

ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Rh-Pd SINTETIZADAS POR VÍA ELECTROQUÍMICA

BIMETALLIC NANOPARTICLES STUDY OF Rh-Pd SYNTHESIZED ELECTROCHEMICALLY

Maraid Sosa¹, Mary C. Bullón¹, Caribay Urbina de Navarro², Gilberto Jorge¹ y José D. Martínez¹
Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias (1) Escuela de Química,
Centro de Equilibrios en Solución, (2) Centro de Microscopía Electrónica "Mitsuo Ogura",
Avenida Los Ilustres-Los Chaguaramos, A.P. 47114, Caracas - Venezuela
(e-mail: maraid.sosa@gmail.com)

Recibido: 15/12/2010 - Evaluado: 18/02/2011 - Aceptado: 18/04/2011

RESUMEN

En este trabajo, se reporta la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd por medio de la reducción de iones metálicos por electrólisis a corriente constante (cronopotenciometría), utilizando bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como estabilizante y electrolito en un medio de agua/etanol. La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) mostró que a medida que la corriente es más negativa, el tamaño de las nanopartículas disminuye. Los patrones de difracción de electrones obtenidos de éste estudio mostraron que en las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd se encuentran presentes fases bimetálicas con presencia de oxígeno. De acuerdo a lo anterior, y con los estudios de voltamperometría cíclica y espectroscopía de UV-visible se puede decir que las nanopartículas bimetálicas de Rh-Pd son nanoaleaciones. Los resultados de espectroscopía de UV-visible sugieren que las nanopartículas bimetálicas y monometálicas de Rh-Pd, Rh y Pd poseen plasmones de superficie.

ABSTRACT

In this paper, we report the synthesis of Rh-Pd bimetallic nanoparticles by means of the reduction of metallic ions by electrolysis at constant current (chronopotentiometry), using tetrapropylammonium bromide (TPABr) as a stabilizer and electrolyte in a water/ethanol medium. The characterization for Electronic Microscopy of Transmission (MET) showed that as the current is more negative, the size of the nanoparticles diminishes. The electron diffraction patterns obtained showed that in Rh-Pd's bimetallic nanoparticles there are bimetallic phases with presence of oxygen. Studies of cyclic voltammetry and UV-visible spectroscopy suggested that nanoparticles of bimetallic Rh-Pd are nanoalloys as they show the characteristic signs. The results of UV-visible spectroscopy suggested that bimetallic and monometallic nanoparticles of Rh-Pd, Rh and Pd have plasmons surface.

Palabras clave: nanopartículas bimetálicas; voltamperometría; síntesis electroquímica; nanoaleaciones
Keywords: bimetallic nanoparticles; voltammetry; electrochemical synthesis; nanoalloys

INTRODUCCIÓN

Desde el siglo pasado se ha venido desarrollando con gran interés el nuevo mundo de la nanoescala, siendo esencial este desarrollo en diversas áreas, como la farmacéutica, petroquímica, catalítica, entre otras. Términos como nanociencia y/o nanotecnología han representado en los últimos años uno de los más importantes y excitantes logros científicos. Aunque el uso y estudio de materiales nanoestructurados no es realmente tan reciente, ya que el hombre lo usaba desde hace mucho tiempo sin saber realmente con que trabajaba ya que para ese entonces no existían tantos avances tecnológicos para la detección de nanoestructuras y sus propiedades. Debido a que la investigación en materiales de escala nanométrica ha adquirido una gran importancia, en los autores de este trabajo han decidido trabajar en la síntesis de nanopartículas de metales de transición, estudiar sus propiedades y actividad electrocatalítica.

Las nanopartículas de metales de transición son agregados metálicos insaturados que contienen desde unas pocas decenas hasta cientos de átomos de un metal, estabilizados por ligandos, surfactantes, polímeros, que además de estabilizarlas protegen su superficie. Su tamaño varía desde uno hasta cientos de nanómetros, pero las que presentan mejor actividad catalítica son aquellas que tienen un tamaño de pocos nanómetros (Martínez, 2006; Astruc, 2008). Las nanopartículas por ser unidades más grandes que los átomos y las moléculas pero mucho más pequeñas que los materiales másicos poseen propiedades y características que las diferencian del estado sólido y molecular o atómico. La diferencia radica en su gran área superficial, los efectos cuánticos y propiedades ópticas como consecuencia del tamaño (Ramachandra et al., 2000; Martínez, 2006). A medida que las partículas disminuyen su tamaño, aumenta su área superficial. Este fenómeno geométrico es un factor importante a tomar en cuenta en la catálisis y la electrocatalisis de metales soportados que están altamente dispersados (Roucoux et al., 2002; Martínez, 2006; Astruc, 2008). Los efectos cuánticos debidos al tamaño ocurren, ya que las bandas de conducción presentes en un bloque de metal en las nanopartículas estarían ausentes y en su lugar habría estados discretos en el borde de la banda. Por lo tanto, los electrones podrían experimentar confinamiento cuántico en las partículas metálicas más pequeñas (Martínez, 2006). En cuanto a las propiedades ópticas, existe una propiedad poco conocida de los metales, esta se basa en atrapar la luz en la superficie del metal, convirtiéndola en una onda mas complicada que la luz normal, ya que no consiste solo en un campo electromagnético, sino que involucra también los electrones libres presentes en los metales, este tipo de onda mas compleja recibe el nombre de "Plasmon de Superficie". A nivel másico, estos plasmones se les había tenido siempre como sumideros de energía ya que los electrones libres involucrados disipaban energía en forma de calor perdiendo más de la mitad de la intensidad de luz que lleva tras haber recorrido una décima de milímetro, esto representaba un inconveniente para la utilización de metales en dispositivos ópticos que envíen información de un lugar a otro. Pero con la miniaturización de los componentes electrónicos ha surgido la necesidad de transportar información a escalas de unas pocas micras, además del surgimiento de nuevas técnicas que nos permiten crear y estudiar estructuras nanométricas; aumentando las propiedades de los plasmones de superficie, dando así mucha importancia a este fenómeno a nivel nanométrico.

