

3.5. Electrosíntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas de RhCo.

3.5.1. Influencia del potencial aplicado.

Como en los estudios anteriores, el potencial aplicado en cada síntesis fue escogido después del análisis de las curvas de corriente en función del potencial, obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal. En la figura 3.100, se muestra dicha curva para una solución de RhCl_3 1.10^{-3} mol/L y CoCl_2 1.10^{-3} mol/L a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

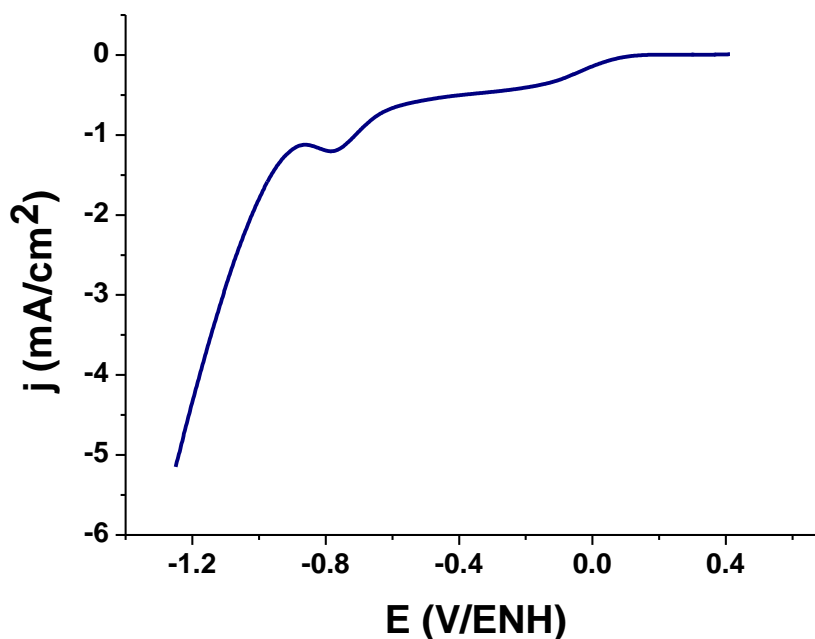


Figura 3.100. Voltamperograma lineal de una solución de RhCl_3 1.10^{-3} mol/L y CoCl_2 1.10^{-3} mol/L realizado a 50 mV/s sobre carbón vítreo de $0,3 \text{ cm}^2$ de área geométrica.

Los potenciales empleados para la síntesis de nanopartículas de RhCo fueron de $-1,25$; $-1,05$ y $-0,85$ V/ENH (síntesis 31, 30 y 29 respectivamente). Cada reacción se realizó en una solución de agua/etanol al 50% y duró 2 horas aproximadamente, al cabo de este tiempo se observaron sólidos dispersos en la solución de color marrón, los cuales fueron extraídos de la solución madre,

posteriormente fueron lavados y secados para su caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) y voltamperometría cíclica (VC). La composición química se estudio a través del análisis de rayos X característicos por EDX.

En la tabla 3.18 se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de nanopartículas de RhCo a potencial controlado.

Tabla 3.18. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a potencial controlado.

Serie	Síntesis	E (V/ENH)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
K	29	-1,25	(1.10 ⁻³ Rh) /(1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	30	-1,05	(1.10 ⁻³ Rh) /(1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	31	-0,85	(1.10 ⁻³ Rh) /(1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.5.1.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 3.101a se presenta la imagen obtenida a campo claro correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a un potencial constante de -1,25 V/ENH, en la misma se aprecian zonas donde las partículas se observan bien definidas y otras zonas donde se tiene poca nitidez, esta falta de nitidez se debe a que en estas zonas se encuentran partículas más pequeñas que no tienen contraste suficiente en el microscopio. A partir de esta imagen se determinó la distribución de tamaño, la cual va desde 0,8 nm hasta 5,3 nm; obteniéndose un tamaño promedio de partícula de 2,5 nm, tal como lo muestra su correspondiente histograma (figura 3.101b).

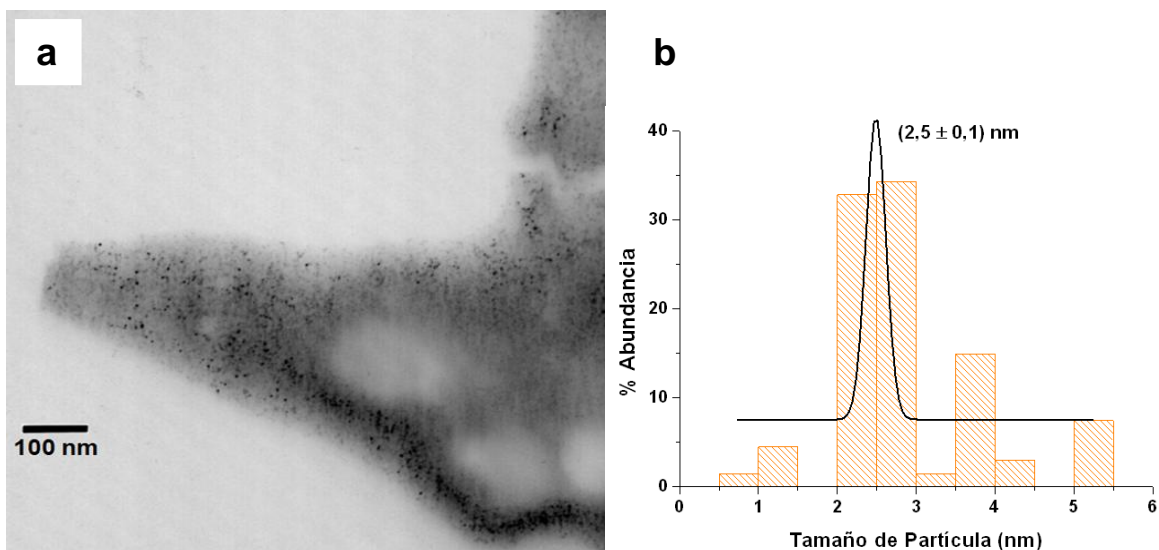


Figura 3.101. a) Imagen de campo claro y b) Histograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado de $-1,25 \text{ V/ENH}$.

Para estas nanopartículas, fue posible obtener un patrón de difracción de electrones. Una vez indexado, se pudo determinar que las fases presentes en las mismas corresponden a la fase bimetálica oxidada (CoRh_2O_4), sistema cúbico centrado en las caras y el cobalto metálico (Co) sistema hexagonal. En la figura 3.102 se muestra el patrón de difracción de electrones y una tabla donde se muestran las distancias interplanares experimentales y las distancias reportadas en las tarjetas JPDS-ICDD.



RhCo – 1,25 V/ENH		
d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
1,97	1,9510 CoRh ₂ O ₄ (331)	37-1041
	1,9200 Co (101)	01-1278
1,70	1,7360 CoRh ₂ O ₄ (422)	37-1041
1,21	1,2267 CoRh ₂ O ₄ (444)	37-1041
	1,2600 Co (110)	01-1278
1,02	1,0625 CoRh ₂ O ₄ (800)	37-1041
	1,0200 Co (004)	01-1278
0,77	0,7925 CoRh ₂ O ₄ (953)	37-1041
	0,7900 Co (114)	01-1278

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.

En la figura 3.103a se presenta la imagen de campo claro correspondiente a las nanopartículas de RhCo sintetizadas a un potencial constante de -0,85 V/ENH. La imagen muestra zonas donde las nanopartículas están aglomeradas, el tamaño promedio de partícula obtenido fue de 2,9 nm y la distribución de tamaño fue de (1,0 – 7,0) nm según el histograma obtenido (figura 3.103b).

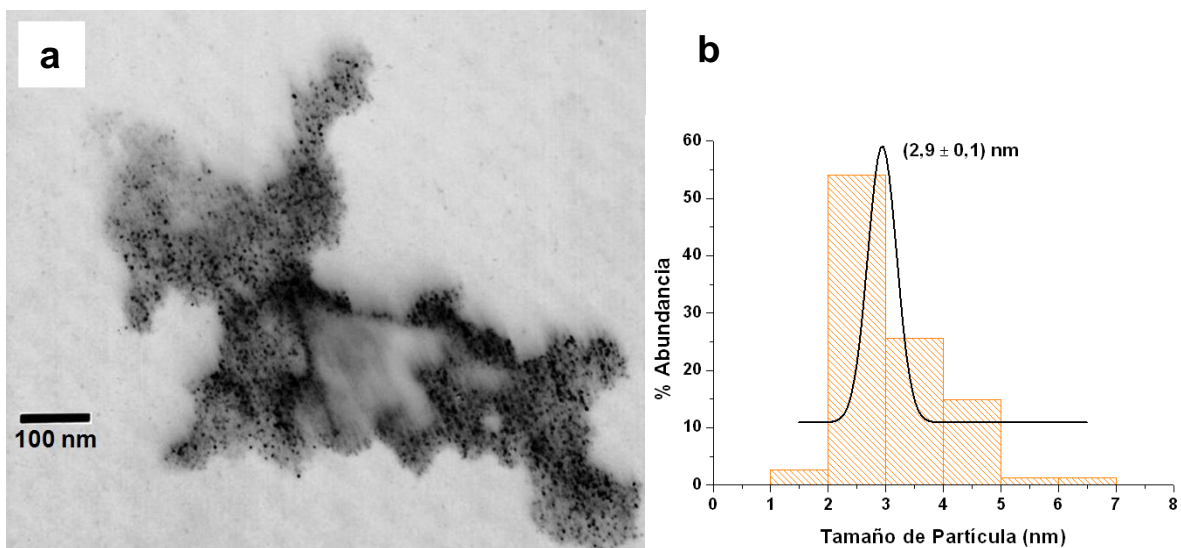


Figura 3.103. a) Imagen de campo claro y b) Histograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado de -0,85 V/ENH.

En la tabla 3.19 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado.

Tabla 3.19. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de RhCo 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/Co	Relación Rh/Co
29	-1,25	2,5 ± 0,1	0,8 - 5,3	70/30	2,3
30	-1,05	1,9 ± 0,1	1,3 - 4,3	-	-
31	-0,85	2,9 ± 0,1	1,0 - 7,0	-	-

3.5.1.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado.

En la figura 3.20 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo de Rh másico, bajo las mismas condiciones experimentales que fueron caracterizadas las nanopartículas RhCo. En ellos se pueden observar de manera definida los picos de oxidación y reducción de este metal así como las señales de adsorción y desorción de hidrógeno.

El estudio electroquímico de las nanopartículas de cobalto se tomó del trabajo de Martínez y colaboradores¹², que aunque no fue realizado en las mismas condiciones experimentales que para las nanopartículas de RhCo, nos da cierta información de los procesos redox del cobalto. La figura 3.104 muestra un voltamperograma cíclico obtenido para unas nanopartículas de cobalto sintetizadas a partir de un electrodo de sacrificio de cobalto, con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante, en acetonitrilo y a -5,0 mA/cm². En el

voltamperograma se pueden apreciar dos picos, uno de oxidación a 0,90 V/ENH y uno de reducción a 0,50 V/ENH, proceso que se puede asignar a la dupla CoO_2/CoO ($E^\circ = 0,900 \text{ V/ENH}$)¹².

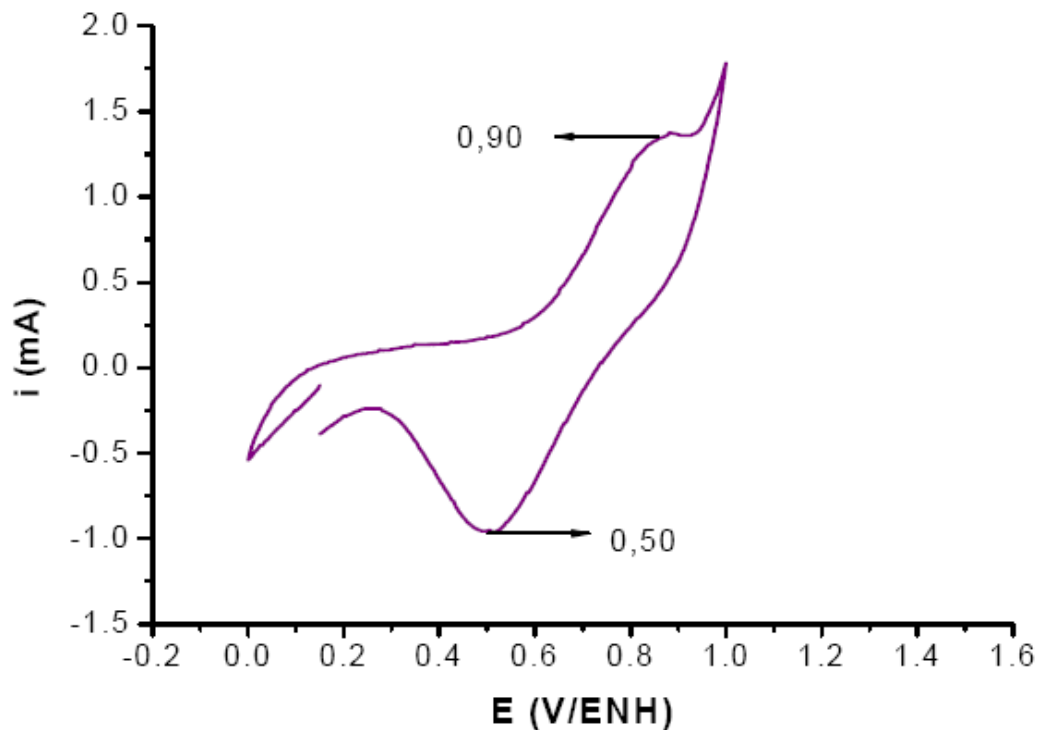


Figura 3.104. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de cobalto, sintetizadas a partir del electrodo de sacrificio de cobalto, utilizando como estabilizante bromuro de tetrapropilamonio 0,1 mol/L; en acetonitrilo, a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, en una pasta de grafito con partículas al 5% p/p en H_2SO_4 1,0 mol/L a 10 mV/s ¹².

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado en etanol/agua y bromuro de tetrabutylamonio como estabilizante y electrolito (serie K).

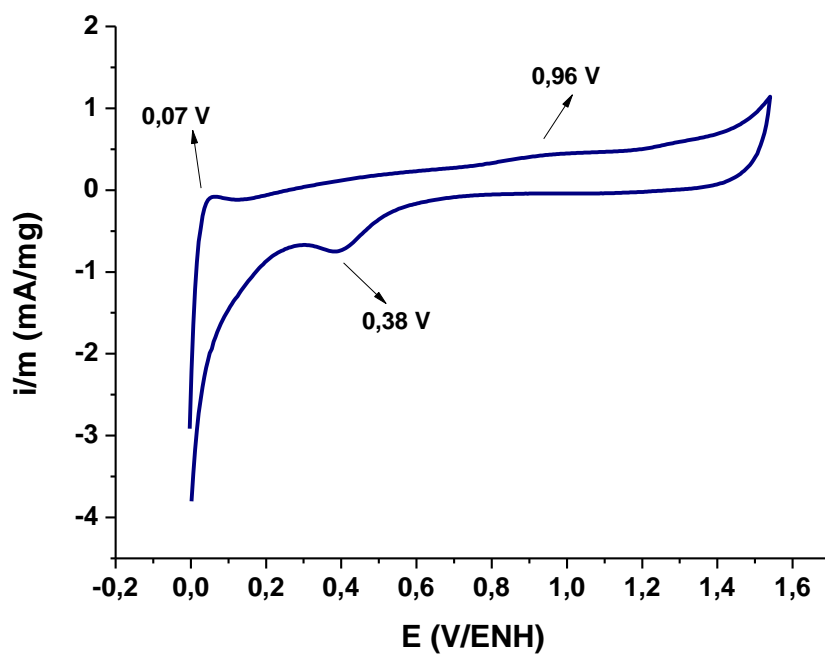


Figura 3.105. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,25 V/ENH (síntesis 31) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

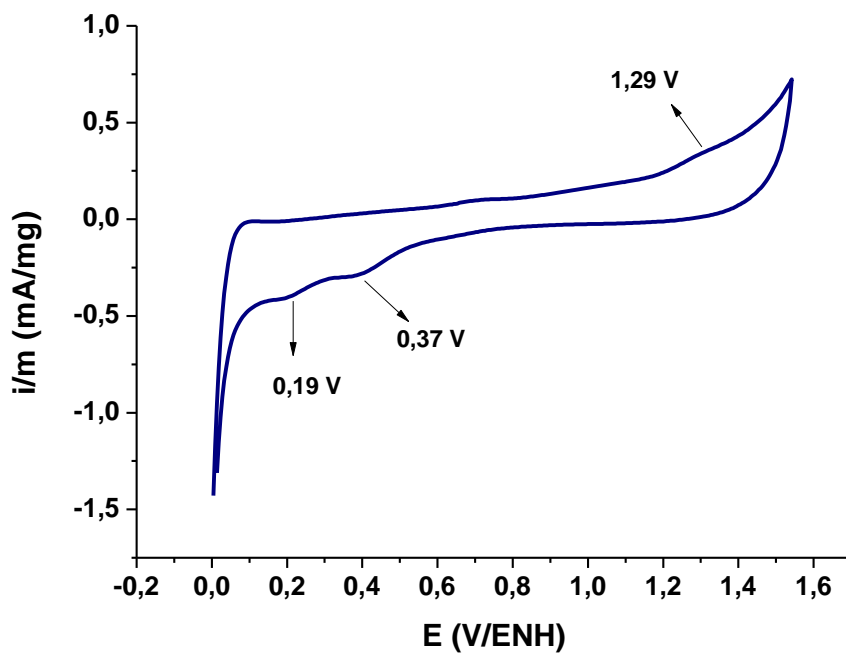


Figura 3.106. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,05 V/ENH (síntesis 30) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

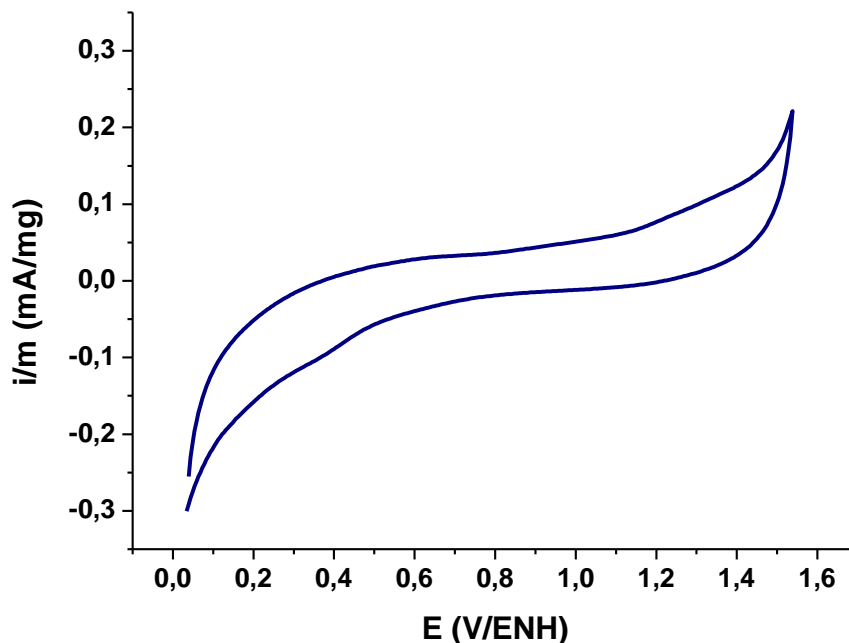


Figura 3.107. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-0,85$ V/ENH (síntesis 29) en H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 25 mV/s.

El voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-0,85$ V/ENH (Figura 3.107) muestra inhibición en las señales propias de la formación y reducción de los óxidos de rodio y cobalto, así como ausencia de los picos característicos de la adsorción y desorción de hidrógeno. Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas a $-1,05$ V/ENH y $-1,25$ V/ENH (figura 3.106 y figura 3.105 respectivamente) muestran picos de baja intensidad para la formación y reducción de óxidos de rodio y cobalto.

Al realizar una superposición de los voltamperogramas de las nanopartículas de RhCo obtenidas en la serie K (Figura 3.108) se observa un aumento en la corriente de la doble capa a medida que se incrementa el valor del potencial de reducción aplicado en la síntesis. A su vez, el voltamperograma correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a $-1,25$ V/ENH (síntesis 31), muestra con mayor definición las señales propias del rodio (ver Figura 3.20).

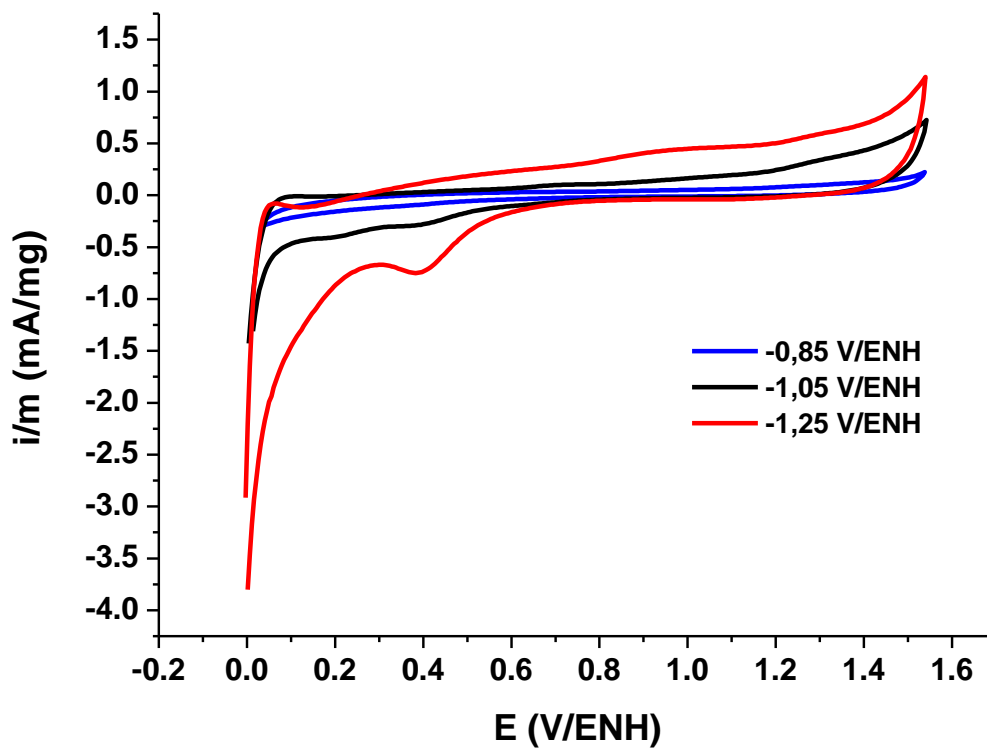


Figura 3.108. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a potencial controlado; en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

3.5.2. Influencia de la corriente aplicada.

Para estudiar el efecto que produce la densidad de corriente impuesta en la síntesis de nanopartículas de RhCo, se sintetizaron tres muestras a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-5,0 \text{ mA/cm}^2$. En todas las síntesis se partió de soluciones coloreadas que a medida que avanzaba la reacción se tornaban incoloras indicando el fin de la reacción. Para la síntesis realizada a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ se obtuvo un sólido negro y para las síntesis realizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ se obtuvieron sólidos de color marrón oscuro. Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados por MET, EDX y VC. En cada síntesis se pudo observar que la respuesta en potencial disminuía (se hacia más negativo), cuanto más se incrementaba la corriente aplicada, esto se debe a una caída óhmica pues al incrementar la densidad de corriente, el sistema debe ajustar potencial para que la corriente permanezca constante.

Las condiciones de trabajo utilizadas en la síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante se encuentran reflejadas en la tabla 3.20.

Tabla 3.20. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo 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
	34	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
L	33	-3,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	32	-1,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.5.2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 3.109 se muestra la imagen de campo claro y su correspondiente histograma obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, en ella es posible apreciar, así como en la figura anterior, partículas dispersas; pero esta vez el tamaño de partícula es más uniforme. A partir de esta imagen se determinó el intervalo de tamaño (0,8 – 10,0) nm, obteniéndose un tamaño promedio de partícula de 1,9 nm, tal como se muestra en el correspondiente histograma.

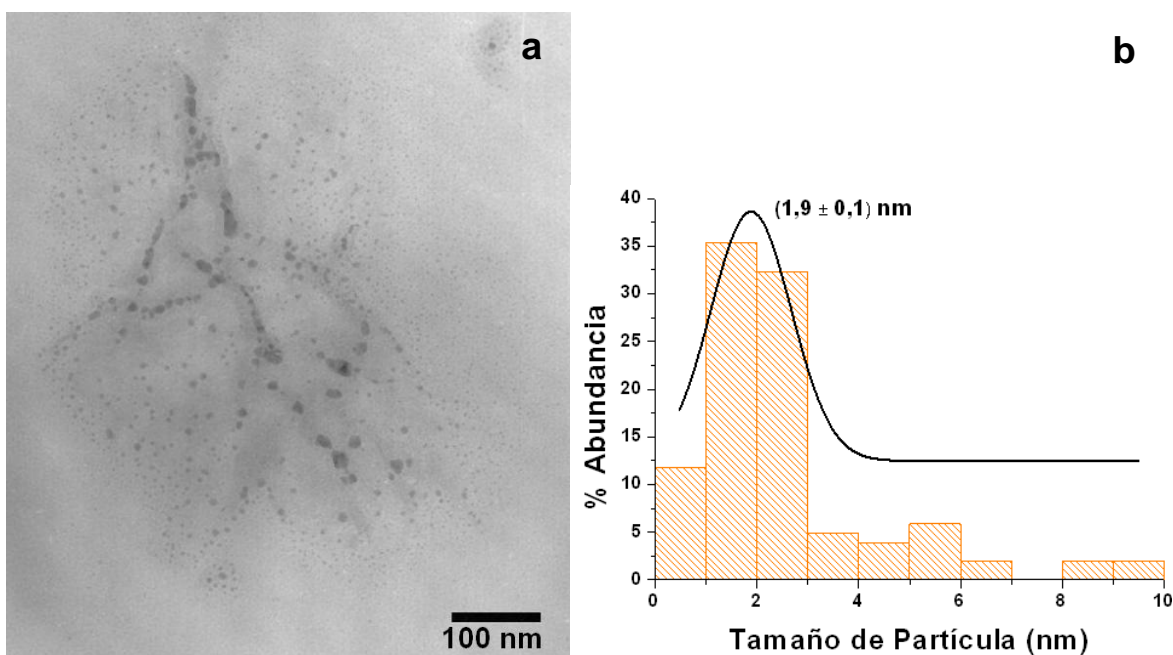
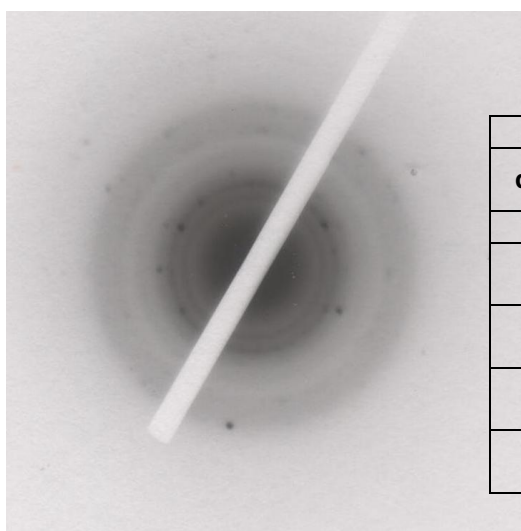


Figura 3.109. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$.

En la figura 3.110 se muestra el patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y una tabla donde se muestran las distancias interplanares experimentales y las distancias reportadas en las tarjetas JPDS. De acuerdo a lo anterior se pudo determinar que las fases presentes en estas nanopartículas corresponden a la fase bimetálica oxidada (CoRhO_4), sistema cúbico centrado en las caras o al cobalto metálico (Co) sistema hexagonal.



RhCo -5 mA/cm ²		
d _{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d _{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
1,74	1,6950 CoRhO ₄ (422)	38-0791
1,51	1,4670 CoRhO ₄ (440)	38-0791
	1,4800 Co (102)	01-1278
1,26	1,2640 CoRhO ₄ (533)	38-0791
	1,2600 Co (110)	01-1278
1,07	1,0806 CoRhO ₄ (553)	38-0791
	1,0700 Co (112)	01-1278
0,87	0,8697 CoRhO ₄ (931)	38-0791
	0,8500 Co (203)	01-1278

Figura 3.110. 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 reportadas en la JPDS-ICDD.

En la figura 3.111 se muestra la imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ y su correspondiente histograma; es posible apreciar partículas dispersas con diversidad de tamaño. Al realizar el análisis correspondiente a la imagen podemos decir que la distribución de tamaño de las partículas va desde 1 nm hasta 70 nm aproximadamente. Obteniendo un 70 % de abundancia para las partículas entre 1-10 nm. En este intervalo, el tamaño promedio de partícula es de 3,9 nm (figura 3.112). A diferencia de lo obtenido en otros pares, en este caso los sólidos de mayor tamaño son cristales grandes de hasta 70nm.

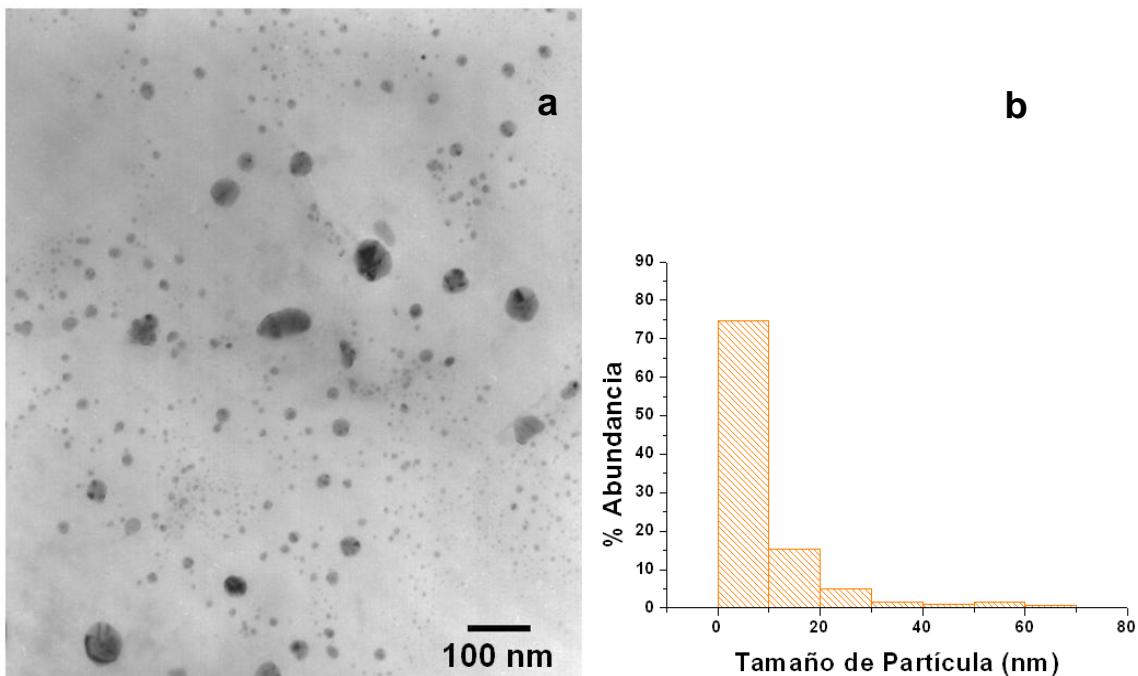


Figura 3.111. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$.

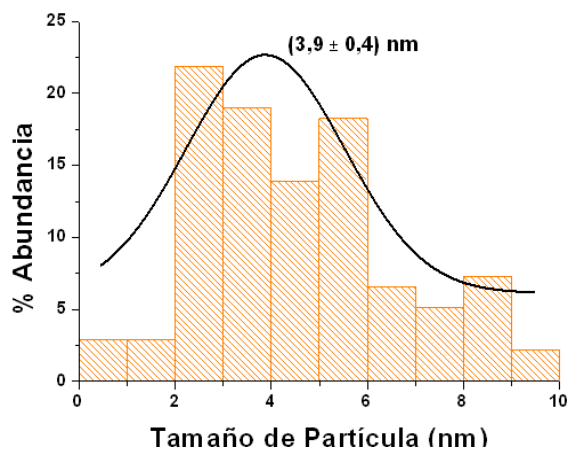


Figura 3.112. Histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ en el intervalo de 1-10 nm.

En la tabla 3.21 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante.

Tabla 3.21. Tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y porcentaje de Rh/Co 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/Co	Relación Rh/Co
34	-5,0	1,9 ± 0,1	0,7 – 10,0	97/3	32,3
33	-3,0	2,8 ± 0,1	0,9 – 7,0	97/3	32,3
32	-1,0	*3,9 ± 0,4	0,7-70,0	70/30	2,3

*Tamaño promedio de partícula correspondiente al intervalo de 0-10nm

3.5.2.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante.

Las nanopartículas sintetizadas a corriente constante fueron caracterizadas por vía electroquímica, de la misma manera que fueron caracterizadas las nanopartículas sintetizadas a potencial constante, empleando una solución de H₂SO₄ 0,5 mol/L y utilizando la técnica de voltamperometría cíclica para ello.

En las figuras 3.113, 3.114 y 3.115 se presentan los voltamperogramas cíclicos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5,0; -3,0 y -1,0 mA/cm², respectivamente.

En la figura 3.113 se observa un pico a 0,11V/ENH correspondiente a la adsorción de hidrógeno y un pico catódico a 0,33 V/ENH, que debe corresponder con la señal de reducción de los óxidos del bimetálico; de acuerdo al voltamperograma obtenido podemos decir que en la superficie de estas nanopartículas el porcentaje mayoritario es de Co, ya que se observa inhibición de las señales de adsorción-desorción de hidrógeno características del rodio.

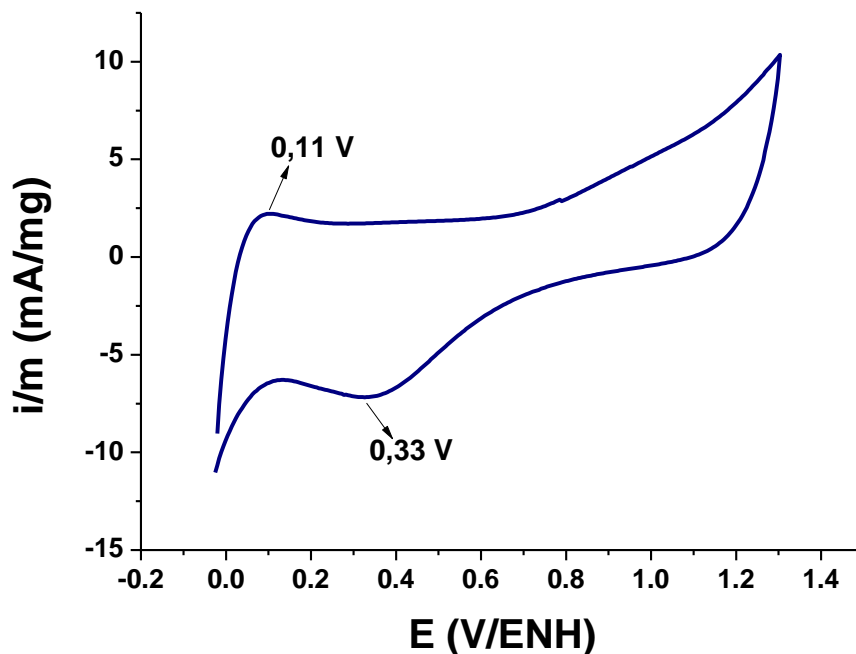


Figura 3.113. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 34) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

En la figura 3.114 se observan unos picos de adsorción/desorción de hidrógeno a 0,10 y 0,07 V/ENH; una ligera señal a 0,85 V/ENH y un pico catódico a 0,46 V/ENH, los cuales se corresponden con los procesos de oxidación y reducción de los metales bajo estudio; en este caso podemos decir que la voltamperometría obtenida corresponde al bimetálico, ya que el pico de reducción aparece desplazado, teniendo mayor similitud con el voltamperograma del rodio.

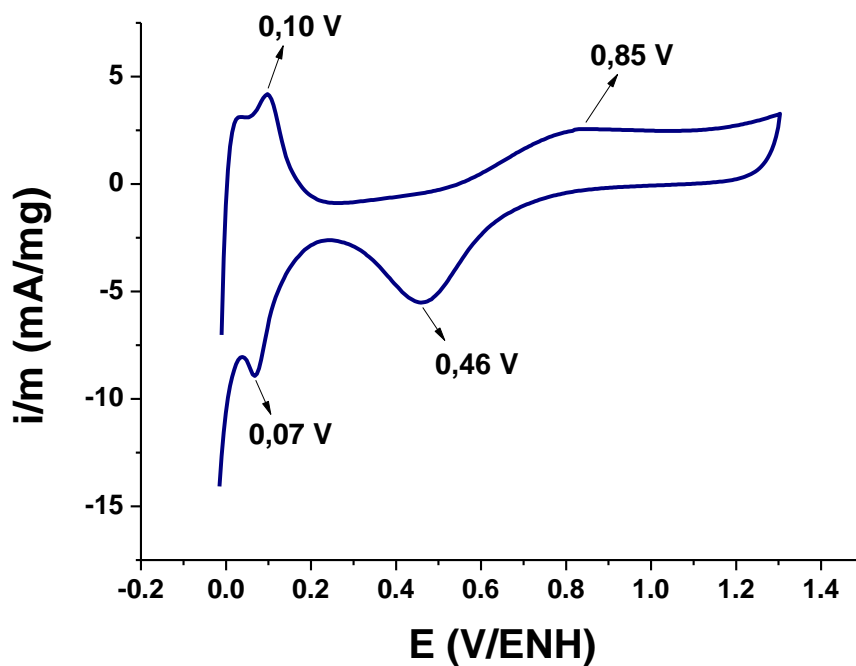


Figura 3.114. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 33) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

En la figura 3.115 las señales de adsorción/desorción de hidrógeno están inhibidas, y se observan dos señales a 0,28 V/ENH y 0,60 V/ENH, que se corresponden con los procesos de reducción de los metales bajo estudio; el comportamiento voltamperométrico indica la presencia de mayor porcentaje de Rh que de Co en la superficie de las nanopartículas.

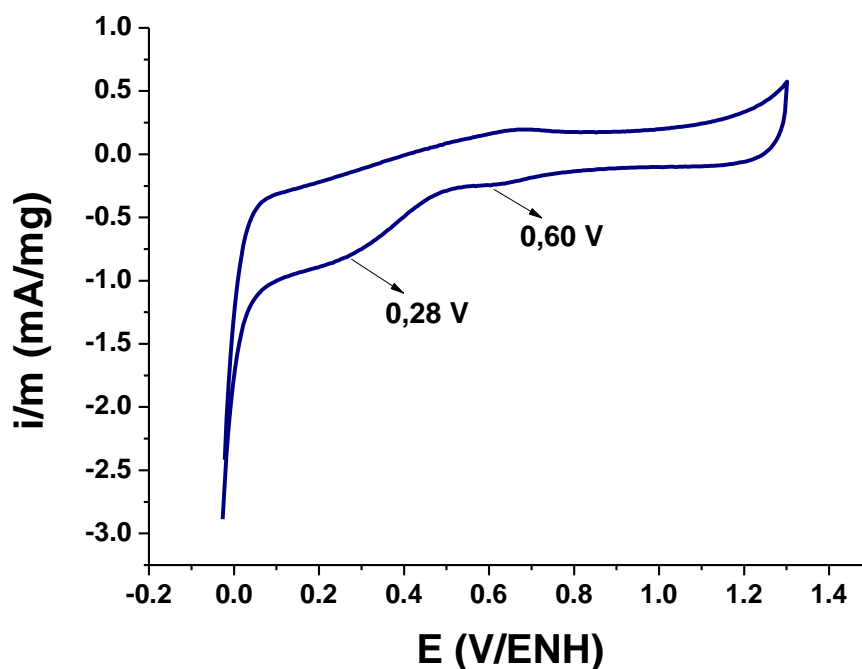


Figura 3.115. Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ (síntesis 32) en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 25 mV/s .

Al comparar entre sí los voltamperogramas obtenidos figura 3.116, se puede observar que a medida que se incrementa la corriente aplicada en la síntesis, aumenta la corriente en la doble capa eléctrica lo cual es consecuente con el tamaño promedio de las partículas ya que, a menor tamaño de partícula mayor área superficial y por tanto mayor corriente en la doble capa. En la curva correspondiente a la síntesis a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ podemos observar todas las señales bien definidas, tanto para la adsorción y desorción de hidrógeno como para la formación y reducción de los óxidos de rodio y cobalto. En las curvas correspondientes a las síntesis a $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ hay ausencia de señal en la zona adsorción y desorción de hidrógeno (como ocurre en el caso de las nanopartículas monometálicas de cobalto (figura 3.104) y las señales de formación y reducción de óxidos de rodio y cobalto son de mediana intensidad, esto nos lleva a sugerir que en estos últimos casos la cantidad de Co superficial es mayor que para la síntesis a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$.

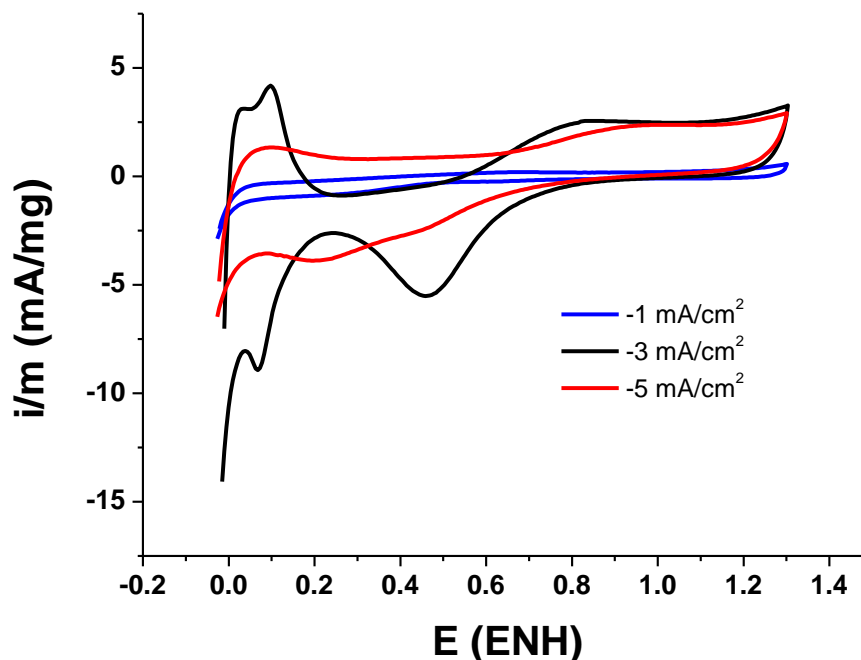


Figura 3.116. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante; en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

A partir de los resultados obtenidos (ver Tabla 4.22) se realizaron tres series de experimentos, manteniendo la densidad de corriente aplicada en $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y variando la concentración de estabilizante, tipo de estabilizante y concentración de las sales metálicas precursoras, con la finalidad de estudiar el efecto en el tamaño de partícula, su composición y comportamiento electrocatalítico.

3.5.3. Influencia de la variación de la concentración de estabilizante

A continuación se presenta un estudio sobre el efecto de la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante en la síntesis de nanopartículas de RhCo 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 y de acuerdo a los

resultados experimentales obtenidos, se decidió sintetizar esta serie de nanopartículas a una densidad de 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 3.22 muestra las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió la concentración de estabilizante.

Tabla 3.22. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo 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
M	35	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,5 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	34	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	36	-5,0	(1.10 ⁻³ Rh) / (1.10 ⁻³ Co)	0,01 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua

3.5.3.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En la figura 3.117 se muestra la imagen obtenida por MET para las nanopartículas de RhCo sintetizadas con una concentración de 0,5 mol/L de estabilizante; se aprecia buena dispersión, tamaños pequeños y distribución estrecha de las nanopartículas. Este comportamiento es el que se espera cuando se aumenta la concentración de estabilizante. El tamaño promedio de partícula obtenido fue de 1,9 nm y la distribución de tamaño fue de (0,5 – 4,5) nm.

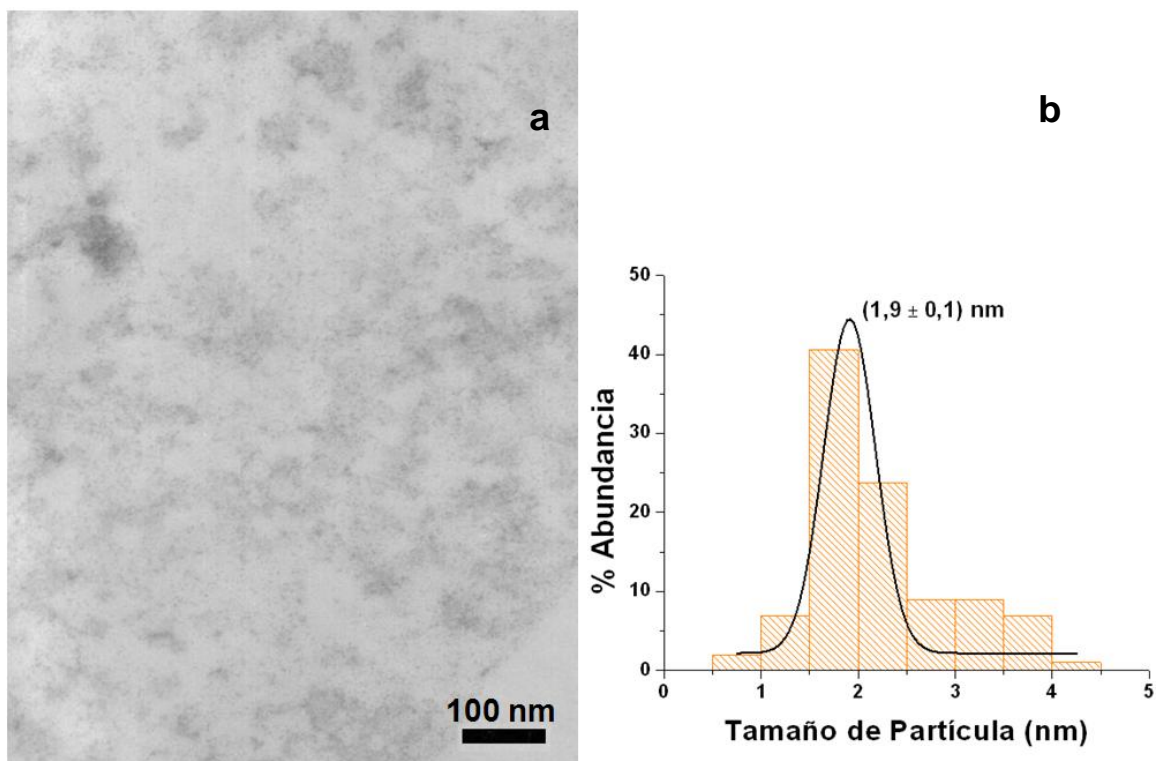


Figura 3.117. a) Imagen de campo claro y b) Histograma correspondiente para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,5 \text{ mol/L}$ de TBABr.

