

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo Especial de Grado

“Síntesis de nanopartículas bimetálicas de rodio-cobalto por vía electroquímica y su caracterización mediante técnicas electroquímicas y microscopía electrónica”.

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Nayarik
Surtsey Herrera Quijada
para optar al título de
Licenciado en Química**

Caracas, Agosto 2011

Nosotros Dra. Caribay Urbina de Navarro, Profesora e Investigadora del Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura" de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Gilberto Jorge, Profesor e Investigador del Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

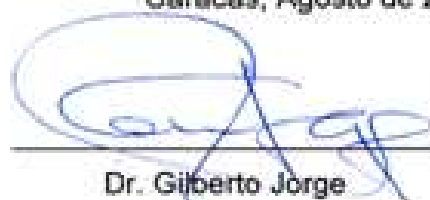
"Síntesis de nanopartículas bimetálicas de rodio-cobalto por vía electroquímica y su caracterización mediante técnicas electroquímicas y Microscopía Electrónica".

Que presenta la Br. Nayarik Surtsey Herrera Quijada de C.I: V-13.886.772, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2010 – 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Agosto de 2011



Dra. Caribay Urbina de Navarro
(Tutor)



Dr. Gilberto Jorge
(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Síntesis de nanopartículas bimetálicas de rodio-cobalto por vía electroquímica y su caracterización mediante técnicas electroquímicas y Microscopía Electrónica". Presentado por la Br. Nayarik Surtsey Herrera Quijada, CI: 13.886.772, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.



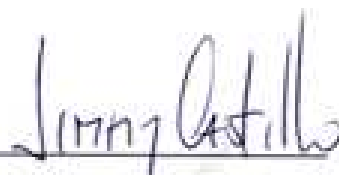
Dra. Caribay Urbina de Navarro
(Tutor)



Dr. Gilberto Jorge
(Tutor)



Dra. Géna González
(Jurado)



Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas de Rh-Co y su caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) y voltamperometría cíclica (VC). Las nanopartículas fueron sintetizadas a partir de cloruro de cobalto (II) y cloruro de rodio (III), en presencia de bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio, los cuales sirvieron de electrolito soporte y agente estabilizante de las nanopartículas formadas. Durante el estudio se aplicaron diferentes valores de corriente y potencial con la intención de estudiar la influencia de estos parámetros en el tamaño y composición de las nanopartículas. Asimismo, se varió la concentración de los precursores metálicos, del estabilizante y el tipo de estabilizante.

El tamaño promedio de partículas fue determinado mediante MET, demostrando que el tamaño promedio y la distribución de tamaños están relacionados con las condiciones de síntesis.

Los patrones de difracción de electrones muestran que las nanopartículas de Rh-Co presentan fases oxidadas tanto monometálicas como bimetálicas, y en los casos donde la concentración de cobalto inicial era de 0,1 mol/L se determinó la presencia de cobalto metálico.

La composición elemental fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Estos análisis sugieren que el porcentaje de Rodio en las muestras predomina sobre el porcentaje de cobalto presente.

La voltamperometría cíclica se utilizó para caracterizar las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas y a su vez estudiar su comportamiento electrocatalítico frente a las reacciones de oxidación de metanol y de ácido fórmico; los resultados obtenidos muestran buena actividad electrocatalítica para la oxidación de

ácido fórmico a diferencia de la oxidación de metanol, donde no fue posible obtener dicha actividad. La actividad encontrada en ácido fórmico depende de las condiciones de síntesis de las nanopartículas. Las síntesis a corriente constante de -5mA con 0,01 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio, 0,1 mol/L de bromuro de tetrapropilamonio y 0,1 mol/L de dodecil sulfato de sodio fueron la que presentaron mejor respuesta en la electrooxidación del ácido fórmico.

Agradecimientos

Ante todo debo dar gracias a Dios ya que me dio la fortaleza para seguir y culminar esta etapa de vida. Gracias a mi mami (Reyna) por darme la vida y animarme a seguir, a mi hermana (YIYI LO LOGRE!!!). Todo el sacrificio valió la pena. LAS AMO!!!

A mi abuelita, tíos y tías, primos y a los que ya nos han dejado, porque son una parte esencial de mi vida.

No puedo dejar de lado a mis otras hermanas putativas: la flaca (Linda) y la enana (Carla). Hermanitas hemos pasado por tantas cosas, pero siempre pude contar con ustedes, les agradezco por ser parte de mi vida y yo también tengo fé en ustedes. A Jeanca: "cielo lo hice!!!" No tengo palabras para agradecerte porque me ayudaste a crecer en otros aspectos de mi vida.

A Orlando (CHU), Dargen, Yelitza a quienes conocí desde el principio. Mis grandes amigos y compañeros de trabajo en Mercaz: Yesenia, Kimberlyn, Fernando quienes aún siguen pendientes de mi progreso.

De una manera inesperada llegué al Centro de Equilibrios en Solución y sinceramente... ha sido la mejor etapa de mi vida. Gracias a mi tutora, la Profe. Caribay quien me acogió y me dejó en manos de personas maravillosas como: Mary Carmen, Karla, Lorena, Jose Daniel, Marisol, Julio, a mi Profe Bello "Gilberto" (a quien tuve la fortuna de tener también como tutor). A Maryyyyyyyyy por los ratos de oscio en el lab.

A todos mis compañeros de laboratorio, Siu, Richard, Francis, Aracelis, Matute, Víctor, Ana, Jose Ignacio por todo su apoyo.

No hay palabras para describir la alegría que me da tenerlos a todos en mi vida; y haber dejado una Huella en mi corazón.

Aprendí que la perseverancia y el trabajo duro y continuo siempre rinden frutos, pero debes hacerlo siempre con una gran sonrisa. Las cosas malas siempre suceden y no podemos hacer nada al respecto pero si podemos procurarnos momentos de felicidad que nos motiven a proseguir.

LO LOGRE!!!

INDICE

RESUMEN	4
1.- INTRODUCCIÓN	21
2.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	24
2.1 Nanopartículas Metálicas	25
2.2 Importancia de las nanopartículas.....	30
2.3 Estabilización de nanopartículas metálicas.....	31
2.3.1 Estabilización Electrostática.....	34
2.3.2 Estabilización Estérica.....	34
2.4 Síntesis de nanopartículas.....	37
2.4.1 Métodos de obtención de nanopartículas por vía física.....	37
2.4.2 Métodos de obtención de nanopartículas por vía química.....	38
2.4.2.1 Síntesis electroquímica.....	38
2.4.2.1a Cronopotenciometría.....	40
2.4.2.1b Cronoamperometría.....	42
2.5 Caracterización de nanopartículas de metales de transición.....	44
2.5.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	45

2.5.2 Espectrometría fotoeléctrica de rayos X (XPS).	47
2.5.3 Voltamperometría cíclica (VC).....	47
2.6 Nanopartículas bimetálicas.	51
2.7 Electrocatálisis con nanopartículas.	53
2.8 Aplicaciones del Rodio (Rh) y del Cobalto (Co).	55
2.9 Antecedentes.	56
3.- OBJETIVOS	64
3.1 Objetivo General.	65
3.2 Objetivos Específicos.	65
4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	66
4.1 Materiales y reactivos empleados.	67
4.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co por vía electroquímica.....	67
4.3 Caracterización de las nanopartículas	70
5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	72
5.1- Síntesis de nanopartículas de Rh-Co por vía electroquímica a potencial controlado.	73

5.1.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito (SERIE A).....	73
5.1.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutilamonio (SERIE B).	75
5.1.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado, utilizando como precursores metálicos $RhCl_3$, diferentes concentraciones de $CoCl_2$ y como estabilizante/electrolito TBABr (SERIE C).....	80
5.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado.	85
5.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante.....	94
5.3.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE D).....	94
5.3.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE E).....	98
5.3.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de rodio (III), diferentes concentraciones de cloruro de cobalto (II) y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE F)	101

5.3.4 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de cobalto (II), diferentes concentraciones de cloruro de rodio (III) y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE G).	103
5.3.5 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de rodio (III), cloruro de cobalto (II) y diferentes tipos de estabilizantes (SERIE H).	105
Figura 56 Micrografías obtenidas para las nanopartículas de Rh-Co con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante (a) de campo claro (vista general) (b) de campo oscuro (c) histograma correspondiente.	108
5.4 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a corriente constante.	109
5.5 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas de Rh-Co sobre la oxidación del metanol.	114
5.6 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas de Rh-Co sobre la oxidación del ácido fórmico.	116
5.6.2 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a corriente controlada.	122
6.- CONCLUSIONES	128
7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	131
8.- ANEXOS	139

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Propiedades ópticas de las nanopartículas de oro según su tamaño ^[11]	27
Figura 2 Ejercicio de Ostwald. División de un cubo de 1 cm^3 ($N = \text{átomos totales}$, $n = \text{átomos superficiales}$) ^[8]	28
Figura 3 Niveles electrónicos en función del número de átomos unidos. Mediante la unión de átomos, los niveles discretos de energía de los orbitales atómicos se juntan en bandas de energía ^[1]	30
Figura 4 Curva de energía neta de interacción ^[22]	32
Figura 5 Ejemplo de estabilidad en los sistemas coloidales ^[23]	33
Figura 6 Estabilización de partículas por efecto electrostático ^[20]	34
Figura 7 Estabilización estérica por moléculas de polímeros o surfactantes ^[8]	35
Figura 8 Estabilización de una partícula con R_4NBr	36
Figura 9 Esquema general de los métodos de obtención de nanopartículas metálicas.	37
Figura 10 Esquema general de la reacción de óxido – reducción que ocurre en la síntesis electroquímica ^[30]	39
Figura 11 Proceso electroquímico para la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas ^[30]	40
Figura 12 Esquema experimental para una electrólisis a corriente controlada	41
Figura 13 Curva de la variación del potencial a través del tiempo para una electrólisis a densidad de corriente constante ^[35]	41

Figura 14 Esquema experimental para una electrólisis a potencial controlado ^[33]	42
Figura 15 (a) Función aplicada experimentalmente por el potencióstato sobre el electrodo de trabajo; (b) curvas de concentración con respecto a la distancia, para diferentes tiempos en el experimento; (c) flujo de corriente en función del tiempo ^[32] ..	43
Figura 16 (a) Variación del potencial con el tiempo, (b) Intensidad con respecto al potencial.....	48
Figura 17 Voltamperograma cíclico de una solución 6 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1,0 M de KNO_3 ^[39] ..	49
Figura 18 Representación esquemática de algunos posibles patrones de nanoaleaciones o nanopartículas bimetálicas (a) Core-Shell, (b) mixto y (c) múltiples conchas ^[43] ..	52
Figura 19 Voltamperogramas cíclicos de varios sistemas de Pt en una solución 0,5 M de H_2SO_4 + 1M de metanol a una velocidad de barrido de 50mV/s ^[48] ..	54
Figura 20 Dependencia del tamaño promedio de las nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis ^[30] ..	57
Figura 21 Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas ^[36] ..	57
Figura 22 Representación esquemática del método de doble pulso ^[54] ..	60
Figura 23 Montaje experimental para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co por vía electroquímica.....	71
Figura 24 Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.	71

- Figura 25 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de cloruro de rodio (III), 0,001mol/L de cloruro de cobalto (II) y 0,1mol/L de bromuro de tetrabutilamonio en etanol/agua a -1,05; -1,25 y -1,45 V/Ag-AgCl.74
- Figura 26 Dependencia del diámetro de partícula en función de potencial aplicado.....75
- Figura 27 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de RhCl_3 , 0,001mol/L de CoCl_2 con variaciones en la concentración de TBABr, en etanol / agua a -1,45 V/Ag-AgCl76
- Figura 28 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con 0,5 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio.77
- Figura 29 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con 0,01 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio.79
- Figura 30 (a) Histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con 0,1 mol/L de TBABr y (b) Dependencia del diámetro de partícula en función de la concentración de estabilizante.80
- Figura 31 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 1×10^{-3} mol/L de RhCl_3 , 0,1mol/L de TBABr como estabilizante con variaciones en la concentración de CoCl_2 , a -1,45 V/Ag-AgCl81
- Figura 32 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con una concentración de 0,1 mol/L de cloruro de cobalto (II). ...82
- Figura 33 Aumento de una región de la figura 32.83
- Figura 34 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con una concentración de 0,01 mol/L de cloruro de cobalto (II) ..85

Figura 35 Voltamperograma cíclico de una lámina de rodio de 0,30 cm ² , en una solución de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.	86
Figura 36 Voltamperograma cíclico de nanopartículas de rodio, en una solución de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.	87
Figura 37 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de cobalto, sintetizadas a partir del electrodo de sacrificio de cobalto, utilizando como estabilizante bromuro de tetrapropilamonio 0,1 mol/L; en acetonitrilo, a -5 mA, en una pasta de grafito con partículas al 5% p/p en H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L a 10mV/s ^[19]	88
Figura 38 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,05V (síntesis 1) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25 mV/s.	89
Figura 39 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,25V (síntesis 2) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.	89
Figura 40 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V (síntesis 3) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.	90
Figura 41 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,05V; -1,25V y -1,45V (síntesis 1, 2 y 3 respectivamente); en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.....	91
Figura 42 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V; con variación en la concentración de bromuro tetrabutilamonio como estabilizante, en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.....	92
Figura 43 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V, con variación en la concentración de CoCl ₂ , en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.....	93

- Figura 44 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de cloruro de rodio (III), 0,001mol/L de cloruro de cobalto (II) y 0,1mol/L de bromuro de tetrabutilamonio en etanol a -1mA; -3mA y -5 mA.....95
- Figura 45 Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA.....96
- Figura 46 Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA.....96
- Figura 47 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de rodio (III), $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de cobalto (II) con variaciones en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en etanol a -5 mA..99
- Figura 48 Micrografías de campo claro para las nanopartículas de Rh-Co a corriente constante de -5mA (a) con 0,01 mol/L de TBABr, (b) con 0,5 mol/L de TBABr; y en (c) histograma correspondiente a las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas con 0,5 mol/L de TBABr.....100
- Figura 49 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de cloruro de rodio (III), 0,1mol/L de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante con variaciones en la concentración de cloruro de cobalto (II), en etanol a -5 mA.102
- Figura 50 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con 0,1mol/L de cloruro de cobalto (II).....103
- Figura 51 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de cloruro de cobalto (II), 0,1mol/L de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante con variaciones en la concentración de cloruro de rodio (III), en etanol a -5 mA.....104

- Figura 52 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a corriente constante con 0,1 mol/L de cloruro de rodio (III).105
- Figura 53 Comparación de cronopotenciogramas obtenidos para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Co con diferentes tipos de estabilizante a -5 mA.106
- Figura 54 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas con dodecil sulfato de sodio como estabilizante.....107
- Figura 55 Imágenes de TEM, en (a) nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a -5mA utilizando dodecil sulfato de sodio como estabilizante (aumento de la Figura 54), en (b) nanopartículas de Co dispersas en tolueno formando anillos o brazaletes ^[59]. .108
- Figura 56 Micrografías obtenidas para las nanopartículas de Rh-Co con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante (a) de campo claro (vista general) (b) de campo oscuro (c) histograma correspondiente.108
- Figura 57 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA; -3mA y -5mA (síntesis 4, 5, y 6 respectivamente); en H₂SO₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.....109
- Figura 58 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA; con variación en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en H₂SO₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.....111
- Figura 59 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; con variación en la concentración de cloruro de cobalto (II), en H₂SO₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.112

- Figura 60 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; con variación en la concentración de cloruro de rodio (III), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s. 113
- Figura 61 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; 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 25mV/s..... 114
- Figura 62 Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de Rodio sobre la oxidación del metanol, en una solución de H_2SO_4 y MeOH 0,5 mol/L, a 25 mV/s. 115
- Figura 63 Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de Rh, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH 0,5 mol/L, a 25 mV/s. 116
- Figura 64 Voltamperograma cíclico para un electrodo de Au/FePt en 0,1 mol/L de HCOOH + 0,1 mol/L HClO_4 a 100 mV/s ^[60]. 118
- Figura 65 Comparación de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a potencial constante (series A, B y C) sobre la oxidación del ácido fórmico. 119
- Figura 66 Ciclos de electrooxidación del ácido fórmico sobre un electrodo de rodio y sobre nanopartículas bimetalicas de RhCo sintetizadas a -1,45V/Ag-AgCl en medio acuoso y 0,01mol/L de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito. . 121
- Figura 67 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA; -3mA y -5mA (síntesis 4, 5, y 6 respectivamente), sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH 0,5 mol/L, a 25mV/s. 122

- Figura 68 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación en la concentración de TBABr como estabilizante, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y $HCOOH$ 0,5 mol/L, a 25mV/s. 123
- Figura 69 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación en la concentración de $CoCl_2$, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y $HCOOH$ 0,5 mol/L, a 25mV/s..... 124
- Figura 70 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación en la concentración de $RhCl_3$, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y $HCOOH$ 0,5 mol/L, a 25mV/s..... 124
- Figura 71 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación del tipo de estabilizante (bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio), sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y $HCOOH$ 0,5 mol/L, a 25mV/s. 125
- Figura 72 Ciclos de electrooxidación del ácido fórmico sobre un electrodo de rodio y sobre nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a -3 mA en medio acuoso y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito. 126

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Dependencia del potencial de reducción con respecto a la concentración de las sales metálicas de rodio y cobalto respectivamente.	23
Tabla 2 Resultados de la preparación de nanopartículas bimetálicas por vía electroquímica utilizando como estabilizante bromuro de tetraoctilamonio ^[36]	58
Tabla 3 Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de rutenio con diferentes densidades de corriente ^[17]	61
Tabla 4 Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de Ni, Fe y Co con diferentes densidades de corriente ^[19]	61
Tabla 5 Condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y su análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Co ^[16]	62
Tabla 6 Resumen de las condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de rodio a corriente constante.	63
Tabla 7 Resumen de las condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de rodio a potencial constante....	63
Tabla 8 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado.	68
Tabla 9 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante.....	69
Tabla 10 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V, con 0,5 mol/L de TBABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD.	78

Tabla 11 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V, con 0,1 mol/L de CoCl_2 y los valores reportados en las tablas de JPDS-ICDD.	83
Tabla 12 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA, con 0,1 mol/L de TBABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD.	97
Tabla 13 Condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental (EDX) para las síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante. .	98
Tabla 14 Potenciales de electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado.	121
Tabla 15 Potenciales de electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a corriente controlada.....	127
Tabla 16 Resumen de resultados obtenidos en TEM y EDX para las síntesis realizadas a potencial controlado.	140
Tabla 17 Resumen de resultados obtenidos en TEM y EDX para las síntesis realizadas a corriente constante.....	141

1.- INTRODUCCIÓN

La **nanociencia** es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de materiales de pequeñas dimensiones que van desde (1–100) nanómetros (un nanómetro “nm” equivale a 10^{-9} metros); el término **nanotecnología** es usado para definir la ciencia y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala. En otras palabras, la nanociencia trata de entender que sucede a estas escalas mientras que la nanotecnología busca manipularlo y controlarlo ^[1].

La ingeniería a nanoescala permite a los científicos transformar los materiales existentes o diseñar materiales totalmente nuevos, incorporando nanocompuestos. La nanotecnología no solo hace referencia a una rama única de las ciencias aplicadas, sino a un conjunto de técnicas diversas, que incluyen una variedad de disciplinas científicas permitiendo así, que puedan ser utilizados en cientos de productos ^[2].

En los últimos años se ha registrado un crecimiento explosivo de la nanociencia y la nanotecnología debido a la disponibilidad de nuevas estrategias para la síntesis de nanomateriales y nuevos métodos para la caracterización y manipulación de los mismos. Sin embargo, no hay que olvidar que no todo en la nanotecnología es nuevo. Muchas tecnologías existentes emplean procesos en nanoescala como por ejemplo la catálisis ^[1].

Dentro del área de la nanotecnología, la preparación de nanopartículas cobró recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que en los últimos años se han desarrollado distintas técnicas de preparación de nanopartículas, que tienden a controlar las características morfológicas del producto obtenido; estas incluyen métodos físicos y químicos: preparación en fase vapor, evolución fotoinducida, reducción electroquímica, microemulsiones, entre otras ^[3].

El estudio de las nanopartículas metálicas para su uso como material electrodo, es uno de los aspectos más relevantes en la electrocatálisis. Esta clase de materiales, esta siendo utilizado en sistemas altamente interesantes tales como celdas de combustibles y electrodos de difusión de gas. Por ejemplo, la celda de combustible está siendo utilizada para reemplazar los procesos de combustión en automóviles pequeños, como una alternativa para evitar la contaminación producida por el CO₂, así como para sustituir los combustibles fósiles, los cuales tienen una vida limitada, uno de los aspectos más importantes de esta clase de sistemas es la información acerca del tamaño y distribución de tamaño de la nanopartícula [4].

En el siguiente trabajo se propone la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Co por vía electroquímica y su caracterización a través de técnicas electroquímicas y por microscopía electrónica de transmisión.

Las reacciones de oxido-reducción para este par metálico son:



Donde, según la ecuación de Nerst, el potencial de reducción varía con respecto a la concentración de metal según se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1 Dependencia del potencial de reducción con respecto a la concentración de las sales metálicas de rodio y cobalto respectivamente.

Concentración (mol/L)	E _{Rh} (V/ENH)	E _{Co} (V/ENH)
1	0.80	-0.28
0,1	0.78	-0.31
0,01	0.76	-0.34
0,001	0.74	-0.37

2.- REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Nanopartículas Metálicas

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

Actualmente se define un “*coloide*” como una partícula muy pequeña, la cual se mantiene dispersa en otra fase y presenta dimensiones que van desde los nanómetros hasta el micrón ^[4,5].

En 1861 Graham introduce el término coloide para describir un material insoluble como el cloruro de plata u oro que poseía una dispersión lenta y que no cristalizaba en una solución acuosa. En 1992 Günter Schmid propuso que normalmente se denomina como coloide a partículas entre 15-40 nm y clusters entre 2-4 nm ^[4].

Otra manera de definir coloide es considerándolo como un agregado de átomos metálicos, principalmente de metales de transición, con un tamaño comprendido entre 1-20 nm o incluso hasta 1 μm , el cual posee ciertas propiedades que lo hacen diferente de los agregados metálicos de gran tamaño. Estos nanoagregados de átomos se encuentran suspendidos en una fase diferente a la que ellos constituyen, ya sea líquida o gaseosa. Sin embargo, el tamaño de las partículas no es la única condición que se debe cumplir para definir un coloide, ya que existen otro tipo de agregados metálicos o moléculas metálicas con tamaños muy similares los cuales son llamados “*clusters metálicos*”, como por ejemplo el cluster $[\text{Ni}_{34}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}]$ que posee un diámetro aproximado de 11Å, lo que solapa con el rango de los coloides ^[4]. El primero en introducir el término “*Clusters*” fue F.A. Cotton en los años 60, donde los define como un grupo de dos o más átomos metálicos entre los que existen enlaces fuertes o directos ^[6].

Según Lewis ^[7], un cluster se define como una molécula de dos o más enlaces metal-metal. Las soluciones coloidales representan una distribución de tamaños de

partículas en solución, mientras que un cluster es una entidad molecular discreta. Los clusters se encuentran saturados coordinativa y electrónicamente por los enlaces metálicos y por los ligandos que posee a diferencia de los coloides metálicos.

Lewis también dice que cuando los coloides metálicos son separados de la fase donde se encuentran suspendidos son llamados nanopartículas metálicas. Si resumimos la información obtenida tenemos que las nanopartículas metálicas son partículas aisladas, generalmente de forma esférica, que poseen tamaños entre 1-100 nm que no representan compuestos químicos con un enlace metal – metal bien definido con una determinada nuclearidad, sino que son “racimos” de átomos rodeados de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración ^[8,9,10]. Sin embargo, es común encontrar en la literatura que se emplee el término clusters o nanopartículas sin distinción alguna.

Hace más de 1000 años artesanos vitralistas ya sabían que al agregar pequeñas cantidades de oro o plata durante la fabricación del vidrio podían producir las tonalidades rojas y amarillas en los vitrales (ver Figura 1). A mediados del siglo XVII Andreus Cassius descubre el llamado “*Purple of Cassius*”, un coloide de oro que se utiliza como pigmento de esmalte de vidrio y cerámica China. Unos años más tarde Johann Kunchel perfeccionó la técnica de tintar el vidrio de color rubí. En todas las preparaciones, el color brillante era debido a la presencia de partículas de oro coloidales. Luego las soluciones alcohólicas de oro fueron prescritas como tónicos y elixires, e incluso empleadas en el tratamiento de la artritis ^[10].

Hoy en día se sabe que pequeñas cantidades de nanopartículas permite cambiar las propiedades de los materiales ^[11]. Y sigue aumentando el interés en el mundo científico debido a las propiedades únicas que presentan estos sistemas. Las propiedades electrónicas, catalíticas, magnéticas y ópticas de estos sistemas coloidales tienen un gran interés tecnológico.

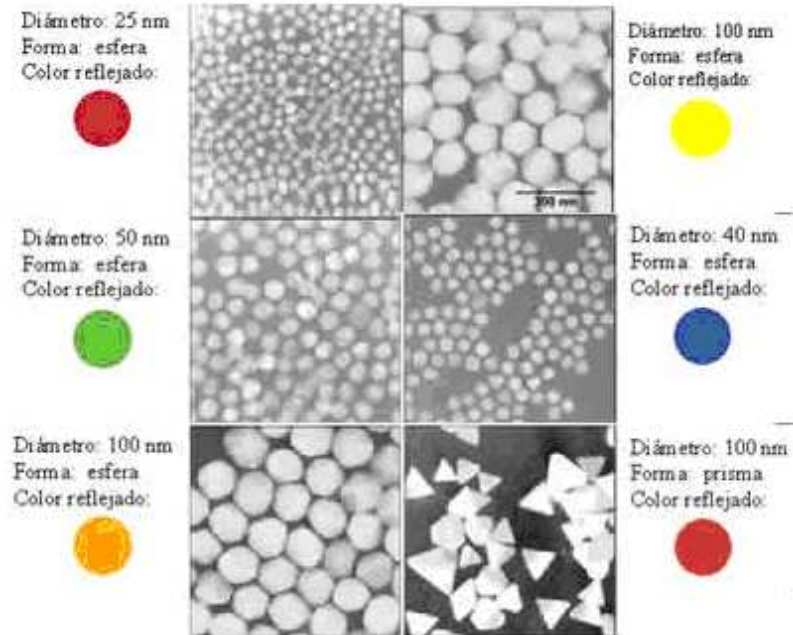


Figura 1 Propiedades ópticas de las nanopartículas de oro según su tamaño ^[11].

En su publicación, Schmid ^[4] propone que en las nanopartículas metálicas se dan dos fenómenos, los cuales son responsables de que ellas se comporten de manera diferente al estado sólido, atómico o molecular; el primer fenómeno se refiere a la gran área superficial que presentan estos sistemas y el segundo se refiere a lo que se conoce como efectos cuánticos debidos al tamaño.

Para explicar el primer fenómeno se debe tomar en cuenta el modelo propuesto por Ostwald en el año 1907; en éste modelo Ostwald se imagina un cubo de metal de 1 cm de arista. Este cubo de 1 cm³ tiene un área superficial de 6 cm² y si se supone que el cubo es de un metal como el hierro, que tiene una densidad de 8 g/cm³, un peso atómico de 50 y un diámetro atómico de 0,245 nm, resulta que este cubo contiene alrededor de 5×10^{24} átomos, de los cuales solo el 10⁻⁵ % se encuentran en la superficie. Si dividimos el cubo en 1000 pequeños cubos de 0,1 cm de arista, el área superficial en éste caso sería de 60 cm² aumentando así la proporción de los átomos de la superficie

a 10^{-4} %. La mayoría de los átomos del cubo se encuentran en el interior rodeados de una corteza de átomos dando lugar al número máximo de coordinación. Sin embargo, si se divide el cubo original en 10^{18} cubos de 10 nm de arista, el área superficial será de 60 m^2 y el 10% de los átomos se encontrarán en la superficie; para cubos de 2,5 nm la fracción aumenta a un 60% y finalmente si se divide en cubos de 1 nm de arista, el 100% de los átomos estarán en la superficie. En la siguiente figura se ilustra el aumento de los átomos superficiales. Inicialmente se parte de un cubo constituido por 4096 átomos totales (N) de los cuales 1352 son superficiales (n), a éste cubo se le realizan subdivisiones en 8 hasta llegar a 64 cubos, en éste momento se tendrá que $N = 4096$ y $n = 3584$, obteniendo con esto un aumento en los átomos superficiales de 33% a 87,5% [12].

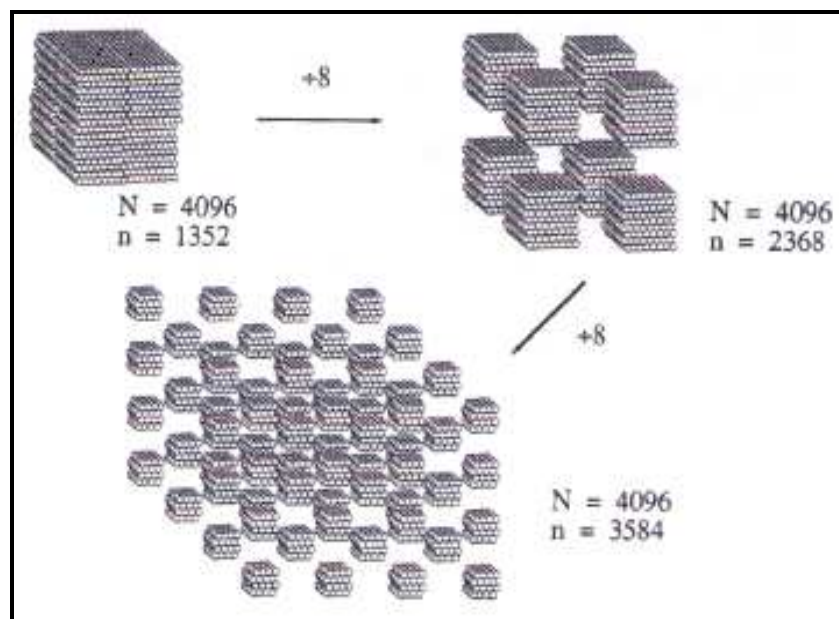


Figura 2 Ejercicio de Ostwald. División de un cubo de 1 cm^3 ($N =$ átomos totales, $n =$ átomos superficiales) [8].

De esta manera, las nanopartículas presentan propiedades fisicoquímicas distintas a aquellas que presentan el material másico y a las propiedades de los átomos

y moléculas, es por ello que se dice que las nanopartículas no obedecen ni las leyes de la química cuántica ni a las leyes de la física clásica [4, 5, 10,13,14,15]. El tamaño de los materiales nanoestructurados conduce a un aumento en la cantidad de átomos superficiales tal y como vimos anteriormente y es esto lo que precisamente hace tan atractivas a las nanopartículas para su uso en catálisis y electrocatálisis. En ambos casos, la gran área superficial es un factor importante pues las reacciones se llevan a cabo en la superficie de los catalizadores y electrocatalizadores y al utilizar nanopartículas se puede lograr no solo un aumento del número de átomos superficiales sino a su vez un aumento de sitios activos, lo que se traduce en un incremento en la actividad del catalizador [3,12,16,17].

El segundo fenómeno está relacionado con las propiedades electrónicas que presentan las nanopartículas metálicas con diámetros entre 1-10 nm. Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud de onda crítica. Cuando las dimensiones de un sólido son comparables con una o más de esas longitudes características, los fundamentos de su funcionamiento cambian [18]. La transición de mecánica clásica a mecánica cuántica se observa cuando el tamaño de las nanopartículas es comparable con la longitud de onda de electrones o huecos que conducen la corriente. La banda de conducción y la banda de valencia se separan en niveles discretos y cuantizados debido al confinamiento espacial de los portadores de carga. La diferencia entre los niveles electrónicos y las bandas se incrementa con la disminución del tamaño de las partículas, pues al estar más cerca del par portador, la interacción coulombica no se puede despreciar [19].

La Figura 3 nos ayuda a visualizar este efecto, lo más resaltante es ver el distanciamiento de las bandas a medida que pasamos del nivel atómico hasta llegar al nivel másico.