Las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas por distintas vías, que pueden ser tanto físicas o químicas; la síntesis por vía química se desarrolla a través de la nucleación y aglomeración de átomos metálicos. El método de síntesis utilizado en la presente investigación, fue la síntesis electroquímica por medio de la cronopotenciometría. La cronopotenciometría es una electrólisis en la cual el potencial varía en función del tiempo y la densidad de corriente aplicada se mantiene constante (Bard y Faulkner, 1980; Brett y Olivera, 1993; Bockris y Reddy, 2000). El flujo de electrones es usado para cargar la doble capa y luego para dar las reacciones faradaicas sin control del potencial, haciendo que la técnica sea poco específica (Brett y Olivera, 1993).

A fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas que se producen, éstas deben ser estabilizadas por diferentes vías, utilizando como estabilizantes dendrímeros polímeros o surfactantes para proteger su superficie (Astruc, 2008). Los estabilizantes pueden actuar por efectos estéricos, electrostáticos o una combinación de ambos. Las nanopartículas metálicas estudiadas en este trabajo fueron estabilizadas por efecto electroestérico. Este tipo de estabilización se logra coordinando a la superficie de la nanopartícula largas cadenas de moléculas de haluros de tetraalquilamonio. El efecto electrostático se manifiesta cuando iones haluros se encuentran entre

la capa superficial de las nanopartículas y los cationes de tetraalquilamonio, mientras que el efecto estérico viene dado por las largas cadenas del tetraalquilamonio (Roucoux et al., 2002; Astruc, 2008).

Debido a las excelentes propiedades que exhiben las nanopartículas metálicas, muchos grupos de investigadores han realizado estudios de las mismas, haciendo énfasis en las ventajas que ofrece la síntesis por el método electroquímico en relación otros métodos químicos.

Según lo indicado por Reetz y Helbig (1994), en su investigación, la síntesis de las nanopartículas consistió en oxidar el ánodo para generar los cationes del metal, los cuales migran al cátodo donde son reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero, generándose los adátomos, es decir, átomos metálicos adsorbidos sobre la superficie. Luego se forman los agregados metálicos fuera de la capa interna de Helmholtz donde son estabilizados. En general en las síntesis reportadas por ellos se utiliza un sistema con dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito, teniendo un cátodo de platino y un ánodo de sacrificio constituido por el metal, a partir del cual se van a generar las nanopartículas.

Manfred et al. (1995), en su trabajo de síntesis electroquímica de clusters bimetalicos de Ni-Pd, Fe-Co y Fe-Ni, empleando bromuro de tetraoctilamonio ($(n\text{Oct})_4\text{N}^+\text{Br}^-$) en THF como estabilizante, obtuvieron nanopartículas bimetalicas de los metales en estudio, estabilizadas electroestéricamente, las cuales mostraron tamaños comprendidos entre 2,5 y 3,5 nm. También se ha reportado la preparación de nanopartículas bimetalicas de Ni/Pd, Fe/Co y Fe/Ni, utilizando este método, con dos electrodos de sacrificio conectados a potencióstatos independientes, obteniéndose tamaño de partículas 2,5 - 3,5 nm, independientemente del par metálico usado (Reetz y Helbig, 1995).

En otro trabajo, Martínez (2006), sintetizó nanopartículas de cobalto, níquel, hierro y rutenio empleando la técnica de electrólisis a densidad de corriente constante y el método de pulso de corriente anódica/catódica, en presencia de una mezcla de perclorato de litio y polivinilpirrolidina como agente estabilizante. Obtuvo partículas con tamaños menores a 10 nm, siendo éstas sensibles a campos magnéticos y fácilmente oxidadas por el aire. Los patrones difracción de electrones permitieron determinar la presencia de fases metálicas y oxidadas de estos metales. La caracterización por voltamperometría cíclica en medio ácido mostró el efecto de gran área superficial que tiene al material nanométrico ya que aumentan las señales de los metales que las conforman.