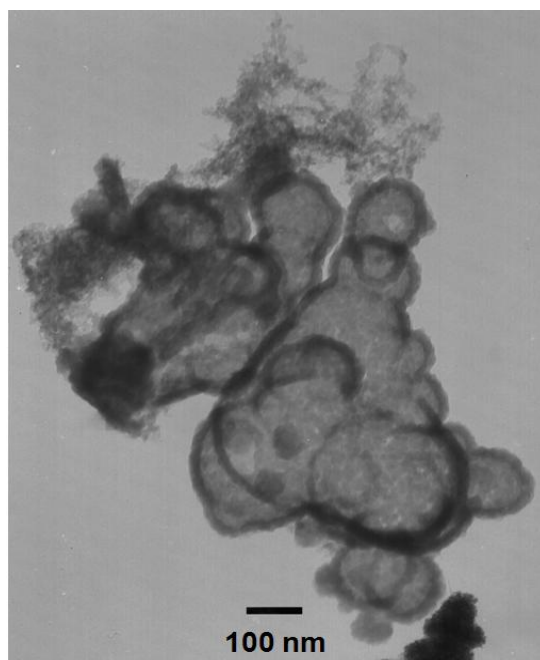


Figura 3.118. Imagen de campo claro para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a densidad de corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,01 \text{ mol/L}$ de TBABr.

Por otra parte, la figura 3.118 muestra una imagen obtenida por MET para las nanopartículas de RhCo realizada a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de concentración de estabilizante; en ella se puede observar aglomerados, los cuales están compuestos de nanopartículas más pequeñas, formando estructuras tipo “cage” y en la zona de mayor aglomeración se ven *dendritas* estos arreglos han sido reportados por otros autores^{1,2,3,5}. El tamaño de los aglomerados obtenidos va desde 100 nm hasta 300 nm aproximadamente y el grosor de las paredes de las estructuras tipo “cage” es de 15-20 nm aproximadamente

Los resultados obtenidos parecen indicar que la variación de la concentración de estabilizante influye más en la forma y tamaño de los aglomerados que en el tamaño de las nanopartículas.

En la tabla 3.23 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante con variación en la concentración de estabilizante.

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.

Síntesis	[] (C ₄ H ₉) ₄ NBr mol/L	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis de EDX	
				% peso Rh/Co	Relación Rh/Co
35	0,5	1,9 ± 0,1	0,5-4,5	-	-
34	0,1	1,9 ± 0,1	0,7 –10,0	97/3	32,3
36**	0,01	101 ± 9	95-205	96/4	24

** Se midió el diámetro de los aglomerados definidos

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

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas en la serie M (síntesis 34, 35 y 36), donde se varió la concentración de estabilizante se muestra en las figura 3.119; en los voltamperogramas se observan señales bien definidas, tanto para la síntesis a $0,5 \text{ mol/L}$ como para la síntesis a $0,01 \text{ mol/L}$, entre estas señales se pueden mencionar las de adsorción y desorción de hidrógeno, así como la formación y reducción de óxidos de rodio. Para las nanopartículas sintetizadas a una concentración de $0,1 \text{ mol/L}$ la zona de adsorción/desorción de hidrógeno se inhibe y se observa un pico ancho de reducción de óxidos metálicos.

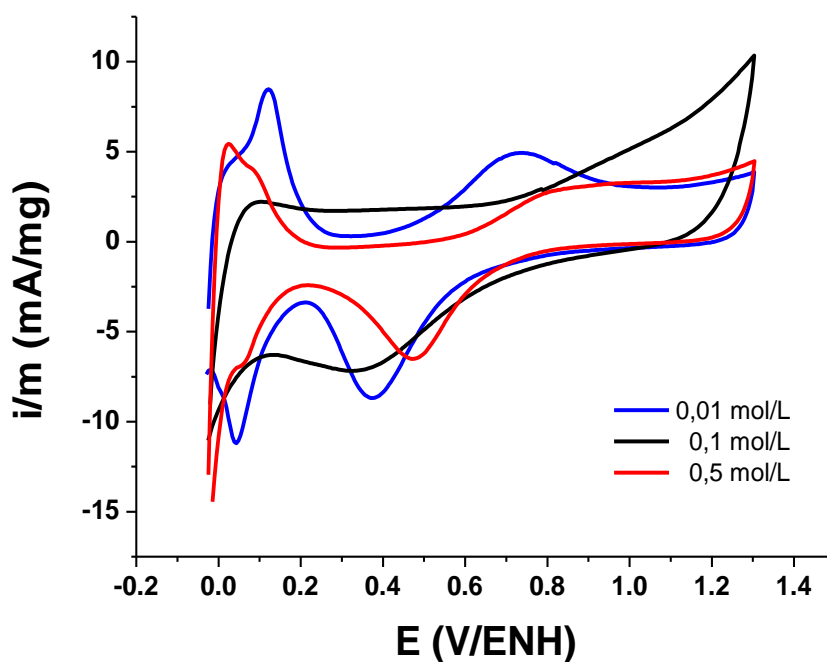


Figura 3.119. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a -5 mA/cm^2 ; con variación en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 25 mV/s .

3.5.4. Influencia de la concentración de los precursores metálicos.

Para realizar el estudio de la influencia que tiene la variación en las concentraciones de los precursores metálicos en la síntesis de las nanopartículas de RhCo, la concentración de Co se mantuvo fija ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/L) y se utilizaron concentraciones de Rh de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L y la previamente reportada $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L a densidad de corriente constante de -5 mA/cm².

En la tabla 3.24, se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió la concentración de unos de los precursores metálicos.

Tabla 3.24. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo 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
N	34	-5,0	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	37	-5,0	($1 \cdot 10^{-2}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	38	-5,0	($1 \cdot 10^{-1}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua

Para las síntesis 37 y 38 se trabajó con una concentración de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L de RhCl₃ respectivamente. Para la síntesis a $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L la solución de partida fue de color marrón muy oscuro (producto del exceso en la sal de rodio), por lo que visualmente no se pudo apreciar cambios en el avance de la reacción y para la síntesis a $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L la solución de partida fue de color anaranjado oscuro, en ambos casos el sólido obtenido al final de la reacción fue de color marrón oscuro.

3.5.4.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con los resultados obtenidos por MET (figura 3.120) se construyó el histograma correspondiente para las nanopartículas sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con una concentración de RhCl_3 de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. En esta imagen de campo claro también se puede observar la tendencia de estas nanopartículas bimetálicas a ordenarse formando pequeños filamentos, los cuales a su vez están constituidos por la agrupación de pequeñas partículas. Esto puede deberse al débil efecto ferromagnético que tienen las nanopartículas de Co, lo cual según las condiciones de síntesis permite que estas nanoestructuras se auto-ensamblen formando anillos, cadenas, etc.; tal como lo reportó Tripp en 2002¹⁶.

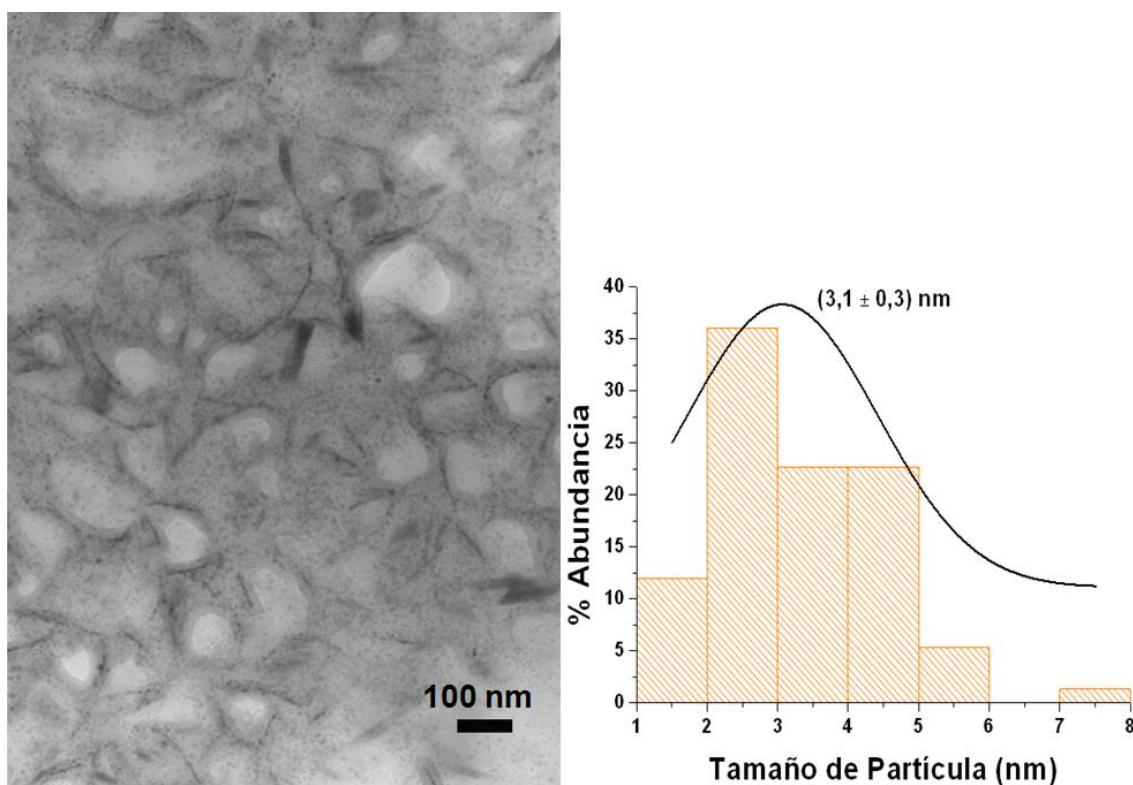


Figura 3.120. Imagen de campo claro e histograma para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante de $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ de cloruro de rodio (III).

En la tabla 3.25 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante con variación en la concentración de rodio.

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.

Síntesis	[] de sales precursoras mol/L	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)
34	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	$1,9 \pm 0,1$	0,7 – 10,0
37	($1 \cdot 10^{-2}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	$4,0 \pm 0,1$	2,0 – 7,0
38	($1 \cdot 10^{-1}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	$3,1 \pm 0,3$	1,0 – 8,0

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.

La figura 3.121 muestra la caracterización de la serie N (síntesis 34, 37 y 38) donde se varió la concentración de RhCl_3 , manteniendo la corriente aplicada en $-5,0 \text{ mA/cm}^2$. En la misma se puede observar como aumenta la corriente en la doble capa a medida que disminuye la concentración inicial de RhCl_3 , esto se explica como se ha dicho anteriormente al efecto del tamaño de las nanopartículas. Además podemos decir que a medida que disminuye la concentración inicial de RhCl_3 en la síntesis, es de esperar, que las nanopartículas resultantes contengan una mayor cantidad Co superficial y por ende los voltamperogramas se asemejen más a los de nanopartículas de Co (figura 3.104) y dejen de observarse las señales de adsorción y desorción de hidrógeno asociadas al Rh. Considerando que la voltamperometría cíclica es un análisis superficial,

podemos inferir que mientras menor es la concentración inicial de RhCl_3 en la síntesis mayor es la cantidad de Co presente en la superficie de las nanopartículas obtenidas.

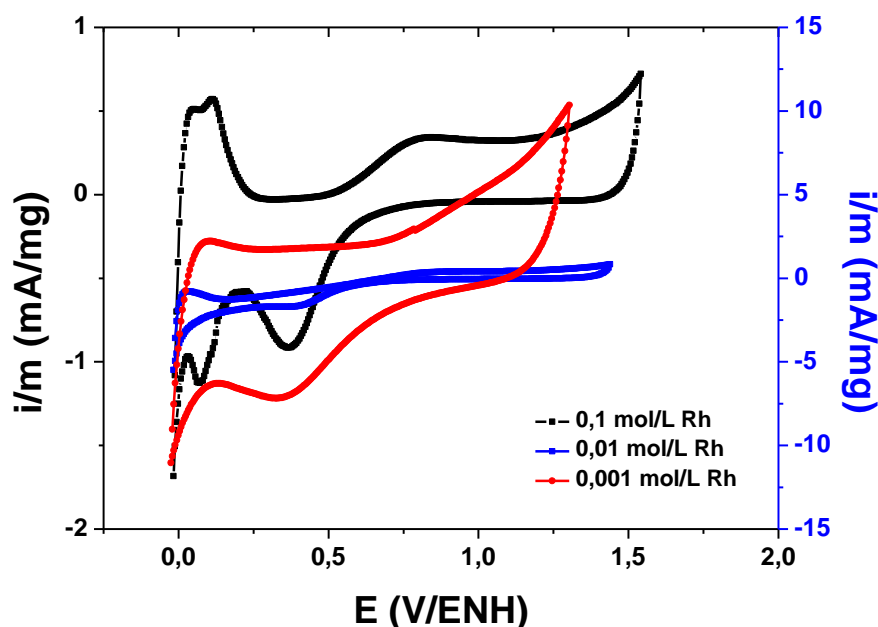


Figura 3.121. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; con variación en la concentración de cloruro de rodio (III), en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 25 mV/s .

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).

Para esta serie de síntesis se buscó estudiar el efecto en el tamaño de las nanopartículas al cambiar el tipo de estabilizante, ya que en principio al incrementar el tamaño de la cadena alquílica del estabilizante se espera obtener nanopartículas más pequeñas, para esto se utilizaron como agentes estabilizantes bromuro de tetrabutilamonio (TBABr), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) y dodecil sulfato de sodio (DSS), los cuales ejercen una estabilización electroestérica. Las síntesis se llevaron a cabo en una solución de agua/etanol al

50% con $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de cloruro de cobalto (II), $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de cloruro de rodio (III) y $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L del estabilizante en estudio.

En la tabla 3.26, se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis donde se varió el tipo de estabilizante.

Tabla 3.26. Condiciones experimentales para las síntesis de nanopartículas de RhCo a densidad de corriente constante y diferentes estabilizantes.

Serie	Síntesis	j (mA/cm ²)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
Ñ	34	-5,0	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	39	-5,0	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 (C ₃ H ₉) ₄ NBr	EtOH/Agua
	40	-5,0	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Co)	0,1 DSS	EtOH/Agua

3.5.5.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La figura 3.122 muestra una imagen de las nanopartículas sintetizadas con dodecilsulfato de sodio (DSS) como estabilizante a -5 mA/cm²; el tamaño promedio obtenido después del análisis correspondiente fue de 3,9 nm y la distribución de tamaño de partículas se encontró entre (1,0 – 8,0) nm; un detalle de esta imagen se presenta en la figura 3.123(a), en la misma es posible apreciar arreglos en forma de anillos. Este ordenamiento se ha reportado como típico de las nanopartículas de cobalto (figura 3.123(b))^{12,16, 17}. En el caso de las nanopartículas bimetalicas de RhCo sintetizadas en este trabajo, los resultados indican que en las condiciones usadas en esta síntesis y a pesar de que el rodio no posee comportamiento magnético, el hecho de contar con la presencia del cobalto (el cual si posee propiedades magnéticas) hace que la nanoaleación presente el mismo comportamiento de las nanopartículas de cobalto, debido a un efecto de sinergia.

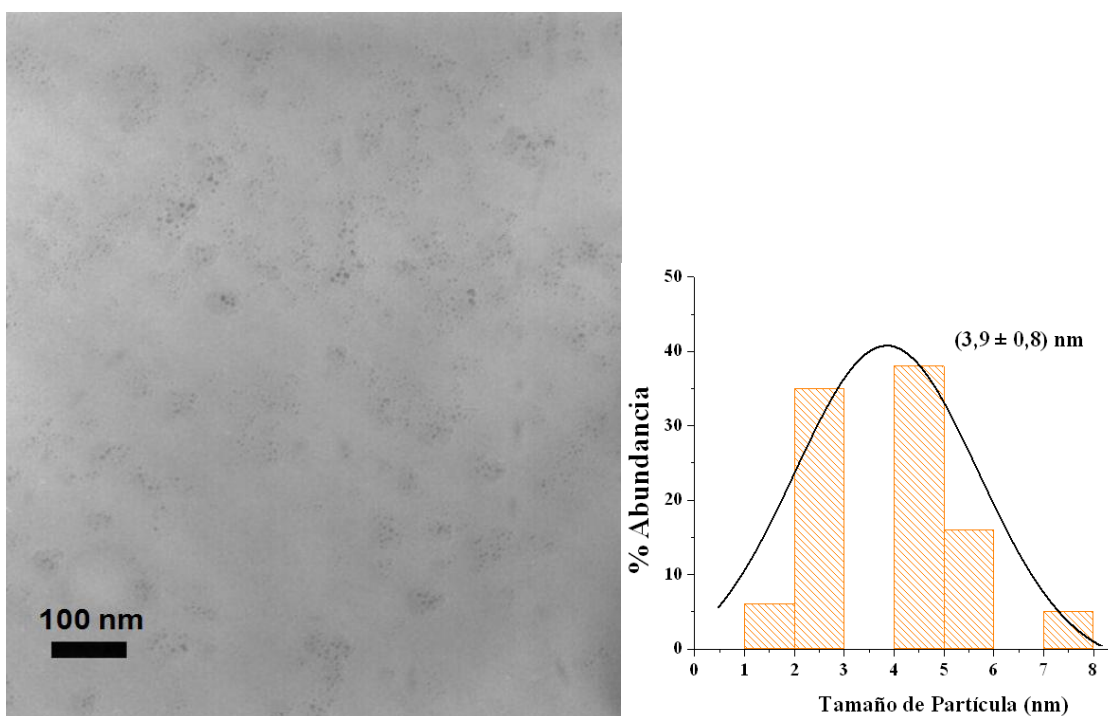


Figura 3.122. Imagen de campo claro e histograma para las nanopartículas de RhCo sintetizadas con dodecil sulfato de sodio como estabilizante.

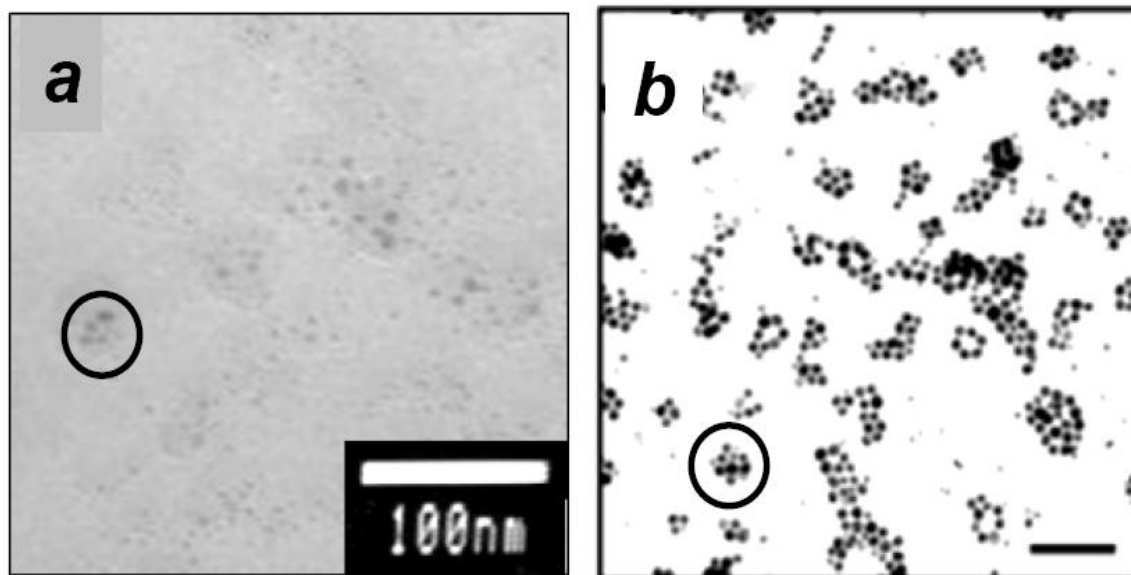


Figura 3.123. Imágenes de MET, **a)** nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ utilizando dodecil sulfato de sodio como estabilizante (aumento de la Figura 3.122) y **b)** nanopartículas de Co dispersas en tolueno formando anillos o brazaletes reportadas por Tripp¹⁶.

Por otra parte, para las nanopartículas sintetizadas con bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como estabilizante, se obtuvieron las imágenes de la figura 3.124, donde podemos apreciar las partículas con tendencia a formar aglomerados (figura 4.124 (a)); en otra zona de la muestra, al hacer un aumento y cambiar al modo de trabajo a campo oscuro se observan ciertos puntos brillantes que representan las partículas (figura 3.124(b)). Al realizar el análisis correspondiente en esta zona obtenemos el histograma de la figura 3.125.

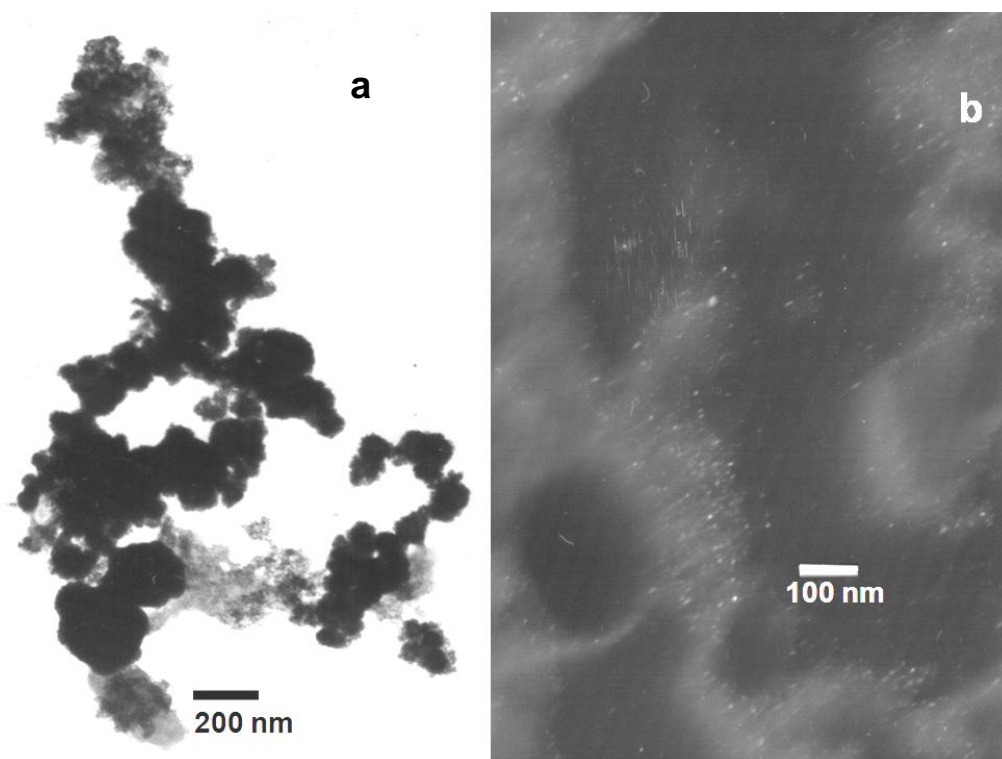


Figura 3.124. Imágenes obtenidas para las nanopartículas de RhCo con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante (a) de campo claro (vista general) (b) de campo oscuro (otra zona en mayor aumento).

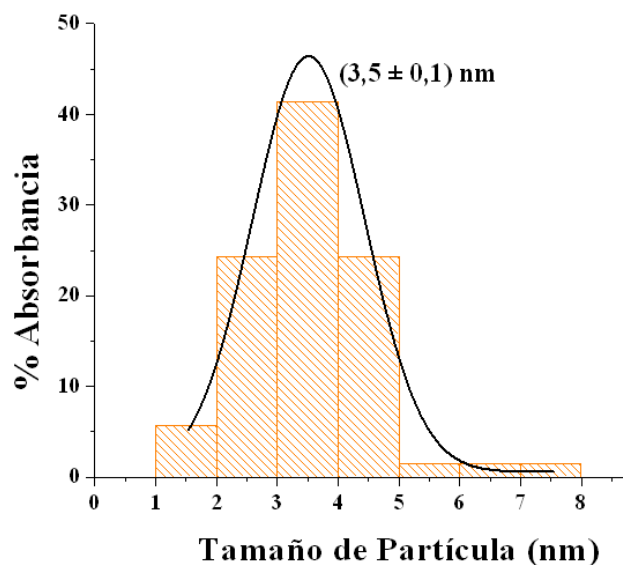


Figura 3.125. Histograma correspondiente a la figura 3.124 (b).

En la tabla 3.27 se resumen las propiedades determinadas por microscopía electrónica de transmisión y EDX para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante con diferentes tipos de estabilizante.

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.

Síntesis	[] estabilizante mol/L	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)	Análisis de EDX	
				% peso Rh/Co	Relación Rh/Co
34	0,1 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	1,9 ± 0,1	0,7 - 10,0	97/3	32,3
39	0,1 (C ₃ H ₉) ₄ NBr	3,5 ± 0,1	1,0 - 8,0	85/15	5,7
40	0,1 DSS	3,9 ± 0,8	1,0 - 8,0	97/3	32,3

3.5.5.2. Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y diferentes estabilizantes.

Los voltamperogramas obtenidos para la caracterización de las nanopartículas correspondientes a la serie Ñ (síntesis 34, 39 y 40), en la cual se varió el tipo de estabilizante se muestran en la figura 3.126. Al estudiar el gráfico se observa que los picos de formación y reducción de óxidos de rodio así como los picos de adsorción y desorción de hidrógeno se corresponden con los observados en el caso de las nanopartículas sintetizadas con el bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) y con el dodecil sulfato de sodio (DSS), también se observa un aumento en la doble capa eléctrica en comparación con el bromuro de tetrabutilamonio (TBABr). Por lo que se puede inferir que el tipo de estabilizante empleado para las síntesis de las nanopartículas de RhCo influye en el comportamiento electroquímico de las mismas.

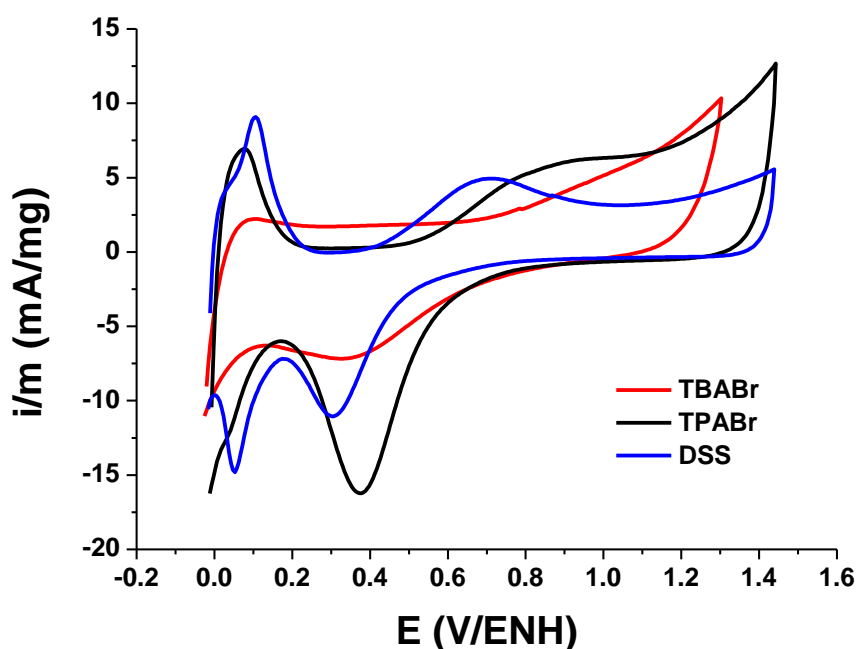


Figura 3.126. Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$; con variación del tipo de estabilizante (bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio respectivamente), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

Despues del análisis realizado a cada uno de los sistemas, podemos concluir:

- En su mayoría la forma de las nanoestructuras sintetizadas corresponden a partículas dispersas y aglomerados, los cuales en algunos casos presentan arreglos del tipo dendritas y/o jaula (“cage”).
- El potencial y la corriente aplicados durante la síntesis influyen directamente en la distribución de tamaño de las nanopartículas, en general, al aumentar el potencial y/o la corriente, disminuye el tamaño de las partículas.
- Las nanopartículas bimetálicas de RhCo tienden a alinearse y formar estructuras debido a los efectos magnéticos propios del cobalto.
- La estabilización de nanopartículas de RhCo es posible empleando estabilizantes del tipo aniónicos como lo es el dodecilsulfato de sodio.
- Los sistemas de rodio y platino sintetizados a $-0,6$ V/ENH y $-5,0$ mA/cm² son los únicos que presentaron las fases bimetálicas puras (RhPt), es decir no se detectaron fases oxidadas.
- Para la caracterización electroquímica, el electrodo que fue sometido a tratamiento térmico permite obtener mejores resultados que los obtenidos con el electrodo de pasta de carbón.
- El tipo de estabilizante empleado para las síntesis de las nanopartículas de RhCo influye en el comportamiento electroquímico de las mismas.
- Se observa cierta inhibición de las señales electroquímicas de las nanopartículas sintetizadas a mayores concentraciones de precursor metálico.
- El estudio por uv-visible sugiere que las nanopartículas bimetálicas de RhPd y monometálicas Rh y Pd poseen plasmones de superficie que les permiten absorber luz a longitudes de ondas en el rango del visible.

BIBLIOGRAFIA

-
1. Z. Peng y H. Yang, *Nano Today*. 4 (2009) 143-164.
 2. Y.J. Song, Y. Yang, C.J. Medforth, E. Pereira, A.K. Singh, H.F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 635.
 3. A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7492.
 4. J.M. Leger, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 3123-3129.
 5. Y. Song, R. Garcia, R. Dorin, H. Wang, Y. Qiu y J. Shelnutt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 8126-8130.
 6. M. T. Reetz, W. Helbig, SA Quaiser- US Patent 5, (1997) 620,584.
 7. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757-3778.
 8. M. Zhou, S. Chen, S. Zhao, H. Ma, *Physica E* 33, (2006), 28–34.
 9. M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 7401- 7402.
 10. H.P. Liang, T. G. J. Jones, N. S. Lawrence, L. Jiang, y J.S. Barnard. *Journal of Physical Chemistry*., Vol. C., No. 112, (2008), 4327-4332.
 11. K. Tomoyuki, R. Yasuhiro, S. Wataru, M. Yasushi y T. Yoshio, *Journal of Applied Electrochemistry*., Vol. 36, (2006), 1117–1125.
 12. J.D. Martínez, *Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1, síntesis y caracterización de nanopartículas por vía electroquímica. 2, Oxidación de moléculas orgánicas con un sistema de dos líquidos inmiscibles*. TESIS DOCTORAL,. Fac. Ciencias, UCV (2006).
 13. F. J. García, L. Martín, *Investigación y Ciencia*., 2008., 66-76
 14. J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochimica Acta*, No 49, (2004), pág 5079–5088.
 15. F.H.B. Lima, E.R. Gonzales. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 79, (2008), 341–346.

16. S. Tripp, S. Pusztay, A. Ribbe, A. Wei, *J. Am.Chem.Soc.*, 124, (2002), pág 7914-7915.

17. H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inor. Chim. Acta*, (2003), 350, 617-624.

4.1. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhPt.

4.1.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado.

El platino es uno de los metales más utilizados para la electrooxidación de metanol. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la oxidación, se adsorben residuos de CO o COH sobre la superficie del metal que envenenan el electrodo evitando la oxidación de más moléculas de metanol; el CO se adsorberá con mayor o menor fuerza dependiendo si la adsorción es tipo puente o lineal. Por esto se hace necesario diseñar nuevas superficies que permitan mejorar la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de metanol por ejemplo, en vías de utilizarlo como combustible en las pilas a combustible. La incorporación de un segundo metal al catalizador evita que el electrodo se envenene y por ende se mejora la actividad electrocatalítica, aunque en algunos casos el envenenamiento no se elimina por completo pero si disminuye.

Para explicar la mejora que se obtiene con la presencia de un segundo metal se han propuesto los siguientes mecanismos: (i) la modificación de las propiedades electrónicas del metal base; (ii) el mecanismo bifuncional donde el segundo metal facilita la oxidación del residuo fuertemente adsorbido. Esto se facilita mediante el suministro de átomos de oxígeno en un sitio adyacente a la superficie de segundo metal y (iii) el denominado "efecto tercer cuerpo"¹.

Por otra parte, hay pruebas de que el rodio es un buen catalizador para la oxidación de metanol gaseoso. En la catálisis heterogénea, a baja temperatura y alto vacío, la oxidación de metanol en rodio policristalino se produce a través de un intermediario estable adsorbido ($-\text{OCH}_3$) para luego producir CO adsorbido². Sin embargo, esta reacción es directa en presencia de oxígeno. También se ha postulado que el metanol puede reaccionar mediante una reacción redox directa con Rh_2O_3 ³.

A continuación se presenta un estudio sobre la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas bimetálicas de RhPt sintetizadas por vía electroquímica a potencial controlado.

En la figura 4.1 se presenta el voltamperograma correspondiente a la electrooxidación de metanol sobre un electrodo másico de platino en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de metanol (CH_3OH), utilizando un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. En la figura se presentan los valores de potencial expresados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). En el voltamperograma se observa el inicio de la electrooxidación a 0,4 V/ENH y se distinguen: la señal de oxidación en el barrido de ida a 0,84 V/ENH y la señal de oxidación en el barrido de regreso a 0,71 V/ENH. Las corrientes generadas en esta electrocatálisis fueron del orden de 0,63 mA. La reacción a estudiar para la oxidación de metanol se muestra a continuación (ecuación 4.1):

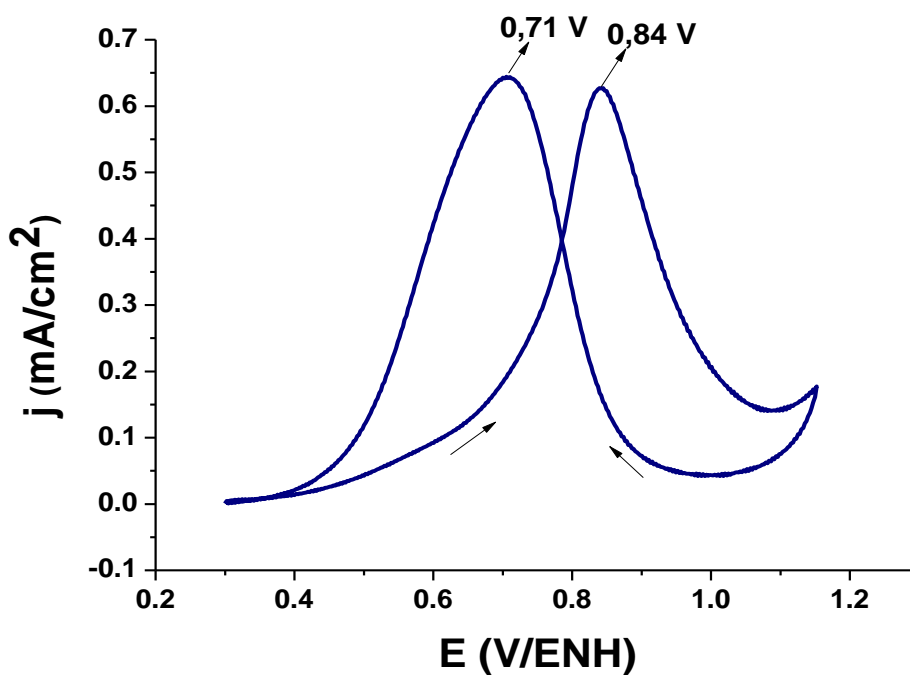
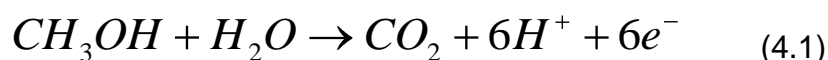


Figura 4.1. Voltamperograma de un electrodo de Pt en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s.

La actividad electrocatalítica de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado fue estudiada en las mismas condiciones experimentales que la electrooxidación de metanol sobre platino, pero utilizando un ENH como electrodo de referencia directamente; un electrodo de pasta de carbón modificado con las nanopartículas de RhPt fue empleado como electrodo de trabajo. En las figuras 4.2-4.4 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en este estudio.

El voltamperograma de la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4\text{V/ENH}$ (figura 4.2) mostró en el barrido de ida una señal de oxidación a $0,88\text{ V/ENH}$; y en el barrido de regreso se observó una pequeña señal de oxidación a $0,65\text{V/ENH}$. El potencial de pico anódico para la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas se observa desplazado $+40\text{mV}$ con respecto al Pt, lo que representa una desventaja.

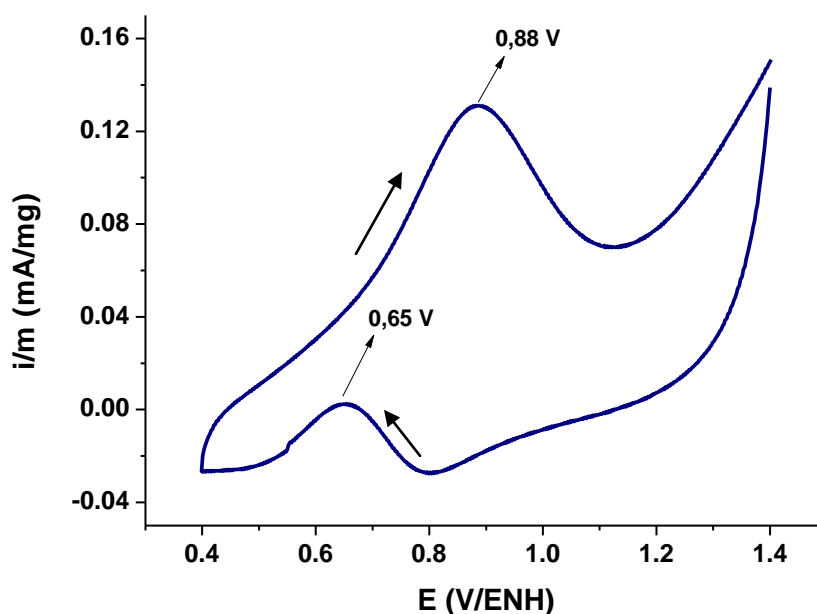


Figura 4.2. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4\text{ V/ENH}$, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5\text{ mol/L}$ y $0,7\text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s .

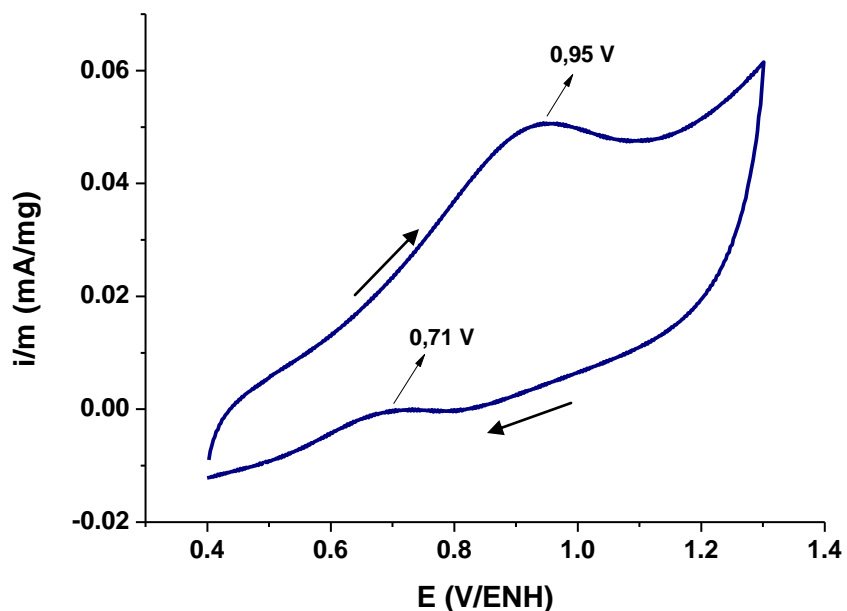


Figura 4.3. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6$ V/ENH, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y $0,7$ mol/L de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s.

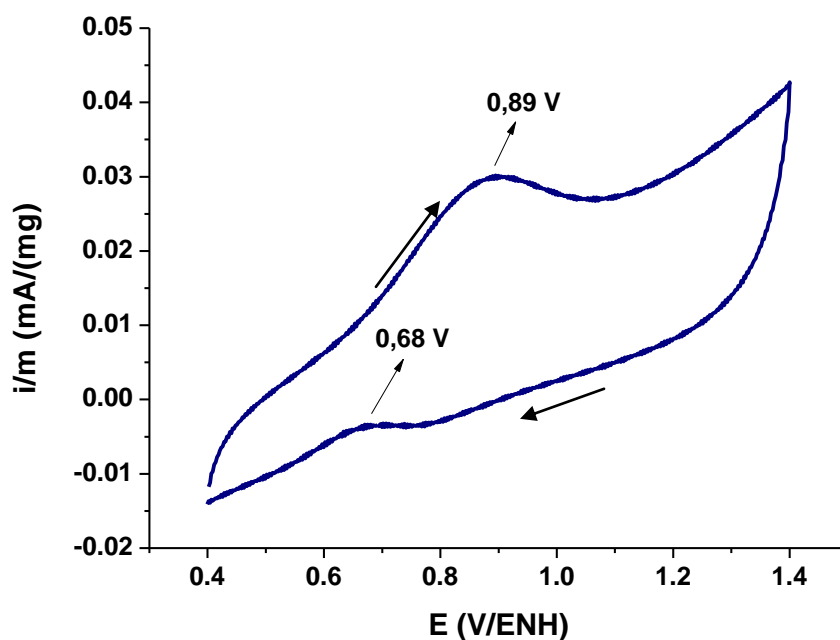


Figura 4.4. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y $0,7$ mol/L de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s.

En la figura 4.3 se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,6$ V/ENH el potencial de pico anódico para esta proceso fue de $0,95$ V/ENH; mientras que en el barrido hacia potenciales negativos se observó una señal a $0,71$ V/ENH.

Las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,8$ V/ENH presentaron un comportamiento similar a las nanopartículas sintetizadas a $-0,6$ V/ENH. En el voltamperograma se evidencia, en el barrido hacia valores positivos de potencial (ida), una señal de oxidación a $0,89$ V/ENH y una señal de oxidación en el barrido de retorno a $0,68$ V/ENH. Estas partículas mostraron un desplazamiento en el potencial de oxidación de $+70$ mV con respecto a las nanopartículas sintetizadas a $-0,4$ V/ENH.

Las nanopartículas sintetizadas a $-0,4$ V/ENH tienen un tamaño de partícula promedio de $27,0$ nm y fueron las partículas que mostraron mejor actividad electrocatalítica en la serie de nanopartículas sintetizadas a potencial controlado mientras que las obtenidas a $-0,6$ V/ENH y $-0,8$ V/ENH tienen tamaños promedio de partícula de $1,9$ nm y $1,5$ nm respectivamente. Estas últimas mostraron comportamiento electrocatalítico similar entre sí, y mucho menor que las nanopartículas obtenidas a $-0,4$ V/ENH.

Al comparar los resultados entre las distintas nanopartículas, figura 4.5, se observa como la actividad frente a la oxidación de metanol sigue el siguiente orden $-0,4 > -0,6 > -0,8$ V/ENH, y tomando en cuenta que el tamaño promedio de las nanopartículas varía de la siguiente manera $-0,4 > -0,6 > -0,8$ V/ENH, teniendo entonces como resultado que la actividad frente a dicha oxidación disminuye a disminuir el tamaño promedio de las nanopartículas, resultado inverso a lo esperado. Esto nos lleva a pensar que la oxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt debe ser máxima a un tamaño crítico de partícula, por

esta razón utilizando nanopartículas con tamaños menores al valor crítico, se observa una tendencia inversa a lo que debería esperarse.

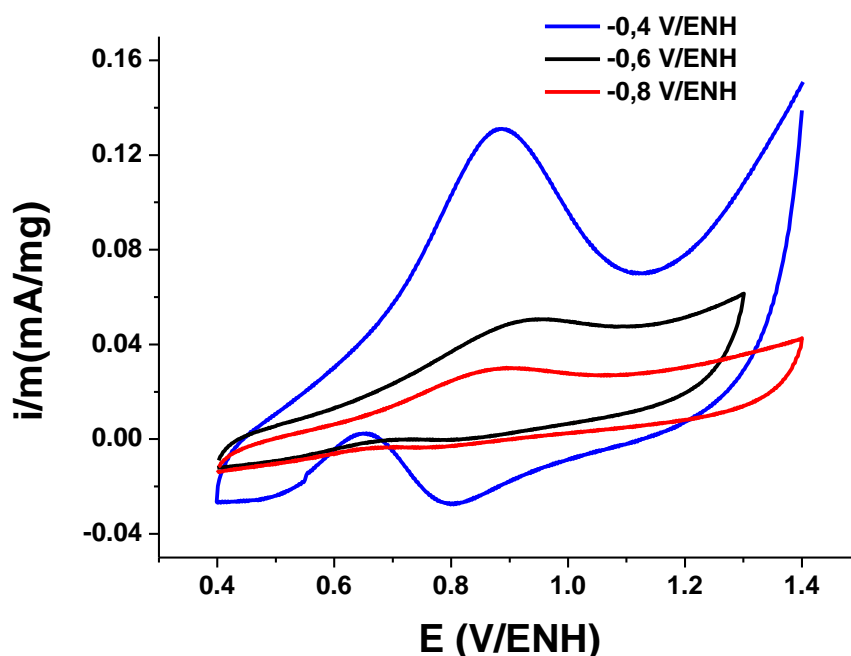


Figura 4.5. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a -0,4 V/ENH; -0,6 V/ENH y -0,8 V/ENH sobre la oxidación de metanol.