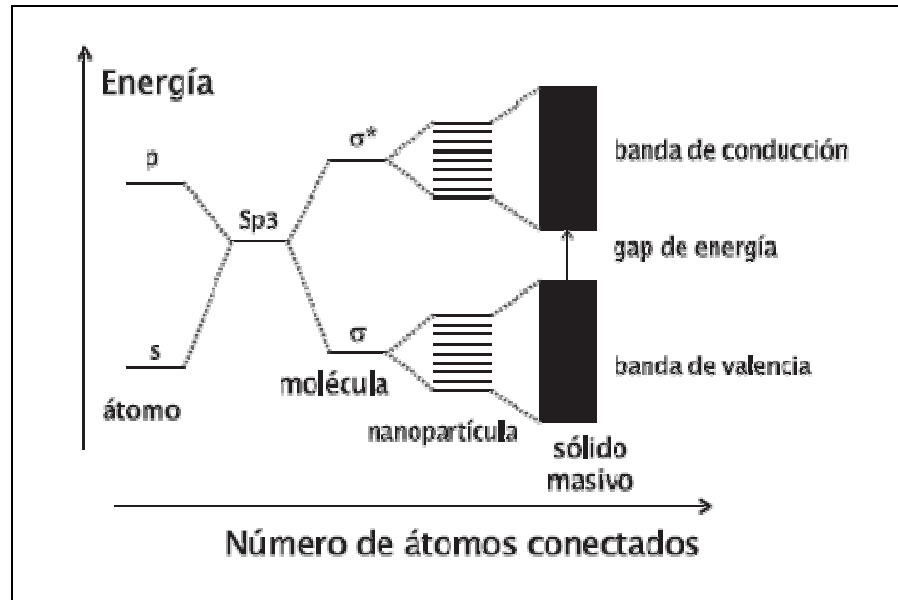


Figura 3 Niveles electrónicos en función del número de átomos unidos. Mediante la unión de átomos, los niveles discretos de energía de los orbitales atómicos se juntan en bandas de energía ^[1].

2.2 Importancia de las nanopartículas.

Anteriormente se comentó que el estudio y uso de las nanopartículas es de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones en diversos campos como:

- Energías alternativas, energía del hidrógeno, pilas (celdas) de combustible, dispositivos de ahorro energético.
- Computación cuántica, semiconductores, nuevos chips.
- Aplicaciones industriales muy diversas: tejidos, deportes, materiales cerámicos, automóviles, cosméticos, pinturas, construcción, envasados de alimentos, pantallas planas.
- Contaminación medioambiental.

- Seguridad, microsensores, industria militar.
- Aplicaciones médicas y biológicas, especialmente para combatir el cáncer y otras enfermedades.

Pero, la aplicación más importante de las nanopartículas metálicas es en el campo de la catálisis, ya que presentan una serie de posibilidades únicas tanto en la catálisis homogénea como en la heterogénea, principalmente gracias a su gran área superficial y al hecho de que un alto porcentaje de átomos se encuentran en la superficie ^[10, 20].

En general, las nanopartículas metálicas pueden actuar como catalizadores en medios orgánicos o en medios acuosos, en condiciones de catálisis homogénea. Estos sistemas coloidales catalizan una amplia gama de reacciones, siendo la hidrogenación la más común. En referencia a la catálisis heterogénea, la reacción se lleva a cabo presencia de coloides que han sido previamente depositados sobre un soporte (alúmina, carbón, sílice, dióxido de titanio, etc.) y son utilizados con éxito en reacciones de hidrogenación de dobles enlaces C-C, de grupos carbonilos, de enlaces insaturados C-N y en la reducción de enlaces N-O ^[10].

2.3 Estabilización de nanopartículas metálicas.

Existen dos problemas principales en la síntesis de nanopartículas metálicas, el primero de ellos es controlar eficientemente el crecimiento de las partículas en términos de distribución de tamaño, estructura y composición de las partículas, ya que de ello dependen las propiedades del material. En segundo lugar se requiere una eficiente estabilización de las partículas en un soporte, para así, asegurar la durabilidad del material en las reacciones catalíticas y electrocatalíticas ^[4, 14, 15, 21].

Dos partículas separadas por una distancia pequeña pueden estar atraídas entre sí por fuerzas de Van Der Waals. En ausencia de algún tipo de fuerza repulsiva que

contrarreste, las partículas coagulan y la dispersión es inestable ^[10]. La teoría de Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek (DLVO) explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados comparando la atracción de Van Der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva ^[22].

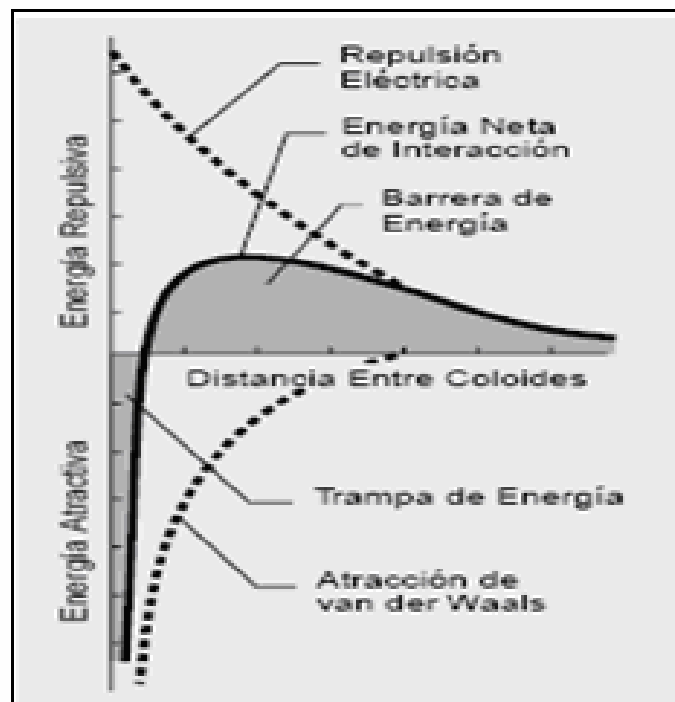


Figura 4 Curva de energía neta de interacción ^[22].

Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide bien para aumentar o disminuir la barrera energética, ya que esta es la que nos indica cuan estable es el sistema ^[22].

Otra manera de explicar la estabilidad de las dispersiones coloidales, es a través de un pin de Bowling en tres estados diferentes (Figura 5), donde se relaciona la altura del centro de masa con la energía libre, por lo cual el estado que tenga la menor altura del centro de masa, tendrá la menor energía libre, caso que corresponde a (c). En (a) se observa que el sistema posee cierta estabilidad, pero que no es total, ya que al aplicar una fuerza se perturba el estado y pasa al estado más estable. El estado de transición (b), llamado inestable, debido a que es un estado transitorio por el cual pasa el sistema para llegar de (a) a (c) ^[23].

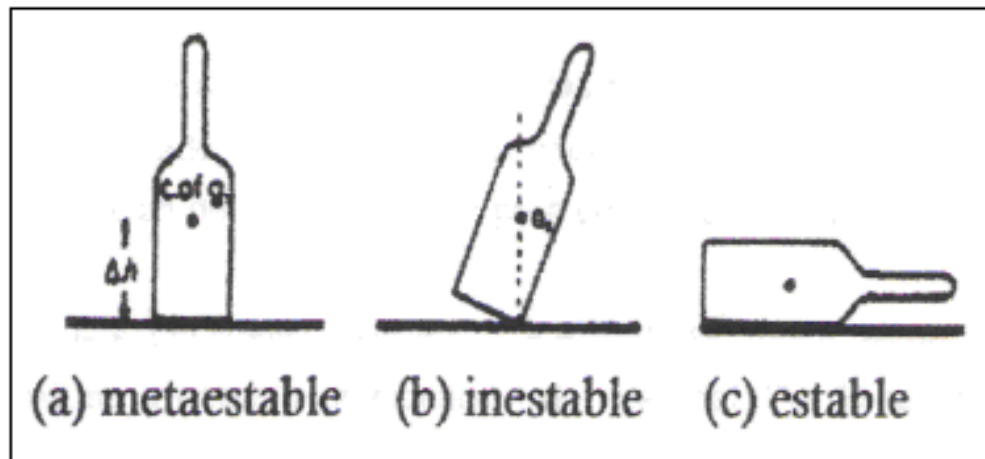


Figura 5 Ejemplo de estabilidad en los sistemas coloidales ^[23].

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

Las partículas coloidales tienden a aglomerarse hasta alcanzar un mínimo de energía, y es cuando comienza la precipitación del material. Por esto, deben ser estabilizados para evitar la aglomeración en partículas más grandes y eventualmente, en material voluminoso. Se conocen dos efectos por el cual puede funcionar un estabilizante:

2.3.1 Estabilización Electroestática.

Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas y los correspondientes contraiones ^[10].

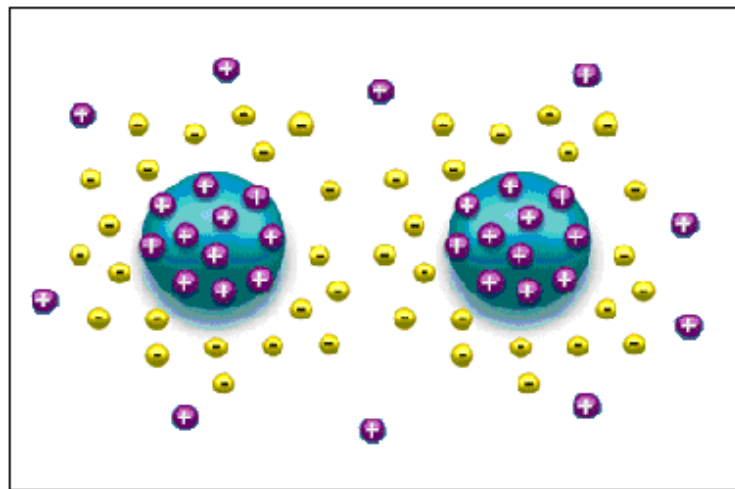


Figura 6 Estabilización de partículas por efecto electrostático ^[20].

Si el potencial asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión electrostática es capaz de prevenir la aglomeración. Este tipo de estabilización es más efectiva en disolventes con una elevada constante dieléctrica, por eso generalmente se utilizan compuestos iónicos como halogenuros, carboxilatos o polioxoaniones, disueltos en solución ^[10,24].

2.3.2 Estabilización Estérica.

Se produce cuando el centro metálico se envuelve con una serie de capas de material que normalmente es voluminoso. Estas moléculas adsorbidas proporcionan una barrera estérica y de ésta manera, los centros metálicos están separados el uno del otro, previniéndose la aglomeración. Los principales tipos de estabilizadores son:

polímeros orgánicos (polivinilpirrolidona (PVP), y acetato de celulosa), polímeros inorgánicos (SiO_2 , Al_2O_3 , en carbón y alquimias), copolímeros de bloque, ligandos basados en P, N y S donadores (aminas, tioéteres, fosfinas y tioles...), tensioactivos (catiónicos o aniónicos como el cloruro de dodeciltrimetilamonio o el dodecilsulfato sódico), β -ciclodextrinas, dendrímeros, etc... [10].

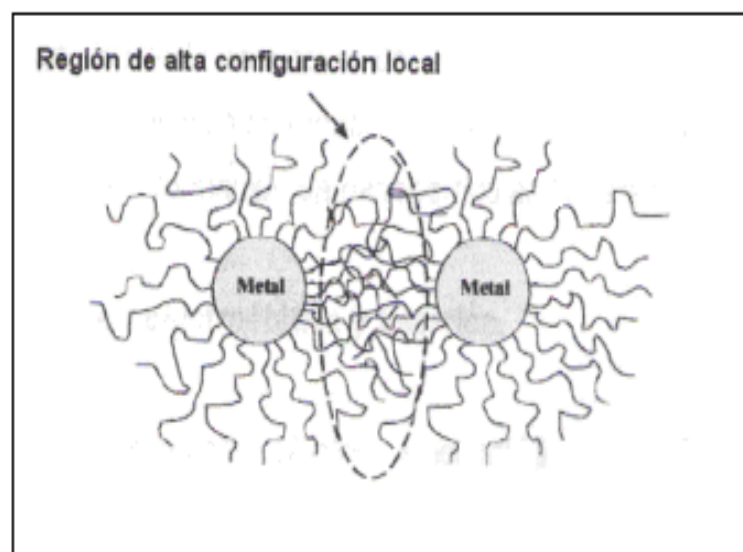


Figura 7 Estabilización estérica por moléculas de polímeros o surfactantes [8].

En el caso particular de los polímeros, la elección de este está determinada en base a consideraciones de la solubilidad del precursor del coloide metálico, el solvente utilizado y la capacidad del polímero de estabilizar las partículas de metal en el estado coloidal [25].

El polímero, juega un papel importante en la formación de coloides monometálicos y bimetálicos; Toshima et. Al, han considerado el rol del polímero (PVP) para el caso de las partículas bimetálicas [20,26]. Ocurre como primera etapa del proceso la formación del complejo (polímero – metal) bajo condiciones suaves de reducción, por ejemplo etanol. Existe evidencia de que el polímero puede coordinarse al metal antes

de la reducción ^[27] para formar así el ión complejo (polímero – metal), luego ocurre la reducción del ión metálico de mayor potencial redox, finalmente el segundo ión metálico se reduce para formar agregados atómicos de metales cerivalentes que originan la formación de nanopartículas bimetálicas.

Cuando estos dos tipos de estabilización actúan en conjunto se puede hablar de una estabilización electroestérica, para lograr esto se acostumbra a utilizar surfactantes iónicos, como por ejemplo el bromuro de tetraoctilamonio ((C₈H₁₇)₄NBr), con el cual se logra generar la doble capa eléctrica por las cargas del bromuro y del amonio cuaternario, para así tener la estabilización por efecto electrostático, y a su vez las cadenas alquílicas voluminosas del amonio cuaternario generan una barrera física que conlleva a una estabilización por efecto estérico ^[10, 20, 22]. Este efecto de los iones de tetraalquilamonio rodeando al núcleo metálico cargado negativamente apantallado por el grupo alquilo lipofílico explica la gran “solubilidad” de las nanopartículas en solventes orgánicos y su gran estabilidad ^[27].

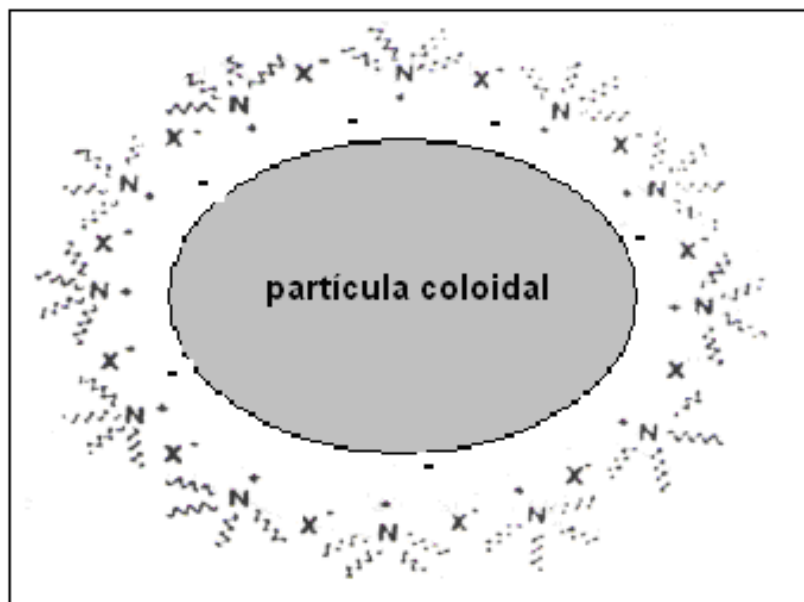


Figura 8 Estabilización de una partícula con R₄NBr ^[28].

2.4 Síntesis de nanopartículas.

Hasta ahora existen dos vías para la obtención de nanopartículas metálicas y estas son: por vía física (la cual consiste en una subdivisión mecánica de un bloque metálico) y por vía química (la cual consiste en la nucleación y aglomeración de átomos metálicos). La siguiente figura ayuda a ilustrar ambos métodos.

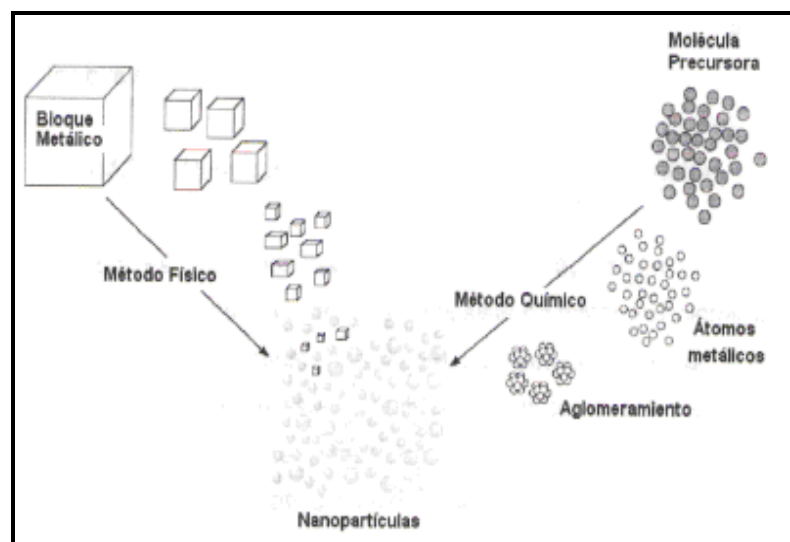


Figura 9 Esquema general de los métodos de obtención de nanopartículas metálicas ^[29]

2.4.1 Métodos de obtención de nanopartículas por vía física.

También se les conoce como métodos de alta energía y consisten en obtener las nanopartículas logrando subdivisiones del material másico. Algunos de los métodos físicos empleados para ello son:

- Ablación láser.
- Bombardeo atómico.
- Deposición de agregados metálicos por plasma sobre películas de polímeros.

- Litografía de rayo electrónico.
- Deposición de vapores metálicos.
- Molienda.
- Arco de carbón.

2.4.2 Métodos de obtención de nanopartículas por vía química.

Son varios los métodos químicos que permiten la obtención de nanopartículas metálicas y entre ellos se encuentran:

- Reducción de sales de metales de transición.
- Termólisis o descomposición térmica.
- Fotólisis y radiólisis.
- Descomposición sonoquímica.
- Desplazamiento de ligandos en complejos Organometálicos.
- Condensación de vapor químico.
- Microemulsiones.
- Electroquímica.

En este trabajo se sintetizarán nanopartículas por vía electroquímica, por lo que a continuación describiremos los aspectos más resaltantes de este método.

2.4.2.1 Síntesis electroquímica.

La preparación de coloides mono y bimetálicos mediante la síntesis electroquímica fue desarrollada por Reetz y colaboradores en el año 1994 ^[30]. El proceso puede ser dividido en seis pasos elementales:

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

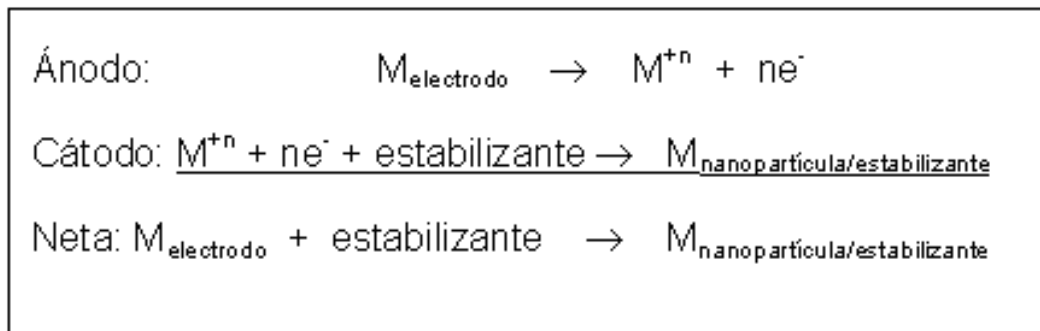


Figura 10 Esquema general de la reacción de óxido – reducción que ocurre en la síntesis electroquímica ^[30].

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

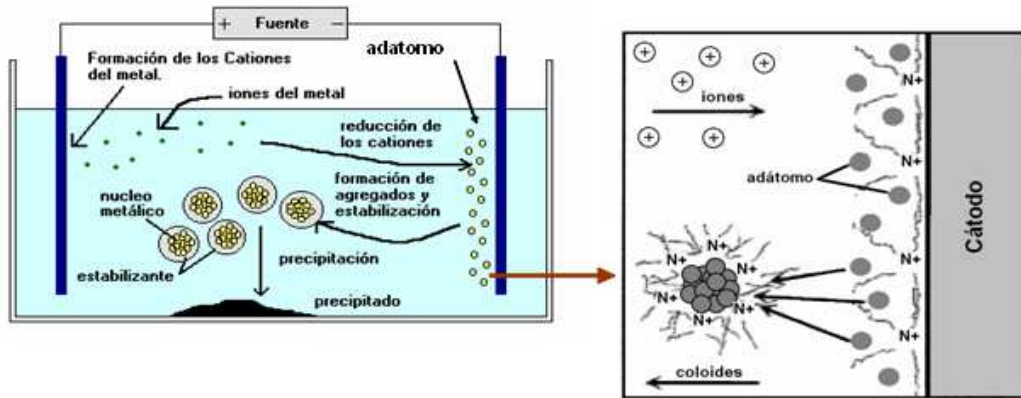


Figura 11 Proceso electroquímico para la formación de nanopartículas metálicas estabilizadas ^[30].

Según los estudios realizados por Reetz, en su metodología se varía la corriente a través del tiempo encontrando que mediante esta variable se puede controlar el tamaño promedio de partícula y la distribución. A causa de esto se hace necesario ir más a fondo sobre el método de síntesis electroquímica y describir las dos técnicas que la fundamentan.

2.4.2.1a Cronopotenciometría.

La cronopotenciometría es una técnica electrolítica, que consiste en el estudio del comportamiento del potencial de un electrodo indicador a través del tiempo mientras se mantiene una densidad de corriente constante ^[31]. El montaje necesario para realizar una electrólisis con una densidad de corriente controlada consta de dos electrodos: un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, entre los cuales se deja pasar una corriente que se mantiene constante en el tiempo con la ayuda de un galvanostato, ocurriendo así el proceso faradaico en el medio sin ningún control del potencial. Esta técnica es poco específica, dado que la corriente está obligada a circular con un valor fijo y para lograr esto, una o varias especies deberán ser oxidadas en el ánodo y una o varias

especies deberán ser reducidas en el cátodo, esto se debe a que el potencial de la celda tiende a variar a expensas de mantener una corriente constante ^[8,32].

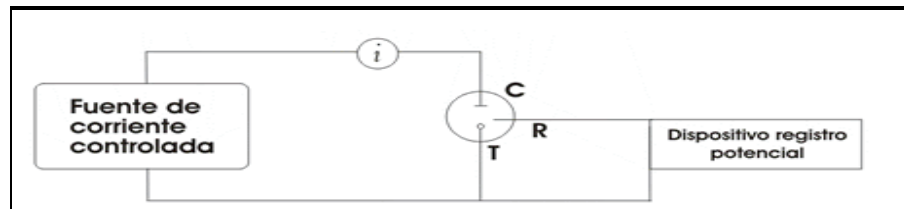


Figura 12 Esquema experimental para una electrólisis a corriente controlada ^[33].

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

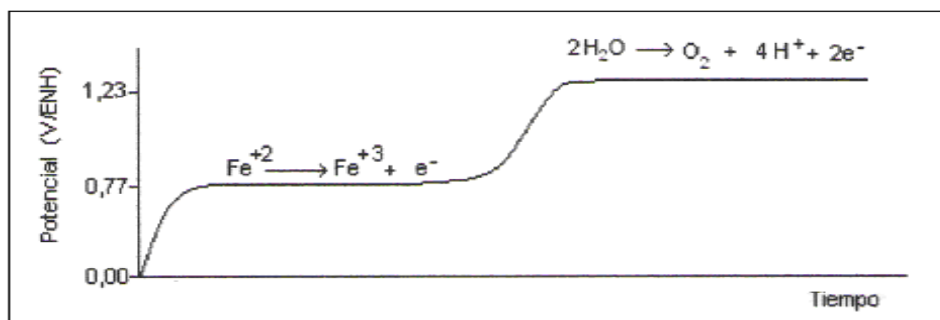


Figura 13 Curva de la variación del potencial a través del tiempo para una electrólisis a densidad de corriente constante ^[35].

2.4.2.1b Cronoamperometría.

Esta técnica consiste en aplicar un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y así estudiar la variación de la corriente con respecto al tiempo. Para este procedimiento se utiliza una celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo, el contraelectrodo y un electrodo de referencia, todos conectados a un potenciostato. El potencial que circula entre los electrodos de trabajo y de referencia se mantiene constante a pesar de la diferencia de potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La corriente del sistema pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y es la que varía con el tiempo [32, 33, 35].

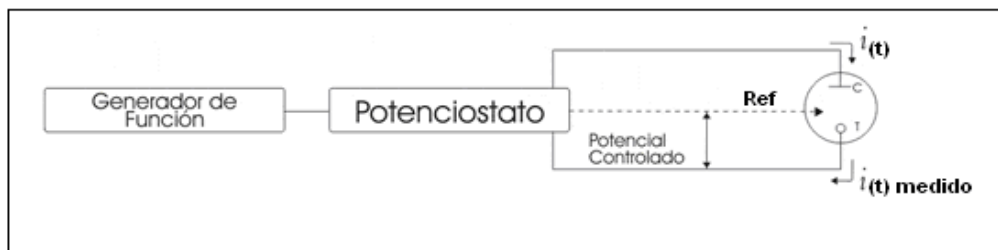
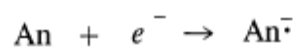


Figura 14 Esquema experimental para una electrólisis a potencial controlado [33].

Con el siguiente ejemplo se puede comprender mejor la técnica; consideremos una solución de antraceno en dimetilformamida (DMF) desoxigenada, el potencial inicial sobre el electrodo E_1 debe estar en la región de potencial en el cual no ocurre ningún proceso faradaico. Por otro lado, el potencial aplicado E_2 , considerando que se va a reducir el antraceno, debe tener un valor de potencial más negativo, el cual garantice que el antraceno se reduzca rápidamente sobre la superficie del electrodo, de tal manera, que no pueda coexistir en la superficie del mismo, haciendo que su concentración en este lugar sea aproximadamente cero y el antraceno se reduce totalmente en el electrodo a su anión radical:



Este proceso requiere de una gran cantidad de corriente para que ocurra instantáneamente. Como consecuencia se produce un flujo de corriente que mantiene la condición de total reducción en la superficie del electrodo. La reducción inicial genera un gradiente de concentración en torno al electrodo, que causa un flujo constante de antraceno desde el seno de la solución a la superficie del electrodo. Este material que llega al electrodo, es eliminado por reducción. Ese flujo de antraceno y por consiguiente la corriente, es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. El flujo continuo de antraceno causa una zona de agotamiento de antraceno de cierto espesor; de esta manera, la pendiente de la curva de concentración en la superficie disminuye en el tiempo y de igual manera le ocurre a la corriente. Este tipo de electrólisis es más efectiva frente a las reacciones de óxido – reducción, debido a que las reacciones que pueden ocurrir en el medio dependen del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo ^[32].

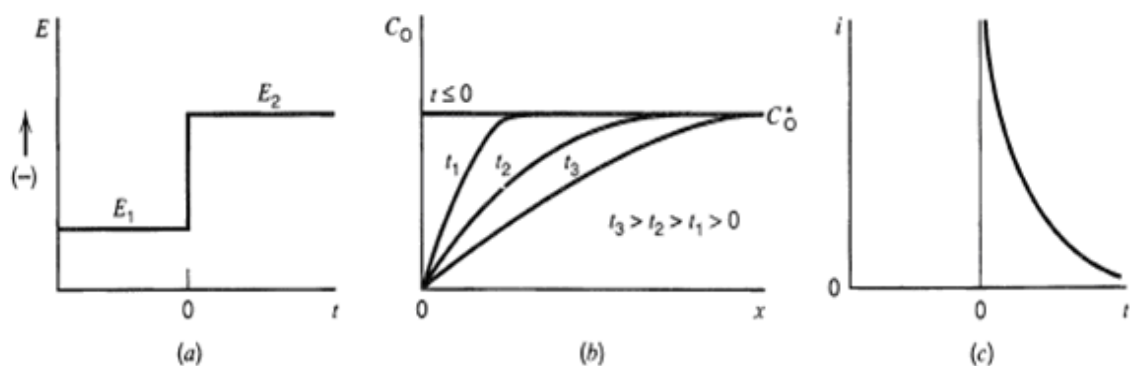


Figura 15 (a) Función aplicada experimentalmente por el potenciostato sobre el electrodo de trabajo; (b) curvas de concentración con respecto a la distancia, para diferentes tiempos en el experimento; (c) flujo de corriente en función del tiempo ^[32].

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

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

El radio crítico de una nanopartícula (r_{crit}) está dado por la ecuación (1):

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

Donde M es el peso molecular, γ es la tensión superficial, F es la constante de Faraday, η es el sobrepotencial, ρ es la densidad de la partícula y n es el estado de oxidación. De esta manera el r_{crit} es inversamente proporcional al sobrepotencial y éste está directamente relacionado con la densidad de corriente ^[8,36].

2.5 Caracterización de nanopartículas de metales de transición.

La caracterización de las nanopartículas ya sean metálicas o bimetálicas, se basa principalmente, en establecer el tamaño de la partícula, su estructura y su composición.

Existen diferentes técnicas con las cuales se pueden caracterizar a las nanopartículas y entre ellas están ^[8, 10, 12]:

- Microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).
- Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).
- Espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Espectroscopía de absorción atómica (EAA).
- Espectroscopía UV – visible (UV – visible).
- Espectroscopía de resonancia paramagnética del electrón (EPR).
- Espectroscopía diamagnética nuclear (EDN).
- Espectroscopía Mossbauer.
- Técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica (VC).

A continuación se detallarán las técnicas que se utilizarán para la caracterización de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co.

2.5.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la interacción que se produce cuando una muestra delgada es irradiada con un haz de electrones de alta energía. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como: emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X característicos, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, etc.), el microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la

difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra ^[10, 12, 37].

Existen tres métodos diferentes de trabajo en un microscopio electrónico de transmisión los cuales son:

- **Campo claro:** cuando la imagen de la muestra se forma con los electrones que han sido poco o no dispersados por la muestra (electrones transmitidos).
- **Campo oscuro:** cuando la imagen se forma con los electrones que han sido dispersados un cierto ángulo por la muestra.
- **Difracción de electrones:** cuando la imagen observada es el patrón de difracción de la muestra. Este se forma en el plano posterior a la lente objetiva del microscopio. Dicho patrón proporciona información acerca de la cristalinidad de la muestra.

Los patrones de difracción obtenidos en un microscopio electrónico proporcionan información cualitativa de: (a) la identidad de fases y su orientación con respecto a la matriz, (b) la descripción cristalográfica exacta del cristal, defectos producidos por deformaciones, irradiación, etc., (c) el tipo de estructura que presenta la partícula, dependiendo del tipo de patrón que presente la misma. Si el patrón es de anillos, se dice que la partícula es policristalina, si es de puntos, se dice que es monocristalina y si es de anillos difusos, la partícula es amorfa ^[38].

Es indispensable que la muestra sea delgada (muestras con espesores no mayores de 100 nm) para que pueda ocurrir la transmisión de electrones, cuanto menor es el espesor de la muestra, mejor será la calidad de la imagen que se puede obtener ^[38].

2.5.2 Espectrometría fotoeléctrica de rayos X (XPS).

Esta técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor [17].

Puesto que la energía del haz es ($h\nu$), el fotoelectrón sale con una energía cinética E_k , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura (E_L) del átomo en partículas, característica de cada elemento. Estas variables se resumen en la ecuación (2):

$$E_L = h\nu - E_k \quad (2)$$

Esta altamente demostrado que medidas de XPS dan información acerca de la energía relativa del nivel de Fermi y de la intensidad de la foto emisión también es posible proporcionar los estados de valencia u oxidación de la nanopartícula metálica [16, 32].

2.5.3 Voltamperometría cíclica (VC).

El estudio electroquímico de un sistema, permite determinar parámetros que indican los tipos de procesos que ocurren durante la óxido – reducción de dichos sistemas. Existen diferentes técnicas por las cuales se puede realizar estudios electroquímicos entre estas están la voltamperometría cíclica y la voltamperometría lineal. Esta es la técnica más utilizada para la caracterización electroquímica de cualquier tipo de material [1, 12, 17].