De acuerdo al trabajo de García y Martín (2008), en el cual realizaron un estudio en láminas micrométricas de plata y en suspensiones coloidales de plata y oro, sus resultados muestran la existencia de plasmones de superficie en todos los sistemas; en el caso de las nanopartículas metálicas, la longitud de onda a la que emiten estos plasmones localizados depende del tipo de metal, del tamaño de las partículas y de la forma de éstas.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd por el método de cronopotenciometría, las cuales fueron caracterizadas por MET, voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-Visible.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis electroquímica

Las síntesis vía electroquímica de las nanopartículas bimetalicas se realizaron mediante electrólisis, aplicando una densidad de corriente ($\pm j$) constante. Para ello se emplearon disoluciones de las sales de los metales de interés como precursores de las nanopartículas, disueltas en un volumen constante de agua/etanol, en presencia de bromuro de tetrapropilamonio ($((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr})$ (TPABr Aldrich), el cual se utilizó como agente estabilizante y como electrolito. Todas las síntesis se llevaron a cabo en una celda electroquímica, con agitación constante suministrada por un agitador magnético a 1000 rpm y bajo atmósfera de argón (UAP, Aga). Antes de realizar cada síntesis, la celda fue purgada mediante burbujeo de argón durante 30 min.

El esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis, se muestra en la Figura 1. Los electrodos se conectaron a un potencióstato/galvanostato (Autolab). El ánodo, un hilo de platino, se colocó en un

compartimiento separado por una membrana de vidrio poroso, para así evitar el contacto de las partículas ya formadas y prevenir la oxidación. Se utilizó como cátodo una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl. Las sales precursoras para realizar las síntesis fueron RhCl_3 (Aldrich) y PdBr_2 (Aldrich). En la Tabla 1. se presenta un resumen de las síntesis realizadas.

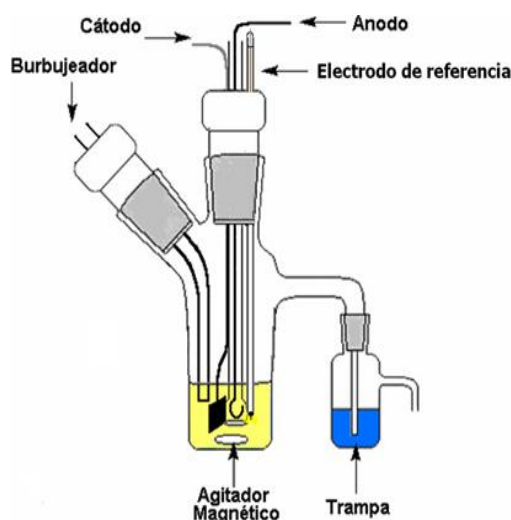


Fig. 1: Esquema del montaje experimental utilizado para la síntesis electroquímica de las nanopartículas bimetálicas.

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

| Síntesis | $\pm j$ mA/cm ² | Concentración de sales precursoras mol/L | Concentración de estabilizante mol/L | Disolvente (10,00±0,02) mL |
|----------|-------------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | -5 | ($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd) | $1 \cdot 10^{-1}$ (C ₃ H ₇) ₄ NBr | EtOH/H ₂ O |
| 2 | -2 | ($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd) | $1 \cdot 10^{-1}$ (C ₃ H ₇) ₄ NBr | EtOH/H ₂ O |
| 3 | -1 | ($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd) | $1 \cdot 10^{-1}$ (C ₃ H ₇) ₄ NBr | EtOH/H ₂ O |

Caracterización por voltamperometría cíclica

Para el análisis voltamperométrico se utilizó un potenciostato/galvanostato acoplado a un computador. El estudio de las propiedades redox de las nanopartículas sintetizadas se realizó utilizando un electrodo de carbón vítreo de 1,00 cm² de área y 0,20 cm. de espesor, sobre el cual se colocaban las partículas dispersas en EtOH; posteriormente se realizaba un tratamiento térmico en una mufla a 300° C durante 1h 30 min. Se empleó una celda con una disposición de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo (una placa de Au de 1 cm² de área) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Este estudio se realizó con disoluciones de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Se empleó voltamperometría cíclica y lineal a diferentes velocidades de barrido.

Además, se caracterizaron bajo las mismas condiciones experimentales nanopartículas monometálicas de Rh y Pd para así compararlas con las propiedades redox de las nanopartículas bimetálicas.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio electrónico de transmisión con un voltaje acelerador de 100 kV (JEOL, modelo JEM 1220). Se utilizaron rejillas

de cobre de 100 mesh; las muestras se prepararon para su observación por MET por el método de suspensión húmeda. Las partículas fueron suspendidas en una solución de etanol/agua al 40% y luego se colocó una gota del sobrenadante en las rejillas de cobre recubiertas con colodión y carbono (Urbina de Navarro, 2006).

