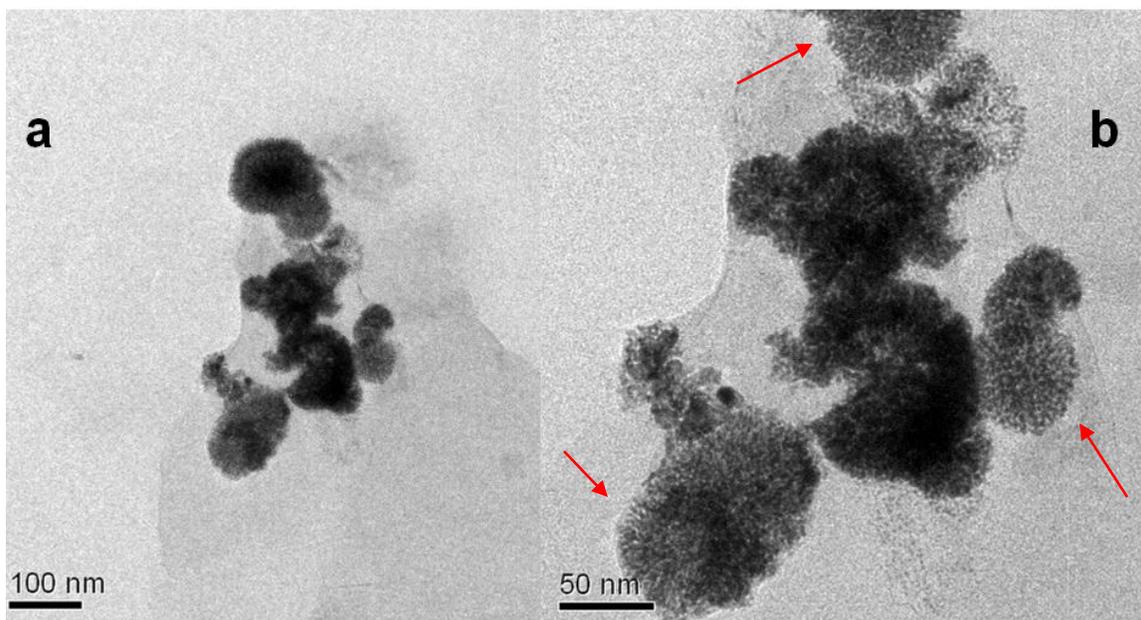


Figura 3.13. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH. Se señalan algunos ordenamientos tipo dendritas.

La obtención de este tipo de estructuras se atribuye al uso de “templates” o “moldes”, en este caso moléculas del tipo surfactante (por ejemplo sales cuaternarias de amonio), las cuales se denominan moldes suaves y son ampliamente usadas en las síntesis de nanoestructuras de Pt altamente ordenadas³. Para la síntesis de las nanopartículas de RhPt se empleó bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante, por lo que es de esperar que las mismas sean del tipo dendritas.

Considerando lo anterior y los resultados de EDX donde el porcentaje de Pt es mayoritario con respecto al de Rh (síntesis 2 y 3) y en vista de las estructuras obtenidas podemos decir que el platino es el que dirige la forma de crecimiento de las partículas obtenidas en las condiciones de síntesis utilizadas.

La figura 3.14 muestra la imagen obtenida para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,6 V/ENH (síntesis 2), donde se observa la aglomeración parcial de las nanopartículas; sin embargo fue posible medir los diámetros correspondientes. A partir de esta imagen se determinó la distribución de tamaño, obteniéndose un tamaño promedio de partícula de 1,9 nm, tal como se muestra en el correspondiente histograma, y un intervalo de tamaño entre (1,4 - 3,0) nm.

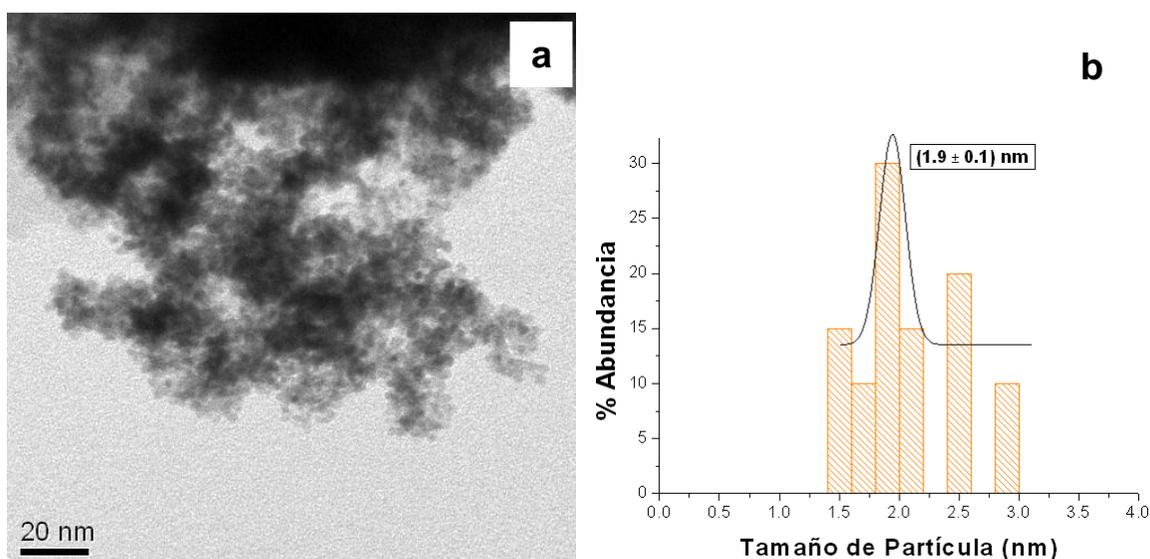


Figura 3.14. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,6 V/ENH.

Es importante señalar que tanto el tamaño promedio de partícula como la distribución de tamaño se refieren a las partículas de menor tamaño. Hay que tener en cuenta la presencia de asociaciones de partículas en forma de dendritas cuyos tamaños están alrededor de 70 nm.

En la figura 3.15 se presentan otras imágenes obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6$ V/ENH; en la misma zona, se realizaron aumentos sucesivos hasta llegar a alta resolución y donde podemos apreciar la separación entre planos (figura 3.15 c) correspondiendo esta distancia a $2,1$ Å la cual puede atribuirse a la familia de planos (111) del bimetálico RhPt. En 4.15.d se muestra una ampliación de la zona señalada.

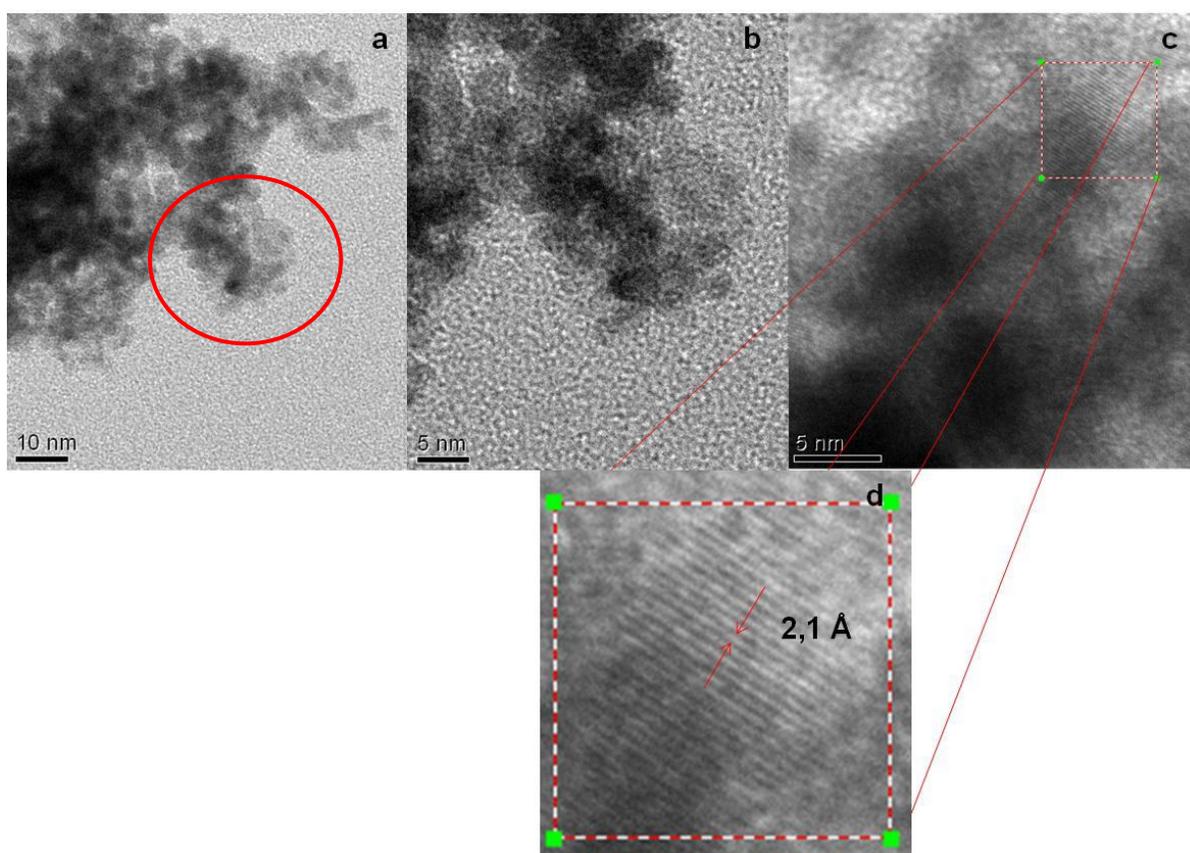
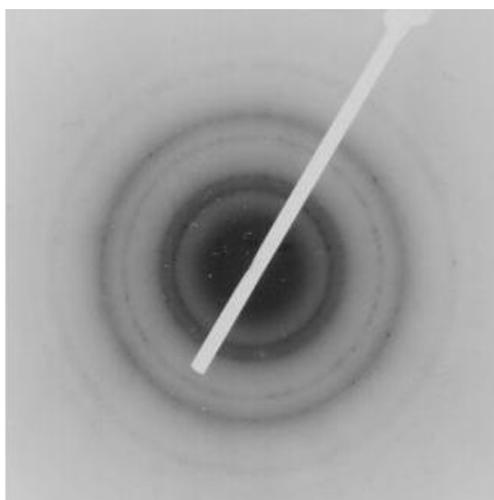


Figura 3.15 Imágenes de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6$ V/ENH a diferentes aumentos.

Para las nanopartículas sintetizadas a $-0,6$ V/ENH, fue posible obtener patrones de difracción de electrones (figura 3.16). Una vez indexados, se pudo determinar que la fase presente en estas nanopartículas correspondió al bimetálico RhPt, sistema cúbico centrado en las caras (fcc), debido a que todos los anillos del patrón coincidieron con los valores reportados en la tarjeta 27-0504.



(Rh,Pt) Tarjeta N° 27-0504		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Planos
2,22	2,2270	111
1,90	1,9270	200
1,35	1,3620	220
1,15	1,1620	311
0,87	0,8850	331

Figura 3.16. Patrón de difracción de electrones obtenido para nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6$ V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y la tarjeta 27-0504 de la JPDS-ICDD.

En la figura 3.17 se presenta la imagen de campo claro correspondiente a las nanopartículas de RhPt sintetizadas a un potencial constante de $-0,4$ V/ENH. La imagen muestra una aglomeración parcial de las nanopartículas, a pesar de esto, fue posible medir los diámetros correspondientes y se determinó que las nanopartículas obtenidas son de mayor tamaño que el de las obtenidas a $-0,6$ V/ENH. El tamaño promedio de partícula obtenido fue de 27 nm y el intervalo de tamaño fue de (10-60) nm.

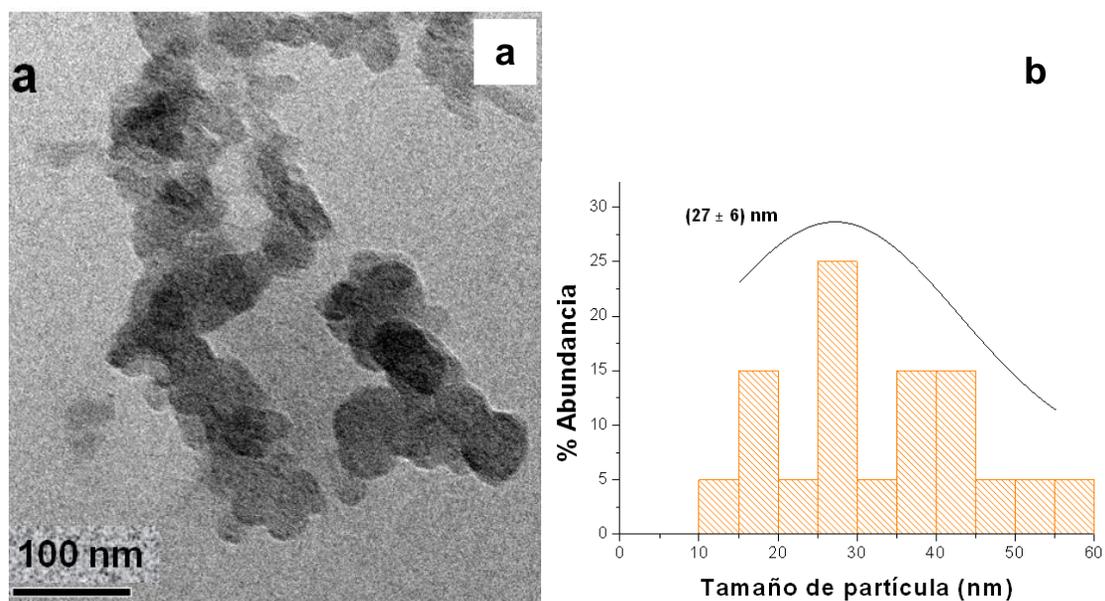


Figura 3.17. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4$ V/ENH.

Los estudios de HRTEM (figura 3.18a) permiten observar la distancia interplanar la cual es de $2,6 \text{ \AA}$ correspondiente a la familia de planos (011) del PtO_2 o (110) del Rh_2O_3 . La imagen 3.18b muestra detalles del ordenamiento atómico para la zona demarcada en a.

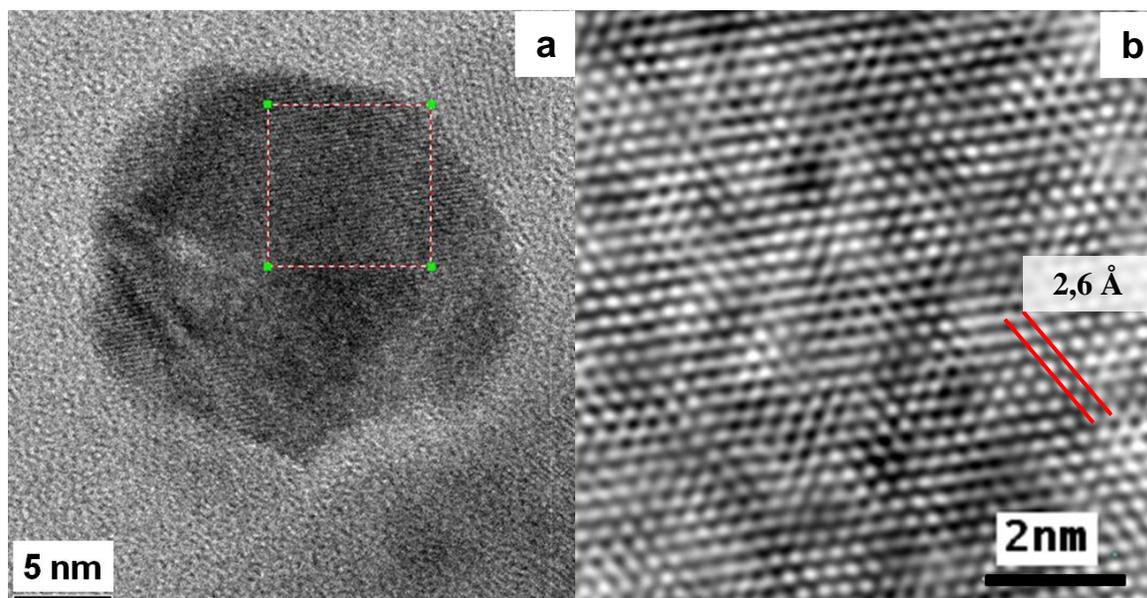


Figura 3.18. a) Imagen de alta resolución de una nanopartícula de RhPt sintetizada a $-0,4$ V/ENH. b) Ordenamiento atómico de la zona demarcada en 3.18a.

En la tabla 3.3 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado.

Tabla 3.3. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de RhPt obtenido para las nanopartículas sintetizadas de forma potenciostática.

Síntesis	E (V/ENH)	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis de EDX	
				% peso Rh/Pt	Relación Rh/Pt
1	-0,8	1,5 ± 0,2	0,8 - 2,1	26/73	0,36
2	-0,6	1,9 ± 0,1	1,5 - 3,0	34/62	0,55
3	-0,4	27,0 ± 6,0	10,0-60,0	44/43	1,02

Como se puede observar, el tamaño de partícula disminuyó a medida que se aumentó el potencial de reducción aplicado, lo cual concuerda con lo esperado ya que a mayor sobrepotencial se forman más rápidamente los centros metálicos, que a su vez son estabilizados por las moléculas de surfactante lo cual evita el crecimiento de la partícula y su adsorción sobre la superficie del sustrato. En cuanto al intervalo de tamaño obtenido para cada síntesis, en la síntesis realizada a -0,4 V/ENH se obtuvo un intervalo de tamaño mucho mayor que para las de -0,6 V/ENH y -0,8 V/ENH.

De la misma manera, la composición de las nanopartículas varió con el potencial aplicado, observándose que el porcentaje de Pt aumenta al aumentar el potencial, debido a que el potencial de síntesis, en todos los casos, está asociado a un sobrepotencial mayor para la reducción de Pt con respecto a la de Rh, esto considerando el potencial de reducción del Pt (1,41 V/ENH) y comparándolo con el potencial de reducción del Rh (0,83 V/ENH). De esta manera, al aumentar la diferencia de potencial, aumenta la proporción de platino en la muestra. Por otra

parte se evidencia que las nanopartículas con mayor porcentaje de Pt (sintetizadas a $-0,8$ V/ENH) son las que tienen un aspecto tipo dendritas mucho más notorias que las sintetizadas a $-0,4$ y $-0,6$ V/ENH.

3.2.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado.

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 modelo como metanol y/o ácido fórmico. Las nanopartículas de RhPt obtenidas a potencial controlado fueron caracterizadas por vía electroquímica en una solución de H_2SO_4 $0,5$ mol/L por medio de voltamperometría cíclica.

Adicionalmente se realizó el estudio electroquímico del material másico con la finalidad de comparar su comportamiento con el de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas. En las figuras 3.19 y 3.20, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo de Pt y uno de Rh másico respectivamente, bajo las mismas condiciones experimentales que se utilizaron para caracterizar a las nanopartículas de RhPt.

La figura 3.19 muestra el voltamperograma típico de un electrodo de Pt másico donde se observa: a) formación de óxidos de platino en el intervalo de potencial $0,8$ - $1,4$ V/ENH, b) reducción de los óxidos de platino a $0,75$ V/ENH y c) adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de potencial $0,0$ – $0,4$ V/ENH.

En la figura 3.20 se muestra el voltamperograma de un electrodo de Rh másico, aquí se observa: a) un proceso de oxidación a $0,7$ V/ENH correspondiente a la formación de los óxidos de rodio, b) un proceso de reducción a $0,27$ V/ENH y c) entre $0,2$ y $-0,01$ V/ENH se encuentra la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

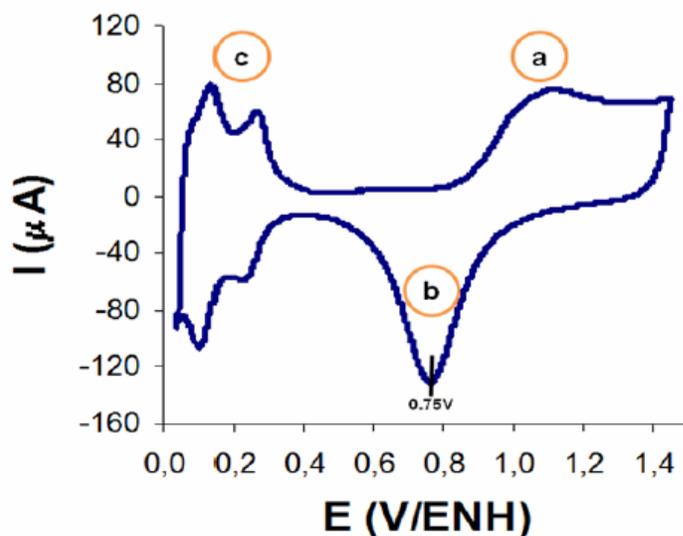


Figura 3.19. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L, sobre un electrodo esférico de platino de $0,2922 \text{ cm}^2$ de área, a 200 mV/s. a) formación de óxidos de Pt, b) reducción de los óxidos formados en a y c) zona de adsorción desorción del hidrógeno.

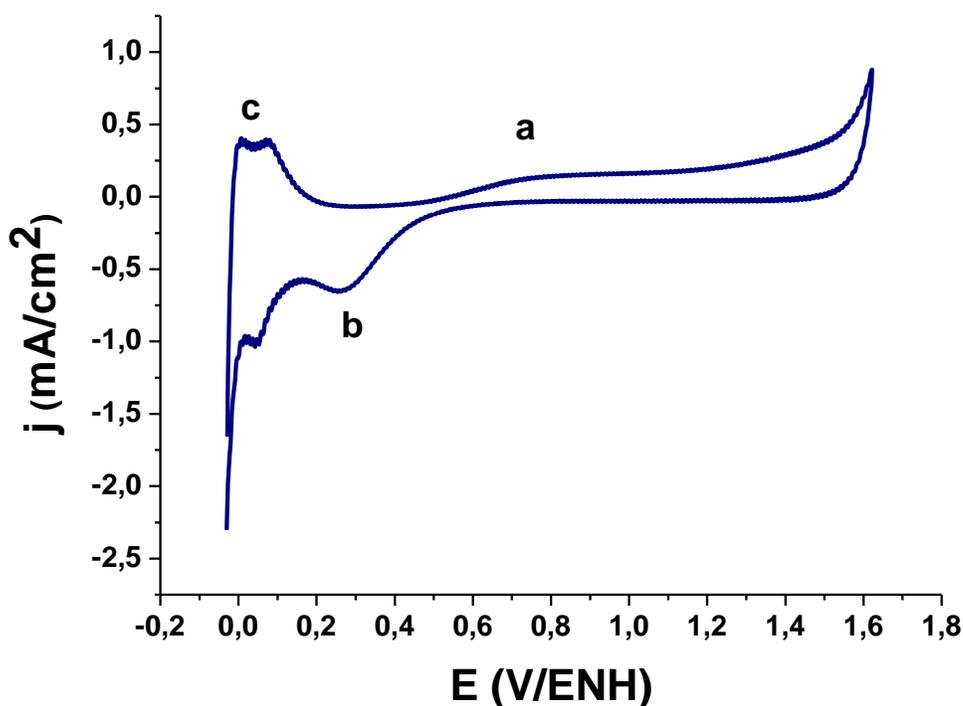


Figura 3.20. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L, sobre un electrodo másico de Rh de $0,30 \text{ cm}^2$ de área, a 100 mV/s. a) formación de óxidos de Pt, b) reducción de los óxidos formados en a y c) zona de adsorción desorción del hidrógeno.

Para la caracterización electroquímica de los sistemas bimetálicos a estudiar se espera que los procesos involucrados presenten un corrimiento de potencial, es decir, tomando en cuenta por ejemplo que el proceso de reducción de los óxidos de Pt aparece a 0,75 V/ENH y la reducción de los óxidos de rodio se observa a 0,27V/ENH; se esperaría que la reducción de los óxidos del bimetálico apareciera más o menos en ese intervalo de potencial (entre 0,27 V/ENH y 0,75 V/ENH). A continuación, en las figuras 3.21, 3.22 y 3.23, se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L empleando como electrodo de trabajo un electrodo de pasta de carbón modificado con las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado en medio acuoso.

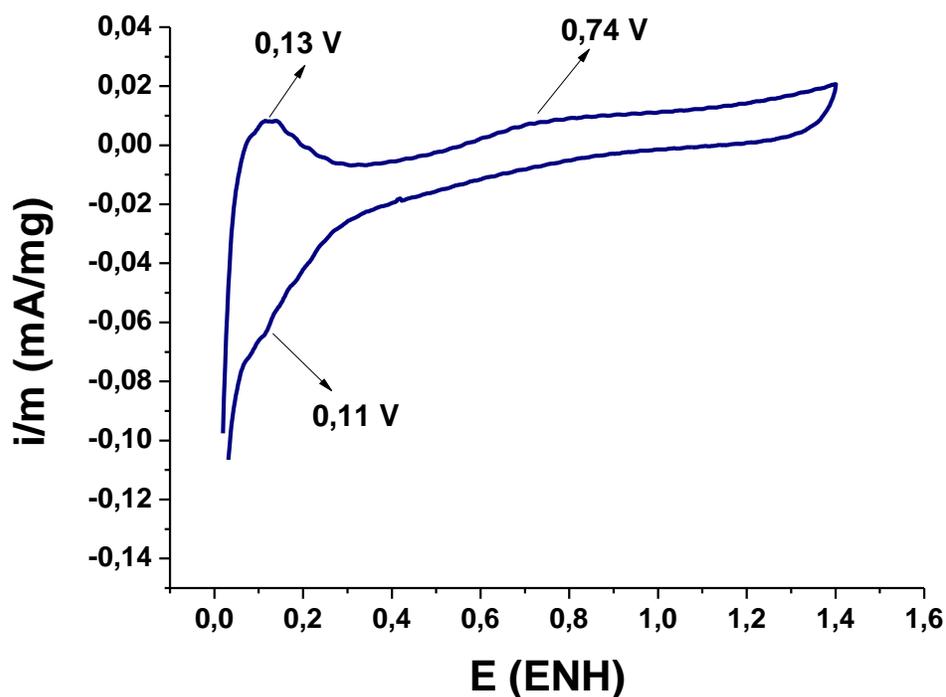


Figura 3.21. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,8 V/ENH.

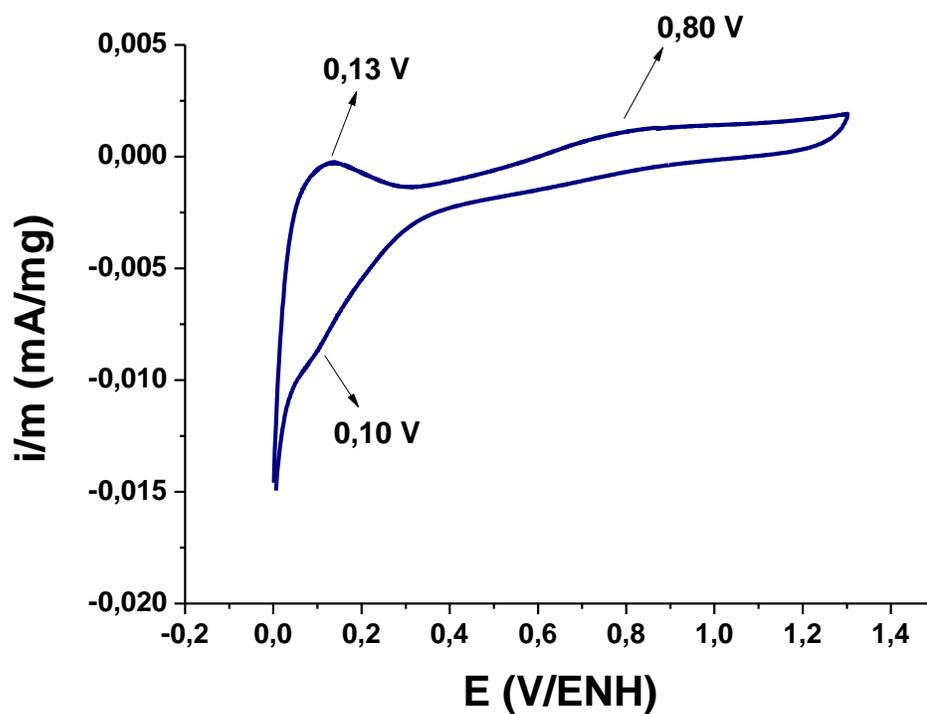


Figura 3.22. Voltamperograma cíclico de H₂SO₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,6 V/ENH.