En la voltamperometría cíclica, la respuesta en corriente que se obtiene en un electrodo pequeño colocado en una solución sin agitación es provocada por una variación en el potencial de forma triangular, como se muestra en la Figura 16 (a). La

variación del potencial se realiza a una velocidad v ($V \cdot s^{-1}$), y el potencial a tiempo t está dado por la ecuación (3) [32, 39]:

$$E_{(t)} = E_i + vt \quad (3)$$

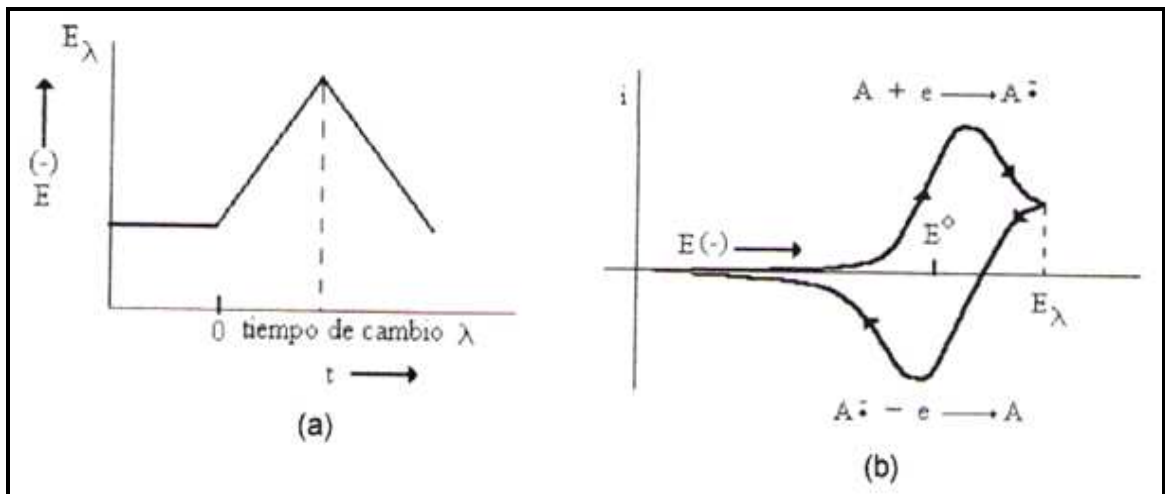
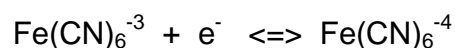


Figura 16 (a) Variación del potencial con el tiempo, (b) Intensidad con respecto al potencial [40].

Teniendo como resultado un gráfico de i vs. E (voltamperograma) como el que se muestra en la Figura 16 (b), donde E^0 es el potencial de equilibrio, E_{λ} es el potencial de cambio.

En el siguiente ejemplo observaremos el voltamperograma obtenido para una solución 6 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1,0 M de KNO_3 , sobre un electrodo de platino, donde la reacción en el ánodo es:



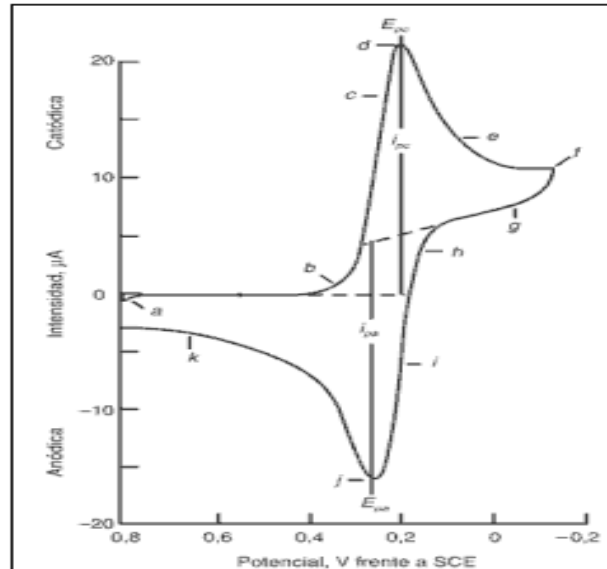


Figura 17 Voltamperograma cíclico de una solución 6 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en 1,0 M de KNO_3 [39].

El barrido para esta solución empieza a un potencial de +0,8V, se observa una pequeña corriente anódica, que inmediatamente llega a cero cuando se continua el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la oxidación del agua para dar oxígeno (a potenciales más positivos, esta corriente aumenta rápidamente y se hace bastante grande a +0,9V). No se observa corriente entre un potencial de +0,7 y +0,4V, ya que no hay especies reducibles u oxidables entre este intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0,4V, se desarrolla una corriente catódica (Punto **b**) debida a la reducción de ión hexacianoferrato (III) a hexacianoferrato (II). En la región entre **b** y **d** tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de $Fe(CN)_6^{-3}$ se hace cada vez menor. La corriente del pico se debe a dos componentes. Una es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. La segunda es la corriente controlada por difusión normal. La primera corriente disminuye rápidamente (Puntos **d** a **f**) a medida que la capa de

difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. En el punto -0,15V (f), se invierte la dirección del barrido. Sin embargo la corriente continua siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$. Una vez que el potencial es suficientemente positivo para que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ no pueda ocurrir, la corriente cae a cero y entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la reoxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica da un pico y después disminuye a media que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ acumulado se consume en la reacción anódica [39].

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son los potenciales de pico y las corrientes de pico, estos son utilizados para los cálculos de algunos parámetros electroquímicos. La corriente de pico originada durante el barrido de potencial depende de diversos factores, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A \cdot C_0^* \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (4)$$

donde n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), C_0^* es la concentración de la especie electroactiva ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D_0 es el coeficiente de difusión de dicha especie ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y v es la velocidad de barrido ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

La voltamperometría ya sea cíclica o lineal, son conocidas como voltamperometría en régimen estacionario, esto hace referencia al grosor de la capa difusiva, la cual varía durante el barrido, debido a que este grosor depende de las especies presentes en la región más cercana a la superficie del electrodo. Tomando como ejemplo el sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ descrito anteriormente, al inicio del barrido, en la región más cercana al electrodo, se encuentra presente la especie reducida, a medida que el barrido avanza, la concentración de esta especie comienza a disminuir y la concentración de la especie oxidada comienza a aumentar, esto produce un cambio en

el entorno del electrodo, que trae como consecuencia una variación en el grosor de la capa difusiva ^[32, 39].

2.6 Nanopartículas bimetálicas.

En los últimos años se ha hecho énfasis en el estudio de las nanopartículas bimetálicas, esto se debe a que al realizar la síntesis con otro metal, el material obtenido posee nuevas e interesantes propiedades. Generalmente, la adición de un segundo metal mejora las propiedades magnéticas, su actividad y selectividad ^[8, 12,16,17,41,42].

En ciencia de los materiales, las propiedades de los sistemas metálicos pueden ser mejoradas mezclando dos o más elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. Los métodos de síntesis de estos sistemas bimetálicos y su caracterización son los mismos que para las nanopartículas monometálicas. En la mayoría de los casos, las propiedades de la aleación se ven mejoradas debido al efecto de sinergia y a la gran variedad de composiciones y estructuras, lo que ha permitido un amplio campo de aplicación en electrónica, ingeniería y catálisis. El interés de fabricar materiales con propiedades bien definidas en escala nanométrica, unido a las ventajas que ofrecen los materiales intermetálicos, ha generado interés en estudiar nanopartículas bimetálicas y/o trimetálicas, también llamados nanoaleaciones ^[43].

Las nanopartículas bimetálicas pueden presentar tres tipos de estructuras dependiendo de su ordenamiento químico, la estructura core-shell, la estructura mixta y la estructura de múltiples conchas.

La estructura del tipo (core-shell) corresponde a las nanopartículas que se componen por un corazón (core) de un metal, y una coraza (shell) de un segundo metal. Generalmente esta coraza tiene un espesor de muchas capas atómicas ^[1]. La estructura Mixta A-B corresponde a las nanopartículas que presentan una distribución

de ambos átomos (A y B) por toda la estructura de la nanopartícula, la cual puede ser ordenada o al azar, siendo el patrón de mezcla al azar el más común en muchos sistemas. El tercer tipo de estructura es la de múltiples conchas, donde las nanopartículas presentan un patrón de capas o conchas que alternan ambos átomos [43].

En la siguiente figura se pueden observar los tipos de estructura que se pueden obtener en las nanopartículas bimetálicas:

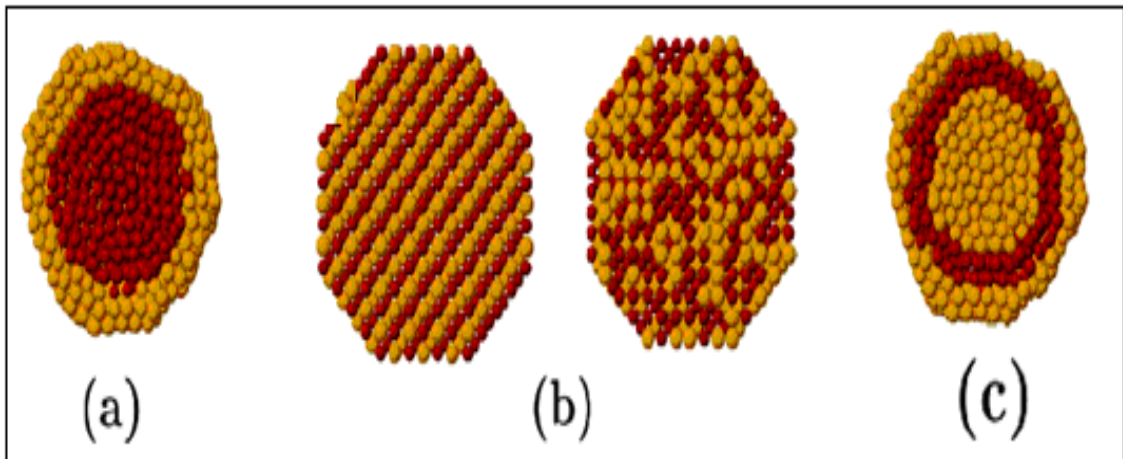


Figura 18 Representación esquemática de algunos posibles patrones de nanoaleaciones o nanopartículas bimetálicas (a) Core-Shell, (b) mixto y (c) múltiples conchas [43].

Son muchas las nanopartículas bimetálicas que se han sintetizado y entre ellas destacan: FePt, NiCo, CoMo, MoCo, FeMo, AuPt, AuPd, WCu, PtPd, RuPd, RuPt, RuSn, entre otras. Muchos de estos materiales fueron probados como catalizadores en procesos de hidrotamientos, obteniéndose muy buenos resultados tanto en actividad como selectividad comparados con catalizadores comerciales mono y/o bimetálicos similares pero que no poseen tamaños de partículas en el orden de nanoescala.

2.7 Electrocatálisis con nanopartículas.

En electrocatálisis, la superficie efectiva juega un papel esencial, al utilizar nanopartículas como electrocatalizadores, éstas nos proporcionan una amplia superficie de interacción con el sustrato.

Las nanopartículas bimetálicas tienen una gran importancia en el campo de la electrocatálisis. Las nanopartículas de Pt-Ru son bien conocidas ya que mejoran la tolerancia al CO y catalizan mejor la oxidación de metanol en comparación con el Pt. Este mayor comportamiento catalítico se ha atribuido a un mecanismo bifuncional en el cual el Ru provee sitios para la activación del agua además de tener un efecto electrónico sobre los átomos de Pt, todo esto hace que el CO sea menos adsorbido y la oxidación se vea favorecida ^[44].

Nanopartículas bimetálicas de Pt-Ni y Pt-Co han demostrado ser buenos catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno ^[45,46].

Wang y colaboradores en el 2007 ^[47], prepararon por reducción de poliol, electrocatalizadores de nanopartículas bimetálicas de Pd-Co soportadas sobre carbono a diferentes relaciones atómicas de Pd/Co. La actividad electrocatalítica de los catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno fue investigada en base a técnicas de electrodo de disco rotatorio y electrodo de disco – anillo, encontrando una mayor actividad catalítica para el catalizador de Pd₂Co/C, este aumento de actividad puede atribuirse al enlace Pd – Pd, como resultado del método de síntesis, por coincidencia de una distancia interatómica apropiada para la adsorción y reducción de la molécula de oxígeno. Además, los catalizadores de Pd – Co/C tiene una muy buena selectividad en la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol. Por lo tanto, estos catalizadores pueden servir como catalizadores selectivos en la reacción de reducción de oxígeno en una celda combustible.

En el 2008 Han-Pu Liang ^[48] y colaboradores estudiaron la influencia del método de síntesis de las nanopartículas sobre la actividad electrocatalítica; para ello sintetizaron tres tipos de nanoestructuras por diferentes vías, la primera consistió en nanopartículas de Pt en presencia de PVP, la segunda en nanopartículas de Pt sin PVP y con una solución alcalina de etilenglicol y la tercera en nanopartículas bimetalicas de Au-Pt.

La actividad electrocatalítica se estudió en la reducción de oxígeno y en la oxidación del metanol, observando para esta última un aumento en las señales cuando se emplean las nanopartículas bimetalicas. En la Figura 19a se compara la respuesta de un macroelectrodo de Pt con un electrodo de carbón vítreo el cual tiene nanopartículas de Pt estabilizadas con PVP. La Figura 19b, ilustra la respuesta de nanopartículas bimetalicas de diferentes relaciones atómicas y de nanopartículas de Pt sin estabilizante; se puede notar la diferencia de escalas de corriente que existe entre a y b, producto del aumento del área superficial en las nanopartículas.

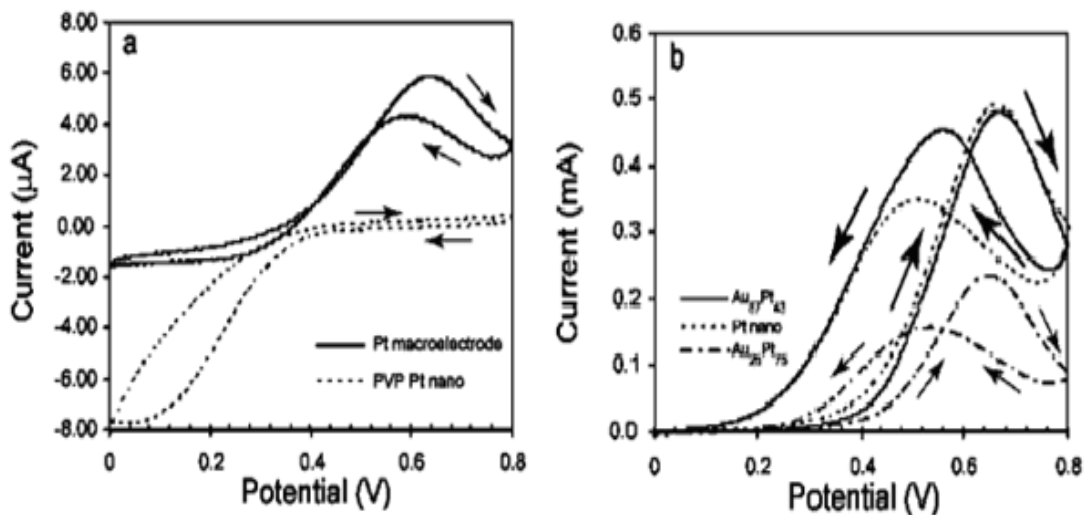


Figura 19 Voltamperogramas cíclicos de varios sistemas de Pt en una solución 0,5 M de H_2SO_4 + 1M de metanol a una velocidad de barrido de 50mV/s ^[48].

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

2.8 Aplicaciones del Rodio (Rh) y del Cobalto (Co).

En la siguiente investigación trabajaremos con el par metálico rodio (Rh) cobalto (Co), por ello es importante describir el uso que se le da en la industria a estos elementos.

El rodio tiene múltiples aplicaciones y entre ellas se encuentran ^[49,50].

- Su uso como agente de aleación para el endurecimiento del platino y el paladio, que luego serán empleados para la construcción de termopares, bobinas de hornos, casquillos para la producción de fibra de vidrio, electrodos de bujías para aviación y crisoles de laboratorio.
- Como material para contactos eléctricos por su baja resistividad y elevada resistencia a la corrosión.
- Su utilización como Instrumentos ópticos y joyería.

Aunque se utiliza principalmente como catalizador en numerosos procesos industriales como por ejemplo: la fabricación del ácido nítrico, la hidrogenación de compuestos orgánicos, etc., y como catalizadores de automóviles para la depuración de los gases de emisión.

Entre las aplicaciones más comunes del cobalto se encuentran ^[6, 50, 51].

- Como aleaciones con acero, conocida como acero de cobalto, la cual se utiliza para fabricar imanes permanentes.
- Con el carburo de wolframio, formando un material duro llamado (Carboloy), el cual es utilizado para cortar y elaborar acero.
- Aleaciones térmicas muy resistentes, llamadas superaleaciones, las cuales son utilizadas en la industria de motores y para las turbinas de los aviones y válvulas de motor.
- El Co-60 (uno de sus isótopos más importantes), tiene una vida media de 5,7 años y produce una radiación gama, la cual es utilizada en la industria y en terapia con radioisótopos.

También es utilizado como secador de cerámicas, pinturas y como catalizador.

2.9 Antecedentes.

Las primeras síntesis de nanopartículas obtenidas a través del método electroquímico fueron realizadas por Reetz ^[30] en el año 1994, cuando sintetizó nanopartículas de paladio, en este trabajo se evidencio que se puede obtener un alto control del tamaño de las nanopartículas metálicas variando la densidad de corriente, la cual depende directamente del potencial de reducción del cátodo.

Los resultados mostraron que el tamaño de partícula de los agregados disminuía a medida que se aumentaba la densidad de corriente. A medida que se aumenta la densidad de corriente, aumenta el sobrepotencial, que no es más que la desviación del potencial de reducción del potencial de equilibrio. Conforme se incrementa la densidad de corriente se incrementa el sobrepotencial, y en consecuencia, el tamaño de la partícula coloidal disminuye.

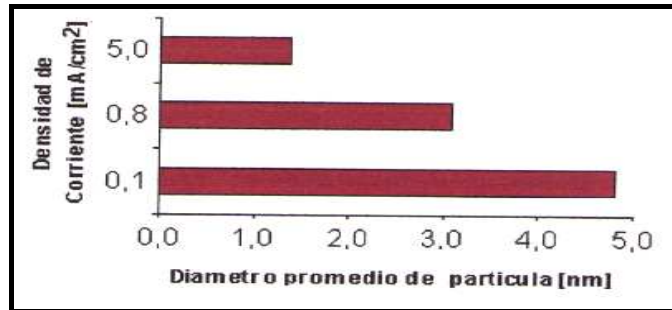


Figura 20 Dependencia del tamaño promedio de las nanopartículas de Pd con la densidad de corriente durante la electrólisis ^[30].

En 1995, Reetz reporta la preparación de nanopartículas bimetálicas de níquel-paladio (Ni/Pd) estabilizadas con sales de tetralquilamonio, utilizando dos electrodos de sacrificio conectados a potenciostatos independientes, obteniendo un tamaño de partículas de Ni/Pd entre 2,5 y 3,5 nm ^[36]. Las celdas electroquímicas fueron diseñadas para volúmenes de solución de 80 mL, adaptadas con dos ánodos posicionados de tal manera que se encuentren en un plano común, los dos frente a una de las caras del cátodo. Este presenta un área superficial dos veces mayor que el área de cada uno de los ánodos.

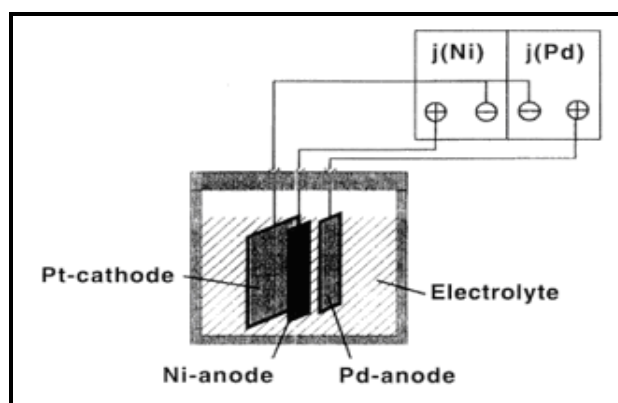


Figura 21 Montaje utilizado para la síntesis electroquímica de nanopartículas bimetálicas ^[36].

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

Tabla 2 Resultados de la preparación de nanopartículas bimetálicas por vía electroquímica utilizando como estabilizante bromuro de tetraoctilamonio ^[36].

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

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

Suárez Ledo y colaboradores en el 2006 ^[40], sintetizaron nanopartículas de cobalto por vía electroquímica en presencia de tetralquilamonio como estabilizante, encontrando que se puede controlar el tamaño de las nanopartículas sencillamente mediante el ajuste de la densidad de corriente.

Sieben, J.M y colaboradores en el 2008 ^[44], prepararon catalizadores bimetálicos de PtRu por vía electroquímica sobre diferentes sustratos y variando los pulsos de potencial, encontrando que las mejores condiciones para la preparación de los catalizadores PtRu por deposición sobre materiales carbonosos se obtiene utilizando fieltro de fibras de grafito preoxidado y una combinación de pulsos de potencial entre -0,5 y 1,0 V.

Cabrera L. y colaboradores en el 2008 ^[52], prepararon nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por vía electroquímica, utilizando electrodos de hierro como cátodo y ánodo de la electrólisis. Las nanopartículas fueron obtenidas por la oxidación del hierro en presencia del cloruro de tetrametilamonio como surfactante y utilizando las técnicas cronopotenciométricas y cronoamperométricas, encontrando valores de corriente y potencial óptimos para tamaños de nanopartículas de 20 nm.

También se ha estudiado la aplicación de los métodos electroquímicos para la síntesis de nanopartículas de CoO, donde las láminas del metal son disueltas anódicamente y la sal del metal formada como intermediaria es catódicamente estabilizada por una sal de tetraalquilamonio ^[53].

Otro método electroquímico para la obtención de nanopartículas es la electrólisis de doble pulso. Utilizado por Sandmann G. ^[54], quien reportó la preparación de nanopartículas de plata sobre una superficie de ITO (Indio, óxido de estaño). El método consiste en aplicar un potencial inicial más negativo que el potencial crítico (E_{crit}), el cual no es más que el potencial de formación de partículas, durante un tiempo t_1 , llamado tiempo de nucleación (tiempo de formación de núcleos de crecimiento de partículas); luego se cambia el potencial a uno de menor polarización, más positivo que E_{crit} , durante un tiempo t_2 . De esta manera, se logra obtener una baja densidad de clusters, con una mínima distribución en el tamaño de las partículas, por ejemplo, se puede obtener hasta 1 partícula por μm^2 .

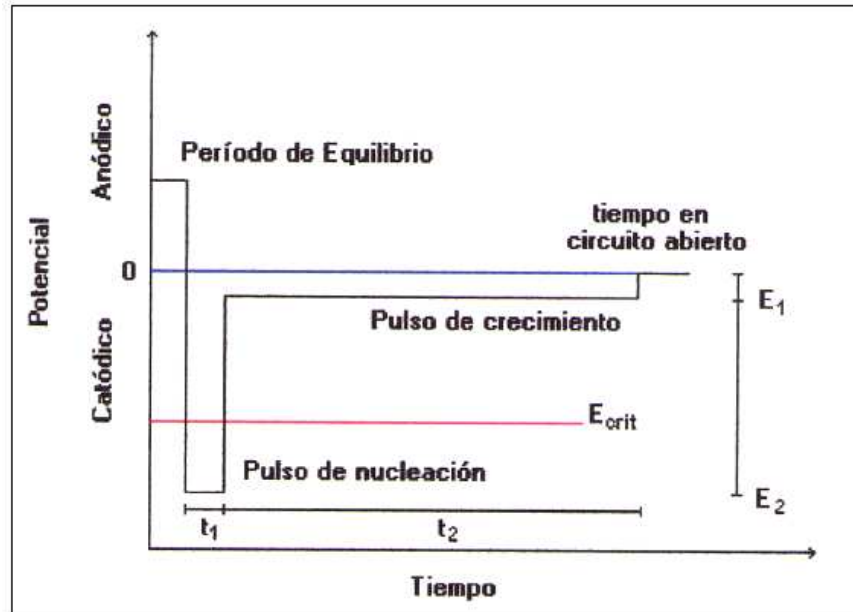


Figura 22 Representación esquemática del método de doble pulso ^[54].

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

Velásquez y colaboradores en el 2005 ^[17], reportaron la obtención de nanopartículas de rutenio (Ru), por vía electroquímica, mediante electrólisis a densidades de corriente constante, desde $-0,05$ hasta -5 mA/cm^2 , partiendo de RuCl_3 y utilizando bromuro de tetraoctilamonio como estabilizante/electrolito y acetonitrilo (ACN) como solvente. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas con tamaños promedios por debajo de los 5 nm y distribuciones de tamaño estrechas, a continuación presentamos los resultados de este estudio.

Tabla 3 Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de rutenio con diferentes densidades de corriente ^[17].

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

Martínez y colaboradores en el 2006 ^[19], reportaron la obtención de nanopartículas de Ni, Fe y Co por vía electroquímica, mediante electrólisis a densidades de corriente constante, sobre un electrodo de sacrificio, utilizando diferentes estabilizantes y solventes. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas con tamaños promedios por debajo de los 10 nm, y distribuciones de tamaño estrechas. En la siguiente tabla mostramos el efecto de la densidad de corriente sobre el tamaño de las nanopartículas y como parece no afectar esta variable a las nanopartículas de Fe.

Tabla 4 Resumen y resultados de la síntesis de nanopartículas de Ni, Fe y Co con diferentes densidades de corriente ^[19].

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

Linares y colaboradores en el 2004 ^[16], estudió la síntesis de nanopartículas de cobalto por vía electroquímica, utilizando diferentes precursores, estabilizantes y densidades de corriente; todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de argón. Los resultados obtenidos fueron nanopartículas de tamaños promedio entre 1,7 y 12 nm, observando en general, una distribución de tamaños estrecha. Sus resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5 Condiciones de reacción y resultados experimentales obtenidos por MET y su análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de Co ^[16].

Serie	Síntesis	Tipo de precursor	Medio iónico	Estabilizante	Solvente	Intensidad aplicada	% metal	Distribución de tamaño	Tamaño promedio
A	1	Electrodo de Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	38	(2-10)nm	6nm
	2					2,5mA/cm ²	22	(0,9-4,3)nm	1,7nm
	3					5mA/cm ²	15	(1,6-4)nm	2,4nm
B	4	Electrodo de Co	LiClO ₄	PVP	THF	1mA/cm ²	-	No se observó	No se observó
	5					2,5mA/cm ²	-	(1-7)nm	4nm
	6					5mA/cm ²	-	(2-6)nm	4nm
C	7	CoCl ₂	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	65	(3-12)nm	8nm
	8					2,5mA/cm ²	18	(3-9)nm	6nm
	9					5mA/cm ²	5	(2-5,5)nm	4nm
D	10	Electrodo de Co	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	THF/CH ₃ CN 1:4	5mA/cm ²	9	(1-15)nm	7nm
E	11	Electrodo de Co (pulso)	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	THF/CH ₃ CN 1:4	1mA/cm ²	-	(7-8)nm	12nm

De Sousa y colaboradores en 2006 ^[8], estudiaron la síntesis de nanopartículas de rodio por vía electroquímica, utilizando RhCl₃ como precursor, y bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y medio iónico; las síntesis se realizaron mediante electrólisis a potencial y corriente constante. Los resultados obtenidos para el caso en el que la densidad de corriente se mantiene constante fueron nanopartículas de tamaños

promedio entre 1,8 y 3,2 nm, con una distribución de tamaño estrecha (ver Tabla 6) y en el segundo caso, a potencial constante, el tamaño promedio de las partículas varía con el potencial aplicado y se tiene una distribución de tamaño variada (ver Tabla 7).

Tabla 6 Resumen de las condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de rodio a corriente constante ^[8].

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	j (mA/cm ²)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Porcentaje de metal (%)
1	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-2,5	1-8	2,5	54,46
2	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-1,5	1-5	1,8	56,31
4	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,5	1-8	3,2	57,67

Tabla 7 Resumen de las condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental para la síntesis de nanopartículas de rodio a potencial constante ^[8].

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	E (V)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Porcentaje de metal (%)
1	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,5	2-13	4,4	25,37
2	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,3	5-30	11	29,74
4	RhCl ₃ 0.04 mol/L	(C ₃ H ₇) ₄ NBr	-0,1	0,5-2,5	1,4	42,85

3.- OBJETIVOS

3.1 Objetivo General.

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

3.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co mediante la técnica de reducción electroquímica de las sales de Rh y Co.
- Estudiar la influencia del potencial y la corriente en la distribución del tamaño de las nanopartículas preparadas.
- Caracterizar electroquímicamente las nanopartículas bimetálicas Rh-Co mediante voltamperometría cíclica.
- Caracterizar los nuevos sistemas mediante las técnicas:
 - ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión.
 - ✓ Dispersión de Rayos X.
 - ✓ Análisis Elemental.
- Estudiar la posible actividad electrocatalítica de estas nanopartículas frente a:
 - ✓ Reacción de oxidación del ácido fórmico y metanol.

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y reactivos empleados.

- Electroodos de carbón vítreo.
- Alambre de platino.
- Cloruro de rodio(III) Aldrich
- Cloruro de cobalto (II) Aldrich.
- Bromuro de tetrabutilamonio Aldrich.
- Bromuro de tetrapropilamonio Aldrich.
- Dodecil sulfato de sodio Scharlau.
- Potenciostato-Galvanostato Autolab.
- Argón UAP, Aga.
- Microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM 1220.

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

Las síntesis de nanopartículas de Rh-Co se llevaron a cabo variando condiciones experimentales como potencial, corriente, tipos de estabilizantes, concentración de estabilizante y concentración de los metales. Los precursores de las nanopartículas fueron sales de los metales de interés y las sales de bromuro de tetraalquilamonio y el dodecil sulfato de sodio fueron utilizadas como estabilizantes y electrolitos.

- Las síntesis se realizaron en una celda electroquímica sin agitación, provista con un tubo de vidrio para permitir el burbujeo de argón. Antes de iniciar la síntesis, se purgó la celda con argón durante 20 minutos.
- El ánodo, un hilo de platino, se colocó en un compartimiento separado por una membrana de vidrio poroso, para así evitar el contacto de las partículas ya

formadas y evitar la oxidación. El cátodo utilizado fue una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/ AgCl.

- Las sales precursoras de los metales utilizados en todas las síntesis fueron RhCl_3 y CoCl_2 . La concentración que se tomó como base fue de 0,001M para ambos metales y de 0,1M para el estabilizante; a partir de esta se realizaron las diferentes variaciones de concentración, el solvente utilizado en todas las síntesis fue agua/etanol al 50%.

Tabla 8 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado.

Serie	Síntesis	E (V/Ag-AgCl)	Estabilizante
A	1	-1,05	0,1mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
	2	-1,25	0,1mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
	3	-1,45	0,1mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
B	14	-1,45	0,5mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
	15	-1,45	0,01mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
C	16*	-1,45	0,1mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$
	17*	-1,45	0,1mol/L $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$

- En las síntesis 16* y 17* se varió la concentración de Co y se mantuvo fija la concentración de Rh (0,001mol/L). $[\text{Co}] = 0,1\text{mol/L}$ y $[\text{Co}] = 0,01\text{mol/L}$ respectivamente.

Tabla 9 Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante.

Serie	Síntesis	i (mA)	Estabilizante
D	4	-1,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
	5	-3,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
	6	-5,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
E	7	-5,0	0,5mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
	8	-5,0	0,01mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
F	9*	-5,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
	10*	-5,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
G	11**	-5,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
	12**	-5,0	0,1mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr
H	13	-5,0	0,1mol/L (C ₃ H ₇) ₄ NBr
	18	-5,0	0,1mol/L NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄

- En las síntesis 9* y 10* se varió la concentración de Co y se mantuvo fija la concentración de Rh (0,001mol/L). [Co] = 0,1mol/L y [Co]= 0,01mol/L respectivamente.
- En las síntesis 11** y 12** se varió la concentración de Rh y se mantuvo fija la concentración de Co (0,001mol/L). [Rh] = 0,1mol/L y [Rh]= 0,01mol/L respectivamente.
- Las partículas obtenidas fueron limpiadas con lavados sucesivos de agua tridestilada para eliminar el exceso de estabilizante en solución. Luego fueron secadas y preparadas para los análisis.