Caracterización por espectroscopía UV

Los análisis por espectroscopía de UV fueron realizados en un espectrofotómetro (Espectrophotometer UV-VIS Techcomp 8500). Para las medidas de las absorbancias, se colocaron las nanopartículas dispersas en medio acuoso (agua 18 M Ω), en celdas de cuarzo con un camino óptico de 1,00 cm; el rango de longitudes de ondas fue desde 300 hasta 180 nm, cabe destacar que este experimento se realizó de manera cualitativa, a fin de determinar la presencia o no de plasmones de superficie.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las síntesis realizadas bajo estas condiciones el estabilizante utilizado fue $(C_3H_7)_4NBr$, el cual permitió la estabilización de las partículas por efecto electroestérico. En todos los casos se partió de disoluciones coloreadas y al cabo de cierto tiempo éstas se tornaron incoloras a medida que se van formando las nanopartículas. Todos los sólidos obtenidos mediante este método son de color negro y se obtuvieron en un tiempo de reacción aproximado de 3 horas. Mediante los análisis de MET se determinó el tamaño de las partículas obtenidas y sus propiedades redox se estudiaron por voltamperometría cíclica.

Análisis por microscopía electrónica de transmisión

Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5 mA/cm^2 : En la figura 2 puede observarse una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución de las partículas de Rh-Pd obtenidas a -5 mA/cm^2 . Mediante esta síntesis se obtuvieron partículas con un diámetro promedio de $1,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ (el círculo rojo demarca una de las partículas medidas). En la esquina superior izquierda se insertó el patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas, el cual tiene forma de anillos y puntos, lo cual es indicativo del carácter cristalino y nanométrico del material sintetizado. El análisis del mismo permitió determinar la presencia de fases bimetálicas oxidadas ($Pd_xRh_{1-x}O_2$ / $PdRhO_2$).

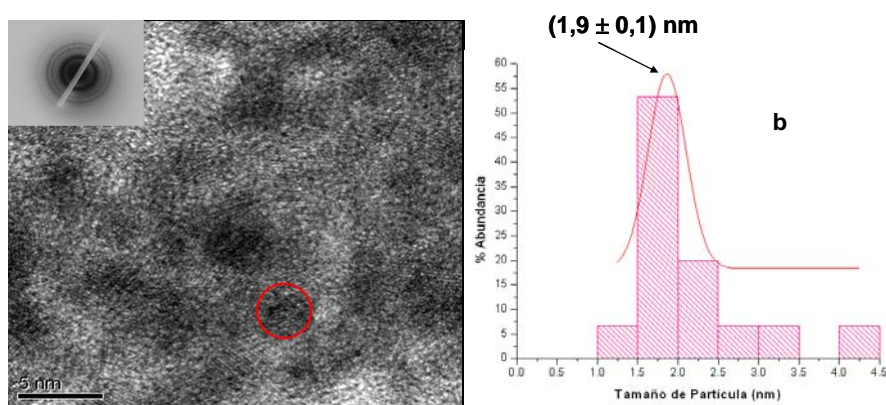


Fig. 2: Micrografía de alta resolución de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5 mA/cm^2 (síntesis 1). Patrón de difracción de electrones (esquina superior izquierda)

Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2 mA/cm^2 : La micrografía correspondiente a la síntesis de nanopartículas de Rh-Pd y su respectivo histograma se pueden observar en la Figura 3. En esta imagen se observa que las partículas están bien dispersas, lo que facilitó la observación de su morfología (el círculo rojo demarca una partícula), así como la medida de sus diámetros; con estos datos se construyó el histograma

correspondiente donde se encontró que el tamaño de partícula está entre 1,0 - 3,0 nm y el tamaño promedio de éstas es de $(2,0 \pm 0,1)$ nm. En la esquina superior izquierda se insertó el patrón de difracción de electrones de estas nanopartículas, el cual tiene forma de anillos lo que es característico del material nanométrico. El análisis del patrón de difracción de electrones permitió determinar la presencia de fases bimetalicas oxidadas ($Pd_xRh_{1-x}O_2$ / $PdRhO_2$).

Nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1 mA/cm^2 : La Figura 4 muestra la micrografía de campo claro de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1 mA/cm^2 ; donde la distribución de tamaños de partículas va desde 2,0 hasta 9,0 nm; al hacer un ajuste gaussiano de los datos, se obtiene que el tamaño promedio de partícula es de $(5,0 \pm 0,2)$ nm. En la esquina superior derecha de la micrografía se insertó el patrón de difracción de electrones obtenido en forma de anillos, el cual sugiere la naturaleza nanométrica del material, como en los casos anteriores se determinó la presencia de fases bimetalicas oxidadas.