Como se dijo anteriormente en este trabajo también se sintetizaron nanopartículas de Pt a -0,8 V/ENH en medio acuoso y con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito, con las cuales se realizaron ensayos de actividad electrocatalítica sobre la oxidación de metanol; y posteriormente se comparó con las señales obtenidas para las nanopartículas de RhPt obtenidas a potencial controlado. El estudio se realizó en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y 0,7 mol/L de CH_3OH , preparando una pasta de carbón con las nanopartículas de Pt y utilizando un electrodo normal de hidrógeno como electrodo de referencia.

Tal como se observa en el voltamperograma 4.6.a, en el barrido anódico se tiene una señal de oxidación a 0,94 V/ENH (100 mV más que el pico anódico de Pt másico); mientras que en el barrido de regreso se observa una señal a 0,79

V/ENH (80 mV más que el Pt másico). Adicionalmente, en la figura 4.6 b-d) se comparan los voltamperogramas de las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado con el voltamperograma correspondiente a las nanopartículas de Pt.

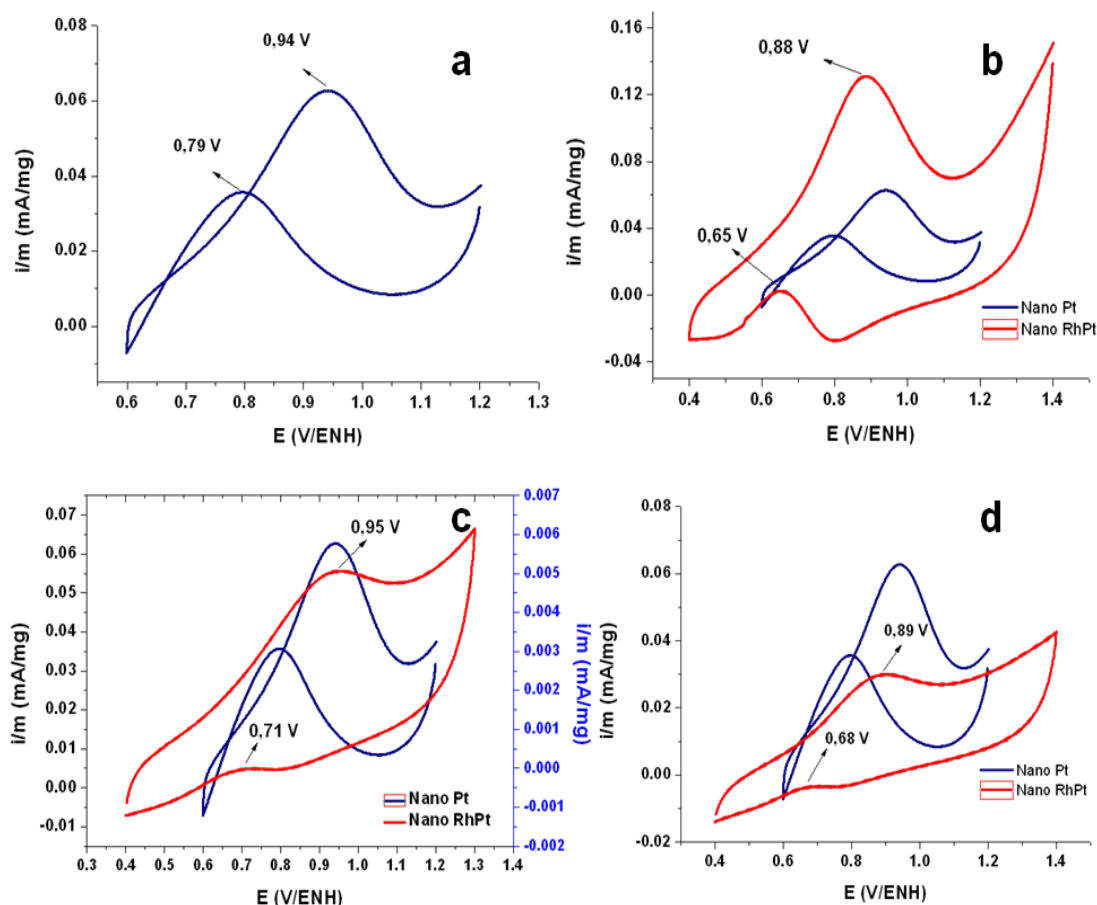


Figura 4.6. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt (a) con nanopartículas de RhPt obtenidas a $-0,4$ V/ENH (b); $-0,6$ V/ENH (c) y $-0,8$ V/ENH (d) en la oxidación de metanol.

Las nanopartículas sintetizadas a $-0,4$ V/ENH muestran mayor intensidad de corriente que las nanopartículas de Pt para la electrooxidación de metanol. Sin embargo, sólo las nanopartículas sintetizadas a $-0,4$ V/ENH y $-0,8$ V/ENH presentaron desplazamientos de potencial favorables (potenciales más negativos) frente a las nanopartículas de Pt para ambos picos de oxidación, tal como se resume en la siguiente tabla, tabla 4.1.

Tabla 4.1. Potenciales de electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt y RhPt.

Nanopartícula	E_{pa1} (V/ENH)	E_{pa2} (V/ENH)
Pt	0,94	0,79
Rh-Pt, E= -0,4 V/ENH	0,88	0,65
Rh-Pt, E= -0,6 V/ENH	0,95	0,71
Rh-Pt, E= -0,8 V/ENH	0,89	0,68

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

Se puede considerar entonces que, de la serie de nanopartículas de RhPt a potencial controlado, las nanopartículas sintetizadas a -0,4 V/ENH presentaron mejoras en la actividad electrocatalítica frente al Pt másico y a las nanopartículas de Pt.

Otro aspecto importante a considerar en la evaluación de estos catalizadores de Pt es la presencia o no de envenenamiento de la superficie cuando se lleva a cabo la electrocatálisis. Para ello, se realizaron varios ciclos de barridos de potencial (figura 4.7) de manera de observar si ocurría una disminución de la intensidad de corriente o desaparición de la señal al llevar a cabo la electrooxidación sucesivas veces.

Los ciclos de los barridos de potencial correspondientes a Pt másico y a las nanopartículas Pt mostraron disminución en la intensidad de corriente con los ciclos sucesivos, indicando la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie, tales como CO, que inhibe la interacción entre el metanol y el catalizador para que se llevase a cabo la electrooxidación.

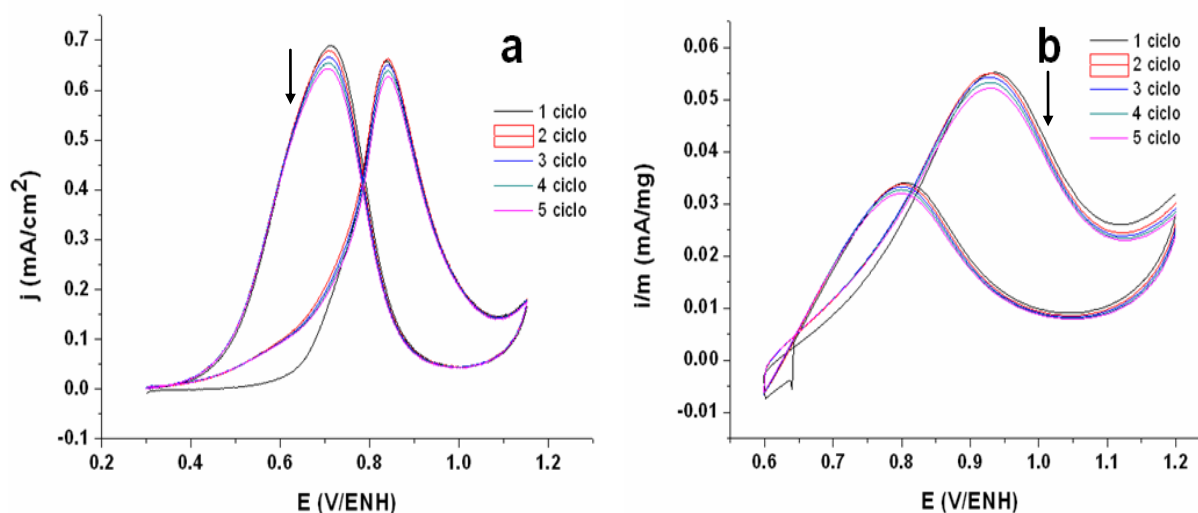


Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre (a) un electrodo de platino y (b) nanopartículas de Pt sintetizadas a $-0,8\text{V/ENH}$.

A diferencia de las nanopartículas de Pt y del Pt másico, las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4\text{ V/ENH}$ no presentaron disminución en la intensidad de corriente con los ciclos de barrido de potencial, lo que quiere decir que esta superficie no presentó envenenamiento (figura 4.8). Lo que indica claramente que la presencia del Rh en dichas nanopartículas evita el envenenamiento del electrocatalizador, evitando la absorción de los subproductos de reacción.

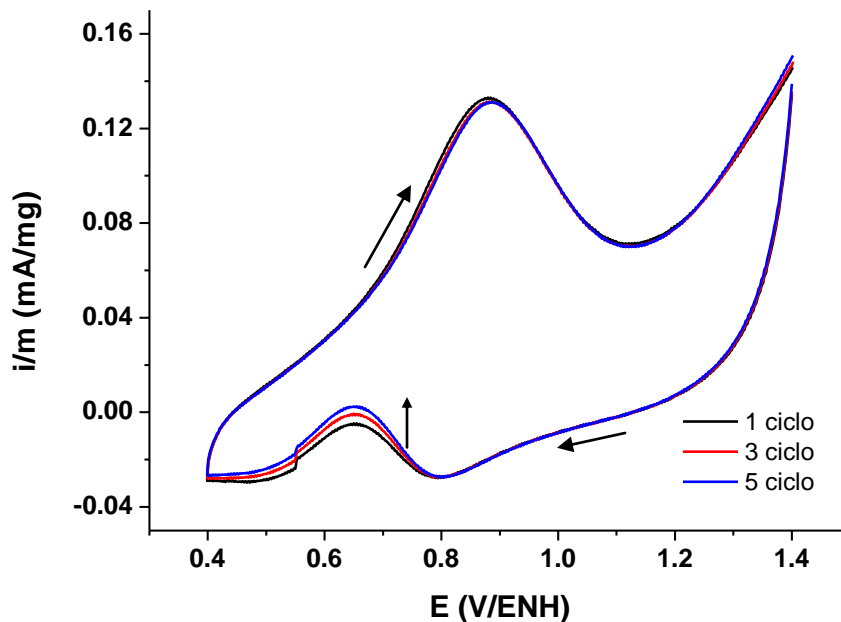


Figura 4.8. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt sintetizadas a -0,4 V/ENH.

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.

En las figuras presentadas a continuación (4.9-4.11), se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los barridos de potencial realizados para la electrooxidación de metanol sobre una serie de nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con diferentes concentraciones de estabilizante.

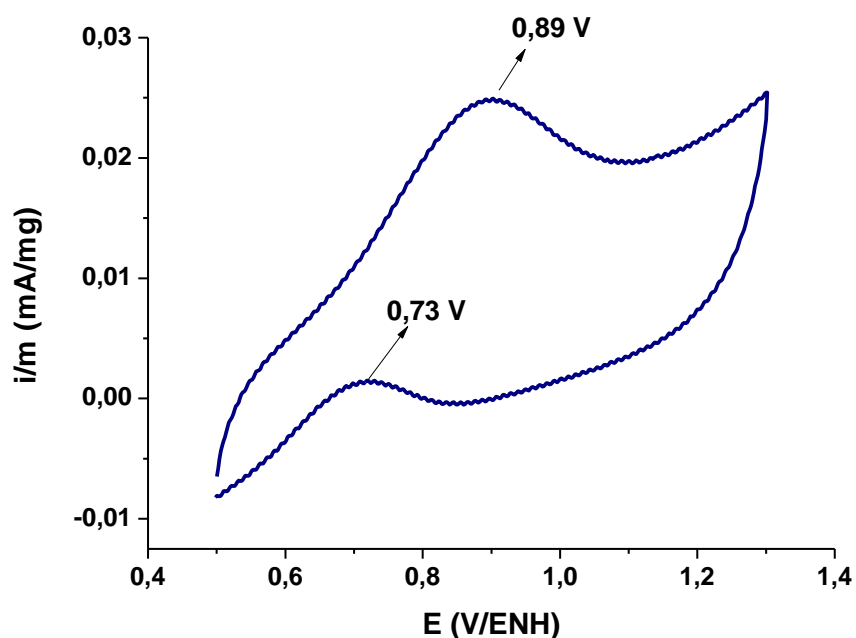


Figura 4.9. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,05 \text{ mol/L}$ de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s .

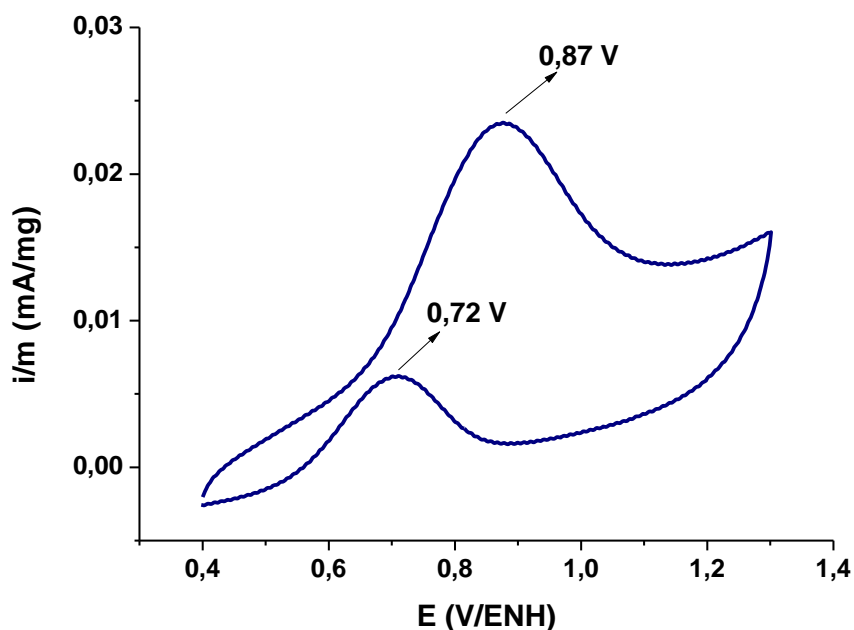


Figura 4.10. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,1 \text{ mol/L}$ de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s .

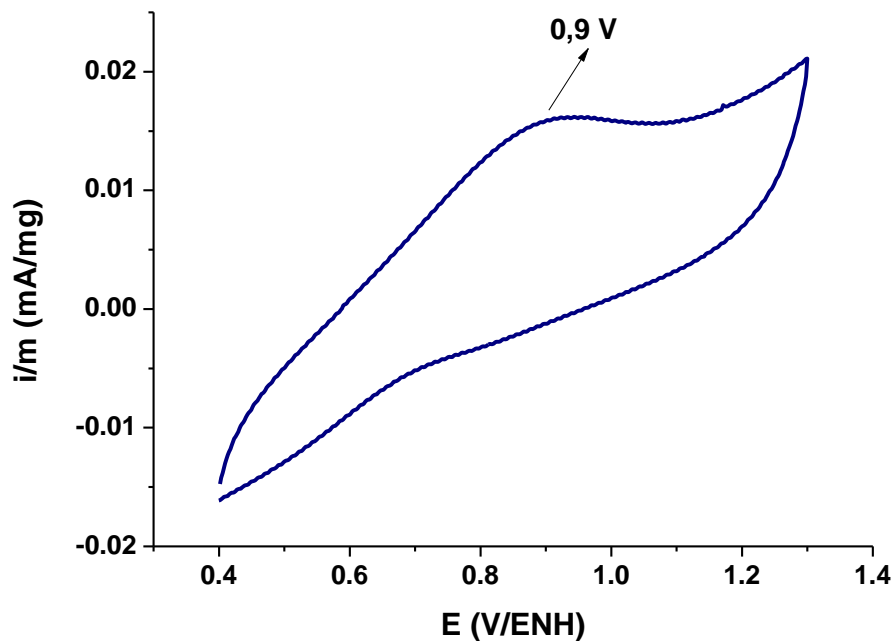


Figura 4.11. Voltamperograma de un electrodo de pasta de carbón con nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $0,5 \text{ mol/L}$ de TPABr, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,7 \text{ mol/L}$ de CH_3OH . Velocidad de barrido = 100 mV/s .

Las nanopartículas sintetizadas $0,1 \text{ mol/L}$ y $0,05 \text{ mol/L}$ de TPABr mostraron un incremento significativo en la intensidad de corriente de los picos de oxidación, en comparación con la intensidad de corriente observada para las nanopartículas obtenidas con $0,5 \text{ mol/L}$ de estabilizante, en donde, las señales de oxidación del metanol se ven inhibidas prácticamente en su totalidad. En la figura 4.12 se comparan los tres voltamperogramas, las nanopartículas obtenidas con $0,05 \text{ mol/L}$ y $0,1 \text{ mol/L}$ de estabilizante mostraron corrientes más bajas y potenciales menores que los obtenidos con las nanopartículas de Pt.

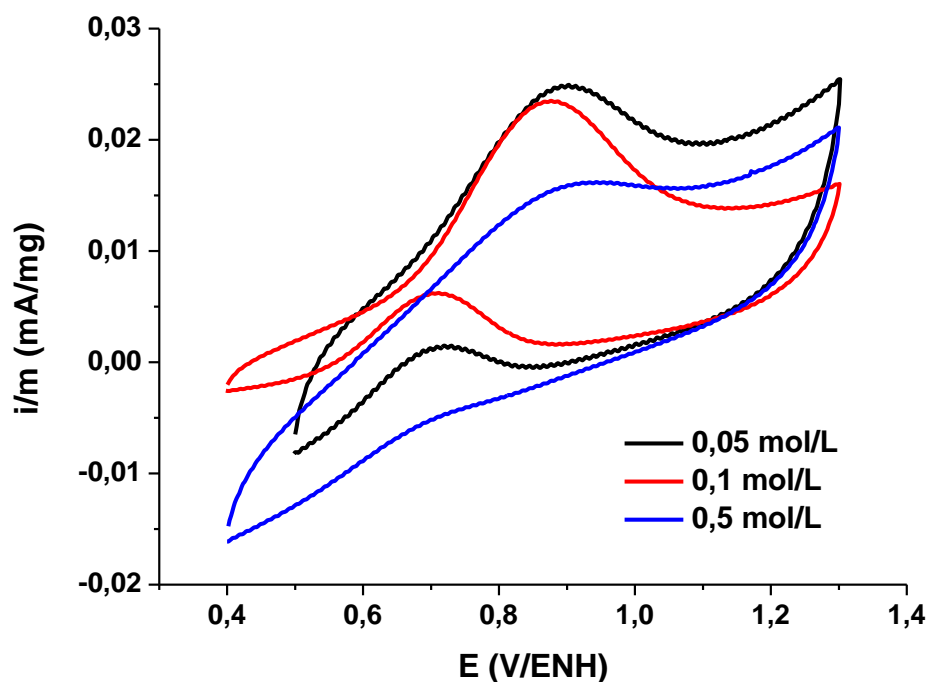


Figura 4.12. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,5 mol/L de estabilizante en la oxidación de metanol.

En la figura 4.13 se comparan los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas sintetizadas con diferentes concentraciones de estabilizante con la respuesta obtenida con nanopartículas de Pt. En estos gráficos se evidencia que a pesar de que con las nanopartículas bimetalicas se evidencia una disminución de la corriente; el corrimiento de los potenciales de picos de oxidación es hacia potenciales más negativos.

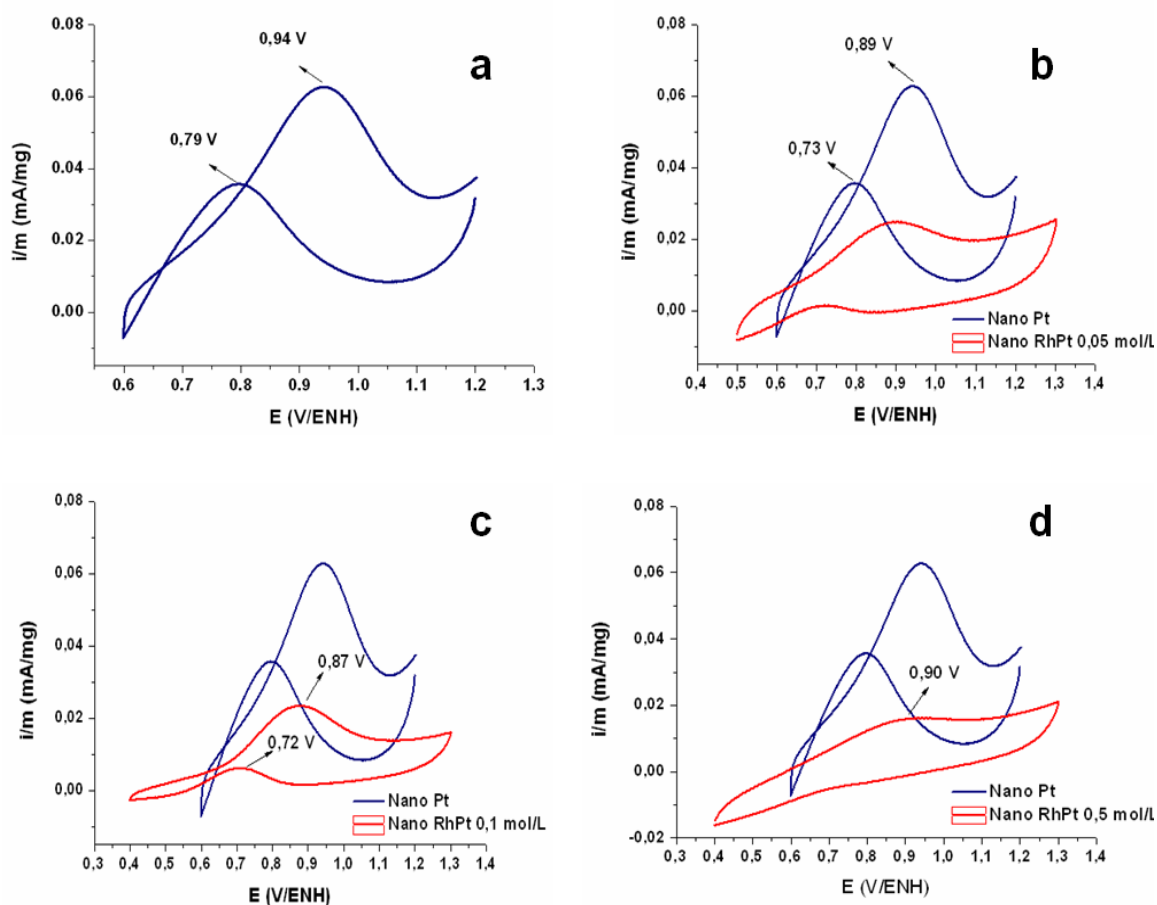


Figura 4.13. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt (a) con nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con concentración de estabilizante de $0,05 \text{ mol/L}$ (b); $0,1 \text{ mol/L}$ (c) y $0,5 \text{ mol/L}$ (d) en la oxidación de metanol.

En la sección anterior se realizó el análisis de los ciclos de barridos de potencial para las nanopartículas de Pt, Pt másico y para las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4\text{V/ENH}$. En el caso de las nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y con $0,1 \text{ mol/L}$ de estabilizante, se observó una disminución de aproximadamente $3 \mu\text{A}$ en la intensidad de corriente de pico entre los dos primeros ciclos y los dos últimos (figura 4.14). Esto pudiera atribuirse a un leve envenenamiento de la superficie del catalizador; sin embargo, la variación en la intensidades de corrientes en los ciclos no es tan notoria como en el caso del Pt másico.

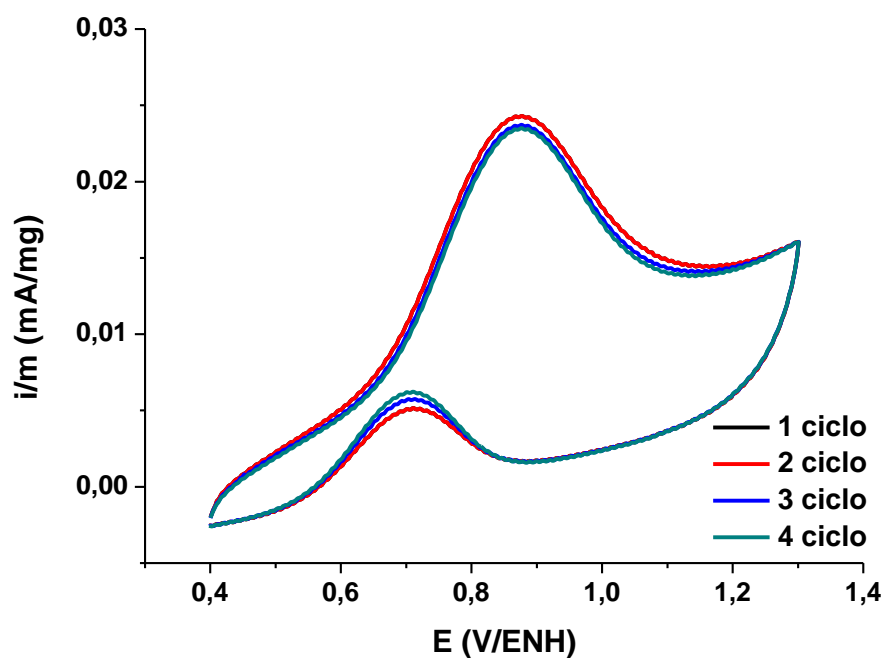


Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para la electrooxidación de metanol sobre nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$.

Al comparar el voltamperograma de electrooxidación correspondiente a las nanopartículas de RhPt sintetizadas a $-0,4 \text{ V/ENH}$ con las sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y con $0,1 \text{ mol/L}$ de estabilizante, se evidencia que las nanopartículas que mostraron mejor actividad electrocatalítica fueron las obtenidas mediante control de potencial; tal como se ilustra en la figura 4.15.

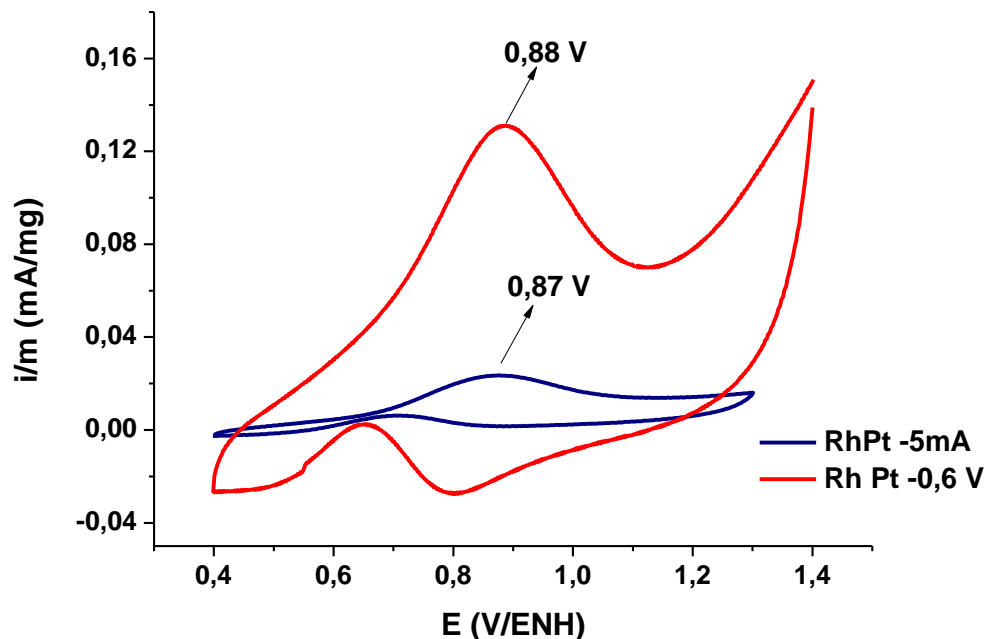


Figura 4.15. Comparación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de RhPt obtenidas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-0,4 \text{ V/ENH}$ en la oxidación de metanol.

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

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

electroquímica, el comportamiento de depósitos bimetálicos de Rh-Pt en la oxidación de metanol.

Pereira y colaboradores prepararon superficies electrodepositadas de Rh-Pt sobre electrodos de Pt, obteniendo que la composición porcentual de metal que presentó mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol fue 24% Rh y 76% Pt; puesto que el potencial de electrooxidación fue 70mV más negativo que el observado para el Pt puro (figura 4.16).

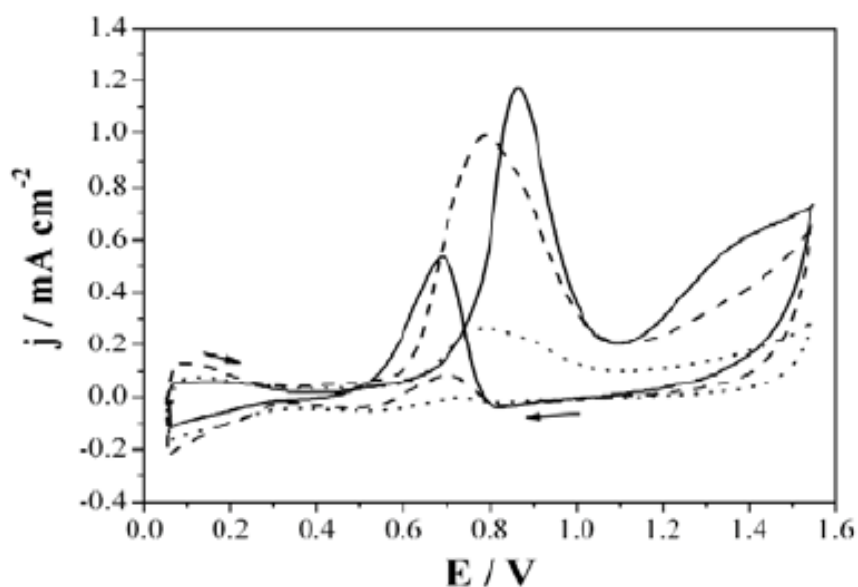


Figura 4.16. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrooxidación de metanol en una solución 0,5 mol/L de CH_3OH y 0,1 mol/L de HClO_4 sobre Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos). Velocidad de barrido = 100 mV/s.

La caracterización de la aleación vía electroquímica mostró que el comportamiento voltamperométrico de dicha aleación, presentó señales correspondientes a los electrodos de Pt y Rh, figura 4.17.

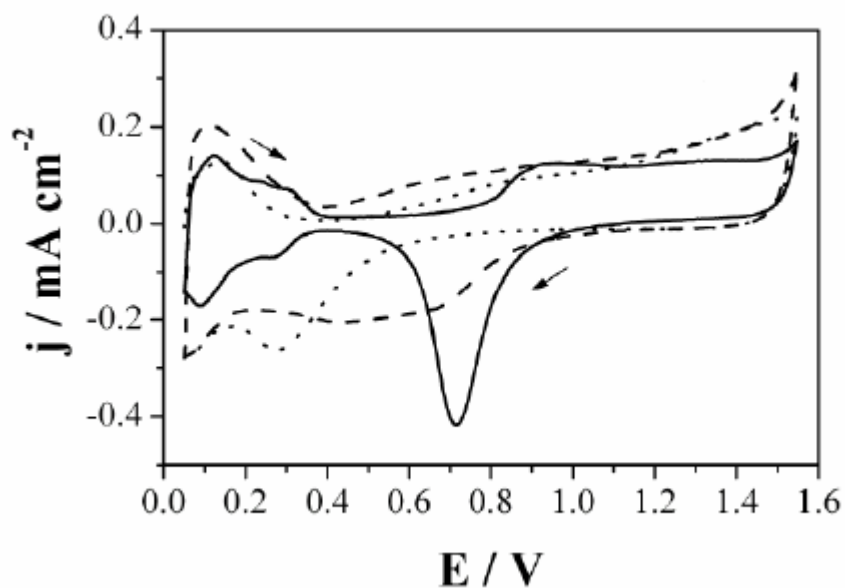


Figura 4.17. Caracterización electroquímica de electrodos de Pt (línea continua), Rh (línea punteada) y Rh-Pt (línea de trazos) en 0,1 mol/L de HClO_4 . Velocidad de barrido = 100 mV/s.

De los sistemas estudiados en este trabajo, las nanopartículas de RhPt que mejor comportamiento electrocatalítico mostraron fueron aquellas sintetizadas a -0,4 V/ENH en medio acuoso y con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y electrolito; y cuya composición elemental fue 42,90/43,95% (Pt/Rh) y tamaño promedio de partícula de 21,6 nm.

4.2. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhPd.

4.2.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPd.

Los ensayos electrocatalíticos para las nanopartículas RhPd sobre la oxidación de metanol, se realizaron utilizando una solución 0,5 mol/L en H_2SO_4 y 8 mol/L en CH_3OH , un electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) modificado, para ello se colocó una dispersión de las nanopartículas sobre el electrodo de CV, posteriormente se realizó un tratamiento térmico, de esta forma las nanopartículas son ancladas al electrodo y el estabilizante es removido⁴. Adicionalmente se realizó el mismo estudio, utilizando como electrodo de trabajo una lámina de paladio y de rodio, esto con la finalidad de obtener una referencia y comparar los resultados.

En la figura 4.18 se presenta un voltamperograma de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y un voltamperograma de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Como se aprecia existe un masivo para la oxidación del CH_3OH a partir de 1,3 V/ENH, pero a pesar de esto no se exhiben las señales de retorno esperadas para la electrooxidación del CH_3OH sobre algunos metales⁵.

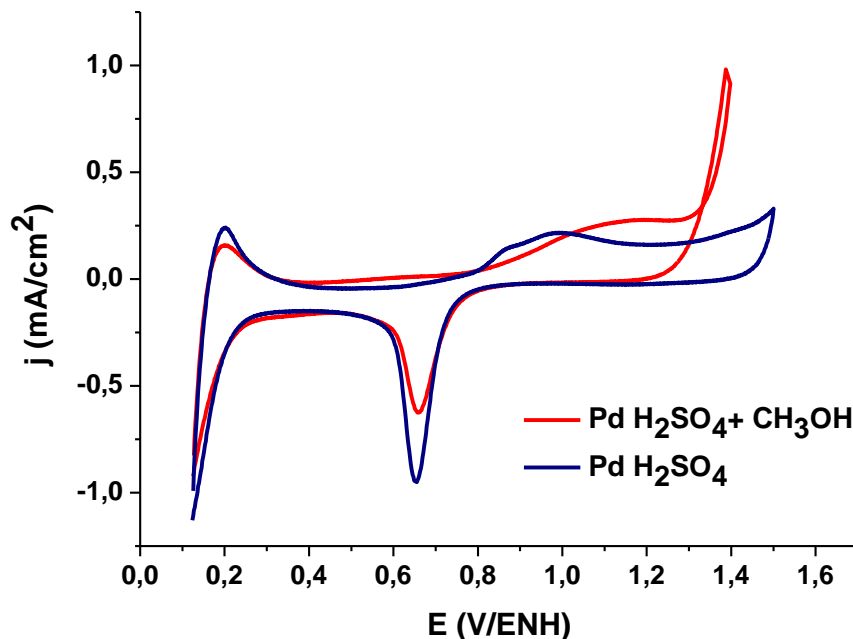


Figura 4.18. Voltamperogramas de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Para el electrodo de Rh también se realizó el ensayo electrocatalítico sobre el CH_3OH (figura 4.19), en esta podemos observar que no hay actividad catalítica del Rh para la oxidación del CH_3OH , ya que no se obtiene ninguna señal típica⁶. Por el contrario se observa una inhibición del proceso de reducción de los óxidos de rodio formados. En este caso no se llegó a potenciales más positivos ya que esto generaba exceso de O_2 lo cual bloqueaba el electrodo, obteniendo una señal con mucho ruido donde no era posible la distinción de los procesos ocurridos.

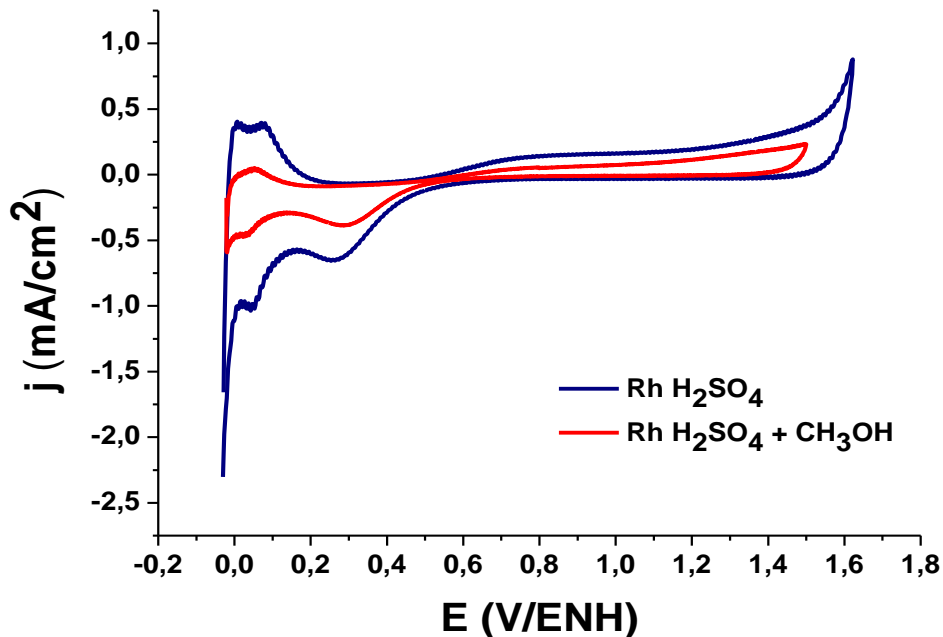


Figura 4.19. Voltamperogramas de un electrodo de Rh en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s.

De acuerdo a los ensayos electrocatalíticos realizados para las nanopartículas de RhPd, en su mayoría estos no presentaron actividad para la electrooxidación del CH_3OH , solo las nanopartículas sintetizadas a -0,5 V/ENH mostraron cierta actividad (figura 4.20), en el voltamperograma se observan dos picos para la oxidación del CH_3OH , uno alrededor de 0,93 V/ENH en el barrido de ida y 0,74V/ENH en el de retorno; los cuales están en el intervalo reportado en la bibliografía⁶. El hecho que este haya sido el único par con actividad electrocatalítica, debe estar relacionado tanto a la proporción superficial Rh/Pd de las nanopartículas, como al hecho que éstas son las que tienen el menor tamaño⁷.

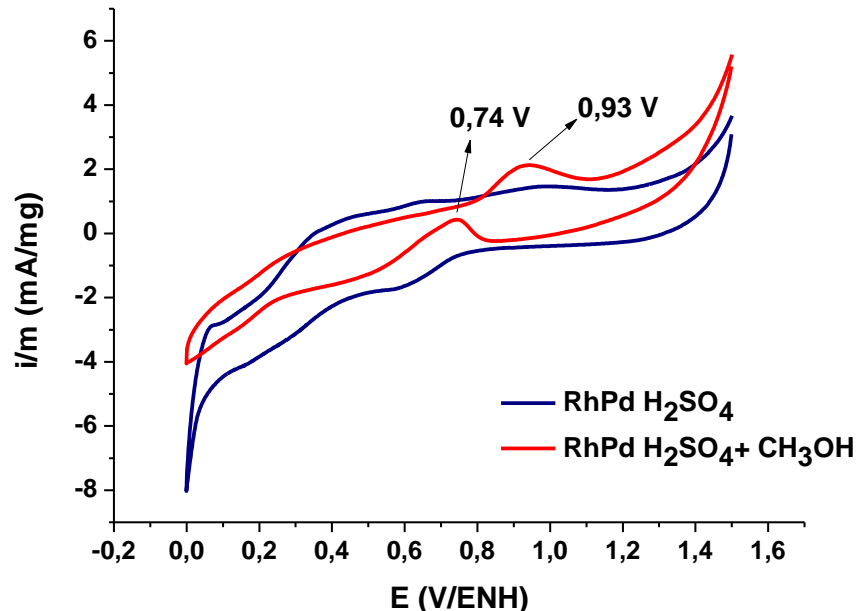


Figura 4.20. Voltamperogramas de nanopartículas de RhPd (sintetizadas a $-0,5$ V/ENH) en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 25 mV/s.

En la figura 4.21, se comparan las señales de los electrodos másicos de Rh y Pd sobre la oxidación del CH_3OH , con las nanopartículas RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH; en este caso se puede decir que actuaron los efectos sinergia de las nanopartículas bimetálicas⁸, ambos metales por separado no exhiben actividad electrocatalítica mientras que las nanopartículas bimetálicas de éstos si presentan la electrooxidación del CH_3OH , es decir la unión de éstos, en su forma nanométrica con la proporción superficial que poseen, mejoraron la actividad electrocatalítica de estos metales frente al CH_3OH . Evidencia de este hecho es la formación de un pico anódico alrededor de $0,74$ V/ENH, esto es posible debido a que la reducción de los óxidos de Rh y Pd, formados en el primer paso de potencial a $0,93$ V/ENH, reactivan la superficie de las nanopartículas para que ocurra la reacción de oxidación del CH_3OH ⁶.

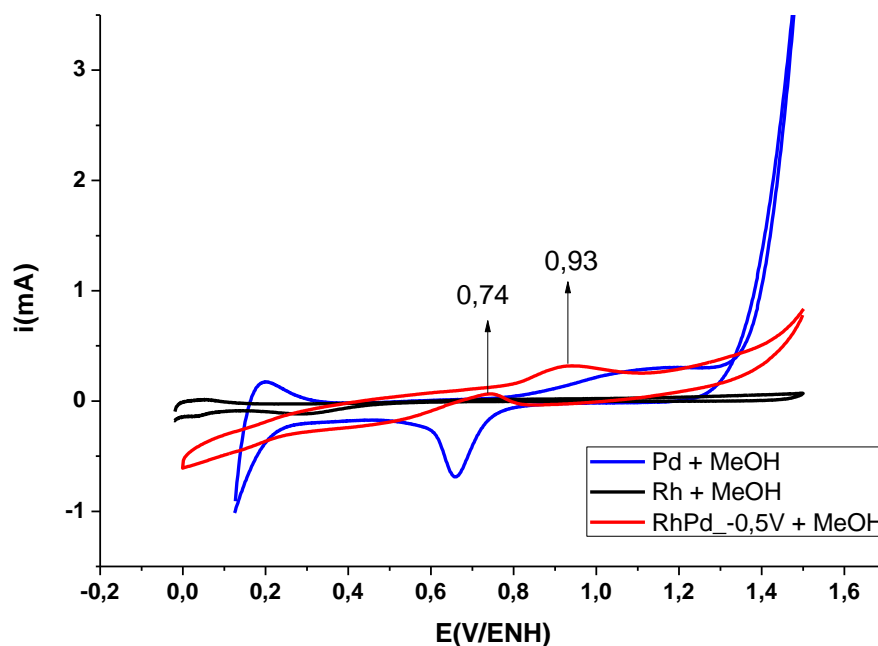


Figura 4.21. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas RhPd (sintetizadas a $-0,5$ V/ENH) sobre la oxidación del CH_3OH ; en una solución de H_2SO_4 $0,5$ mol/L y CH_3OH 8 mol/L a 50 mV/s, comparadas con los metales másicos bajo las mismas condiciones.

4.3. Electrocatalisis sobre nanopartículas de RhRu

Las nanopartículas de RhRu estudiadas no presentaron actividad electrocatalítica para la oxidación de CH_3OH , por lo tanto se estudio la actividad electrocatalitica de estas nanopartículas con el ácido fórmico (HCOOH).