4.3 Caracterización de las nanopartículas

- Para el estudio de las propiedades redox de las partículas sintetizadas se empleó una celda con una disposición de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo era un electrodo de carbón vítreo modificado, el contraelectrodo una lámina de platino y como el electrodo de referencia un electrodo normal de hidrógeno o un electrodo de Ag/AgCl; los electrodos se conectaron a un potenciostato/galvanostato acoplado a un computador, tal como se muestra en la Figura 23. Este estudio se realizó en soluciones de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Se empleó la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido.
- El electrodo de trabajo consistió en una lámina de carbón vítreo de 1cm² de área y 0,15 cm de espesor, sobre el cual se depositó una suspensión de nanopartículas dispersas en etanol/agua al 40%, luego se sometió a tratamiento térmico en una mufla a 300° C durante un tiempo aproximado de 1 hora y 20 minutos.
- Para el análisis electrocatalítico se utilizaron soluciones de 10,00 ± 0,02 mL 0,5mol/L de ácido sulfúrico y 0,5mol/L de metanol ó 0,5mol/L de ácido sulfúrico y 0,5mol/L de ácido fórmico, preparadas al momento del análisis.
- Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte (argón).

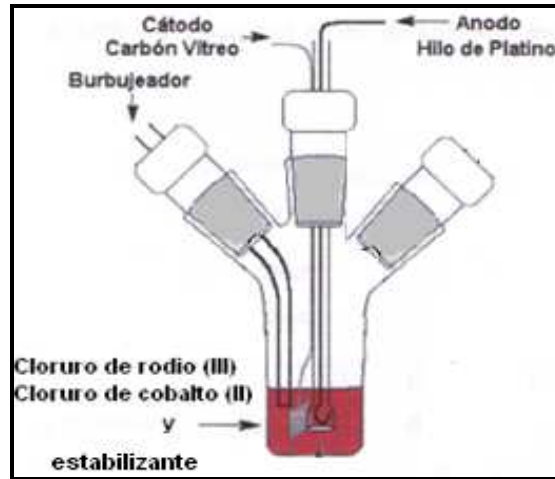


Figura 23 Montaje experimental para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co por vía electroquímica.

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



Figura 24 Preparación por suspensión por vía húmeda de las muestras para observarlas por MET.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1- Síntesis de nanopartículas de Rh-Co por vía electroquímica a potencial controlado.

5.1.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito (SERIE A).

Antes de realizar las síntesis a potencial controlado (cronoamperometría) se realizó un estudio mediante voltamperometría cíclica a una solución que contenía las sales precursoras junto al estabilizante con la finalidad de poder escoger el mejor potencial a emplear en el proceso de síntesis; los potenciales utilizados fueron de -1,05; -1,25 y -1,45 V/Ag/AgCl (síntesis 1, 2 y 3 respectivamente). Cada reacción se realizó en una solución de agua/etanol al 50% y duró 2 horas aproximadamente (7332 segundos), 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). En la Figura 25 se muestran los cronoamperogramas obtenidos para las síntesis de la serie A, donde podemos observar el aumento de la corriente catódica en función del tiempo y así hacer el seguimiento de la reacción de formación de las nanopartículas.

Se puede observar que el primer incremento de la corriente ocurre en los primeros minutos de la reacción, lo que es igual para todas las síntesis, esto se debe a que los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas ocurren durante este periodo ^[55], luego la corriente se mantiene casi constante con el tiempo, esto podría deberse a un control de la formación de nanopartículas por el proceso de difusión.

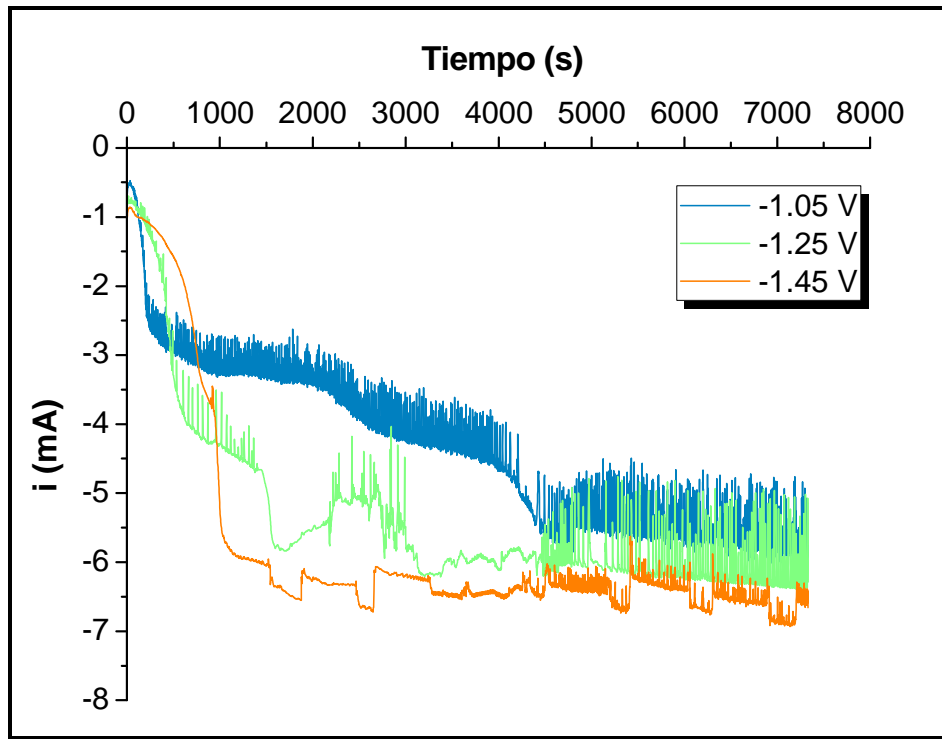


Figura 25 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 0,001 mol/L de cloruro de rodio (III), 0,001 mol/L de cloruro de cobalto (II) y 0,1 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio en etanol/agua a -1,05; -1,25 y -1,45 V/Ag-AgCl.

Los sólidos obtenidos en las síntesis 1, 2 y 3 (serie A) fueron caracterizados por MET para determinar el tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas. En la Figura 26 mostramos la dependencia del tamaño promedio de las nanopartículas en función del potencial aplicado. Para las síntesis a (-1,05; -1,25 y -1,45 V) el tamaño promedio según el ajuste gaussiano de datos es de (3,0; 2,6 y 3,8) \pm 0,1 nm respectivamente y su distribución de tamaño se encuentra en el intervalo (1,0 – 7,0 nm) para las síntesis 1 y 2 mientras que para la síntesis 3 es (2,0 – 9,0 nm).

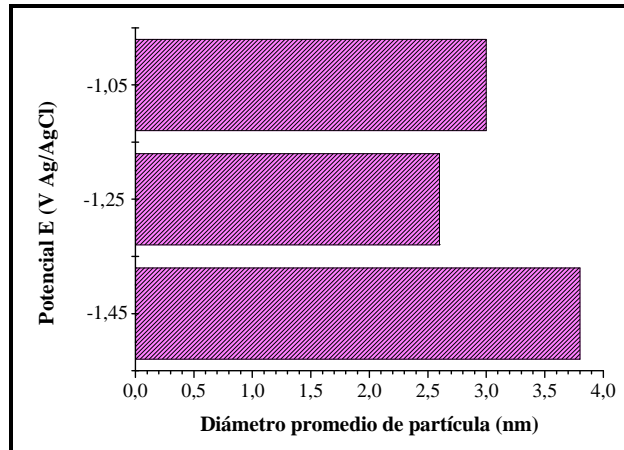


Figura 26 Dependencia del diámetro de partícula en función de potencial aplicado.

De acuerdo a los datos obtenidos en la síntesis 3 se realizaron tres series de experimentos manteniendo el potencial en $-1,45 \text{ V/Ag-AgCl}$; de esta manera se varió la concentración de estabilizante y la concentración de las sales metálicas precursoras, con la finalidad de estudiar el efecto de estos dos parámetros en el tamaño, composición y comportamiento electrocatalítico de las partículas obtenidas.

5.1.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutilamonio (SERIE B).

En las síntesis 14 y 15 (ver Tabla 8, página 68) se utilizó una concentración de $0,5 \text{ mol/L}$ y $0,01 \text{ mol/L}$ de bromuro de tetrabutilamonio (estabilizante y electrolito), ambas síntesis se dejaron por aproximadamente 2 horas (7332 segundos). Se obtuvo abundante sólido de color marrón oscuro, el cual después del proceso de lavado y secado, fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión para determinar el tamaño promedio de partícula y su distribución de tamaño. En la Figura 27 se muestran los cronoamperogramas correspondientes a las síntesis de esta serie.

Si comparamos las respuestas en corriente, se puede notar que la síntesis con menor concentración de estabilizante presentan corrientes menores (entre -0,5 y -0,6 mA), lo que explicaría que la reacción se de más lentamente, por otra parte, la corriente se mantiene casi constante indicando un proceso de difusión. Al tener menor concentración de estabilizante también estamos disminuyendo la concentración del electrolito, por tanto la movilidad de los iones en solución se ve desfavorecida retardando así la reducción de éstos. Por otra parte, al tener mayor concentración de estabilizante/electrolito en el medio, se favorece la movilidad de los iones en solución y en consecuencia la corriente observada es mayor.

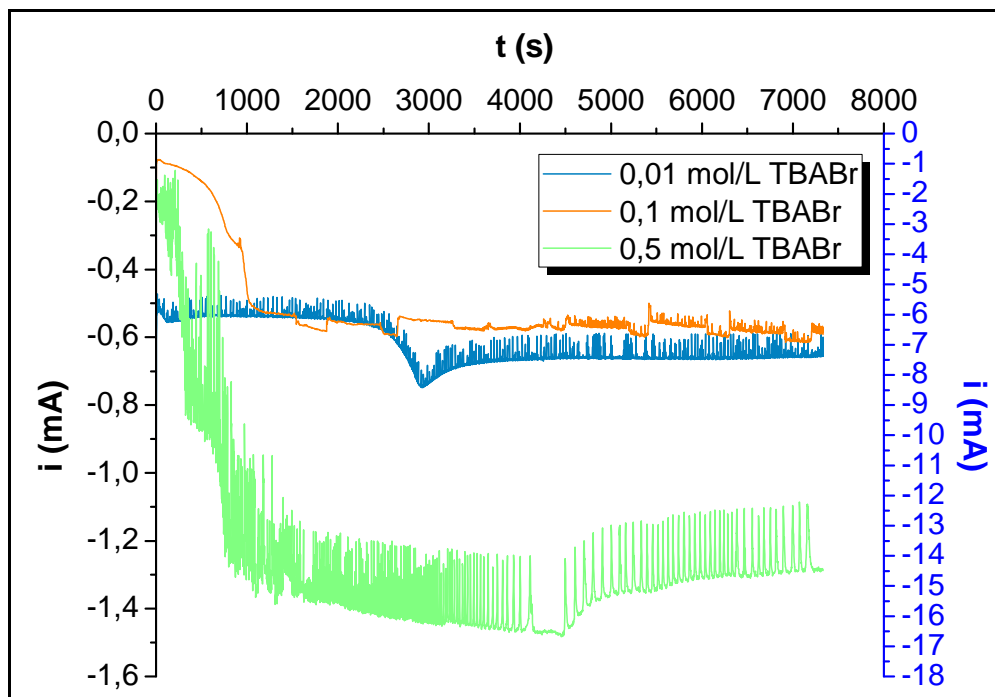


Figura 27 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 0,001 mol/L de RhCl_3 , 0,001 mol/L de CoCl_2 con variaciones en la concentración de TBABr, en etanol / agua a -1,45 V/Ag-AgCl (la escala de la derecha pertenece a las síntesis a 0,1 mol/L y 0,5 mol/L de TBABr).

En la Figura 28 se muestra la imagen de campo claro de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a $-1,45\text{V}$ con una concentración de estabilizante de $0,5\text{ mol/L}$ (síntesis 15), en ella se puede observar que no hay aglomeración de nanopartículas lo cual es de esperar dada la concentración de estabilizante. Para esta muestra se observan 2 rangos de tamaño de partículas, un grupo esta entre $(2,0 - 15,0)\text{ nm}$ y otro grupo que incluye tamaños de hasta 100 nm . En la esquina superior derecha del histograma de las partículas de menor tamaño, se insertó su patrón de difracción de electrones; la forma de anillos es indicativo del carácter cristalino y nanométrico de este material.

Según el ajuste gaussiano de datos, el tamaño promedio de partícula es de $(4,5 \pm 0,2)\text{ nm}$. Muchos de los cristales de mayor tamaño son monocristales de morfología hexagonal definida, algunos están enmarcados en círculos (Figura 28).

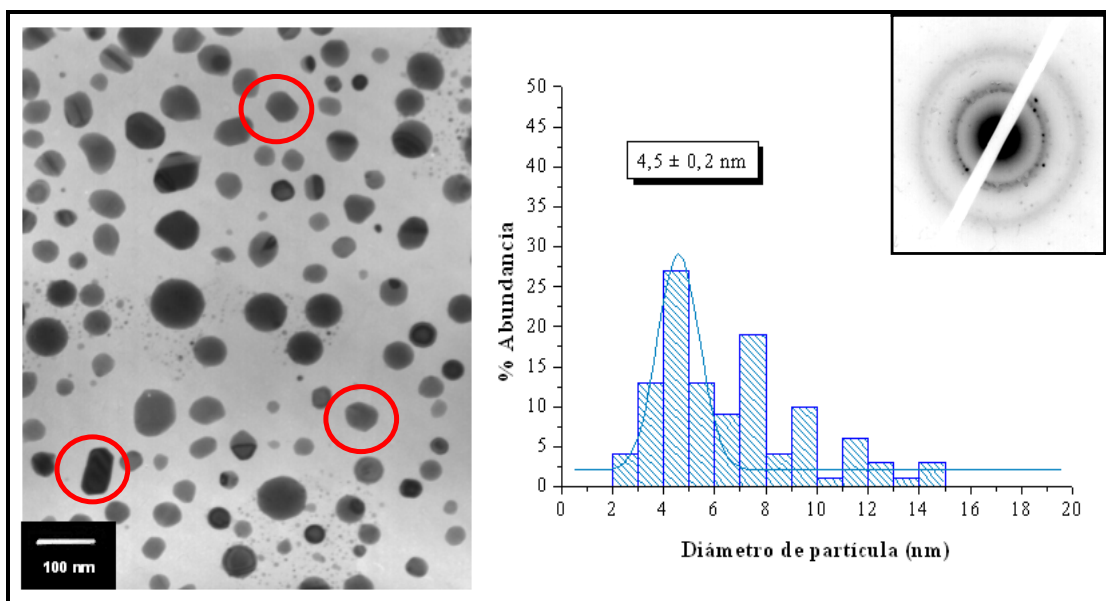


Figura 28 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con $0,5\text{ mol/L}$ de bromuro de tetrabutilamonio.

En la Tabla 10 se presentan las distancias interplanares determinadas en el patrón de difracción y los valores reportados en las tarjetas JPDS-ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data). Un análisis de los datos obtenidos permite establecer que en la muestra pueden estar presentes fases oxidadas tanto monometálicas como bimetalicas.

Tabla 10 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V, con 0,5 mol/L de TBABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD.

d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,16	CoRh ₂ O ₄ (d_{400} ; 2,1270)	37-1041
	CoO (d_{200} ; 2,1310)	78-0431
	Rh ₂ O ₃ (d_{103} ; 2,1873)	73-0168
1,88	Co ₂ RhO ₄ (d_{331} ; 1,9070)	38-0791
	Co ₃ O ₄ (d_{331} ; 1,8548)	78-1970
	Rh ₂ O ₃ (d_{220} ; 1,8638)	73-0168
1,20	Co ₂ RhO ₄ (d_{444} ; 1,1981)	38-0791
	CoRh ₂ O ₄ (d_{711} ; 1,1901)	37-1041
	Rh ₂ O ₃ (d_{006} ; 1,2071)	73-0168

La Figura 29 muestra la imagen de campo claro para las partículas sintetizadas a -1,45V con 0,01 mol/L de TBABr y el histograma correspondiente; se puede observar que pese a la baja concentración de estabilizante, las nanopartículas no se encuentran aglomeradas, la distribución de tamaños de las nanopartículas es de 3,0 a 11,0 nm y según el ajuste gaussiano de los datos, el tamaño promedio de partícula es de (5,4 ± 0,8) nm.

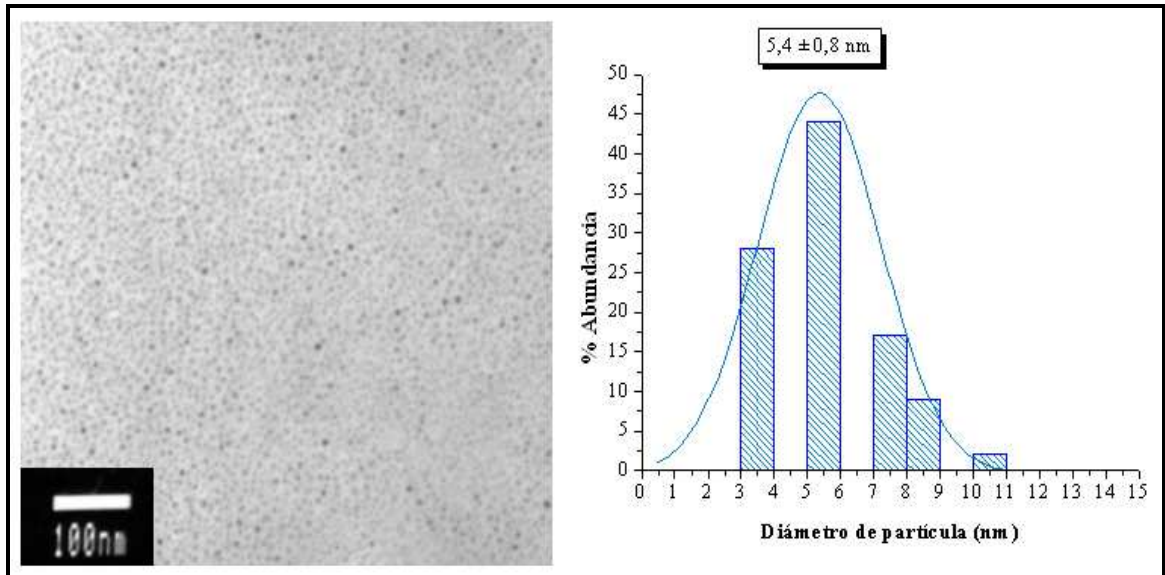


Figura 29 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con 0,01 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio.

Para las nanopartículas de Rh-Co a potencial constante y 0,1 mol/L de TBABr se obtuvo una distribución de tamaño de partículas como el mostrado en la Figura 30 (a). Con los datos obtenidos por MET fue posible construir la Figura 30 (b) en la cual se resumen los resultados obtenidos en el presente trabajo, con relación a la dependencia del tamaño de las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con la concentración del bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, mostrando que no hay una tendencia definida del tamaño de partícula en función de la concentración del TBABr como estabilizante. Sólo podemos decir que, según nuestros resultados, existe una concentración óptima de estabilizante que nos permite tener un menor tamaño promedio y una distribución de tamaño más estrecha.

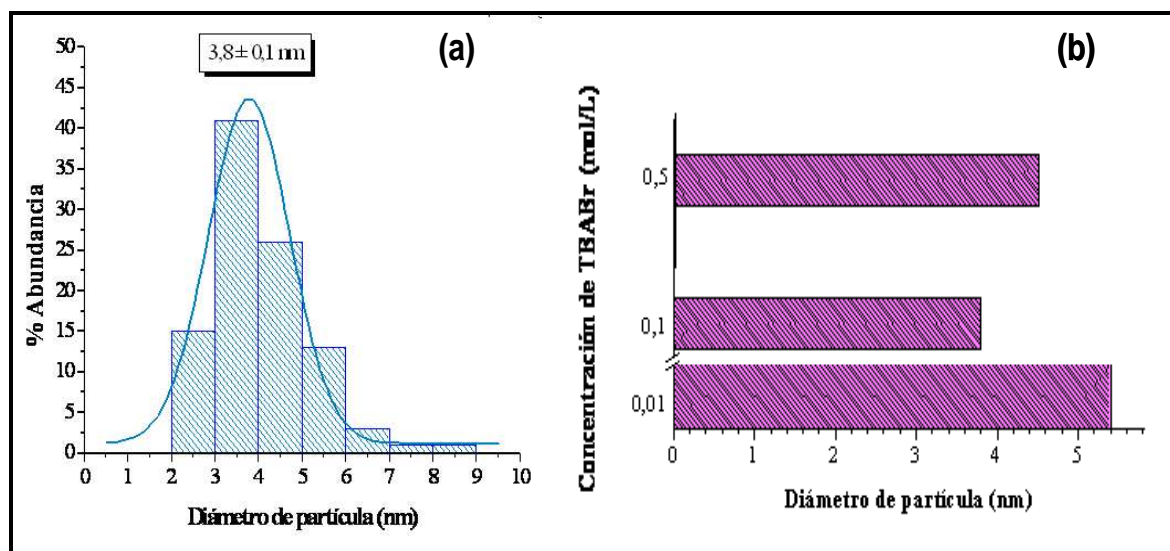


Figura 30 (a) Histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con 0,1 mol/L de TBABr y (b) Dependencia del diámetro de partícula en función de la concentración de estabilizante.

5.1.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a potencial controlado, utilizando como precursores metálicos RhCl_3 , diferentes concentraciones de CoCl_2 y como estabilizante/electrolito TBABr (SERIE C).

En esta serie se utilizaron dos concentraciones diferentes de CoCl_2 para comparar los resultados con los obtenidos en la síntesis 3 y así determinar el efecto que tiene el variar la concentración de esta sal en el tamaño, distribución y composición de las partículas además de su actividad electrocatalítica.

Las síntesis 16 y 17 (ver Tabla 8, pág 68) se realizaron con una concentración de 0,1 mol/L y 0,01 mol/L de CoCl_2 respectivamente; ambas síntesis se dejaron por 7332 segundos (~2 horas) obteniéndose sólidos de color verde.

La Figura 31 muestra los cronoamperogramas correspondientes a las síntesis de la serie C. En el caso de la síntesis con mayor concentración de cobalto al iniciar la

reacción notamos un continuo aumento en la corriente negativa, mientras que para las otras síntesis se llega a una corriente casi constante, esto es porque la concentración de iones que llega al electrodo es mayor que la cantidad que se reduce, lo que se traduce en un aumento en la corriente catódica.

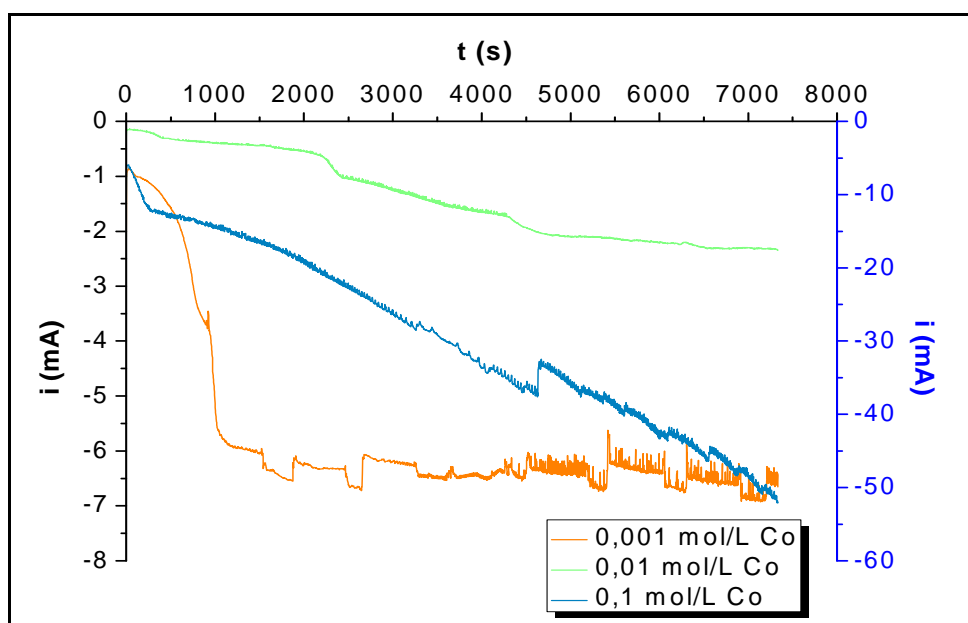


Figura 31 Cronoamperogramas obtenidos en una solución de 1×10^{-3} mol/L de RhCl_3 , 0,1 mol/L de TBABr como estabilizante con variaciones en la concentración de CoCl_2 , a -1,45 V/Ag-AgCl (la escala de la derecha pertenece a las síntesis a 0,01 y 0,1 mol/L de Co).

En la Figura 32 se muestra la imagen de campo claro obtenida para las nanopartículas sintetizadas con una concentración de 0,1 mol/L de CoCl_2 así como su histograma correspondiente, en la esquina superior derecha del histograma se insertó el patrón de difracción de electrones. La forma de anillos indica el carácter cristalino y nanométrico de este material. En la imagen se aprecian zonas con partículas aisladas y zonas con aglomerados; el tamaño promedio de partícula estimado mediante el ajuste gaussiano de datos es de $(8,6 \pm 0,2)$ nm con una distribución de tamaños de [4,0 - 27,0] nm.

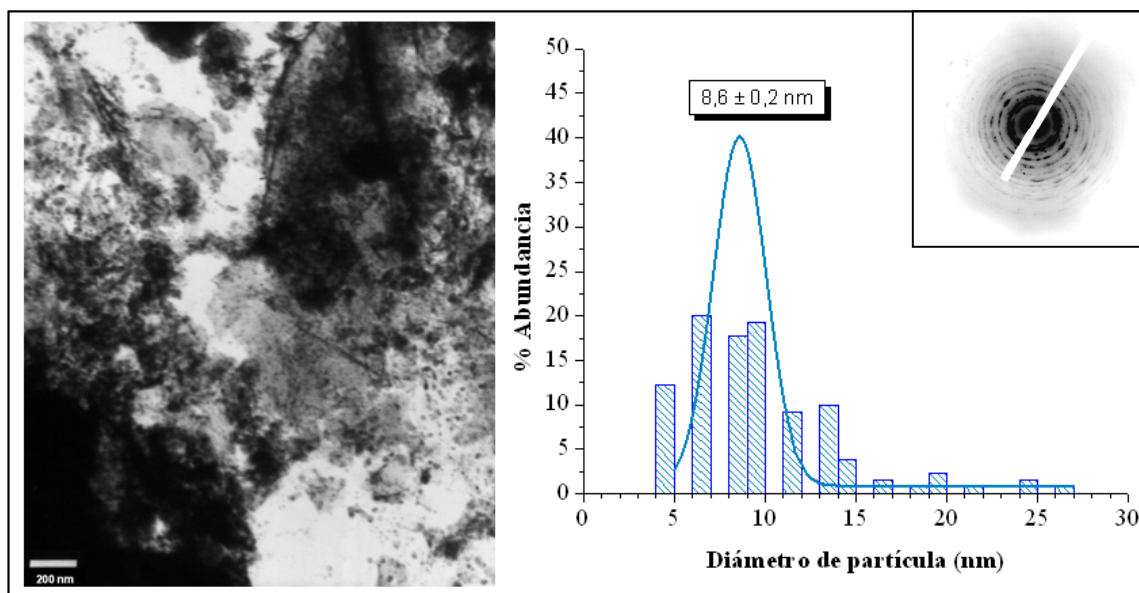


Figura 32 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con una concentración de 0,1 mol/L de cloruro de cobalto (II).

Al realizar un aumento de la zona aglomerada es posible observar que las nanopartículas tienden a formar una especie de hilo o filamento (Figura 33). Esto puede asociarse con los efectos magnéticos propios de las nanopartículas de cobalto los cuales han sido reportados por varios autores ^[19,56,59], quienes encontraron la formación de cadenas, anillos o brazaletes. Cabe destacar que en las síntesis llevadas a cabo en este trabajo, donde sólo se habían variado las concentraciones de estabilizante o el potencial, no se observó este comportamiento, esto se pudiera atribuir a la concentración de cobalto presente en la síntesis.

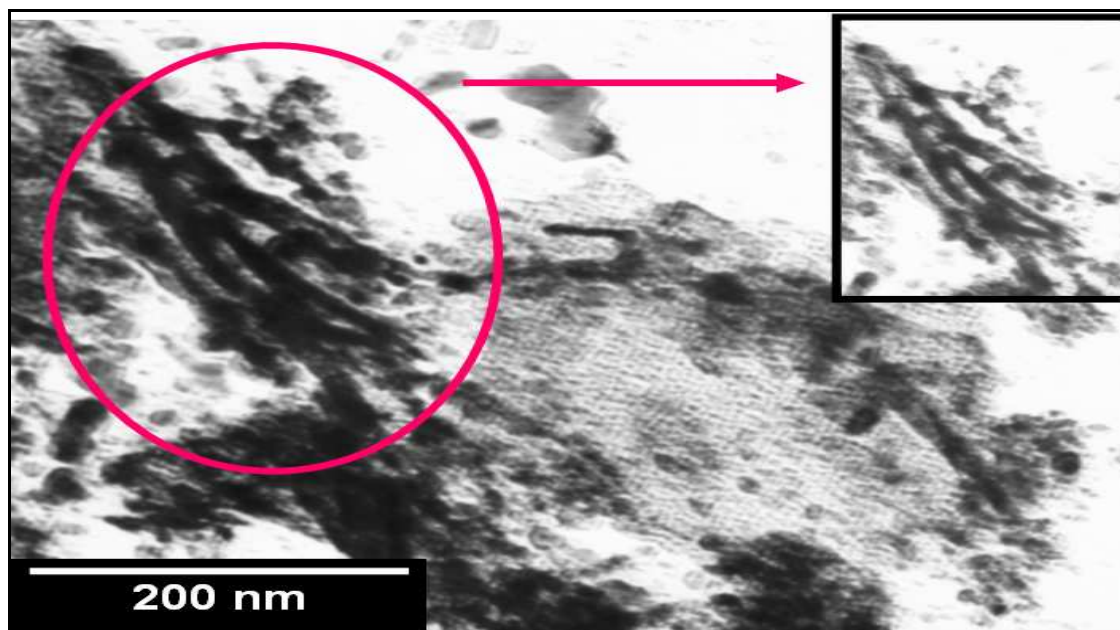


Figura 33 Aumento de una región de la figura 32.

En la Tabla 11 se presentan las distancias interplanares determinadas en el patrón de difracción obtenido para las muestras y los valores reportados en las tarjetas JPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data). Un análisis de los datos obtenidos permite establecer que en la muestra pueden estar presentes fases oxidadas monometálicas y bimetálicas de los metales en estudio, además de cobalto metálico lo que justificaría la presencia de estructuras tipo filamentos.

Tabla 11 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V, con 0,1 mol/L de CoCl_2 y los valores reportados en las tablas de JPDS-ICDD.

d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,39	Co_2RhO_4 (d_{222} ; 2,3990)	38-0791
	Rh_2O_3 (d_{023} ; 2,3780)	16-0311
2,09	Co_2RhO_4 (d_{400} ; 2,0770)	38-0791
	CoCo_2O_4 (d_{400} ; 2,0422)	80-1545
	Co_3O_4 (d_{400} ; 2,0212)	78-1970
	Rh_2O_3 (d_{020} ; 2,0998)	76-0148
	Co (d_{111} ; 2,0400)	01-1259
1,47	Co_2RhO_4 (d_{444} ; 1,4670)	38-0791
	Rh_2O_3 (d_{211} ; 1,4699)	76-0148
	CoCo_2O_4 (d_{440} ; 1,4441)	80-1545
	Co (d_{102} ; 1,4800)	01-1278
1,23	CoRh_2O_4 (d_{444} ; 1,2267)	37-1041
	Co_3O_4 (d_{533} ; 1,2329)	78-1970
	CoO (d_{222} 1,2303)	78-0431
	Rh_2O_3 (d_{211} ; 1,2377)	76-0148
1,07	Co_2RhO_4 (d_{553} ; 1,0806)	38-0791
	CoRh_2O_4 (d_{800} ; 1,0625)	37-1041
	CoCo_2O_4 (d_{642} ; 1,0916)	80-1545
	CoO (d_{400} 1,0653)	48-1719
	Rh_2O_3 (d_{206} ; 1,0936)	73-0168
	Co (d_{311} ; 1,0700)	01-1259
1,00	CoRh_2O_4 (d_{751} ; 0,9814)	37-1041
	CoO (d_{331} ; 0,9776)	48-1719
	Co (d_{004} ; 1,0150)	05-0727

La imagen de la Figura 34 corresponde a la síntesis 17, en la misma puede observarse una variedad de formas y tamaños. Destacan de esta manera cristales alargados y hexagonales. Según el ajuste gaussiano de datos el tamaño promedio de partículas es de $(5,2 \pm 0,5)$ nm, con una distribución de tamaños que va desde 1,0 nm hasta 26,0 nm. En esta serie de estudio se puede observar que el tamaño promedio y la distribución de tamaños de las nanopartículas dependen de la concentración de cloruro

de cobalto (II), obteniéndose tamaños más pequeños a concentraciones menores de la sal precursora.