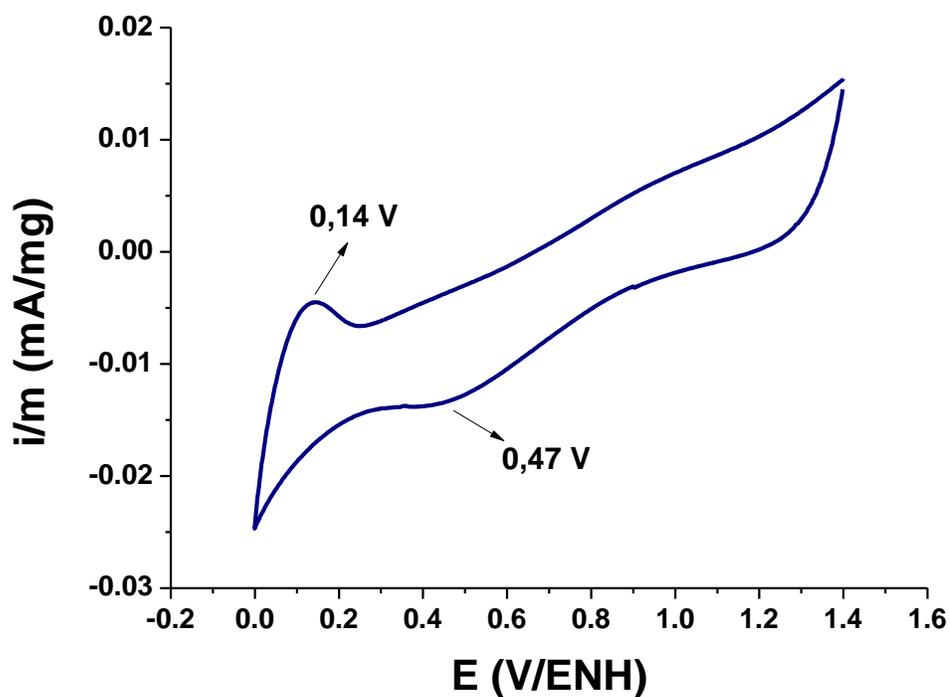


Figura 3.23. Voltamperograma cíclico de H₂SO₄ 0,5 mol/L a 100 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt, sintetizadas a -0,4 V/ENH.

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a -0,8, -0,6 y -0,4 V/ENH presentan inhibición de las señales características de la formación y reducción de los óxidos de platino, sólo muestran una leve señal en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno. Por su parte las nanopartículas sintetizadas a -0,4 V/ENH (figura 3.23) presentaron una mayor corriente de carga de la doble capa, además de una pequeña señal de reducción cerca de 0,47 V/ENH, esta señal se puede asignar a la reducción de los óxidos del bimetálico ya que el valor de potencial al cual aparece presenta un corrimiento con respecto a la reducción de los óxidos de Pt y de Rh.

En la figura 3.24, se presenta una superposición de los 3 voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado. Se puede decir que las nanopartículas sintetizadas a -0,8 V/ENH presentan una mayor intensidad de corriente en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno, siendo estas nanopartículas las que tienen un mayor porcentaje en masa de Pt. Por otra parte, en las nanopartículas sintetizadas a -0,4 V/ENH se muestra con más detalle la señal de reducción de los óxidos del bimetálico, tomando en cuenta que para estas nanopartículas tenemos una relación cercana a 1.

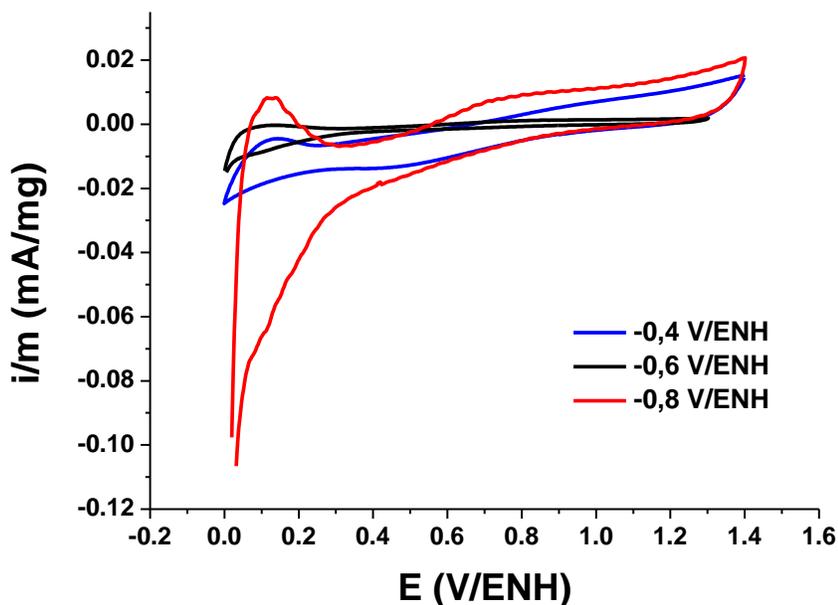


Figura 3.24. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,8; -0,6 y -0,4 V/ENH.

El hecho de que las señales características de los metales que conforman las nanopartículas no se observen de una manera tan pronunciada (en comparación a como se observa en el máscico) se debe a la presencia del estabilizante, ya que éste impide la interacción de los metales con el electrolito. Para comprobar este efecto se debe remover el estabilizante de las nanopartículas sin que esto afecte el tamaño original de las mismas, por lo que al eliminar el estabilizante, éstas deben estar soportadas sobre un sustrato.

La técnica empleada para remover el estabilizante fue colocar una suspensión de dichas nanopartículas sobre un electrodo de carbón vítreo y luego realizar un tratamiento térmico, descrito en la literatura⁴. Después de finalizado el tratamiento térmico y llevar el electrodo a temperatura ambiente se introdujo en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L, se corrió la correspondiente voltamperometría cíclica, dando como resultado el voltamperograma de la figura 3.25 donde podemos apreciar las señales características de los metales que conforman las nanopartículas (Rh y Pt).

A pesar de que la cantidad de muestra colocada para preparar la pasta de carbón es mucho mayor que la empleada para preparar los electrodos con tratamiento térmico, la muestra sin estabilizante presentó un voltamperograma con señales más definidas y un aumento significativo en la corriente, esto confirma que la presencia del estabilizante inhibe la interacción de los metales con la solución.

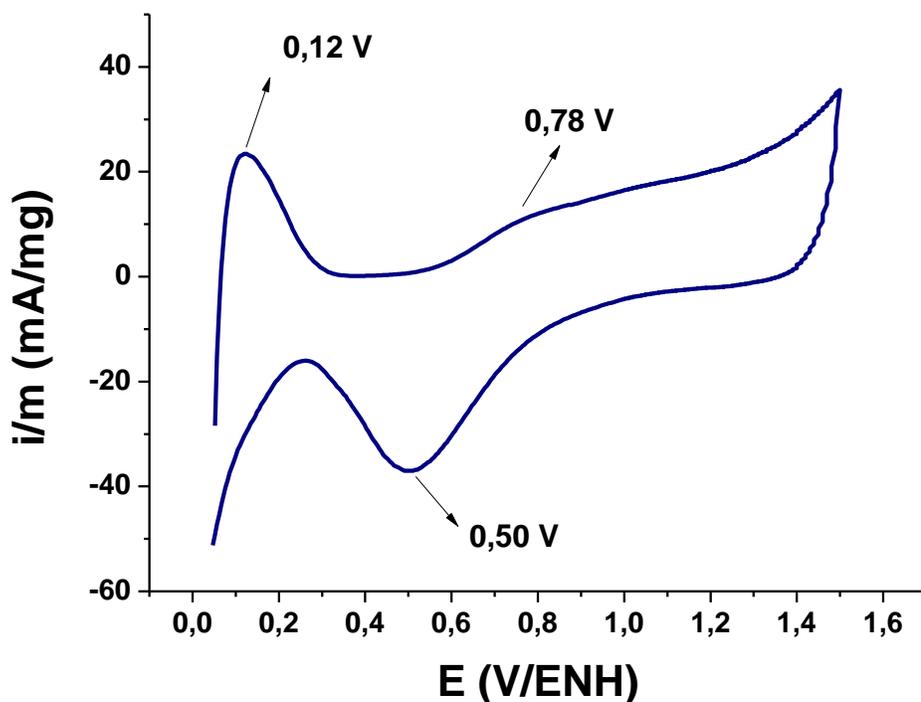


Figura 3.25. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,4 V/ENH, con tratamiento térmico.

3.2.2. Influencia de la densidad de corriente aplicada.

Para estudiar el efecto que produce la densidad de corriente usada en la síntesis de las nanopartículas de RhPt, se sintetizaron tres muestras a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (MET) y por voltamperometría cíclica. Los resultados obtenidos se presentan en los apartados siguientes. Las condiciones de trabajo utilizadas en las síntesis de

nanopartículas de RhPt a corriente constante se encuentran reflejadas en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis para nanopartículas de RhPt mediante cronopotenciometría, sobre electrodos de carbón vítreo.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
B	4	-5,0	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	5	-3,0	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	6	-1,0	(3.10 ⁻³ Rh) /(3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua

3.2.2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En cada una de las síntesis a densidad de corriente constante se obtuvo un sólido negro, que fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (MET). La imagen obtenida para las nanopartículas sintetizadas a -5,0 mA/cm² se muestra en la figura 3.26, donde podemos apreciar el mismo tipo de aglomerados presentes en las partículas sintetizadas a potencial controlado. Ya que en todos los casos el % de Pt presente es mayor al del Rh (ya que el Pt es más fácil de reducir) es lógico pensar que el metal que predomina la forma del aglomerado es el Pt y por eso dominan estructuras en forma de dendritas.

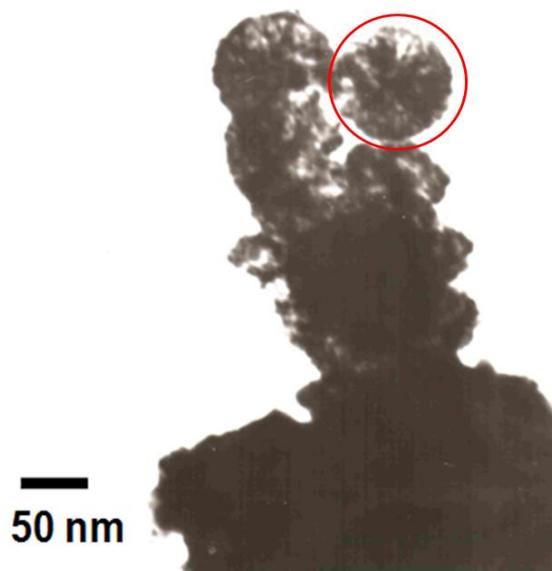


Figura 3.26. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$.

La figura 3.27 muestra otra imagen de estas nanopartículas obtenida en un microscopio electrónico de transmisión con un voltaje acelerador de 200 kV, con su correspondiente histograma. El tamaño promedio es de 1,87 nm. Con una distribución de tamaño de (0,5 - 3,5) nm.

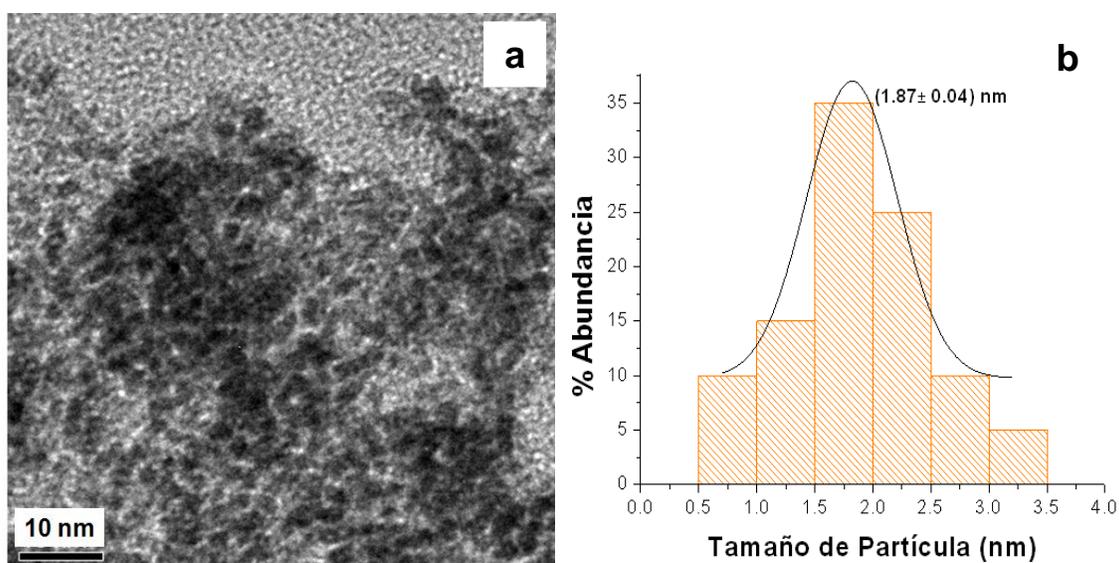


Figura 3.27. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$.

En la figura 3.28 se muestra un patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, una vez indexado, se pudo determinar que la fase presente en estas nanopartículas puede corresponder al bimetalico RhPt sistema cúbico centrado en las caras (fcc) y/o a los óxidos Pt_3O_4 y Rh_2O_3 . Este resultado nos lleva a pensar que podemos estar en presencia de una mezcla de partículas bimetalicas, monometalicas y/o fases oxidadas.

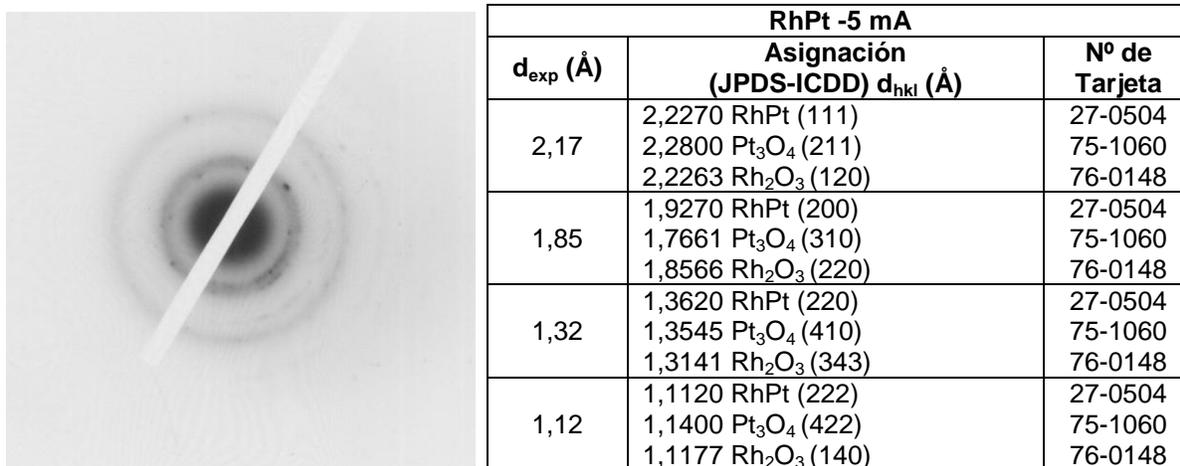


Figura 3.28. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

Las imágenes de MET convencional correspondientes a las nanopartículas sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ se presentan en la figura 3.29 a y b, estas imágenes permiten observar el ordenamiento de las partículas que se arreglan alrededor de lo que parece ser el estabilizante.

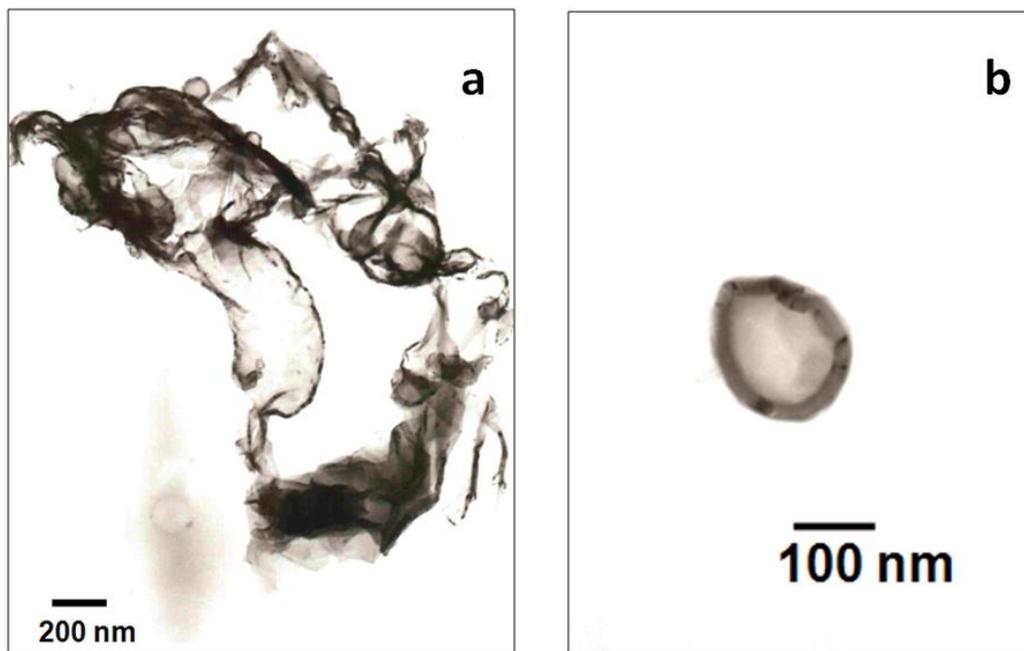


Figura 3.29. Imágenes de campo claro para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$.

Y.J. Song⁵ y colaboradores han reportado este tipo de estructuras llamadas “cage” (figura 3.30), las cuales se obtienen cuando se emplean como estabilizante “templates” o “moldes suaves”, como por ejemplo, micelas, microemulsiones y surfactantes.

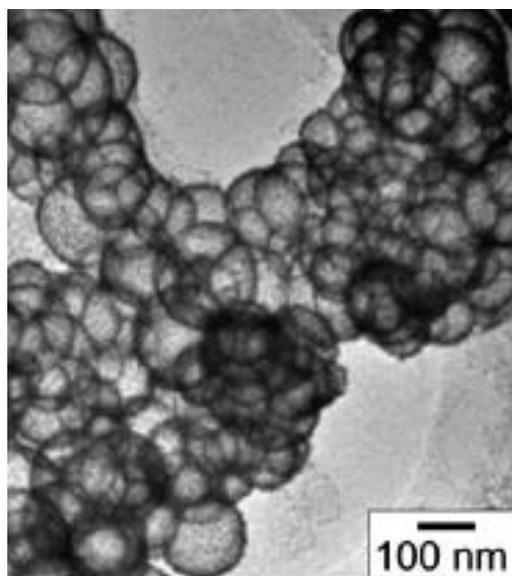


Figura 3.30. Imagen de nanoestructuras de Pt tipo “cage” según Yujiang Song y colaboradores⁵

Adicionalmente se analizó la muestra obtenida a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y se obtuvo la imagen de la figura 3.31. En la zona bajo estudio podemos observar partículas definidas, al realizar aumentos digitales con el programa *ImageJ*, fue posible observar las nanopartículas con más detalle y determinar la distribución de tamaño correspondiente. El tamaño promedio de partícula obtenido fue $2,5 \text{ nm}$ y una distribución de tamaño desde $1,4 \text{ nm}$ hasta $3,0 \text{ nm}$.

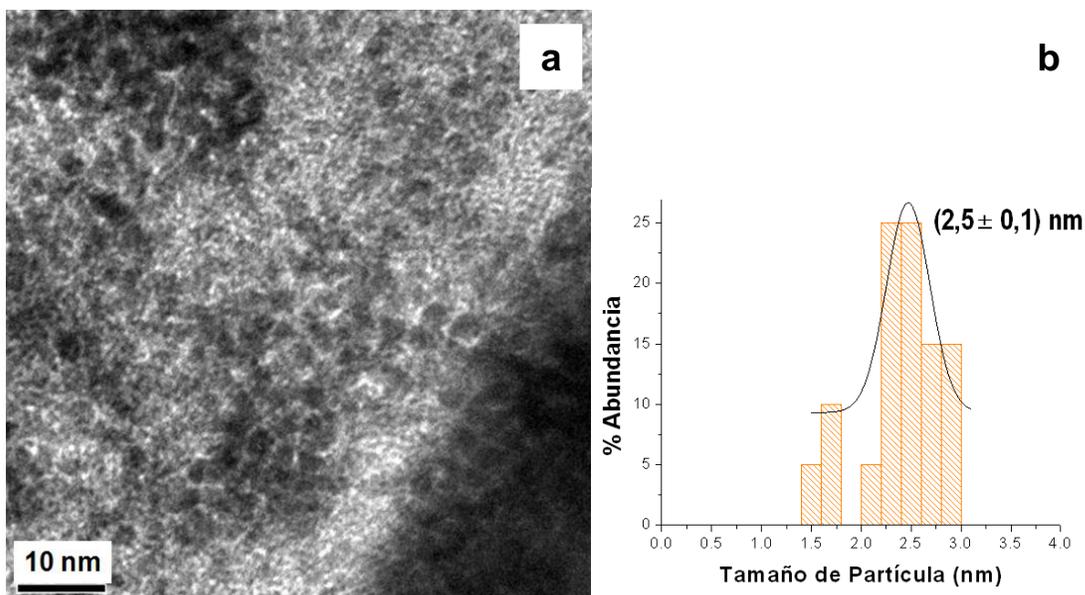


Figura 3.31. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$.

Para las nanopartículas sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ fue posible obtener el patrón de difracción de electrones (figura 3.32), a partir del cual se determinó que las fases que pueden estar presentes en el sólido son los óxidos Rh_2O_3 , PtO o PtO_2 .

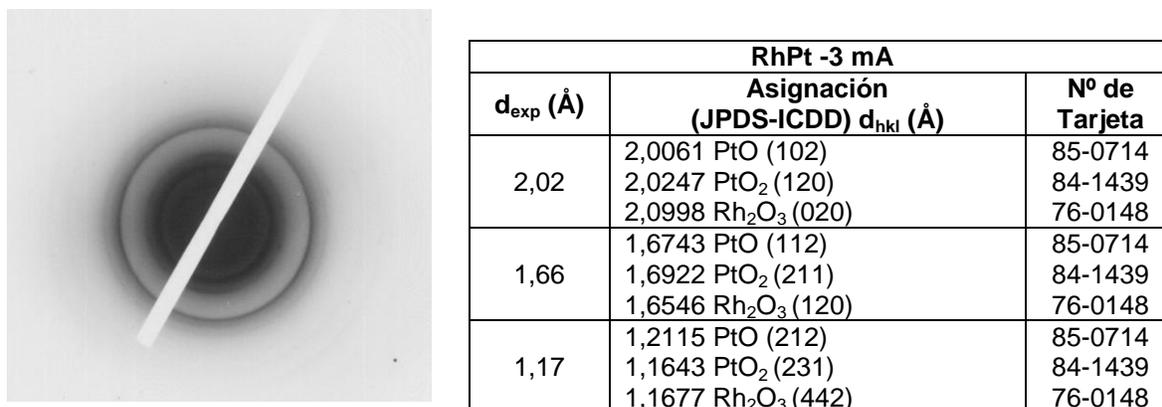


Figura 3.32. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En la figura 3.33 se presenta la imagen de campo claro para la síntesis 4, llevada a cabo a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, junto con su correspondiente histograma. En esta imagen se observa claramente la dispersión uniforme de las nanopartículas, lo que facilitó el análisis de la distribución de tamaño de partícula.

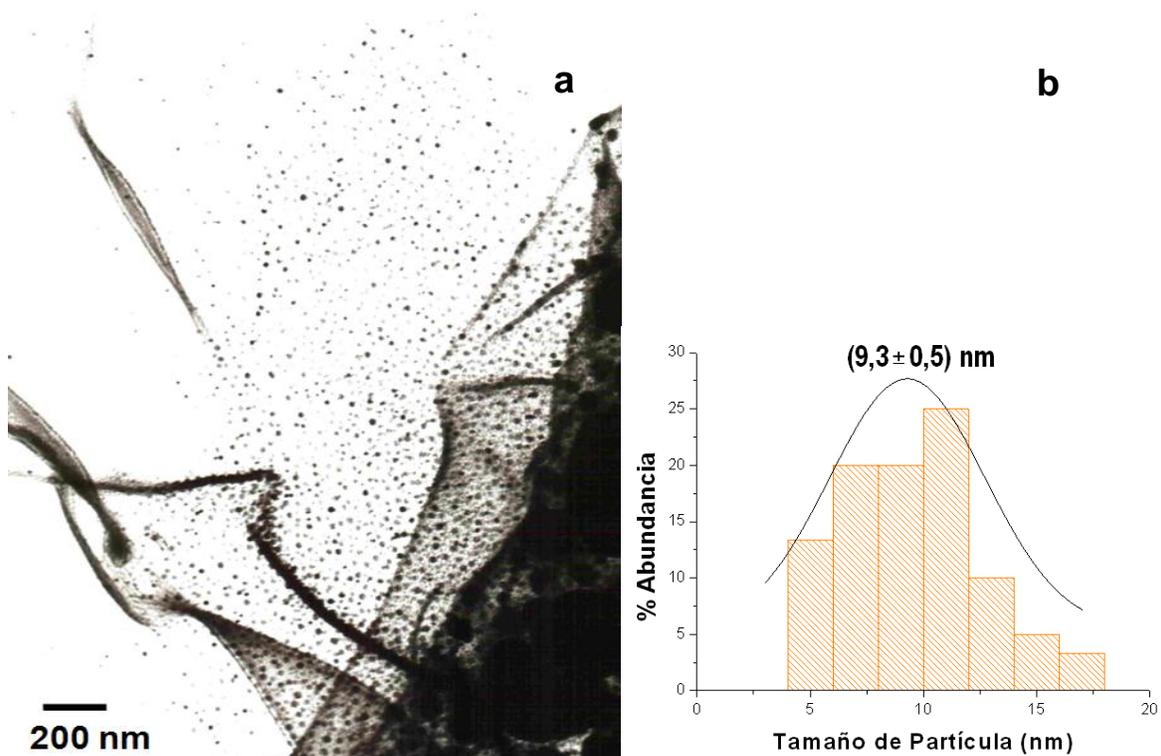


Figura 3.33. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$

El tamaño promedio de partícula obtenido para estas nanopartículas fue 9,3 nm, tal como se muestra en el histograma. La distribución de tamaño va desde 4,0 nm hasta 17,0 nm.