A modo comparativo, se realizó el ensayo electrocatalítico para el electrodo de Rh másico sobre la oxidación del ácido fórmico, para ello se utilizó una solución de $0,5$ mol/L en H_2SO_4 y 8 mol/L en HCOOH , los voltamperogramas obtenidos se observan en la figura 4.22, donde es posible apreciar la electrooxidación del HCOOH observándose dos señales de oxidación una a $0,79$ V/ENH y otra de retorno $0,24$ V/ENH; ya que se observa que existe actividad electrocatalítica

positiva para el Rh metálico bajo las condiciones antes mencionadas, es posible esperar que esta actividad electrocatalítica aumente en el caso de las nanopartículas de RhRu, ya que el área superficial de éstas es mayor que la del material másico, por otra parte esto también dependerá del tamaño y de la composición superficial Rh/Ru de las mismas. La reacción a estudiar para la oxidación de ácido fórmico se muestra a continuación:

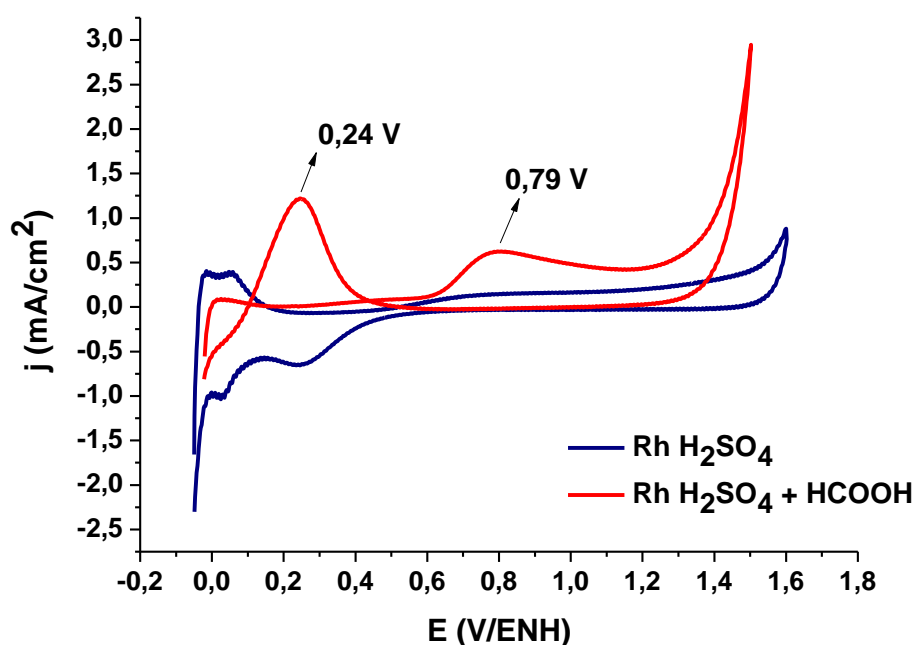
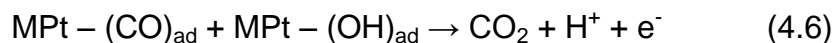
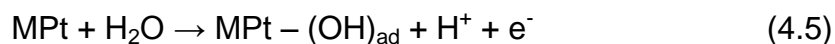
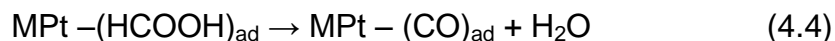
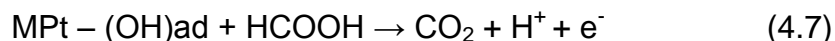


Figura 4.22. Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de Rh en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de HCOOH (curva roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Debido a la similitud de los resultados, hacemos referencia al trabajo de Chen W. y Colaboradores (2006); quienes plantean los mecanismos de reacción para la electrooxidación del ácido fórmico tanto para el electrodo de platino másico como para nanoaleaciones del tipo M – Pt , dichos mecanismos se presentan a continuación:

Oxidación Indirecta:**Oxidación Directa:**

Donde el primer paso implica la adsorción de HCOOH sobre la superficie de las partículas; entonces las moléculas de HCOOH se someten a una rápida disociación en agua y CO, el cual se une fuertemente a la superficie del catalizador y esto pudiera disminuir la velocidad de reacción. Adicionalmente, estas moléculas de CO pueden ser oxidadas a CO₂ al reaccionar con el OH⁻ generado en la electrólisis del agua. Mientras que la oxidación directa del HCOOH se inicia con la adsorción de OH⁻ en la superficie del electrodo generando directamente CO₂ y H₂O⁹.

En la figura 4.23, se muestran los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas de FePt en soluciones de ácido perclórico y ácido fórmico reportado por dichos autores⁹.

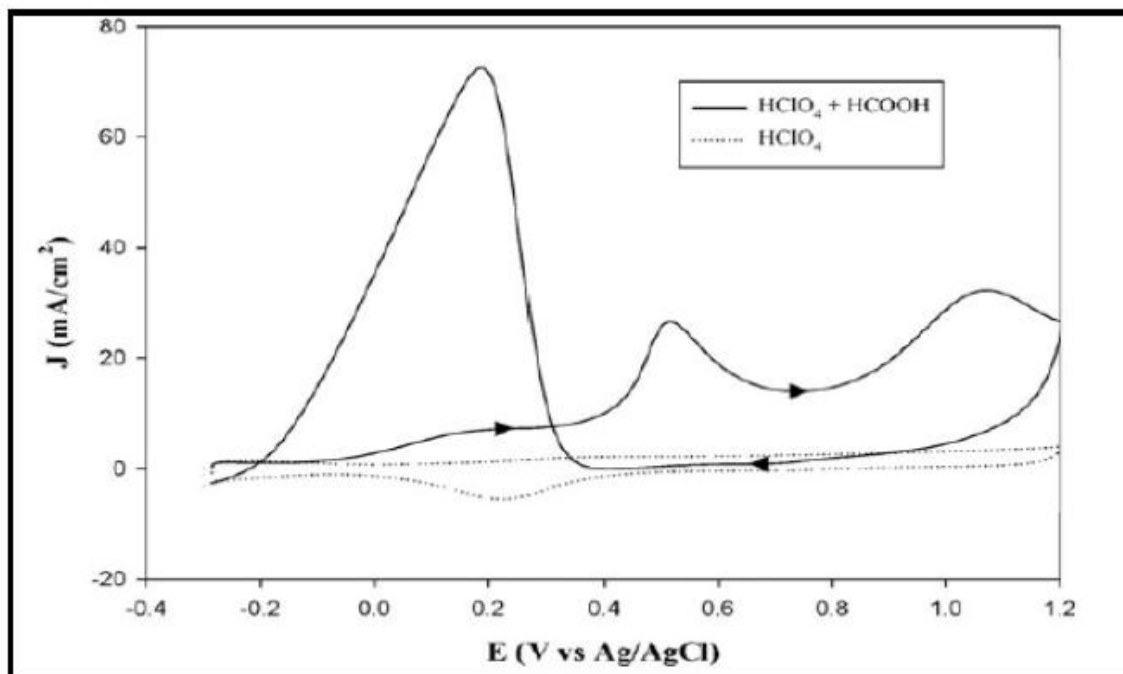


Figura 4.23. Voltamperogramas cíclicos para un electrodo de Au/FePt en 0,1 mol/L de HCOOH + 0,1 mol/L HClO₄ a 100 mV/s.

4.3.1. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhRu sintetizadas a densidad de corriente constante.

Para todas las nanopartículas sintetizadas a densidad de corriente constante, se realizaron los ensayos electrocatalíticos descritos anteriormente, en algunos casos no se encontró actividad electrocatalítica; aquellos donde si se obtuvo, son descritos a continuación.

En la figura 4.24 se muestra el voltamperograma obtenido de las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$, en una solución 0,5 mol/L en H₂SO₄ y 8 mol/L en HCOOH; se pueden observar dos señales de retorno, si se compara con las obtenidas para el electrodo de Rh, y es claro que se observa una señal adicional y ambas están desplazadas con respecto a éste; los cambios que se observan entre las nanopartículas y el material másico se pueden atribuir a la presencia del Ru. A pesar de que la electrooxidación de ácido fórmico ocurre sobre

las nanopartículas bimetálicas, estos procesos se llevan a cabo a potenciales más positivos que cuando se emplea el electrodo masico, por lo tanto la presencia de un segundo metal no resulta favorable para la electroxidación de ácido fórmico en este caso.

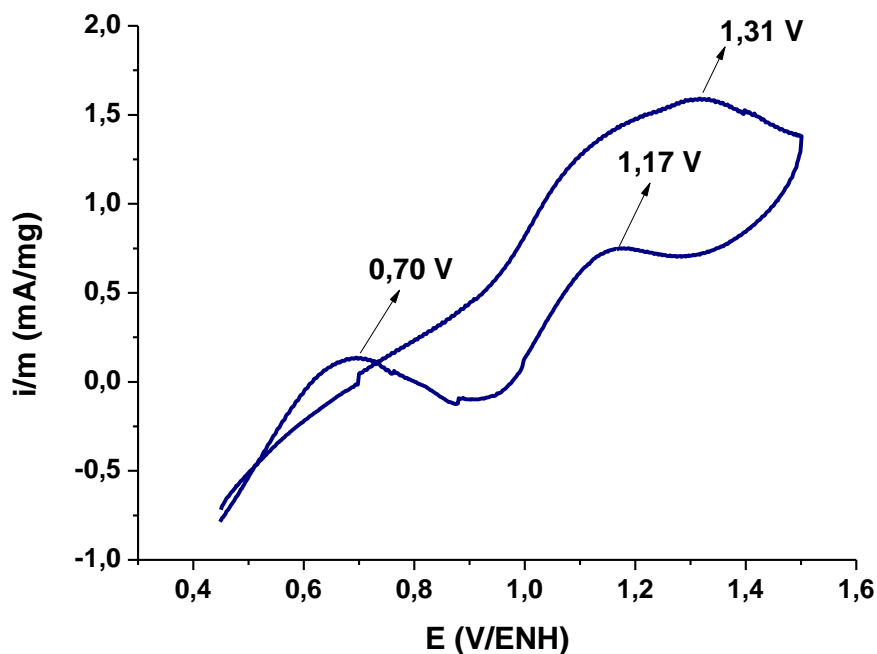


Figura 4.24. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y 8 mol/L de HCOOH . Velocidad de barrido = 25 mV/s .

Luego se realizó el estudio electrocatalítico para las nanopartículas RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con variación de concentración inicial de Rh; en la figura 4.25, se observa el voltamperograma obtenido para aquellas nanopartículas sintetizadas con una concentración inicial de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ en Rh, en este caso se observa un incremento en las señales de la electroxidación del HCOOH así como desplazamiento de las mismas; estos cambios pueden ser debido al aumento de la concentración de rodio y/o a la unión de un segundo metal, que para este caso surge el efecto sinergia de las nanopartículas bimetálicas⁸; también juegan un papel importante el tamaño y la composición superficial de las nanopartículas.

Tal como se observa en el voltamperograma de la figura 4.25, en el barrido anódico se tiene una señal de oxidación a 0,74 V/ENH (50 mV menos que el pico anódico de Rh másico); mientras que en el barrido de regreso se observa una señal a 0,42 V/ENH (180 mV más que el Rh másico).

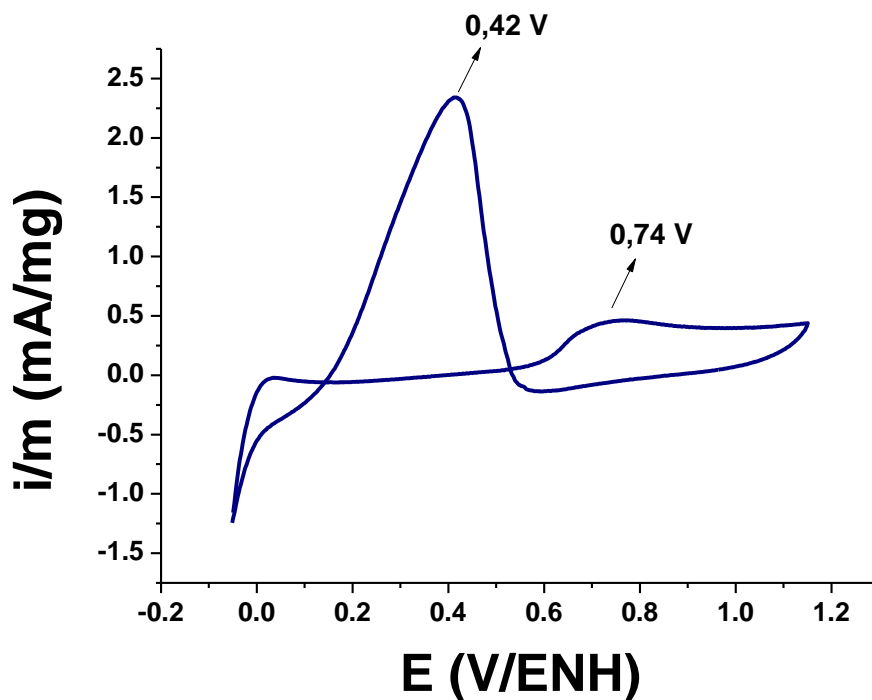


Figura 4.25. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ en Rh, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

En la figura 4.26 se muestra el voltamperograma de las nanopartículas RhRu sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ en Rh, donde se muestra un incremento en la corriente de la doble capa electroquímica y en los potenciales de los procesos anódicos.

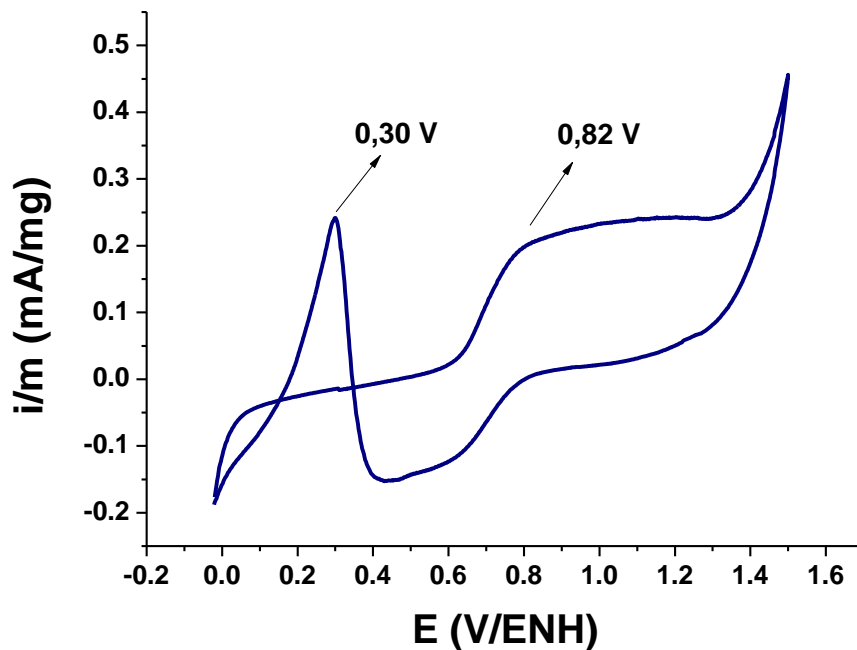


Figura 4.26. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a -5mA/cm^2 y $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L en Rh, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s.

En la figura 4.27 se muestra la comparación de las respuestas electrocatalíticas de las nanopartículas de RhRu, sintetizadas a $-5,0$ mA/cm^2 con concentraciones iniciales de Rh de $1 \cdot 10^{-2}$ y $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L, sobre la oxidación del HCOOH; en éstas se puede observar que de los dos sistemas, aquellas partículas sintetizadas con una concentración inicial de Rh de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L tienen mayor actividad electrocatalítica ya que la intensidad de las señales características de la electrooxidación del HCOOH se incrementan y el primer proceso anódico ocurre 80 mV menos que el de $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L de Rh .

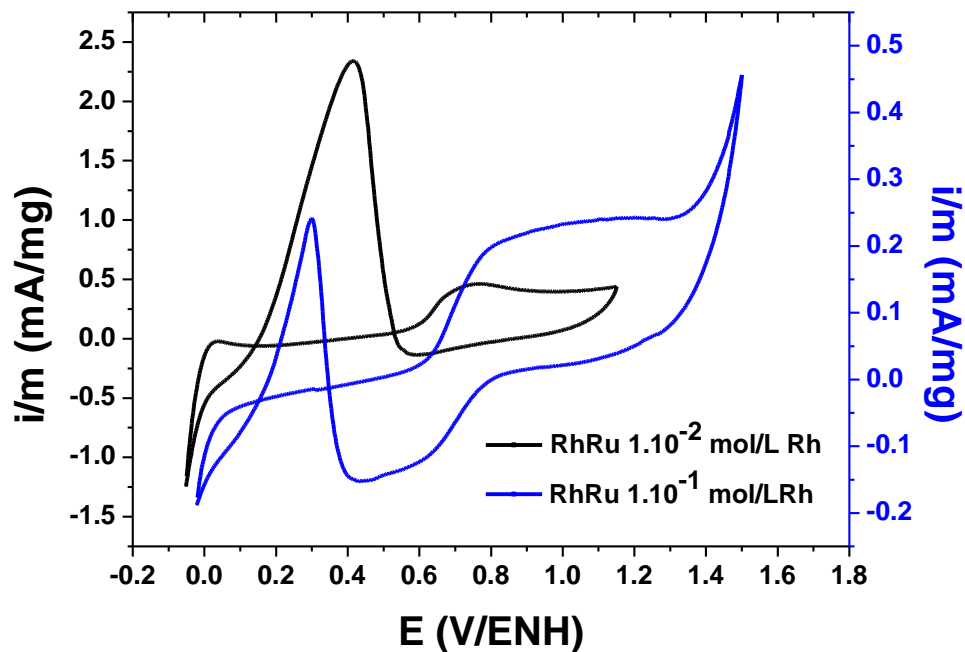


Figura 4.27. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhRu (sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y con una concentración inicial de 1.10^{-1} mol/L y 1.10^{-2} mol/L en Rh), en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ y HCOOH 8 mol/L . Velocidad de barrido = 25 mV/s .

4.3.2. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhRu sintetizadas a potencial controlado.

Se estudio la actividad electrocatalitica de las nanopartículas de RhRu sintetizadas por cronoamperometría para la electrooxidación del HCOOH , siguiendo los mismos pasos descritos anteriormente, las únicas que resultaron activas fueron aquellas sintetizadas a $-0,65 \text{ V/ENH}$ (figura 4.28) mostrando coincidencias con las señales obtenidas para el electrodo de Rh.

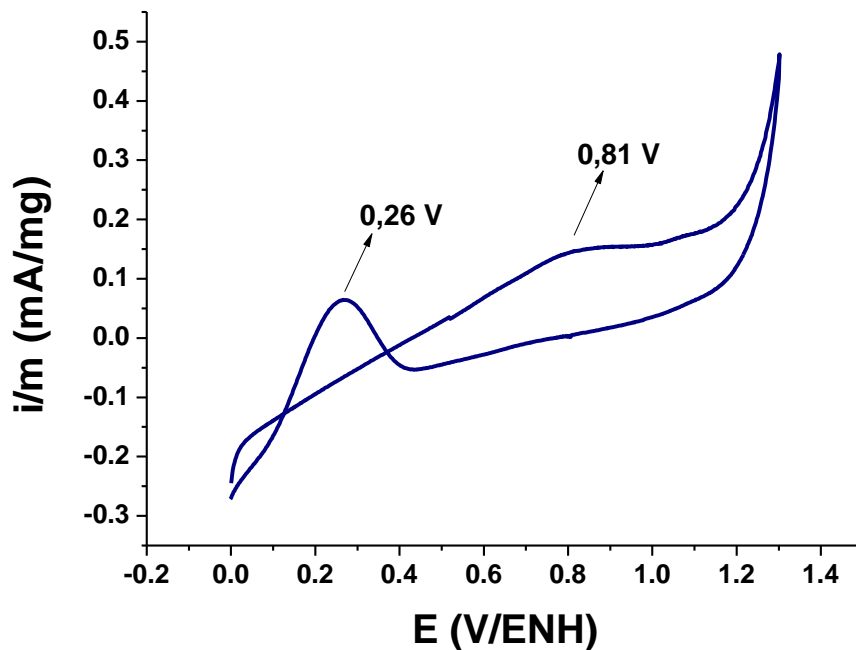


Figura 4.28. Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhRu sintetizadas a $-0,65$ V/ENH, en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y 8 mol/L de HCOOH. Velocidad de barrido = 25 mV/s.

En todos los casos vistos anteriormente de electrocatálisis es válido resaltar, que a parte de los picos típicos de la formación de óxidos de Rh y Ru, también se observa un masivo a partir de $1,3$ V/ENH, el cual se atribuye a la oxidación y descomposición de la molécula orgánica en estudio, la reducción de los óxidos de los metales hace que la superficie de la partículas se reactive para la reacción de oxidación del HCOOH, como lo indica la presencia de un pico anódico alrededor de $0,25$ V/ENH⁶.

4.4. Electrocatálisis sobre nanopartículas de RhCo

4.4.1. Electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhCo.

Para las nanopartículas de RhCo sintetizadas se realizaron los ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación de metanol, para ello se preparó una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y CH_3OH 0,5 mol/L. La preparación del electrodo de trabajo se realizó de la misma forma que para las nanopartículas de RhPd y RhRu.

Se realizó el ensayo para cada grupo de las nanopartículas de RhCo sintetizadas y en ninguno de los casos se obtuvo actividad electrocatalítica, con lo cual podemos decir, que a pesar de haber incrementado el área superficial con la presencia de las nanopartículas no es posible obtener respuesta electrocatalítica en la oxidación del metanol con estas nanopartículas de RhCo.

4.4.2. Electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhCo.

Para las nanopartículas de RhCo sintetizadas, se realizaron ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación del ácido fórmico, para ello como en los casos anteriores se preparó una solución de H_2SO_4 y HCOOH 0,5 mol/L, y con electrodos de trabajo como los descritos en la sección anterior.

Anteriormente se mostró un voltamperograma cíclico obtenido para una lámina de rodio en el estudio de la oxidación del HCOOH (figura 4.22), aquí claramente se muestran dos señales de oxidación, la primera aparece a 0,79 V/ENH y la segunda en 0,24 V/ENH.

4.4.2.1. Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a potencial controlado sobre la oxidación del ácido fórmico.

Para todas las nanopartículas sintetizadas a potencial constante (serie K) se realizaron los ensayos electrocatalíticos descritos anteriormente; observándose ninguna actividad electrocatalítica. Aquella serie donde las nanopartículas fueron sintetizadas con control de potencial y variando la concentración de estabilizante (serie L) si presentaron actividad electrocatalítica en algunos casos. La figura 4.29 muestra los voltamperogramas donde se confirma lo dicho anteriormente. Se pueden observar las señales de oxidación para la menor y para la mayor concentración de estabilizante. En cuanto a la síntesis correspondiente a la mayor concentración de estabilizante, se puede ver una señal pequeña, en el barrido anódico se tiene una señal de oxidación a 0,80 V/ENH; mientras que en el barrido de regreso se observa una señal a 0,25 V/ENH (en ambos casos 10 mV más que el Rh másico). Para las nanopartículas de la síntesis correspondiente a la menor concentración de estabilizante, se tiene que la señal de oxidación en el barrido de ida es a 0,71 V/ENH y la señal de oxidación en el barrido de regreso a 0,23 V/ENH, teniendo éstas la mejor actividad electrocatalítica, ésto puede atribuirse a la cantidad de estabilizante, pues mientras mayor cantidad de estabilizante tengamos el proceso de remoción del mismo durante el tratamiento térmico se hace menos eficiente, y por ende este puede bloquear posibles sitios activos sobre el electrodo.

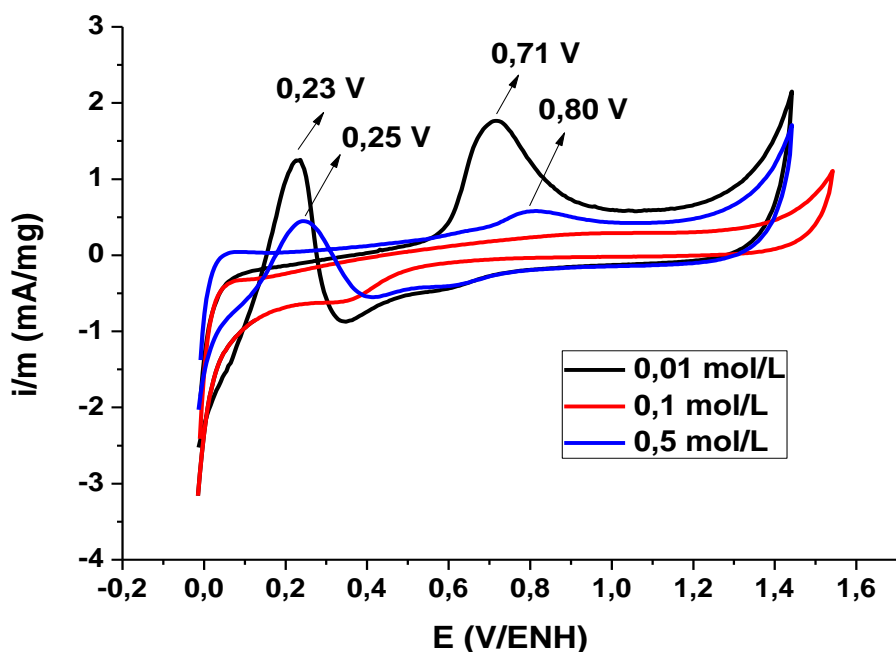


Figura 4.29. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhCo (sintetizadas a $-1,25\text{V/ENH}$ y con variación en la concentración de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

Otro aspecto importante en el estudio de las nanopartículas que presentan actividad electrocatalítica es el bloqueo o no de la superficie del electrodo una vez que comienza la electrocatálisis. Por ello, se realizaron varios ciclos de manera que se pudiera observar si había disminución en la intensidad de corriente.

Los ciclos correspondientes al Rh másico mostraron un aumento en la intensidad de corriente a medida que aumentó el número de ciclos (ver Figura 4.30), indicando que las especies adsorbidas sobre el electrodo no lo desactivan, mientras que las nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a potencial constante con una concentración de $1 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$ de TBABr presentan una pequeña disminución en la intensidad de corriente en el pico de retorno al realizar varios ciclos, lo que indica que la superficie sufre de un envenenamiento progresivo debido a las especies adsorbidas sobre la superficie impidiendo así la

interacción entre el ácido fórmico y el catalizador para que se lleve a cabo la electrooxidación.

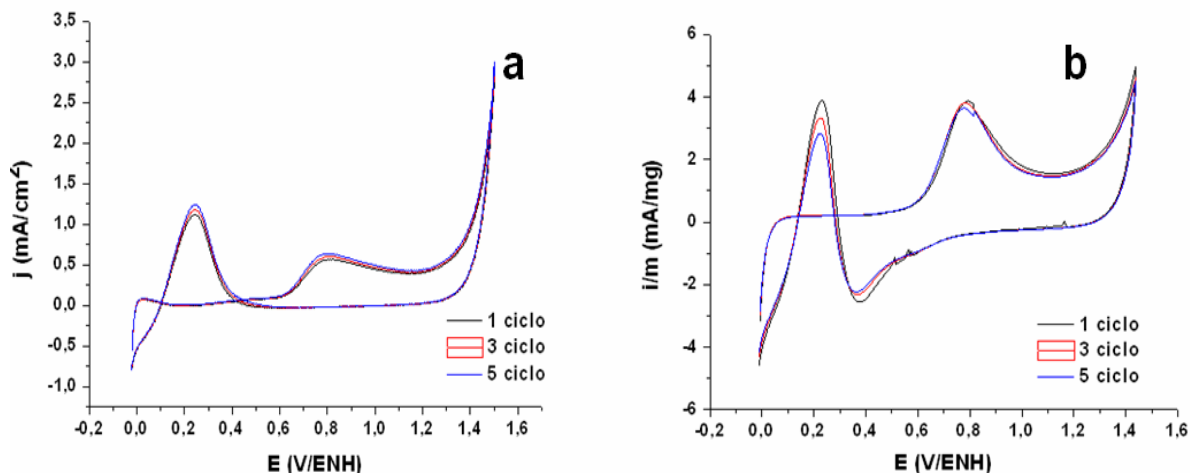


Figura 4.30. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 100 mV/s para: a) Un electrodo de rodio másico y b) Nanopartículas de RhCo sintetizadas a -1,25 V/ENH en una solución de H₂SO₄ 0,5mol/L y HCOOH 0,5 mol/L.

4.4.2.2. Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetalicas de RhCo sintetizadas a corriente controlada.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la electrooxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas sintetizadas a corriente constante, donde se realizaron variaciones tales como concentración de estabilizante, de sales precursoras y tipo de estabilizantes.

Para las síntesis realizadas a densidad de corriente constante (serie L), se obtuvo actividad electrocatalítica para las nanopartículas sintetizadas a -3,0 mA/cm². El voltamperograma obtenido para éstas se muestra en la figura 4.31, donde se aprecian dos señales de oxidación, una de 0,73 V/ENH y otra a 0,25 V/ENH (barrido de ida y de regreso respectivamente). Para las nanopartículas sintetizadas a -5,0 mA/cm² se aprecia una cierta actividad electrocatalítica y una corriente de la doble capa mucho mayor que en las otras dos. Y considerando los tamaños promedios de partículas en esta serie; -1,0 mA/cm² (3,9 nm), -3 mA/cm²

(2,8 nm) y $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ (1,9 nm), podemos decir que en este caso particular el tamaño óptimo para esta oxidación ronda los 2 nm.

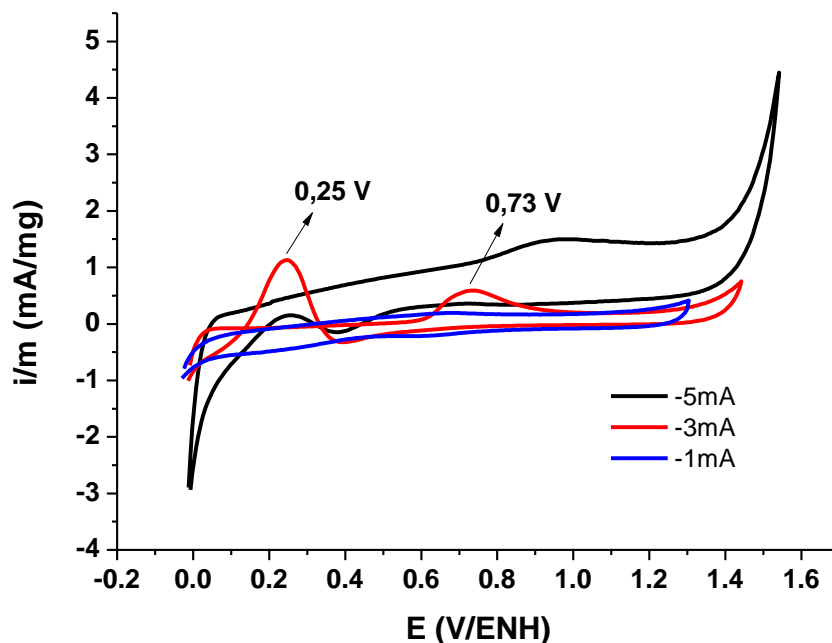


Figura 4.31. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$, $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ y $-1,0 \text{ mA/cm}^2$, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L. Velocidad de barrido: 25 mV/s.

Los ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas sintetizadas a corriente constante y con variación en la concentración de estabilizante (serie M) muestran una alta actividad electrocatalítica para aquellas que fueron sintetizadas con concentración de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ de estabilizante. La figura 4.32 muestra los voltamperogramas obtenidos, señalando los valores de potencial de la electrooxidación de ácido fórmico, los cuales son menores que los potenciales obtenidos para el rodio másico (figura 4.22). Lo cual puede explicarse del mismo modo que se señaló en la sección 2.3.3.2

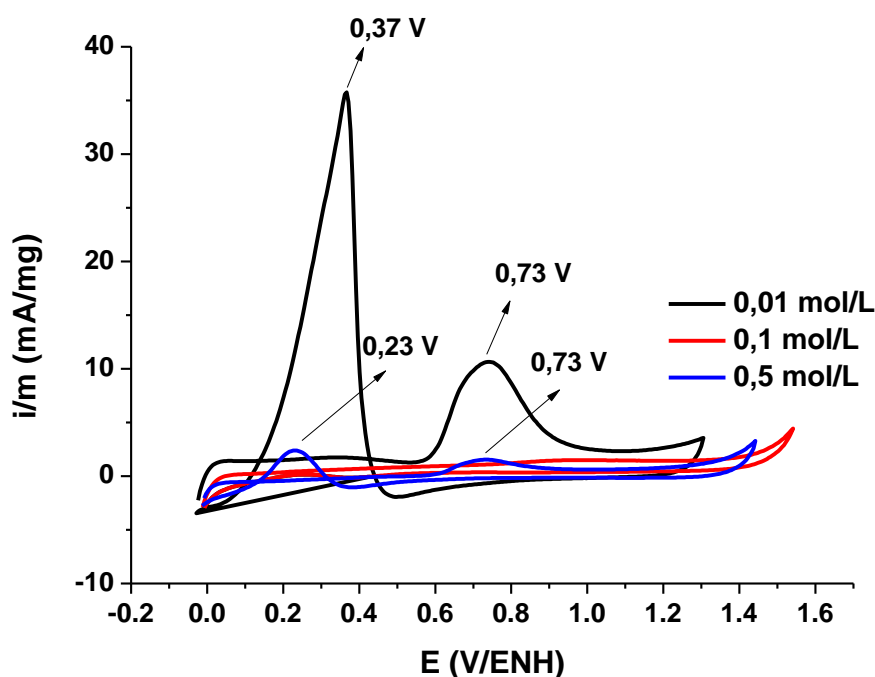


Figura 4.32. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas RhCo (sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ y con variación en la concentración de estabilizante, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ y HCOOH $0,5 \text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

La figura 4.33 muestra los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a corriente constante y con variación en la concentración de RhCl_3 (serie N), donde se pueden observar las señales de oxidación para cada caso. En cuanto al voltamperograma correspondiente a la menor concentración de RhCl_3 se aprecian los picos poco definidos y una corriente de la doble capa mayor en comparación con las dos otras concentraciones. Los valores de potencial obtenidos para $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ y $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ son $0,77$ y $0,76 \text{ V/ENH}$ respectivamente en el barrido anódico; mientras que en el barrido de regreso se observa las señales a $0,23$ y $0,26 \text{ V/ENH}$ respectivamente. Por lo tanto las nanopartículas sintetizadas con concentración de RhCl_3 $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ presentan la mejor actividad electrocatalítica con respecto a las otras. Cabe destacar que la caracterización electroquímica de éstas mostró un comportamiento muy similar al del rodio, indicando una mayor proporción de rodio que de cobalto en la superficie.

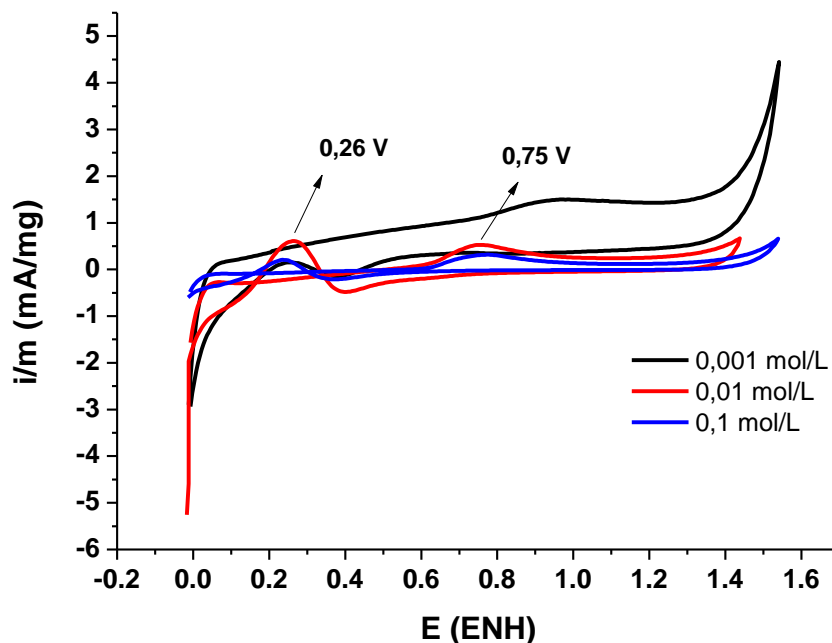


Figura 4.33. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-5,0 \text{ mA/cm}^2$ con variación en la concentración de RhCl_3 , en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5 \text{ mol/L}$. Velocidad de barrido = 25 mV/s .

En la figura 4.34 se muestran los voltamperogramas para varios ciclos para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$, donde se obtuvo una leve disminución en la intensidad de corriente, posiblemente a causa del envenenamiento por CO en la superficie, sin embargo, las corrientes obtenidas son mayores que para el electrodo de rodio másico.

Para todas las nanopartículas sintetizadas a corriente constante se realizaron varios ciclos en la electroxidación del ácido fórmico, encontrando un comportamiento similar en todas las síntesis realizadas en esta serie.

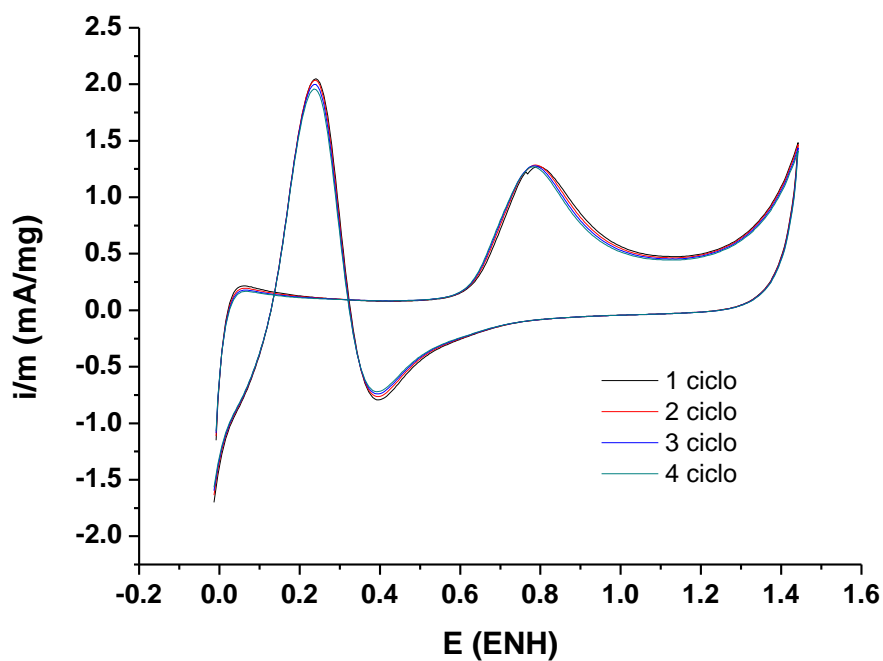


Figura 4.34. Voltamperogramas cíclicos sucesivos realizados a 50 mV/s para las nanopartículas de RhCo sintetizadas a $-3,0 \text{ mA/cm}^2$ en una solución de H_2SO_4 0,5mol/L y HCOOH 0,5 mol/L.

Se pueden observar similitudes en los voltamperogramas obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura (ver figura 4.16), con lo cual podemos presumir que efectivamente el mecanismo de reacción para la electroxidación del ácido fórmico que se lleva a cabo sobre las nanopartículas sintetizadas en nuestro trabajo y sobre el rodio másico es el mismo que se propone para las nanoaleaciones de M-Pt⁹.

4.5. Aplicación de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas sobre electrodos de carbón vítreo modificado con nanopartículas bimetálicas.

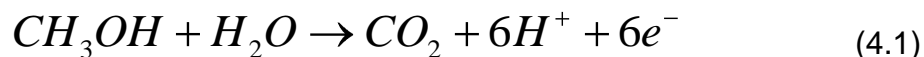
La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa herramienta para el estudio de los mecanismos y la cinética de las reacciones electroquímicas. El propósito de emplear esta técnica radica en determinar el circuito eléctrico equivalente, que describe el proceso de la actividad electrocatalítica, donde se determinan parámetros como la resistencia de la transferencia de carga y los elementos correspondientes a los procesos de adsorción-desorción si estos existen. A continuación se muestran los estudios de impedancia electroquímica obtenidos para algunos de los pares bimetálicos de nanopartículas sintetizadas.

4.5.1. Impedancia electroquímica en la oxidación de metanol sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhPt.

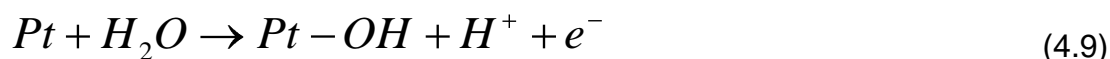
Antes de analizar los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica, en la figura 4.35 se muestra el comportamiento electroquímico (mediante la utilización de la voltamperometría cíclica) de la electrooxidación de metanol sobre las nanopartículas de RhPt. El voltamperograma muestra un pico anódico en el barrido de ida aproximadamente a 0,96 V/ENH y otro pico en el barrido de regreso alrededor de 0,7 V/ENH.

El mecanismo aceptado para la electrooxidación de metanol es similar al propuesto para la electrooxidación de ácido fórmico en platino¹⁰. Se propone un mecanismo dual, donde en un solo paso, ocurre una reacción rápida con la presencia de un intermediario y, en el otro, la superficie es envenenada con un residuo adsorbido (CO), el cual requiere de una alta energía (alto potencial) para oxidarse y salir de

la superficie del electrodo produciendo CO_2 . La reacción completa de electroxidación se expresa según la ecuación 4.1 como:



En tanto, el mecanismo propuesto para la electroxidación de metanol sobre platino es el siguiente:



En el voltamperograma de la figura 4.35 se muestra una disminución en la corriente de adsorción/desorción de hidrógeno debido a la disociación del metanol quimisorbido, produciendo principalmente CO^{11} . Como se dijo anteriormente, se observan dos picos, uno en el barrido de ida a 0,96 V/ENH (pico *a*) y el otro en el barrido de regreso a 0,7 V/ENH (pico *b*) debido a la electroxidación de metanol. La intensidad del pico *b* es significativamente menor a la del pico *a*, ya que probablemente a ese potencial no se han reducido completamente los óxidos formados, y la presencia de éstos sobre la superficie del electrodo impiden la adsorción del metanol y por lo tanto su oxidación.

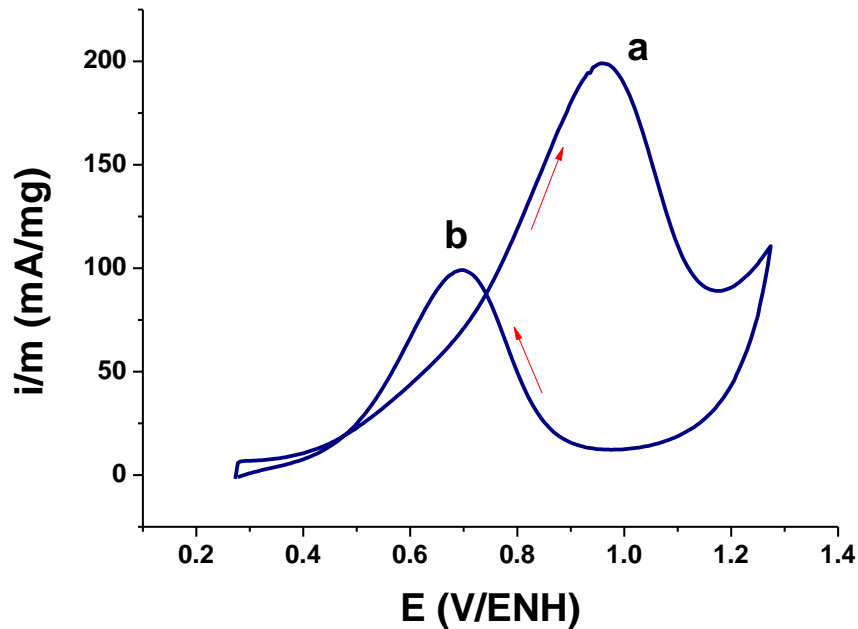


Figura 4.35. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de metanol sobre las nanopartículas RhPt (sintetizadas a $-0,4$ V/ENH), en una solución de H_2SO_4 $0,5\text{mol/L}$ y CH_3OH $0,5$ mol/L. Velocidad de barrido = 50 mV/s.

Las medidas de impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt se realizaron en una solución de $0,5$ mol/L de H_2SO_4 + $0,5$ mol/L de CH_3OH a diferentes valores de potencial, desde $0,17$ V/ENH hasta $1,17$ V/ENH. Los gráficos de Nyquist o del plano complejo son presentados en la figura 4.36, donde podemos apreciar que los espectros de impedancia muestran comportamientos diferentes dependiendo del intervalo de potencial estudiado.