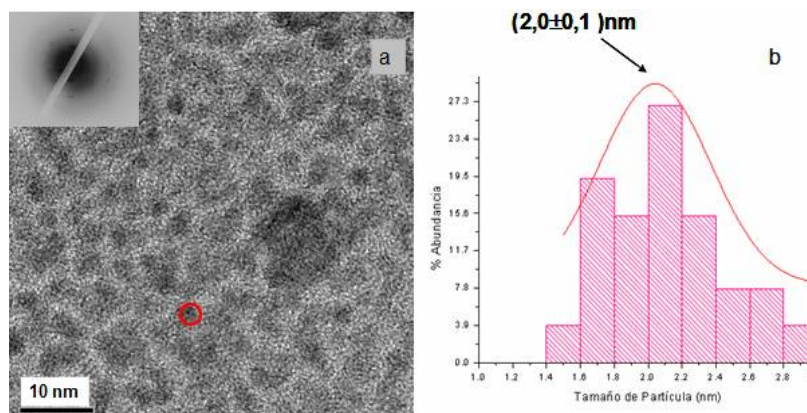


Fig. 3: Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -2 mA/cm^2 . b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

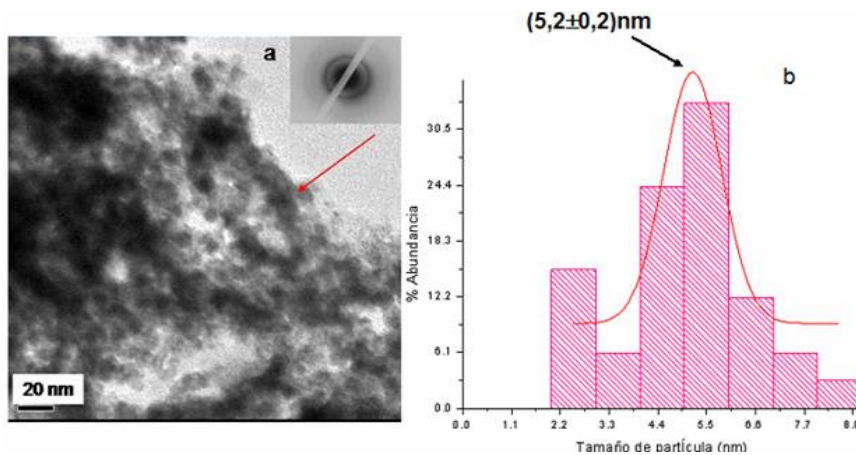


Fig. 4: a) Micrografía de campo claro de nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1 mA/cm^2 . b) Histograma correspondiente a la micrografía a.

En resumen, en todas las síntesis de las nanopartículas Rh-Pd a densidad de corriente constante se obtuvieron los patrones de difracción de electrones en forma de anillos y puntos como se ha reportado en la literatura para el caso de las nanopartículas (Martínez, 2006). La tabla 2 muestra los tamaños de partículas y la densidad de corriente ($\pm j$) a la cual fueron sintetizadas, se puede observar que a mayor densidad de corriente, menor es el

AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA (ISSN: 0718-8706) 94

tamaño de partícula, lo cual puede atribuirse a la mayor formación de centros metálicos en menor tiempo a medida que aumenta la densidad de corriente (Reetz y Helbig, 1994).

Tabla 2: Tamaño promedio de las partículas sintetizadas a densidad de corriente constante

| Síntesis | $\pm j$ mA/cm ² | Tamaño promedio de partícula (nm) |
|----------|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 | -5 | (1,9± 0,1) |
| 2 | -2 | (2,0 ± 0,1) |
| 3 | -1 | (5,2 ± 0,2) |

Caracterización por voltamperometría cíclica

En la Figura 5 se comparan los voltamperogramas obtenidos en la caracterización de las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd, con los voltamperogramas correspondientes a las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a densidad de corriente constante. Se puede observar, que en el caso de las nanopartículas bimetalicas hay un aumento en la densidad de corriente de los procesos redox involucrados en comparación con las nanopartículas monometálicas, además de presentar un corrimiento en los potenciales de formación y reducción de óxidos metálicos. Debido al aumento de corriente y desplazamiento de los potenciales, no solo se confirma la presencia de los dos metales sino la presencia del bimetalico correspondiente.