La figura 3.34 muestra la imagen obtenida de otra zona de la muestra, a mayor aumento, donde podemos ver aglomerados bastante simétricos con tamaños variables desde 40 nm hasta 180 nm. Observando la imagen con más detalle se puede ver partículas más pequeñas dentro de esos aglomerados. Estas estructuras tienen el mismo tipo de ordenamiento que el obtenido para el mismo par sintetizado a potencial constante. Como se puede apreciar mediante el histograma las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ presentan una distribución de tamaño muy ancha. Sin embargo los patrones de difracción obtenidos mostrado en la figura 3.35, son del tipo anillos y puntos lo cual es indicativo del tamaño nanométrico de las mismas.

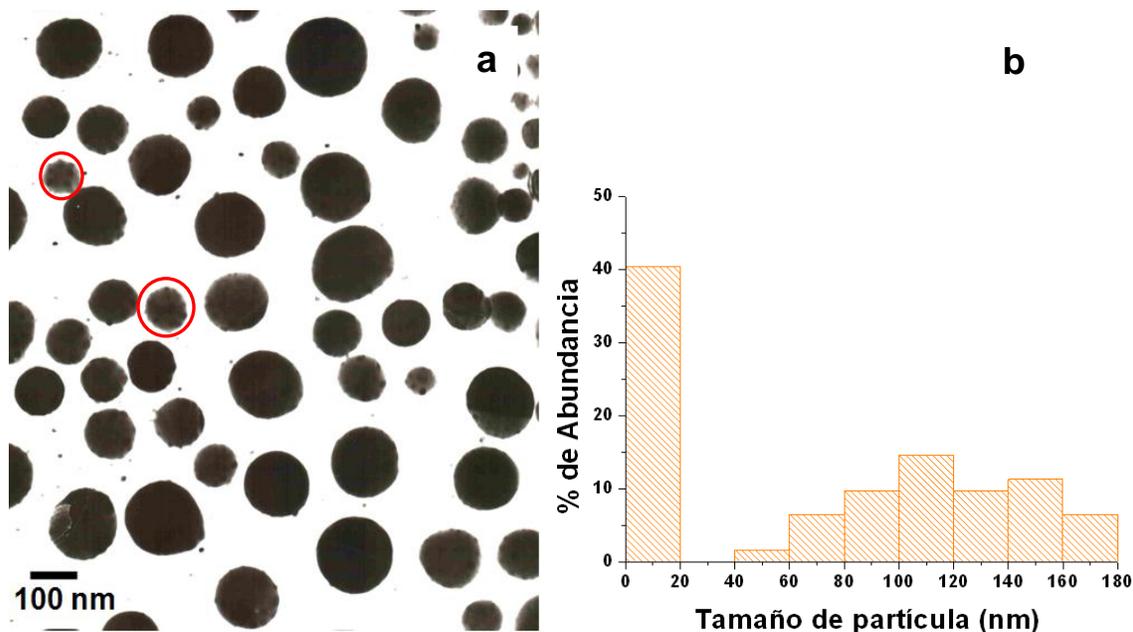
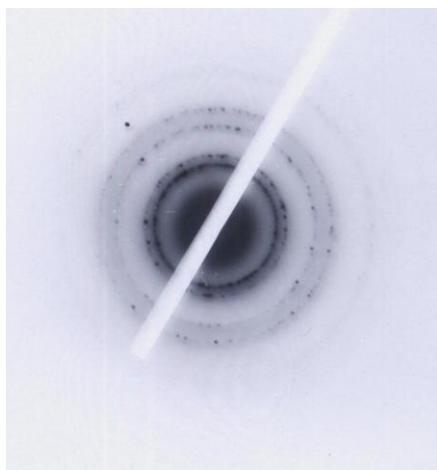


Figura 3.34. a) Imagen de campo claro de otra zona para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ y b) Histograma correspondiente.

Una vez indexado el patrón de difracción de electrones, se pudo determinar que las fases presentes en el sólido pueden ser los óxidos Rh_2O_3 , Pt_3O_4 o Pt metálico.



RhPt -1 mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,40	2,2920 Pt (111)	88-2343
	2,4976 Pt_3O_4 (210)	75-1060
	2,2945 Rh_2O_3 (222)	76-0148
1,94	1,9850 Pt (200)	88-2343
	1,9746 Pt_3O_4 (220)	75-1060
	1,8566 Rh_2O_3 (220)	76-0148
1,45	1,4036 Pt (220)	88-2343
	1,4926 Pt_3O_4 (321)	75-1060
	1,4699 Rh_2O_3 (211)	76-0148
1,12	1,1460 Pt (222)	88-2343
	1,1400 Pt_3O_4 (422)	75-1060
	1,1177 Rh_2O_3 (140)	76-0148

Figura 3.35. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En la tabla 3.5 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.

Tabla 3.5. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.

Síntesis	j (mA/cm^2)	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis de EDX	
				% peso Rh/Pt	Relación Rh/Pt
4	-5,0	$1,9 \pm 0,1$	0,5 – 3,5	18/82	0,22
5	-3,0	$2,5 \pm 0,1$	1,3 – 3,0	22/76	0,29
6	-1,0	$9,3 \pm 0,1$	4-18	23/75	0,31

De acuerdo a la tabla, observamos una tendencia con respecto al tamaño promedio de partícula para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a corriente constante. A medida que la corriente de reducción se hace mayor el tamaño de la partícula disminuye, esto corresponde con lo reportado en la literatura⁶; Reetz plantea una relación inversamente proporcional entre el radio crítico y el sobrepotencial y éste está directamente relacionado con la densidad de corriente (ec. 1.1, cap. 1).

Los análisis por EDX revelaron que al aumentar la densidad de corriente aplicada en la síntesis, el porcentaje de Pt aumenta, tal como se observó para las síntesis realizadas a potencial controlado; aunque la variación en las relaciones porcentuales no es tan notoria como en el caso de las nanopartículas obtenidas a potencial controlado. Esto puede atribuirse a que en las síntesis llevadas a cabo mediante cronopotenciometría el potencial sobre el electrodo de trabajo en todas las síntesis puede ser aproximadamente el mismo; también puede ocurrir que por debajo de $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ la cantidad de Pt depositado sea independiente de la corriente. Además debido a la poca especificidad de la técnica pueden ocurrir una serie de reacciones colaterales, como la descomposición de agua, por ejemplo, a expensas de mantener la corriente constante.

3.2.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a densidad de corriente constante.

En esta sección no se muestran los voltamperogramas correspondientes a las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ ya que la cantidad de sólido obtenida no fue suficiente para preparar los electrodos de trabajo de pasta de carbón. Sin embargo como el % de Pt en los tres casos es mayor se esperaría un resultado similar.

En la figura 3.36 se presenta el voltamperograma cíclico obtenido en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L con un electrodo de pasta de carbón modificado con las nanopartículas sintetizadas a una densidad de corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$.

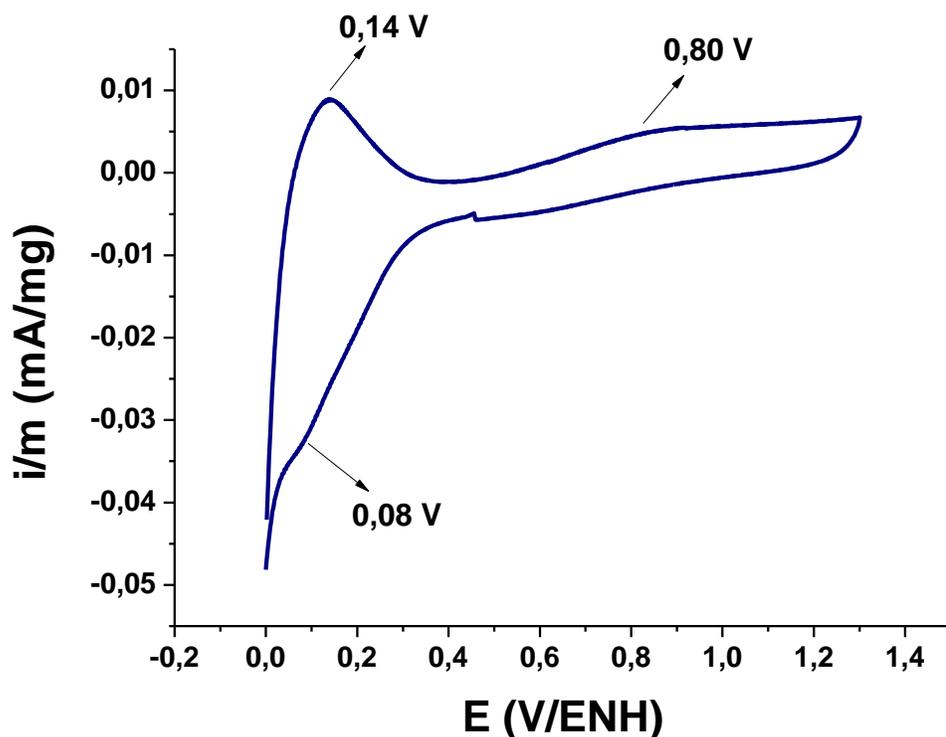


Figura 3.36. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L a 100 mV/s .

Al igual que con las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado, el voltamperograma cíclico presentado para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ muestra inhibición de las señales características de Pt y Rh, ya que no se observan los picos correspondientes a la formación y posterior reducción de los óxidos metálicos, esto por la presencia del estabilizante. Sólo se evidencia señales en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

3.2.3. Influencia de la Variación de la concentración de estabilizante

La presencia de bromuro de tetraalquilamonio en la formación de nanopartículas es determinante en el tamaño de las mismas, ya que evita la aglomeración de estas mediante efectos electrostáticos⁷. Sin embargo, concentraciones muy altas o muy bajas de dicho estabilizante puede dificultar el transporte de carga, lo que afecta la formación de los centros metálicos⁸.

A continuación se presenta un estudio sobre el efecto de la variación de la concentración de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante en la síntesis de nanopartículas de RhPt a densidad de corriente constante. Basados en las tendencias reportadas en la literatura con respecto a la disminución del tamaño promedio de partícula cuando se aumenta la densidad de corriente aplicada^{9,12} y de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se decidió sintetizar esta serie de nanopartículas a una corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con diferentes concentraciones de estabilizante para determinar la concentración óptima de estabilizante/electrolito en estas condiciones. La tabla 3.6 muestra las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió la concentración de estabilizante.

Tabla 3.6. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPt con variación en la concentración de estabilizante.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
	4	-5,0	(3.10 ⁻³ Rh) / (3.10 ⁻³ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
C	7	-5,0	(3.10 ⁻³ Rh) / (3.10 ⁻³ Pt)	0,5 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	8	-5,0	(3.10 ⁻³ Rh) / (3.10 ⁻³ Pt)	0,05 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua

3.2.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Es de esperar que a bajas concentraciones de estabilizante existan grandes aglomerados de partículas y a altas concentraciones de estabilizante se tenga una buena dispersión de las partículas, es decir, de tamaño de unos pocos nanómetros. En la figura 3.37 se muestra las imágenes obtenidas por MET correspondientes a la llamada serie C.

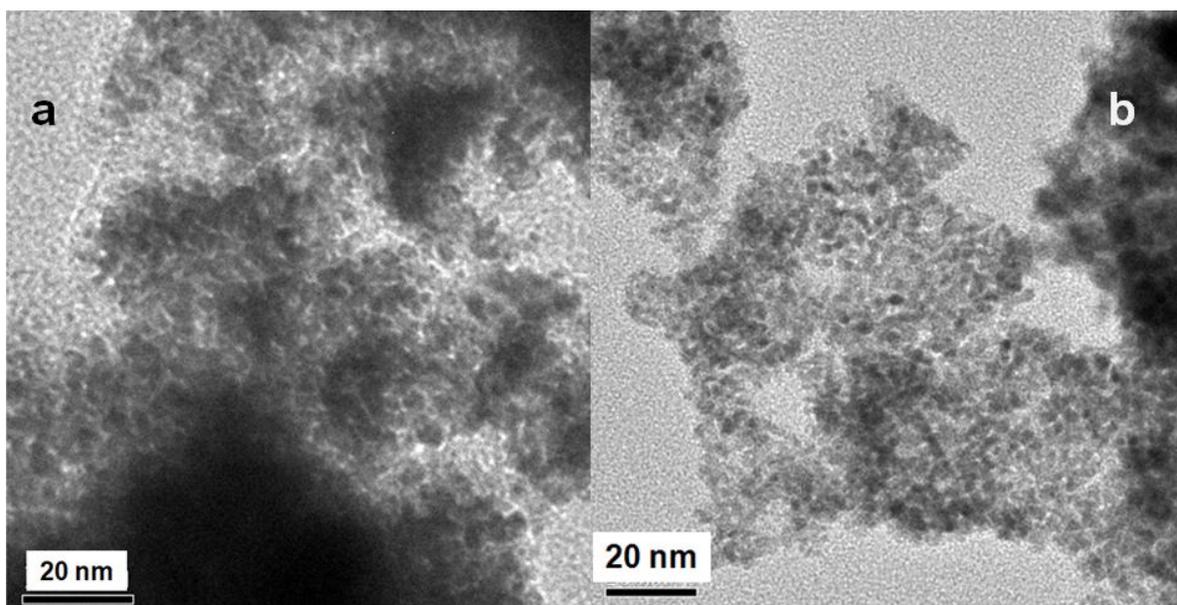


Figura 3.37. Imágenes de campo claro obtenidas para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con a) $0,05 \text{ mol/L}$ y b) $0,5 \text{ mol/L}$.

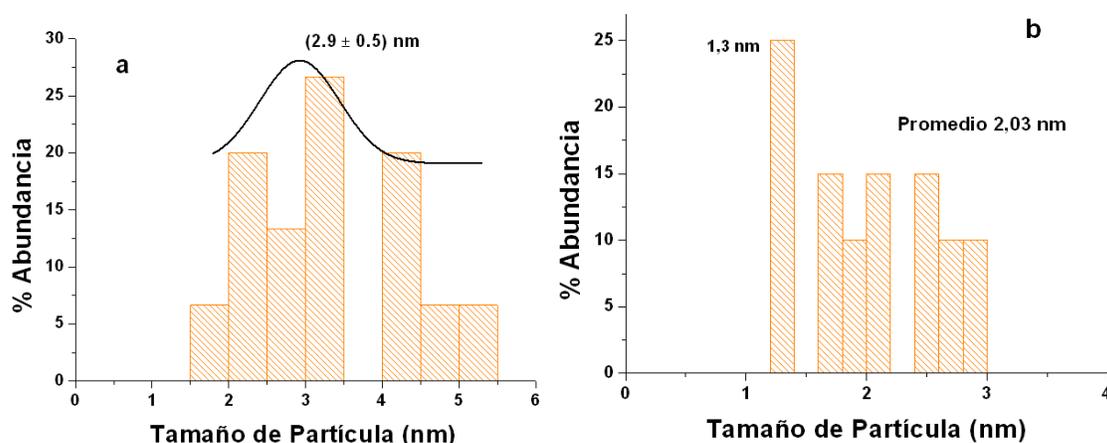


Figura 3.38. Histogramas obtenidos de las imágenes de la figura 3.37 concentración de estabilizante a) $0,05 \text{ mol/L}$ y b) $0,5 \text{ mol/L}$.

A diferencia de lo esperado, se observa una aglomeración parecida entre ambas imágenes. Pero al realizar las medidas correspondientes y comparando con los resultados de las síntesis 4 (0,1 mol/L de estabilizante), podemos decir que efectivamente, aunque no muy notoria a simple vista, cuando se trabaja con altas concentraciones de estabilizante se tiene un menor tamaño promedio y un intervalo de tamaño mas estrecho.

En la tabla 3.7 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm^2 variando la concentración de estabilizante.

Tabla 3.7 Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración de estabilizante.

Síntesis	[] de estabilizante mol/L	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis de EDX	
				% peso Rh/Pt	Relación Rh/Pt
8	0,05 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	2,9 ± 0,5	1,5 – 5,5	48/52	0,92
4*	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	1,9 ± 0,1	0,7 – 3,0	18/82	0,22
7	0,5 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	1,3 ± 0,1	1,2– 3,0	47/53	0,89

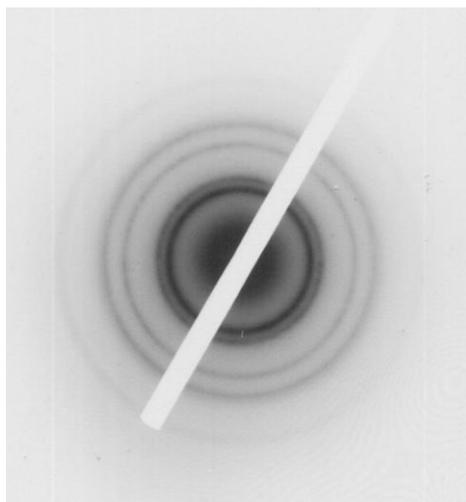
*La micrografía y el histograma de esta muestra se presentaron en la sección 3.2.2

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que en la síntesis 7 y 8 no varió significativamente la relación Rh/Pt a diferencia de la síntesis 6. Por lo tanto existe una concentración óptima de concentración de estabilizante si deseamos obtener nanopartículas con una determinada proporción de Pt o de Rh.

Por otra parte el menor tamaño promedio de partícula corresponde a la síntesis 7 hecho experimental que está en concordancia con lo reportado en la literatura, a mayor concentración de estabilizante menor tamaño de partícula⁹. Los resultados

obtenidos parecen indicar que la variación de la concentración de estabilizante en el intervalo utilizado no influye en el tamaño de partícula.

Para las nanopartículas sintetizadas con una concentración de 0,5 mol/L de estabilizante fue posible obtener el patrón de difracción de electrones, figura 3.39, obteniendo como resultado la presencia de fases bimetálicas y fases oxidadas de Rh (Rh_2O_3).



RhPt -5 mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,13	2,2270 RhPt (111)	27-0504
	2,0998 Rh_2O_3 (020)	76-0148
1,80	1,8566 Rh_2O_3 (220)	76-0148
1,30	1,3620 RhPt(220)	27-0504
	1,3112 Rh_2O_3 (342)	76-0148
1,10	1,1120 RhPt(222)	27-0504
	1,1131 Rh_2O_3 (240)	76-0148
0,84	0,8620 RhPt(420)	27-0504

Figura 3.39. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y 0,5 mol/L de estabilizante, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

3.2.3.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de estabilizante.

En las figuras 3.40 y 3.41 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L para las nanopartículas sintetizadas a una corriente controlada de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con distintas concentraciones de estabilizante.

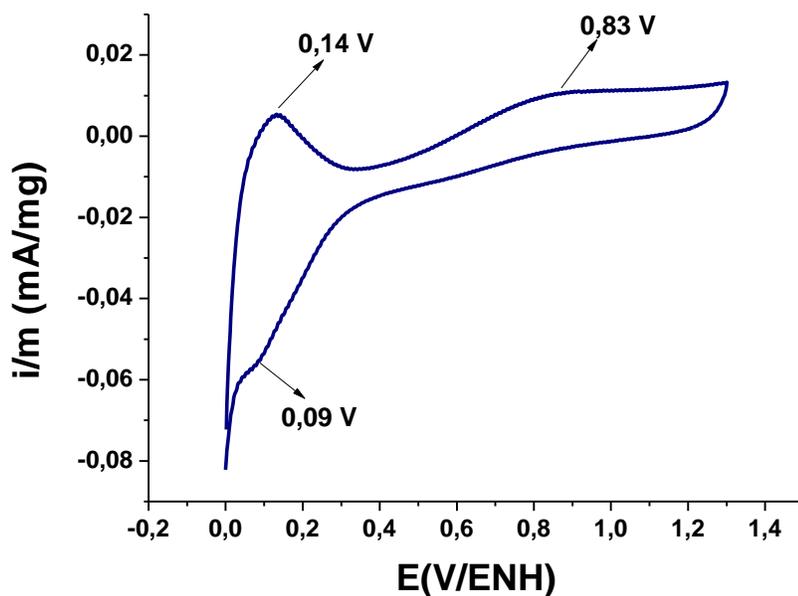


Figura 3.40. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,05 \text{ mol/L}$ de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 100 mV/s .

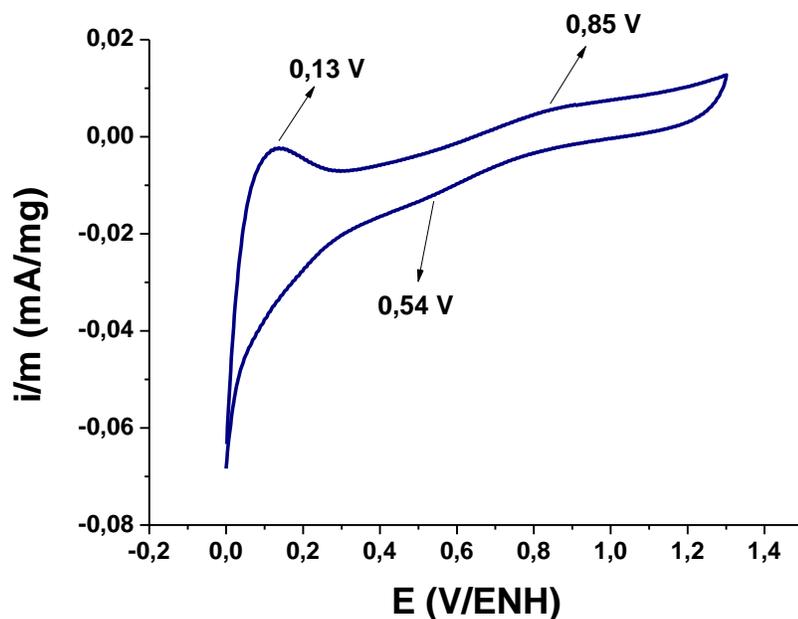


Figura 3.41. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,5 \text{ mol/L}$ de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 100 mV/s .

De igual forma que en los voltamperogramas anteriores se aprecia inhibición de las señales características de Pt y Rh, aunque se observa una leve señal a 0,85 V/ENH correspondiente a la formación de los óxidos metálicos. Además, en esta serie de voltamperogramas, se aprecian claramente las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno.

A continuación, en la figura 3.42, se presenta la superposición de los voltamperogramas cíclicos correspondientes a las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con diferentes concentraciones molares de estabilizante. No se observan grandes diferencias entre las curvas; sólo se puede apreciar que la corriente de la doble capa es menor para las nanopartículas RhPt sintetizadas a una concentración de bromuro de tetrapropilamonio de $0,1 \text{ mol/L}$, para los dos otros sistemas la corriente de la doble capa son muy parecidas.

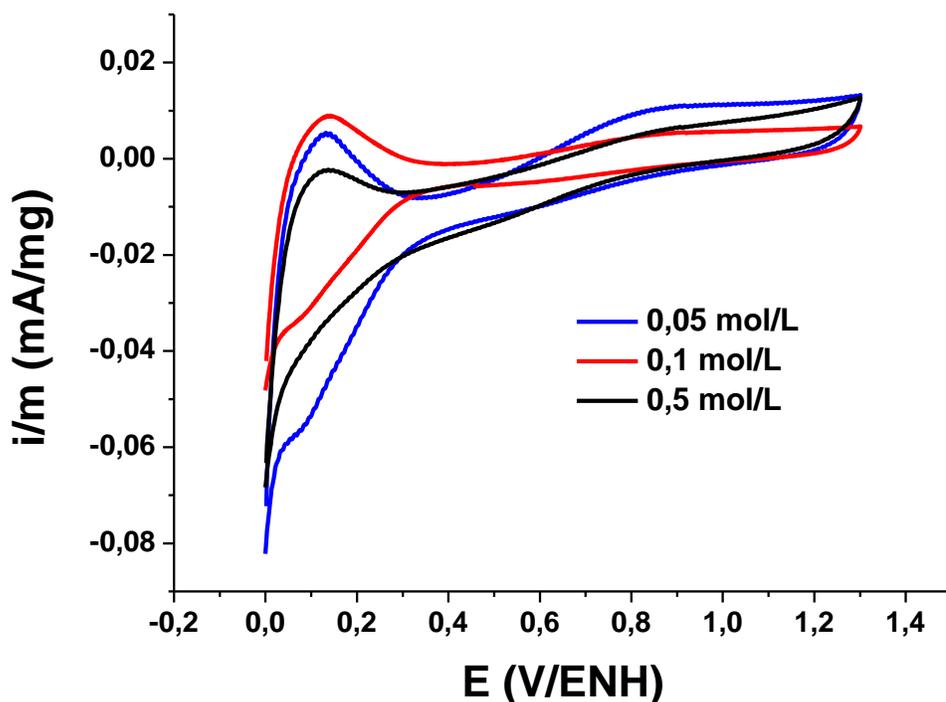


Figura 3.42. Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ en medio acuoso y diferentes concentraciones molares de bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

3.2.4. Influencia de la concentración de los precursores metálicos.

Adicionalmente, se estudió la influencia de la variación en las concentraciones de los precursores metálicos en la síntesis de las nanopartículas de RhPt. La concentración de Pt se mantuvo fija ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/L) y se utilizaron concentraciones de Rh de $1,65 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L y la previamente reportada $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. En las síntesis 9 y 10 se obtuvieron sólidos negros a los cuales se les realizaron los lavados correspondientes y luego se procedió a caracterizarlos.

En la tabla 3.8 se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió la concentración de uno de los precursores metálicos.

Tabla 3.8. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt a densidad de corriente constante y concentración de rodio variable.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
	4*	-5,0	($3 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($3 \cdot 10^{-3}$ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
D	9	-5,0	($1,65 \cdot 10^{-2}$ Rh) / ($3 \cdot 10^{-3}$ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua
	10	-5,0	($3 \cdot 10^{-2}$ Rh) / ($3 \cdot 10^{-3}$ Pt)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	Agua

*La micrografía y el histograma de esta muestra se presentaron en la sección 4.2.2

3.2.4.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El estudio de microscopía electrónica realizado para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0$ mA/cm² con $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Rh se muestra en la figura 3.43, donde puede verse partículas dispersas. Al medir el tamaño de las mismas se encuentra una distribución de tamaños amplia, desde 1,0 nm hasta 15,0 nm. La

distribución de tamaños es del tipo bimodal, siendo 4 nm y 10 nm los valores con mayor abundancia.