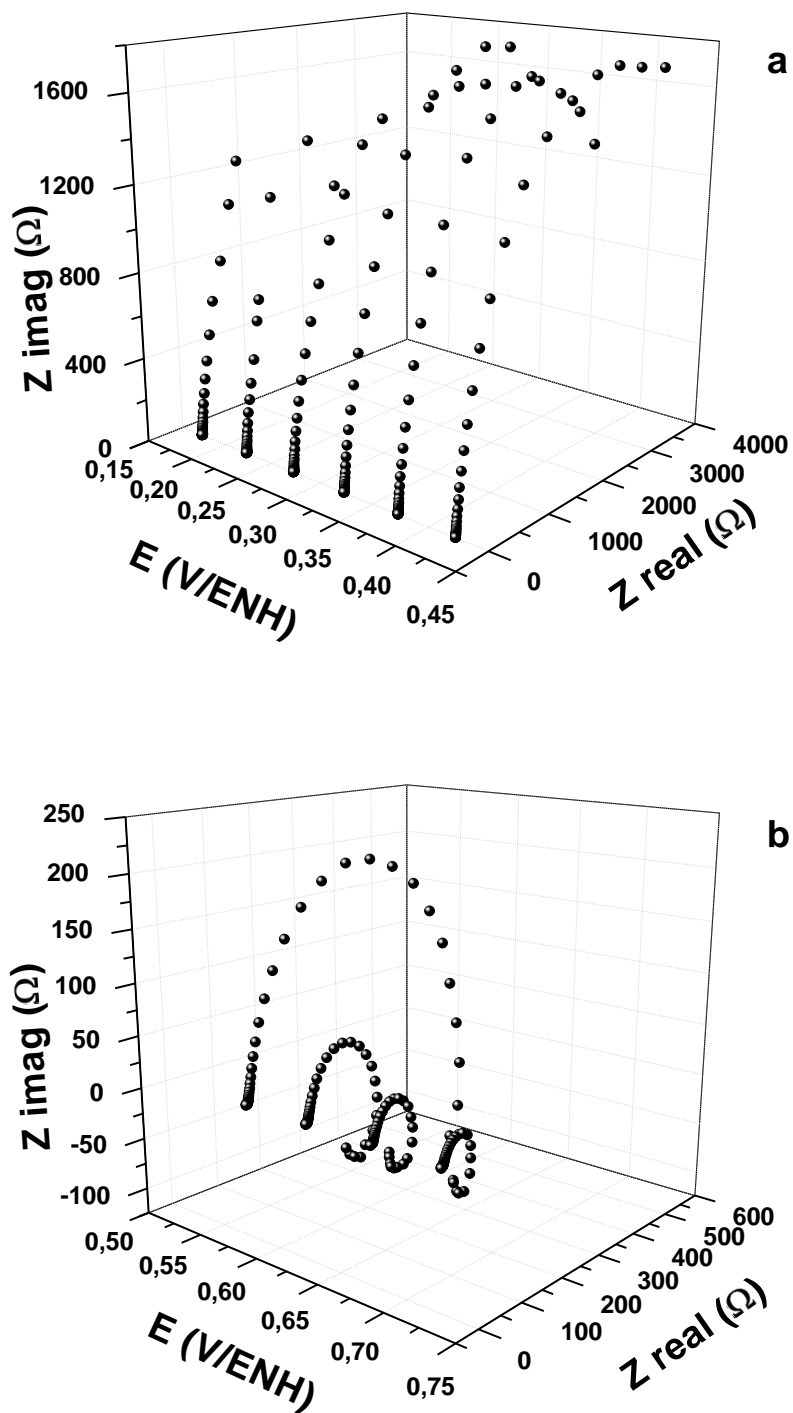
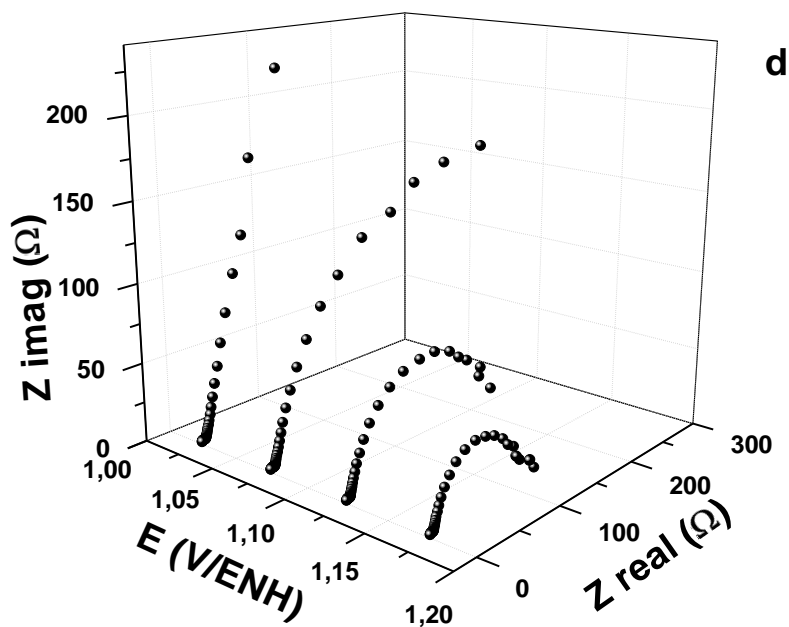
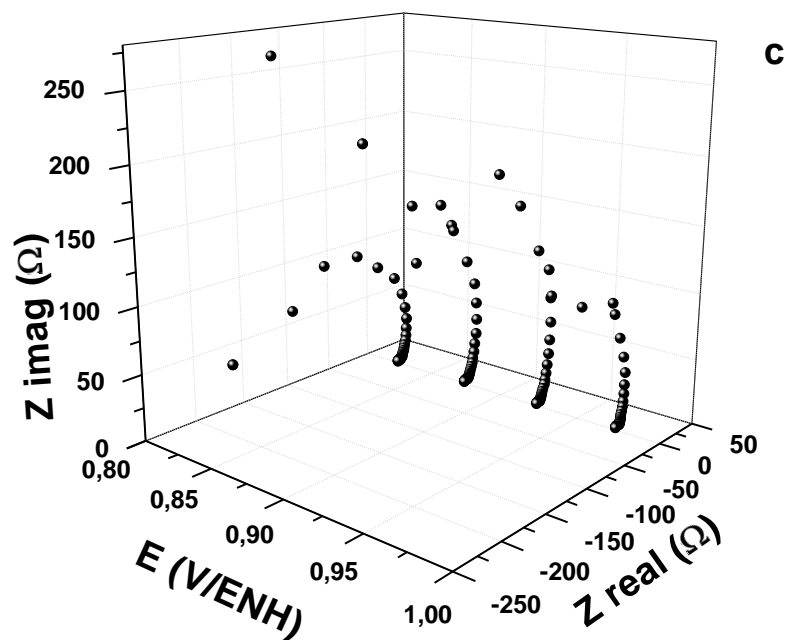


Figura 4.36. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de CH_3OH ; a: de 0,15 a 0,45 V/ENH y b: de 0,50 a 0,75 V/ENH.



Continuación Figura 4.36. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de CH_3OH ; c: de 0,80 a 1,00 V/ENH y d: de 1,00 a 1,20 V/ENH.

En la figura 4.36a se observa que a potenciales por debajo de +0,47 V/ENH, el diámetro de los arcos, y por lo tanto la resistencia de transferencia de carga varían muy poco al aumentar el potencial del electrodo. A potenciales mayores de +0,5 V/ENH el diámetro de los arcos disminuyen, lo que indica que la oxidación del CO adsorbido comienza a ocurrir y por lo tanto la velocidad de reacción para la electrooxidación del metanol aumenta.

Entre +0,57 V/ENH y +0,72 V/ENH (figura 4.36b) los espectros de impedancia se sitúan a bajas frecuencias, en el cuarto cuadrante lo que revela un comportamiento del sistema de tipo pseudo-inductivo, lo que muestra que existen fenómenos de adsorción. Algunos autores atribuyen este comportamiento pseudo-inductivo a la oxidación del CO_{Ads} ¹²; aunque si este proceso fuese el causante de dicho comportamiento, esto también se observaría en la electrooxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt (que en la próxima sección se discute). Por lo tanto al tener el mismo tipo de electrodo de trabajo y el mismo tipo de intermediario (CO), y obtener un comportamiento diferente nos hace pensar que el mecanismo operante debe ser diferente; en particular este comportamiento pudiese estar relacionado con la adsorción sobre el electrodo de moléculas de metanol y las diferentes especies que se pueden formar en el proceso de disociación del mismo para producir CO ¹³.

Entre +0,82 V/ENH y +0,97 V/ENH (figura 4.36c) se observa una característica muy interesante, ya que cuando el potencial es mayor a +0,8 V/ENH se observan valores de la parte real de la impedancia negativa, es decir, los espectros de impedancia ahora caen en el segundo cuadrante en lugar del primer cuadrante que es lo habitual. Esta rápida transición de la componente real de la impedancia positiva a negativa implica tener una resistencia de transferencia de carga negativa¹⁴; este comportamiento se ha reportado anteriormente^{12,15,16}, y se debe a la gran cantidad de especies hidroxilos quimisorbidas¹⁴, las cuales mejoran la oxidación del intermediario adsorbido y desbloquean los sitios para la adsorción del metanol.

A potenciales mayores de +1,02 V/ENH, los arcos de impedancia regresan al primer cuadrante. El diámetro de los arcos y la resistencia de transferencia de carga disminuyen con el aumento del potencial, ya que todo el CO ha sido oxidado.

En la figura 4.37 se muestran los gráficos de Bode obtenidos a diferentes valores de potencial para las nanopartículas de RhPt en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y CH_3OH 0,5 mol/L, en el gráfico de la figura 4.37a se puede observar que existen máximos de ángulos de fase (todos menores de 90°) a determinadas frecuencias (f_1) para todos los diagramas de Bode. Este valor de frecuencia, y por lo tanto la correspondiente velocidad de reacción electroquímica, aumentan al aumentar el potencial del electrodo, ya que representa la constante de tiempo para la reacción electroquímica en general. A partir de +0,57 V/ENH (figura 4.37b), comienzan a aparecer a bajas frecuencias ángulos de fase negativos, lo que significa que la cinética de reacción cambia de un comportamiento resistivo a uno pseudo-inductivo. Nuevamente se observa que la frecuencia f_2 (aquella donde el ángulo de fase es cero) aumenta con el aumento del potencial del electrodo; indicando, que la velocidad de reacción aumenta.

Entre +0,82 V/ENH y +0,97 V/ENH (figura 4.37c), en los diagramas de bode se observa un salto abrupto entre valores positivos y negativos del ángulo de fase. Este fenómeno corresponde a la transición de la impedancia negativa como se muestra en el diagrama de Nyquist (figura 4.36c). Esto se puede atribuir a un cambio en el paso que determina la velocidad de la electrooxidación del CH_3OH . A altos valores de potencial, la velocidad de reacción de la electrooxidación del CO comienza a ser comparable a la deshidrogenación del metanol, dando lugar a un cambio abrupto del ángulo de fase¹⁷. Cuando el potencial es mayor a +1,02 V/ENH (figura 4.37d), el CO adsorbido en la superficie es eliminado casi completamente, y sólo se observan ángulos de fase positivos.

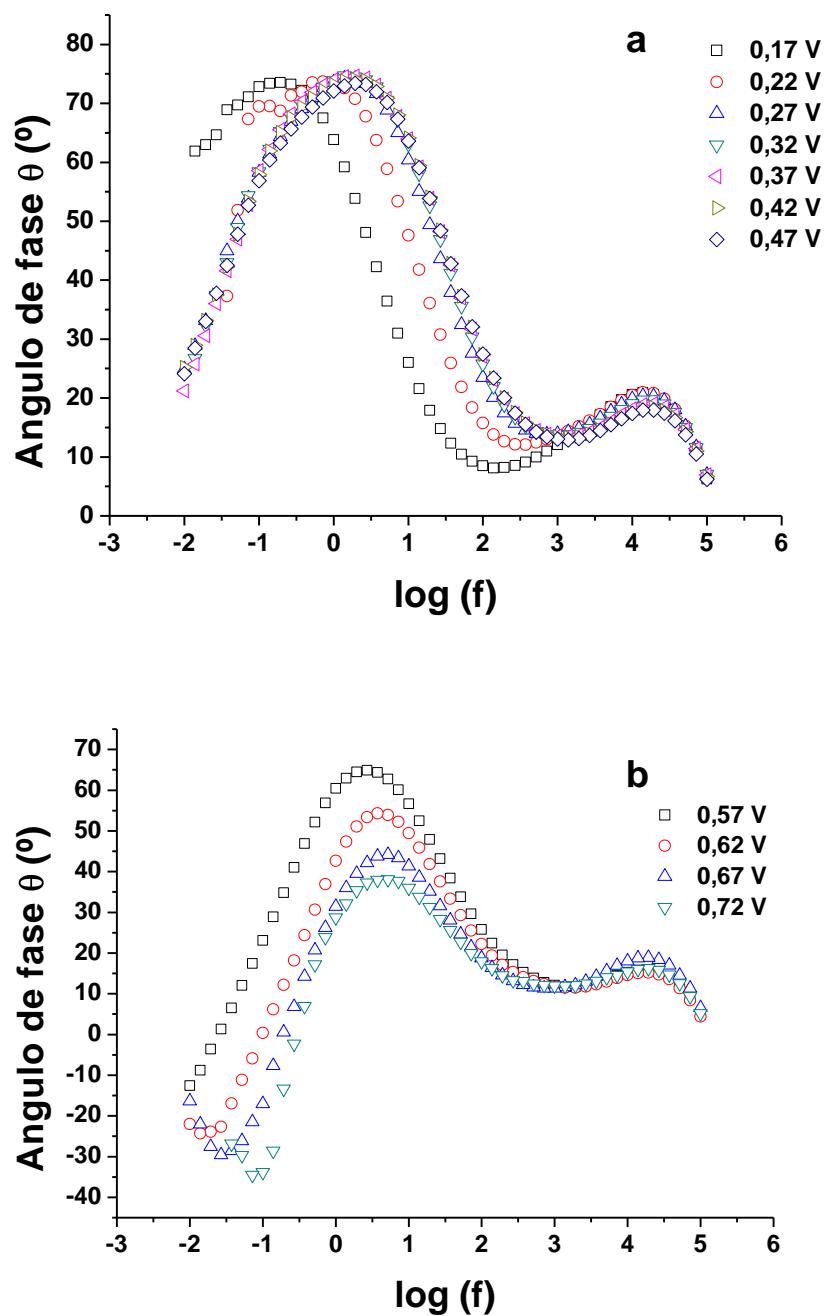
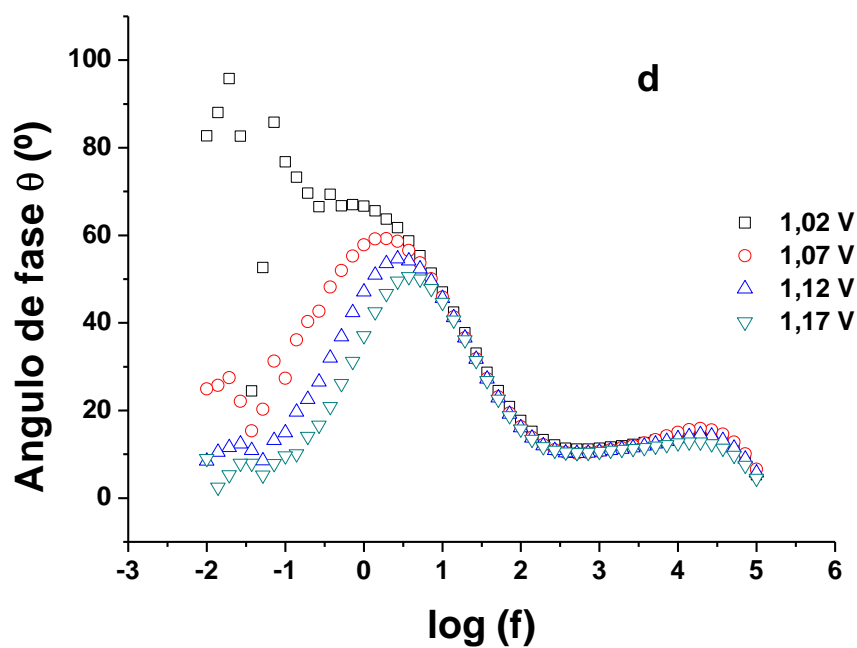
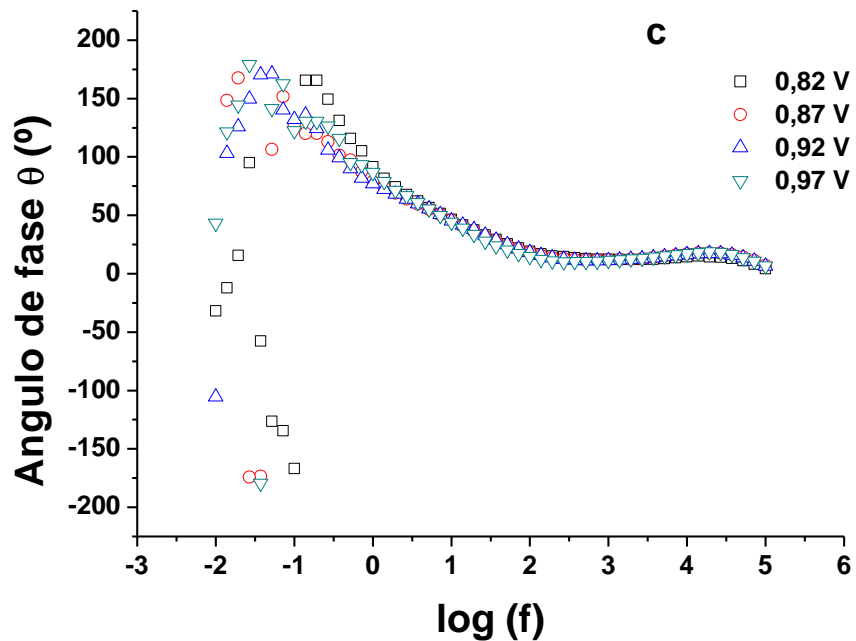


Figura 4.37. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en 0,5 mol/L CH_3OH + 0,5 mol/L H_2SO_4 a diferentes valores de potencial.



Continuación Figura 4.37. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en 0,5 mol/L CH_3OH + 0,5 mol/L H_2SO_4 a diferentes valores de potencial.

Los circuitos equivalentes que mejor ajustan los datos obtenidos de impedancia se muestran en la figura 4.38. El primer circuito empleado fue el de la figura 4.38a, el cual nos permitió ajustar los espectros de impedancia que no presentaron comportamiento pseudo-inductivo. Este circuito equivalente típicamente representa los datos de impedancia para reacciones electroquímicas que presentan un intermediario adsorbido y donde la difusión de las especies que participan no limita la velocidad. En el circuito, R_s es la resistencia de la solución, C_0 es la capacitancia asociada al proceso de adsorción, R_0 la resistencia que está en paralelo a C_0 , se asocia con la formación/eliminación del adsorbato¹⁸, la otra resistencia, R_{ct} , se conoce como la resistencia a la transferencia de carga. En las celdas electroquímicas, todos los procesos faradaicos ocurren en paralelo con la carga de doble capa, de este modo la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) siempre entra en juego cuando se hacen medidas de impedancia. Por consiguiente, el condensador de la doble capa se conecta en paralelo a la rama faradaica del circuito. Sin embargo, se obtuvo un mejor ajuste de los datos cuando el condensador de la doble capa ideal se sustituye por un elemento de fase constante (CPE), posiblemente debido a la porosidad de la superficie del electrodo.

El circuito equivalente de la figura 4.38b fue utilizado para ajustar los datos de impedancia que presentaron comportamiento pseudo-inductivo (0,62-0,72 V/ENH), donde R_0 y L son la resistencia y la inductancia asociada a la capa adsorbida.

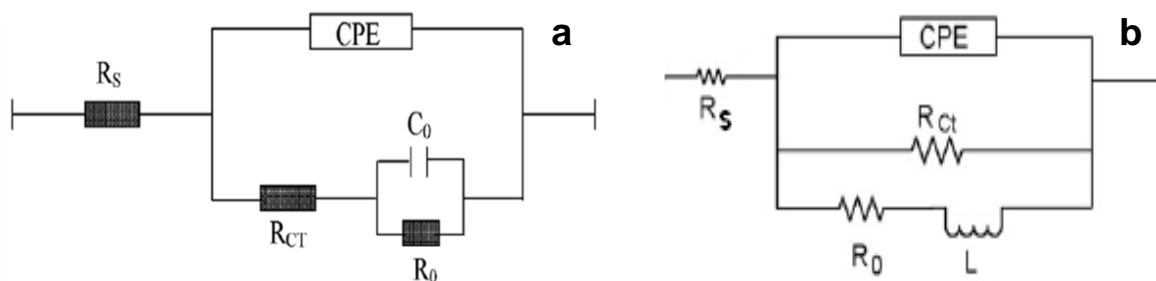


Figura 4.38. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los datos experimentales.

Las curvas ajustadas se muestran en las figuras 4.39 y 4.40, donde se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados.

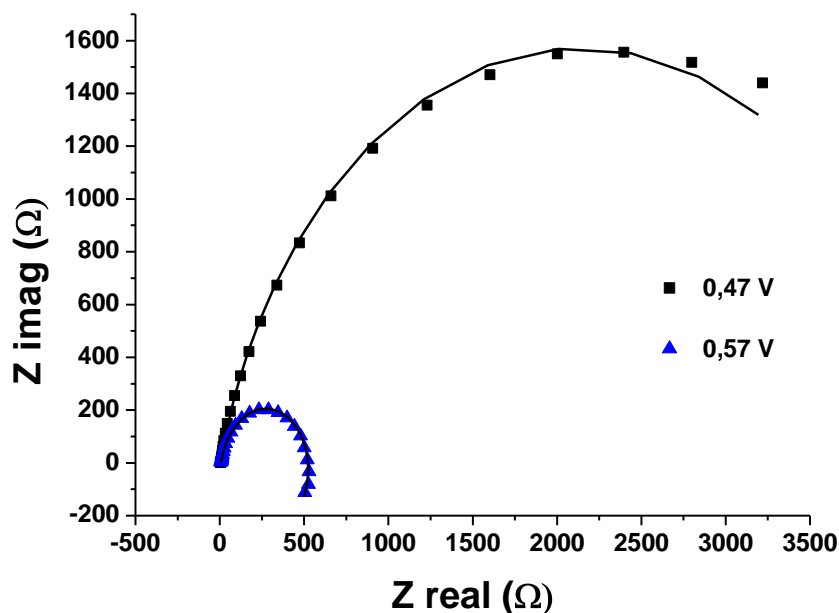
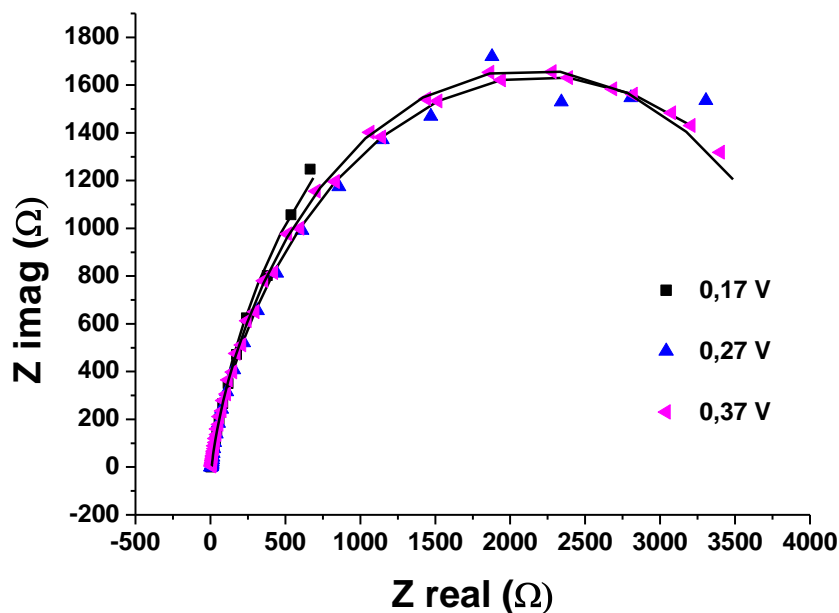
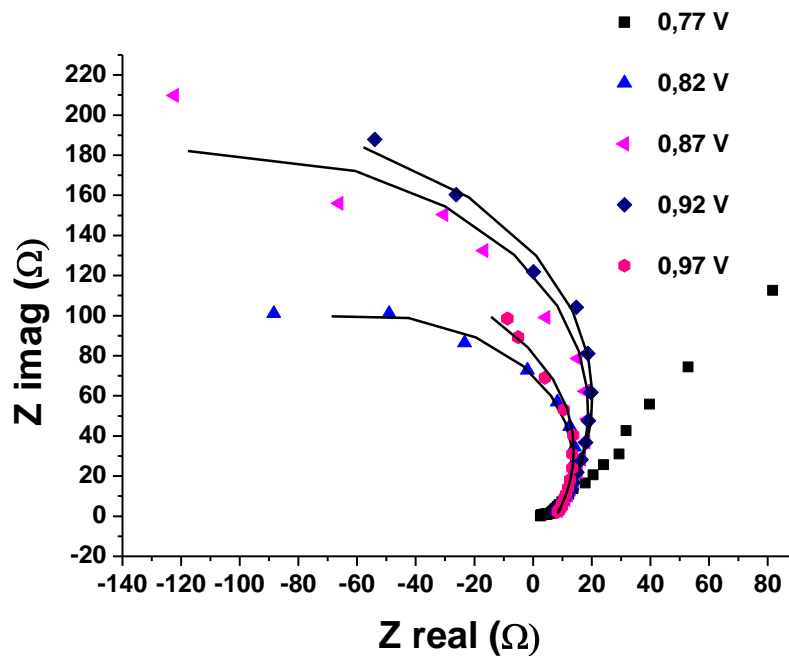
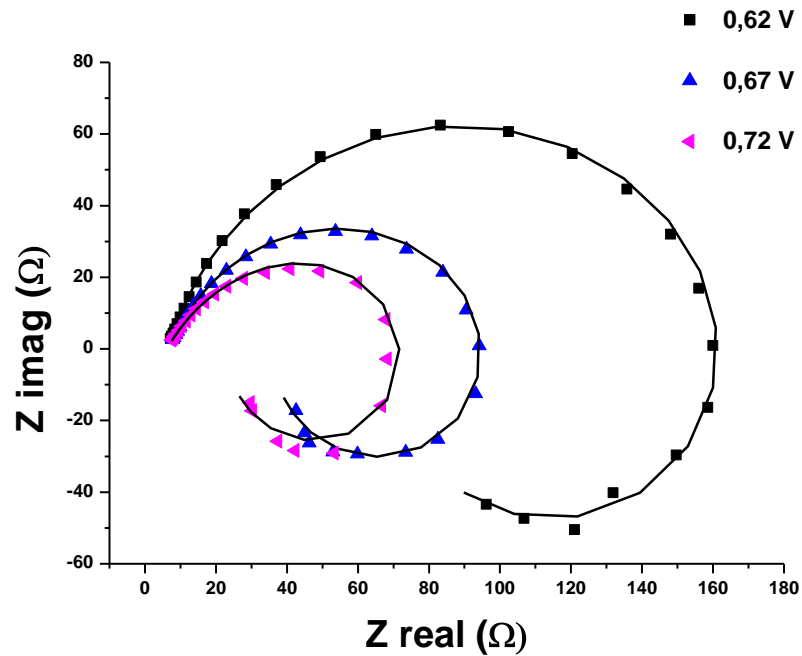
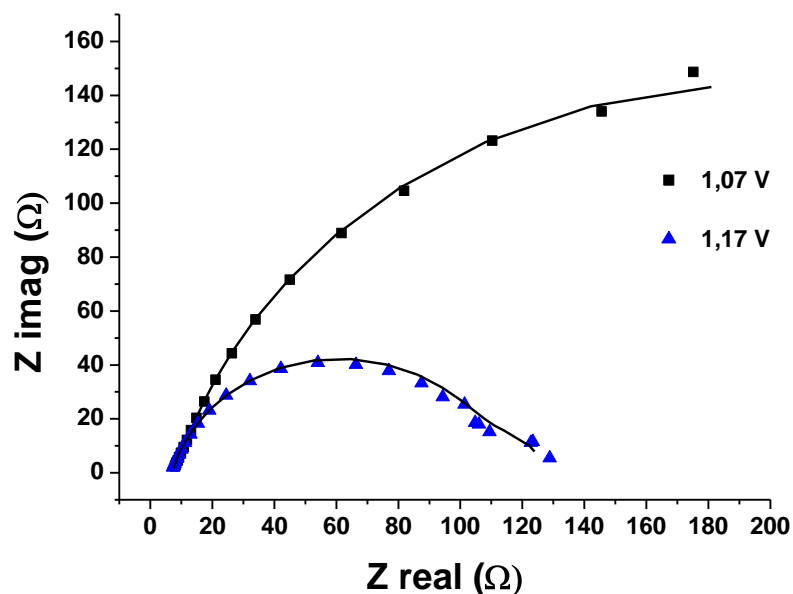


Figura 4.39. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de CH_3OH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo a los circuitos equivalentes de la figura 4.38.



Continuación Figura 4.39. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 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.



Continuación Figura 4.39. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 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.

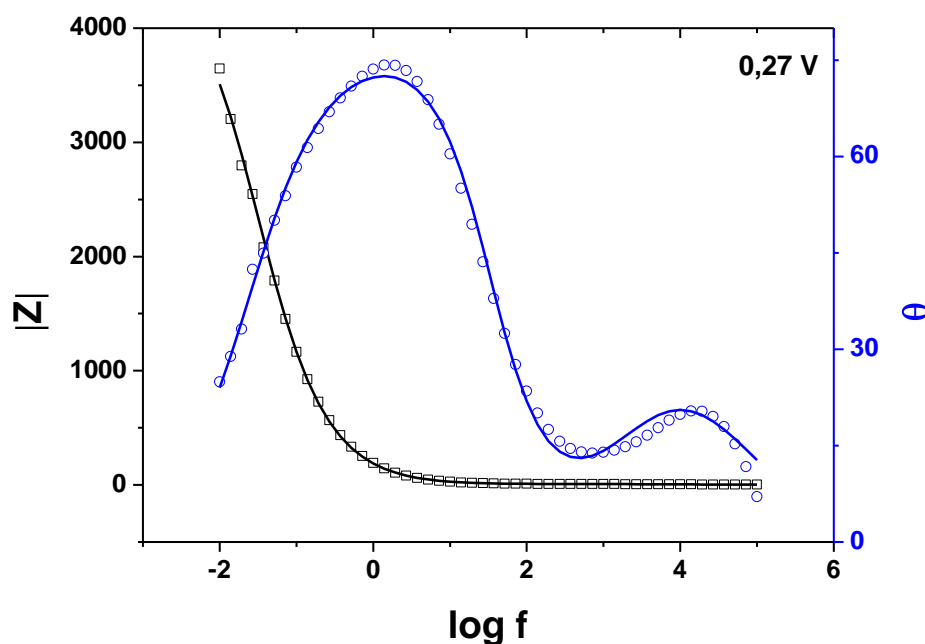
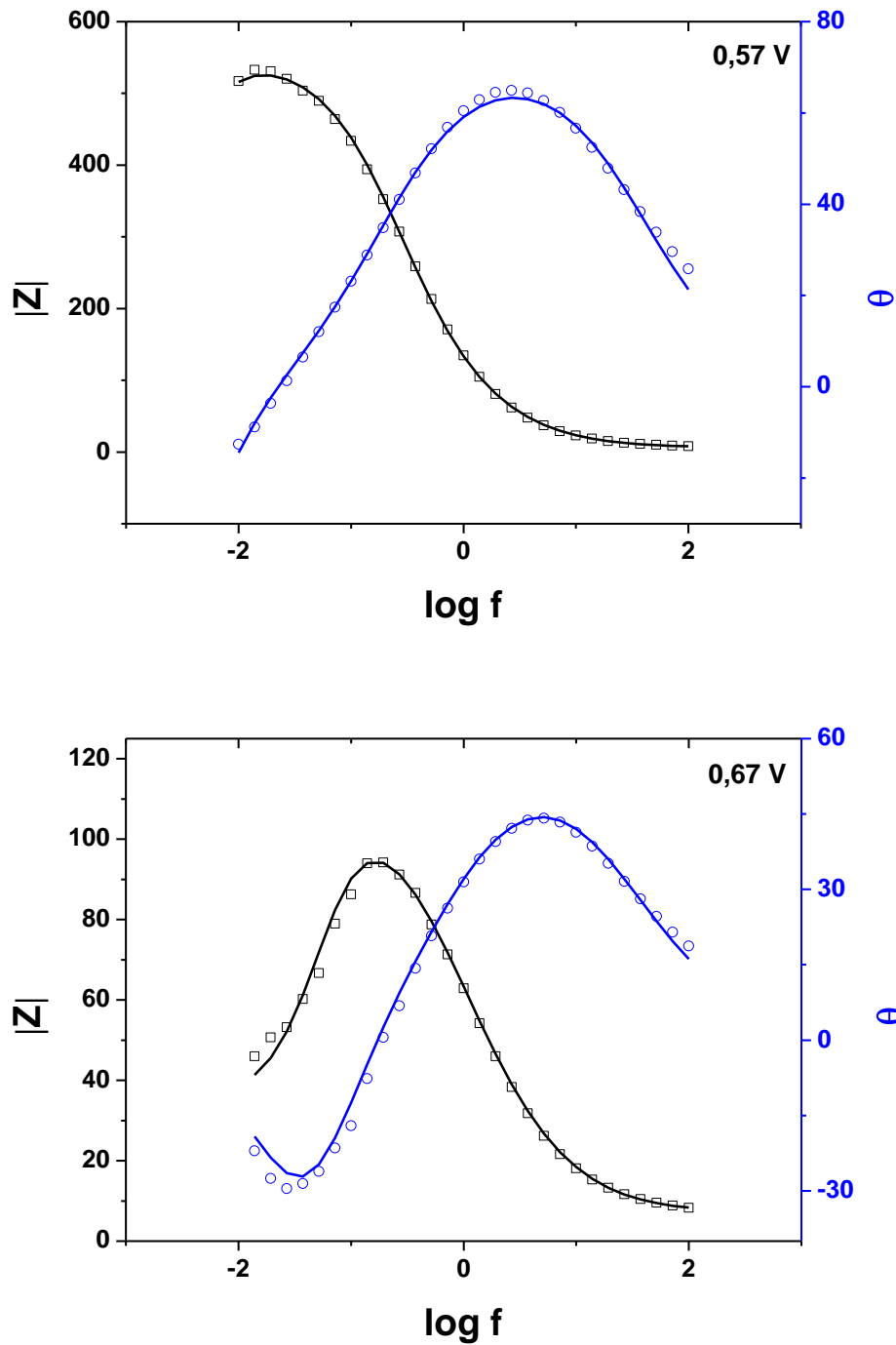
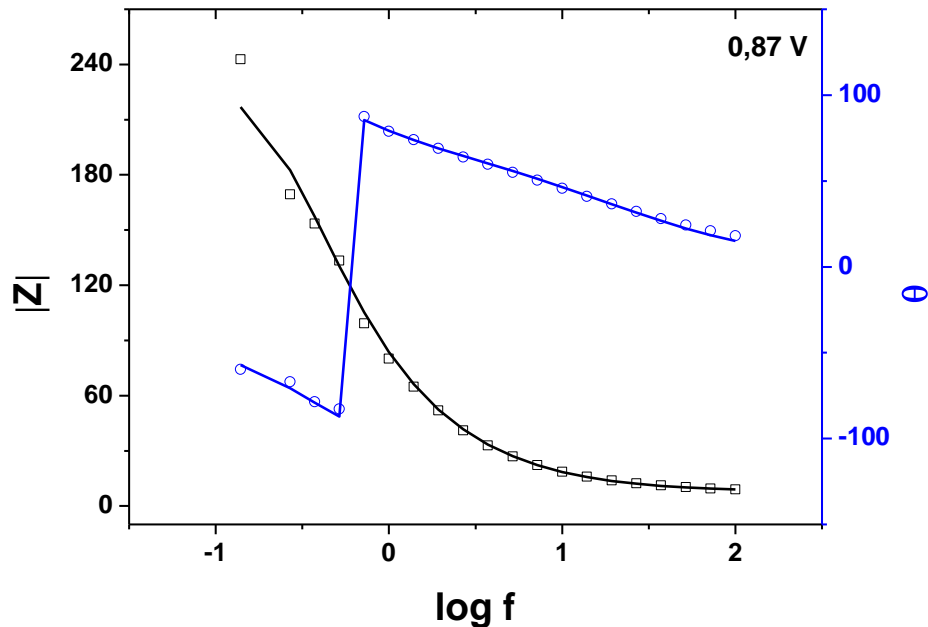


Figura 4.40. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de CH_3OH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo a los circuitos equivalentes de la figura 4.38.



Continuación Figura 4.40. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 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.



Continuación Figura 4.40. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 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.

La Tabla 4.2 resume los resultados obtenidos del ajuste realizado mediante el uso de los circuitos equivalentes, valores de R_s , R_{CT} , CPE , n , R_o y L son mostrados a diferentes valores de potenciales; n es el parámetro para CPE que toma valores entre 0 y 1, los valores de n distintos de 1 representan la desviación de la idealidad de una capacitancia pura en la interfase metal-electrolito debido a la presencia de irregularidades en la superficie del metal. Los valores de R_s varían entre 2-8 ohm aproximadamente.

Tabla 4.2. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhPt

E/V/ENH	R_s/Ω	R_{CT}/Ω	CPE/ μF	n_1	$C_o/\mu F$	n_a	R_o	L
0,17	2,14	7,12	317	0,62	5100	0,89	4630	
0,27	2,18	7,08	330	0,61	830	0,91	4630	
0,37	5,20	12,22	687	0,79	265	1,00	4291	
0,47	2,31	5582,0	300	0,63	790	0,89	4406	
0,57	6,72	537,20	1500	0,84	-	-	1,2e-3	2,5e4
0,67	7,04	99,68	2780	0,77	-	-	43,5	3,3e2
0,72	6,16	0,05	5030	0,67	-	-	91,2	93,8
0,77	2,31	3,99	6100	0,60	3400	0,71	976,6	
0,82	6,95	-131,2	3740	0,73	62000	1,00	0,92	
0,87	7,77	-249,6	3300	0,74	17950	1,00	4,5e10	
0,92	6,85	-252,7	3620	0,72	0,120	1,00	2,4e14	
0,97	7,86	-179,8	3600	0,77	7800	1,00	7,6e8	
1,07	7,08	5,54	620	0,98	1975	0,77	377,1	
1,17	2,84	6,36	2532	0,45	987	1,00	126,5	

De acuerdo al grafico de la figura 4.41 se muestra claramente como varía la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) con los potenciales del electrodo. El mayor valor de resistencia de transferencia de carga se consigue a +0,47 V/ENH, por lo que la oxidación de metanol es ese punto es casi nula.

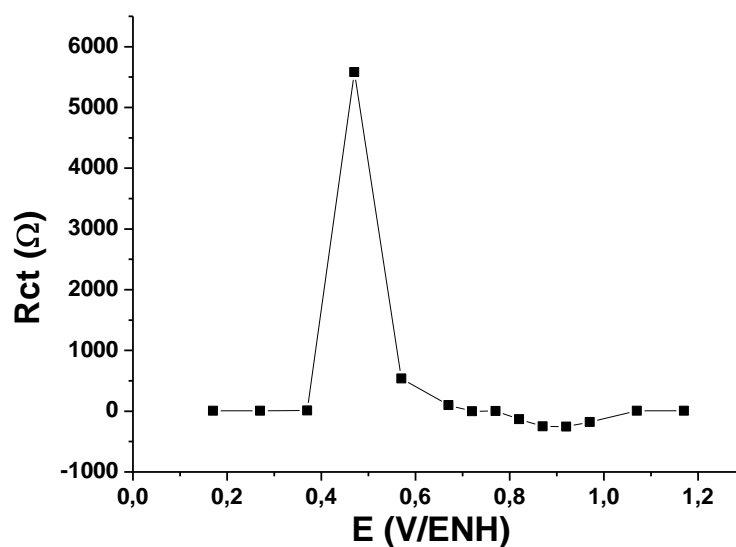
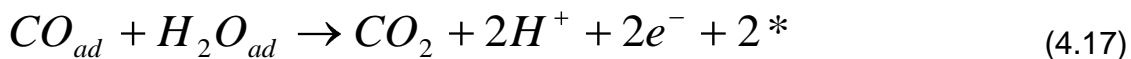
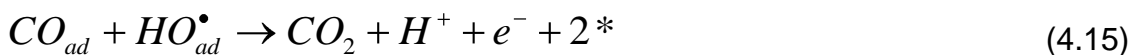
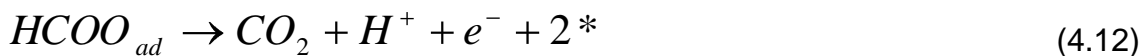
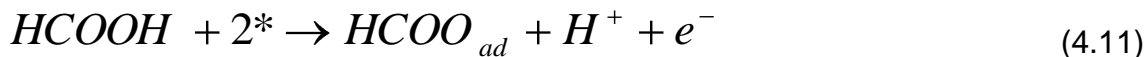


Figura 4.41. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) con los potenciales del electrodo para la electrooxidación del metanol sobre nanopartículas de RhPt.

4.5.2. Impedancia electroquímica en la oxidación de ácido fórmico sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhPt.

En el presente trabajo se realizaron estudios de impedancia electroquímica para analizar la electrooxidación del ácido fórmico catalizada por nanopartículas bimetalicas de RhPt. Mediante el estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica, Matsui y col.¹⁹, encontraron que sobre un electrodo de platino, el paso determinante en la velocidad de reacción de la oxidación, fue la adsorción de moléculas de ácido fórmico, a potenciales mayores a 0,35 V/ENH (fuera de la región de adsorción de hidrógeno). Chen y col.²⁰ plantean cambios respecto al paso determinante de la reacción, a medida que varia el potencial aplicado; a potenciales bajos (< 0,5 V/ENH) la oxidación del CO adsorbido es el paso lento de la reacción y a potenciales altos (>0,5 V/ENH) la deshidrogenación de HCOOH se hace el paso determinante de la velocidad de la misma.

Se puede decir que la electrooxidación de ácido fórmico puede ocurrir de dos formas diferentes una directa que produce CO₂ en dos pasos y una indirecta donde hay un intermediario de adsorción (CO). En el paso directo, se propone la formación de un intermediario de corta duración comúnmente asociado a la especie formiato²¹ (reacciones 4.11 y 4.12). En el paso indirecto, se propone un mecanismo en el cual se forma un intermediario (CO), a partir de la deshidratación del HCOOH, que se adsorbe fuertemente sobre la superficie del catalizador y lo desactiva o envenena (reacción 4.13). A altos potenciales, el CO adsorbido reacciona con los HO* adsorbidos en la superficie (reacciones 4.14 y 4.15) o con el agua adsorbida (reacciones 4.16 y 4.17) para dar CO₂. A continuación se muestra el mecanismo planteado²¹, donde * indica los sitios activos:



Las medidas de impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt se realizaron en una solución 0,5 mol/L de H₂SO₄ y 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes valores de potencial, desde +0,15 V/ENH hasta +1,4 V/ENH. Primero se presentaron los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y posteriormente los obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

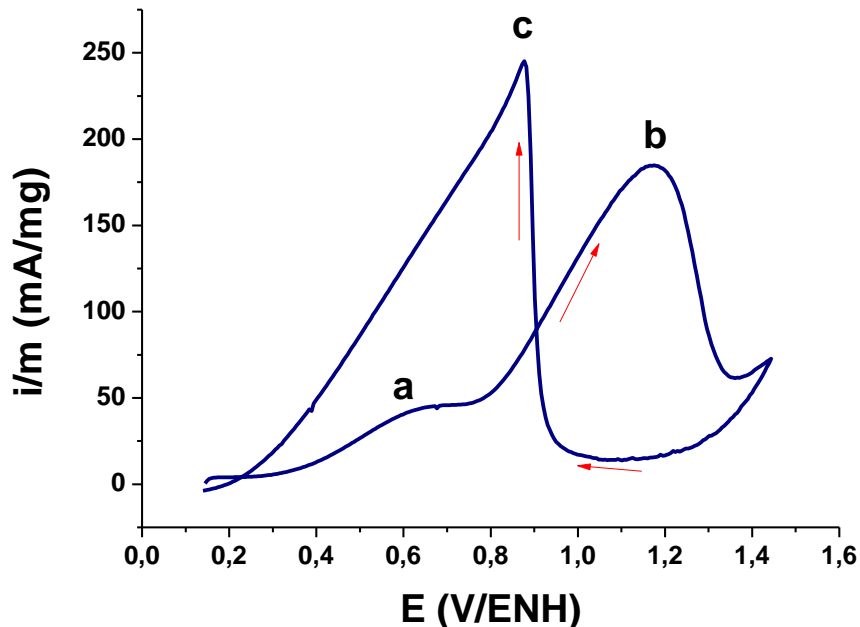


Figura 4.42. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas RhPt (sintetizadas a $-0,4$ V/ENH), en una solución de H_2SO_4 $0,5$ mol/L y HCOOH $0,5$ mol/L. Velocidad de barrido = 50 mV/s.

La figura 4.42 muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la electrooxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhPt bajo las mismas condiciones experimentales en que se realizaron las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica. En el voltamperograma se observan dos picos en el barrido de ida, uno alrededor de $+0,7$ V/ENH (pico **a**) y otro a $+1,2$ V/ENH (pico **b**); en el barrido de retorno sólo se aprecia un pico alrededor de $+0,9$ V/ENH (pico **c**). Las señales de adsorción / desorción de hidrógeno se ven suprimidas desde $+0,1$ V/ENH a $+0,4$ V/ENH. Como es conocido la electrooxidación del HCOOH en electrodos de platino produce CO_2 ²² como producto principal y CO_{ads} como subproducto²³. El primer pico anódico alrededor de $+0,7$ V/ENH (pico **a**) se atribuye a la electrooxidación directa del HCOOH a CO_2 , sobre los sitios activos que aún se encuentran disponibles sobre la superficie del catalizador tras la adsorción del intermediario CO . El segundo pico anódico está relacionado con la oxidación del CO_{ads} , en la cual se liberan los sitios activos del catalizador, permitiendo así

que una mayor cantidad de moléculas de HCOOH se adsorban y luego se oxiden. En el barrido de retorno, se observa un pico anódico (de mayor intensidad que los obtenidos en el barrido de ida) que representa la verdadera actividad del catalizador ya que la mayoría de los sitios activos en la superficie se encuentran libres de CO o de especies oxidadas, y por lo tanto se encuentran disponibles para la electrooxidación directa del ácido fórmico.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los gráficos de Nyquist o del plano complejo son presentados en la figura 4.43; podemos apreciar que los espectros de impedancia presentan comportamientos diferentes en función de la región de potencial a estudiar, esta variación indica cambios en el mecanismo de electrooxidación del ácido fórmico, tal y como se discutió en la sección anterior.