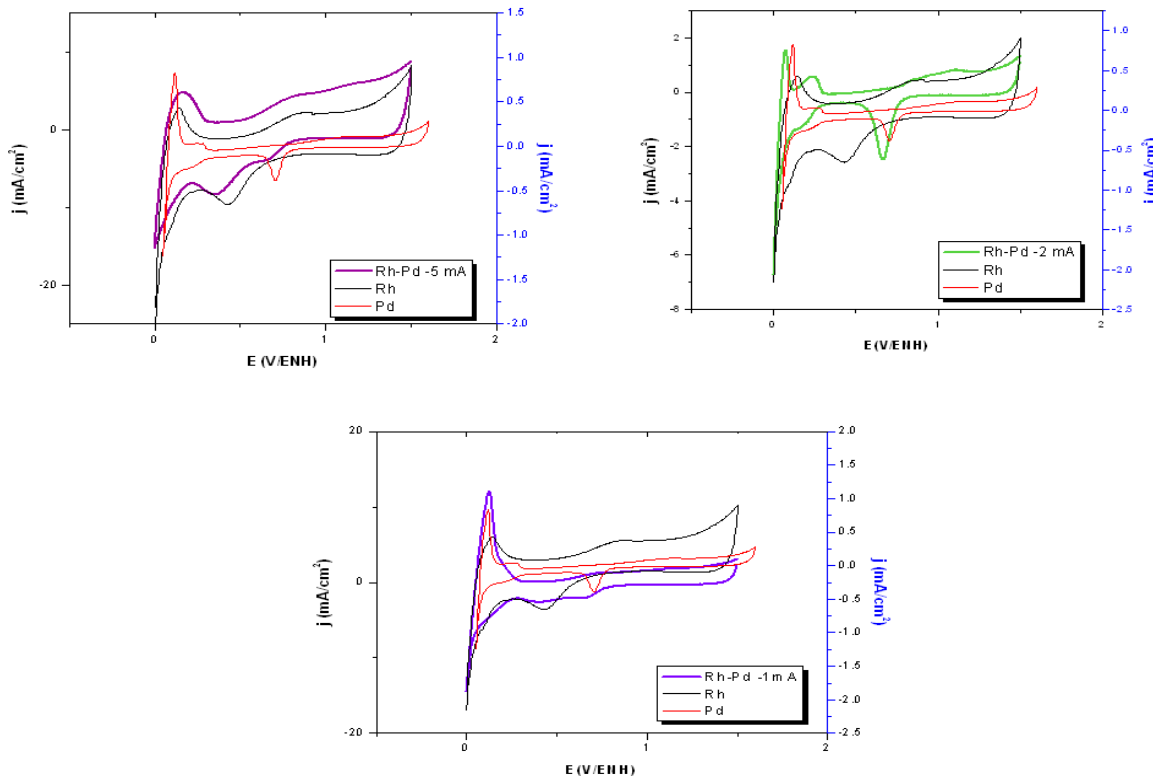


Fig. 5: Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -5 mA/cm². b) -2mA/cm² y c) -1 mA/cm², en H₂SO₄ 0,5 mol/L a 50 mV/s; comparados con los obtenidos para las nanopartículas de Rh y Pd monometálicas (escala de la derecha para las nanopartículas monometálicas)

La zona de adsorción y desorción de hidrógeno se observa bastante marcada, en comparación a los otros procesos. Además mediante los voltamperogramas se aprecia que la conformación superficial de las partículas monometálicas y bimetalicas de los metales en estudio tiene diferencias, es decir no son nanopartículas de Rh y Pd sino una aleación de los mismos.

Por otra parte en la Figura 6 se comparan entre sí, los voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5 mA/cm^2 , -2 mA/cm^2 y -1 mA/cm^2 donde se observa que las nanopartículas sintetizadas a -5 mA/cm^2 muestran mayor intensidad de corriente tanto en la doble capa electroquímica como en los procesos redox involucrados, este incremento está relacionado con el tamaño y a la proporción superficial Rh/Pd que tienen las partículas.

Por ser las nanopartículas bimetalicas sintetizadas a -5 mA/cm^2 las que presentan una mejor definición de los picos voltamperométricos y un menor tamaño de partícula, se esperaría que ésta tuviera la composición atómica proporcional de los metales presentes en el bimetalico (Tomoyuki et al., 2006).

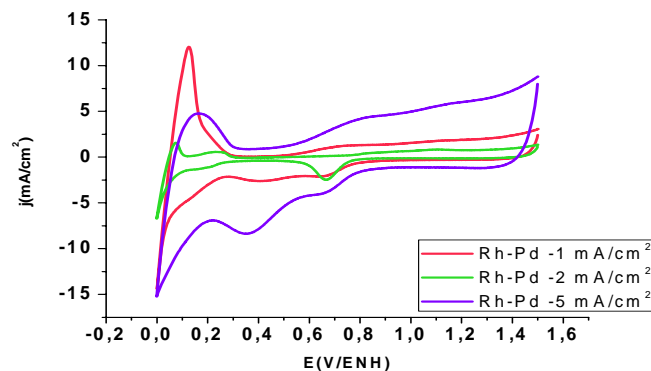


Fig. 6: Voltamperogramas cíclico obtenido para las nanopartículas de Rh-Pd, sintetizadas a: a) -1 mA/cm^2 (síntesis 2). b) -2 mA/cm^2 (síntesis 3) y c) -5 mA/cm^2 (síntesis 1), en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ a 50 mV/s .

Caracterización por espectroscopía UV-visible

En los materiales conductores es bien conocida la existencia de dos bandas energéticas una de valencia y una conductora, las cuales se encuentran superpuestas, dichas bandas son formadas por la superposición de los niveles energéticos discretos HOMO/LUMO correspondientes a todos los átomos presentes en el material macroscópico. En los sistemas nanométricos estas bandas se van haciendo discretas a medida que el diámetro de partícula disminuye, esto trae como consecuencia características espectrales de los metales de transición en sistemas nanométricos muy particulares, donde la absorción de radiación electromagnética, se debe a transiciones electrónicas que tienen lugar entre los niveles discretos de los átomos superficiales. La evidencia que se ha encontrado en este trabajo es que las nanopartículas metálicas sufren estas transiciones electrónicas, mejor llamados plasmones de superficie. A continuación se presentan los espectros obtenidos para las nanopartículas monometálicas y bimetalicas de los metales en estudio, así como para los iones de dichos metales en solución.