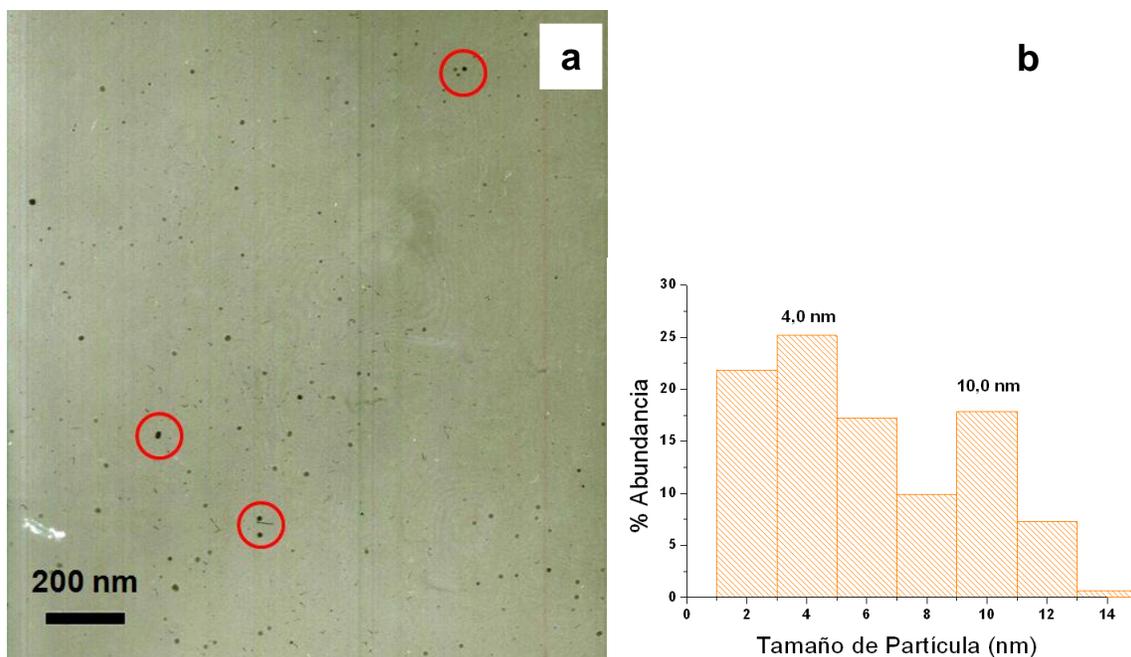
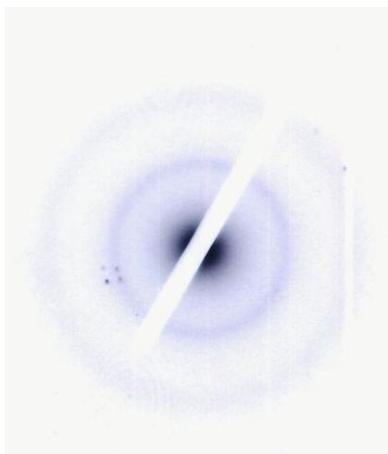


Figura 3.43. a) Imagen de campo claro y b) Histograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con concentración de rodio de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Para las nanopartículas sintetizadas a una concentración de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh fue posible obtener el patrón de difracción de electrones, figura 3.44, la indexación de este patrón dio como resultado la presencia de fases metálicas oxidadas (Pt_3O_4 o RhO_2).



RhPt -5 mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
1,97	1,9746 Pt ₃ O ₄ (220)	75-1060
	2,0062 RhO ₂ (210)	74-2385
1,71	1,7661 Pt ₃ O ₄ (310)	75-1060
	1,6824 RhO ₂ (211)	74-2385
1,13	1,1400 Pt ₃ O ₄ (422)	75-1060
	1,1215 RhO ₂ (400)	74-2385

Figura 3.44. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En la tabla 3.9 se muestran las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm^2 variando la concentración de precursor metálico. El análisis mediante MET para la síntesis 9 no se llevó a cabo por razones ajenas a nuestra voluntad, por esta razón no se refieren los datos correspondientes en la tabla 3.10.

Tabla 3.9. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Pt obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración de rodio.

Síntesis	[] de sales precursoras mol/L	Tamaño	Distribución	Análisis de EDX	
		Promedio de partícula (nm)	de tamaño (nm)	% peso Rh/Pt	Relación Rh/Pt
4*	$(3 \cdot 10^{-3} \text{ Rh}) / (3 \cdot 10^{-3} \text{ Pt})$	$1,9 \pm 0,1$	0,7 – 3,0	18/82	0,22
9	$(1,65 \cdot 10^{-2} \text{ Rh}) / (3 \cdot 10^{-3} \text{ Pt})$	-	-	73/12	6,08
10	$(3 \cdot 10^{-2} \text{ Rh}) / (3 \cdot 10^{-3} \text{ Pt})$	4,0 y 10,0	1,0-15,0	80/13	6,15

3.2.4.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de los precursores metálicos.

En las figura 3.45 y 3.46 se presentan los voltamperogramas cíclicos para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una concentración de Rh de $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ y $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ respectivamente.

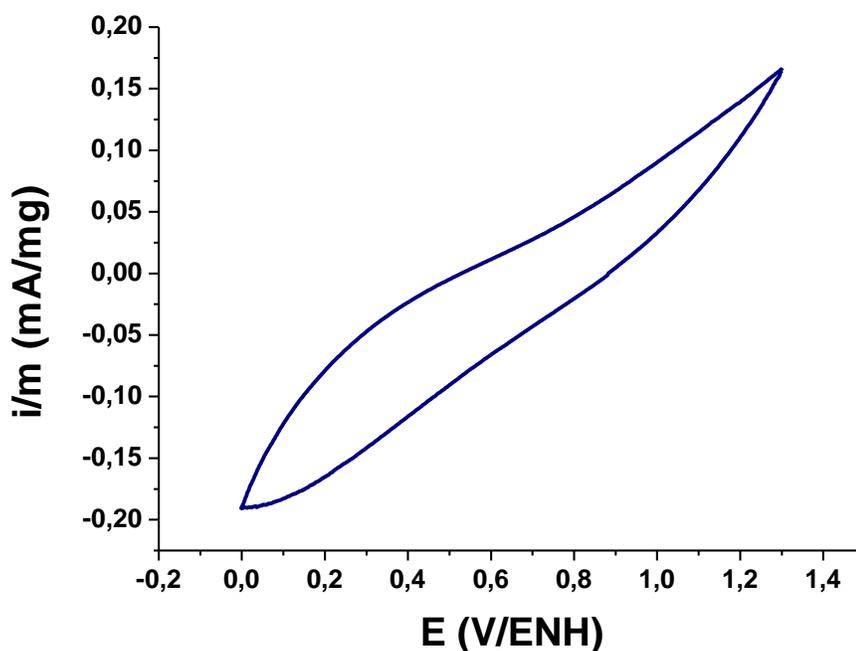


Figura 3.45. Voltamperograma de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una concentración de $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh en medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

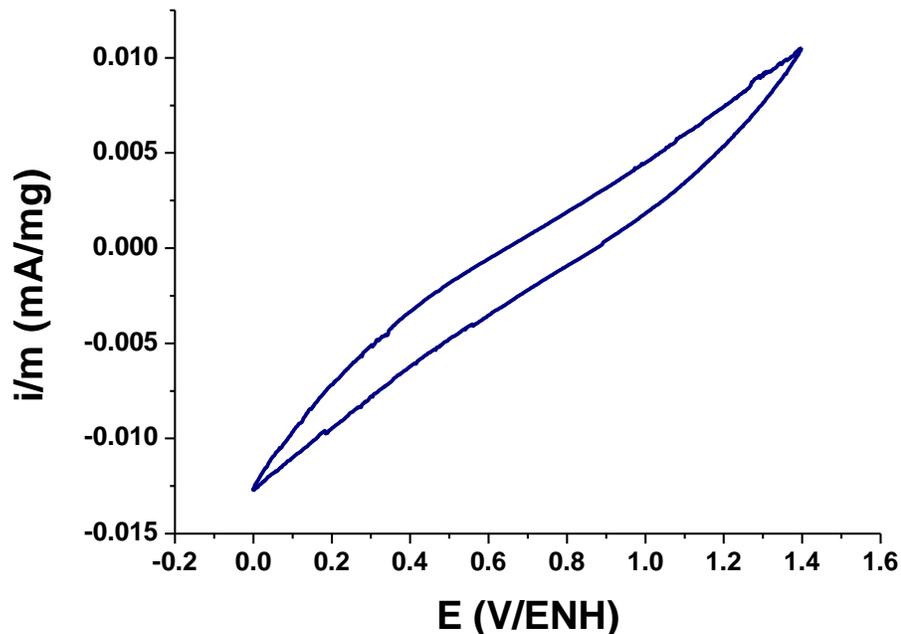


Figura 3.46. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una concentración de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh medio acuoso y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito.

Como se puede observar en los voltamperogramas de las nanopartículas sintetizadas a dos concentraciones diferentes de Rh, no presentan ningún tipo de señales, ni siquiera las señales de adsorción y desorción alrededor de $0,0-0,3 \text{ V/ENH}$ que si se observaron en las series de nanopartículas sintetizadas a potencial controlado y a diferentes valores de corriente, esto se debe a la presencia mayoritaria de Rh en solución durante la síntesis; por lo que es de esperarse que las partículas formadas tengan mayor porcentaje de Rh (como efectivamente lo muestra el análisis elemental), y por ende las señales correspondientes al platino sean inhibidas totalmente. En la figura 3.47 se superponen los voltamperogramas para todas las muestras, donde se observa el comportamiento descrito.

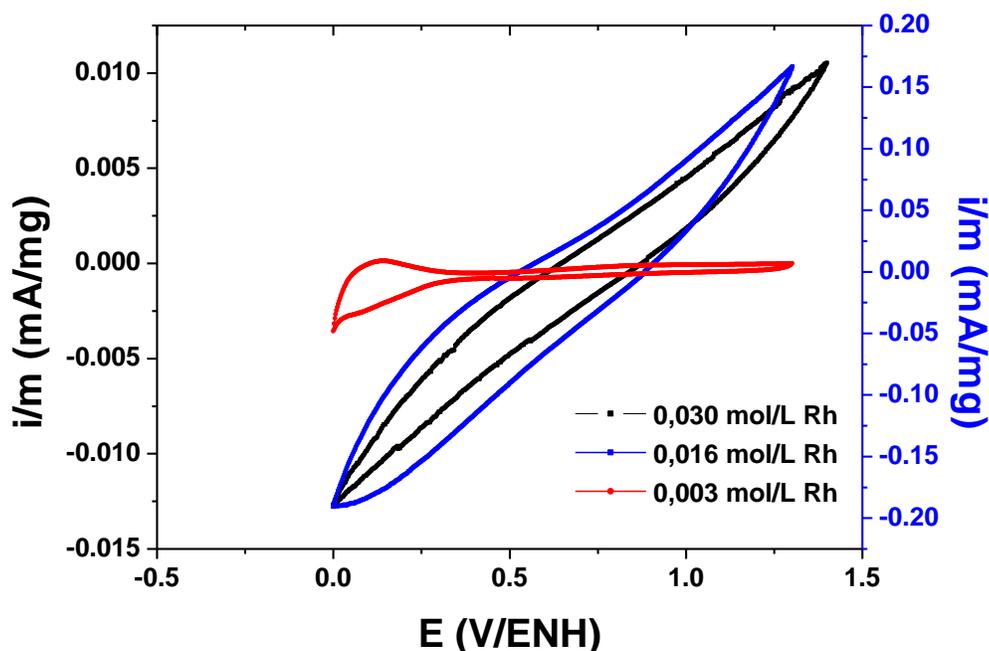


Figura 3.47. Comparación de los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ en medio acuoso y diferentes concentraciones de rodio. Escala azul ($1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Rh).

3.3. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhPd.

En las síntesis realizadas a continuación el estabilizante utilizado también fue el $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ (TPABr). Cada reacción se realizó en una solución de agua/etanol al 50%. En todos los casos se partió de disoluciones coloreadas debido al PdBr_2 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.

3.3.1. Influencia del potencial aplicado.

Las síntesis de nanopartículas mediante cronoamperometría se llevaron a cabo a $-0,5$; $-0,3$ y $-0,1 \text{ V/ENH}$ (síntesis 11, 12 y 13) y durante un tiempo aproximado de 2,5 horas; esto basado en los resultados obtenidos mediante la voltamperometría lineal (figura 3.48) tal como se explicó en el punto 3.2.1.

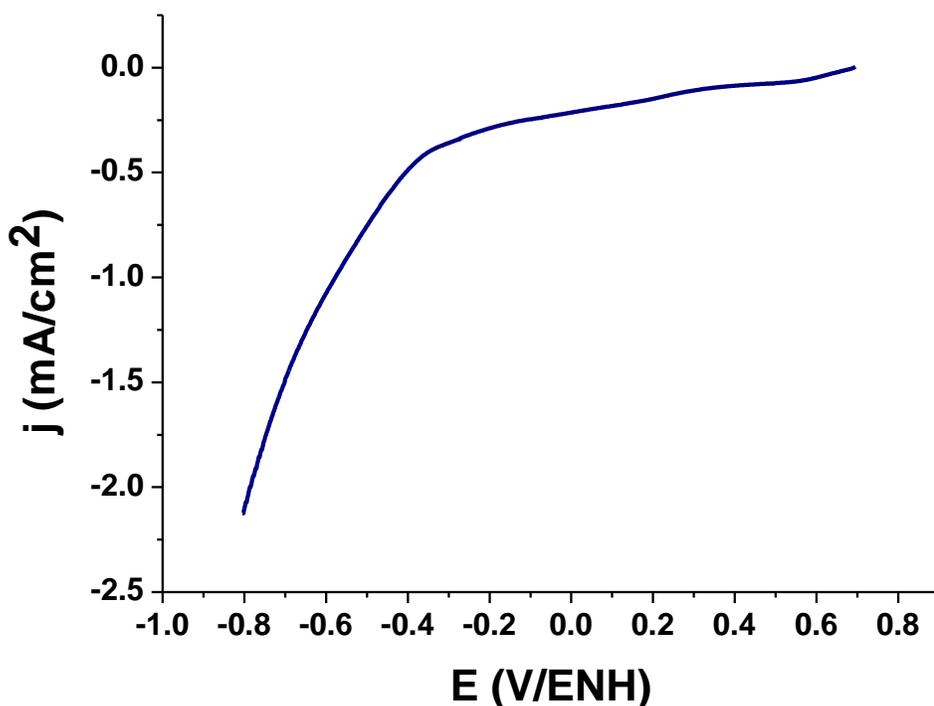


Figura 3.48. Voltamperograma lineal de una solución de $(C_3H_7)_4NBr$ 0,1 mol/L, $RhCl_3$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L y $PdBr_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L realizado a 50 mV/s sobre un electrodo de carbón vítreo de $0,6 \text{ cm}^2$ de superficie geométrica.

En la tabla 3.10 se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de las nanopartículas de RhPd a potencial controlado.

Tabla 3.10. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPd a potencial controlado.

Serie	Síntesis	E (V/ENH)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
E	11	-0,5	$(1 \cdot 10^{-3} Rh) / (1 \cdot 10^{-3} Pd)$	0,1 $(C_3H_7)_4NBr$	EtOH/Agua
	12	-0,3	$(1 \cdot 10^{-3} Rh) / (1 \cdot 10^{-3} Pd)$	0,1 $(C_3H_7)_4NBr$	EtOH/Agua
	13	-0,1	$(1 \cdot 10^{-3} Rh) / (1 \cdot 10^{-3} Pd)$	0,1 $(C_3H_7)_4NBr$	EtOH/Agua

3.3.1.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 3.49 se presenta una imagen obtenida a campo claro correspondiente a las nanopartículas de RhPd sintetizadas a un potencial constante de $-0,5$ V/ENH (síntesis 11) y donde se pueden observar partículas un poco aglomeradas.

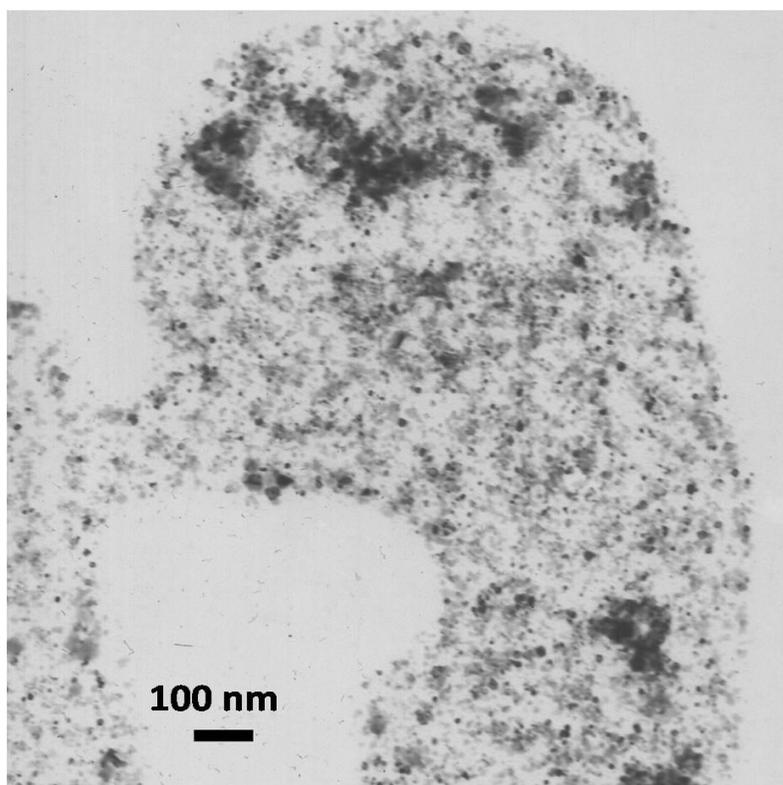


Figura 3.49. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado de $-0,5$ V/ENH.

En la figura 3.50 se muestra otra imagen obtenida para estas mismas nanopartículas (síntesis 11) en un microscopio electrónico de transmisión de 200 kV de voltaje acelerador, en ésta se observa gran cantidad de partículas, además de algunos aglomerados. Al realizar un detallado análisis de la imagen se encontró que el tamaño promedio de partícula fue de $(0,9 \pm 0,1)$ nm.

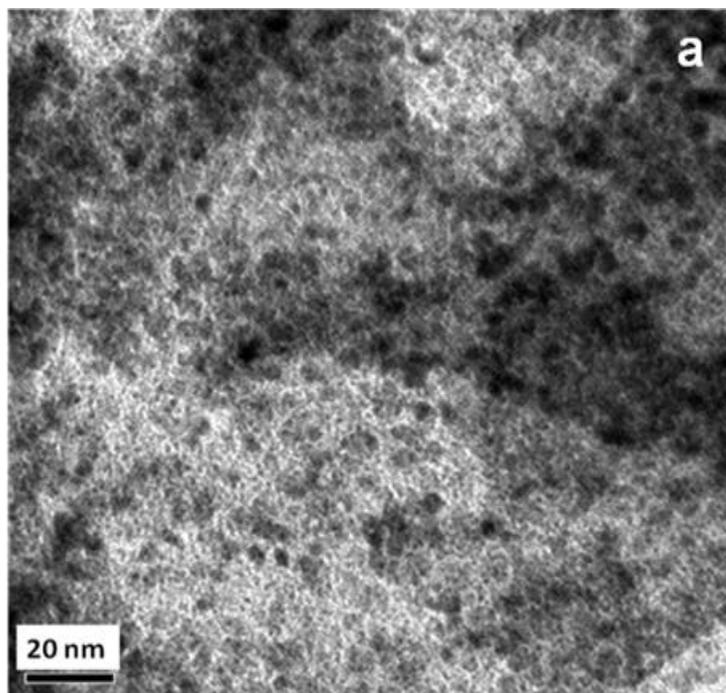


Figura 3.50. Imagen de campo claro correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH.

El análisis elemental de estas nanopartículas indicó 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/ENH y el de Rh es $+0,83$ V/ENH como el potencial aplicado es de $-0,5$ V/ENH, la diferencia de potencial es mayor para el caso del Pd, por lo tanto éste se deposita en mayor cantidad. También puede ocurrir el fenómeno de sobrepotencial (η) para la deposición de Rh.

La imagen de alta resolución de estas nanopartículas se muestra en la figura 3.51, donde el círculo rojo encierra el área de una nanopartícula, las líneas que se observan corresponden a la separación entre planos, correspondiendo estas distancias a 2,2 Å, la cual puede atribuirse a la familia de planos (111) del rodio metálico Rh (0) o del óxido de rodio (RhO_2).

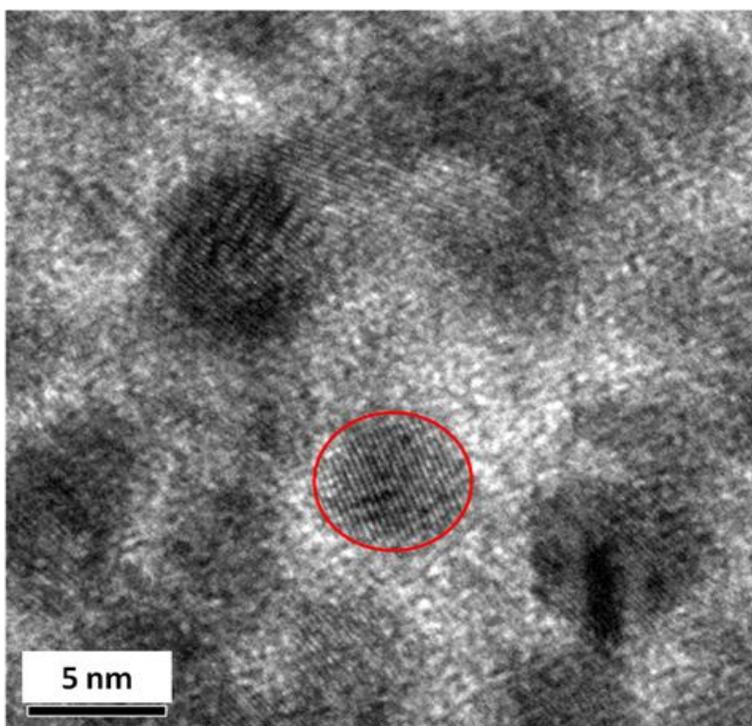
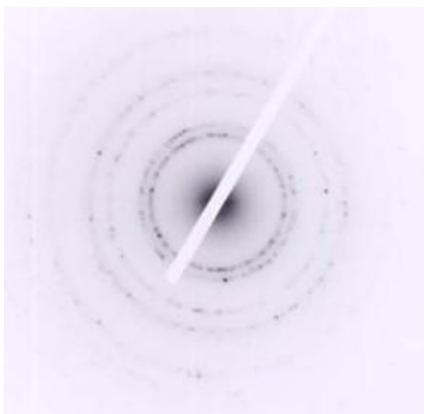


Figura 3.51. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5 \text{ V/ENH}$.

La figura 3.52 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para estas nanopartículas, la indexación del mismo indica la presencia de una fase oxidada del bimetalico (PdRhO_2) o del paladio metálico (Pd). En la tabla de la misma figura se indican las distancias interplanares experimentales y las de JPDS-ICDD.



RhPd -0,5 V/ENH		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,27	2,2644 PdRhO ₂ (104)	27-1325
	2,2516 Pd (111)	88-2335
1,96	2,0088 PdRhO ₂ (009)	27-1325
	1,9500 Pd (200)	88-2335
1,39	1,3503 PdRhO ₂ (116)	27-1325
	1,3788 Pd (220)	88-2335
1,18	1,1758 Pd (311)	88-2335

Figura 3.52. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

La síntesis 12, se llevó a cabo mediante una cronoamperometría a -0,3 V/ENH. La imagen de MET obtenida para esta síntesis con su correspondiente histograma, se muestra en la figura 3.53. Al realizar el respectivo análisis, se determinó que la distribución de tamaños de las partículas se encuentra entre (0,5 - 4,0) 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 $(1,7 \pm 0,1)$ nm.

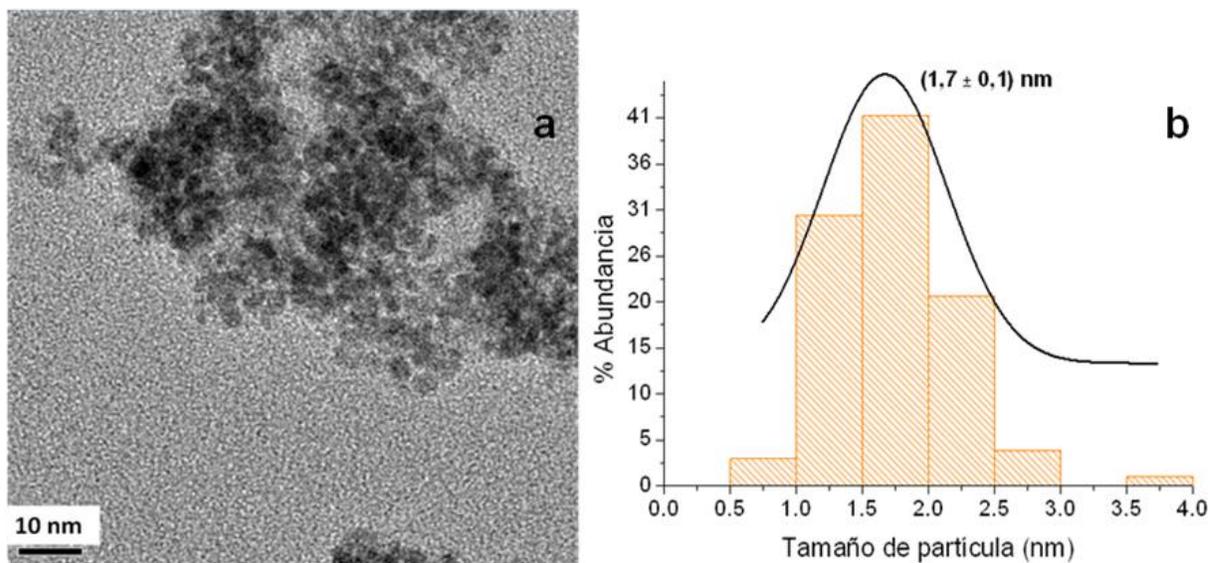


Figura 3.53. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,3 V/ENH.

La figura 3.54, muestra la imagen de alta resolución de las nanopartículas sintetizadas a $-0,3$ V/ENH, la zona encerrada en el círculo rojo es una de las nanopartículas que se muestran, allí se puede observar la separación entre planos, estas distancias corresponden al igual que en el caso anterior a $2,2$ Å, la cual pueden atribuirse a la familia de planos (111) del RhO_2 o del Rh (0).

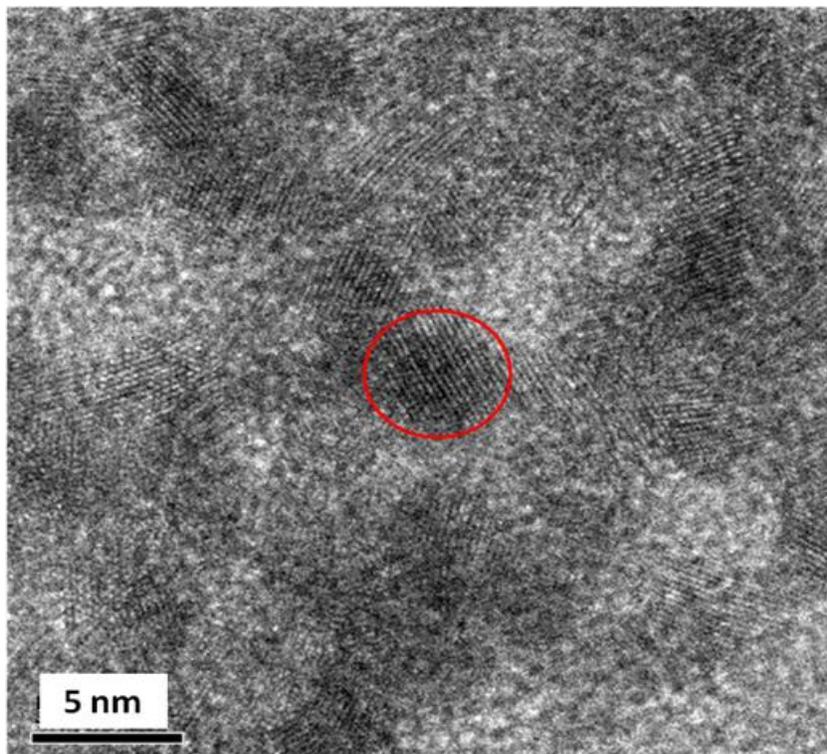


Figura 3.54. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,3$ V/ENH.

Por este método también se sintetizaron nanopartículas a $-0,1$ V/ENH, el análisis por MET dio como resultado la imagen de campo claro que se muestra en la figura 3.55, al medir los diámetros de las partículas se construye el histograma correspondiente, donde el tamaño promedio de partícula es de $(2,2 \pm 0,1)$ nm y el intervalo de tamaño está entre $(1,0 - 3,5)$ nm.