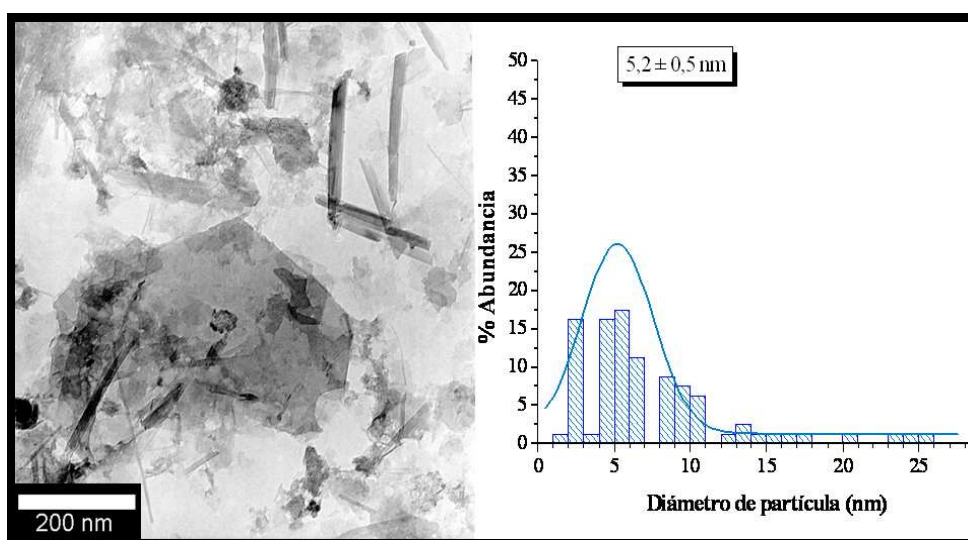


Figura 34 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas sintetizadas a potencial constante con una concentración de 0,01 mol/L de cloruro de cobalto (II)

5.2 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado.

Las nanopartículas obtenidas a potencial controlado fueron caracterizadas por vía electroquímica empleando la técnica voltamperometría cíclica; éstas fueron soportadas sobre una lámina de carbón vítreo y sometidas a tratamiento térmico para retirar el estabilizante, se empleó una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L para la caracterización.

Para comparar el comportamiento de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co con respecto a las monometálicas, es necesario conocer el comportamiento del rodio y del cobalto másicos por lo que se realizó un estudio electroquímico de una lámina de rodio, además de unas nanopartículas monometálicas de rodio bajo las mismas

condiciones experimentales de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas en esta investigación, en las Figuras Figura 35 y Figura 36 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la lámina de rodio y de las nanopartículas monometálicas de rodio respectivamente. En ellos se puede observar de manera definida los picos de oxidación y reducción de este metal así como las señales de adsorción y desorción de hidrogeno.

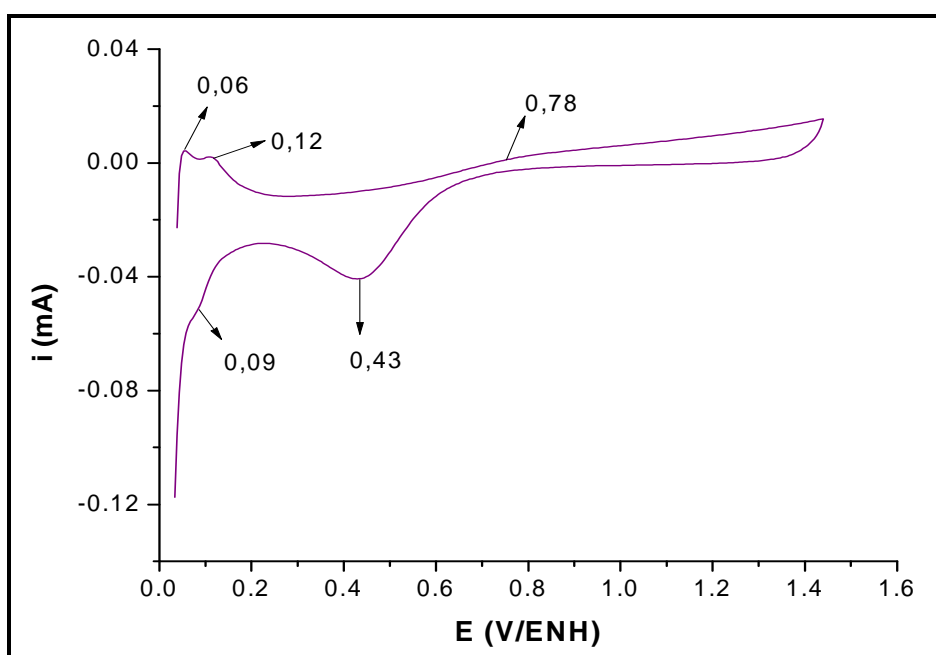


Figura 35 Voltamperograma cíclico de una lámina de rodio de $0,30 \text{ cm}^2$, en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 25 mV/s .

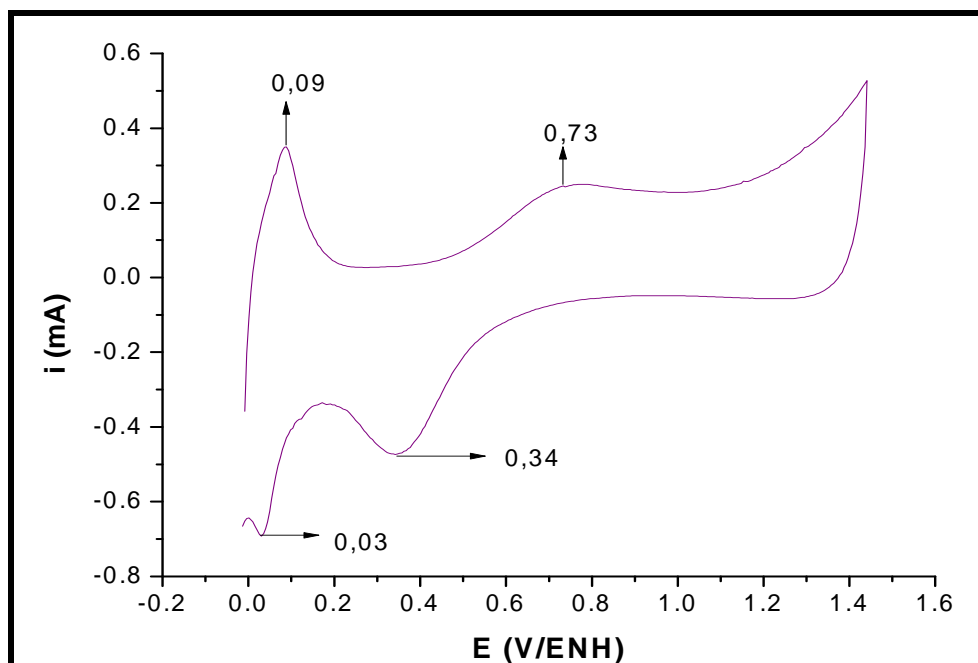


Figura 36 Voltamperograma cíclico de nanopartículas de rodio, en una solución de H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

En la Figura 35 se observa un máximo en 0,78 V/ENH correspondiente a la formación de óxidos de rodio y un pico de reducción en 0,43 V/ENH correspondiente al proceso de reducción de los óxidos formados. Los picos registrados en (0,06 - 0,09) V/ENH y 0,12 V/ENH son los correspondientes a la adsorción y desorción de hidrógeno. En la Figura 36 observamos como los picos aumentan su intensidad con relación a la Figura 35, así pues en 0,73 V/ENH ocurre el proceso de formación de óxidos del rodio y en 0,34 V/ENH el proceso de reducción, y entre 0,03 y 0,09 V el proceso de adsorción y desorción de hidrógeno.

El estudio electroquímico de las nanopartículas de cobalto se tomó del trabajo de Martínez y Colaboradores ^[19], Figura 37, en el que se muestra un voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de cobalto sintetizadas a partir de un electrodo de sacrificio de cobalto, donde utilizaron bromuro de tetrapropilamonio como

estabilizante, en acetonitrilo y a -5mA. 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 cupla CoO_2/CoO ($E^\circ = 0,900 \text{ V/ENH}$) ^[19].

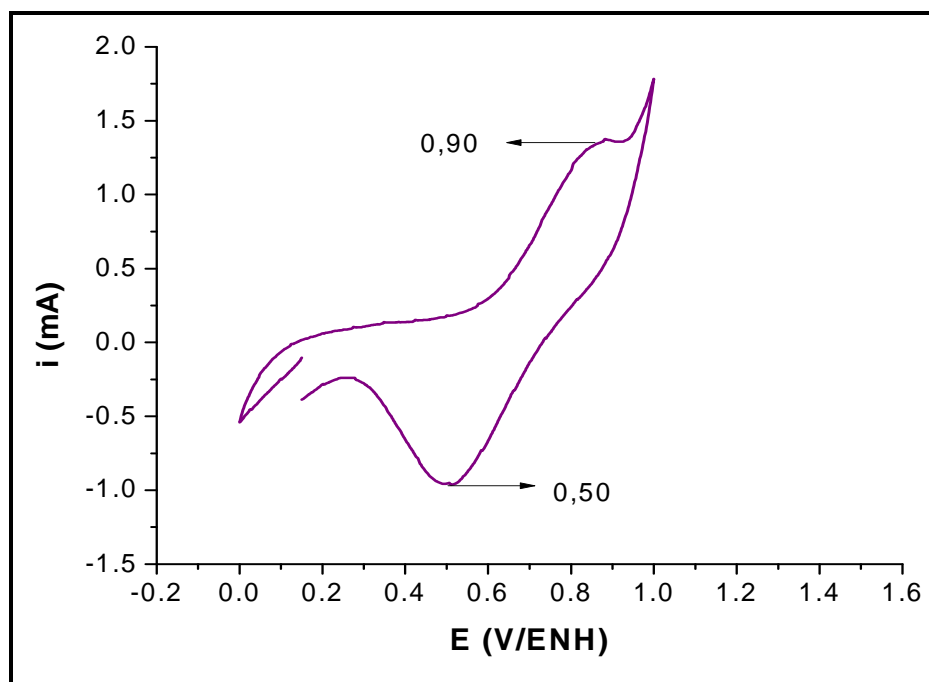


Figura 37 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de cobalto, sintetizadas a partir del electrodo de sacrificio de cobalto, utilizando como estabilizante bromuro de tetrapropilamonio 0,1 mol/L; en acetonitrilo, a -5 mA, en una pasta de grafito con partículas al 5% p/p en H_2SO_4 1,0 mol/L a 10mV/s ^[19].

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

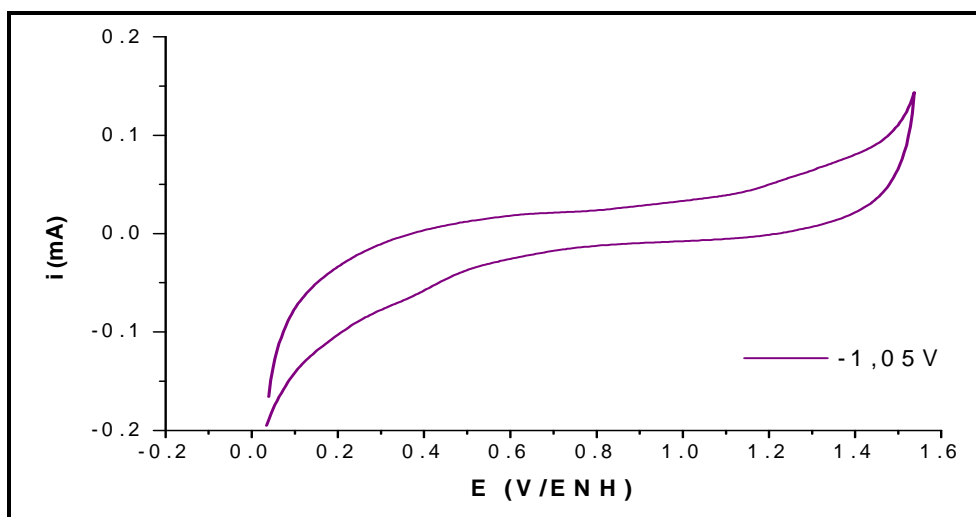


Figura 38 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1.05V (síntesis 1) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25 mV/s.

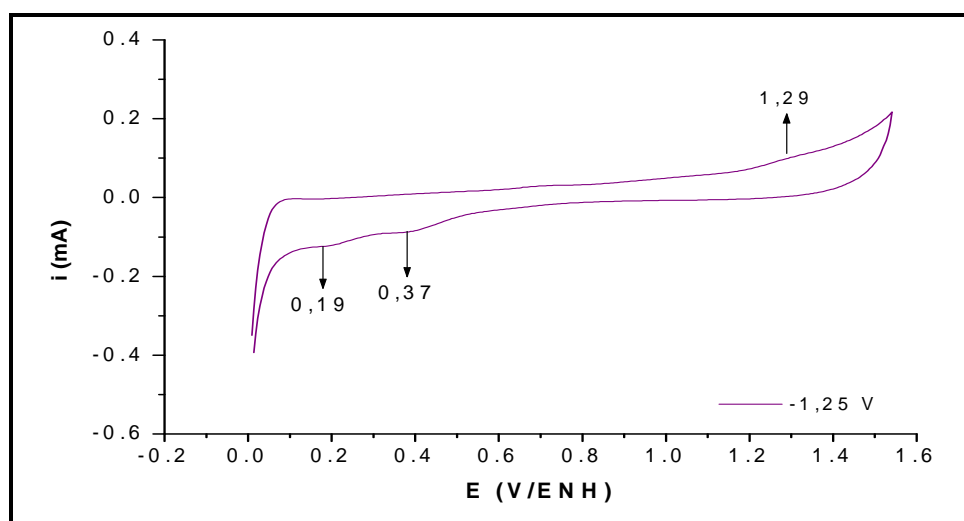


Figura 39 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,25V (síntesis 2) en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s.

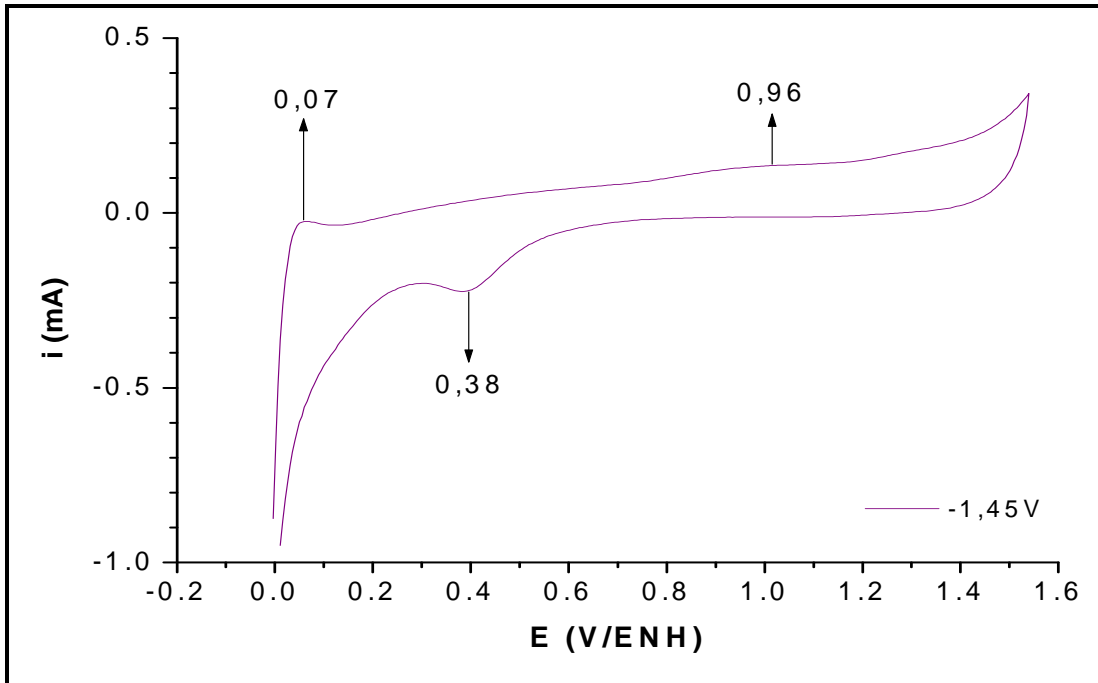


Figura 40 Voltamperograma obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a $-1,45\text{V}$ (síntesis 3) en H_2SO_4 $0,5\text{ mol/L}$ a 25mV/s .

En el voltamperograma cíclico obtenido para la nanopartículas sintetizadas a $-1,05\text{V}$ (Figura 38) 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 $-1,25\text{V}$ y $-1,45\text{V}$ (Figura 39 y Figura 40 respectivamente) muestran picos de baja intensidad para la formación y reducción de óxidos de rodio y cobalto, sin embargo, sólo las nanopartículas sintetizadas a $-1,45\text{V}$ mostraron una mayor corriente en la doble capa eléctrica. Esto se le puede atribuir a la composición de los metales en la muestra (ver Apéndice Tabla 16, página 140).

Al realizar una superposición de los voltamperogramas de las nanopartículas de Rh-Co obtenidas en la serie A (Figura 41) se observa un aumento en la corriente de la

doble capa eléctrica a medida que se incrementa el valor del potencial aplicado en la síntesis. A su vez, el voltamperograma correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a -1,45V (síntesis 3), muestra con mayor definición las señales propias del rodio (ver Figura 35 y Figura 36, correspondientes a la lámina de Rh y a las nanopartículas monometálicas de Rh respectivamente).

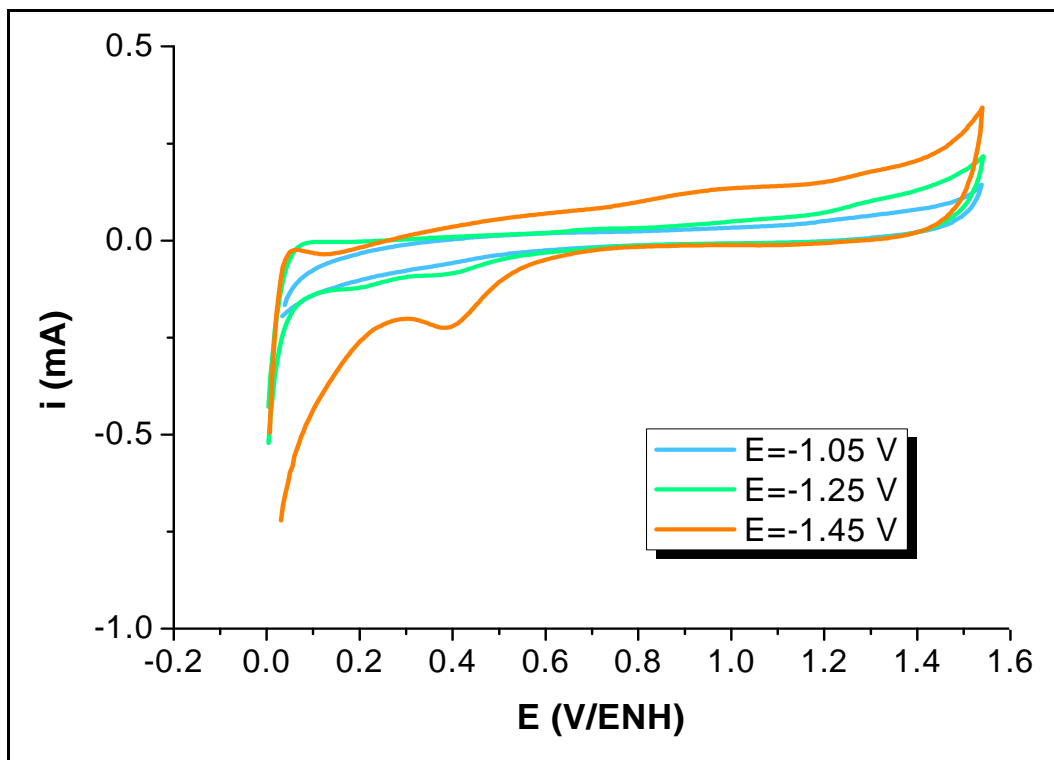


Figura 41 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,05V; -1,25V y -1,45V (síntesis 1, 2 y 3 respectivamente); en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s.

A continuación se muestra una superposición de los voltamperogramas obtenidos para la **serie B**; donde se varió la concentración del bromuro de tetrabutilamonio. Se puede apreciar como se intensifican las señales de adsorción y desorción de hidrógeno y las típicas señales de oxidación y reducción de los óxidos de

rodio y del cobalto al bajar la concentración de estabilizante lo cual puede ser indicativo de la proporción de metales en la superficie de las partículas, también se hace evidente el solapamiento de las señales de formación y reducción de los óxidos de rodio y cobalto. Asimismo, la corriente de la doble capa disminuye, tanto al aumentar como al disminuir la concentración del estabilizante, lo cual se puede atribuir al hecho de que a concentraciones intermedias de estabilizante se obtiene el tamaño de partículas y composición de metales óptimos en la superficie ^[57].

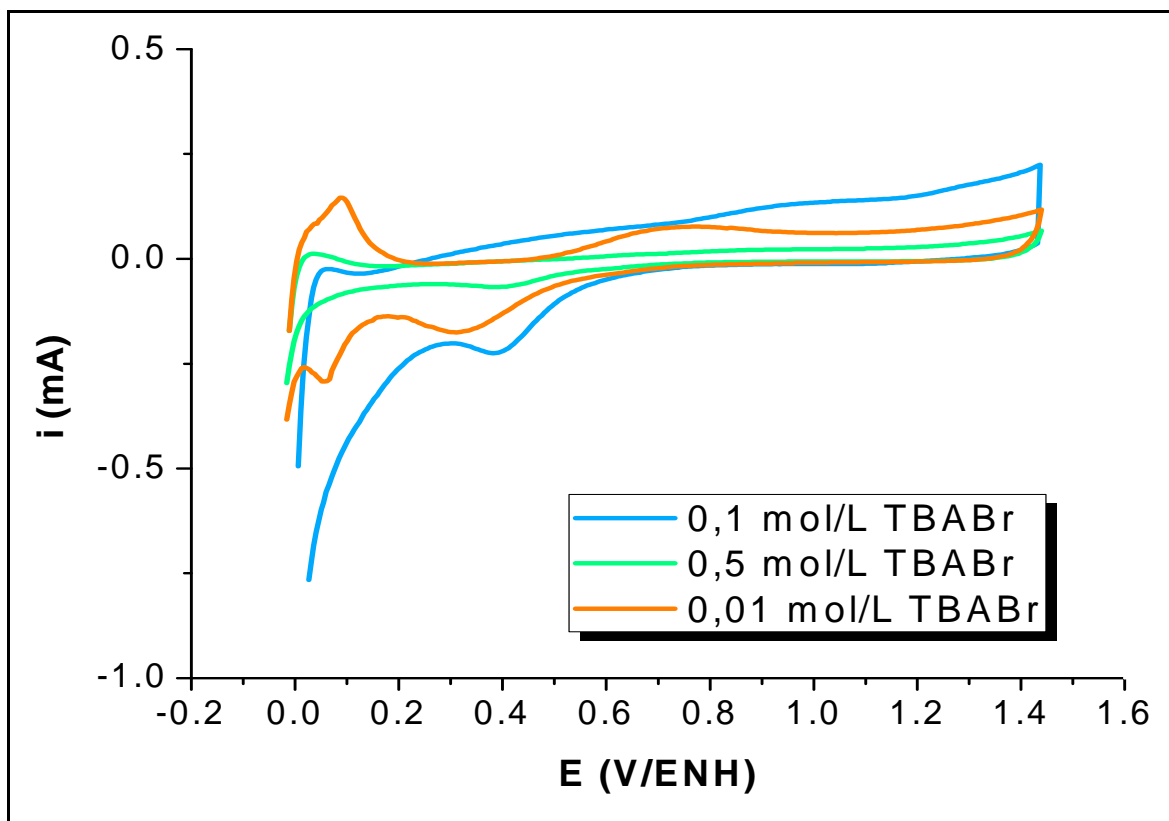


Figura 42 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1,45V; con variación en la concentración de bromuro tetrabutilamonio como estabilizante, en H₂SO₄ 0,5 mol/L a 25mV/s.

La caracterización electroquímica de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas en la **serie C** (síntesis 3, 16 y 17), donde se varió la concentración de cobalto manteniendo el potencial de síntesis en $-1,45\text{ V}$ se muestra a continuación, a través de una superposición de los voltamperogramas correspondientes:

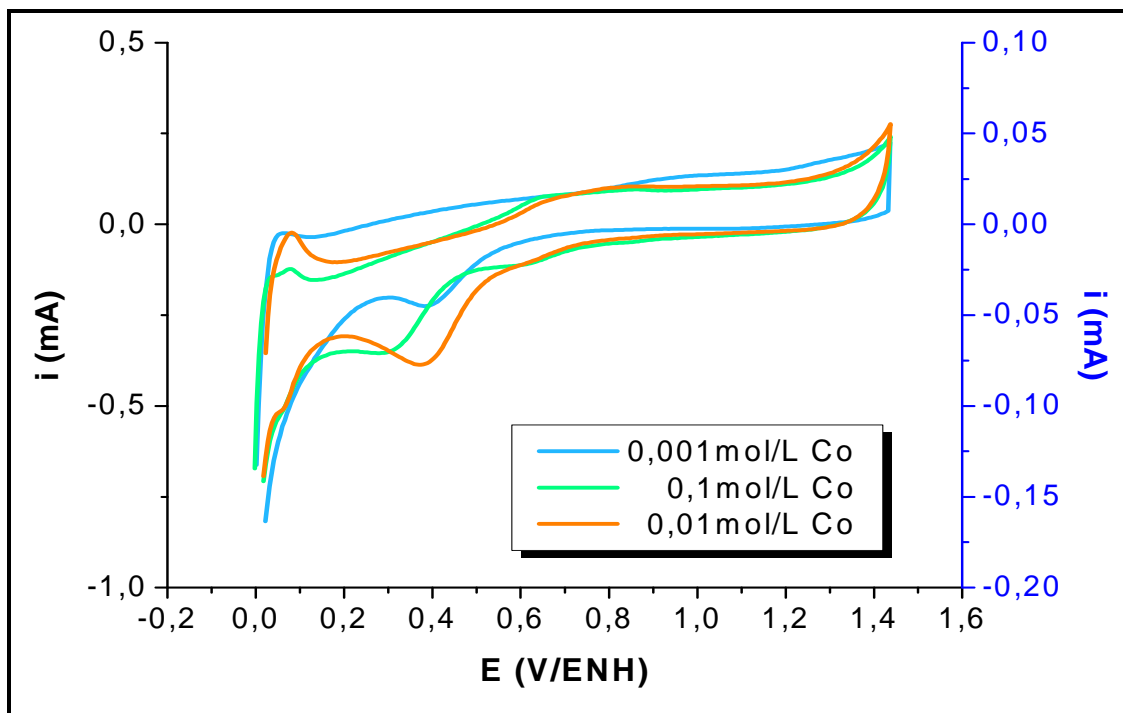


Figura 43 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a $-1,45\text{ V}$, con variación en la concentración de CoCl_2 , en H_2SO_4 $0,5\text{ mol/L}$ a 25 mV/s . (la escala de la derecha son para las nanopartículas a $0,1\text{ mol/L}$ y $0,01\text{ mol/L}$ Co)

Al analizar el gráfico, se puede apreciar que la corriente de la doble capa disminuye al aumentar la concentración de cloruro de cobalto (II), las señales de adsorción y desorción de hidrógeno se mantienen alrededor de $(0,06 - 0,08)\text{ V/ENH}$, y se muestran las señales de reducción de los óxidos de rodio y cobalto; también se puede observar que el voltamperograma correspondiente a la mayor concentración de

cobalto (0,1 mol/L) muestra las dos señales propias de la zona de desorción de hidrógeno del rodio observadas en el análisis de la lámina de rodio (ver Figura 35), sin embargo, el voltamperograma correspondiente a la concentración intermedia de cobalto (0,01 mol/L) muestra señales más intensas, provocando así que las señales en la zona de desorción de hidrógeno se solapen, como ocurre en el caso de las nanopartículas de rodio (ver Figura 36).

5.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante.

A las síntesis realizadas bajo estas condiciones se les varió la concentración del agente estabilizante, la naturaleza del agente estabilizante, y las concentraciones de las sales metálicas precursoras. En todos los casos se parte de soluciones coloreadas que a medida que avanza la reacción se tornan incoloras indicando el fin de la reacción. Los sólidos obtenidos bajo estas condiciones varían en su color dependiendo de las variables trabajadas. Para determinar el tamaño promedio y distribución de las partículas se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (MET).

5.3.1 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE D).

En la Figura 44 se muestran los cronopotenciogramas de la síntesis 4, 5 y 6 (**serie D**) las cuales se llevaron a cabo a -1,-3 y -5 mA respectivamente, el electrodo de trabajo consistió en una lámina de carbón vítreo con un área geométrica de 0,25 cm² (ver Tabla 9, página 69). En todas las síntesis se obtuvieron sólidos de color marrón oscuro a los 5 minutos de reacción, posteriormente estos fueron lavados y secados para su caracterización por MET.

Se puede observar que la respuesta en potencial disminuye, cuanto más se incrementa 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.

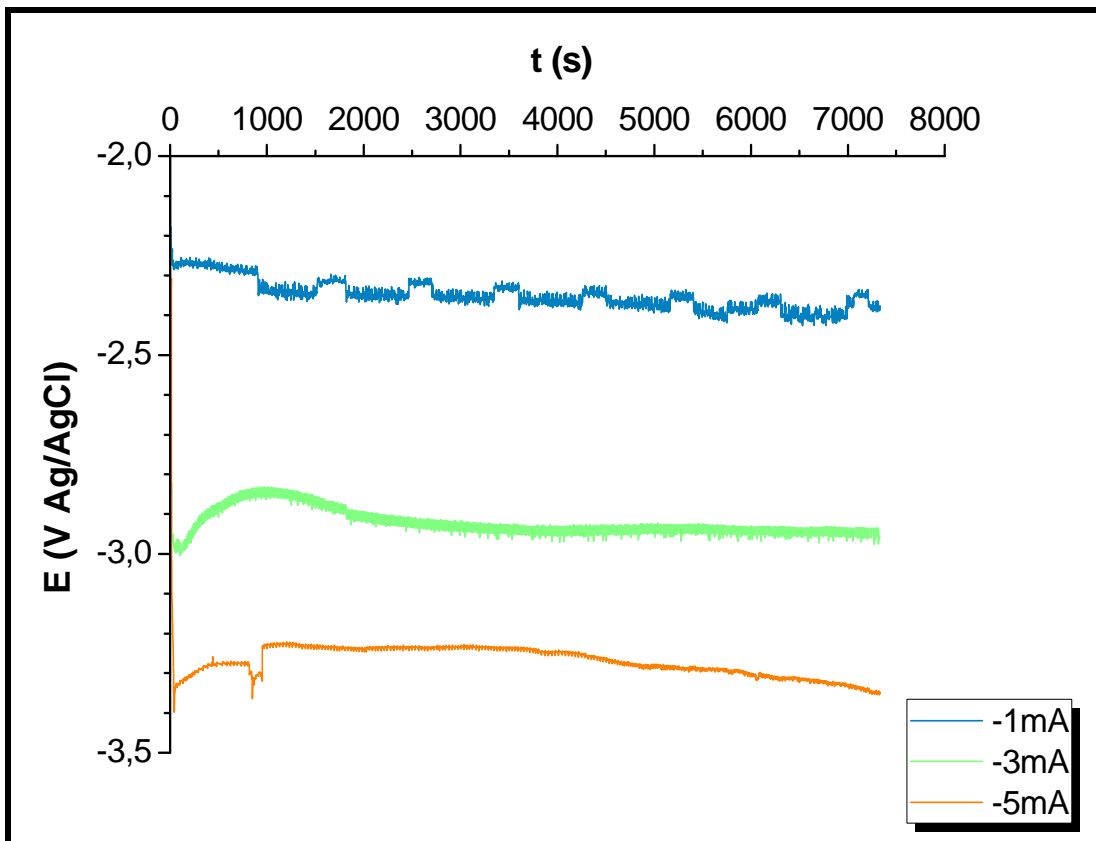


Figura 44 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001mol/L de cloruro de rodio (III), 0,001mol/L de cloruro de cobalto (II) y 0,1mol/L de bromuro de tetrabutilamonio en etanol a -1mA; -3mA y -5 mA.