Los espectros obtenidos para las nanopartículas monometálicas de Rh, Pd y las bimetalicas de Rh-Pd, se comparan en la Figura 7, en éstos es apreciable que todas las señales exhiben distintas formas, mostrando distintos máximos de absorbancia. Las nanopartículas monometálicas de Rh y Pd tienen sus máximos de absorbancia $\lambda = 190$ y 191 nm respectivamente, mientras que las nanopartículas bimetalicas Rh-Pd tienen su máximo de absorbancia a $\lambda = 194 \text{ nm}$. Esto indica que las superficies monometálicas y bimetalicas no están en el mismo estado de oxidación y las transiciones electrónicas, de los plasmones de superficie libres, para las

nanopartículas monometálicas son más energéticas que para las bimetalicas por lo que las primeras absorben a longitudes de ondas menores. Por otra parte cuando se comparan entre sí las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd de diferente tamaño, también se observan desplazamientos en los máximos de absorbancia, siendo las partículas más grandes las que presentan transiciones electrónicas más energéticas. Lo cual lleva a sugerir la presencia de nanoaleaciones como son reportadas en Zhou et al. (2006).

La forma y las absorbancias de las nanopartículas están relacionadas al tamaño y a la composición superficial de las mismas, para algunos casos específicos se compararon los espectros obtenidos para las nanopartículas con los voltamperogramas discutidos anteriormente. En la Figura 8, se observa que para aquellas nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd donde los espectros son más parecidos al de las nanopartículas monometálicas Rh, el voltamperograma correspondiente a éstas, también muestra mayor coincidencia con la señal obtenida para las nanopartículas de Rh; de igual modo ocurre cuando el parecido es con el Pd como se observa en la Figura 9.

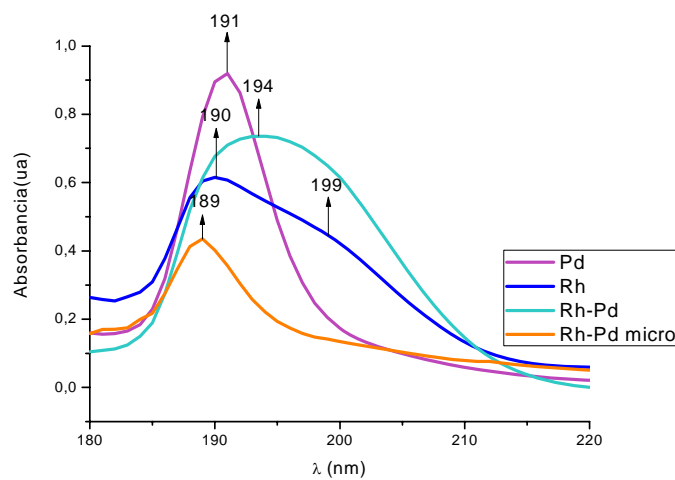


Fig. 7: Espectros UV en medio acuoso, de las nanopartículas monometálicas Rh Pd comparado con las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd y las partículas Rh-Pd sintetizadas sin estabilizante.

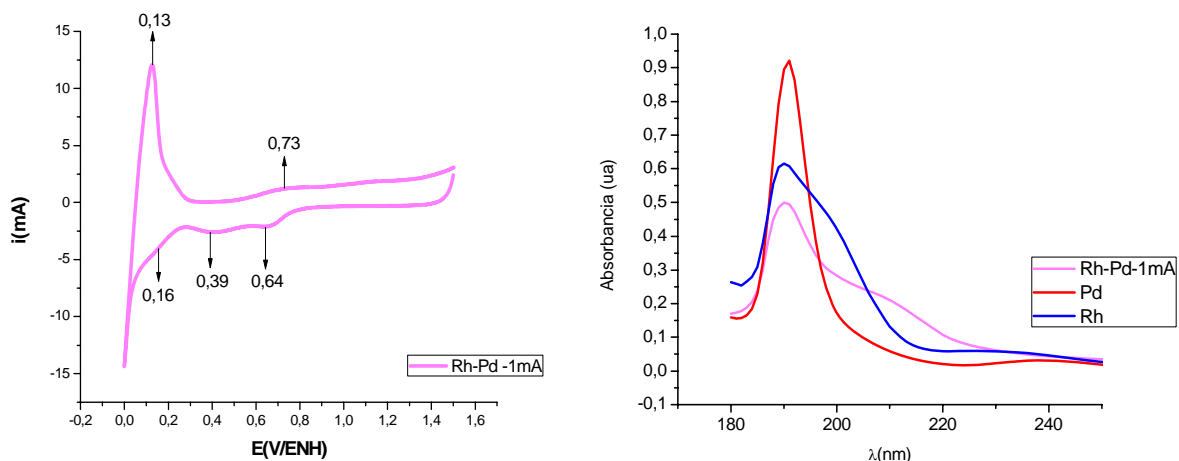


Fig. 8: Comparación de los espectros UV de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -1 mA con sus voltamperogramas.