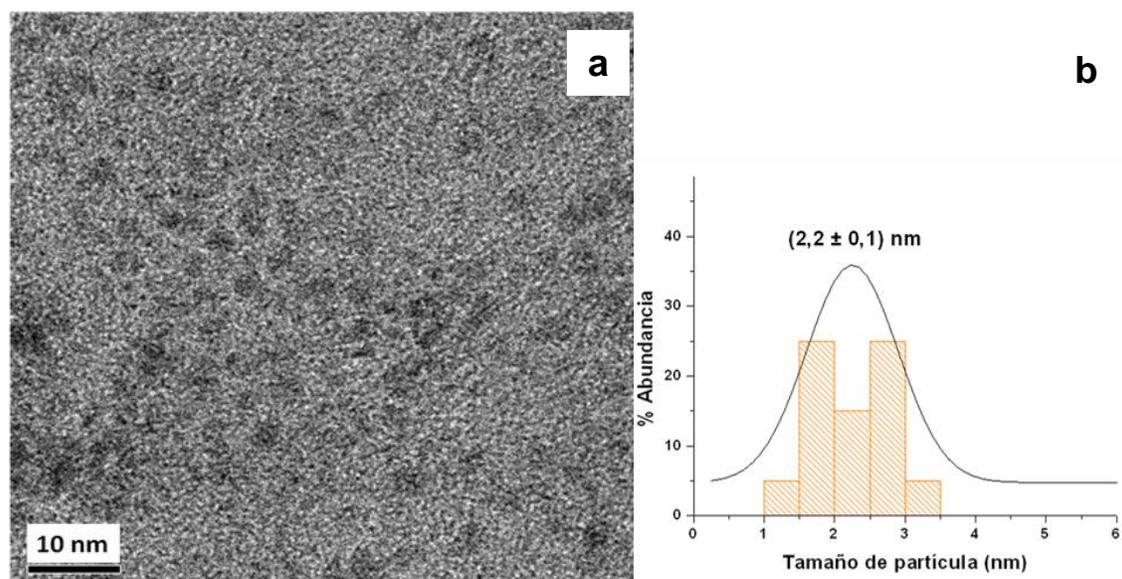


Figura 3.55. a) Imagen de campo claro y b) Histograma de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,1$ V/ENH.

El análisis elemental arrojó un porcentaje de Pd de 91% y de Rh de 9%. Comparando los porcentajes de metal de la síntesis 11 y 13 se puede observar que la proporción de Rh/Pd no varió con el potencial aplicado.

Para las nanopartículas sintetizadas a un potencial de $-0,1$ V/ENH fue posible obtener el patrón de difracción de electrones, figura 3.56. En éste, se observan anillos que indican la presencia de nanopartículas, puntos sobre los anillos que indican la misma fase de las nanopartículas pero mas grandes, y algunos puntos fuera de éstos, lo que indica la presencia de otra fase de mayor tamaño. En este caso no se pueden deducir las fases presentes, ya que sólo se pudieron medir dos anillos. Es importante señalar que los patrones de difracción de esta muestra se

tomaron en un microscopio diferente (100 kV de aceleración) del empleado en la figura 3.55.

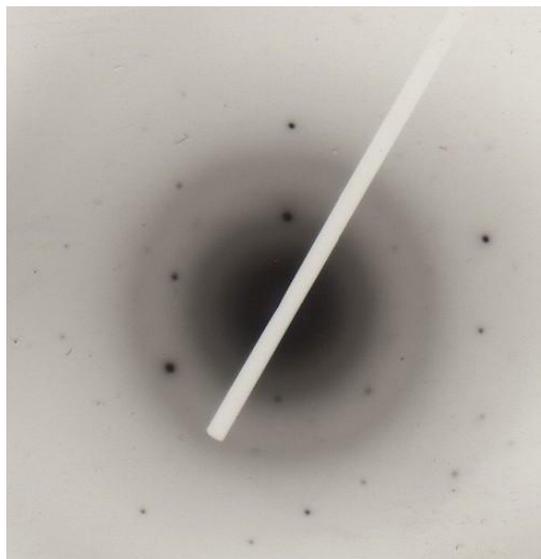


Figura 3.56. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,1$ V/ENH.

En la tabla 3.11 se resumen los resultados obtenidos para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado. Con respecto a los tamaños promedio de partículas y los potenciales aplicados para cada síntesis, se puede decir que a medida que el potencial aplicado es más negativo el tamaño de partícula disminuye, este resultado corrobora lo que se esperaba ya que un mayor sobrepotencial favorece la formación de mayor número de centros metálicos en menor tiempo⁶, los cuales son estabilizados por el surfactante, en este caso un estabilizante electrostérico como lo es el TPABr, evitando así el crecimiento de los centros metálicos y la aglomeración de los mismos.

Tabla 3.11. Tamaño promedio, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.

Síntesis	E (V/ENH)	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis elemental Rh/Pd
11	-0,5	0,9 ± 0,1	0,5-2,0	10/90
12	-0,3	1,7 ± 0,1	0,5-4,0	-
13	-0,1	2,2 ± 0,1	1,0-3,5	9/91

3.3.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.

Las nanopartículas de RhPd, sintetizadas por cronoamperometría en EtOH/H₂O como solvente y TPABr como estabilizante y electrolito, fueron caracterizadas en H₂SO₄ 0,5 mol/L. Igual que en la sección 3.2, se realizó el estudio electroquímico del material másico con la finalidad de comparar su comportamiento con el de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas. En las figuras 3.20 y 3.57, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo de Rh y uno de Pd másicos respectivamente, bajo las mismas condiciones experimentales que se utilizaron para caracterizar a las nanopartículas de RhPd.

Para el electrodo de Pd (figura 3.57), se pueden observar: a) una zona de formación de óxidos de Pd a 0,99 V/ENH aproximadamente, b) una zona donde se aprecia la reducción de los óxidos de Pd alrededor de 0,65 V/ENH y c) una zona de adsorción y desorción de hidrógeno entre 0,1 - 0,2 V/ENH.

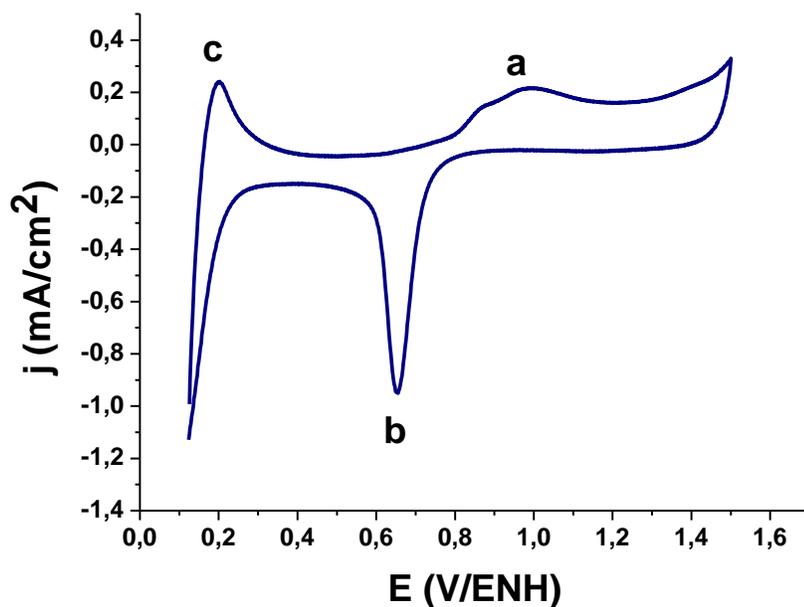


Figura 3.57. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L, sobre un electrodo másico de Pd de $1,10 \text{ cm}^2$ de área, a 50 mV/s.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPd sintetizados a potencial constante. Las nanopartículas bajo estudio fueron sometidas a un tratamiento térmico previo al análisis voltamperométrico, con la finalidad de remover el estabilizante.

En la figura 3.58 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH, donde se pueden observar algunas de las señales características de los metales utilizados, no obstante la zona de adsorción y desorción de hidrógeno no se aprecia. A pesar del solapamiento de algunas señales, se puede decir que la superficie está conformada por ambos metales.

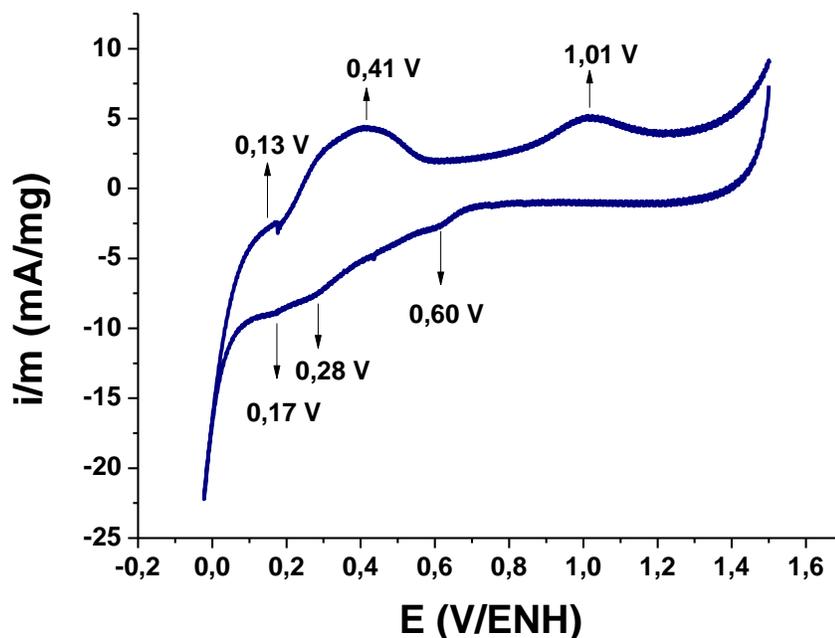


Figura 3.58. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,5$ V/ENH (síntesis 11).

La figura 3.59 muestra el voltamperograma cíclico de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,3$ V/ENH; 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 V/ENH de forma análoga a la que se observó para los electrodos de los materiales másicos.

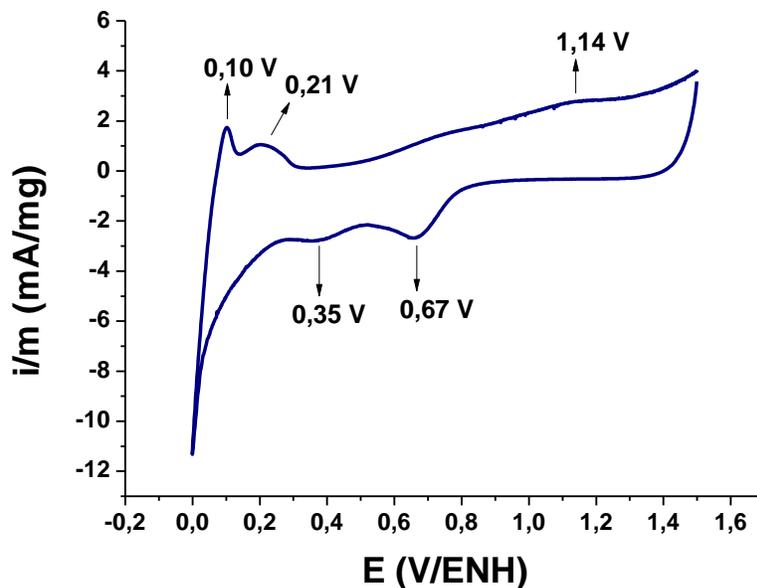


Figura 3.59. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a -0,3 V/ENH (síntesis 12).

El voltamperograma cíclico obtenido para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas a -0,1 V/ENH se aprecia en la figura 3.60, 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.

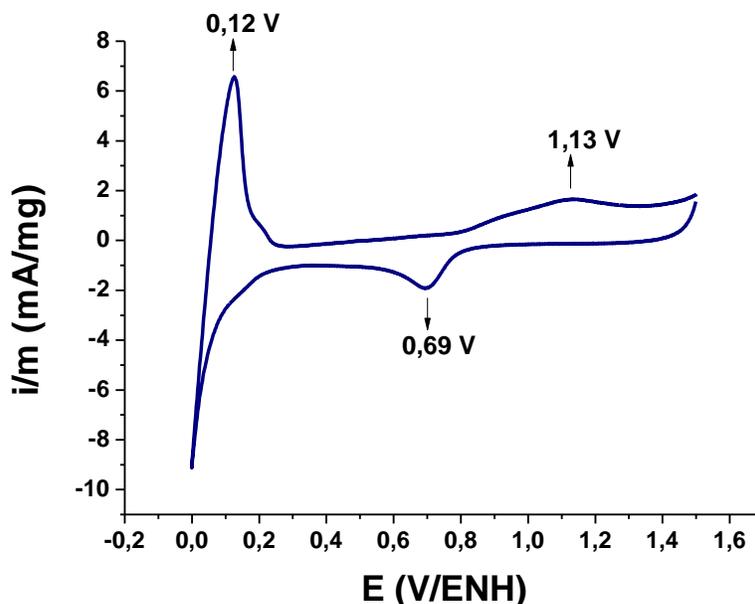


Figura 3.60. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a -0,1 V/ENH (síntesis 13).

Si se comparan los voltamperogramas obtenidos, para la caracterización de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado, con los obtenidos para los metales másicos, 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 nanopartículas¹⁰, vale destacar que no se observa proporcionalidad ni dependencia entre dicho aumento y el voltaje aplicado en la síntesis.

En la figura 3.61 se representan, en un mismo gráfico, los voltamperogramas resultantes de las caracterizaciones de las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado. Aquí también existen diferencias en la corriente de la doble capa electroquímica, mostrando un mayor aumento aquellas partículas sintetizadas a -0,3 y -0,5 V/ENH ya que son las que presentan el menor tamaño de partícula en esta serie¹¹.

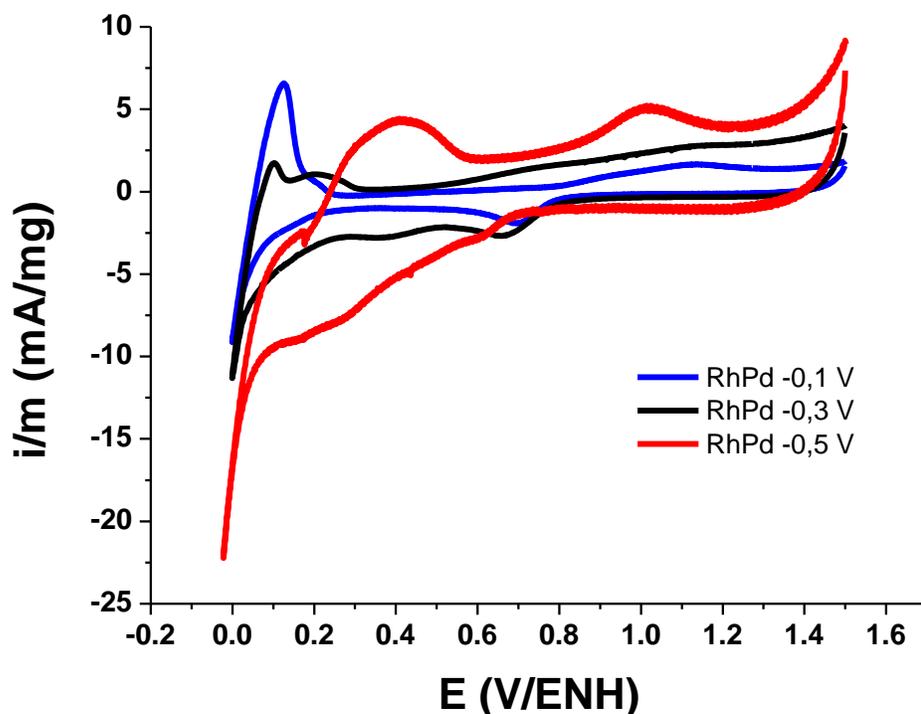


Figura 3.61. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a potencial controlado en H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s.

Para corroborar el hecho de que sean realmente bimetalicas se compararon los voltamperogramas obtenidos de Rh y Pd con los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a diferentes valores de potencial. En el caso de las nanopartículas sintetizadas a $-0,5$ V/ENH, las señales de Rh y Pd obtenidas presentan un corrimiento de potencial por lo tanto podemos decir que estamos en presencia de nanopartículas bimetalicas; este hecho también fue corroborado por el patrón de difracción obtenido para las nanopartículas sintetizadas a este potencial.

3.3.2. Influencia de la corriente aplicada.

Para estudiar el efecto que produce la densidad corriente impuesta en la síntesis de nanopartículas de RhPd, se sintetizaron tres muestras a -5 mA/cm², -2 mA/cm² y -1 mA/cm². 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 misma manera que las anteriores.

En la tabla 3.12 se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de nanopartículas de RhPd a corriente constante.

Tabla 3.12. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPd a corriente constante.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
	14	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Pd)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
F	15	-2,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Pd)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
	16	-1,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Pd)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.3.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En la figura 3.62 puede observarse una imagen de microscopía electrónica de transmisión de las partículas de RhPd obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$. En esta síntesis se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de $1,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ y una distribución de tamaño entre (1,0 - 5,0) nm.

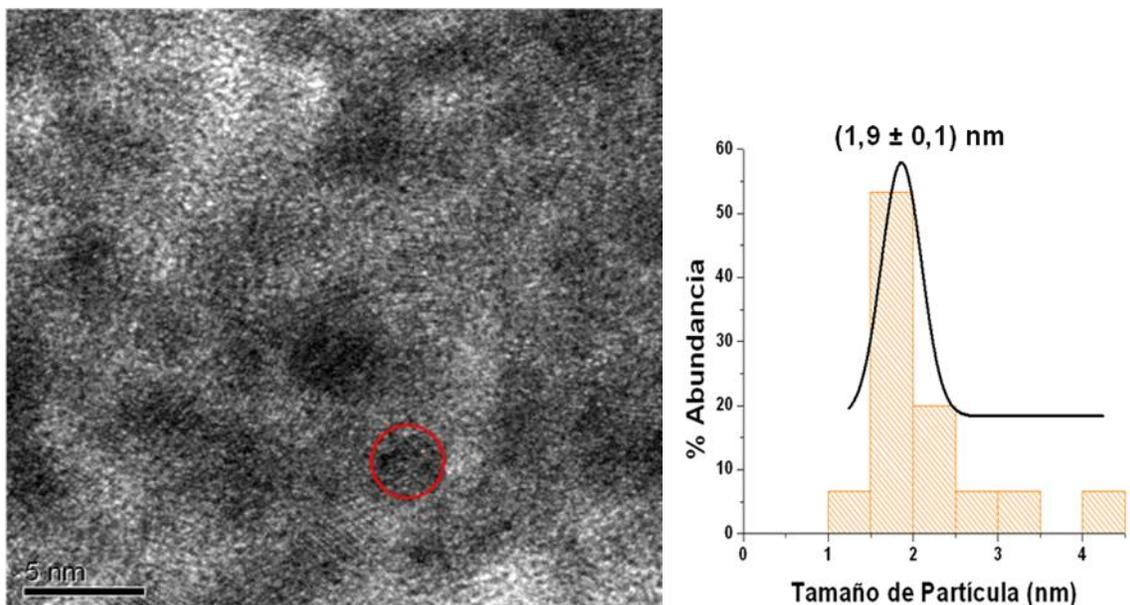


Figura 3.62. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 14) y b) Histograma correspondiente a la imagen 3.62a.

En la figura 3.63 se muestra el patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas, que es en forma de anillos y puntos, lo cual es indicativo del carácter cristalino y nanométrico del material sintetizado. La indexación de este patrón permite establecer que en la muestra pueden estar presentes fases metálicas de paladio (Pd) así como fases oxidadas de rodio (RhO_2) y del paladio ($\text{Pd}_{0,5}\text{Pd}_3\text{O}_4$).

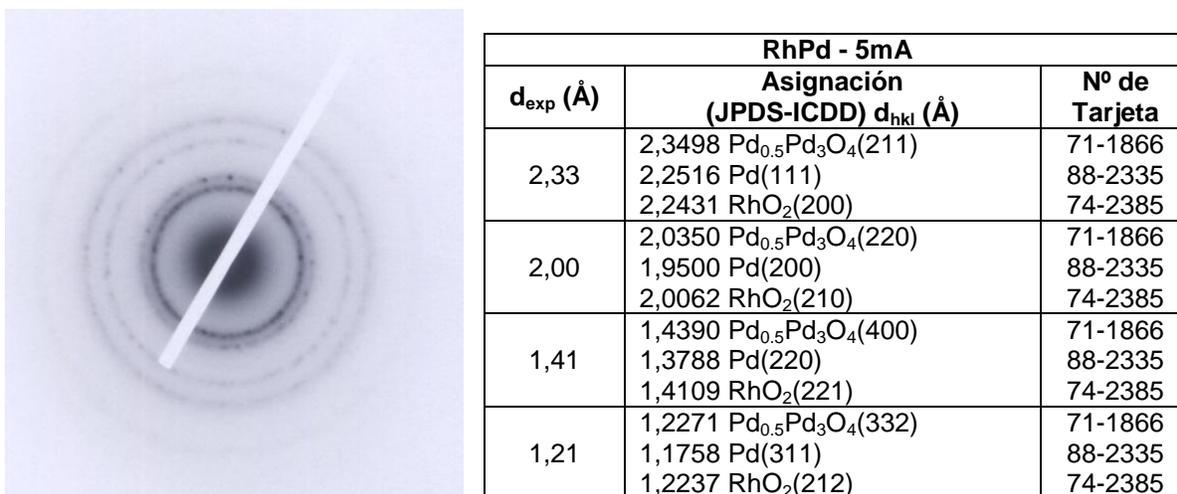


Figura 3.63. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

La imagen correspondiente a las nanopartículas obtenidas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$ y su respectivo histograma se pueden observar en la figura 3.64. En la micrografía se observa que las partículas están bien separadas, lo que facilitó la determinación de su tamaño (el círculo rojo demarca una partícula); y poder construir el histograma correspondiente. La distribución de tamaño de partícula está entre 1,4 - 3,0 nm y el tamaño promedio de éstas fue de $(2,0 \pm 0,1) \text{ nm}$.

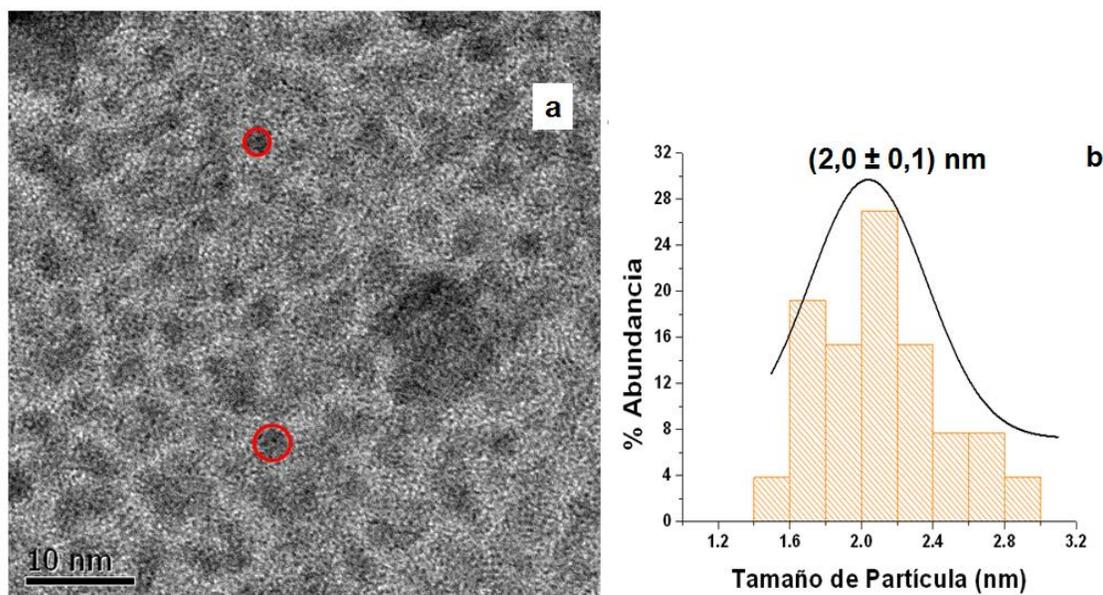


Figura 3.64. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$ y b) Histograma correspondiente a la imagen 3.64a.

La imagen de alta resolución de estas nanopartículas se presenta en la figura 3.65, donde el círculo rojo muestra una separación entre planos de 2,2 Å, la cual puede atribuirse a la familia de planos (111) del RhO_2 o del Rh (0).

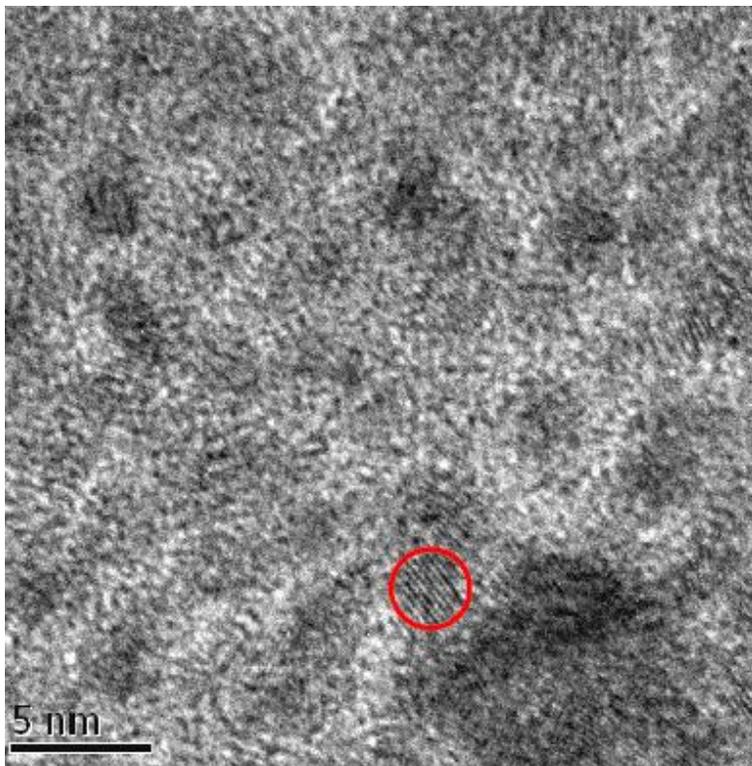
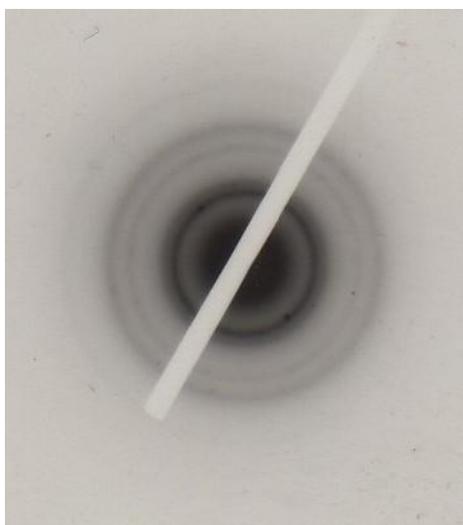


Figura 3.65. Imagen en alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$

El patrón de difracción de electrones obtenido para estas nanopartículas se muestra en la figura 3.66; este patrón de anillos indica que el material bajo estudio es de tamaño nanométrico; la indexación del mismo permite establecer que en la muestra pueden estar presentes fases oxidadas de rodio (RhO_2) y paladio (PdO_2 ó $\text{Pd}_{0,5}\text{Pd}_3\text{O}_4$).