Para la síntesis realizada a -1mA se obtuvo un sólido negro y para las síntesis a -3 mA y -5 mA se obtuvieron sólidos de color marrón oscuro. Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados por MET y EDX. En las Figura 45 y Figura 46 se muestran las imágenes de campo claro para las nanopartículas sintetizadas a -1 y -5mA en las cuales es posible apreciar partículas dispersas, junto a sus histogramas correspondientes.

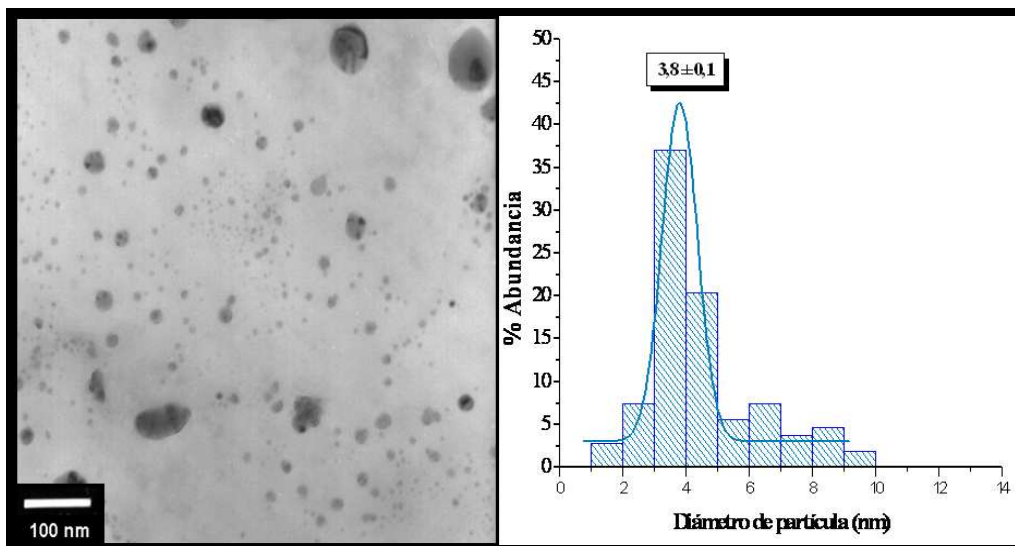


Figura 45 Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA.

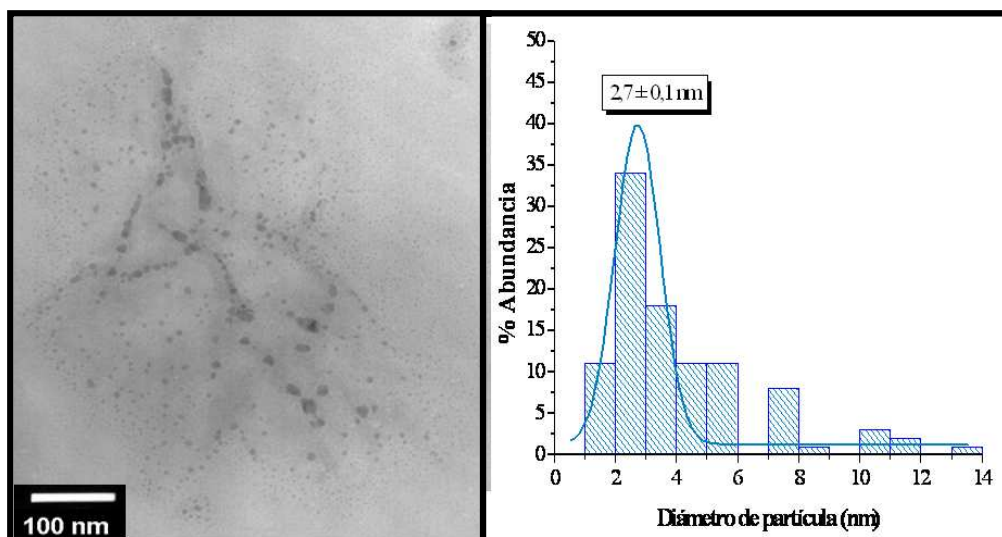


Figura 46 Imagen de campo claro e histograma correspondiente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA.

La Tabla 12 muestra las distancias interplanares determinadas mediante el patrón de difracción obtenido para la muestra a -5mA y los valores reportados en las tarjetas JPDS-ICDD. Un análisis de los datos obtenidos permite establecer que en la muestra pueden estar presentes fases oxidadas bimetálicas de los metales de estudio, además fases de cobalto metálico y oxidado.

Tabla 12 Valores de distancias interplanares obtenidas experimentalmente para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA, con 0,1 mol/L de TBABr como estabilizante y los valores reportados en las tablas JPDS-ICDD.

d_{exp} (Å)	Asignación (JPDS-ICDD) d_{hkl} (Å)	Nº de Tarjeta
2,45	CoRh ₂ O ₄ (d_{222} ; 2,4570)	37-1041
	CoCo ₂ O ₄ (d_{311} ; 2,4630)	80-1545
	CoO (d_{400} 2,4606)	78-0431
2,07	Co ₂ RhO ₄ (d_{400} ; 2,0770)	38-0791
	CoCo ₂ O ₄ (d_{400} ; 2,0422)	80-1545
	Co (d_{111} ; 2,0400)	01-1259
1,76	CoRh ₂ O ₄ (d_{422} ; 1,7360)	37-1041
	Co (d_{200} ; 1,7800)	01-1259

A partir de los resultados obtenidos (ver Tabla 13) se realizaron cuatro series de experimentos, manteniendo la intensidad de corriente aplicada en -5mA 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.

Tabla 13 Condiciones y resultados experimentales obtenidos por MET y análisis elemental (EDX) para las síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	i (mA)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Relación Rh/Co (%)
4	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0.001 mol/L	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1	1 - 10	3,8 ± 0,1	70 / 30
5	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0.001 mol/L	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	-3	2 - 8	3,0 ± 0,1	97 / 3
6	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0.001 mol/L	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	1 - 14	2,7 ± 0,1	97 / 3

5.3.2 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando cloruro de rodio (III) y cloruro de cobalto (II) como precursores metálicos y diferentes concentraciones de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE E).

En las síntesis 7 y 8 (ver Tabla 9, página 69) se trabajó con una concentración de 0,5 mol/L y 0,01 mol/L de TBABr respectivamente; en la Figura 47 se muestran los cronopotenciogramas de las síntesis y al detallarlo se observa, para la curva correspondiente a 0,5 mol/L de TBABr la aparición de una meseta cerca de los tres minutos de comenzada la reacción (momento en el que ocurre el cambio de color de la solución), lo cual indica que en ese instante se alcanza el potencial ideal para la reducción de las sales metálicas en este sistema en particular; luego de

aproximadamente 15 minutos se observa la aparición de otra meseta (donde visualmente comienza la aparición de las partículas); el potencial alcanzado se mantiene constante hasta el termino de la síntesis, indicando el consumo de las sales metálicas y por tanto el sistema debe ajustar su potencial al nuevo sistema redox para así, mantener la corriente en -5mA. Por otra parte, para la síntesis correspondiente a 0,01 mol/L de TBABr se observa una caída en el potencial, esto se debe a que, al tener poco estabilizante en el medio también se disminuye el electrolito, dificultando la formación de nanopartículas y al mismo tiempo el sistema debe mantener la corriente aplicada, esto conlleva a una caída de potencial. Por el contrario, al tener mayor concentración de estabilizante/electrolito en el medio, se aumenta la movilidad de los iones y el potencial registrado será mayor.

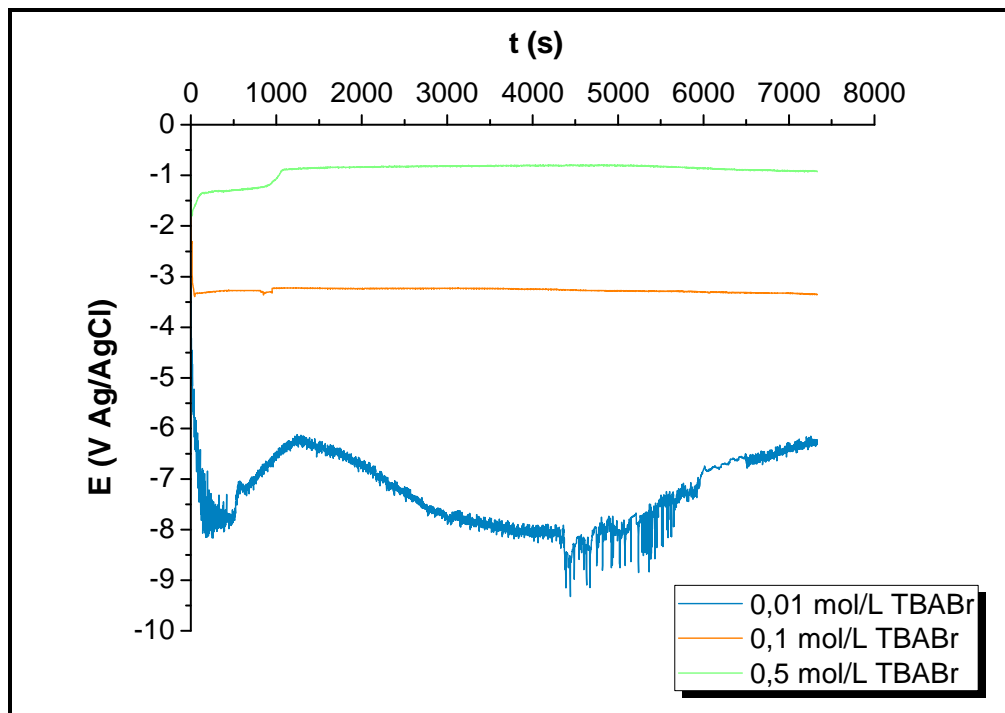


Figura 47 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de rodio (III), $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de cobalto (II) con variaciones en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en etanol a -5 mA.

La Figura 48 muestra las imágenes obtenidas por MET correspondientes a la serie E; en ellas se puede observar la influencia de la concentración de estabilizante sobre el tamaño de las nanopartículas, pues al tener menor concentración de estabilizante (Figura 48(a)) se observan 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 [58], mientras que al tener mayor concentración de estabilizante, se logra una mejor dispersión de las mismas y por tanto tamaños más pequeños con una distribución de tamaños estrecha.

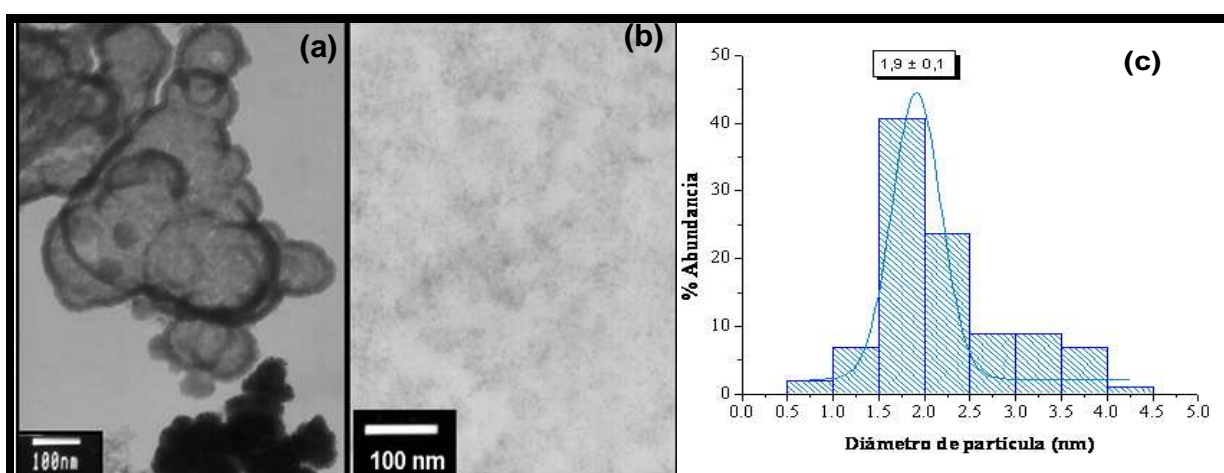


Figura 48 Micrografías de campo claro para las nanopartículas de Rh-Co a corriente constante de -5mA **(a)** con 0,01 mol/L de TBABr, **(b)** con 0,5 mol/L de TBABr; y en **(c)** histograma correspondiente a las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas con 0,5 mol/L de TBABr.

5.3.3 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de rodio (III), diferentes concentraciones de cloruro de cobalto (II) y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE F)

Para esta serie se trabajó con dos concentraciones diferentes de CoCl_2 para comparar los resultados con los obtenidos en la síntesis 6 y así determinar el efecto que tiene el variar la concentración de esta sal en el tamaño, distribución y composición de las partículas además de su actividad electrocatalítica.

Las síntesis 9 y 10 (ver Tabla 9, página 69) se trabajó con una concentración de 0,1 mol/L y 0,01 mol/L de CoCl_2 respectivamente. Las soluciones de partida fueron de color rosado debido a la elevada concentración de cobalto presente; la síntesis 9 se dejó por 4 horas, ya que al pasar los primeros 7332 segundos (2 horas) la solución aún mantenía la coloración inicial y se observaba poco sólido suspendido en la celda de reacción, mientras que el tiempo de reacción de la síntesis 10 fue de 7332 segundos (2 horas) y en los primeros 300 segundos (~ 5 minutos) se observa un cambio de color en la solución y a los 10 minutos comienza la aparición del sólido. Una vez lavadas las partículas se observa que son de color verde y se reservan para su caracterización.

En la Figura 49 podemos observar los cronopotenciogramas obtenidos para las síntesis de la serie F. La curva que corresponde a una concentración de 0,1 mol/L de Co presenta una meseta en los primeros 3 minutos de la reacción y luego el potencial se mantiene casi constante entre -0,8 y -0,6V/Ag-AgCl, al cabo de 13270 segundos se observa un salto en el potencial hacia potenciales positivos (0,2 V/Ag-AgCl).

Al comparar los cronopotenciogramas se hace notable que al tener una menor concentración de la sal precursora la caída en el potencial se hace mayor, esto es porque la resistencia del medio es mayor al no tener la concentración de medio iónico apropiada para la movilidad de los iones, y en consecuencia la diferencia de potencial se incrementa.

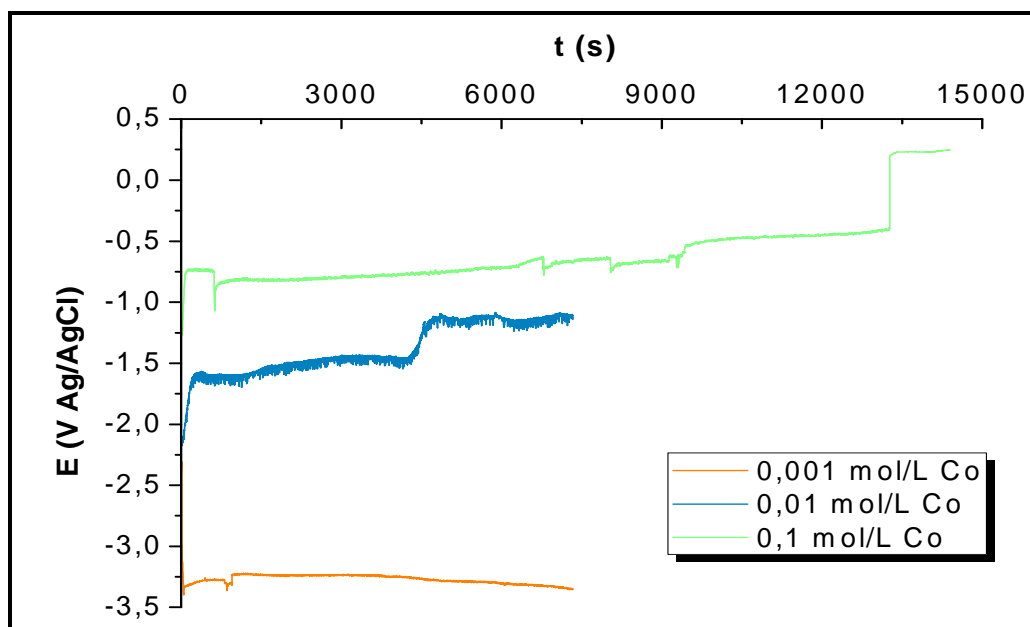


Figura 49 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001 mol/L de cloruro de rodio (III), 0,1 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante con variaciones en la concentración de cloruro de cobalto (II), en etanol a -5 mA.

La Figura 50 muestra la imagen correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a corriente constante con 0,1 mol/L de CoCl_2 , en la cual se puede observar la tendencia de las nanopartículas a formar estructuras alargadas y ordenadas las cuales están compuestas por partículas pequeñas al igual que las obtenidas en la síntesis 16 (ver Figura 32). A pesar de que la mayoría del material obtenido luce con la morfología ya indicada, se midió el tamaño de las partículas aisladas.

Con los datos por MET se construyó el diagrama de distribución de tamaños para esta síntesis, donde el diámetro promedio de las partículas es de $(4,9 \pm 0,3)$ nm, con una distribución de tamaños de 2 a 14 nm; mientras que las nanopartículas sintetizadas con una concentración intermedia de cobalto (0,01 mol/L) no presentan variación del tamaño promedio con respecto a la síntesis trabajada con concentración de 0,001 mol/L de Co (ver apéndice, Tabla 17, página 141).

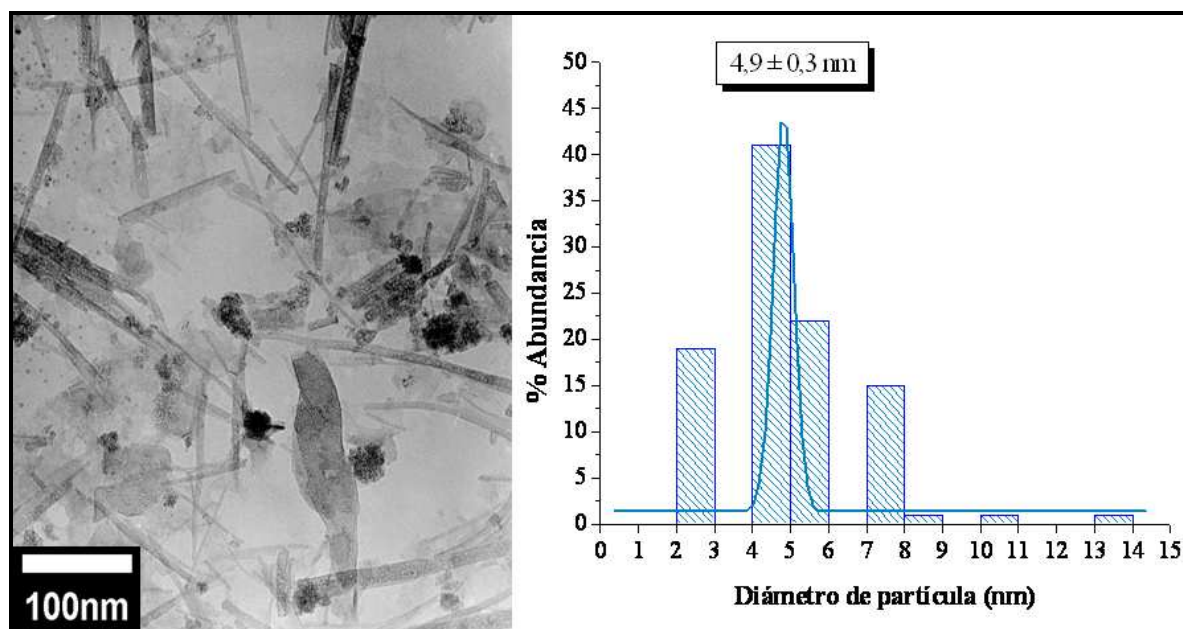


Figura 50 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con 0,1 mol/L de cloruro de cobalto (II).

5.3.4 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de cobalto (II), diferentes concentraciones de cloruro de rodio (III) y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante (SERIE G).

Para las síntesis 11 y 12 (ver Tabla 9, página 69) se trabajó con una concentración de 0,1 mol/L y 0,01 mol/L de RhCl_3 respectivamente. Las soluciones de partida fueron de color marrón muy oscuro para el primero de los casos (producto del exceso en la sal de rodio), por lo que visualmente no se pudo apreciar cambios en el avance de la reacción y de color anaranjado oscuro para la síntesis 12, en ambos casos el sólido obtenido fue de color marrón oscuro.

Al analizar los cronopotenciogramas pertenecientes a estas síntesis (Figura 51) se observa el mismo comportamiento en cuanto a la respuesta del potencial que en la serie F (Figura 49); pues, a menor concentración de especies iónicas en la solución, la

respuesta en el potencial es menor, esto se debe a que al tener concentraciones pequeñas de electrolito la resistencia es mayor y por ende la respuesta en el potencial será un valor de potencial menor ^[35].

Con los resultados obtenidos por MET (Figura 52) se construyó el histograma correspondiente para las nanopartículas sintetizadas a corriente constante con una concentración de RhCl_3 de 0,1 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 efecto magnético, tal como lo reportó Tripp ^[59] en 2002.

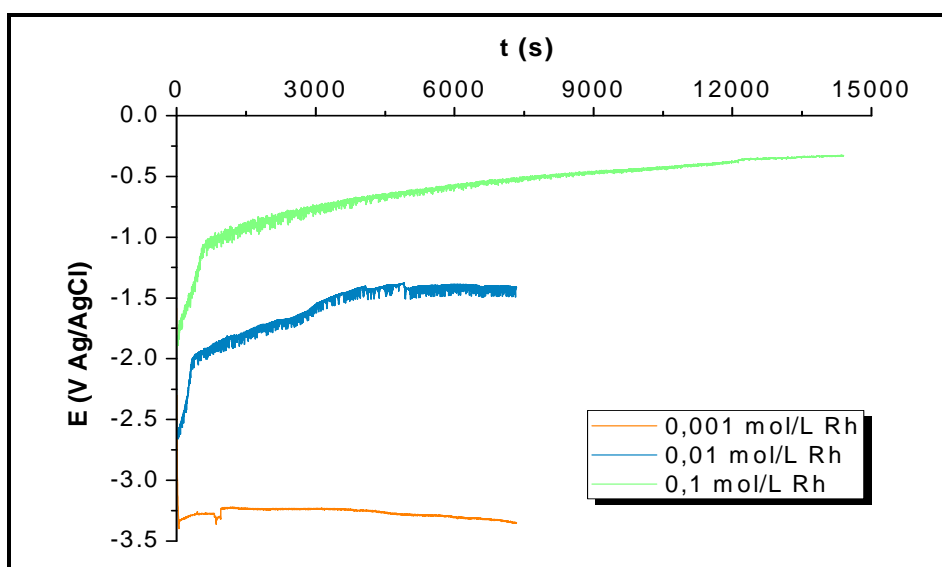


Figura 51 Cronopotenciogramas obtenidos en una solución de 0,001 mol/L de cloruro de cobalto (II), 0,1 mol/L de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante con variaciones en la concentración de cloruro de rodio (III), en etanol a -5 mA.

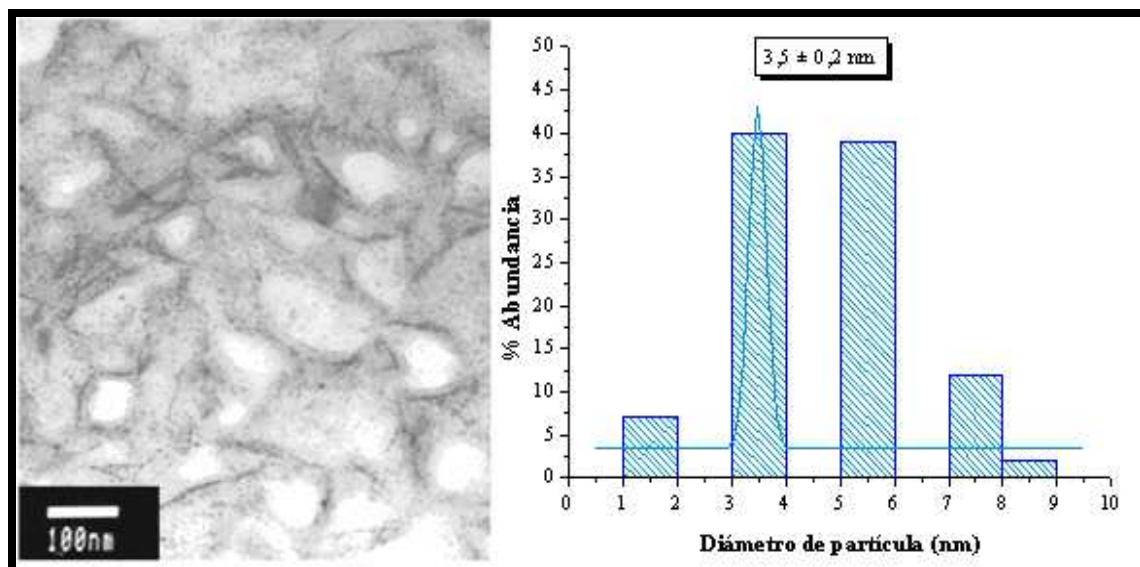


Figura 52 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a corriente constante con 0,1 mol/L de cloruro de rodio (III).

5.3.5 Síntesis de nanopartículas de Rh-Co a corriente constante, utilizando como precursores metálicos cloruro de rodio (III), cloruro de cobalto (II) y diferentes tipos de estabilizantes (SERIE H).

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 (SSD), los cuales ejercen una estabilización electrostérica. Las síntesis se llevaron a cabo en una solución de agua/etanol al 50% con $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de cobalto (II), $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de cloruro de rodio (III) y 0,1 mol/L del estabilizante.

La síntesis 13 se trabajó con una concentración de 0,1 mol/L de TPABr (curva azul), mientras que la síntesis 18 (curva verde), fue realizada utilizando una

concentración de 0,1 mol/L de SSD. Al comparar los cronopotenciogramas de las síntesis 6, 13 y 18 (Figura 53) observamos que la respuesta en potencial es mayor (hacia valores negativos) para el TBABr, luego el SSD y por último el TPABr, así mismo, al observar los primeros segundos de cada reacción, se encuentra que el tiempo en el que comienza la reducción es más corto para el bromuro de tetrabutilamonio, luego el dodecil sulfato de sodio y por último el bromuro de tetrapropilamonio, es decir, mientras más negativo sea la respuesta en potencial menor es el tiempo en el cual comienza la reducción.

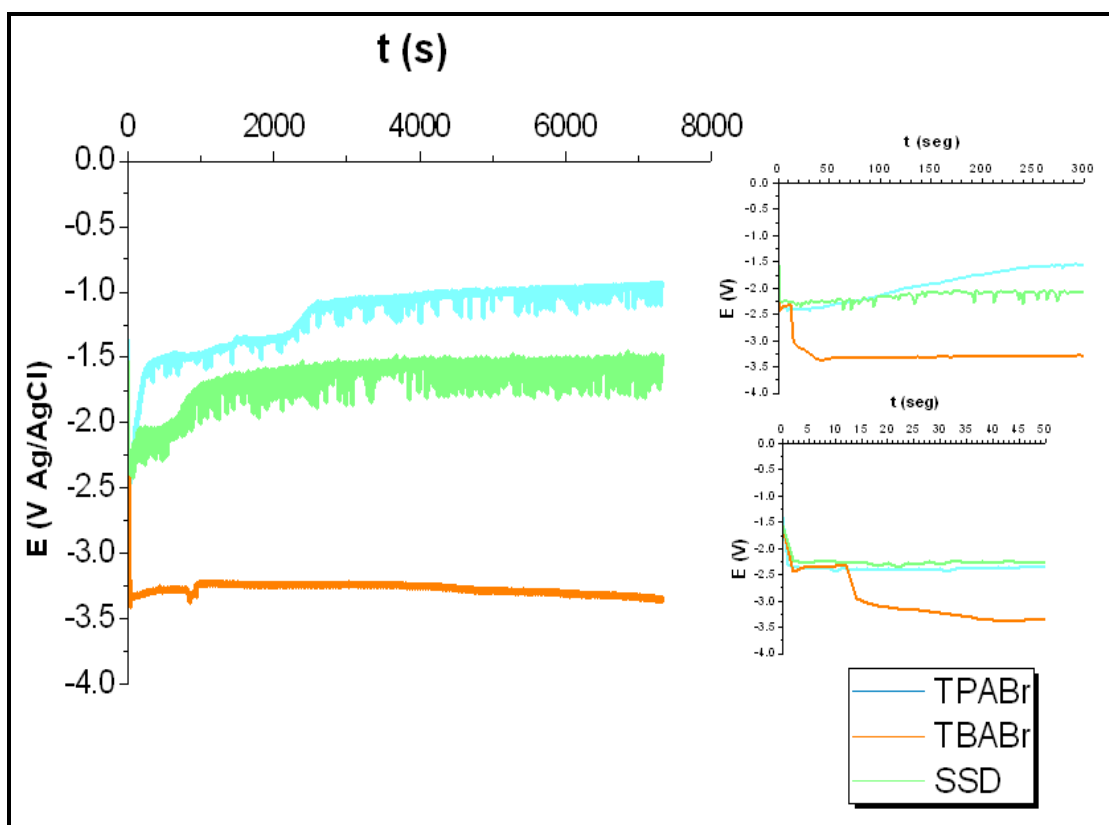


Figura 53 Comparación de cronopotenciogramas obtenidos para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Co con diferentes tipos de estabilizante a -5 mA. (A la derecha podemos observar los primeros segundos de la reacción).

La Figura 54 muestra una imagen de las nanopartículas sintetizadas con dodecilsulfato de sodio como estabilizante a corriente constante; el rango de tamaño de partículas se encontró entre [1,0 – 8,0] nm; un detalle de esta imagen se presenta en la Figura 55 (a), en la misma es posible apreciar arreglos en forma de anillos. Este ordenamiento se ha reportado como típico de las nanopartículas de cobalto ^[19,56,59], En el caso de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co 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. Por otra parte, en las nanopartículas sintetizadas con TPABr como estabilizante, se observa la tendencia a formar aglomerados, los cuales tienden a agruparse de forma de roscas de mayor tamaño que las sintetizadas con SSD.

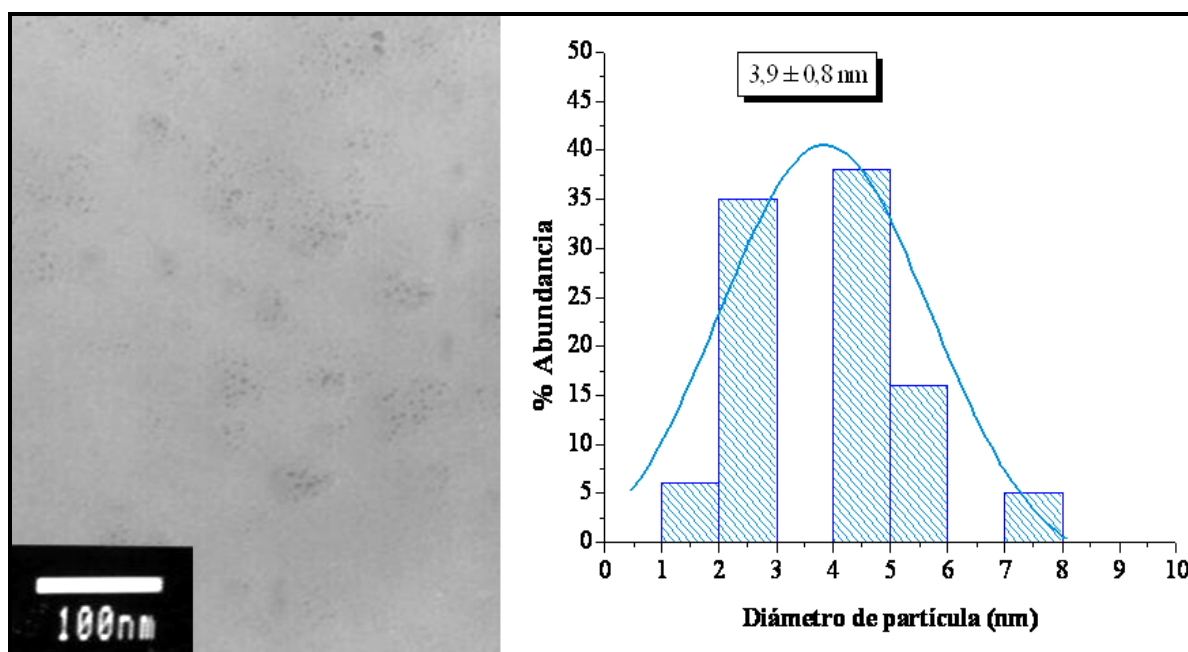


Figura 54 Micrografía de campo claro e histograma para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas con dodecil sulfato de sodio como estabilizante.