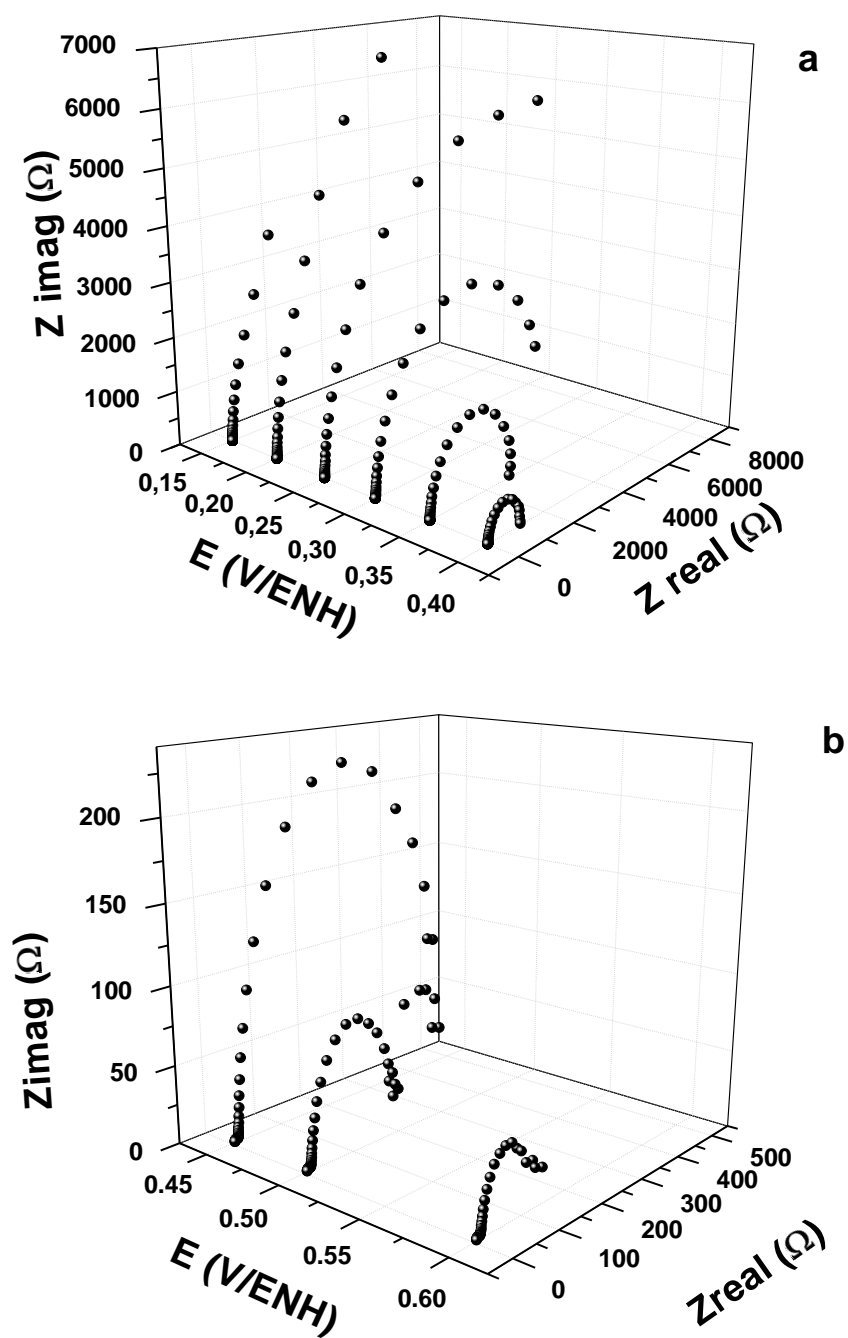
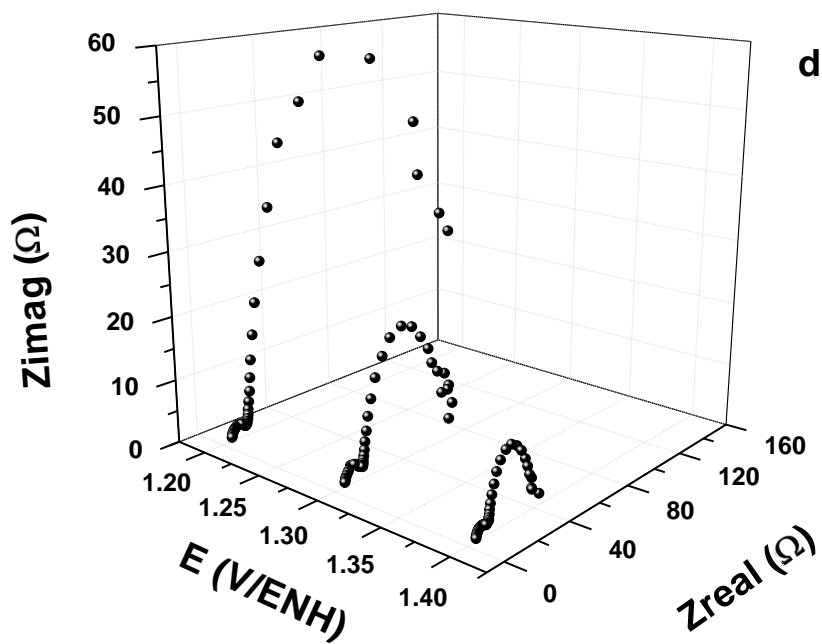
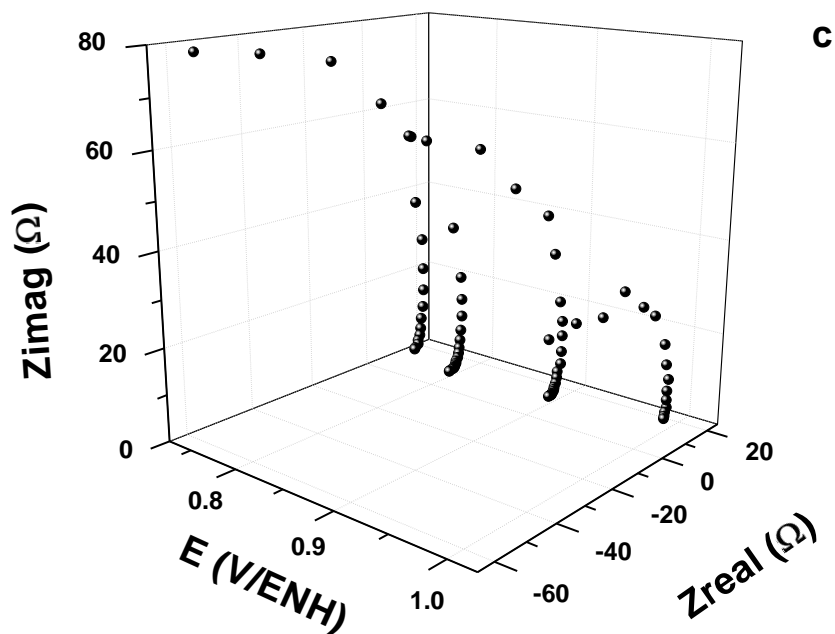


Figura 4.43. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH; a: de 0,15 a 0,40 V/ENH y b: de 0,45 a 0,60 V/ENH.



Continuación 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_2SO_4 + 0,5 mol/L de $HCOOH$; c: de 0,70 a 1,00 V/ENH y d: de 1,20 a 1,40 V/ENH.

A potenciales menores de +0,25 V/ENH, los espectros de impedancia muestran diámetros de arcos grandes, estos diámetros son significativamente más grandes que los obtenidos a potenciales más positivos. Esto se puede atribuir a una baja o nula velocidad de reacción para la electrooxidación del ácido fórmico, la cual se puede atribuir al envenenamiento del electrodo por el intermediario CO, el cual bloquea la posterior adsorción y deshidrogenación del HCOOH sobre la superficie del electrodo. Comparando estos resultados con las medidas de voltamperometría cíclica (VC) en la figura 4.42 donde vemos que a +0,2 V/ENH se observa baja corriente, esta baja corriente está asociada a que el ácido fórmico se disocia y forma CO (reacción 4.13), tal y como esta reportado⁹, el cual se adsorbe fácilmente sobre la superficie de las nanopartículas, lo que trae consigo una baja o nula velocidad de reacción para la oxidación de ácido fórmico.

Con un aumento adicional del potencial del electrodo hasta +0,6 V/ENH, los espectros de impedancia exhiben una modificación; el diámetro de los arcos va disminuyendo a medida que el potencial del electrodo aumenta, lo que implica una disminución en la resistencia de transferencia de carga, esto se traduce en un incremento de la velocidad de reacción global para la electrooxidación de ácido fórmico. Estas observaciones también están de acuerdo con los resultados voltamperométricos de la figura 4.42, donde se muestra en esa zona un pico anódico ancho que se atribuye a la oxidación directa de ácido fórmico a CO₂.

En la figura 4.43c se muestran los gráficos de impedancia a potenciales entre +0,7 V/ENH y +1,0 V/ENH; en este intervalo de potencial los gráficos de impedancia terminan en el segundo cuadrante y el diámetro de los arcos disminuye con el aumento de potencial. Comportamientos similares han sido observados durante la electrooxidación de metanol y ácido fórmico sobre electrodos de Pt y aleaciones de Pt^{9,17,24}. Este cambio de impedancia real positiva a negativa indica la presencia de una componente inductiva, la cual es frecuentemente observada en sistemas que involucran intermediarios adsorbidos o en la corrosión de superficies metálicas^{24,25}. Esta impedancia negativa puede ser explicada por la formación, dentro de este

intervalo de potencial (reacción 4.14), de especies hidroxilo quimiadsorbidas⁹. Estas especies compiten por los sitios de adsorción en la superficie, con el intermediario CO, y al mismo tiempo aumentan su oxidación, eliminándolo de la superficie del electrodo (reacción 4.15). Vale destacar, que en las medidas de VC en la figura 4.42, entre +0,8 V/ENH y +1,1 V/ENH, el CO adsorbido comienza a ser oxidado, produciendo una alta actividad en la superficie del electrodo, para la oxidación de HCOOH en este intervalo de potencial. En general, se considera que las hidroxil especies son donadores de oxígeno para el CO que se encuentra adsorbido. De aquí podemos inferir que los resultados de impedancia tienen buena correlación con las medidas obtenidas por VC; y ambos resultados experimentales indican que la formación de la hidroxil especie (OH⁻) quimiadsorbida aumenta significativamente la oxidación del CO adsorbido en la superficie. A potenciales mayores de +1,2 V/ENH, los gráficos de impedancia regresan a su comportamiento inicial, y el diámetro de los arcos decrece conforme se aumenta el potencial ya que se elimina todo el CO, la reacción directa debe estar favorecida.

En la figura 4.44 se muestran los gráficos de Bode obtenidos a diferentes valores de potencial para las nanopartículas de RhPt en una solución de H₂SO₄ 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L.

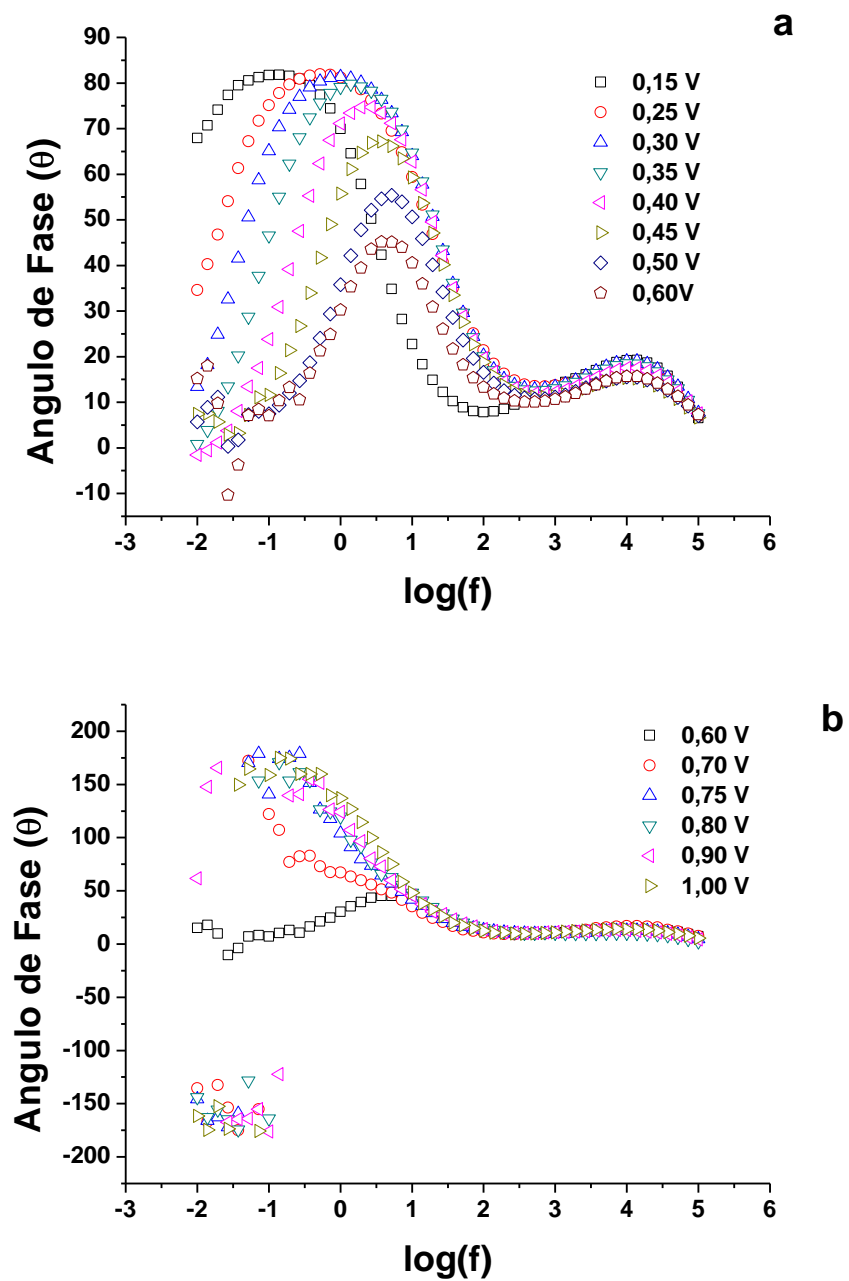
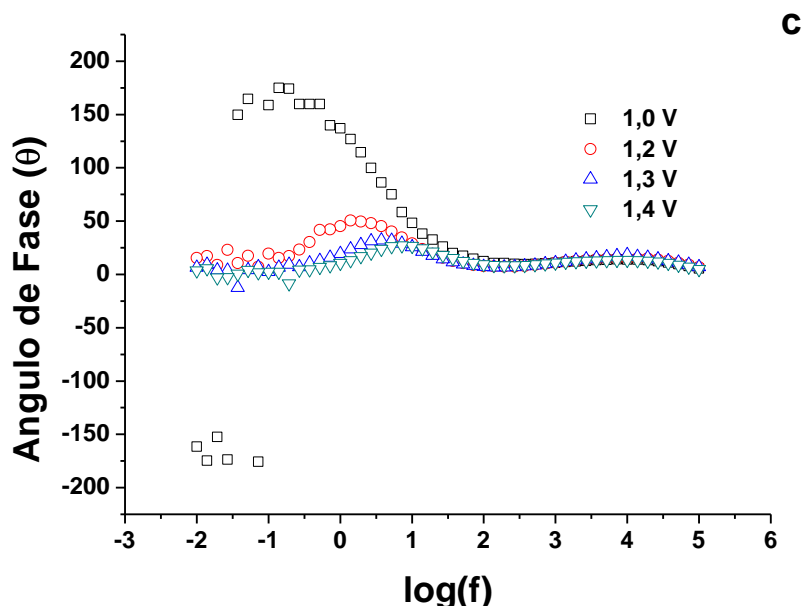


Figura 4.44. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en 0,5 mol/L HCOOH + 0,5 M H₂SO₄ a diferentes valores de potencial.



Continuación Figura 4.44. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhPt en 0,5 M HCOOH + 0,5 M H₂SO₄ a diferentes valores de potencial.

En la figura 4.44a se puede observar que existe un ángulo de fase máximo (menor de los 90°, como se espera a partir de un elemento puramente capacitivo) a una frecuencia característica (f_1) para todos los diagramas de Bode. Este valor de frecuencia, y por lo tanto la correspondiente velocidad de reacción electroquímica, aumentan al aumentar el potencial del electrodo, ya que representa la constante de tiempo para la reacción electroquímica en general. Adicionalmente, la frecuencia f_2 (aquella donde el ángulo de fase es cero) también aumenta con el aumento del potencial del electrodo; esto también indica, que la velocidad de reacción aumenta.

En el intervalo de potencial de +0,7 V/ENH a +1,0 V/ENH (figura 4.44b), se observa un salto abrupto entre valores positivos y negativos del ángulo de fase. Este fenómeno corresponde a la aparición del comportamiento inductivo, en el cual los valores de la parte real de la impedancia son negativos, como se muestra en el diagrama de Nyquist (figura 4.43c). Esto puede ser atribuido a la diferencia de potencial entre la reacción de deshidratación del ácido fórmico (reaccion 3) y la

electrooxidación del CO adsorbido (reacciones 4.15 o 4.17). Las velocidades de reacción de estos dos procesos se reflejan, en los diagramas de impedancia, habitualmente por un máximo en la región de altas y bajas frecuencias respectivamente⁵. En general, la electrooxidación del CO adsorbido es un proceso lento (y por lo tanto es el paso que determina la velocidad de la reacción) y más sensible a los potenciales del electrodo que la deshidratación del ácido fórmico (aunque ambas frecuencias aumentan con el aumento de los potenciales del electrodo). A altos valores de potencial, la velocidad de reacción de electrooxidación del CO comienza a ser comparable a la deshidratación del ácido fórmico, dando lugar a un cambio abrupto del ángulo de fase. Tal comportamiento es muy similar al observado en la electrooxidación de metanol²³ en la sección 4.5.1. Cuando el potencial es mayor a 1,0 V/ENH (figura 4.44c), el CO adsorbido en la superficie es eliminado casi completamente, y sólo se observan ángulos de fase positivos.

Para ajustar los datos de impedancia obtenidos se utilizó el mismo circuito equivalente empleado en la sección 4.5.1 (figura 4.38a). Las curvas ajustadas se muestran en las figuras 4.45 y 4.46, donde se observa una buena correlación entre los datos experimentales (puntos) y los calculados (línea continua).

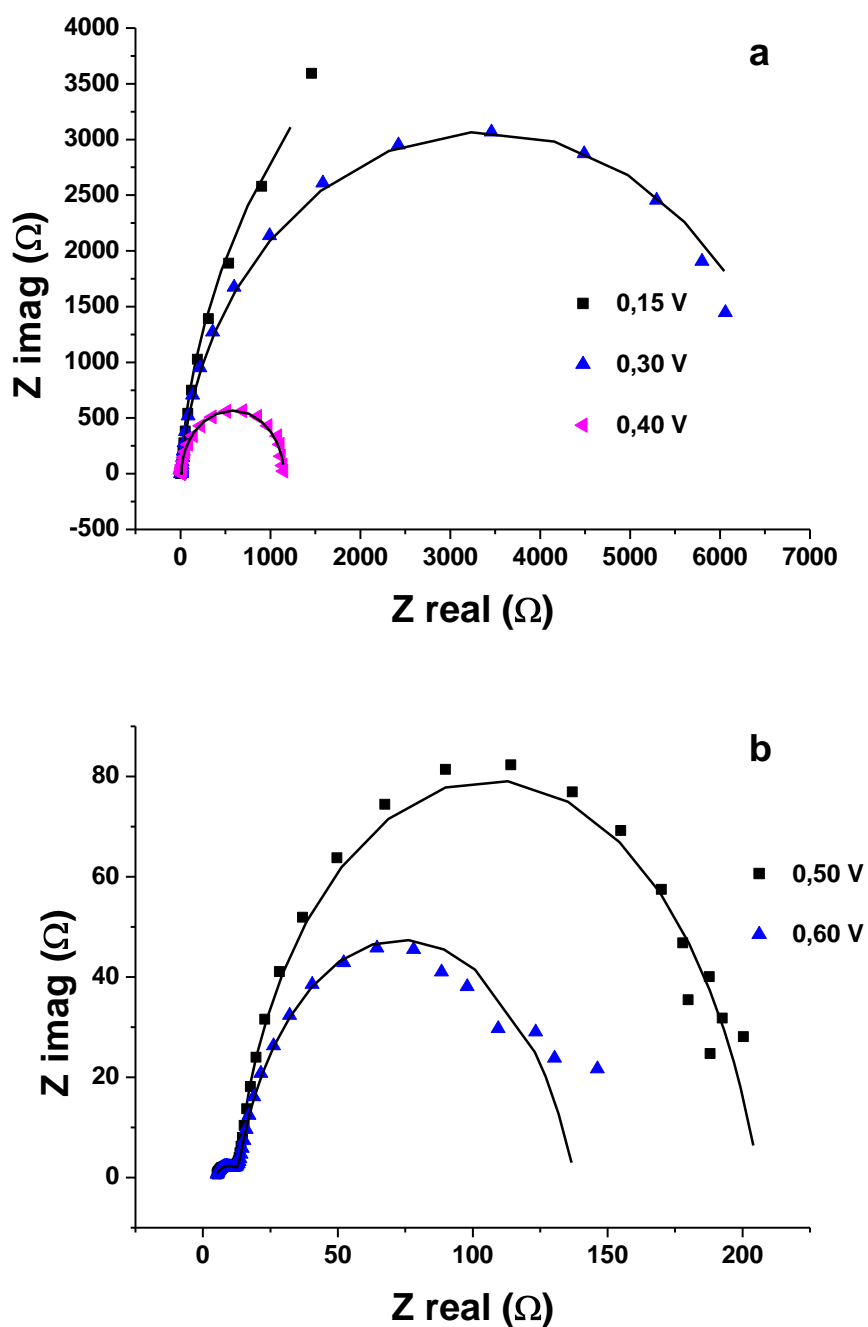
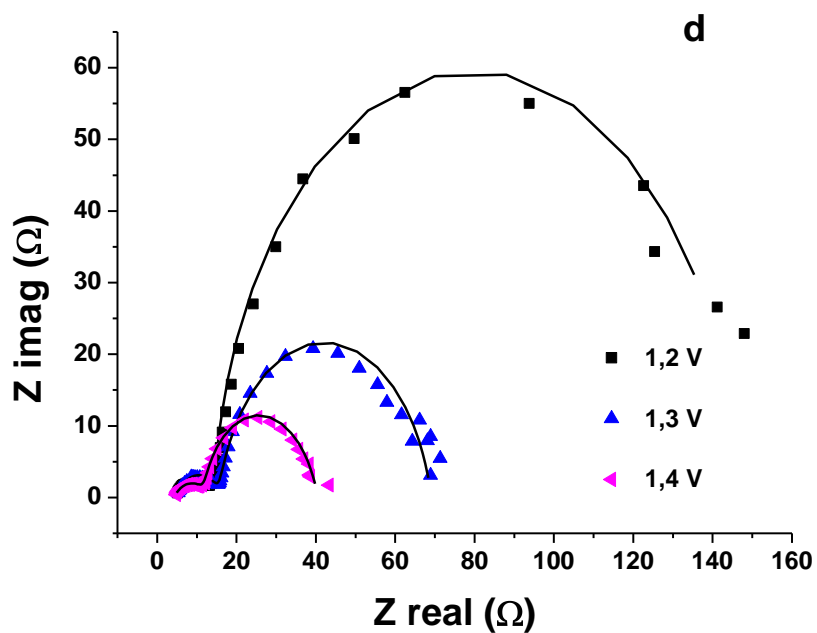
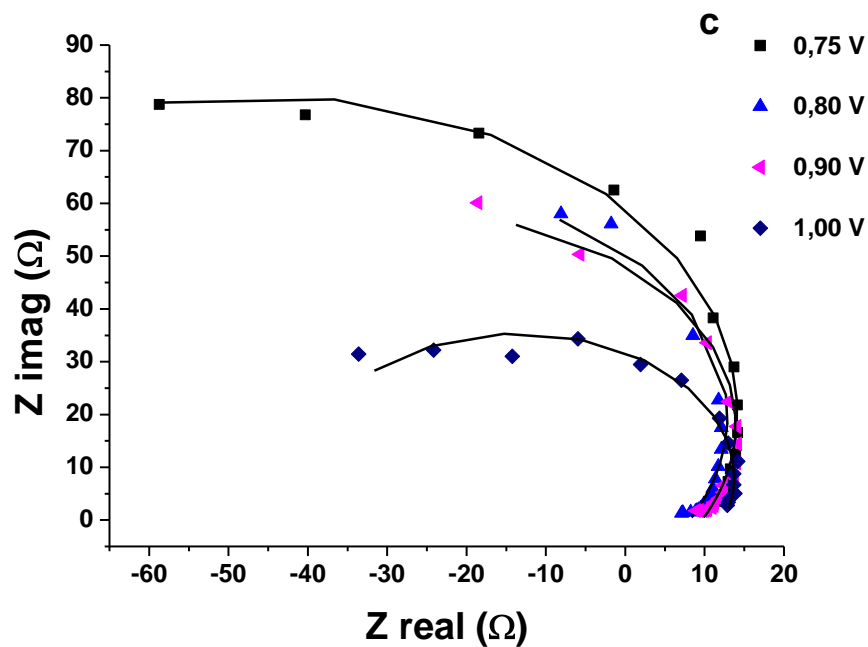


Figura 4.45. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a



Continuación 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_2SO_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

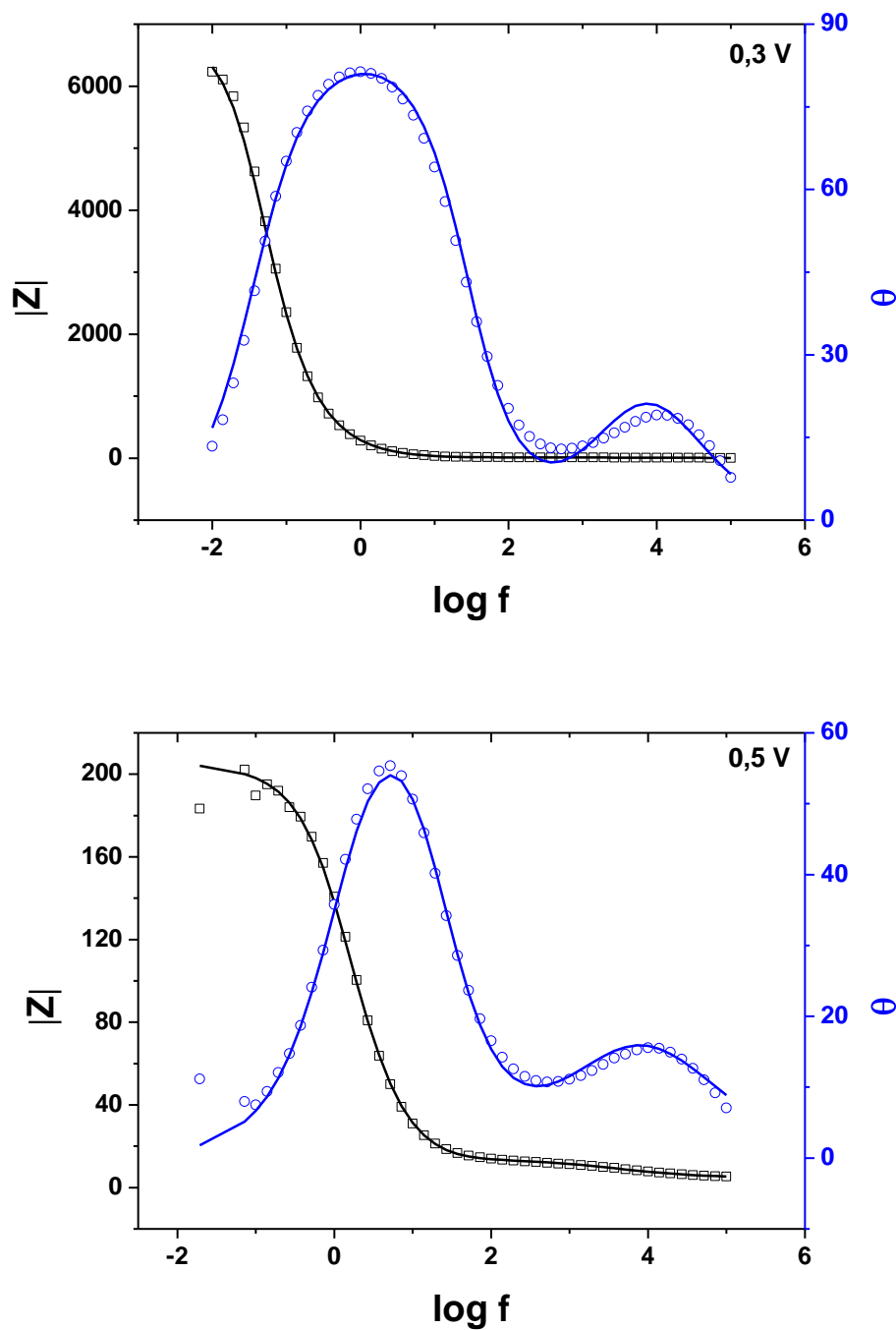
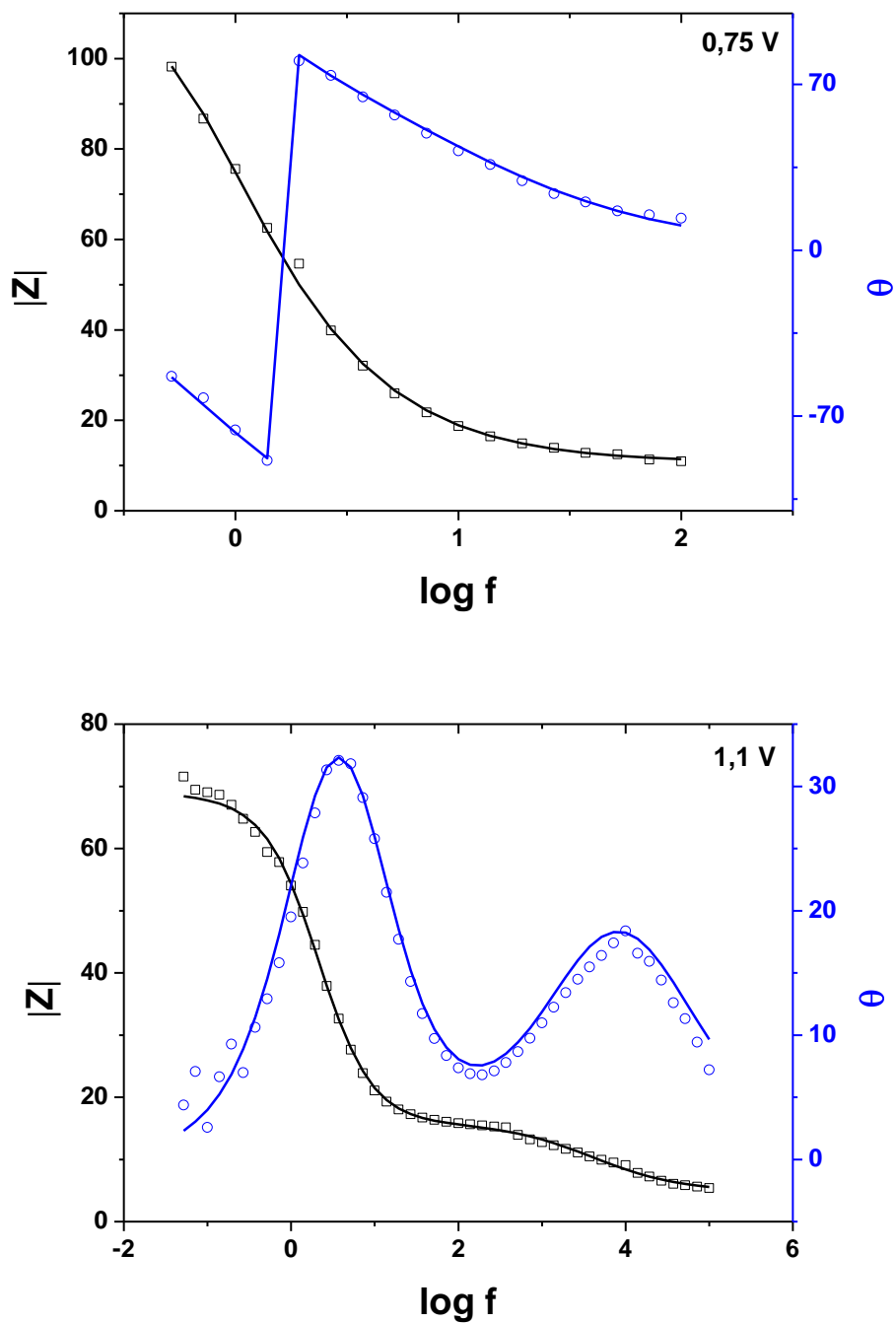


Figura 4.46. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.



Continuación Figura 4.46. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhPt en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_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.

La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos del ajuste realizado mediante el uso del circuito equivalente de la figura 4.165a, valores de R_s , R_{CT} , CPE , n , C_o y R_o son mostrados a diferentes valores de potenciales. Donde n es un parámetro para CPE , cuando $n = 1$, el CPE puede ser considerado como un condensador.

Tabla 4.3. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhPt

E/V/ENH	R_s/Ω	R_{CT}/Ω	$CPE/\mu F$	n_1	$C_o/\mu F$	n_a	R_o
0,15	2,81	8,52	297,0	0,63	3675,0	0,99	1,3e4
0,30	3,79	8,52	76,9	0,73	553,6	0,97	6,8e3
0,40	5,20	7,02	5,4	1,00	518,5	1,00	1,1e3
0,50	4,59	9,51	276,3	0,60	760,4	0,92	192,4
0,60	4,38	9,73	397,5	0,56	1375,0	0,87	123,9
0,70	14,05	-779,80	2610,0	0,80	14510,0	1,00	22,4
0,75	10,53	-112,90	3050,0	0,78	5910,0	0,85	2,3e8
0,80	5,98	-43,56	8590,0	0,51	9800,0	1,00	3,1e7
0,90	5,97	-32,78	12970,0	0,40	1,7e11	0,98	5,9e16
1,00	11,13	-45,99	3310,0	0,73	1,7e17	0,99	1,0e30
1,20	4,50	10,78	408,4	0,57	1900,0	0,96	134,3
1,30	15,51	50,92	2367,0	0,89	245500	0,97	5,8
1,40	4,21	8,70	760,3	0,53	1977,0	0,90	27,8

Es interesante observar que la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) muestra una clara dependencia con los potenciales del electrodo, el cual se ilustra en la figura 4.47. En el intervalo de potencial entre +0,15 V/ENH y +0,6 V/ENH la R_{CT} es positiva y casi constante con el potencial del electrodo. Sin embargo, entre +0,7V/ENH y +1,0 V/ENH, la R_{CT} se vuelve negativa y disminuye drásticamente con el aumento del potencial. Esto puede atribuirse al comportamiento inductivo que surge de la electrooxidación del CO adsorbido en la superficie. Al aumentar el potencial del electrodo a partir de +1,2 V/ENH, la R_{CT} vuelve a ser positiva, y muestra una leve dependencia con el potencial del electrodo.

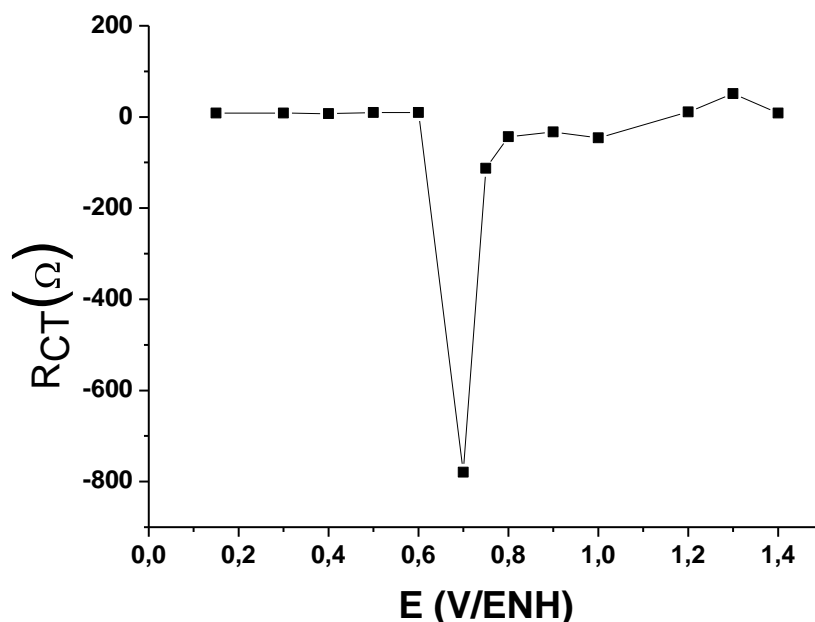


Figura 4.47. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) con los potenciales del electrodo para la electrooxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt.

4.5.3. Comparación de los gráficos de impedancia obtenidos para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt.

En las figuras 4.48, 4.49 y 4.50 se muestran los gráficos de impedancia para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico a +0,5; +0,7 y +0,9 V/ENH; se puede apreciar las diferencias entre las curvas obtenidas. A +0,5 V/ENH, los diagramas de Nyquist son muy parecidos, ambos caen en el primer cuadrante y se observa una tendencia hacia un semicírculo; la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) es mucho más pequeña para la electrooxidación del ácido fórmico que para la electrooxidación del metanol; a +0,7 V/ENH, los diagramas de Nyquist son diferentes, aunque ambos exhiben un comportamiento inductivo, el correspondiente al ácido fórmico cae en el II cuadrante y el correspondiente al metanol en el IV cuadrante lo cual indica, a nuestro parecer que ocurren mediante mecanismos de electrooxidación diferentes. La resistencia R_{ct} para la electrooxidación del ácido fórmico es un poco mayor que para la electrooxidación del

metanol y por último a +0,9 V/ENH la **R_{ct}** vuelve a ser menor para la electrooxidación del ácido fórmico que para el metanol.

En cuanto a los gráficos de Bode, se observa que a +0,5 V/ENH los gráficos son muy parecidos en cuanto a forma, solo se observa que el ángulo de fase máximo para la electrooxidación de metanol, se encuentra a una frecuencia menor que la obtenida en la electrooxidación del ácido fórmico. El pico obtenido para la electrooxidación del ácido fórmico es más agudo que para la electrooxidación de metanol. Para +0,7 V/ENH los picos que aparecían a bajas frecuencias casi desaparecen en ambos casos. En la electrooxidación del ácido fórmico La tendencia del gráfico en la región de bajas frecuencias es un aumento del ángulo de fase, para luego producir un cambio abrupto hacia valores negativos del mismo; para la electrooxidación del metanol la curva tiende hacia valores más pequeños del ángulo de fase. Con el aumento del potencial a +0,9 V/ENH, los diagramas de Nyquist se ubican en ambos casos en el II cuadrante y son similares en la forma mas no en los valores de los parámetros de ajuste; en el diagrama de Bode, los picos desaparecen por completo, y el comportamiento del ángulo de fase es muy similar para ambos.

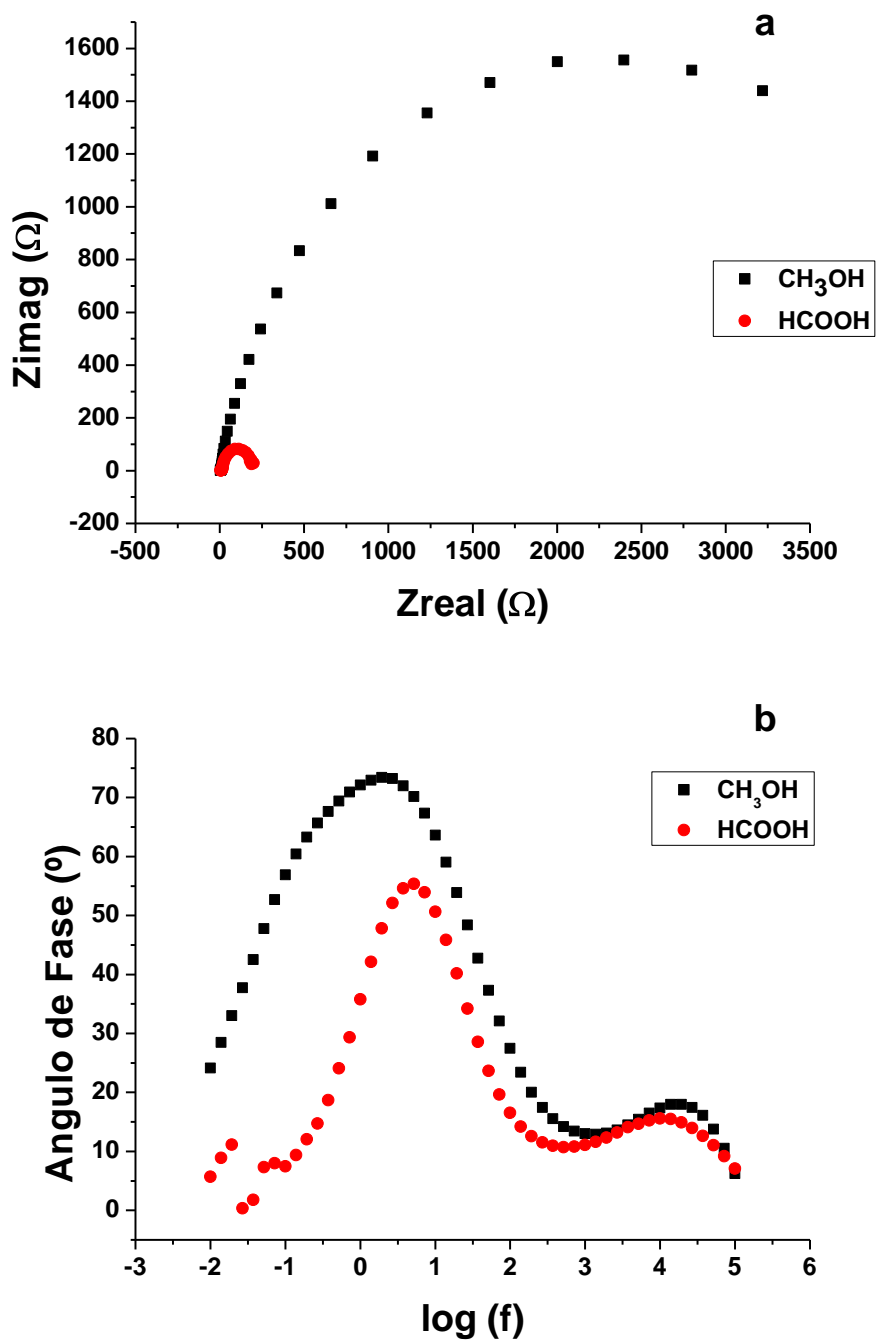


Figura 4.48. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de CH₃OH y 0,5 mol/ L H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbón vítreo a +0,5 V/ENH.

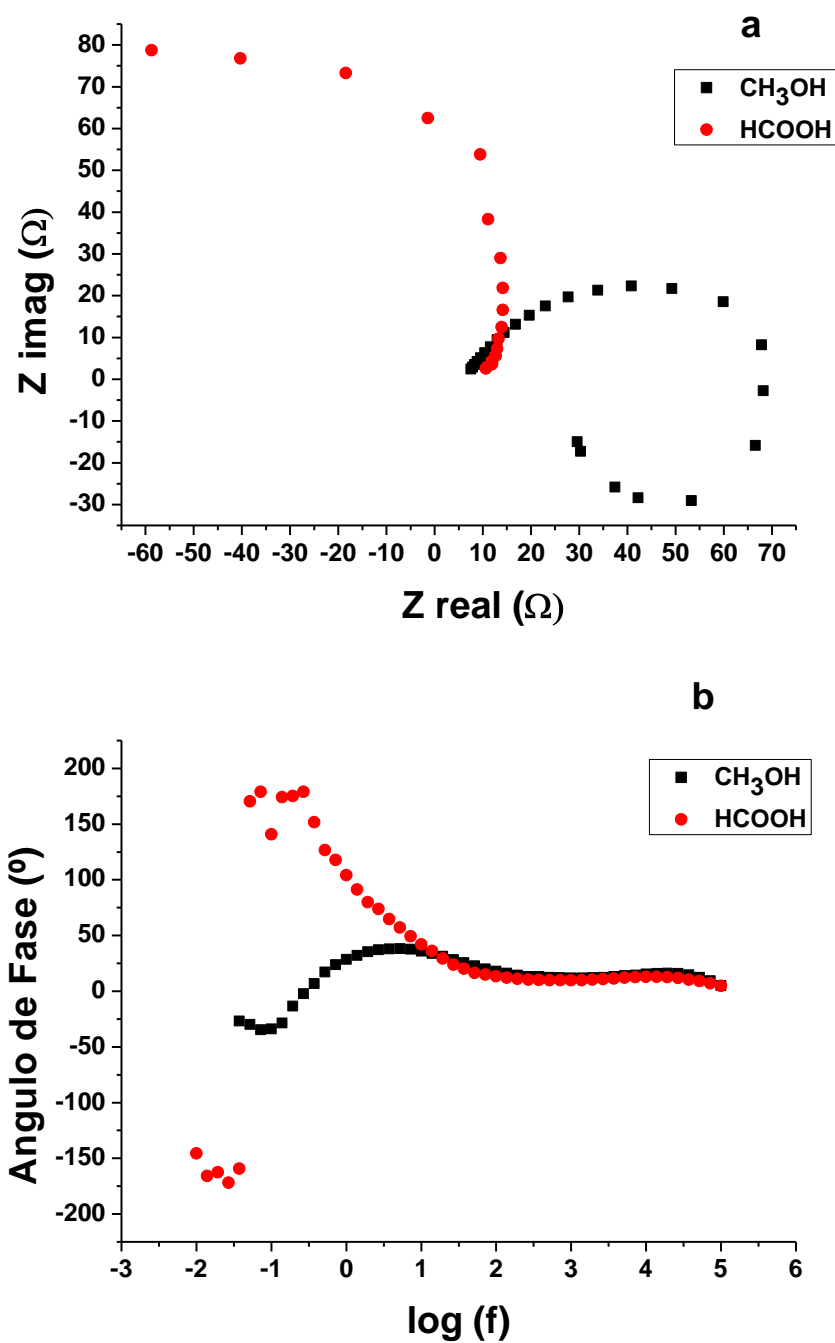


Figura 4.49. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de CH₃OH y 0,5 mol/ L H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbón vítreo a +0,7 V/ENH.