RhPd - 2mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,12	2,0350 Pd _{0,5} Pd ₃ O ₄ (220)	71-1866
	2,2150 PdO ₂ (111)	34-1101
	2,2128 RhO ₂ (111)	74-2385
1,75	1,8202 Pd _{0,5} Pd ₃ O ₄ (310)	71-1866
	1,6810 PdO ₂ (211)	34-1101
	1,6824 RhO ₂ (211)	74-2385
1,32	1,2870 Pd _{0,5} Pd ₃ O ₄ (420)	71-1866
	1,3457 PdO ₂ (301)	34-1101
	1,3459 RhO ₂ (301)	74-2385
1,10	1,1288 Pd _{0,5} Pd ₃ O ₄ (431)	71-1866
	1,1087 PdO ₂ (222)	34-1101
	1,1064 RhO ₂ (222)	74-2385

Figura 3.66. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

La figura 3.67 (a) muestra la imagen de campo claro de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 16); a pesar de que se puede observar aglomeración de las partículas, fue posible determinar el tamaño de cada partícula; con dichos datos se construyó el histograma correspondiente (figura 3.67 b), donde la distribución de tamaños de partículas va desde 2,0 nm hasta 9,0 nm; al hacer un ajuste gaussiano de los datos, se obtiene que el tamaño promedio de partícula es de $(5,2 \pm 0,2) \text{ nm}$.

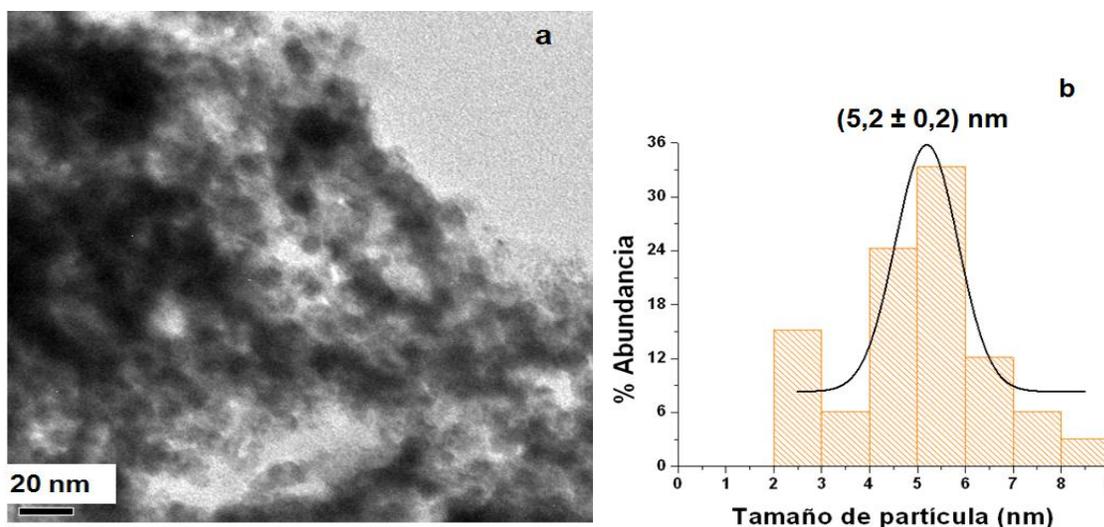


Figura 3.67. a) Imagen de campo claro y b) histograma de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$.

En la figura 3.68 se muestra una imagen de alta resolución de las nanopartículas RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$; la imagen en el recuadro muestra la separación entre planos en una partícula, esta distancia es de $2,0 \text{ \AA}$, y puede corresponder a la familia de planos (210) del RhO_2 .

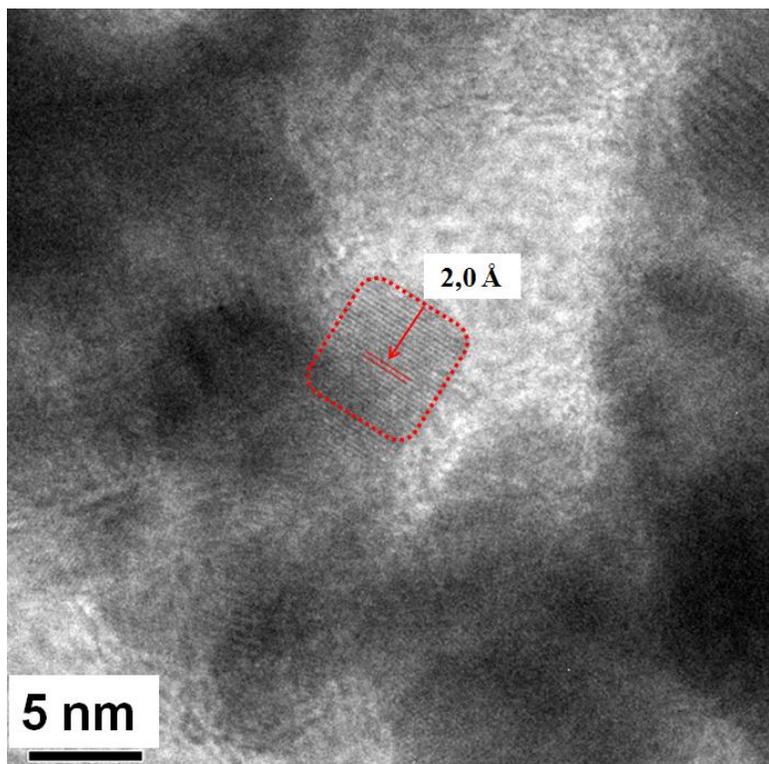
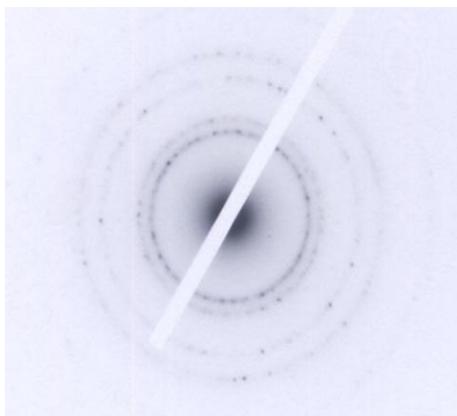


Figura 3.68. Imagen de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$.

La figura 3.69 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para esta síntesis, el cual es de anillos y puntos; al comparar las distancias interplanares experimentalmente y las distancias reportadas en las tablas JPDS-ICDD; se puede decir que las fases que se encuentran presentes son el paladio y rodio metálico (Pd (0) y Rh (0)).



RhPd - 1mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,25	2,2112 Rh(111)	88-2334
	2,2516 Pd(111)	88-2335
1,94	1,9150 Rh(200)	88-2334
	1,9500 Pd(200)	88-2335
1,37	1,3541 Rh(220)	88-2334
	1,3788 Pd(220)	88-2335
1,16	1,1547 Rh(311)	88-2334
	1,1758 Pd(311)	88-2335

Figura 3.69. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En resumen, en todas las síntesis de las nanopartículas RhPd 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 nanopartículas¹².

La tabla 3.13 muestra los tamaños promedio de partículas y la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas a densidad de corriente constante, aquí se puede observar que a mayor densidad de corriente, menor es el tamaño de partícula lo que puede atribuirse a la mayor formación de centros metálicos en menor tiempo a medida que se aumenta la densidad de corriente⁹.

Tabla 3.13. Tamaño promedio de partícula y distribución de tamaño obtenido para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante.

Síntesis	i (mA/cm ²)	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)
14	-5,0	(1,9 ± 0,1)	1,0 – 4,5
15	-2,0	(2,0 ± 0,1)	1,4 – 3,0
16	-1,0	(5,2 ± 0,2)	2,0 – 9,0

3.3.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a corriente constante.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos en H₂SO₄ 0,5 mol/L de las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a densidad de corriente constante en EtOH/H₂O como solvente y TPABr como estabilizante y electrolito.

Al comparar los voltamperogramas correspondientes a los metales másicos y a las nanopartículas de RhPd, se observa un corrimiento en las señales características de ambos metales lo que es indicativo de la presencia del bimetálico. 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.

En la figura 3.70 se muestra el voltamperograma cíclico, obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$. Se pueden observar 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 que se encuentra entre 0 y 0,1 V/ENH, tal y como se observa en los voltamperogramas de Rh y Pd másicos.

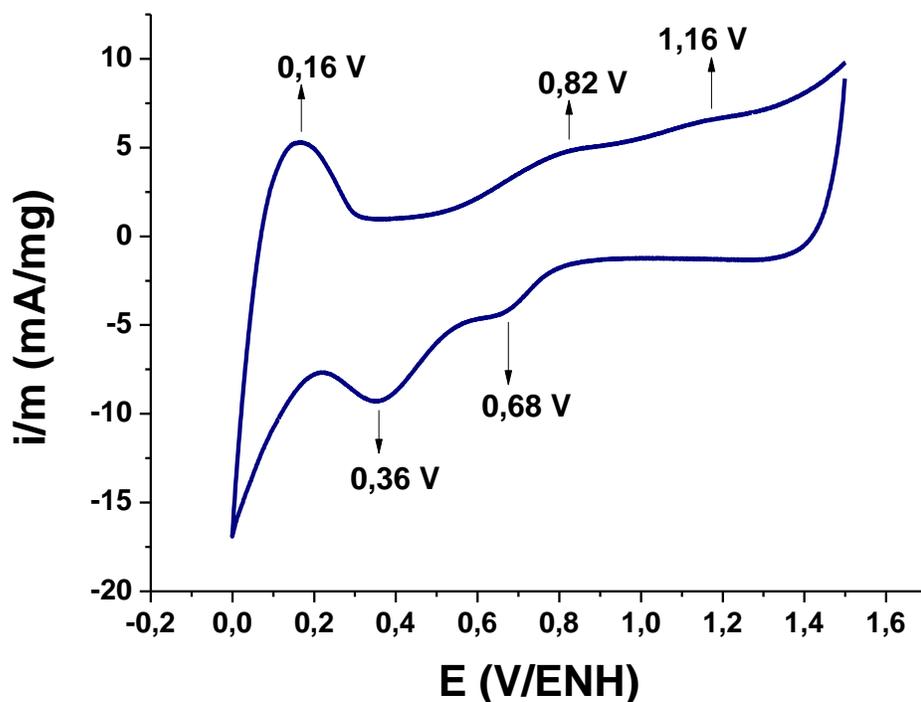


Figura 3.70. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 14).

El voltamperograma cíclico que se muestra en la figura 3.71, corresponde a las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$. En este caso las señales se observan mucho más claras que en el caso anterior. Las señales obtenidas corresponden a ambos metales y al presentar un corrimiento en los valores de potencial podemos asegurar la presencia del bimetálico. 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.

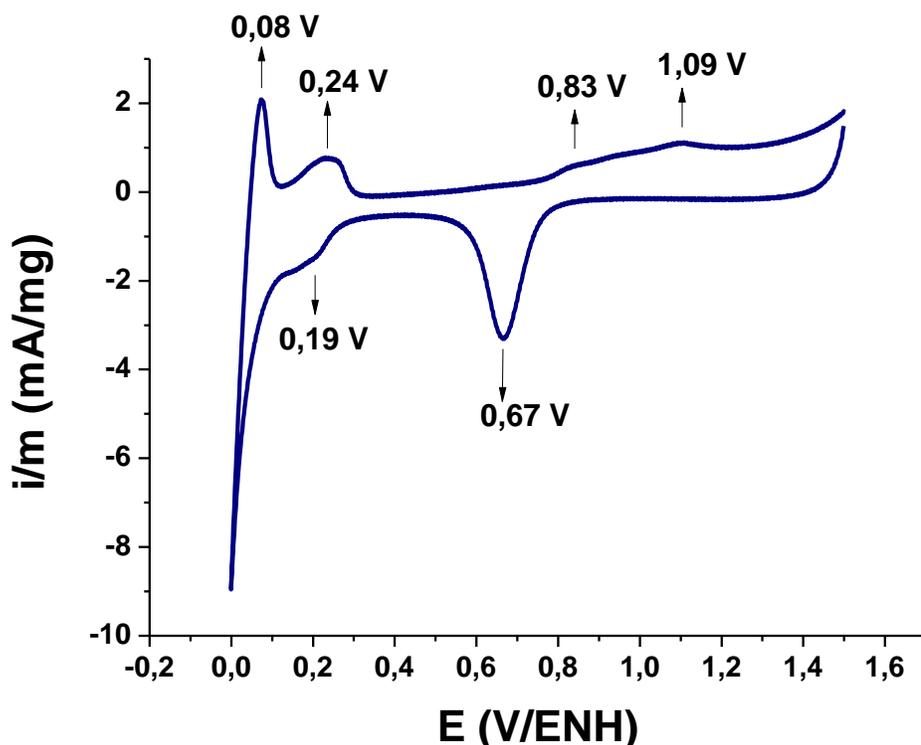


Figura 3.71. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 15).

Si comparamos las figuras 3.70 y 3.71 en las señales correspondientes al rodio se puede decir que las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ tienen mayor proporción de Rh en su superficie que aquellas sintetizadas a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$. 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 mA/cm^2 y cuando la síntesis es a $-2,0 \text{ mA/cm}^2$ la proporción superficial de Pd se hace mayor con respecto a la de Rh.

La figura 3.72 muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la caracterización de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$; 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 el caso de las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ se puede decir que hay formación del

bimetálico ya que las respuestas redox de las nanopartículas presentan un corrimiento con respecto a los procesos de oxidación y reducción de los metales en estudio en su forma másica ; la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se observa bastante marcada, en comparación a los otros procesos. Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica complementan lo obtenido por difracción de electrones, donde se determinó la presencia de Rh (0) y Pd (0).

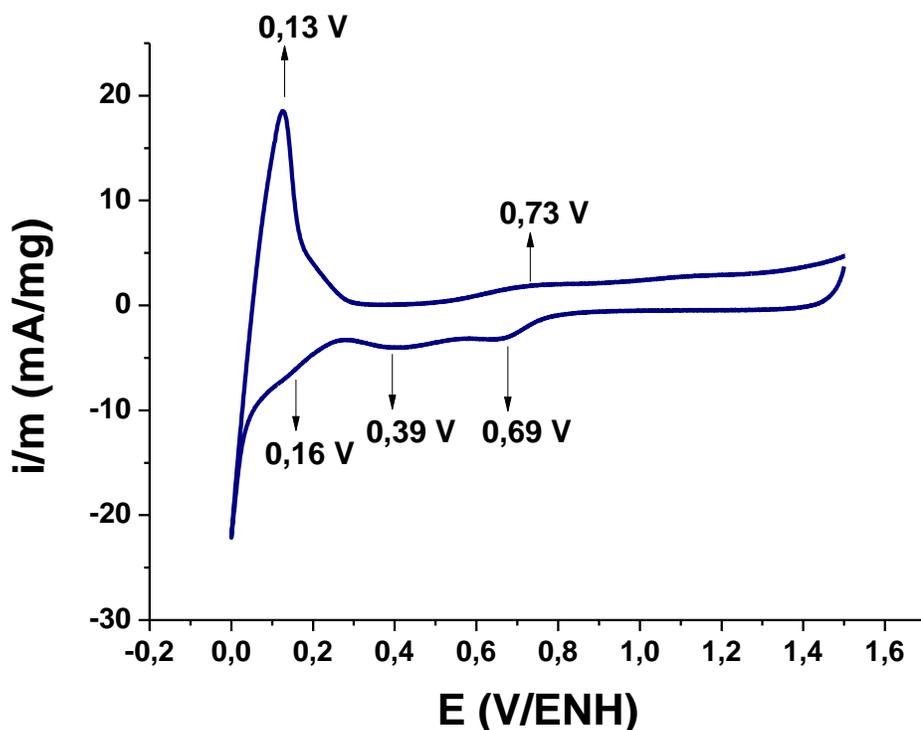


Figura 3.72. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 16).

Si se comparan los voltamperogramas de la caracterización de los electrodos de Rh (figura 3.20) y Pd (figura 3.57), con los correspondientes a las nanopartículas de RhPd sintetizadas a densidad de corriente constante 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. Por otra parte, si se comparan entre sí, los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de RhPd sintetizadas

a $-5,0$; $-2,0$ y $-1,0$ mA/cm^2 (figura 3.73), se encuentra que las nanopartículas sintetizadas a $-5,0$ mA/cm^2 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. Además al estudiar los voltamperogramas se observa que el obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0$ mA/cm^2 tiene señales atribuibles tanto al Rh como al Pd, a diferencia de las demás cuyos voltamperogramas se asemejan más al del Pd.

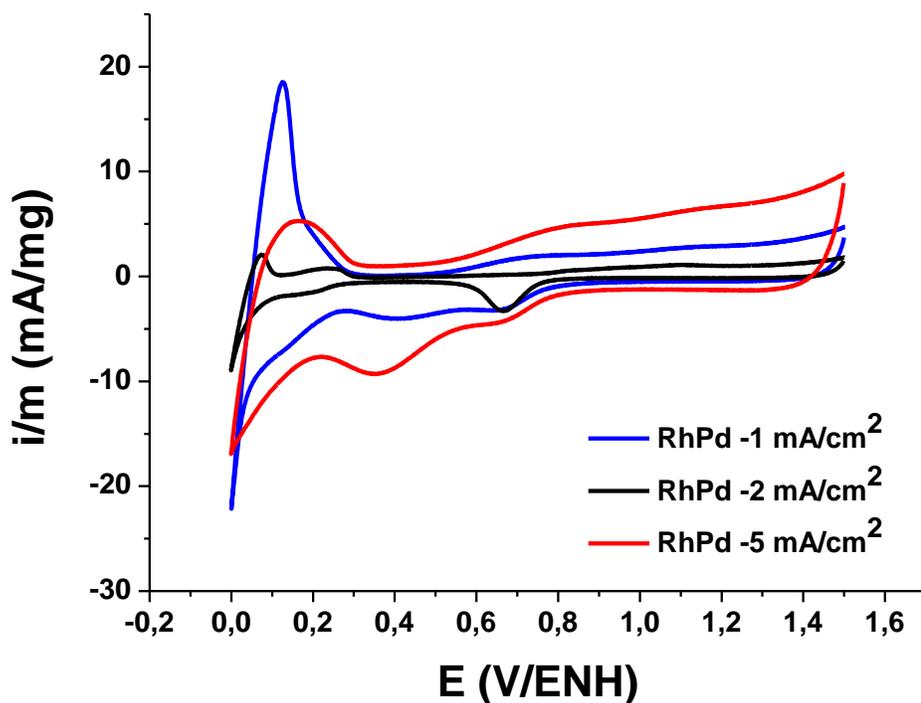


Figura 3.73. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a corriente constante en H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s.

3.3.3. Influencia sobre la señal electroquímica de las nanopartículas de RhPd al variar la concentración de los precursores metálicos.

Mediante la técnica de cronopotenciometría también se sintetizaron nanopartículas RhPd variando la concentración de los precursores metálicos (síntesis 19 y 20). Las variaciones que se realizaron fueron con la intención de comparar la influencia de estos parámetros en las propiedades redox de las partículas.

La tabla 3.14 muestra las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de nanopartículas de RhPd a densidad de corriente constante ($-5,0 \text{ mA/cm}^2$) con variación de la concentración de los precursores metálicos.

Tabla 3.14. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt con variación de los precursores metálicos.

Serie	Síntesis	j (mA/cm^2)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente ($10,00 \pm 0,02$) mL
	14	-5,0	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua
G	19	-5,0	($1 \cdot 10^{-2}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua
	20	-5,0	($1 \cdot 10^{-1}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua

Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las síntesis de la tabla 3.15 se muestran en la figura 3.74; 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, por lo tanto las nanopartículas que tienen una mejor respuesta voltamperométrica, son aquellas que fueron sintetizadas con menor concentración molar de Rh ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Rh}$).

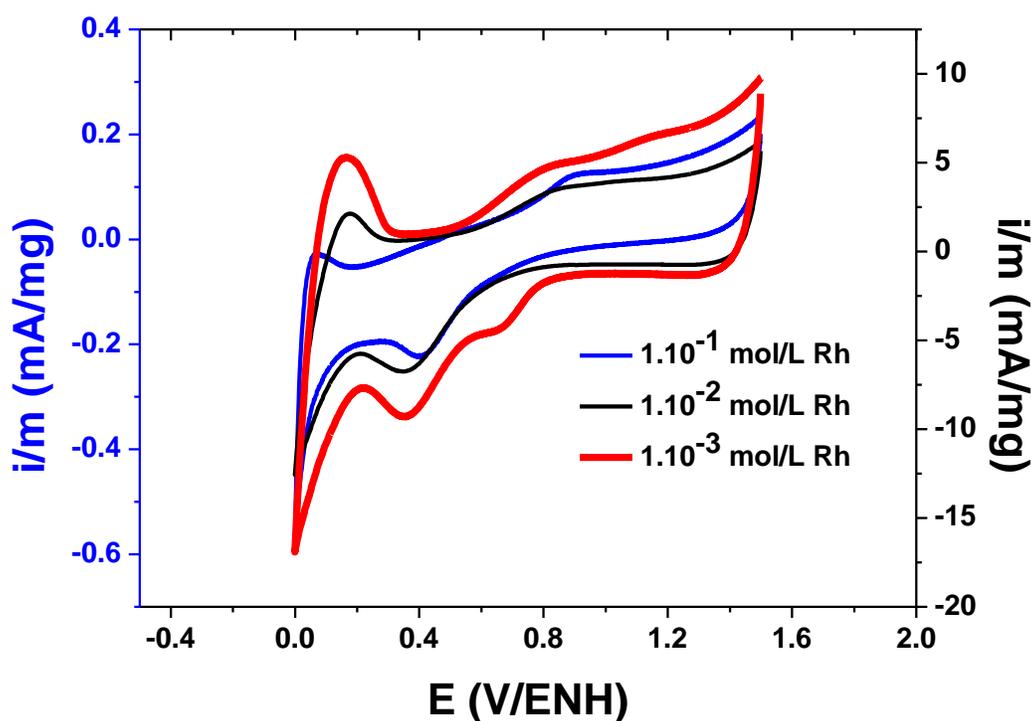


Figura 3.74. Voltamperogramas cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración molar de Rh. Concentración de Rh de 0,1 mol/L escala de la izquierda.

3.3.4. Estudio por Espectroscopía UV-visible de las nanopartículas bimetálicas RhPd

Otra manera de caracterizar las nanopartículas es a través de la espectroscopía UV-Vis ya que se ha demostrado que las nanopartículas metálicas sufren ciertas transiciones electrónicas, gracias a los electrones libres confinados en su superficie, este fenómeno es conocido como plasmones de superficie¹³. 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.

Los espectros que se muestran en la figura 3.75, corresponden a los obtenidos para una solución acuosa de Pd^{2+} y una suspensión de las nanopartículas monometálicas de Pd, donde se puede apreciar, que en la región del visible el complejo formado por la sal de Pd utilizada (PdBr_2) en agua no muestra mayores señales, sólo un pequeño pico a 199 nm, mientras que las nanopartículas monometálicas de Pd, muestran una máxima bien definida a 191 nm, esto debido a la excitación de los plasmones de superficie confinados en la superficie de las nanopartículas¹³.

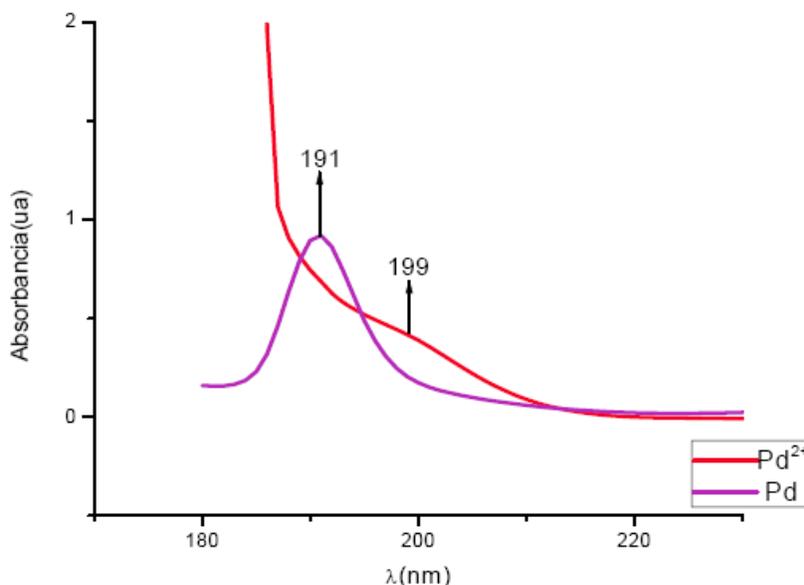


Figura 3.75. Espectros UV-visible en medio acuoso de Pd^{2+} ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/L) y una dispersión de las nanopartículas monometálicas de Pd.

La comparación del espectro de Rh^{3+} con el obtenido para las nanopartículas monometálicas Rh se observa en la figura 3.76, donde es notorio que tanto el complejo de Rh^{3+} en solución como las nanopartículas monometálicas de Rh muestran bandas definidas de absorción. El espectro para las nanopartículas de rodio muestra una banda de forma distinta pero en la misma región que la obtenida para el Rh^{3+} lo que sugiere que estas partículas pudiesen estar oxidadas; es de notar que ocurre un corrimiento a longitudes de ondas menores indicando que las transiciones electrónicas que ocurren en las nanopartículas son más energéticas que las del complejo en solución.

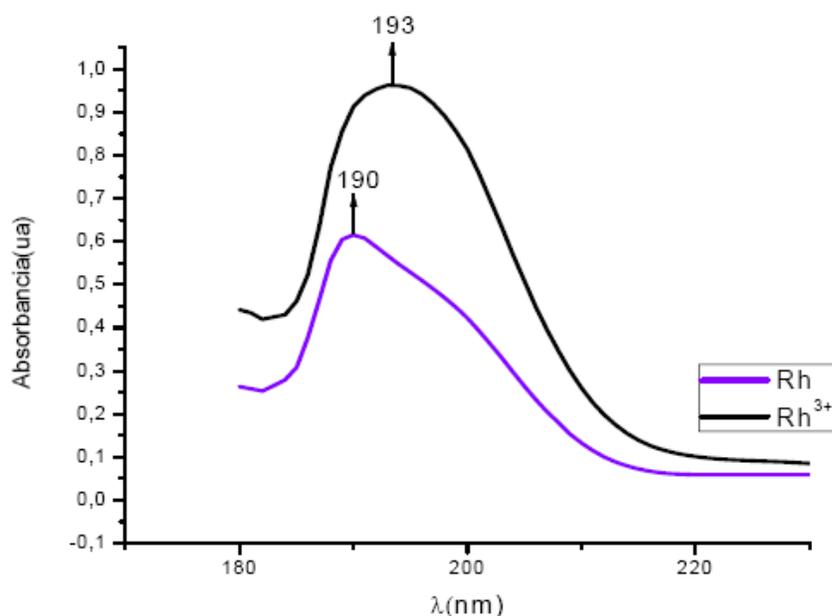


Figura 3.76. Espectros UV-visible en medio acuoso de Rh^{3+} ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/L) comparado con las nanopartículas monometálicas de Rh.

Cuando se comparan la mezcla de las soluciones de las sales de partida de Rh^{3+} y Pd^{2+} con las nanopartículas bimetalicas de RhPd, se obtienen los espectros que se muestran en la figura 3.77, 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 bimetalicas RhPd presentan una sola señal de absorción a una longitud de onda mayor que la observada para la mezcla de los complejos de Rh^{3+} y Pd^{2+} en solución.