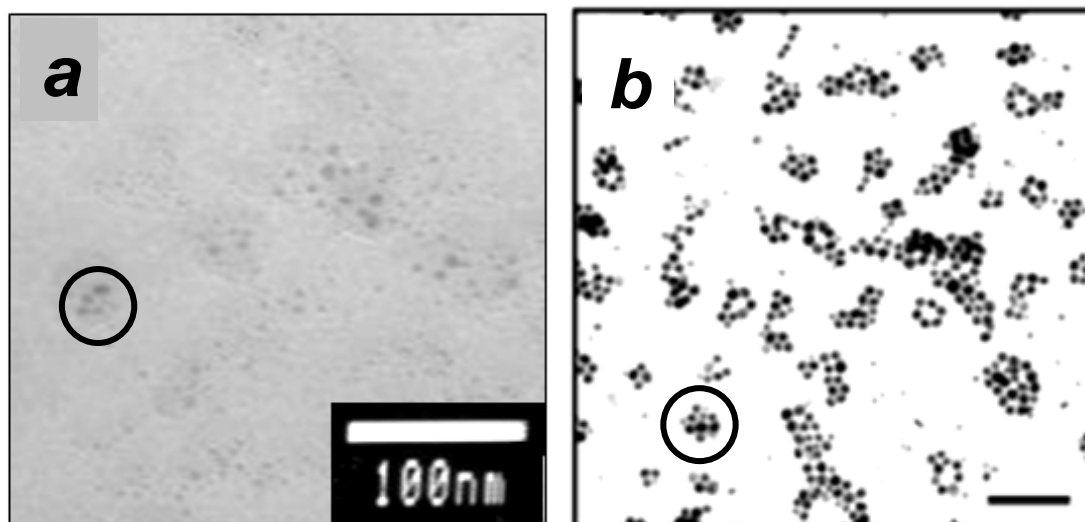


Figura 55 Imágenes de TEM, en (a) nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a -5mA utilizando dodecil sulfato de sodio como estabilizante (aumento de la Figura 54), en (b) nanopartículas de Co dispersas en tolueno formando anillos o brazaletes ^[59].

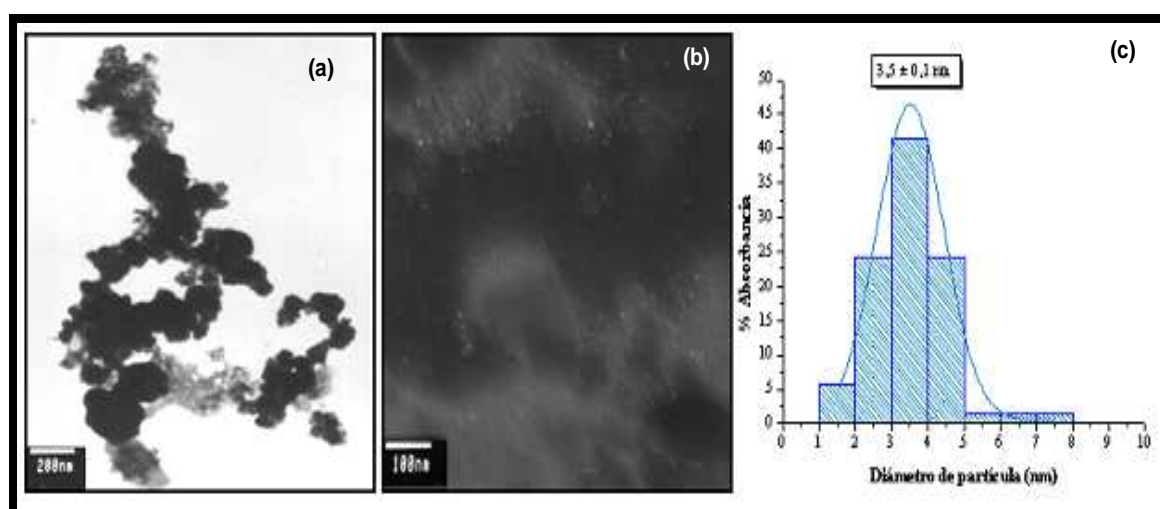


Figura 56 Micrografías obtenidas para las nanopartículas de Rh-Co con bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante (a) de campo claro (vista general) (b) de campo oscuro (c) histograma correspondiente.

5.4 Caracterización electroquímica de las nanopartículas de Rh-Co 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 H_2SO_4 0,5 mol/L y utilizando la técnica de voltamperometría cíclica para ello.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para cada una de las series de nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a corriente constante en etanol/agua y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.

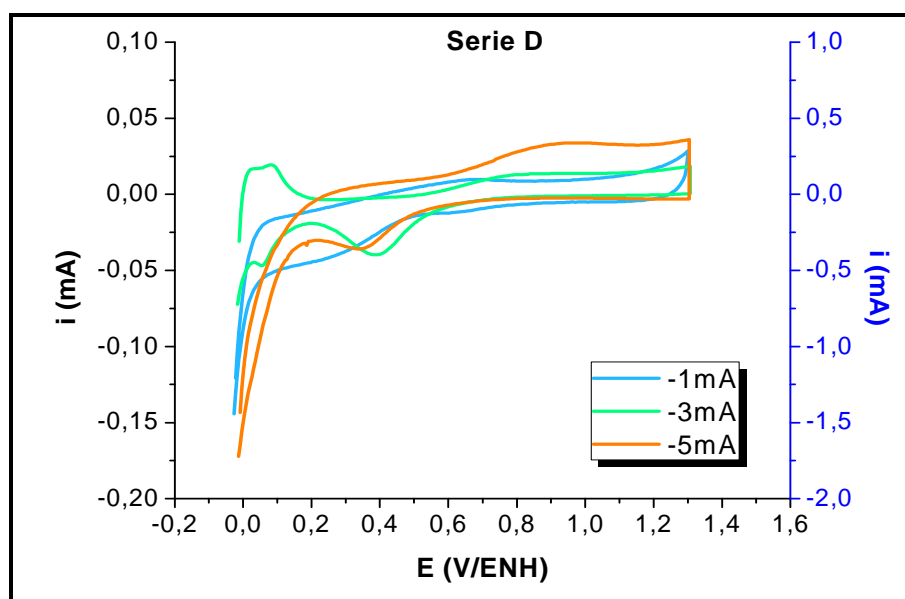


Figura 57 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA; -3mA y -5mA (síntesis 4, 5, y 6 respectivamente); en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s. (la escala de la derecha son para las nanopartículas a -3mA y -5mA)

Los voltamperogramas obtenidos para la **serie D**, en la cual se varió la corriente aplicada se muestran en la Figura 57, en donde 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 mayor área superficial y por tanto mayor corriente en la doble capa. En la curva correspondiente a la síntesis a -3mA 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 -1mA y -5mA (curva azul y anaranjada respectivamente) hay ausencia de señal en la zona adsorción y desorción de hidrógeno (como ocurre en el caso de las nanopartículas monometálicas de cobalto (Figura 37) y las señales de formación y reducción de óxidos de rodio y cobalto son de mediana intensidad.

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas en serie E (síntesis 6,7 y 8), donde se varió la concentración de estabilizante se muestra en la Figura 58, en ella se observa como se incrementa la corriente de la doble capa eléctrica al disminuir la concentración de estabilizante, también se ve un incremento en la intensidad de las señales de adsorción y desorción de hidrógeno, así como en la formación y reducción de óxidos de rodio; Este comportamiento es similar al observado en la caracterización de la serie B, esto se puede atribuir a la composición superficial de las partículas ^[57].

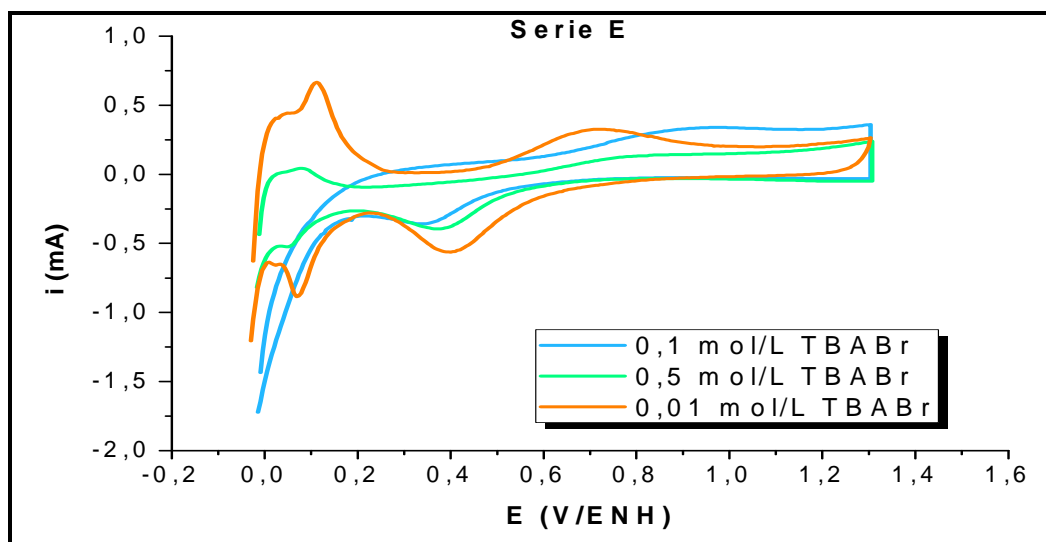


Figura 58 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA ; con variación en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante, en H_2SO_4 $0,5\text{ mol/L}$ a 25mV/s .

Los resultados obtenidos para la serie F (síntesis 6, 9 y 10), en la cual se varió la concentración de CoCl_2 manteniendo la corriente aplicada en -5mA , se muestran en la Figura 59 mediante una superposición de los voltamperogramas de cada una de las síntesis; en ella se puede observar que al igual que en la serie C, la corriente de la doble capa eléctrica disminuye al aumentar la concentración de CoCl_2 , y las señales propias de adsorción y desorción de hidrógeno comienzan a aparecer al aumentar la concentración de cobalto, esto puede ser que la proporción de rodio en la superficie sea mayor que la de cobalto.

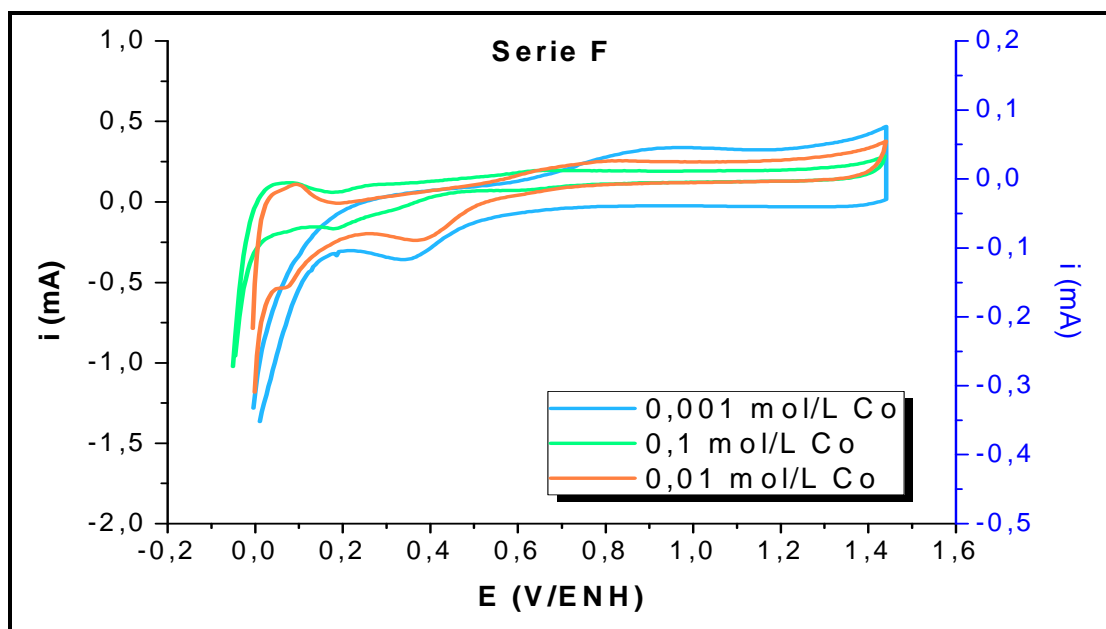


Figura 59 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; con variación en la concentración de cloruro de cobalto (II), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s. (Escala de la derecha para las nanopartículas a 0,1 y 0,01 mol/L de cobalto).

La Figura 60 muestra la caracterización de la serie G (síntesis 6, 11 y 12) donde se varió la concentración de RhCl_3 , manteniendo la corriente aplicada en -5 mA. En la misma se puede observar como aumenta la corriente en la doble capa eléctrica cuando la concentración de RhCl_3 es 0,1 mol/L, pero es más pequeña para una concentración intermedia del mismo, esto se explica no solo por el efecto del tamaño promedio de partículas sino como ya hemos mencionado a la composición superficial de las mismas ^[57], recordemos que la voltamperometría cíclica es un análisis superficial. Observamos de igual manera como se incrementan las señales de adsorción y desorción de hidrógeno obteniendo así señales características de rodio (ver Figura 35 y Figura 36).

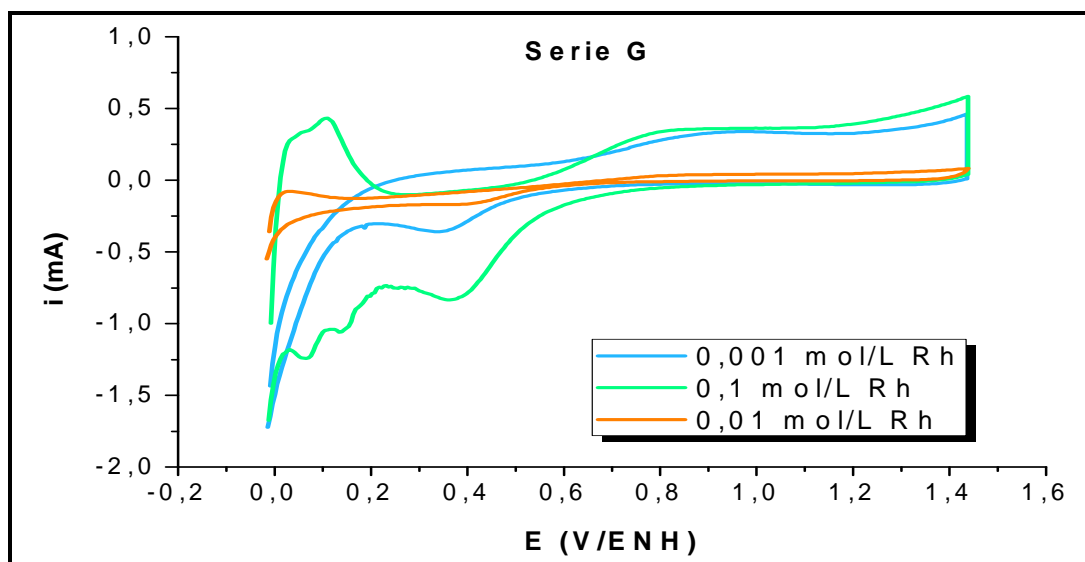


Figura 60 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; con variación en la concentración de cloruro de rodio (III), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s.

Los voltamperogramas obtenidos para la caracterización de las nanopartículas correspondientes a la **serie H** (síntesis 6, 13 y 18), en la cual se varió el tipo de estabilizante se muestran en la Figura 61. 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 (SSD), también se observa un aumento en la doble capa eléctrica en comparación con el bromuro de tetrabutilamonio (TBABr).

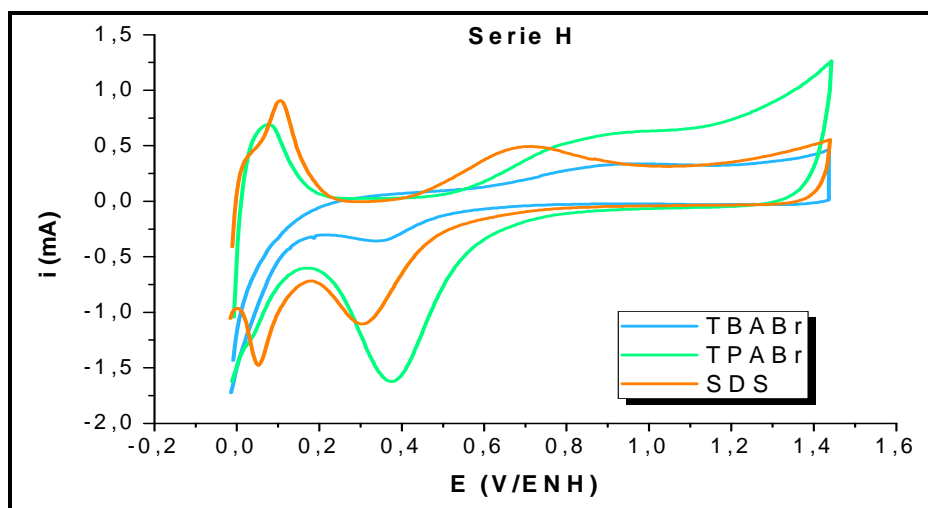
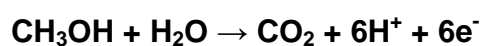


Figura 61 Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA; con variación del tipo de estabilizante (bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio respectivamente), en H_2SO_4 0,5 mol/L a 25mV/s.

5.5 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas de Rh-Co sobre la oxidación del metanol.

Para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas se realizaron los ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación de metanol, para ello se preparó una solución de H_2SO_4 y CH_3OH 0,5 mol/L. El electrodo de trabajo empleado fue un electrodo de carbón vítreo de 1 cm^2 de área, al cual se le colocó una dispersión de las nanopartículas sobre una de sus caras y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico para fijar las nanopartículas y a su vez remover el estabilizante. Adicionalmente se realizó el mismo estudio, utilizando como electrodo de trabajo una lámina de rodio, esto con la finalidad de obtener una referencia y comparar los resultados. La reacción a estudiar para la oxidación de metanol se muestra a continuación:



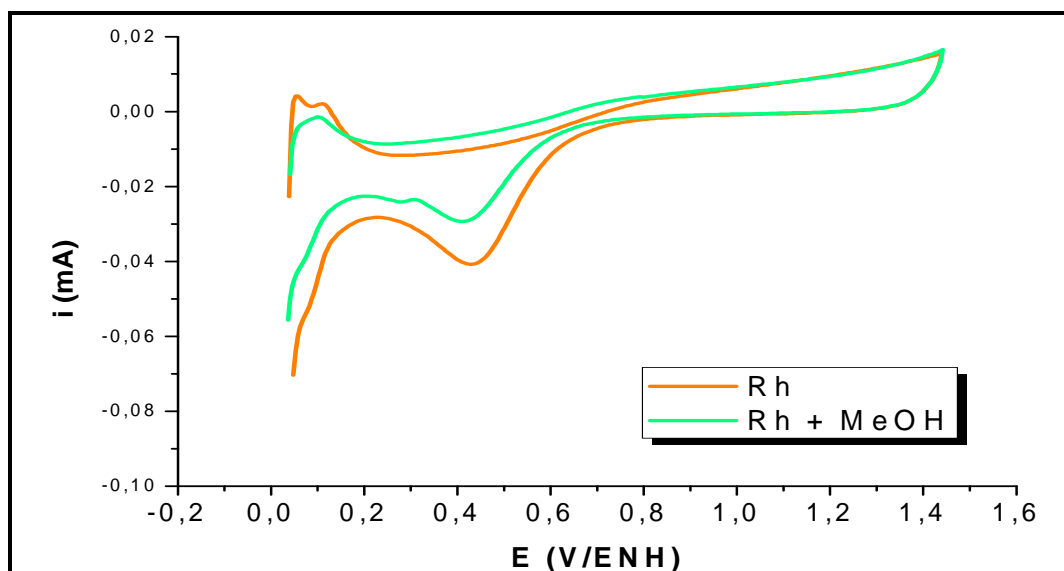


Figura 62 Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de Rodio sobre la oxidación del metanol, en una solución de H_2SO_4 y MeOH 0,5 mol/L, a 25 mV/s.

Los resultados mostrados en la Figura 62 muestran que no hay actividad catalítica del Rh para la oxidación del metanol, puesto que no se obtiene la señal de retorno típica del metanol ^[48]. Por el contrario se observa una inhibición del proceso de reducción de los óxidos de rodio formados. Posiblemente las moléculas de MeOH no se adsorban sobre el electrodo debido a la presencia del metilo, evitando así la electrooxidación. De igual manera se realizó el ensayo para cada grupo de las nanopartículas 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.

5.6 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas de Rh-Co sobre la oxidación del ácido fórmico.

Para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas, se realizaron ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación del ácido fórmico, para ello se preparó una solución de H_2SO_4 y HCOOH 0,5 mol/L. De la misma manera que en los ensayos electrocatalíticos sobre la oxidación del metanol, se soportaron las nanopartículas sobre el electrodo de carbón vítreo y este fue sometido a un tratamiento térmico para así fijar las nanopartículas y eliminar el estabilizante. La reacción a estudiar para la oxidación de ácido fórmico se muestra a continuación:



En la Figura 63 se muestra un voltamperograma cíclico realizado a una lámina de rodio para el estudio de la oxidación del HCOOH , aquí claramente se muestran dos señales de oxidación, la primera aparece a 0,73 V/ENH y la segunda en 0,27 V/ENH.

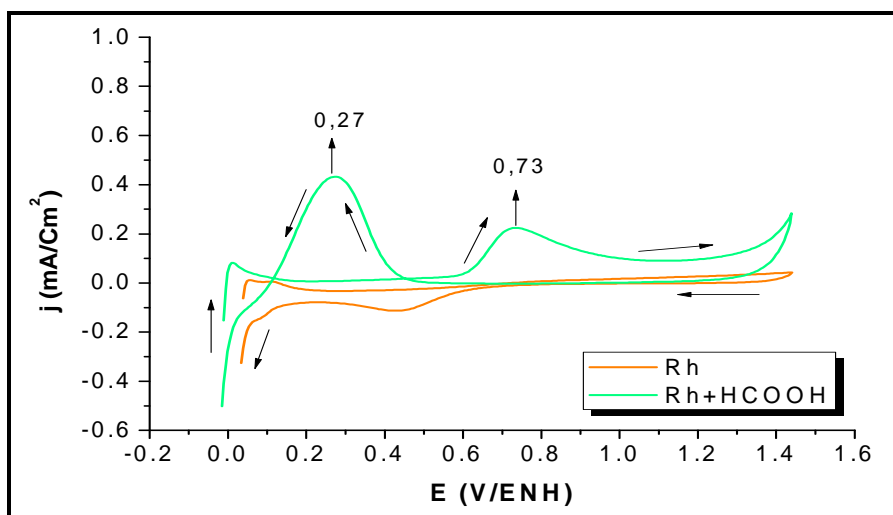
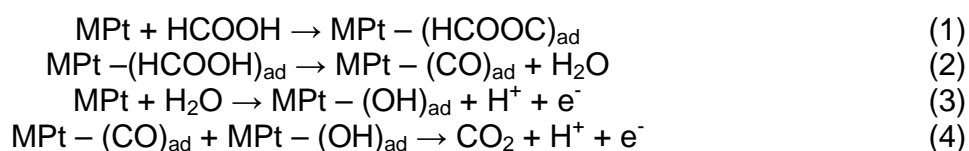


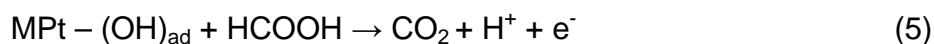
Figura 63 Voltamperograma cíclico obtenido para un electrodo de Rh, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH 0,5 mol/L, a 25 mV/s.

A modo comparativo y debido a la similitud de los resultados, hacemos referencia al trabajo de Chen W. y Cololaboradores (2006); donde plantean los mecanismos de reacción para la electro-oxidación 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. 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 H₂O^[60].

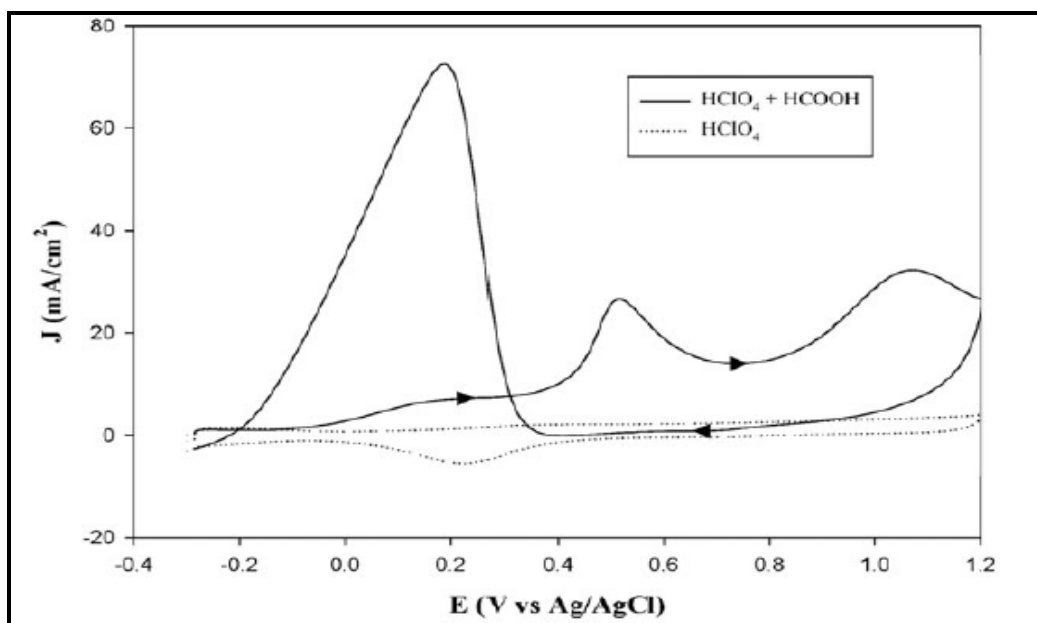


Figura 64 Voltamperograma cíclico para un electrodo de Au/FePt en 0,1 mol/L de HCOOH + 0,1 mol/L HClO₄ a 100 mV/s ^[60].

5.6.1 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado.

Para todas las nanopartículas sintetizadas a potencial constante se realizaron los ensayos electrocatalíticos descritos anteriormente; observándose actividad electrocatalítica en algunos casos. (Ver Figura 65).

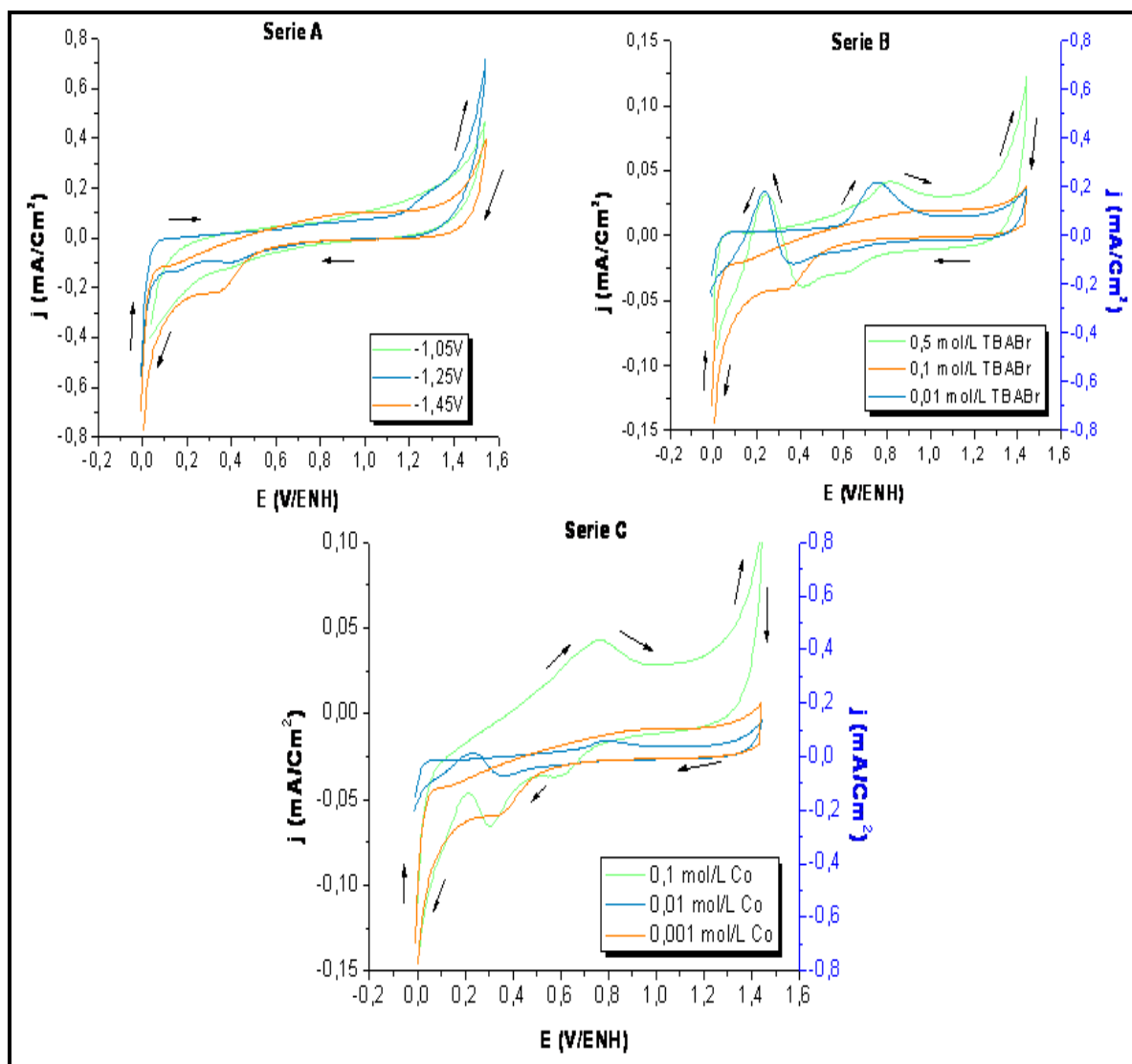


Figura 65 Comparación de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a potencial constante (series A, B y C) sobre la oxidación del ácido fórmico.

(La escala de la derecha corresponde a las nanopartículas sintetizadas a 0,1 y 0,01 mol/L de TBABr correspondientes a la serie B y a las nanopartículas sintetizadas a 0,01 y 0,001 mol/L de Co correspondientes a la serie C).

Como se puede observar, en la **serie A**, correspondiente a las nanopartículas sintetizadas a -1.05V, -1.25V y -1.45V respectivamente, no ocurrió la reacción de oxidación de HCOOH, esto puede ser debido a la composición superficial de las nanopartículas. En cuanto a la **serie B**, en donde se varió la concentración de estabilizante, se pudieron 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 de actividad catalítica, esto puede ser debido a la composición de las nanopartículas, ya que es probable que el cobalto tienda a inhibir la actividad catalítica o que la composición en la superficie del electrodo no sea la más adecuada. Para la **serie C**, correspondiente a las síntesis con variación en la concentración de cobalto se puede observar que las señales de actividad electrocatalítica son muy pequeñas, casi nulas, lo que hace factible que la presencia del cobalto inhiba la actividad electrocatalítica.

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 barridos de potencial de manera que se pudiera observar si había disminución en la intensidad de corriente.

Los ciclos de los barridos de potencial correspondientes al Rh másico mostraron un aumento en la intensidad de corriente a medida que aumentó el número de ciclos (ver Figura 66), 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 0,01 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.

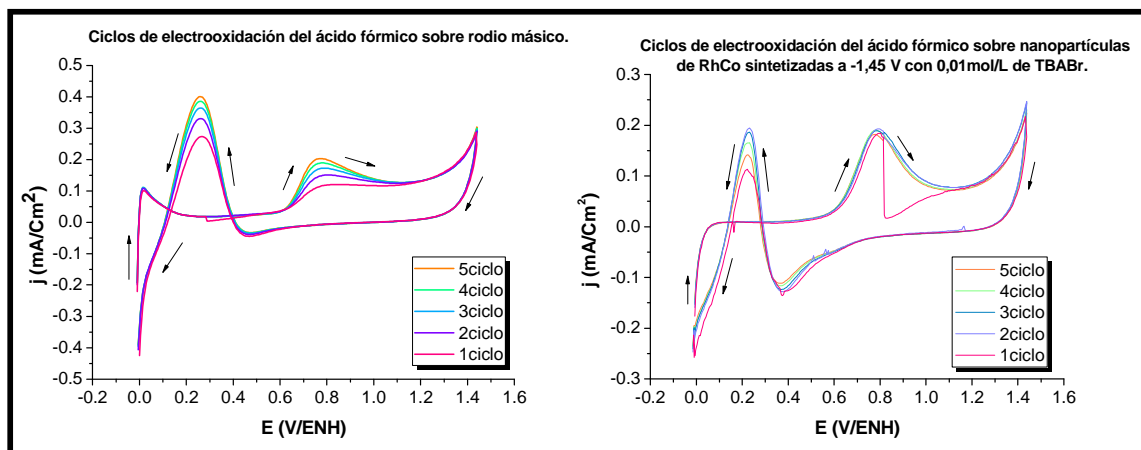


Figura 66 Ciclos de electrooxidación del ácido fórmico sobre un electrodo de rodio y sobre nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a $-1,45\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ en medio acuoso y $0,01\text{mol/L}$ de bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.