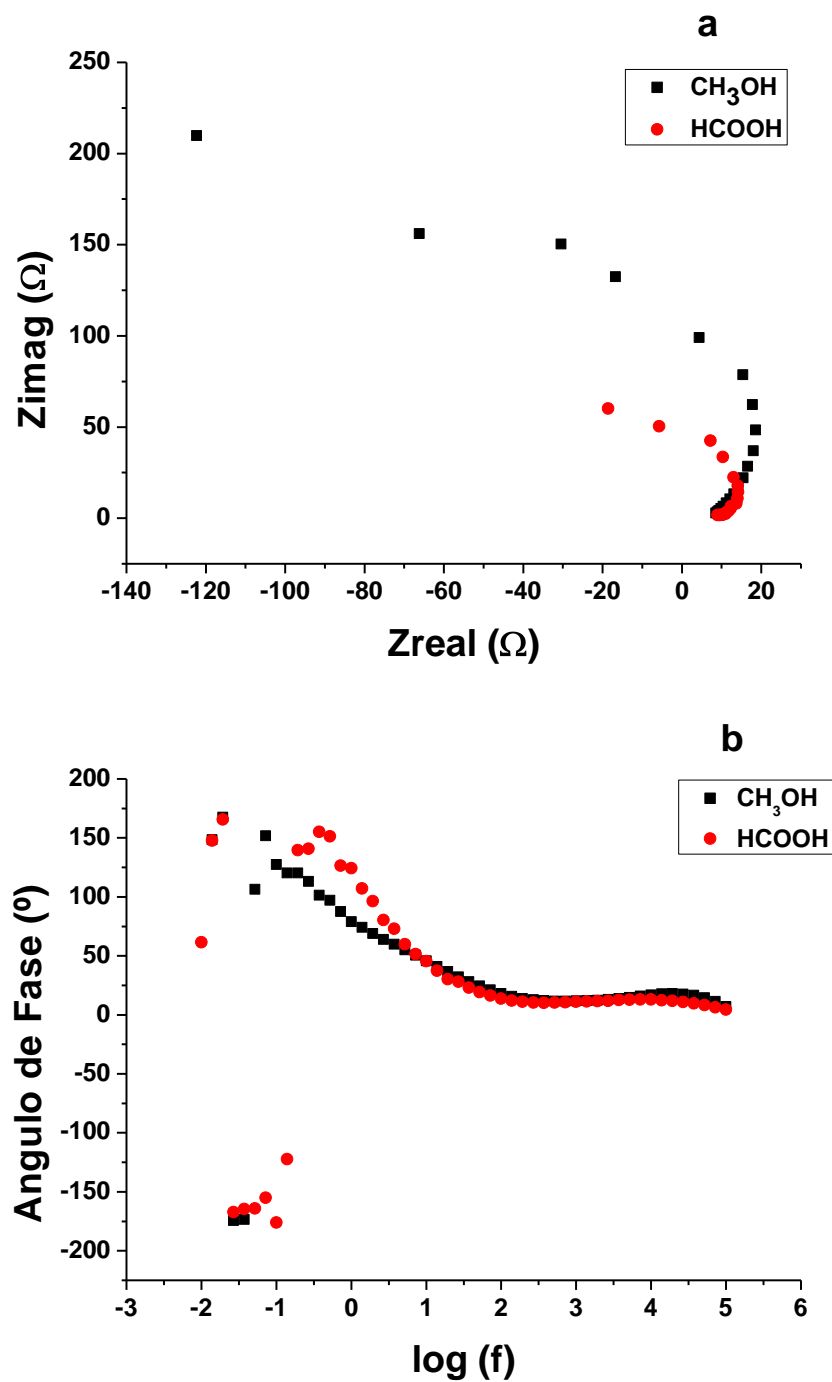


Figura 4.50. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electroxidación de metanol y ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de CH₃OH y 0,5 mol/ L H₂SO₄ + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt soportadas en carbón vítreo a +0,9 V/ENH.

De acuerdo al resultado obtenido en las medidas de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) y por voltamperometría cíclica podemos sugerir que a 0,5 V/ENH ocurre la oxidación directa del ácido fórmico para obtener CO_2 (paso lento) y simultáneamente ocurre la deshidratación del mismo para obtener el CO; para la electrooxidación de metanol se tiene que a este potencial los procesos de adsorción del metanol y la deshidrogenación del mismo son casi nulos, ya que la superficie del electrodo se bloquea por el CO adsorbido. La forma del diagrama de Nyquist sugiere que la deshidrogenación del metanol es un proceso más lento que la deshidratación del ácido fórmico como se muestra en la figura 4.48.

A +0,7 V/ENH, la oxidación del CO adsorbido proveniente de la deshidrogenación del metanol se vuelve el paso determinante de la velocidad debido a la formación de las especies $\cdot\text{OH}$ a este potencial y que sin las mismas no sería posible la oxidación del CO ya que esta necesita de especies portadoras de oxígeno. A este potencial el paso lento para la electrooxidación del ácido fórmico es la deshidratación del mismo. Debido a los diferentes comportamientos presentados en los diagramas pareciera ser que los mecanismos de la electrooxidación de las diferentes moléculas no son los mismos; en el caso del metanol podemos pensar en una adsorción previa de éste sobre el electrodo para luego disociarse. Las diferentes especies formadas en el proceso de disociación del metanol (figura 4.51) es lo que conduciría a que en el diagrama de Nyquist los valores de impedancia caigan en el IV cuadrante (figura 4.49).

En la figura 4.51 se muestra las diferentes etapas de disociación que presenta la molécula de metanol, las cuales no están presentes en ácido fórmico; y es lo que hace la diferencia en los comportamientos observados.

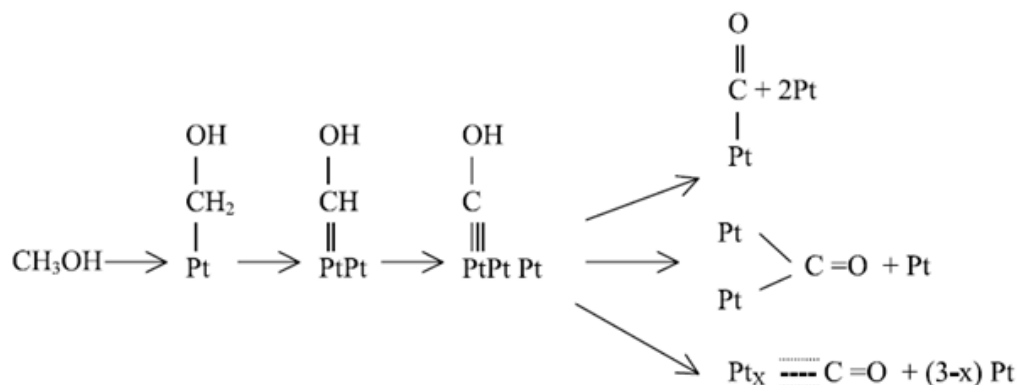


Figura 4.51. Esquema de las etapas de la adsorción disociativa del metanol en platino¹³.

Cuando el potencial alcanza +0,9 V/ENH, los diagramas de Nyquist caen en el II cuadrante para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico, lo que nos indica que el proceso de oxidación de ambas moléculas, para este potencial pareciera ser el mismo; las velocidades de adsorción y oxidación de las moléculas de metanol y ácido fórmico se vuelven lentas debido a que los sitios activos de la superficie están cubiertos por OHads y COads .

Los gráficos de Bode nos muestran que el mecanismo en la electrooxidación de ambas moléculas cambia en función del potencial aplicado, de una respuesta capacitiva a una inductiva, aunque en ambos procesos se muestran los fenómenos de adsorción de especies sobre el electrodo. Los máximos observados a altas frecuencias corresponden con el proceso de transferencia de carga y como se muestra en los mismos estos son muy similares en todo el intervalo de potencial, indicando que el proceso de transferencia de carga para la electrooxidación de metanol y ácido fórmico son muy parecidos, la diferencia vendría dada por el proceso de adsorción presente en cada molécula. Además, el cambio del paso que determina la velocidad de reacción ocurre a un potencial menor para el ácido fórmico.

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos decir que en el intervalo de potencial estudiado la actividad catalítica para la electrooxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhPt es más alta que para la electrooxidación de metanol.

Algunos autores difieren de las explicaciones que se han dado en este trabajo. Uno de ellos es por ejemplo, Feng y col.¹², quienes estudian la electrooxidación de metanol sobre partículas de PtRu e indican que el hecho de tener la componente real de la impedancia con valores negativos se debe a una pasivación en la superficie del electrodo debido a la formación de los óxidos metálicos.

Otro caso es el estudio de la electrooxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de Pt, realizado por Godinez y colaboradores²¹, quienes proponen que la co-adsorción del ión formiato da una gran estabilización a la superficie debido a las interacciones formiato-formiato y formiato-CO, disminuyendo la oxidación del ácido fórmico y promoviendo la aparición de una resistencia negativa (valores negativos de Z real).

4.5.4. Impedancia Electroquímica en la oxidación de ácido fórmico sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de RhCo.

Antes de mostrar los resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, es necesario retomar el comportamiento electroquímico (voltamperometría cíclica) obtenido para la electrooxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas bimetálicas de RhCo, ya que existe una correlación entre una y otra técnica.

En la figura 4.52 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido antes de realizar las medidas de impedancia. En el voltamperograma realizado entre (0,1-1,4) V/ENH se observa que las señales de adsorción / desorción de

hidrógeno se ven suprimidas, además se muestra un pico en el barrido de ida alrededor de +0,85 V/ENH (pico **a**) y un pico en el barrido de regreso alrededor de +0,35 V/ENH (pico **b**). El pico anódico alrededor de +0,85 V/ENH (pico **a**) está relacionado con la oxidación del CO_{ads}^9 , con lo que se liberan sitios activos para dar lugar a la posterior electrooxidación directa de moléculas de HCOOH . En el barrido de regreso, se observa un gran pico anódico que presenta la verdadera actividad catalítica del catalizador ya que la mayoría de los sitios activos en la superficie se encuentran libres de CO o de especies oxidadas y por lo tanto se encuentran disponibles para la electrooxidación del ácido fórmico.

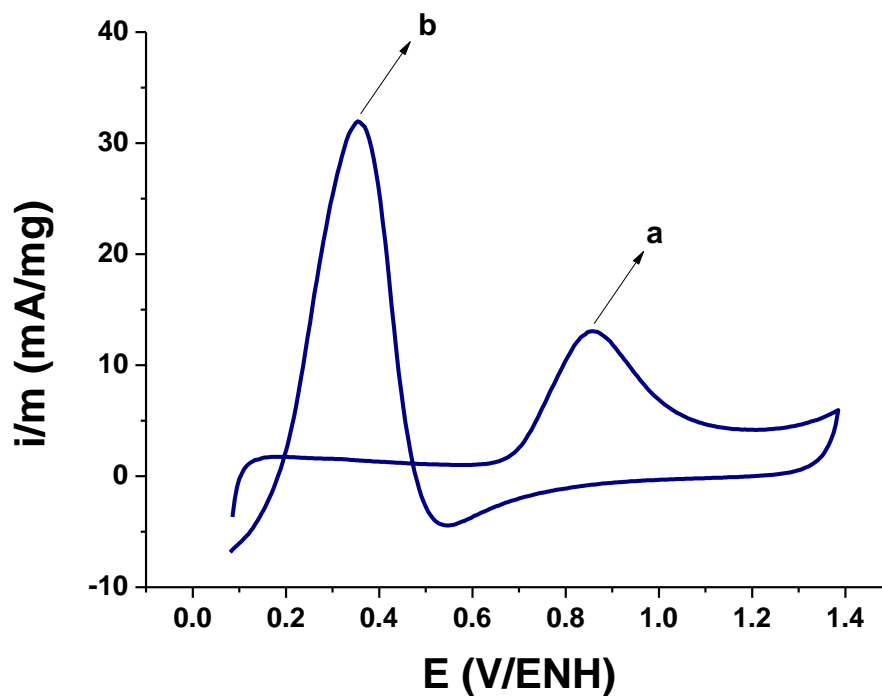


Figura 4.52. Voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas RhCo (sintetizadas a -5 mA/cm^2), en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L. Velocidad de barrido = 50 mV/s.

Tal y como se expuso en la sección 4.5.2, la electrooxidación del ácido fórmico puede seguir un camino directo para producir solo CO_2 o un camino indirecto con formación de CO como intermediario; en este caso con base a los resultados anteriores se propone que para el par RhCo el mecanismo que predomine sea la

electrooxidación indirecta del HCOOH con formación del mismo intermediario adsorbido (CO).

Las medidas de impedancia electroquímica en la oxidación de ácido fórmico con nanopartículas de RhCo se realizaron en una solución 0,5 mol/L de H₂SO₄ y 0,5 mol/L de HCOOH para diferentes valores de potencial, desde +0,1 V/ENH hasta +0,9 V/ENH. La figura 4.53 muestra los gráficos de Nyquist o del plano complejo, donde podemos apreciar que los espectros de impedancia muestran comportamientos diferentes a medida que se aumenta el potencial.

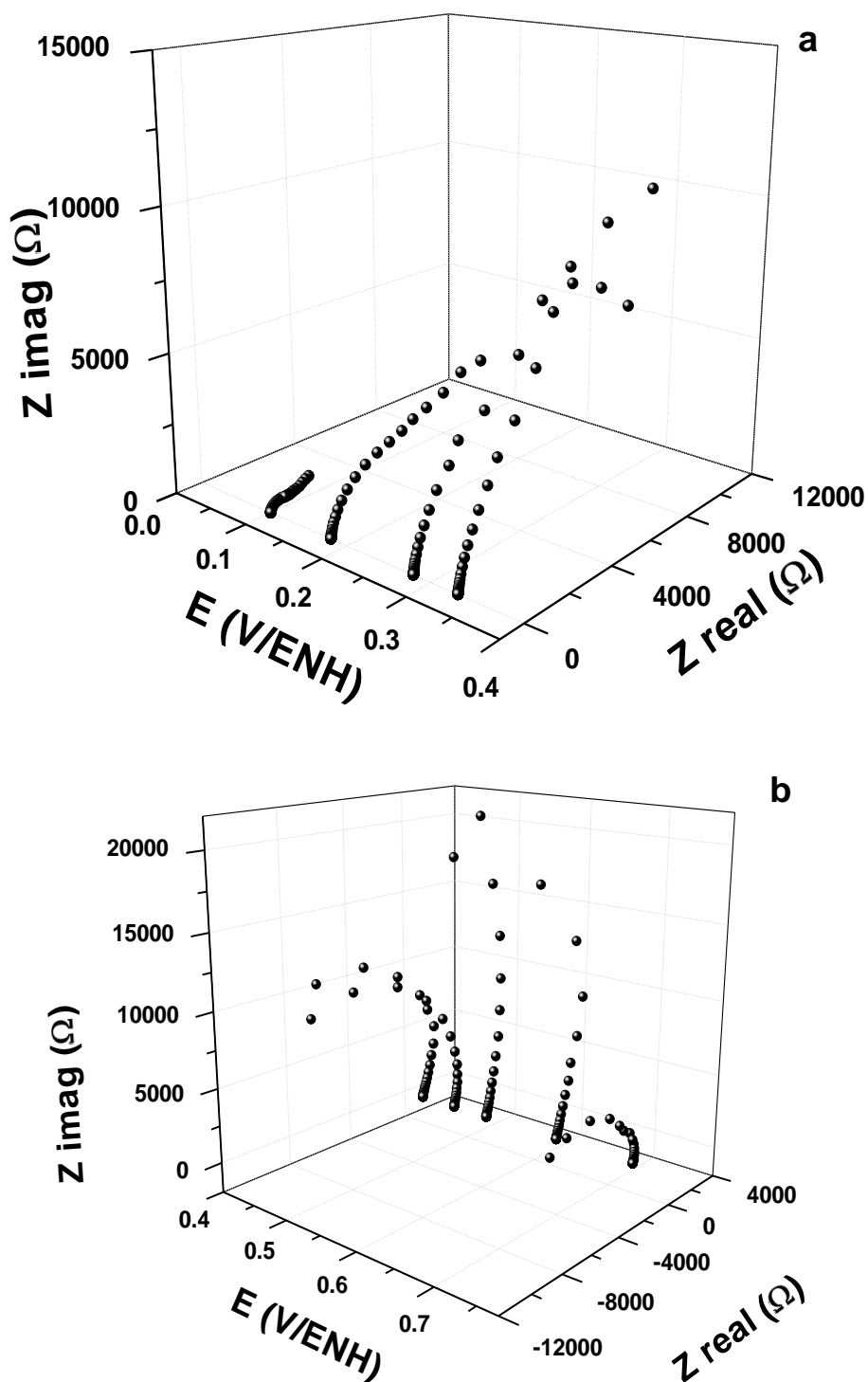
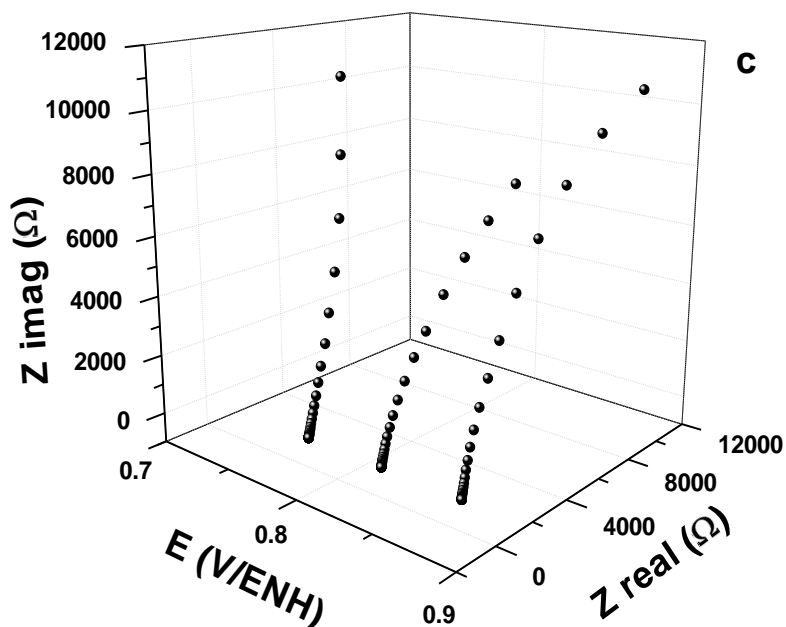


Figura 4.53. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales.



Continuacion 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_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales.

En el grafico de la figura 4.53a, se puede observar que a potenciales menores a +0,4 V/ENH, los arcos de impedancia se encuentran dentro del primer cuadrante y el diámetro de estos aumenta con el incremento del potencial, esto se puede atribuir a la formación y adsorción de especies intermediarias (CO) sobre la superficie del electrodo. Adicionalmente, entre +0,3 V/ENH y +0,4 V/ENH, la pendiente de la parte lineal exhibe un aumento bastante rápido lo que indica un crecimiento del control difusivo debido al aumento de la velocidad de transferencia de carga²⁰. Para +0,4 V/ENH, el arco comienza a desplazarse desde el lado positivo al lado negativo del eje de las abscisas. Entre +0,4 V/ENH y +0,7 V/ENH, los valores de impedancia a bajas frecuencias aparecen en el segundo cuadrante y como se dijo anteriormente, esto sugiere la presencia de una componente inductiva, esto se atribuye a la formación de especies hidroxilo quimisorbidas en este intervalo de potencial, la presencia de estas especies promueve la eliminación del intermediario CO adsorbido mediante su oxidación, y por ende se favorece la electrooxidación del ácido fórmico⁹. Este comportamiento es consistente

con la respuesta voltamperométrica donde no se observa pico anódico en el barrido de ida a potenciales menores de +0,65 V/ENH

A potenciales mayores de +0,7 V/ENH, los valores de impedancia regresan al primer cuadrante. Entre +0,75 V/ENH y 0,9 V/ENH el diámetro de los arcos aumenta indicando un aumento de la resistencia de transferencia de carga, posiblemente por la presencia de los óxidos metálicos, considerando la presencia de Co. En el voltamperograma se observa el máximo del pico anódico indicando que la reacción de oxidación del HCOOH está ocurriendo.

Los diferentes gráficos obtenidos de acuerdo al intervalo de potencial estudiado se deben a cambios en el mecanismo de reacción, es decir, a potenciales menores de +0,4 V/ENH el paso determinante es la oxidación del intermediario CO adsorbido, mientras que entre +0,4 V/ENH y +0,7 V/ENH la electrooxidación del CO en la superficie se acelera drásticamente y la formación del CO adsorbido por la reacción de deshidratación del HCOOH ahora es el paso lento de la reacción.

El proceso cinético de la reacción del electrodo también puede ser evaluado a partir de la variación del ángulo de fase efectivo con respecto al potencial del electrodo. Por lo tanto, en la figura 4.54 se muestran los gráficos de Bode obtenidos a diferentes valores de potencial para las nanopartículas de RhCo en una solución de H₂SO₄ 0,5 mol/L y HCOOH 0,5 mol/L.

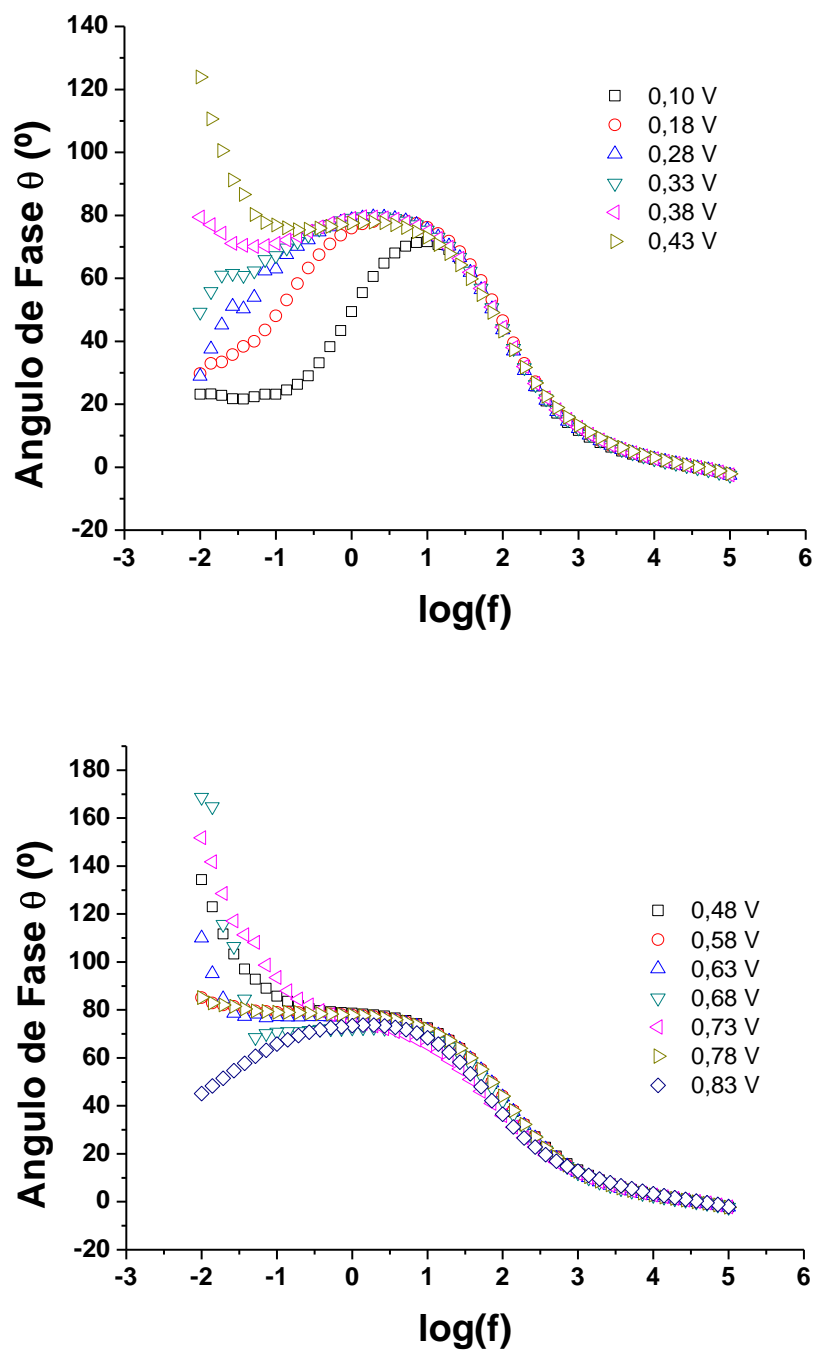


Figura 4.54. Diagramas de Bode de la impedancia electroquímica para las nanopartículas de RhCo en 0,5 mol/L HCOOH + 0,5 mol/L H₂SO₄ a diferentes valores de potencial.

Los diagramas de Bode obtenidos muestran que a altas frecuencias todas las curvas coinciden a diferencia de a bajas frecuencias, donde si se observan cambios; por lo tanto los diferentes fenómenos ocurren es a bajas frecuencias.

De +0,10 V/ENH a +0,38 V/ENH, los ángulos de fase son inferiores a 90° , pero a partir de +0,43 V/ENH hasta +0,73 V/ENH, se alcanzan ángulos de fase superiores a 90° para bajas frecuencias. Esto se debe a que la superficie cubierta por el CO ha alcanzado la condición de CSC ("concentración superficial crítica")²¹, lo cual es corroborado por un salto a ángulos superiores a 90° a frecuencias más bajas. Este fenómeno corresponde al cambio de impedancia de positiva a negativa como se muestra en los diagramas de Nyquist en la figura 4.53. Finalmente, al seguir aumentando el potencial del electrodo se promueve la completa eliminación del CO.

En la figura 4.38a se muestra el circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia obtenidos en todo el intervalo de potencial bajo estudio, este circuito representa la adsorción y el proceso de transferencia de carga de las especie activas (CO y HCOOH) en la superficie de las nanopartículas; R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga a través de la doble capa debido a la reacción farádica, **CPE** (elemento de fase constante) es la capacitancia (en los electrodos porosos, la impedancia de la doble capa a menudo exhibe características de **CPE** (Q) en lugar de comportarse como un condensador puro (**C**), R_0 es la resistencia derivada de la oxidación de CO adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas y C_0 representa la capacitancia de la reacción respectivamente.

A menudo se ha observado que el espectro de impedancia de un electrodo sólido puede estar distorsionado como consecuencia de la rugosidad de la capa catalítica. En el presente estudio, el achatamiento de los semicírculos en los gráficos del plano complejo puede ser atribuido a la alta rugosidad superficial del electrodo modificado con las nanopartículas de RhCo.

Las curvas ajustadas empleando el circuito de la figura 4.38, se muestran en la figura 4.55 y 4.56; como se puede observar los resultados obtenidos considerando el circuito propuesto se ajustan bien con los datos experimentales.

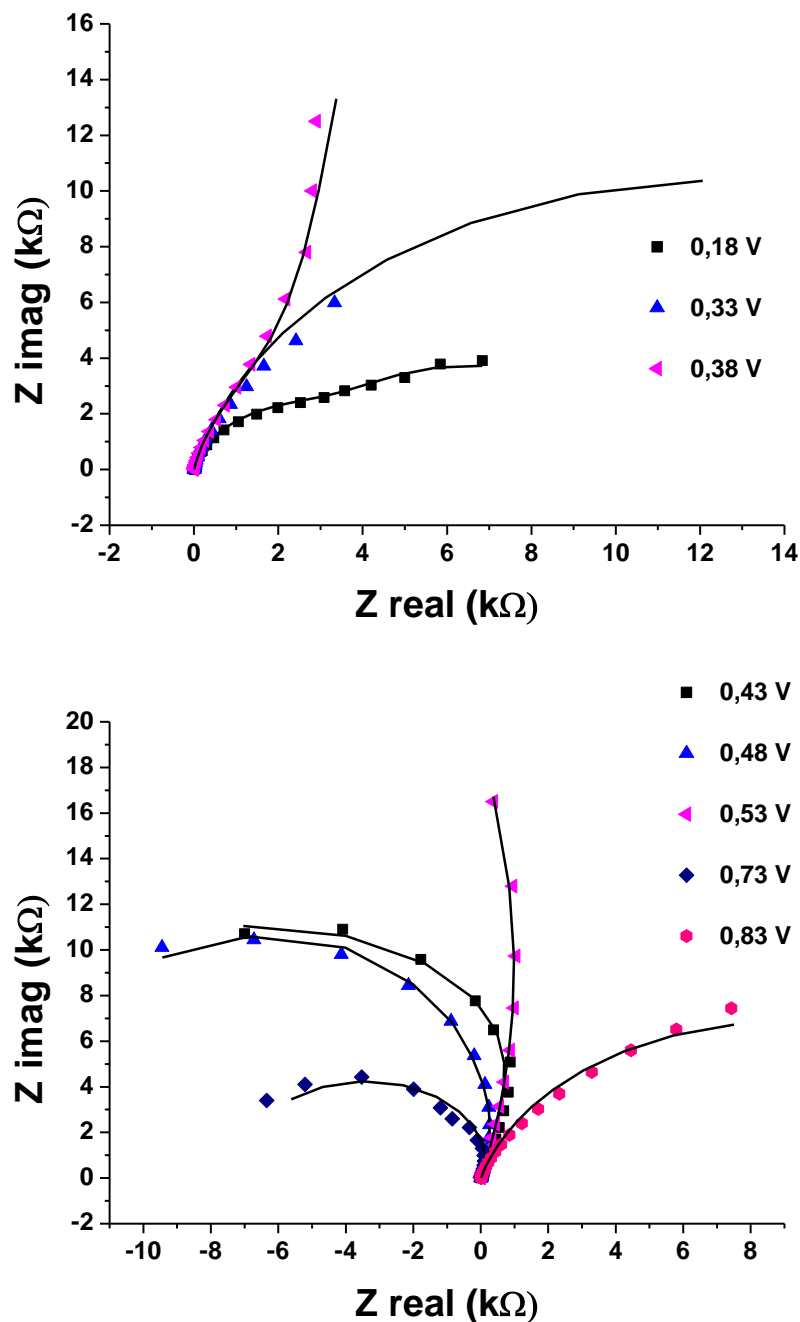


Figura 4.55. Gráficos del plano complejo de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist) de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.

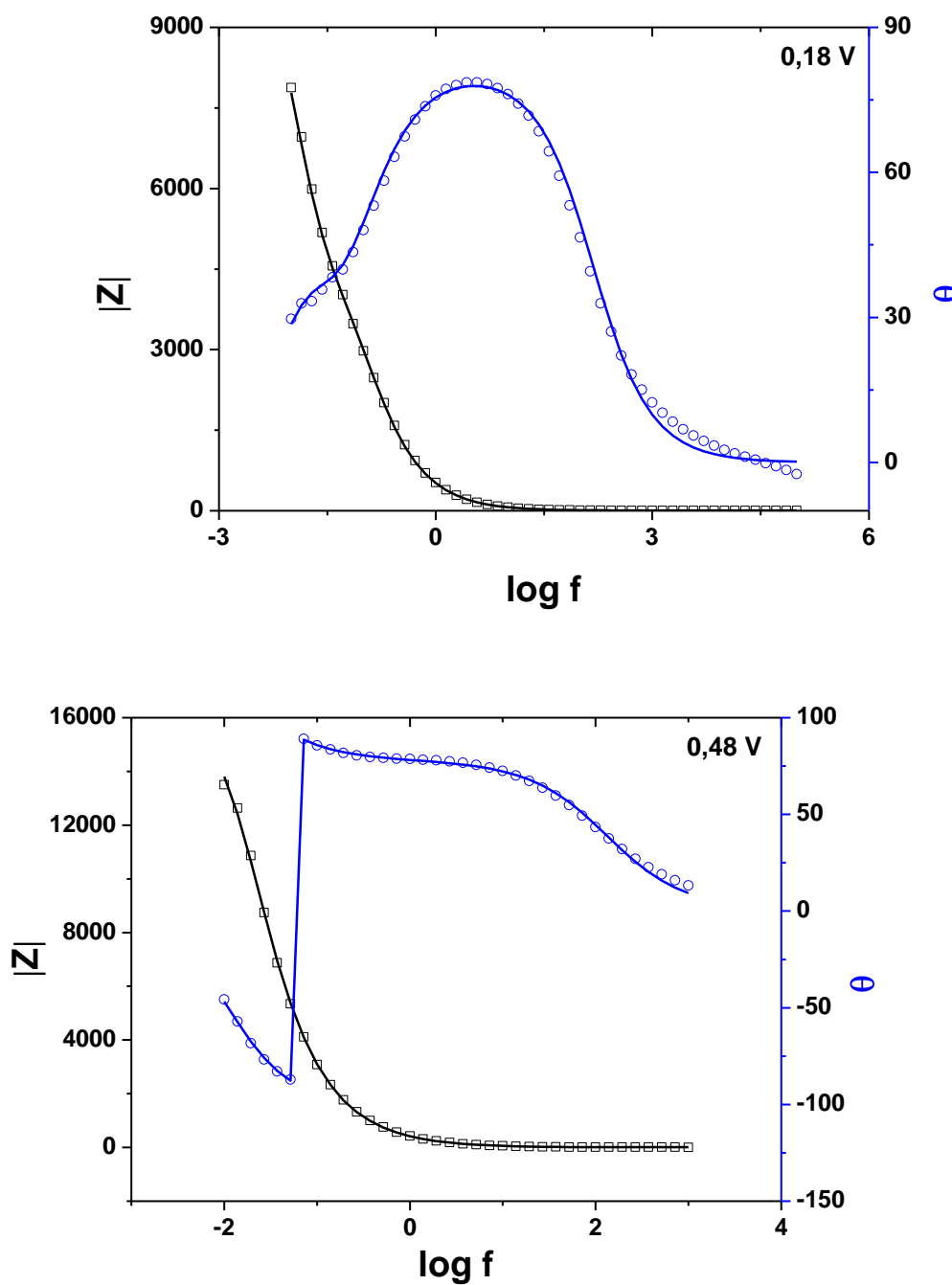
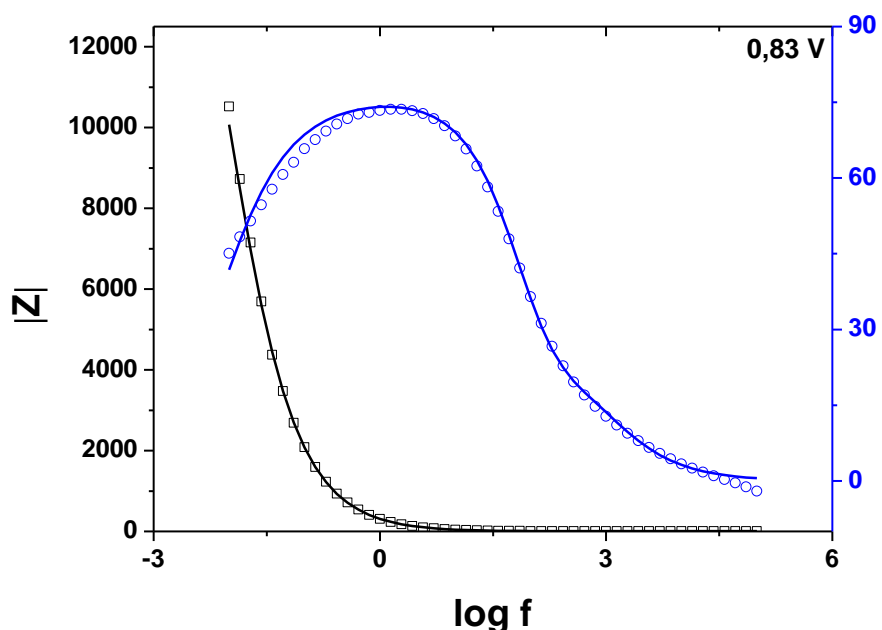


Figura 4.56. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_4 + 0,5 mol/L de HCOOH a diferentes potenciales. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos experimentales de acuerdo al circuito equivalente de la figura 4.38a.



Continuación Figura 4.56. Gráficos de bode de impedancia electroquímica de nanopartículas de RhCo en una solución 0,5 mol/L de H_2SO_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.

La Tabla 4.4 resume los resultados obtenidos de los ajustes realizados mediante el uso del circuito equivalente representando en la figura 4.38a, valores de R_s , R_{ct} , CPE , n , C_o y R_o son mostrados a diferentes valores de potenciales. De la Tabla, se puede observar que los valores de la resistencia de la solución (R_s) varían muy poco en todo el intervalo de potencial (5,2-7,9 Ω). Por otra parte, es interesante observar que la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) muestra una clara dependencia con el potencial del electrodo como se muestra en la figura 4.57.

Tabla 4.4. Parámetros ajustados de la impedancia electroquímica para un electrodo de Carbón Vítreo modificado con las nanopartículas de RhCo.

E/V/ENH	Rs/ Ω	R _{CT} / Ω	CPE/ μ F	n ₁	C _o / μ F	na	R _o
0,10	5,43	1,73	71,96	1,00	414,9	0,84	5,87e6
0,18	5,54	5,38e3	362,10	0,91	2528,0	1,00	5,16e3
0,33	5,31	1,53e4	431,40	0,89	542,1	0,84	5,90e4
0,38	5,29	1,85e4	445,90	0,89	295,8	1,00	1,45e15
0,43	5,37	1,81	57,66	1,00	649,6	0,78	1,65e7
0,48	6,57	-1,45e4	477,30	0,87	172,4	0,77	2,70e4
0,53	6,79	-6,91e4	194,50	1,00	297,0	0,77	3,16e3
0,73	9,16	-4,64e7	822,70	0,86	1,62e6	1,00	4,64e7
0,83	5,18	6,81	487,60	0,79	202,5	0,94	1,89e4

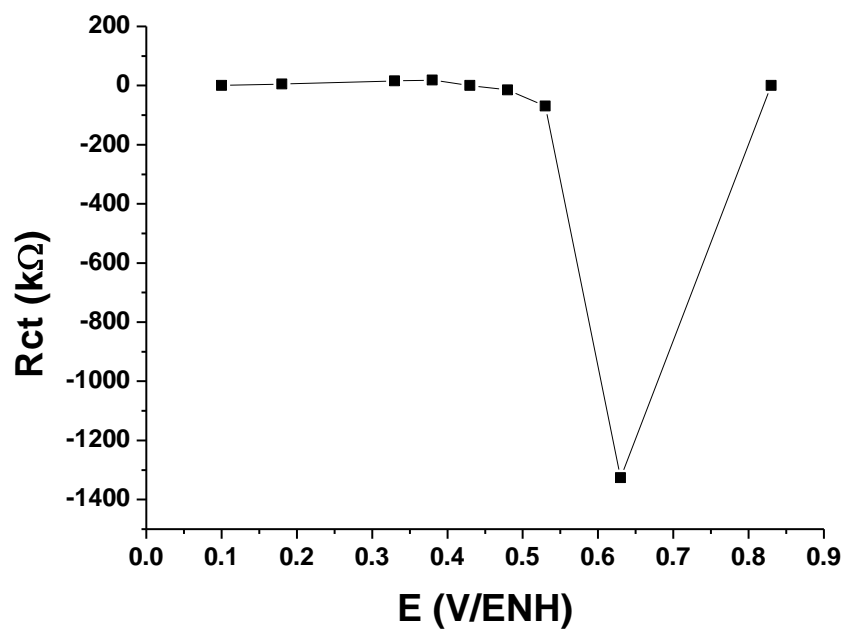


Figura 4.57. Dependencia de la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) con los potenciales del electrodo para la electro-oxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhCo, ajustando los datos experimentales con el circuito equivalente de la figura 4.38a.

4.5.5. Comparación de los gráficos de impedancia obtenidos para la electroxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt y RhCo.

En las figuras 4.58a, 4.59a y 4.60a se muestran los gráficos de nyquist para la electroxidación de ácido fórmico a +0,3; +0,5 y +0,75 V/ENH, sobre electrodos modificados con nanopartículas de RhPt y RhCo. En todos se puede ver claramente que la resistencia de transferencia de carga (**R_{ct}**) es mucho más pequeña para la electroxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt que sobre las nanopartículas de RhCo, lo que implicaría que la velocidad de electroxidación del HCOOH es mayor sobre las nanopartículas de RhPt.

En cuanto a los gráficos de Bode, se observa que a +0,3 V/ENH todos los ángulos de fase son inferiores a 90° indicando un comportamiento capacitivo. En general, los gráficos presentan tendencias similares, la diferencia radica a frecuencias altas donde para la electroxidación del ácido sobre las nanopartículas de RhPt se observa un pico y para RhCo no se observa, este pico corresponde a la transferencia de carga. A bajas frecuencias, el pico obtenido para la electroxidación del ácido fórmico sobre nanopartículas de RhPt es más agudo que para la electroxidación del mismo sobre las nanopartículas de RhCo.

Para +0,5 V/ENH, la tendencia del gráfico correspondiente a la electroxidación del ácido sobre las nanopartículas de RhCo en la región de bajas frecuencias es hacia ángulos mayores a 90°, lo que indica un cambio de comportamiento de capacitivo a inductivo. Para la electroxidación del ácido sobre las nanopartículas de RhPt el gráfico es similar al obtenido a +0,3 V/ENH, solo se aprecia que la frecuencia (**f₁**) correspondiente al ángulo de fase máximo aumenta. Con el aumento del potencial a +0,75V/ENH se observa que para la electroxidación del ácido sobre las nanopartículas de RhPt los picos desaparecen por completo, y aparecen valores positivos y negativos de ángulo de fase. En el caso de las nanopartículas de RhCo el comportamiento es muy similar el obtenido en +0,5 V/ENH.

A pesar de lo obtenido mediante voltamperometría cíclica, en donde la electroxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de RhCo ocurre a potenciales menores que para las nanopartículas de RhPt, las medidas de impedancia reflejan altos valores de resistencia de transferencia de carga para la electroxidación de ácido fórmico sobre nanopartículas de RhCo, lo que indicaría una lenta cinética de reacción. Por lo tanto podemos decir que en el intervalo de potencial estudiado la actividad catalítica para la electroxidación de ácido fórmico sobre las nanopartículas de RhPt es mayor que sobre las nanopartículas de RhCo.

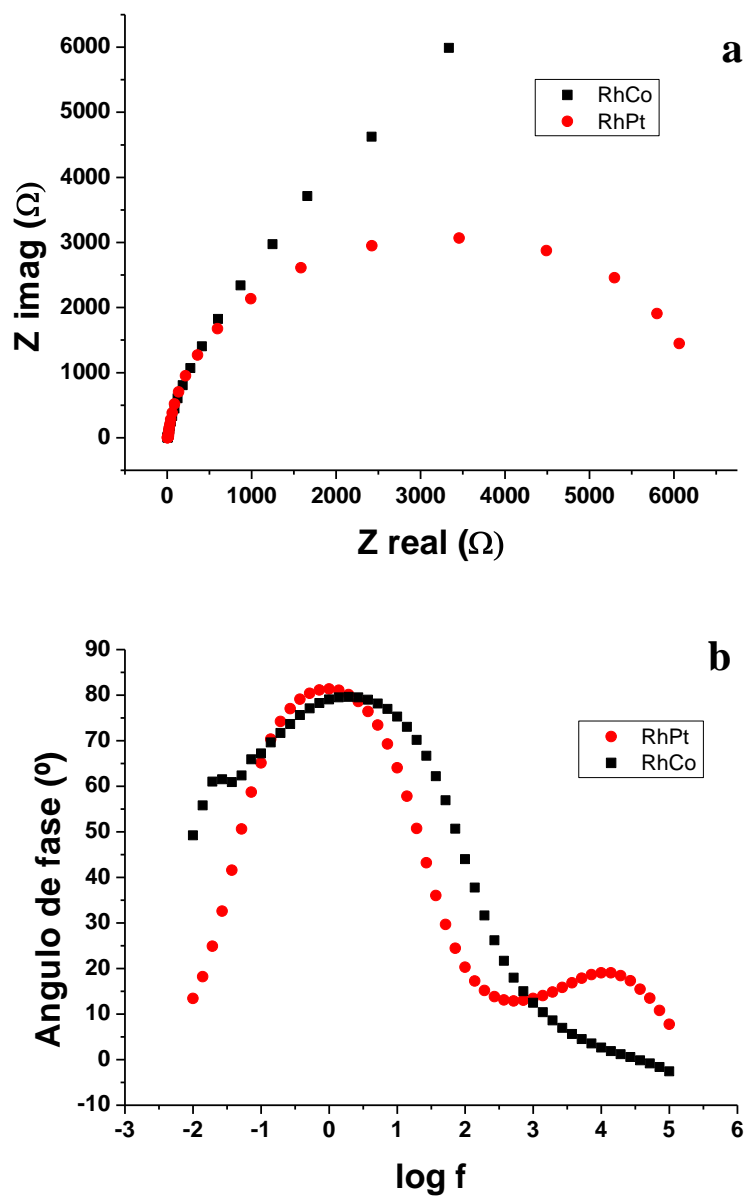


Figura 4.58. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H_2SO_4 + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanopartículas de RhPt y RhCo soportadas en carbón vítreo a +0,3 V/ENH.