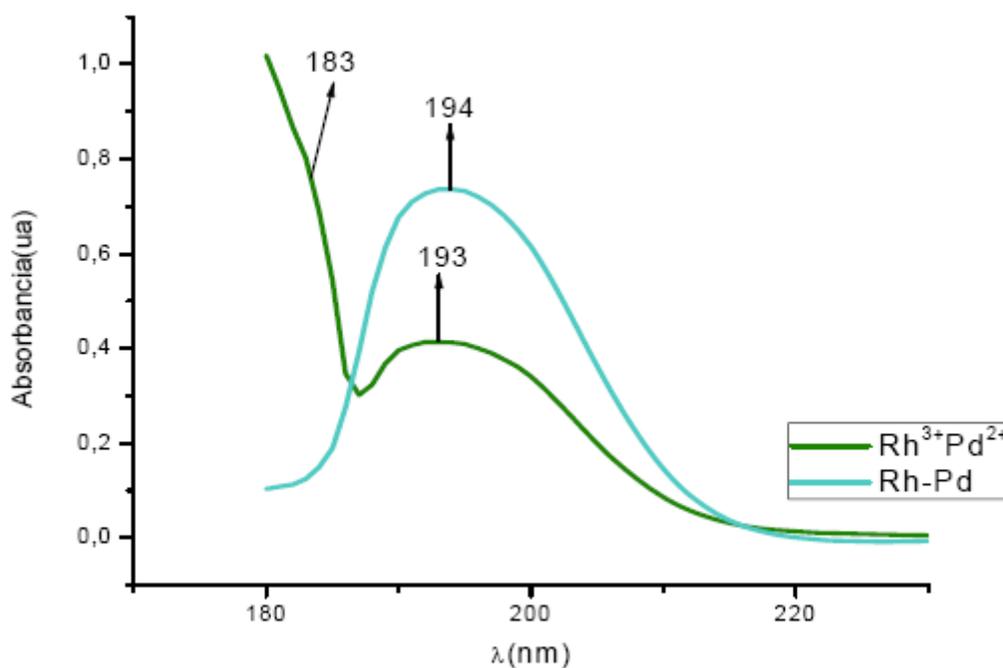


Figura 3.77. Espectros UV-visible en medio acuoso, de Rh^{3+} y Pd^{2+} comparado con las nanopartículas bimetálicas de RhPd

La comparación de los espectros obtenidos para las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd con las bimetálicas RhPd, se muestra en la figura 3.78, en éstos es apreciable que todas las señales exhiben distintas formas, mostrando distintos máximos. Las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd tienen sus máximos a 190 y 191 nm respectivamente, mientras que las nanopartículas bimetálicas RhPd tienen su máximo a 194 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, lo que ratifica que estamos en presencia de nanopartículas bimetálicas y no de una mezcla de nanopartículas monometálicas. Por otra parte cuando se comparan entre sí bimetálicos de RhPd de diferente tamaño (micro y nano), también se observan desplazamientos, siendo las partículas más grandes las que presentan transiciones electrónicas más energéticas.

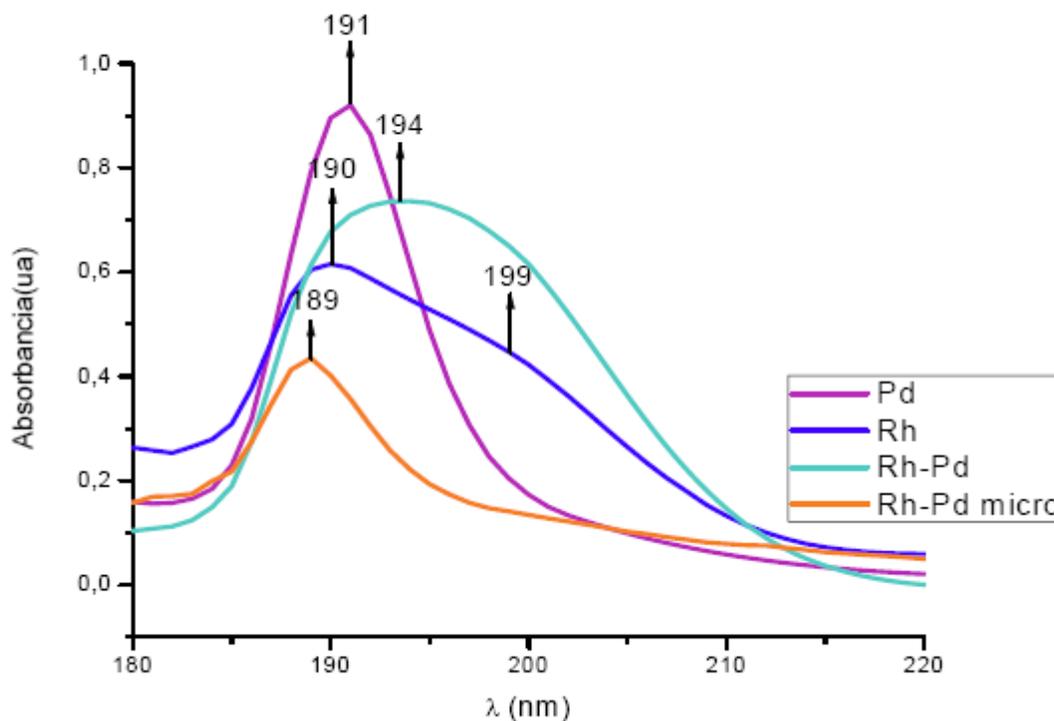


Figura 3.78. Espectros UV-visible en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd comparado con las nanopartículas bimetálicas de RhPd y las partículas de RhPd sintetizadas sin estabilizante.

3.4. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhRu.

3.4.1. Influencia del potencial aplicado.

La figura 3.79 muestra la curva $i = f(E)$ para una solución de RhCl_3 $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L y RuCl_3 $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Por este método se sintetizaron nanopartículas de RhRu a -0,80; -0,65 y -0,50 V/ENH; las cuales se caracterizaron por MET y por voltamperometría cíclica. La tabla 3.15 muestra las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de nanopartículas de RhRu a potencial controlado.

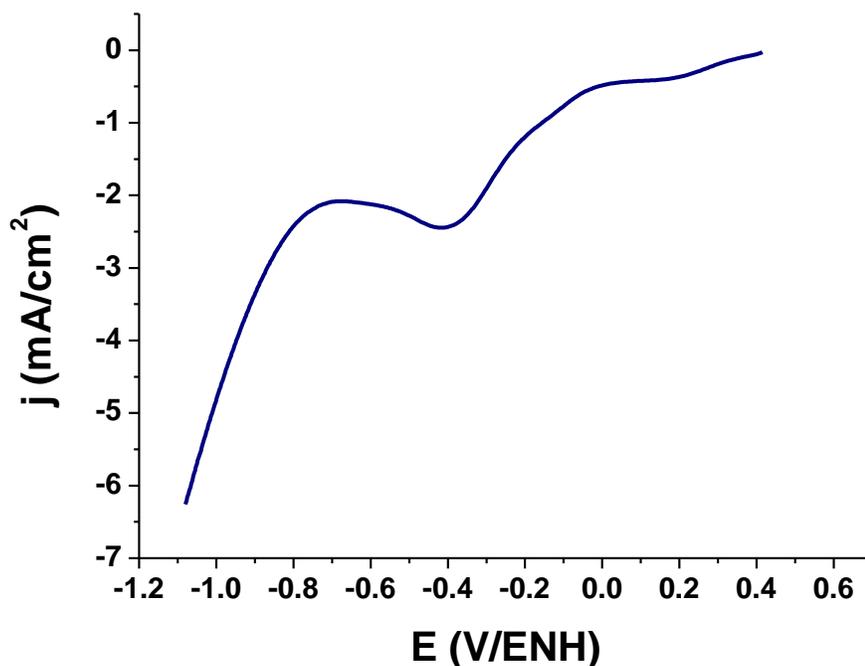


Figura 3.79. Voltamperograma lineal de una solución de RhCl_3 1.10^{-3} mol/L y RuCl_3 1.10^{-3} mol/L realizado a 50 mV/s sobre carbón vítreo de $0,54 \text{ cm}^2$.

Tabla 3.15. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhRu a potencial controlado.

Serie	Síntesis	E (V/ENH)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
	21	-0,80	(1.10^{-3} Rh)/(1.10^{-3} Ru)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua
H	22	-0,65	(1.10^{-3} Rh)/(1.10^{-3} Ru)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua
	23	-0,50	(1.10^{-3} Rh)/(1.10^{-3} Ru)	0,1 (C_3H_7) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.4.1.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En todos los casos se obtuvieron sólidos negros. Las imágenes obtenidas por MET se muestran a continuación. La imagen de la figura 3.80 correspondiente a las nanopartículas de RhRu sintetizadas a un potencial controlado de $-0,65$ V/ENH, muestra un sólido bastante aglomerado y en las cercanías de éste se observan partículas pequeñas cercanas a 10 nm; las partículas que se encuentren más distantes del aglomerado son más pequeñas, llegando a tener tamaños entre $2-3$ nm aproximadamente.

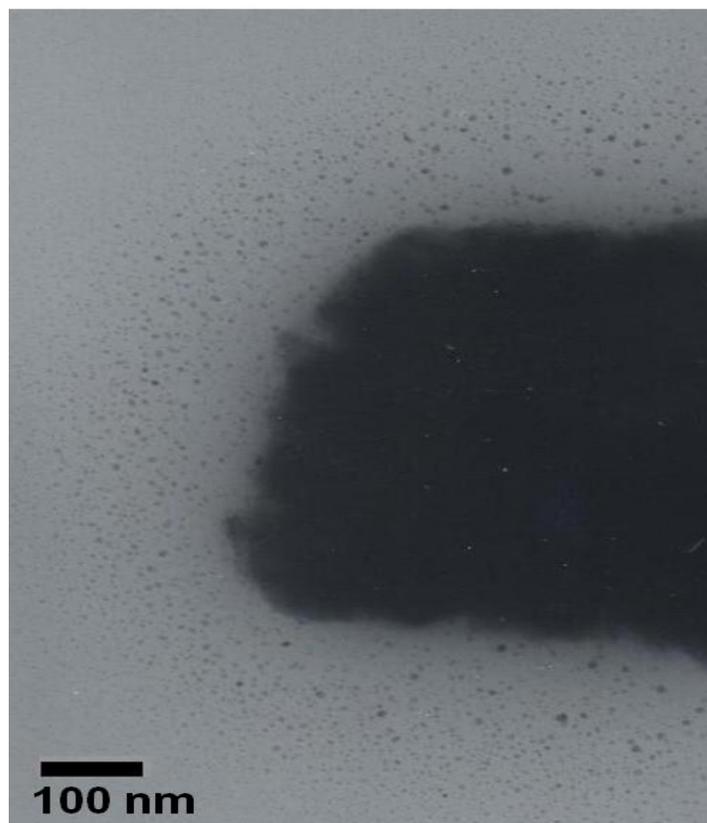


Figura 3.80. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,65$ V/ENH.

En la figura 3.81 se presenta una imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a un potencial controlado de $-0,5$ V/ENH (síntesis 23), donde se aprecian algunos aglomerados y partículas muy pequeñas por debajo de 6 nm.

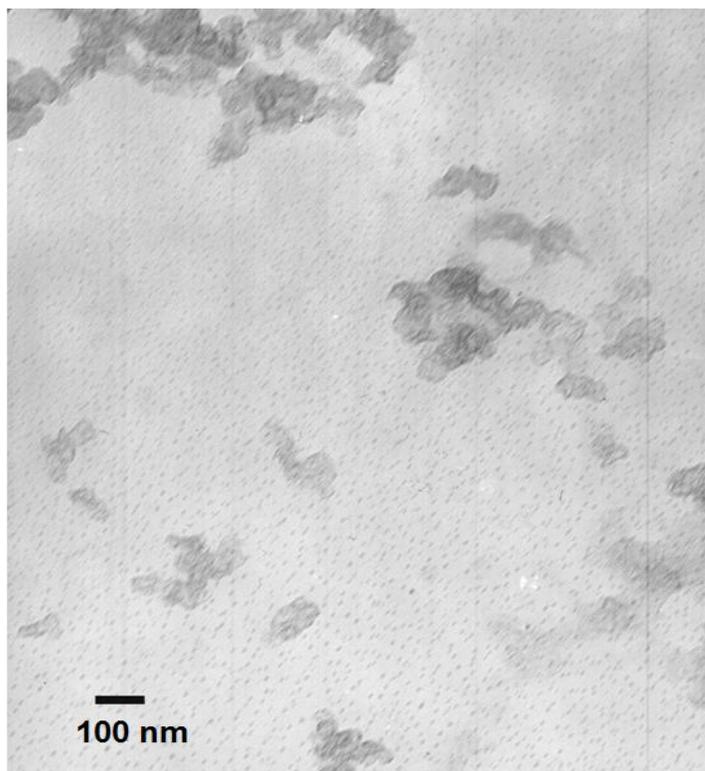


Figura 3.81. Imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,5$ V/ENH.

En los casos mencionados anteriormente las imágenes obtenidas por MET no permitieron construir el histograma correspondiente y por ende no fue posible determinar el tamaño promedio de partícula de esta serie. Sin embargo el análisis de los patrones de difracción de electrones, nos permitieron conocer la fase presente en los sólidos.

La figura 3.82 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,8$ V/ENH. Al comparar las distancias interplanares experimentales y las distancias reportadas en las tablas JPDS-ICDD;

se puede decir que para esta síntesis las fases que se encuentran presentes son el rodio metálico Rh (0) y las fases RuO_2 y RhO_2 .

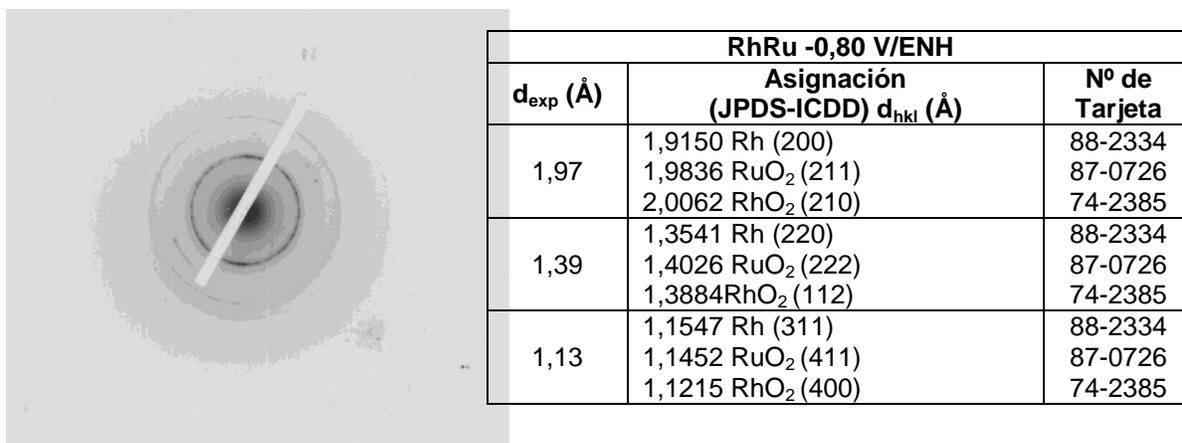


Figura 3.82. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,8 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las diferentes tarjetas.

La figura 3.83 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,5 V/ENH, en éste se observan anillos difusos y algunos puntos bien definidos indicando la presencia de cristales de mayor tamaño, por presentar el patrón obtenido solo un anillo medible, no fue posible llevar a cabo la indexación del mismo.

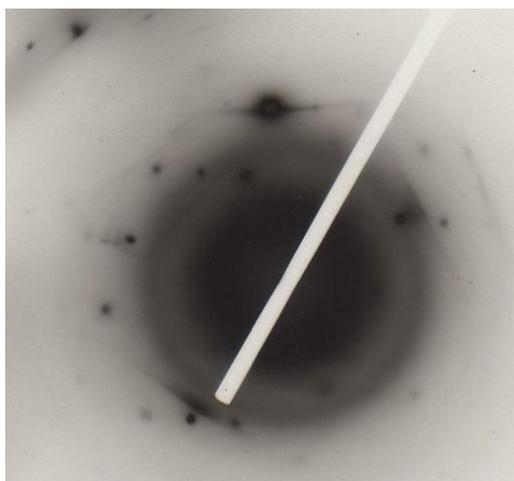


Figura 3.83. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -0,5 V/ENH.

3.4.1.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a potencial controlado.

El voltamperograma que se muestra en la figura 3.84, es tomado de la literatura¹⁴ y corresponde a la caracterización de unas nanopartículas de Ru, sintetizadas por reducción química de tricloruro de rutenio (RuCl_3) con borohidruro de sodio (NaBH_4) y donde se puede observar que los procesos electroquímicos de estas nanopartículas ocurren desde 0,1 hasta 0,8 V/ENH.

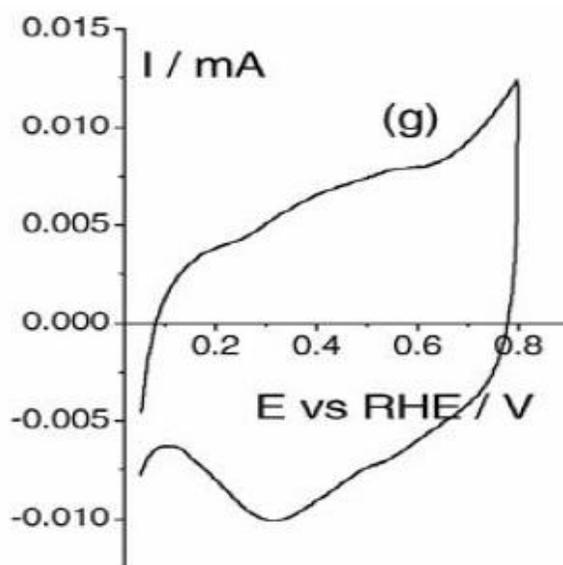


Figura 3.84. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L obtenido para nanopartículas de Ru, sintetizadas por Solla- Gullon a 50 mV/s¹⁴.

El voltamperograma obtenido para las nanopartículas RhRu sintetizadas a $-0,80$ V/ENH (síntesis 21) se muestra en la figura 3.85. Se observa que las señales del comportamiento redox de las nanopartículas muestran mucha similitud a las señales de formación de óxidos de Rh 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 zona¹⁵. Debido a las señales mostradas y su forma, se puede decir que hay mayor proporción de Rh que de Ru en la superficie de las nanopartículas. Cabe destacar que los potenciales de reducción de los óxidos de Rh y Ru son muy cercanos entre sí.

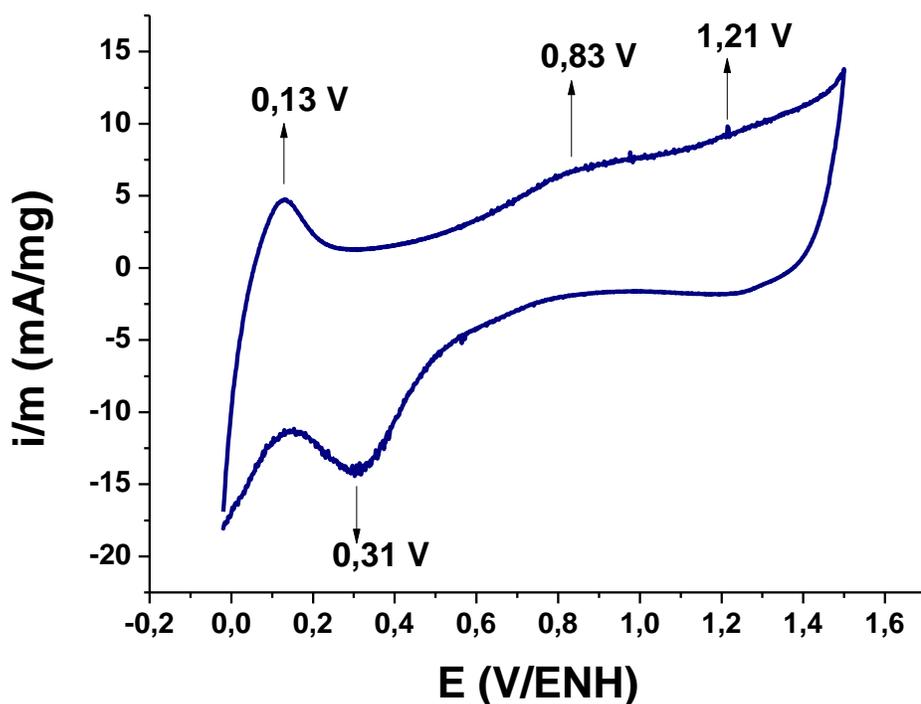


Figura 3.85. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-0,80$ V/ENH (síntesis 21).

Las nanopartículas sintetizadas a $-0,65$ V/ENH muestran inhibición de las señales características del Rh (figura 3.86), esto probablemente debido a la proporción de Rh/Ru presente en la superficie de las nanopartículas, en este caso pareciera haber mayor cantidad superficial de Ru que de Rh.

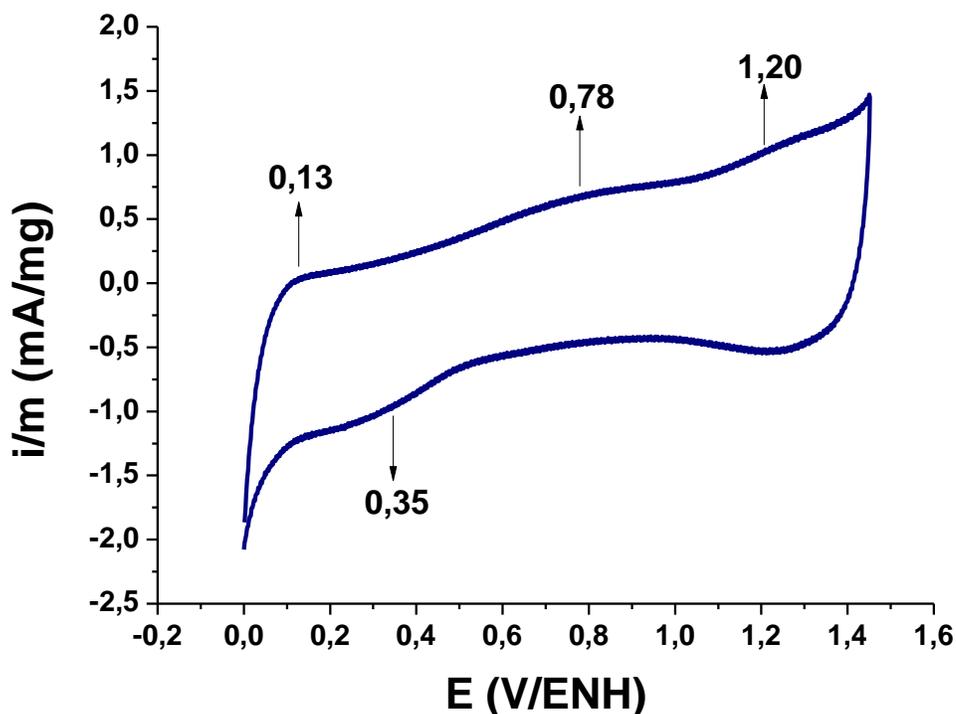


Figura 3.86. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-0,65$ V/ENH (síntesis 22).

En la figura 3.87, se observa el voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,5$ V/ENH; este muestra algunas señales corridas con respecto a las señales características del Rh másico, el resto de las señales son atribuidas a la presencia del 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.

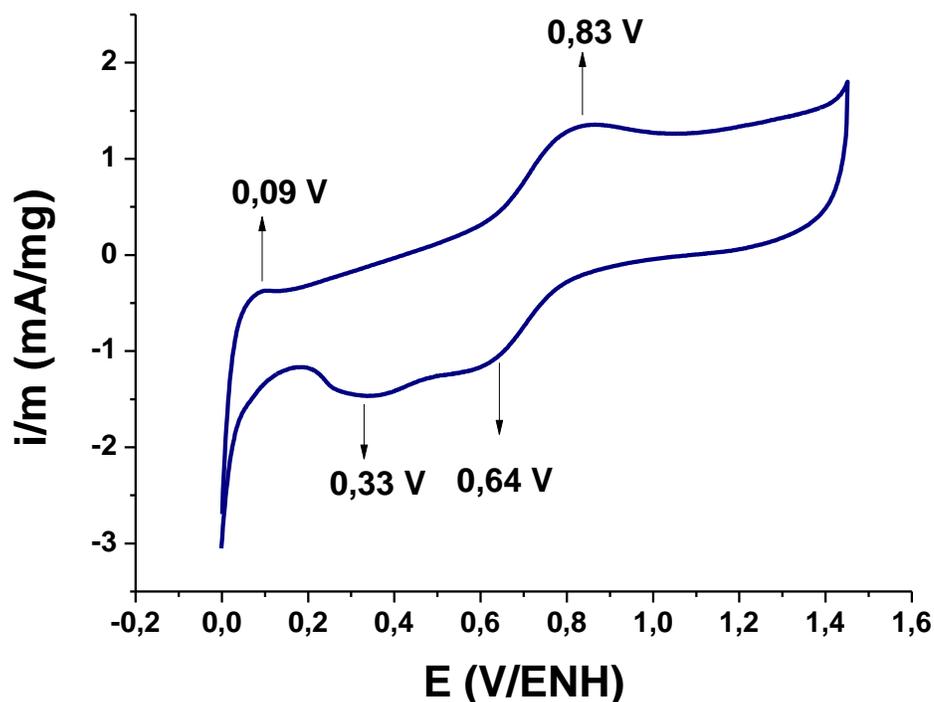


Figura 3.87. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a -0,50 V/ENH (síntesis 23).

Al comparar los voltamperogramas de la serie anterior, con el voltamperograma del electrodo de Rh, 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 másico¹⁰. La inhibición de las señales del Rh en las nanopartículas sintetizadas a -0,65 V/ENH, 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 potencial¹⁵.

Al comparar entre sí los diferentes voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a potencial controlado (figura 3.88) se observa que las señales de Rh aparecen con mayor definición a medida que el potencial con que se lleva a cabo la síntesis es más negativo 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 nanopartículas¹¹.

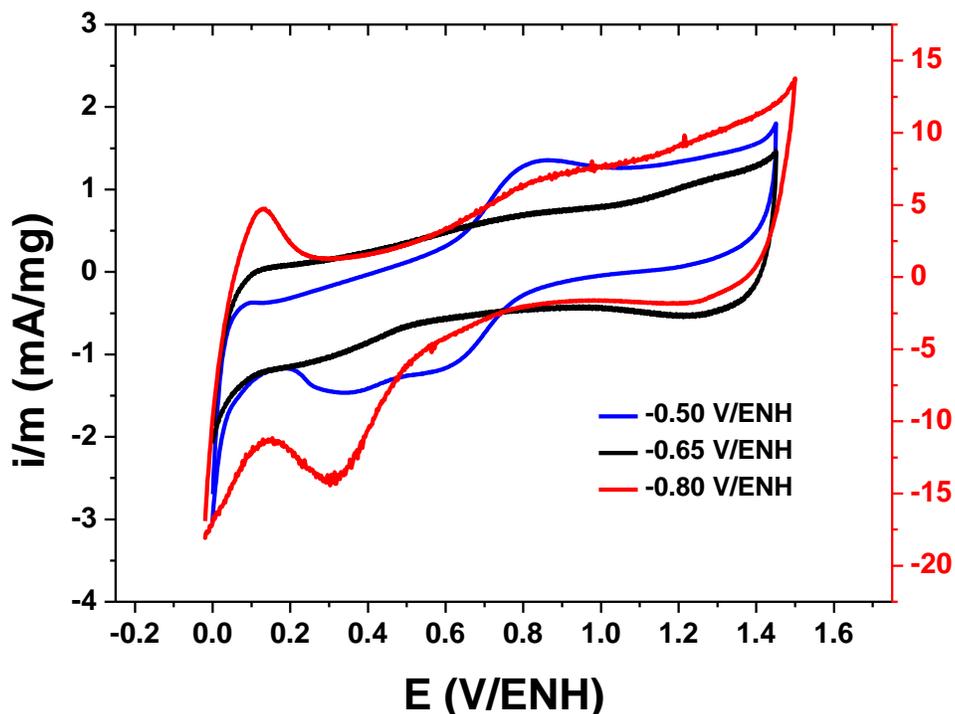


Figura 3.88. Voltamperogramas cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s, obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a potencial controlado. Escala derecha: -0,8 V/ENH. Escala izquierda: -0,5 y -0,65 V/ENH.