En la Tabla 14 se resumen los potenciales de la electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado así como la densidad de corriente registrada para su comparación.

Tabla 14 Potenciales de electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co sintetizadas a potencial controlado.

Serie	Nanopartícula	E_{pa1} (V/ENH)	j_{pa1} (mA/cm ²)	E_{pa2} (V/ENH)	j_{pa2} (mA/cm ²)
A	Rh	0,73	0,22	0,27	0,43
	Rh-Co E = -1,05V	---	---	---	---
	Rh-Co E = -1,25V	---	---	---	---
B	Rh-Co [TBABr] = 0,5mol/L	0,82	0,04	0,25	0,03
	Rh-Co [TBABr] = 0,01mol/L	0,76	0,22	0,24	0,18
C	Rh-Co [Co] = 0,01mol/L	0,79	0,06	0,23	0,01
	Rh-Co [Co] = 0,1mol/L	0,76	0,04	0,21	-0,05

5.6.2 Ensayos electrocatalíticos de las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co 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 la **serie D** Figura 67, se obtienen dos señales de oxidación en la síntesis realizada a -3mA , las cuales dan una respuesta en densidad de corriente similares a las del electrodo másico, entre $0,17 - 0,32 \text{ mA/cm}^2$; mientras que la síntesis a -5mA apenas muestra actividad electrocatalítica.

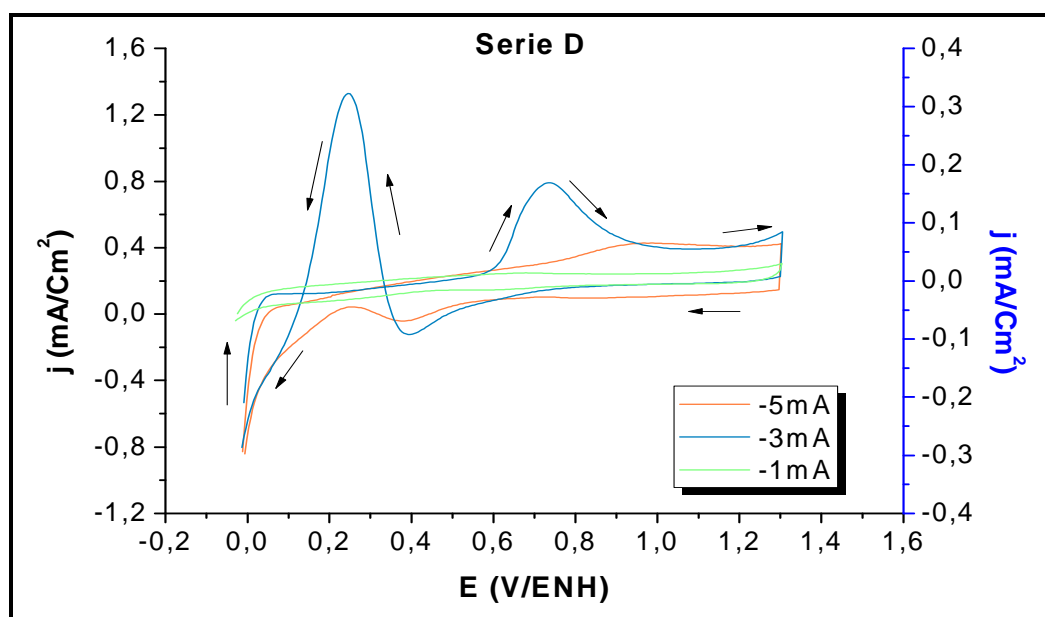


Figura 67 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -1mA ; -3mA y -5mA (síntesis 4, 5, y 6 respectivamente), sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5 \text{ mol/L}$, a 25mV/s . (Escala de la derecha para las nanopartículas sintetizadas a -1 y -3 mA).

Al observar los resultados de la serie E (Figura 68) observamos que los picos se intensifican considerablemente entre $3,8 - 12,8 \text{ mA/cm}^2$ y se desplazan al disminuir la concentración de estabilizante a $0,01 \text{ mol/L}$, repitiéndose en una menor medida al aumentar la concentración de estabilizante a $0,5 \text{ mol/L}$ en este caso es posible que la presencia del cobalto hiciera surgir un efecto de sinergia aumentando la actividad catalítica del rodio.

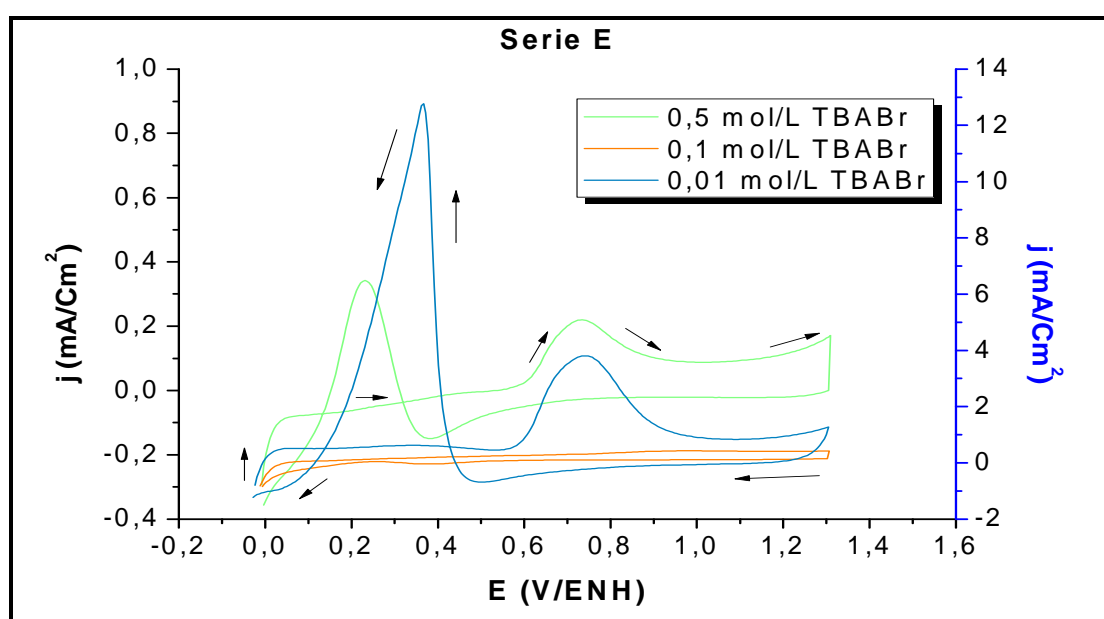


Figura 68 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5 mA con variación en la concentración de TBABr como estabilizante, sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5 \text{ mol/L}$, a 25 mV/s . (Escala de la derecha para las nanopartículas sintetizadas con $0,1$ y $0,5 \text{ mol/L}$ de TBABr).

La serie F (Figura 69), muestra actividad electrocatalítica excepto la síntesis correspondiente a $0,1 \text{ mol/L}$ de cobalto. Mientras, la serie G (Figura 70) muestra un pequeño incremento en los picos junto a un incremento en la corriente de la doble capa eléctrica para la síntesis a $0,1 \text{ mol/L}$ de rodio, lo cual se debe probablemente a que su composición superficial es más rica en rodio.

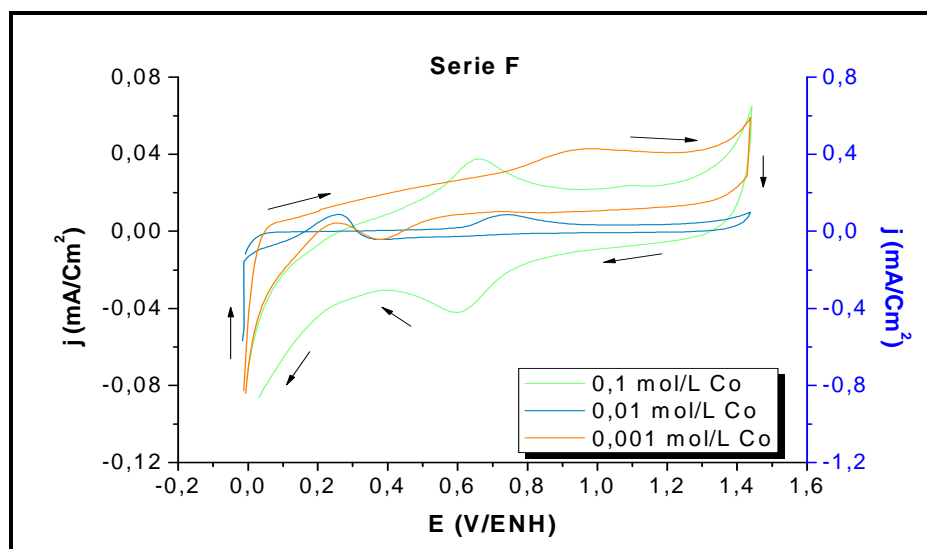


Figura 69 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación en la concentración de CoCl_2 , sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$, a 25mV/s . (Escala de la derecha para las nanopartículas sintetizadas con $0,01$ y $0,001\text{ mol/L}$ de cobalto).

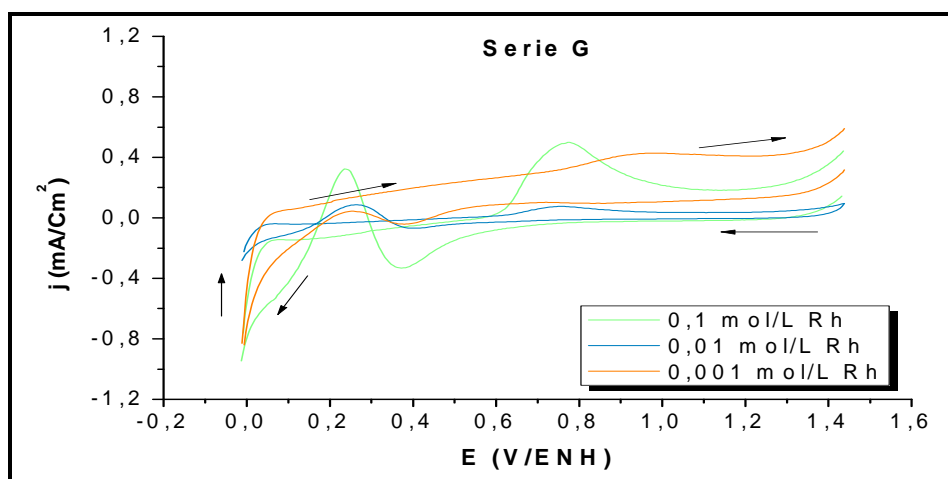


Figura 70 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación en la concentración de RhCl_3 , sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H_2SO_4 y HCOOH $0,5\text{ mol/L}$, a 25mV/s .

En las síntesis donde se varió el tipo de estabilizante, serie H (Figura 71) se muestra la misma respuesta tanto en intensidad como en potenciales de oxidación del HCOOH, para la síntesis donde se empleó el bromuro de tetrapropilamonio y el dodecil sulfato de sodio, lo que indica que este par de estabilizantes mantiene la composición superficial de las nanopartículas de manera similar.

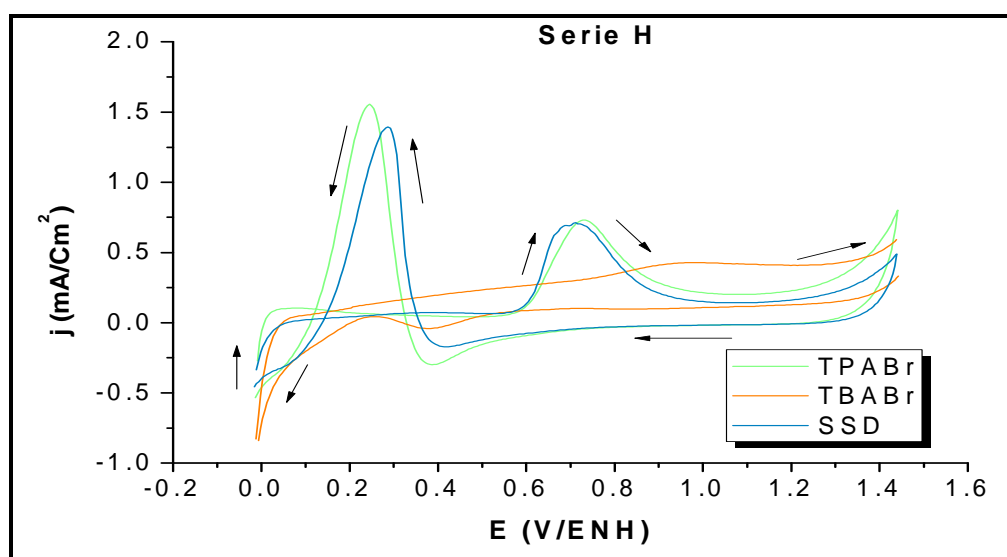


Figura 71 Voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -5mA con variación del tipo de estabilizante (bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrapropilamonio y dodecil sulfato de sodio), sobre la oxidación del ácido fórmico, en una solución de H₂SO₄ y HCOOH 0,5 mol/L, a 25mV/s.

En la Figura 72 se muestran los barridos realizados para las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a -3 mA, 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 de barrido de potencial para la electrooxidación del ácido fórmico, encontrando un comportamiento similar en todas las síntesis realizadas a corriente constante.

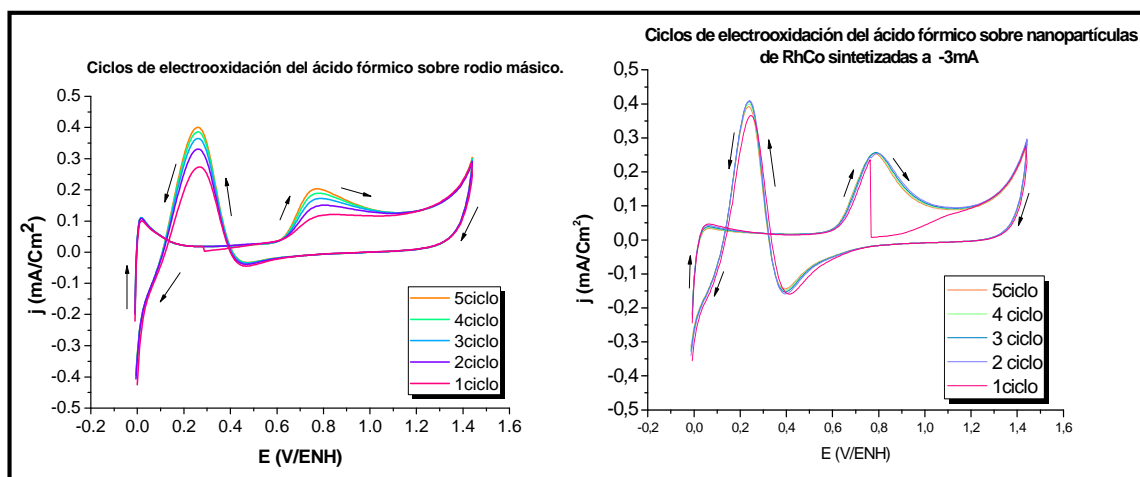


Figura 72 Ciclos de electrooxidación del ácido fórmico sobre un electrodo de rodio y sobre nanopartículas bimetálicas de RhCo sintetizadas a -3 mA en medio acuoso y bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante y electrolito.

Se pueden observar similitudes en los voltamperogramas obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura (Ver Figura 64), con lo cual podemos presumir que efectivamente el mecanismo de reacción para la electrooxidación 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-Pt.

En la Tabla 15 se resumen los potenciales y la densidad de corriente registrada en la electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas de Rh-Co sintetizadas a corriente constante. Al comparar las señales obtenidas con las del electrodo de Rh másico, podemos decir que las nanopartículas sintetizadas en la serie E (con variaciones en la concentración de bromuro de tetrabutilamonio) y serie H (con variaciones en el tipo de estabilizante) tuvieron mejor actividad electrocatalítica.

Tabla 15 Potenciales de electrooxidación del ácido fórmico sobre una lámina de rodio y las nanopartículas bimetalicas de Rh-Co sintetizadas a corriente controlada.

Serie	Nanopartícula	E_{pa1} (V/ENH)	j_{pa2} (mA/cm ²)	E_{pa2} (V/ENH)	j_{pa2} (mA/cm ²)
	Rh	0,73	0,22	0,27	0,43
D	Rh-Co i = -1mA	----	---	----	---
	Rh-Co i = -3mA	0,74	0,17	0,25	0,32
	Rh-Co i = -5mA	0,97	0,43	0,26	0,04
E	Rh-Co [TBABr] =0,5mol/L	0,73	0,22	0,23	0,34
	Rh-Co [TBABr] = 0,01mol/L	0,74	3,81	0,37	12,77
F	Rh-Co [Co] = 0,01mol/L	0,75	0,09	0,26	0,09
	Rh-Co [Co] = 0,1mol/L	0,65	0,04	0,36	-0,03
G	Rh-Co [Rh] = 0,01mol/L	0,76	0,08	0,27	0,09
	Rh-Co [Rh] = 0,1mol/L	0,77	0,50	0,24	0,32
H	Rh-Co TPABr	0,73	0,73	0,25	1,56
	Rh-Co SSD	0,71	0,71	0,29	1,40

6.- CONCLUSIONES

- Mediante las técnicas electroquímicas es posible la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Co tanto por cronopotenciometría como por cronoamperometría, en medio acuoso, utilizando sales metálicas como precursores y como estabilizante sales de tetraalquilamonio.
- El potencial y la corriente aplicados durante la síntesis influyen en el tamaño promedio de partícula, en general, al aumentar el potencial y/o la corriente, disminuye el tamaño de las partículas.
- Los parámetros de síntesis como: concentración de sales metálicas, concentración de estabilizante y tipo de estabilizante; son determinantes en el tamaño y comportamiento electroquímico de las partículas.
- El uso del dodecilsulfato de sodio y el bromuro de tetrapropilamonio como estabilizantes y electrolito, requieren menor potencial en la síntesis de nanopartículas y por tanto el tiempo de inicio en la producción de las mismas es menor.
- La estabilización de nanopartículas es posible empleando estabilizantes del tipo aniónicos como lo es el dodecilsulfato de sodio.
- El menor tamaño de nanopartículas se obtiene con el bromuro de tetrabutilamonio como estabilizante.
- El bromuro de tetrabutilamonio tiende a inhibir la actividad electrocatalítica con respecto a los otros estabilizantes trabajados en esta investigación.
- Mediante la voltamperometría cíclica, es posible caracterizar las nanopartículas sintetizadas, proporcionándonos información sobre la composición superficial de las mismas.
- A través de la microscopía electrónica de transmisión es posible determinar el tamaño promedio de las partículas, así como su distribución de tamaños, morfología, estado de oxidación y composición química.

- Mediante el estudio de los patrones de difracción de electrones obtenidos para las nanopartículas de Rh-Co se determinó la presencia de fases oxidadas tanto monometálicas como bimetálicas. En los casos donde la concentración inicial de cobalto era de 0,1 mol/L se determinó la presencia de cobalto metálico.
- Las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co tienden a alinearse y formar estructuras de roscas y/o agujas debido a los efectos magnéticos propios del cobalto.
- Las nanopartículas bimetálicas de Rh-Co no presentan actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol.
- Dependiendo del tamaño y composición superficial, las nanopartículas de Rh-Co muestran actividad electrocatalítica frente a la oxidación del ácido fórmico.

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Corthey Gastón, “Deposición de Películas Ultradelgadas de Metales sobre un Metal Extraño Mediante Cuplas Redox”. Tesis Especial de Grado, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina (2008).

[2] Grupo de Acción sobre Erosión, Tecnología y Concentración, Agenda relacionada con el comercio para el desarrollo y la equidad (T.R.A.D.E.) Documento de investigación 4. “Potenciales repercusiones de la nanotecnología en los mercados de productos básicos: Consecuencias para los países en desarrollo dependientes de productos básicos”. Centro del Sur, 8 – 26, Noviembre de 2005.

[3] Roldán M.V., Frattini A.L., de Sanctis O.A., y Pellegrini N.S, “Nanopartículas metálicas con formas diversas”, Anales AFA, Vol. 17, 212-217, La Plata- Argentina, (2005).

[4] Schmid G. Ed. “Clusters and colloids, from Theory to Applications”, Weinheim: New York (1994).

[5] Ramachandra Rao, C. N.; Kulkarni, Giridhar U.; Thomas, P. Jhon y Edwards, Peter P., “Metal Nanoparticles and their Assemblies”, Chem. Soc. Rev., 29, (2000) 27-35.

[6] Cotton y Wilkinson, “Química Inorgánica Avanzada”. Cuarta edición, Editorial Limusa. México (1988).

[7] Lewis, L. N., “Chemical Catalysis by Colloids and Clusters”, Chem. Rev., 93, (1993) 2693-2730.

[8] Jorge G.A., Martínez J.D., Bullón Mary C., De Sousa D., Urbina de Navarro C., “Electrochemical Synthesis Of Rhodium Nanoparticles and their Characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM)”, Port. Electrochim. Acta 27 (2009) 279-287.

[9] Hernández Obregón Javier, "Nanociencias y Nanotecnología". (En línea). Consultado en Octubre 2009. Disponible en: <http://www.monografías.com/trabajos44/nanociencias/nanociencias.shtml>.

[10] Villarroya L. Silvia, "Oxazolidinonas, Paladio, Cadenas Perfluoradas y Nanopartículas: Un Ejercicio de Catálisis". Tesis Doctoral, Escuela de Doctorado de la Universidad Autónoma de Barcelona. (2002).

[11] Gerardo G. Naumis, "Ser Flexible o Rígido: un Dilema de la Naturaleza" (en línea). Consultado en Octubre 2009. Revista Digital Universitaria. México D.F., Disponible en <http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art66/int66.htm>.

[12] Solla G. José, "Caracterización y Comportamiento Electroquímico de Nanopartículas Metálicas preparadas en Microemulsión", Tesis Doctoral, Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante. (2003).

[13] Henglein, A., "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles", Chem. Rev., 89, 1861-1973, (1989).

[14] Seregina, M.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Wenz, E. y Antonietti, M., "Preparation of Noble-Metal colloids on Block Copolymer Micelles and their Catalytic Properties in Hydrogenation", Chem. Mater., 9, 923-931, (1997).

[15] Li, Y.; Liu, J.; Wang, Y. y Lin Wang, Z., "Preparation of Monodispersed Fe-Mo Nanoparticles as the Catalysis for CVD Syntesis of Carbon Nanotubes", Chem. Mater., 13, 1008-1014, (2001).

[16] Linares Fernández, Glenmary del Carmen. “Síntesis de Nanopartículas de Rutenio por vía Electroquímica y caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión”. Tesis Especial de Grado, Escuela de Química, UCV. (2004).

[17] Velázquez D. Marbella C. “Síntesis de Nanopartículas de Rutenio por vía Electroquímica y caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión”. Tesis Especial de Grado, Escuela de Química, UCV. (2005).

[18] Owens F J. Introducción a la Nanotecnología. Editorial Reverté. (2007), 6- 10.

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

[20] “Nanopartículas”, (en línea). Consultado en Octubre 2009. Disponible en: <http://www.invenia.es/nanoparticulas>.

[21] Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L. y Moser, A. “Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices”, Science, 287, 1989-1991, (2000).

[22] “Potencial Zeta: Un curso Completo en 5 Minutos”, (en línea). Consultado en Octubre 2009, Disponible en: <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>.

[23] Everett D. “Basic Principles of Colloids Science” 1ra. Reimpresión. 1989. RSC, Londres., 1-12.

[24] Duteil, A., Queau, R., Cahudret, B., Mazel, R., Rocau, C., Bradley, J. “Preparation of Organic Solution or Solid Films of Small Particles of Ruthenium, Palladium, and

Platinum from Organometallic Precursors in the Presence of Cellulose Derivatives". Chem Matter, 5, 341-347. (1993).

[25] Kablunde, K. J. and Tanaka Y. J. Mol. Catal, 21,57. (1983).

[26] Hirai H., Nakao Y., Toshima N. J. Mcromol. Sci. Chem. A13. 727. (1979).

[27] Yonezawa T. J. Chem Soc. Faraday Trans., 91, 22, 4111-4119. (1995).

[28] Bönemann H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 10, 30. (1990).

[29] Toshima N., Yonezawa T., New J. Chem., 1998, página 1180.

[30] Reetz et. al. U. S. Patent: 5620584, (1997).

[31] Paunovic M., Datta M., Matosz M., Osaka T., Talbot J.B., "Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution including Modeling" The Electrochemical Society, Inc. Pennington, New Jersey. (1998).

[32] Bard A, Faulkner L. "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, (1980).

[33] http://docencia.udea.edu.co/cen/electroquimicall/corrosion/corrosion_2.php?t=2.

[34] Wang, J., "Analytical Electrochemistry", 2da edición, Wiley-VCH, (2001).

[35] Bockris J., Reddy A., "Modern Electrochemistry", 2da edición, Vol I y II, Kluwer Academia Publishers, New Cork, (2002).

[36] Reetz Manfred T., Helbing Wolfgang, and Quaiser Stefan A., "Electrochemical Preparati3n of Nanostructured Bimetallic Clusters", Chem. Mater. 7, 2227-2228. (1995).

-
- [37] Dale E. Newbury, David C. Joy, Patrick Echlin, Charles E. Fiori, and Joseph I. Goldstein, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Mycroanalysis", 2da Edición, Editorial Plenum Press. (1996).
- [38] I, Reimer, "Transmission Electron Microscopy", Springer– Verlag, Berlin, 1984.
- [39] Skoog, Holler, Neiman, "Principios de Análisis Instrumental". 5ta edición, Editorial Mc Graw Hill. (2001).
- [40] A. Ledo-Suárez, L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, "Electrochemical Synthesis and Stabilization of Cobalt nanoparticles". *Physica Status Solidi A* 203 (2006) 1234-1240.
- [41] Zitoun D., Amiens C., Chaudret B., Fromen M-C., Respaud M., Lecante P., and Casanove M-J., "Synthesis and magnetic properties of nanoscale bimetallic Co₁Rh₁ particles". *New Journal of Physics* 4, 77.1-77.11, (2002).
- [42] Zitoun D., Amiens C., Chaudret B., Fromen M.C., Lecante P., Casanove M.J., and Respaud M., "Synthesis and Magnetism of CoRh and CoRu Nanoparticles". *J. Phys Chem B*, 107 (29), 6997-7005, (2003).
- [43] Andrews, M. P.; O'Brien, S. C. *J. Phys. Chem.* (1992), 96, 8233.
- [44] Sieben J.M., Duarte M.M.E., Mayer C.E., "Preparación electroquímica de electrodos bimetalicos PtRu soportados sobre sustratos carbonosos y su caracterización para la oxidación de metanol en medio ácido". *Revista Materia*, V.13, n.2, (2008) 357 – 364.
- [45] Wieckowski A., Savinova R. E., Vayenas G. C., "Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces", *ChemPhysChem* (2004).

-
- [46] Lima F.H.B., Lizcano-Valbuena W.H., Texeira-Neto E., Nart F.C., Gonzalez E.R., and Ticianelli E.A., "Pt-Co/C Nanoparticles as Electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄/CH₃OH electrolytes", *Electrochimica Acta*, V. 52. issue 2, (2006) 385-393.
- [47] W. Wang et al. / *Journal of Power Sources* 167 (2007) 243–249.
- [48] Han-Pu Liang,, Timothy G. J. Jones, Nathan S. Lawrence, Li Jiang, and Jonathan S. Barnard. *J. Phys. Chem. C* (2008), 112, 4327-4332.
- [49] Burns, Ralph A. "Fundamentos de Química", 2da edición, Editorial Prentice-Hall Hispano Americana, S.A.
- [50] <http://www.educaplus.org/sp2002/index.html>.
- [51] Liptrot G. F, "Química Inorgánica Moderna", 4ta edición, Compañía Editorial Continental, S.A. de C. V. México. (1983).
- [52] Cabrera L., Gutiérrez S., Menéndez N., Morales M.P., and Herrasti P., "Magnetite nanoparticles: Electrochemical síntesis and characterization". *Electrochimica Acta*, V.53, Issue.8, (2008) 3436 – 3441.
- [53] Reddy, E.P, Rojas, T. C., Sánchez-López, J. C., Dominguez, M., Roldán, E., Cámpora, J., Palma, P., Fernández, A., "Preparation and Charaterization of Cobalt Oxide Nanosized Particles Obtained by Electrochemical Method", Elsevier Science, *NanoStructured materials*, Vol. 12, páginas 61-64, (1999).
- [54] Sandmann, G. Dietz, H., Plieth, W., "Preparation of Silver Nanoparticles on ITO Surfaces by a Double-Pulse Method", *Journal of Electrochemical Chemistry* 491, 78-86, (2000).

[55] Paunovic, M., Schelesinger, M., "Fundamentals of Electrochemical Deposition", 2da edición, John Wiley & Sons, (2006).

[56] Bönnemann H., Brijoux W., Brinkmann R., Matoussevitch N., Waldöfner N., Palina N., Modrow H., *Inor. Chim. Acta*, (2003), 350, 617-624.

[57] Tomoyuki K., Yasuhiro R., Wataru S., Yasushi M. y Yoshio Takasu, *Journal of Applied Electrochemistry.*, Vol. 36, (2006), 1117–1125.

[58] Peng Z., Yang H, *Nano Today* (2008), doi: 10.1016/j.nantod.2008.10.010.

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

[60] Chen W., Kim J., Sun S., Chen S., " Electro-oxidation of formic acid catalized by FePt nanoparticles" *Phys. Chem. Chem Phys.*, (2006), 8,2779 - 2786.

Tabla 16 Resumen de resultados obtenidos en TEM y EDX para las síntesis realizadas a potencial controlado.

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	E (V)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Relación Rh/Co (%)
1	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,05	1 – 7	3,0 ± 0,1	---
2	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,25	1 – 7	2,6 ± 0,1	---
3	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,45	2 – 9	3,8 ± 0,1	70 / 30
14	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,5 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,45	2 – 15	4,5 ± 0,2	---
15	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,01 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,45	2 – 11	5,4 ± 0,8	---
16	RhCl ₃ 0,001 mol/L CoCl ₂ 0,1mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,45	4 – 27	8,6 ± 0,2	---
17	RhCl ₃ 0,001mol/L CoCl ₂ 0,01mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1,45	1 – 26	5,2 ± 0,5 [*]	---

* Se midió el diámetro de los cristales alargados

Tabla 17 Resumen de resultados obtenidos en TEM y EDX para las síntesis realizadas a corriente constante.

Síntesis	Precursor	Medio iónico y estabilizante	i (mA)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)	Relación Rh/Co (%)
4	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-1	1 – 10	3,8 ± 0,1	70 / 30
5	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-3	2 – 8	3,0 ± 0,1	97 / 3
6	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	1 – 14	2,7 ± 0,1	97 / 3
7	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,5 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	0,5 – 4,5	1,9 ± 0,1	---
8	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,01 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	95 - 205	101 ± 9 ^{**}	96 / 4
9	RhCl ₃ 0,001 mol/L CoCl ₂ 0,1 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	2 – 14	4,9 ± 0,3	---
10	RhCl ₃ 0,001 mol/L CoCl ₂ 0,01 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	1 – 10	2,7 ± 0,1	---
11	RhCl ₃ 0,1 mol/L CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	1 – 9	3,5 ± 0,2	---
12	RhCl ₃ 0,01 mol/L CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,01 mol/L (C ₄ H ₉) ₄ NBr	-5	1 – 9	3,5 ± 0,4	---
13	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L (C ₃ H ₇) ₄ NBr	-5	1 – 8	3,5 ± 0,1	85 / 15
18	RhCl ₃ y CoCl ₂ 0,001 mol/L	0,1 mol/L NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	-5	1 – 8	3,9 ± 0,8	97 / 3

^{**} Se midió el diámetro de las roscas (las roscas están formadas por partículas pequeñas).