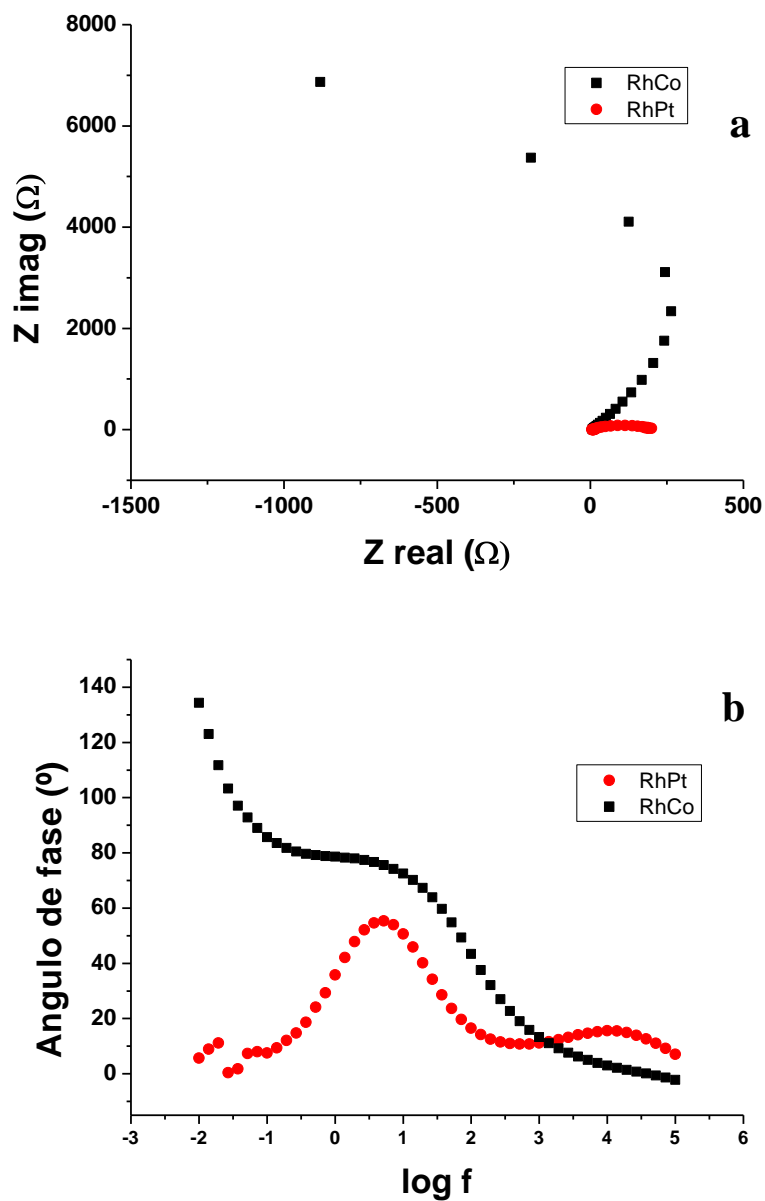


Figura 4.59. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H_2SO_4 + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanoparticulas de RhPt y RhCo soportadas en carbón vítreo a +0,5 V/ENH.

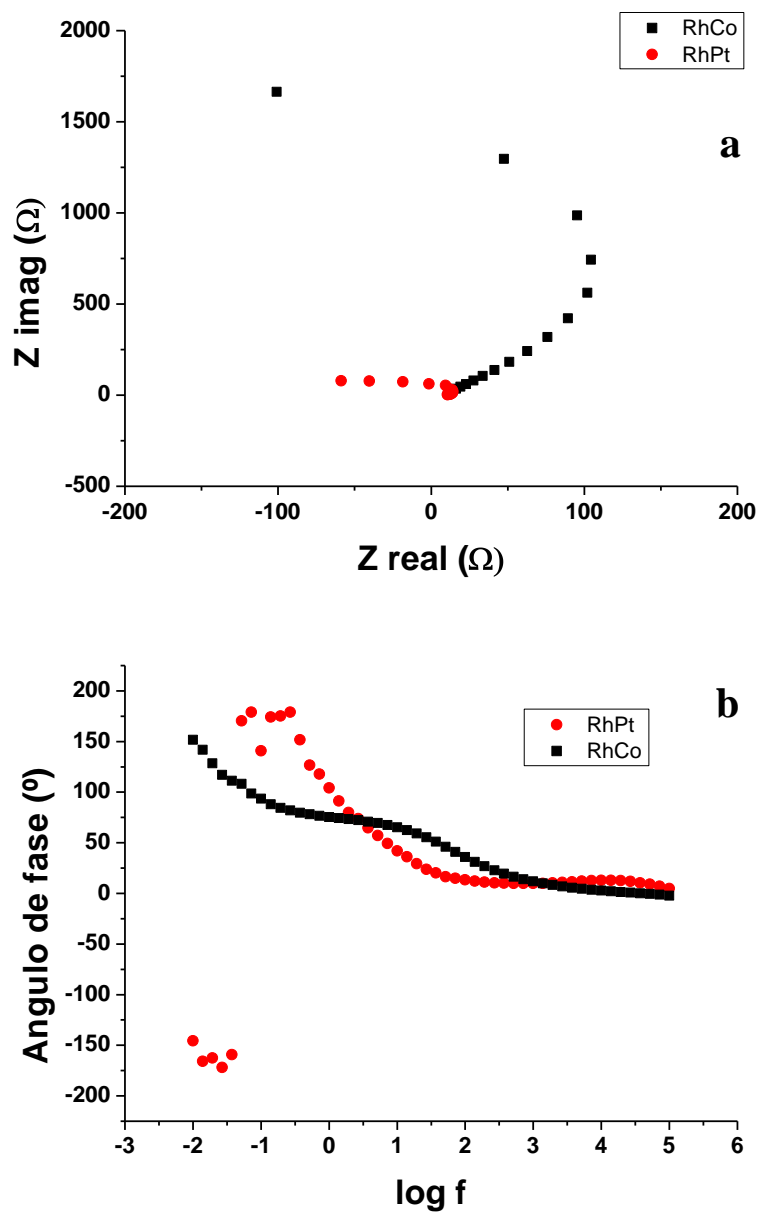


Figura 4.60. Graficos de Nyquist (a) y de Bode (b) para la electrooxidación de ácido fórmico en soluciones que contienen 0,5 mol/ L de H_2SO_4 + 0,5 mol/ L de HCOOH sobre nanopartículas de RhPt y RhCo soportadas en carbón vítreo a +0,75 V/ENH.

CONCLUSIONES

- Las nanopartículas de RhPt sintetizadas a potencial controlado presentan el siguiente orden de actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol: $-0,4 > -0,6 > -0,8$ V/ENH.
- La actividad electrocatalítica de las nanopartículas de RhCo en la oxidación del ácido fórmico depende del tamaño y la composición superficial de las mismas.
- Las nanopartículas de RhPd, RhRu y RhCo sintetizadas no presentaron actividad para la electrooxidación del CH_3OH , solo las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH mostraron una baja actividad.
- El estudio realizado por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) mostró que la oxidación del ácido fórmico y metanol sobre los pares estudiados, ocurre mediante intermediarios de reacción, adsorbidos en la superficie del electrodo. La presencia de estos intermediarios afecta el mecanismo de reacción para cada proceso.
- Debido a las diferencias encontradas en los gráficos de Nyquist y Bode, inferimos que la adsorción de CH_3OH y HCOOH sobre electrodos de RhPt podrían ser diferentes.
- La oxidación de metanol y ácido fórmico sobre las nanopartículas empleadas siguen el mismo mecanismo que esta sugerido en la literatura.
- Para las nanopartículas de RhCo se encontró que a potenciales menores de $+0,4$ V/ENH el paso lento es la oxidación del intermediario CO adsorbido, mientras que entre $+0,4$ V/ENH y $+0,7$ V/ENH el paso lento de la reacción es la formación del CO mediante la reacción de deshidratación del HCOOH .

BIBLIOGRAFIA

1. D. Chou, S. Gilman, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1685.
2. C. Houtman, M.A. Barteau, Langmuir 6 (1990) 1558.
3. H.Y.H. Chan, C.T. Williams, M.J. Weaver, C.G. Takoudis, J. Catalysis 174 (1998) 191.
4. J.M. Leger, Electrochimica Acta. 50 (2005) 3123-3129.
5. W. Pan, X. Zhang, H. Ma, y J. Zhang. *Journal of Physical Chemistry.*, Vol. C., No.112., (2008), 2456-2461.
6. R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, P. A. P. Nascente, L.O.S. Bulhões, E. C. Pereira, *International Journal of electrochemical science.*, Vol. 3., (2008), 970 – 979.
7. K. Tomoyuki, R. Yasuhiro, S. Wataru, M. Yasushi y T. Yoshio, *Journal of Applied Electrochemistry.*, Vol. 36, (2006), 1117–1125.
8. D. Astruc. Ed. **Nanoparticles and Catalysis**; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania, (2008), 129-156.
9. W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, “ Electro-oxidation of formic acid catalized by FePt nanopartcles” *Phys. Chem. Chem Phys.*, 8, (2006) 2779 - 2786.
10. X.H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich., *Electrochim. Acta* 41 (1996) 711.
11. J.A. Caram, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 323 (1992) 213.
12. F. Xiao-Juan, S. Yan-long y H. Zhong-ai. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 489 -500.
13. B. Hoyos; DYNA, año 69,137, pp.10-22, medellin , 2002, ISSN 0012-7353
14. H. Yuan et al. *Journal of Power Sources* 188 (2009) 8–13
15. G. Wu, L. Li y B. Xu. *Electrochimica Acta* 50 (2004) 1-10.
16. I. Danaee y col. *Intern. J. of Hidrogen Energy* 34(2009) 859-869.
17. I. M. Hsing, X. Wang y Y. J. Leng, *J. Electrochem. Soc.*,149, (2002), A615–A621.
- 18 S.Y. Qian, B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 539–550.

-
- 19.** H. Matsui, M. Yasuzawa, A. Kunugi, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1899.
- 20.** W. Chen y col. *Langmuir*, 2007, 23 , 11303-11310.
- 21.** F. Godínez-Salomón, E. Arce-Estrada y M. Hallen-López, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2566 – 2576.
- 22.** S.G. Lemos, R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, P.A.P. Nascente, L.O.S. Bulhoes, E.C. Pereira, *J. Power Sources* 163 (2007) 695–701.
- 23.** J.D. Lovic, A.V. Tripkovic, S.Lj. Gojkovic, K.Dj. Popovic, D.V. Tripkovic, P. Olszewski, A. Kowal, *J. Electroanal. Chem.* 581 (2005) 294–302.
- 24.** A. C. Chen, D. J. La Russa and B. Miller, *Langmuir*, 2004, 20, 9695–9702.
- 25.** D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 35, (1990) 1509 -1525.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES GENERALES

- Se demuestra que la técnica electroquímica es una alternativa para la obtención de nanopartículas bimetálicas de RhPt, RhPd, RhRu y RhCo a partir de sales de los metales de interés y en presencia de sales de bromuro de tetraalquilamonio como agente estabilizante.
- El potencial y la corriente aplicados durante la síntesis influyen directamente en la distribución de tamaño de las nanopartículas, en general, al aumentar el potencial y/o la corriente, disminuye el tamaño de las partículas.
- La densidad de corriente y el potencial aplicado durante la síntesis de nanopartículas de RhPt influyen en la relación en peso de Rh/Pt. Al aumentar la densidad de corriente y el potencial, aumenta la proporción de Pt en las nanopartículas.
- Los parámetros de síntesis tales como: concentración de sales metálicas, concentración de estabilizante y tipo de estabilizante; son determinantes en el tamaño y comportamiento electroquímico de las partículas.
- Mediante el estudio de los patrones de difracción de electrones obtenidos para las nanopartículas se determinó la presencia de fases reducidas y/o oxidadas tanto monometálicas como bimetálicas.
- Para la serie de nanopartículas de RhPt a potencial controlado, las nanopartículas sintetizadas a $-0,4$ V/ENH presentaron mejoras en la actividad electrocatalítica frente al Pt másico y a las nanopartículas de Pt. Dicha actividad es mejorada cuando se elimina el estabilizante.

- El estudio realizado por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) mostró que la oxidación del ácido fórmico y metanol ocurre mediante intermediarios de reacción, adsorbidos en la superficie del electrodo. La presencia de estos intermediarios afecta el mecanismo de reacción para cada proceso.
- En la electroxidación de CH_3OH y HCOOH sobre las nanopartículas bimetalicas sintetizadas, el paso que determina la velocidad de reacción cambia en función del potencial bajo estudio.

ANEXO 1

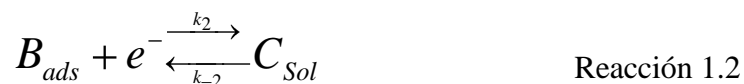
Impedancia de una reacción faradaica que involucra adsorción de especies sobre el electrodo

En esta sección se estudiarán reacciones que involucren especies adsorbidas sobre el electrodo en ausencia de difusión, esto quiere decir, que el gradiente de concentración en la superficie del electrodo es despreciable.

Reacciones que involucran una, dos o más especies adsorbidas.

1. Reacción Faradaica con participación de una especie adsorbida

Consideremos las siguientes reacciones:



Donde el índice **Sol.**, se refiere a las especies en solución y **ads** a las especies adsorbidas. La velocidad de estas reacciones puede ser escrita asumiendo una isoterma de absorción de Langmuir para B, como:

$$v_1 = k_1^0 \Gamma_s a_A e^{-\beta_1 f(E-E_1^0)} - k_{-1}^0 \Gamma_B e^{(1-\beta_1) f(E-E_1^0)} \quad \text{ec. 1.12}$$

$$v_2 = k_2^0 \Gamma_B e^{-\beta_2 f(E-E_2^0)} - k_{-2}^0 \Gamma_s a_C e^{(1-\beta_2) f(E-E_2^0)} \quad \text{ec. 1.13}$$

Donde k_i^0 son las constantes de velocidad estándar de estas dos reacciones, β_i son los coeficientes de simetría, Γ_B es la concentración de la especie B en la superficie y Γ_s son los sitios libres de adsorción, a_A y a_C son las

concentraciones en la superficie de A y C (que se supone son iguales a las concentraciones en el seno de la solución) y E_i^0 son los potenciales redox estándar de estas reacciones.

En el potencial de equilibrio, E_{eq} , la velocidad neta de ambas reacciones son cero y se obtienen las siguientes relaciones:

$$e^{f(E_{eq}-E_1^0)} = \frac{\Gamma_s^0 a_A}{\Gamma_A^0} = \frac{(1-\Theta_0)a_A}{\Theta_0} \quad \text{ec. 1.14}$$

$$e^{f(E_{eq}-E_2^0)} = \frac{\Gamma_B^0}{\Gamma_S^0 a_C} = \frac{\Theta_0}{(1-\Theta_0)a_c} \quad \text{ec. 1.15}$$

Donde el índice 0 indica las condiciones en equilibrio y se introdujo una relación entre la superficie cubierta Θ y la concentración en la superficie $\Gamma_i = \Theta_i \Gamma_\infty$, donde Γ_∞ es la concentración máxima en la superficie.

Introducimos las ecuaciones 1.14.y 1.15 en las ecuaciones 1.12 y 1.13, y tomamos en cuenta que $E - E_1^0 = E - E_{eq} + E_{eq} - E_1^0 = \eta + E_{eq} - E_1^0$, donde η es el sobrepotencial, obteniendo lo siguiente:

Para v_1

$$v_1 = k_1^0 \Gamma_\infty a_A^{1-\beta_1} (1-\Theta_0)^{-\beta_1} \Theta_0^{\beta_1} (1-\Theta) e^{-\beta_1 f \eta} - k_{-1}^0 \Gamma_\infty a_A^{1-\beta_1} (1-\Theta_0)^{1-\beta_1} \Theta_0^{-(1-\beta_1)} \Theta e^{(1-\beta_1) f \eta}$$

$$v_1 = k_1 (1-\Theta) e^{-\beta_1 f \eta} - k_{-1} \Theta e^{(1-\beta_1) f \eta} \quad \text{ec. 1.16}$$

$$v_1 = \vec{k}_1 (1-\Theta) - \vec{k}_{-1} \Theta$$

Para v_2

$$v_2 = k_2^0 \Gamma_\infty a_C^{\beta_2} (1-\Theta_0)^{\beta_2} \Theta_0^{-\beta_2} \Theta e^{-\beta_2 f \eta} - k_{-2}^0 \Gamma_\infty a_C^{\beta_2} (1-\Theta_0)^{-(1-\beta_2)} \Theta_0^{1-\beta_2} (1-\Theta) e^{(1-\beta_1) f \eta}$$

$$v_2 = k_2 \Theta e^{-\beta_2 f \eta} - k_{-2} (1-\Theta) e^{(1-\beta_1) f \eta} \quad \text{ec. 1.17}$$

$$v_2 = \vec{k}_2 \Theta - \vec{k}_{-2} (1-\Theta)$$

Donde se introdujeron las siguientes nuevas constantes de velocidad:

$$k_1 = k_1^0 \Gamma_\infty a_A^{1-\beta_1} \left(\frac{\Theta_0}{1-\Theta_0} \right)^{\beta_1} \quad k_{-1} = k_1^0 \Gamma_\infty a_A^{1-\beta_1} \left(\frac{1-\Theta_0}{\Theta_0} \right)^{1-\beta_1} \quad \text{ec. 1.18}$$

$$k_2 = k_2^0 \Gamma_\infty a_C^{\beta_2} \left(\frac{1-\Theta_0}{\Theta_0} \right)^{\beta_2} \quad k_{-2} = k_2^0 \Gamma_\infty a_C^{\beta_2} \left(\frac{\Theta_0}{1-\Theta_0} \right)^{1-\beta_2} \quad \text{ec. 1.19}$$

$$\vec{k}_1 = k_1 e^{-\beta_1 f \eta}, \quad \vec{k}_{-1} = k_{-1} e^{(1-\beta_1) f \eta}, \quad \vec{k}_2 = k_2 e^{-\beta_2 f \eta}, \quad \vec{k}_{-2} = k_{-2} e^{(1-\beta_2) f \eta} \quad \text{ec. 1.20}$$

Si la corriente total observada es la siguiente:

$$i = F(\nu_1 + \nu_2) = F r_0 \quad \text{ec. 1.21}$$

Y en el potencial de equilibrio las velocidades de las reacciones (1) y (2) son iguales a cero, lo cual implica una condición adicional:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = 1 \quad \text{ec.1.22}$$

Por lo tanto hay tres constantes de velocidad independientes en el sistema. Bajo condiciones de estado estacionario la velocidad de formación de las especies adsorbidas B es la misma que la velocidad de consumo, por lo tanto:

$$\frac{d\Gamma_B}{dt} = \Gamma_\infty \frac{d\Theta}{dt} = \frac{\sigma_1}{F} \frac{d\Theta}{dt} = r_1 = \nu_1 - \nu_2 = 0 \quad \text{ec. 1.23}$$

Donde $\sigma_1 = F \Gamma_\infty$ es la carga necesaria para tener cubierta la superficie por una monocapa de B. Para calcular la ecuación de impedancia que describe la reacción en estudio $i(\eta, \Theta)$ (ec.1.21), y $r_1(\eta, \Theta)$ (ec. 1.23) estas deben ser lineales, obteniéndose:

$$\Delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \Delta \eta + \left(\frac{\partial i}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \Delta \Theta = F \left[\left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \Delta \eta + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \Delta \Theta \right] \quad \text{ec. 1.24}$$

$$\frac{\sigma_1}{F} \frac{d\Theta}{dt} = \Delta r_1 = \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \Delta \eta + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \Delta \Theta \quad \text{ec. 1.25}$$

Darowicki y Diard estudiaron un modelo para impedancias armónicas fundamentales que contiene términos de orden superior como en las ecuaciones 1.24 y 1.25.

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta i = \tilde{i} \exp(j\omega t), \quad \Delta r_i = \tilde{r}_i \exp(j\omega t), \quad \text{ec. 1.26}$$

$$\Delta \eta = \tilde{\eta} \exp(j\omega t) \quad \text{y} \quad \Delta \Theta = \tilde{\Theta} \exp(j\omega t)$$

Se obtiene:

$$\frac{\tilde{i}}{F} = \tilde{r}_0 = \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \tilde{\Theta} \quad \text{ec. 1.27}$$

$$\frac{\sigma_1}{F} j\omega \tilde{\Theta} = \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_{\Theta} \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \tilde{\Theta} \quad \text{ec. 1.28}$$

Al eliminar $\tilde{\Theta}$ de las ecuaciones 1.27 y 1.28 se obtiene que la admitancia faradaica es igual a:

$$\hat{Y}_f = -\frac{\tilde{i}}{\tilde{\eta}} = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta} - \frac{F^2 \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta} \right)_{\eta} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_{\Theta}}{j\omega - \frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta} \right)_{\eta}} = A + \frac{B}{j\omega + C} \quad \text{ec. 1.29}$$

El primer término en la ecuación 1.29 es el inverso de la resistencia de transferencia de carga: $A=1/R_{ct}$. Conociendo la impedancia faradaica, la impedancia total del electrodo, \hat{Z}_f , puede ser determinada mediante la ecuación 1.30

$$\frac{1}{\hat{Z}_f} = \hat{Y}_f = \frac{1}{\hat{Z}_t - R_s} - j\omega C_{dl} \quad \text{ec. 1.30}$$

Las derivadas en la ecuación 1.29 se pueden evaluar fácilmente a partir de las ecuaciones 1.16, 1.17, 1.21 y 1.23:

$$A = Ff \left[\bar{k}_1(1-\Theta) + (-\beta_1 \bar{k}_{-1}\Theta + \beta_2 \bar{k}_2\Theta + (-\beta_2 \bar{k}_{-2}(-\Theta)) \right] \quad \text{ec. 1.31}$$

$$B = \frac{F^2 f}{\sigma_1} \left[\bar{k}_1 - \bar{k}_{-1} + \bar{k}_2 + \bar{k}_{-2} \right] \times \\ \left[\bar{k}_1(1-\Theta) + (-\beta_1 \bar{k}_{-1}\Theta - \beta_2 \bar{k}_2\Theta - (-\beta_2 \bar{k}_{-2}(-\Theta)) \right] \quad \text{ec. 1.32}$$

$$C = \frac{F}{\sigma_1} \left[1 + \bar{k}_{-1} + \bar{k}_2 + \bar{k}_{-2} \right] \quad \text{ec. 1.33}$$

Es evidente que los parámetros A y C son siempre positivos y B puede ser positivo o negativo, dependiendo de los valores de las constantes de velocidad.

➤ Gráficos de impedancia en el caso de una especie adsorbida

La admitancia de las reacciones 1 y 2 es descrita por la ecuación 1.29. El análisis de los gráficos del plano complejo de este caso fue presentado por Cao.ⁱ Bai y Conwayⁱⁱ presentaron gráficos de tres dimensiones para esta reacción. Dos casos generales se deben considerar en función de la señal del parámetro B:

1.- $B < 0$

En este caso la admitancia puede escribirse como:

$$\hat{Y}_f = \frac{1}{R_{ct}} - \frac{|B|}{j\omega + C} \quad \text{ec. 1.34}$$

Esto cambia de R_{ct}^{-1} a altas frecuencias a $R_{ct}^{-1} \cdot |B|/C$ a bajas frecuencias. La impedancia faradaica se describe como:

$$\hat{Z}_f = \frac{1}{\hat{Y}_f} = R_{ct} + \frac{R_{ct}^2 |B|}{j\omega + C - R_{ct} |B|} = R_{ct} + \frac{R_a}{1 + j\omega R_a C_a} = R_{ct} + \frac{1}{\frac{1}{R_a} + j\omega C_a} \quad \text{ec. 1.35}$$

Donde:

$$R_a = \frac{R_{ct}^2 |B|}{C - R_{ct} |B|} \quad \text{y} \quad C_a = \frac{1}{R_{ct} |B|} \quad \text{ec. 1.36}$$

El límite de la impedancia faradaica a frecuencia infinita también se llama impedancia de transferencia, R_t , mientras que el límite a frecuencia cero se denomina resistencia a la polarización, R_p :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f = R_p \quad \text{y} \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_f = R_t \quad \text{ec. 1.37}$$

En nuestro caso $R_p = R_{ct} + R_{ct}^2 |B| / (C - R_{ct} |B|)$ y $R_t = R_{ct}$. La ecuación 1.38 representa una conexión en serie de la resistencia de transferencia de carga con una conexión en paralelo de la resistencia R_a y la pseudo-capacitancia C_a . En la figura 1 se muestra el circuito equivalente representado en este caso. El gráfico observado del plano complejo depende del signo del denominador R_a

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_a + j\omega C_a} \quad \text{ec. 1.38}$$

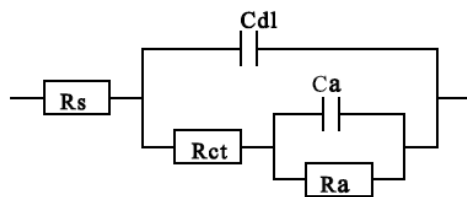


Figura 1. Circuito equivalente para el caso de una especie adsorbida con $B < 0$

a) $C-R_{ct} |B| > 0$

En este caso todos los elementos son positivos y al graficar en el plano complejo la impedancia faradaica se muestra un semicírculo, ver figura 2. Cuando $C_a \gg C_{dl}$ la impedancia total representa dos semicírculos figura 1.31. Cuando $A \gg |B|/C$ la impedancia es igual a R_{ct} . Los gráficos del plano complejo representan un semicírculo capacitivo.

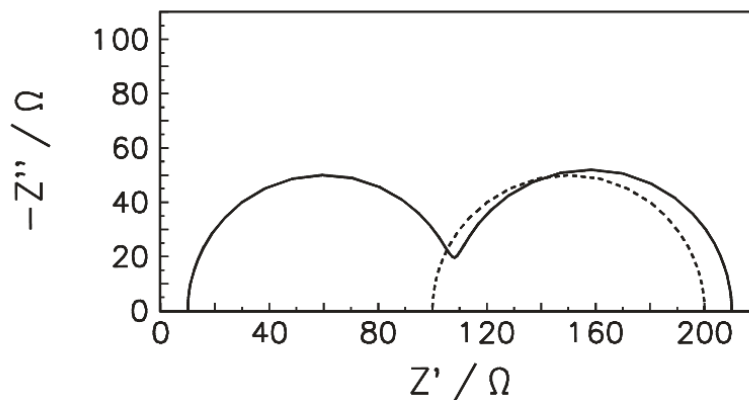


Figura 2. Gráfico del plano complejo para el caso de una especie adsorbida y $B < 0$ (ec. 1.34 y ec.1.35). Línea continua impedancia total y línea punteada impedancia faradaica; parámetros usados $R_{ct}=100 \Omega$, $R_a=100 \Omega$, $C_a=2 \times 10^{-3} \text{ F}$, $C_{dl}=2 \times 10^{-5} \text{ F}$, $R_s=10 \Omega$

b) $C-R_{ct} |B| = 0$

En este caso la impedancia es:

$$\hat{Z}_f = R_{ct} - j \frac{1}{\omega C_a} \quad \text{ec. 1.39}$$

el cual corresponde a una conexión en serie de R_{ct} y C_{dl} . El gráfico del plano complejo se presenta en la figura 1.3.

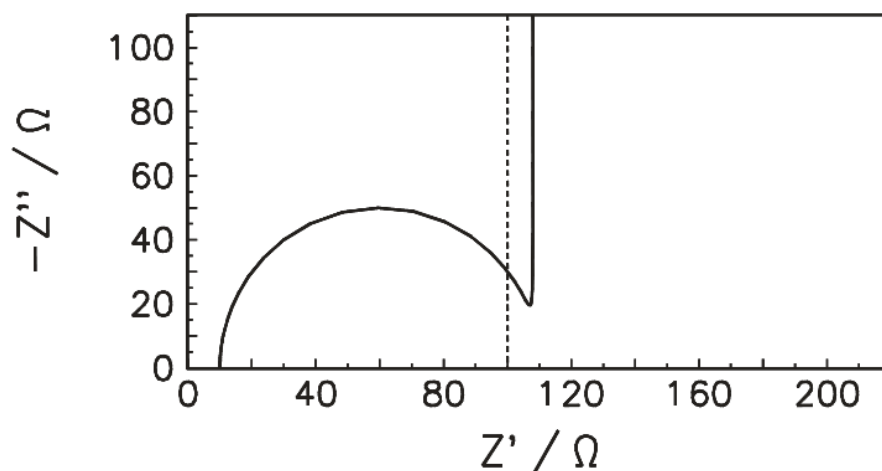


Figura 1.3. Gráfico del plano complejo para el caso de una especie adsorbida, $B < 0$ y $C-R_{ct} |B| = 0$; línea continua impedancia total y línea punteada impedancia faradaica; parámetros usados $R_{ct}=100 \Omega$, $C_a=2 \times 10^{-3} \text{ F}$, $C_{dl}=2 \times 10^{-5} \text{ F}$, $R_s=10 \Omega$

c) $C-R_{ct} |B| < 0$

En este caso el parámetro R_a es negativo y el grafico correspondiente al plano complejo se muestra en la figura 1.4:

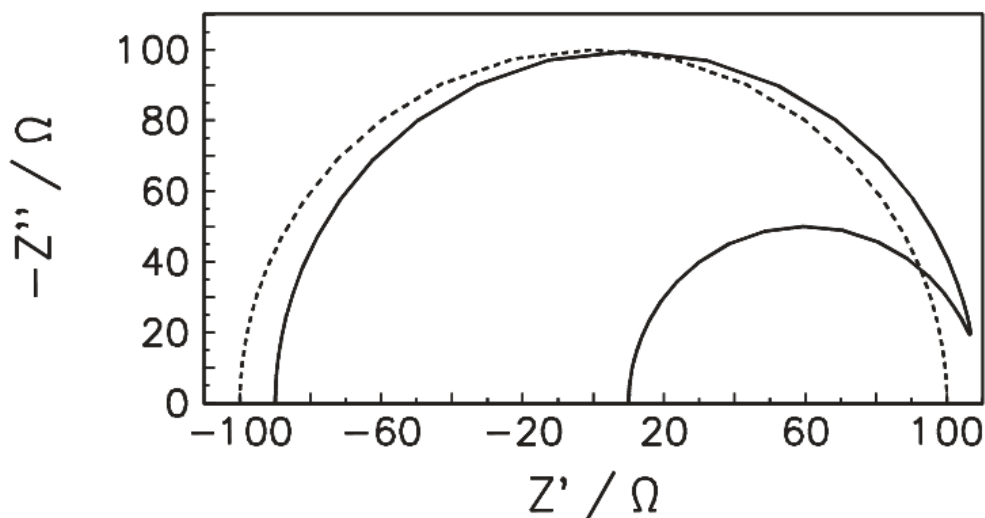


Figura 1.4. Gráfico del plano complejo para el caso de una especie adsorbida, $B < 0$ y $C-R_{ct} |B| < 0$; línea continua impedancia total y línea punteada impedancia faradaica; parámetros usados $R_{ct}=100 \Omega$, $R_a= -200 \Omega$, $C_a=2 \times 10^{-3} \text{ F}$, $C_{dl}=2 \times 10^{-5} \text{ F}$, $R_s=10 \Omega$

2) $B = 0$

Cuando $B=0$ el valor de la impedancia es real e igual a R_{ct} . El grafico del plano complejo da un semicírculo. Figura 1.5.

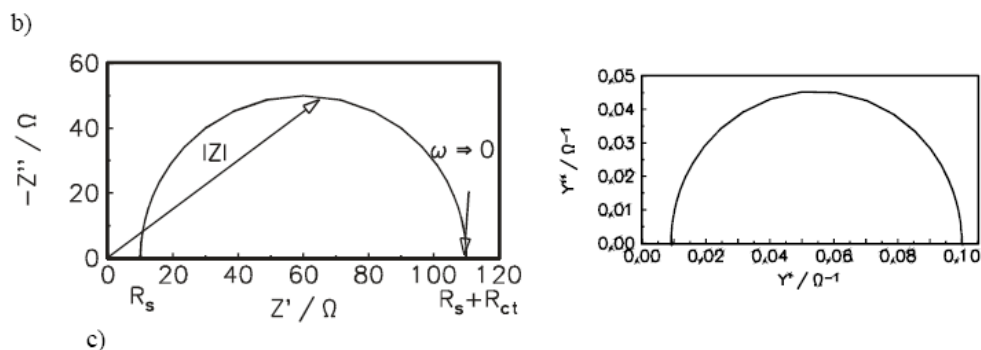


Figura 1.5. Grafico del plano complejo para el caso de una especie adsorbida, $B = 0$; parámetros usados $R_{ct}=100 \Omega$, $C_{dl}=2 \times 10^{-5} F$, $R_s=10 \Omega$

3) $B > 0$

En este caso la admitancia viene dada por

$$\hat{Y}_f = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{B}{j\omega + C} = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_o + j\omega L} \quad \text{ec. 1.40}$$

Con

$$R_o = C / B \quad \text{y} \quad L = 1 / B \quad \text{ec. 1.41}$$

Y la impedancia faradaica viene dada por:

$$\hat{Z}_f = \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_o + j\omega L}} \quad \text{ec. 1.42}$$

La cual corresponde a una conexión en paralelo de la resistencia de transferencia de carga con una conexión en serie de la resistencia R_o y la inductancia L , figura 1.6, en este caso $R_p = R_{ct}R_o/(R_{ct}+R_o)$. El circuito equivalente y el grafico del plano complejo se muestran en la figura 7. Diard y colaboradores determinaron las condiciones bajo las cuales a frecuencias bajas un lazo o bucle pseudoinductivo puede ser encontrado.

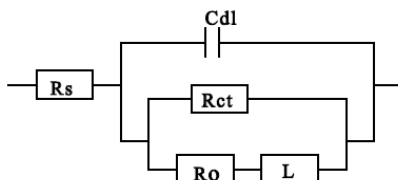


Figura 1.6. Circuito equivalente para el caso de una especie adsorbida con $B > 0$.

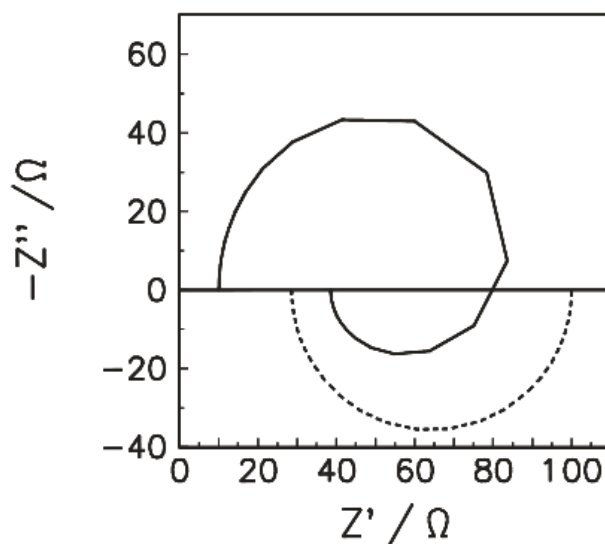


Figura 1.7. Gráficos del plano complejo para el caso de una especie adsorbida, $B > 0$, ec. 1.40-1.42; línea continua impedancia total y línea punteada impedancia faradaica; parámetros usados $R_{ct}=100 \Omega$, $R_o=40 \Omega$, $L=0,2 \text{ H}$, $C_{dl}=2 \times 10^{-5} \text{ F}$, $R_s=10 \Omega$

El análisis anterior muestra que en el simple caso de un intermediario adsorbido (acorde a la adsorción de Langmuir) se obtienen varios gráficos del plano complejo dependiendo de los valores relativos de los parámetros del sistema. Como se vio estos gráficos son descritos por varios circuitos equivalentes, que solo son las representaciones de los fenómenos eléctricos

interfaciales. De hecho, no existen capacitancias, inductancias o resistencias reales en el circuito (proceso faradaico). Estos parámetros se originan de las ecuaciones cinéticas y son funciones de la constante de velocidad, los coeficientes de transferencia, el potencial, los coeficientes de difusión, las concentraciones, etc. Además, todos estos parámetros son no lineales, es decir, dependen del potencial del electrodo. Hay que añadir que para el sistema donde se adsorbe solo una especie, el que se ha descrito anteriormente, hay dos conjuntos de parámetros cinéticos que dan las mismas curvas experimentales. De hecho las permutaciones de los parámetros cinéticos: $k_1 \leftrightarrow k_2$, $k_{-1} \leftrightarrow k_{-2}$ y $\beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ deja los mismos valores de la corriente DC, la resistencia de transferencia de carga y los parámetros B y C.

2. Impedancia faradaica en el caso de dos especies adsorbidas

Ejemplos típicos de procesos que involucran dos o mas especies adsorbidas son las reacciones de corrosión o disolución anódica de materiales, evolución de oxígeno, etc. Las reacciones electroquímicas que describen el caso de dos especies adsorbidas B y C, se muestran a continuación:



La velocidad de las reacciones (3)-(5) puede ser expresada con respecto al potencial de equilibrio, de manera similar a las ecuaciones 1.16 y 1.17.

$$v_1 = \bar{k}_1(1-\Theta-\Theta_2) - \bar{k}_{-1}\Theta_1 \quad \text{ec. 1.43}$$

$$v_2 = \bar{k}_2 \Theta_1 - \bar{k}_{-2} \Theta_2 \quad \text{ec. 1.44}$$

$$v_3 = \bar{k}_3 \Theta_2 - \bar{k}_{-3} (1 - \Theta_1 - \Theta_2) \quad \text{ec. 1.45}$$

Donde Θ_1 y Θ_2 representa la superficie cubierta por B y C, respectivamente y las constantes de velocidad k_3 y k_{-3} son independientes del potencial. En el potencial de equilibrio: $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, por lo tanto las constantes de velocidad se relacionan de acuerdo a la siguiente condición:

$$\frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_3} = 1 \quad \text{ec. 1.46}$$

La corriente total se expresa así:

$$i = F(v_1 + v_2) = F r_0 \quad \text{ec. 1.47}$$

El balance masa dado para Θ_1 y Θ_2 es similar a la ecuación 1.23

$$\frac{\sigma_1}{F} \frac{d\Theta_1}{dt} = v_1 - v_2 = r_1 \quad \text{ec. 1.48}$$

$$\frac{\sigma_2}{F} \frac{d\Theta_2}{dt} = v_2 - v_3 = r_2 \quad \text{ec. 1.49}$$

Teniendo en cuenta que r_0 , r_1 y r_2 son funciones de η , Θ_1 y Θ_2 , obtenemos la linealidad de las ecuaciones 1.47-1.49.

$$\tilde{i} = F \left[\left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta_1, \Theta_2} \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_1} \right)_{\eta, \Theta_2} \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_2} \right)_{\eta, \Theta_1} \tilde{\Theta}_2 \right] \quad \text{ec. 1.50}$$

$$j\omega \frac{\sigma_1}{F} \tilde{\Theta}_1 = \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_{\Theta_1, \Theta_2} \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_1} \right)_{\eta, \Theta_2} \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_2} \right)_{\eta, \Theta_1} \tilde{\Theta}_2 \quad \text{ec. 1.51}$$

$$j\omega \frac{\sigma_1}{F} \tilde{\Theta}_2 = \left(\frac{\partial r_2}{\partial \eta} \right)_{\Theta_1, \Theta_2} \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_1} \right)_{\eta, \Theta_2} \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_2} \right)_{\eta, \Theta_1} \tilde{\Theta}_2 \quad \text{ec. 1.52}$$

Las ecuaciones 1.50-1.52 presentan un sistema de tres ecuaciones con tres incognitas: Θ_1 , Θ_2 y $\tilde{i} / \tilde{\eta}$. La admitancia faradaica se determina como:

$$\hat{Y}_f = \frac{1}{\tilde{Z}_f} = \frac{\tilde{i}}{\tilde{\eta}} = A + \frac{B + j\omega C}{j\omega D - \omega^2 + E} \quad \text{ec. 1.53}$$

Donde

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_{\Theta_1, \Theta_2} \quad \text{ec. 1.54}$$

$$B = -\frac{F^3}{\sigma_1 \sigma_2} \left\{ \frac{-\left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_1} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_2} \right) + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_1} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_2} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \eta} \right)}{-\left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_2} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_1} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \eta} \right) + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_2} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_1} \right)} \right\} \quad \text{ec. 1.55}$$

$$C = -F^2 \left[\frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_1} \right) \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sigma_2} \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_2} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \eta} \right) \right] \quad \text{ec. 1.56}$$

$$D = -F \left[\frac{1}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_1} \right) + \frac{1}{\sigma_2} \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_2} \right) \right] \quad \text{ec. 1.57}$$

$$y \quad E = \frac{F^2}{\sigma_1 \sigma_2} \left[\left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_1} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_2} \right) - \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_2} \right) \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_1} \right) \right] \quad \text{ec.1.58}$$

donde los signos negativos en los parámetros A, B y C se originan a partir de la definición actual (corriente positiva para la reducción). Si las reacciones 2-4 se escriben como oxidaciones este signo debe ser omitido. El cálculo de las derivadas muestra que los parámetros A, D y E son siempre positivos y los parámetros B y C pueden ser positivos o negativos.

La impedancia faradaica se puede obtener a partir de la ecuación 1.53

$$\tilde{Z}_f = \frac{1}{A} + \frac{B + j\omega C}{A^2 \left[D + B/A + j\omega E + C/A - \omega^2 \right]} \quad \text{ec. 1.59}$$

La resistencia a la polarización es: $R_p = R_{ct} + B / [A^2 (D + B / A)]$.

➤ **Gráficos de impedancia en el caso de dos especies adsorbidas**

El segundo término de la ecuación 1.59 representa una impedancia electroquímica de segundo orden y su denominador se puede expresar de la siguiente forma:

$$1 + j\omega 2\zeta / \omega_n - \omega / \omega_n^2 \quad \text{ec. 1.60}$$

donde ω_n se llama la frecuencia natural no amortiguada y ζ es el coeficiente de amortiguamiento del sistema expresado como:

$$\omega_n = \sqrt{D + B/A} \quad y \quad \zeta = \frac{1}{2} \frac{E + C/A}{\sqrt{D + B/A}} \quad \text{ec. 1.61}$$

Dependiendo del valor del parámetro ζ el segundo término de la ecuación 1.60 pueden ser reales o imaginarios.

La impedancia faradaica puede ser representada por muchos circuitos equivalentes diferentes, dependiendo del signo de los parámetros B y C y de los valores relativos de todos los parámetros. Los gráficos del plano complejo muestran diferentes formas desde dos semicírculos capacitivos hasta varios bucles capacitivos/inductivos o dos bucles inductivos. Para obtener la impedancia total, la capacitancia de la doble capa y la resistencia de la solución, debe sumarse a la impedancia faradaica. Algunos ejemplos de gráficos del plano complejo de impedancias faradaica se presentan en la figura 1.8.

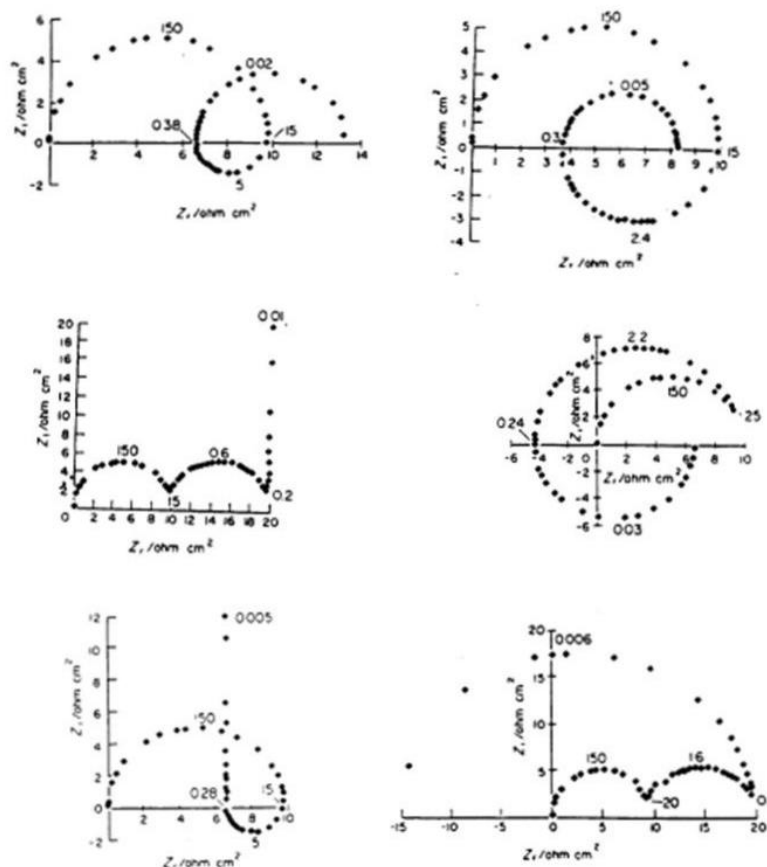


Figura 1.8. Algunos ejemplos de gráficos del plano complejo obtenidos para dos especies adsorbidas

3. impedancia faradaica para un proceso que implica tres o más especies adsorbidas

Al igual que en el caso de dos especies adsorbidas, presentado anteriormente, se pueden considerar casos más complicados. Tales casos suelen encontrarse a menudo en los fenómenos de corrosión. Suponiendo la existencia de tres especies adsorbidas, un sistema de ecuaciones similares a las ecuaciones 1.50 -1.52 pueden ser escritas:

$$-\frac{\tilde{i}}{F} + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta}\right) \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_1}\right) \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_2}\right) \tilde{\Theta}_2 + \left(\frac{\partial r_0}{\partial \Theta_3}\right) \tilde{\Theta}_3 = 0 \quad \text{ec. 1.62}$$

$$\left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta}\right) \tilde{\eta} + \left[\left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_1}\right) - j\omega \frac{\sigma_1}{F}\right] \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_2}\right) \tilde{\Theta}_2 + \left(\frac{\partial r_1}{\partial \Theta_3}\right) \tilde{\Theta}_3 = 0 \quad \text{ec. 1.63}$$

$$\left(\frac{\partial r_2}{\partial \eta}\right) \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_1}\right) \tilde{\Theta}_1 + \left[\left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_2}\right) - j\omega \frac{\sigma_2}{F}\right] \tilde{\Theta}_2 + \left(\frac{\partial r_2}{\partial \Theta_3}\right) \tilde{\Theta}_3 = 0 \quad \text{ec. 1.64}$$

$$\left(\frac{\partial r_3}{\partial \eta}\right) \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Theta_1}\right) \tilde{\Theta}_1 + \left(\frac{\partial r_3}{\partial \Theta_2}\right) \tilde{\Theta}_2 + \left[\left(\frac{\partial r_3}{\partial \Theta_3}\right) - j\omega \frac{\sigma_3}{F}\right] \tilde{\Theta}_3 = 0 \quad \text{ec. 1.65}$$

Donde Θ_i representa la superficie cubierta por las especies adsorbidas, σ_i son las cargas necesarias para una monocapa de cobertura y r_i son los balances de masa correspondientes y las relaciones entre las especies adsorbidas. Las ecuaciones 1.62 – 1.65 se resuelven usando métodos para la resolución de un sistema de ecuaciones lineales (por ejemplo el método de Crammer's). En el caso de tres especies adsorbidas, se pueden obtener gráficos del plano complejo muy complicados.