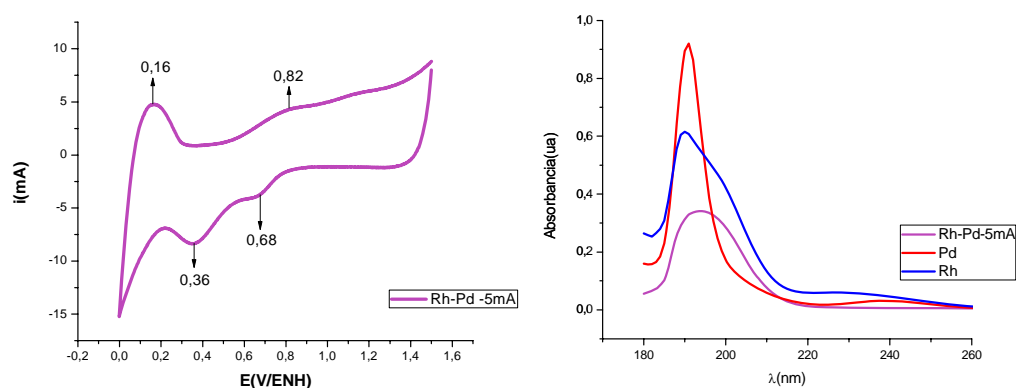


Fig. 9: Comparación de los espectros UV de las nanopartículas de Rh-Pd sintetizadas a -5 mA con sus voltamperogramas.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos y analizados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La técnica electroquímica de cronopotenciometría permite sintetizar nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd en medio acuoso, a partir de las sales de los metales de interés y en presencia de una sal de tetraalquilamonio como agente estabilizante y electrolito.
- La densidad de corriente aplicada influye en el tamaño de las partículas de Rh-Pd. A medida que la densidad de corriente es más negativa, disminuye el tamaño de las partículas.
- En las nanopartículas de Rh-Pd, se encontraron presentes fases bimetalicas oxidadas.
- La gran área superficial de las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd produce un aumento de la intensidad de las señales voltamperometricas características de los metales que las conforman, en comparación a las nanopartículas de Rh o Pd.
- Las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd sintetizadas a -5 mA/cm^2 presentan un menor tamaño promedio y tienen una composición atómica óptima debido a que presenta señales voltamperometricas de ambos metales bien definidas en comparación con las sintetizadas a -2 mA/cm^2 y -1 mA/cm^2 .
- Por medio de la voltamperometría cíclica, los análisis de espectroscopía uv y los patrones de difracción de electrones, se determinó que las nanopartículas bimetalicas de Rh-Pd, son nanoaleaciones.
- El estudio por espectroscopía uv sugiere que las nanopartículas bimetalicas y monometalicas de Rh-Pd, Rh y Pd poseen plasmones de superficie que les permiten absorber luz a longitudes de ondas en el rango del ultravioleta.

REFERENCIAS

Astruc D., Ed. (2008); Nanoparticles and Catalysis; Weinheim República Federal de Alemania, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 129-156.

Bard, A.; Faulkner, L. (1980); Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 305-310.

Bockris, J.; Reddy A. (2000); Gamboa-Aldeco M., *Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodeposition Vol 2A*; New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1411p.

Brett, C.; Olivera, A. (1993); *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press Oxford, pp 206-210.

García, F.J.; Martín, L. (2008); *Plasmones Superficiales*, *Investigación y Ciencia*: octubre, 66-76.

Martínez, J.D. (2006); *Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1, síntesis y caracterización de nanopartículas por vía electroquímica. 2, Oxidación de moléculas orgánicas con un sistema de dos líquidos inmiscibles*. TESIS DOCTORAL, Fac. Ciencias, UCV.

Manfred, T.R.; Wolfgang, H.; Stefan, A.Q. (1995); *Electrochemical preparation of nanostructured bimetallic clusters*, *Chem. Mater.*: 7, 2227-2228.

Ramachandra, C.N.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards P.P. (2000); *Metal nanoparticles and their assemblies*, *Chem. Soc. Rev.*: 29, 27-35.

Reetz, M.T.; Helbig, W. (1994); *Electrochemical Preparation of Nanostructural Bimetallic Clusters*, *J. Am. Chem. Soc.*: 116, 7401-7402.

Reetz, M.T.; Helbig, W. (1995); *Electrochemical Preparation of Nanostructured Bimetallic Clusters*, *Chem. Mater.*: 7, 2227-2228.

Roucoux A.; Schulz J.; Patin H. (2002); *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts*, *Chem. Rev.*: 102, 3757-3778.

Tomoyuki, K.; Yasuhiro, R.; Wataru, S.; Yasushi, M.; Takasu, Y. (2006); *Performance of Ternary PtRuRh/C Electrocatalyst with Varying Pt:Ru:Rh Ratio for Methanol Electro-oxidation*, *Journal of Applied Electrochemistry*: 36, 1117-1125.

Urbina de Navarro, C. (2006); *Preparación de Muestras de Materiales para su observación por Microscopía Electrónica*. Trabajo de Ascenso Titular. Facultad de Ciencias, UCV.

Zhou M., Chen S., Zhao S., Ma H. (2006); *One-step synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles by a convenient electrochemical method*, *Physica E*: 33, 28-34.