3.4.2. Influencia de la corriente aplicada.

La síntesis de las nanopartículas RhRu a densidad de corriente constante, dieron como resultado soluciones incoloras con abundante sólido negro. Por esta vía se sintetizaron nanopartículas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, las cuales fueron caracterizadas por MET y voltamperometría cíclica.

La tabla 3.16 muestra las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de nanopartículas de RhRu a densidad de corriente constante.

Tabla 3.16. Condiciones experimentales para las síntesis de las nanopartículas de RhRu a densidad de corriente constante.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
I	24	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh)/(1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
	25	-3,0	(1.10 ⁻³ Rh)/(1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
	26	-1,0	(1.10 ⁻³ Rh)/(1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.4.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En la figura 3.89 se presenta la imagen de campo claro para la síntesis 24, llevada a cabo a -5,0 mA/cm², junto con su correspondiente histograma. En esta imagen se observa la dispersión uniforme de las nanopartículas, lo que facilitó el análisis de la distribución de tamaño de las mismas. El tamaño promedio de partícula obtenido para estas nanopartículas fue de (2,5 ± 0,1) nm, tal como se muestra en el histograma. Y una distribución de tamaño entre (1,0- 6,0) nm.

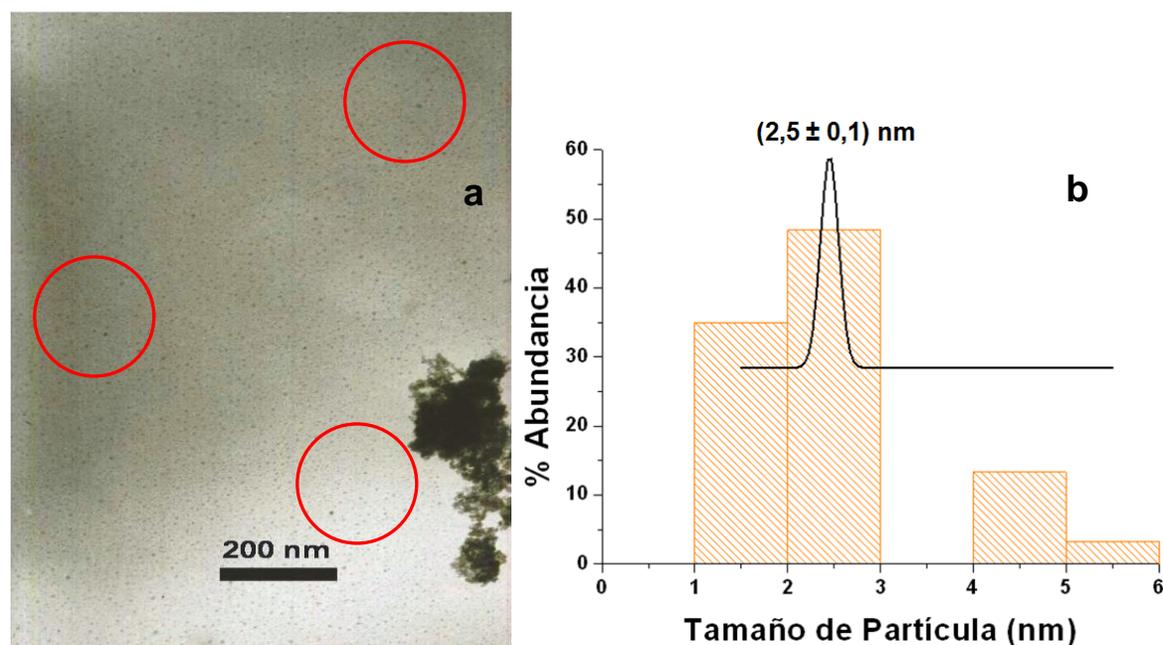
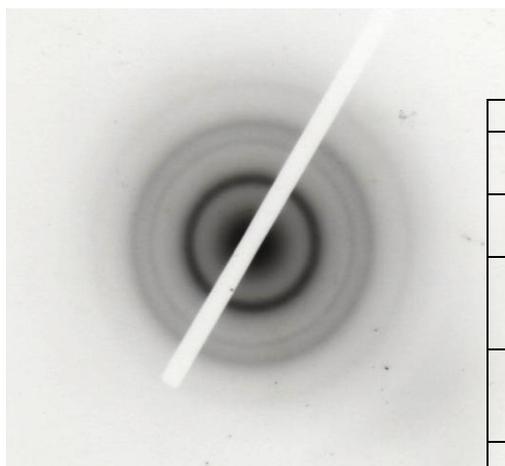


Figura 3.89. a) Imagen de campo claro y b) Histograma para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5,0 mA/cm².

En la figura 3.90 se muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$. Una vez indexado el patrón se pudo determinar que las fases presentes en el sólido pueden ser los óxidos de RuO_2 , RhO_2 y $\text{Ru}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_2$.



RhRu -5 mA		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,04	2,0093 RuO_2 (210)	88-0322
	2,0998 RhO_2 (020)	76-0148
1,29	1,3160 $\text{Ru}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_2$ (112)	40-1439
	1,2920 RuO_2 (311)	88-0322
	1,3112 RhO_2 (342)	76-0148
1,09	1,0870 $\text{Ru}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_2$ (222)	40-1439
	1,0897 RuO_2 (410)	88-0322
	1,1131 RhO_2 (240)	76-0148
0,82	0,8385 $\text{Ru}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_2$ (521)	40-1439

Figura 3.90. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En la figura 3.91, se observan en (a) la imagen obtenida y (b) el histograma de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$. En la imagen se observan partículas dispersas con una distribución de tamaño comprendida entre 0,5 - 8,0 nm y el tamaño promedio es de $(3,0 \pm 0,1) \text{ nm}$.

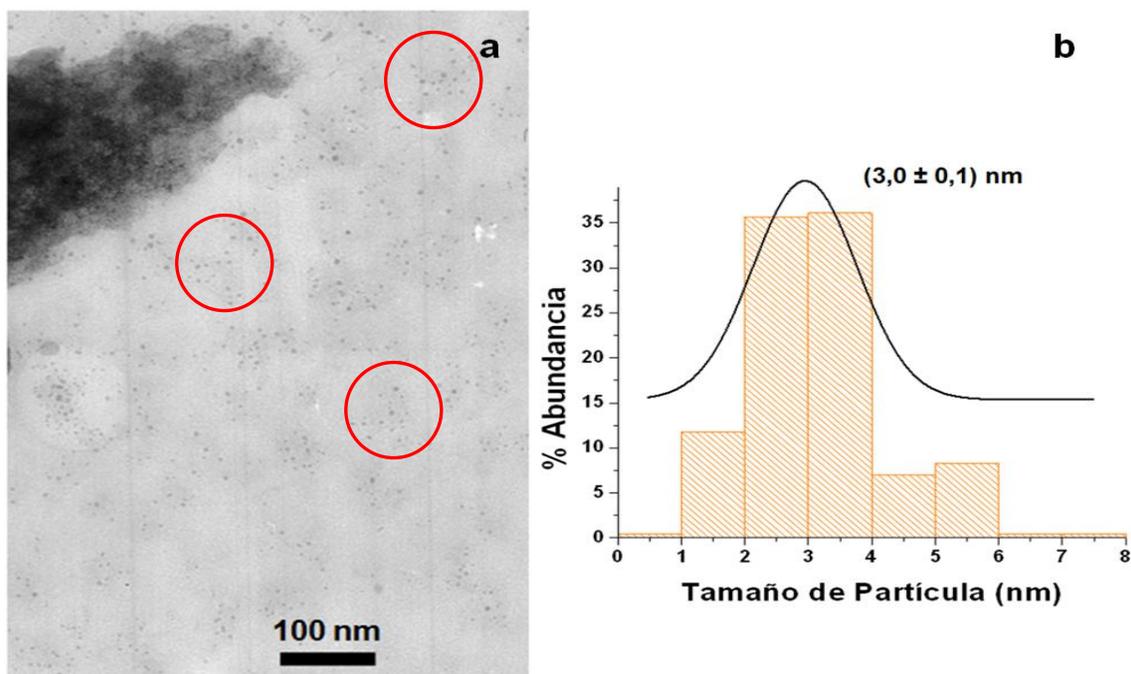
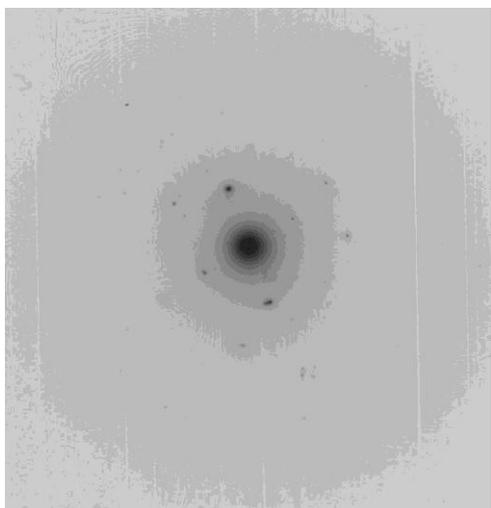


Figura 3.91. a) Imagen de campo claro de nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$. b) Histograma correspondiente a la imagen 3.91a.

Para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, no se pudo realizar un análisis del tamaño, ya que las micrografías obtenidas en estos casos muestran grandes aglomerados de partículas. En la figura 3.92 se muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$.



RhRu -1 mA/cm^2		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,21	2,2112 Rh(111)	88-2334
	2,1409 Ru(002)	88-1734
1,95	1,9150 Rh(200)	88-2334
1,61	1,5923 Ru(102)	88-1734
1,37	1,3541 Rh(220)	88-2334
	1,3754 Ru(110)	88-1734
1,16	1,1547 Rh(311)	88-2334
	1,1571 Ru(112)	88-1734

Figura 3.92. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

El patrón obtenido es de puntos y sobre estos se aprecian ligeramente los anillos; en la tabla se muestran los valores de la indexación y de acuerdo a lo obtenido se podría decir que se encuentran presentes fases metálicas. El hecho de no encontrar fases oxidadas en el sólido y de acuerdo a los resultados por MET, donde se observaban sólidos mayores a 200 nm, podemos decir que el material obtenido en esta síntesis presenta un tamaño mayor al nanométrico.

3.4.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a corriente constante.

En la figura 3.93, se muestra el voltamperograma cíclico para las nanopartículas de RhRu obtenidas en la síntesis 24. A pesar que se puede apreciar mucho ruido, es posible observar las señales características del Rh y Ru, además de la zona de adsorción y desorción de hidrógeno presente en el rodio.

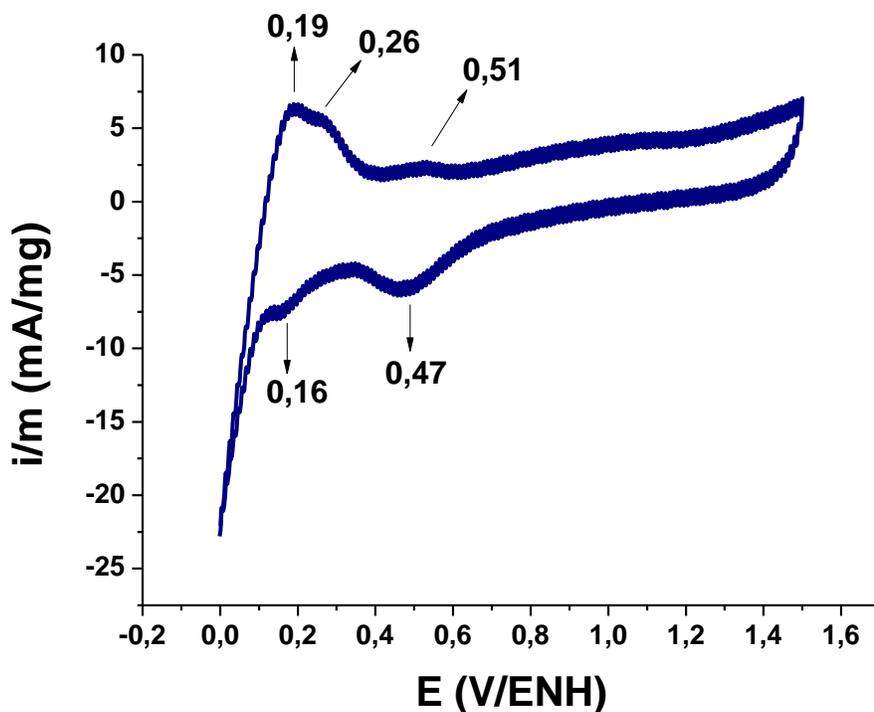


Figura 3.93. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 24).

En la figura 3.94, se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu obtenidas en la síntesis 25, donde se aprecia cierta inhibición de la zona de absorción y desorción de hidrógeno; esto puede estar relacionado con la proporción Rh/Ru presente en la superficie de éstas, la cual no pudo ser determinada para el momento del estudio.

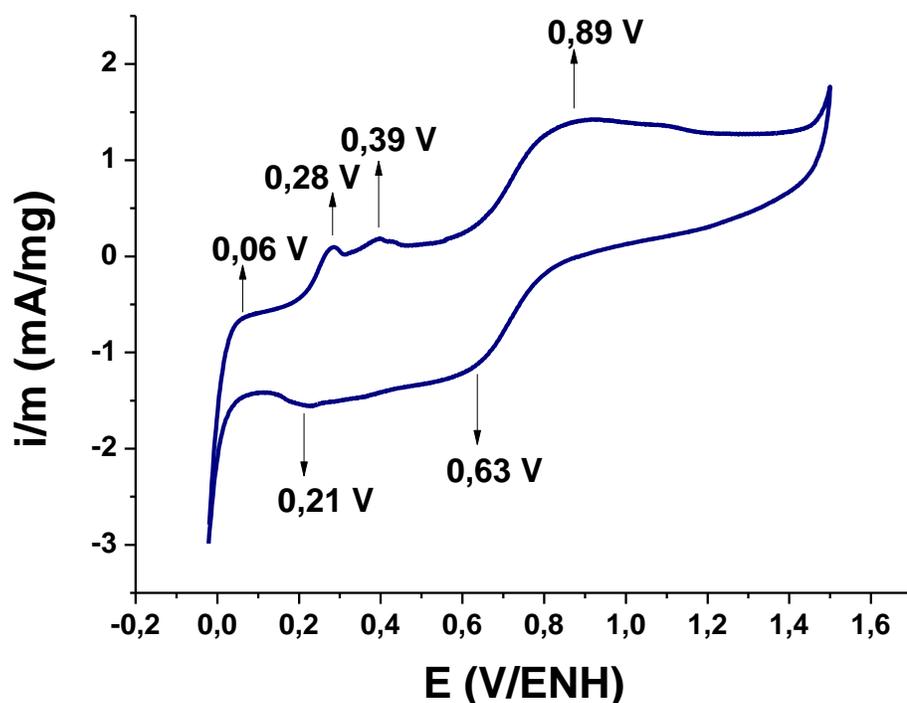


Figura 3.94. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 25).

De igual modo, se estudiaron las propiedades redox de las nanopartículas RhRu sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, y se puede observar en el voltamperograma cíclico obtenido (figura 3.95), que son notorias las similitudes 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.

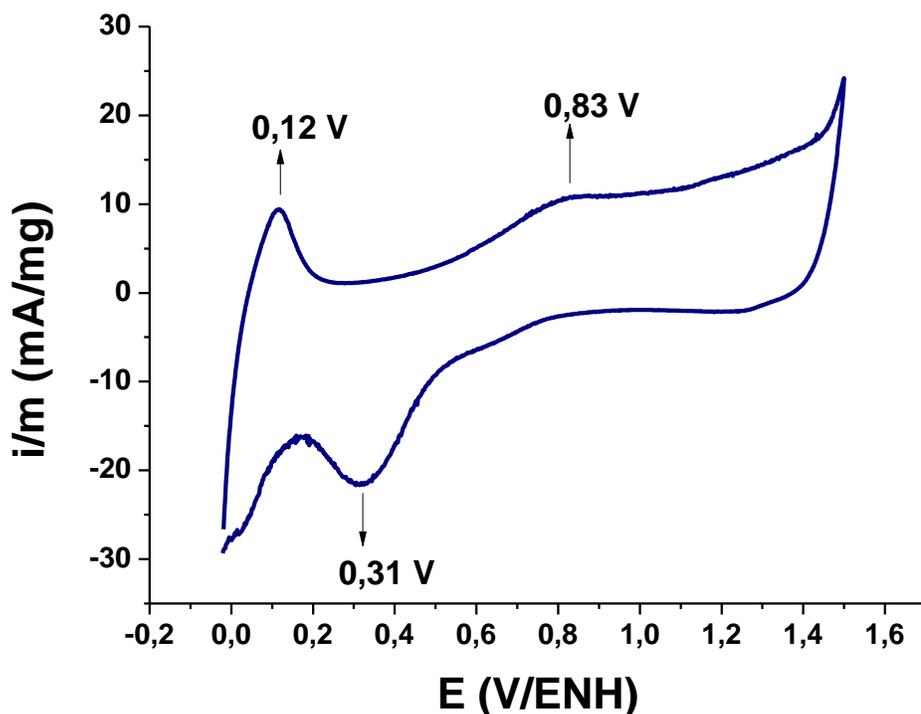


Figura 3.95. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 0,5 mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 26).

Al comparar las señales obtenidas para la caracterización de las nanopartículas, sintetizadas por cronopotenciometría, con las del electrodo másico de Rh, se aprecia 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 nanométricas¹⁰. 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 zona¹⁵.

Los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas de RhRu sintetizadas variando la densidad de corriente se compararon entre sí (figura 3.96), encontrando que el voltamperograma para las nanopartículas obtenidas en la síntesis 24 ($-5,0 \text{ mA/cm}^2$), muestra mayor corriente de la doble capa

electroquímica. También es importante notar que en este caso no existe correlación entre el aumento de la corriente de la doble capa con respecto a la densidad de corriente aplicada en la síntesis, debido a que para $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ probablemente se obtuvo un material masico.

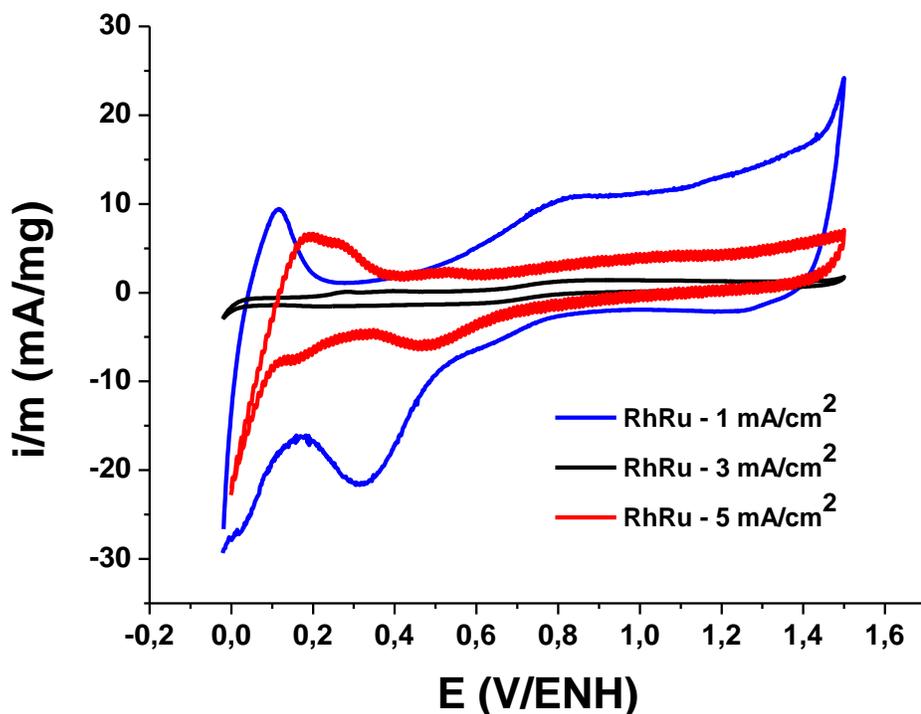


Figura 3.96. Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a corriente constante, en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s .

3.4.3. Influencia de la concentración de los precursores.

Se decidió sintetizar esta serie de nanopartículas a una corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con diferentes concentraciones de rodio. La concentración de Ru se mantuvo fija ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) y se utilizaron concentraciones de Rh de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ y la previamente reportada $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. En la tabla 3.17, se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió la concentración de unos de los precursores metálicos.

Tabla 3.17. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhPt a densidad de corriente constante y concentración de rodio variable.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
	24	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
J	27	-5,0	(1.10 ⁻² Rh) / (1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua
	28	-5,0	(1.10 ⁻¹ Rh) / (1.10 ⁻³ Ru)	0,1 (C ₃ H ₇) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.4.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El estudio de microscopía electrónica realizado para las nanopartículas sintetizadas a -5,0 mA/cm² con 0,1 mol/L de rodio se muestra en la figura 3.97, donde se observan partículas dispersas, al medir el tamaño de las mismas se encuentra que los tamaños que abundan más son 4 nm y 10 nm.

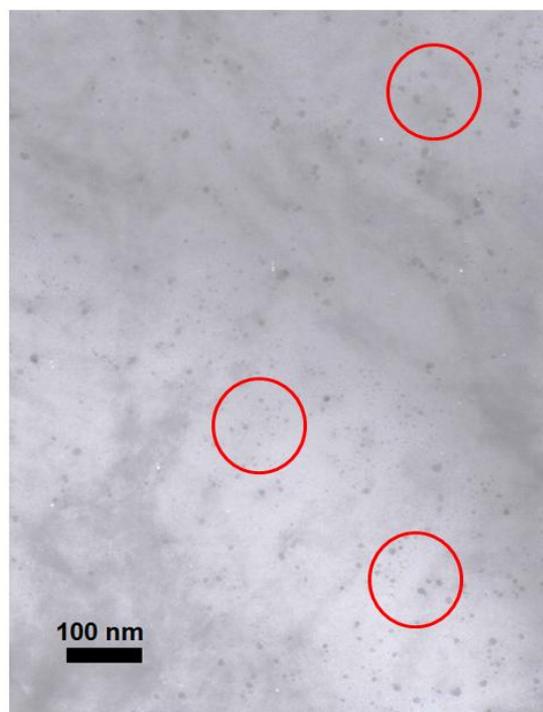


Figura 3.97. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5,0 mA/cm² con concentración de rodio de 1.10⁻¹ mol/L.

Para el sólido obtenido en la síntesis realizada con una concentración de rodio de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, se obtuvo la imagen que se muestra en la figura 3.98; en ésta se puede apreciar un aglomerado de partículas, por lo tanto no fue posible determinar los tamaños de partícula correspondiente.

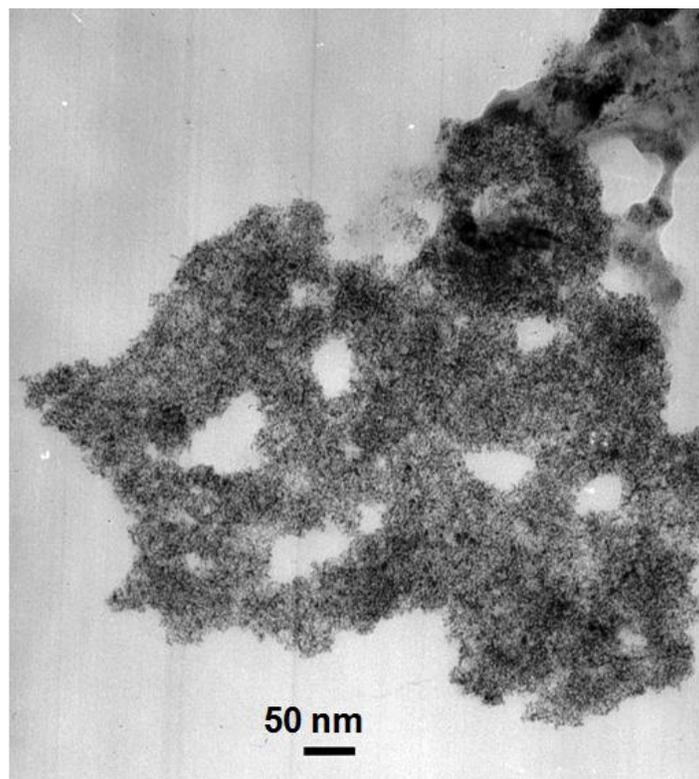


Figura 3.98. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con concentración de rodio de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

3.4.3.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de los precursores metálicos.

El resultado de la caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas a diferentes concentraciones iniciales de rodio se muestra en la figura 3.99, donde se aprecia que 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 mismas¹¹.

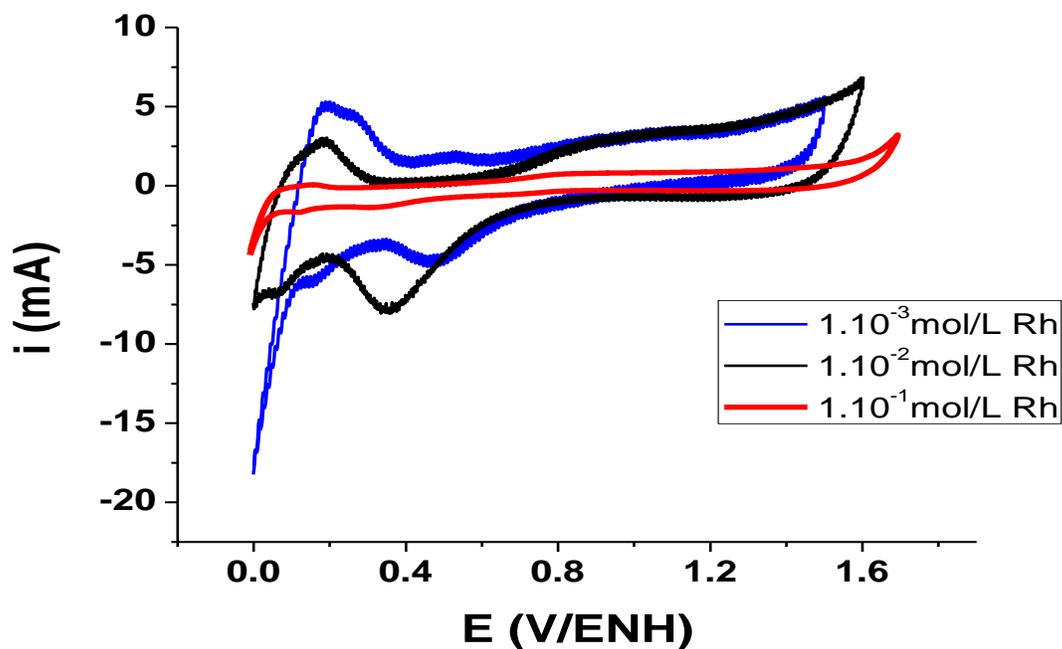


Figura 3.99. Voltamperogramas cíclico de H_2SO_4 0,5mol/L a 50mV/s, obtenido para las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ variando la concentración molar de Rh.