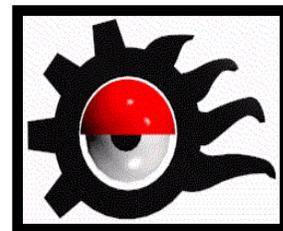


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada
y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira**

**“Síntesis de nanoestructuras Ni, Rh y
NiRh: caracterización magnética y
electroquímica”**

TESIS

**Que para obtener el grado de:
Maestro en Tecnología Avanzada**

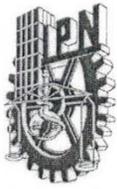
**Presenta:
Ing. Laura Ponce Vera**

Directores de tesis:

**Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo
Dra. Esther Ramírez Meneses**

Altamira, Tamaulipas

Agosto de 2016



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 9 de Junio del 2015

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de _____ en su sesión No. _____ celebrada el día _____ del mes de _____ conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Ponce

Vera

Laura

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

A	1	4	0	1	5	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Síntesis de nanoestructuras Ni, Rh y NiRh: caracterización magnética y electroquímica.

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis de nanopartícula de Ni, Rh y bimetálicas NiRh, caracterización morfológica, magnética y evaluación como electrocatalizadores de celdas de combustible.

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo y Dra. Esther Ramírez Meneses

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:

CICATA ALTAMIRA

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

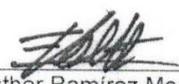
4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis


Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

Aspirante

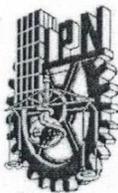

Laura Ponce Vera


Dra. Esther Ramírez Meneses

Presidente del Colegio


Dr. Arturo López Marure

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL I.P.N.
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira, Tamaulipas siendo las 12:00 horas del día 07 del mes de julio Del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de IPN-CICATA Altamira para examinar la tesis titulada:

Síntesis de nanoestructuras Ni, Rh y NiRh: caracterización magnética y electroquímica

Presentada por el alumno:

Ponce Vera Laura
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro:

A	1	4	0	1	5	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

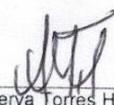
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis


Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo


Dra. Esther Ramírez Meneses

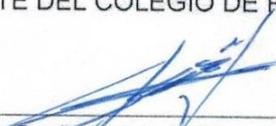

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta


Dr. Edgar Onofre Bustamante


Dr. Aráceli Ezeta Mejía


Dra. Deyanira del Ángel López

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Arturo López Marure



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de julio del año 2016, el que suscribe Laura Ponce Vera alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro A140151, adscrito al **IPN- CICATA UNIDAD ALTAMIRA**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo y la Dra. Esther Ramírez Meneses** y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis de nanoestructuras Ni, Rh y NiRh: caracterización magnética y electroquímica al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones laura_ani03@hotmail.com y/o adcrespo2000@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Laura Ponce Vera

DEDICATORIA

A mis padres por su confianza.

A mis hermanas por su apoyo.

A Armando por su motivación.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y programa de becas de grupo Santander por el apoyo económico aportado.

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada unidad Altamira por brindarme la oportunidad de cursar una maestría de calidad.

A la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México por permitirme realizar una estancia en sus instalaciones y las facilidades brindadas.

Al Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) perteneciente al CNRS en la ciudad de Toulouse, Francia por permitirme realiza una estancia de investigación.

Al Laboratorio Internacional Asociado del CNRS (LIA) por el apoyo económico brindado durante la estancia en la ciudad de Toulouse, Francia.

A la excelente comunidad académica del CICATA Altamira que me permitió aprender de cada uno de ellos.

Al doctor Miguel Antonio Domínguez Crespo por permitirme participar en este proyecto, por su confianza y apoyo constante durante toda la investigación.

A la Dra. Esther Ramírez Meneses por su guía durante la investigación y por todas las observaciones a mi trabajo que fueron de extrema importancia para el mismo.

A mis sinodales la Dra. Deyanira Del Ángel López, la Dra. Araceli Ezeta Mejía, la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y el Dr. Edgar Onofre Bustamante por el tiempo dedicado a la revisión de mi tesis y por todas las observaciones a la misma.

A la Dra. Karine Philippot por permitirme realizar una estancia en el LCC, por su amabilidad y por compartir sus conocimientos conmigo. A Mahmoud Ibrahim por su paciencia y tiempo dedicados durante mi estancia. Al equipo de trabajo del laboratorio Lea, Tugce, Anh, Kais, Roberto, Lauryanne, Luis Miguel y Marlène por hacer mi estancia de investigación una muy agradable experiencia.

A mis compañeros con quienes compartí esta aventura Vanesa, Denisse, Pablo, Laura, Aarón, Gonzalo, Salomón, Brandy, Julio, Carmen, Atzin, Diana Palma, Diana Isis, Gaby, Lydia, Christian, Justino, Paty y Andrés.

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de Ni a partir de reducción de sales usando como precursor NiCl_2 variando parámetros de síntesis como temperatura, cantidad de precursor y estabilizante (polivinilpirrolidona o lignina). Se comprobó la presencia de Ni puro mediante DRX y la influencia de los parámetros en el tamaño de cristalita calculado por Scherrer de las partículas sintetizadas. Por otra parte se realizó un estudio de la influencia del estabilizante amina en la síntesis de Ni a partir de la reducción de precursor organometálico $\text{Ni}(\text{COD})_2$ con H_2 . Se probaron 5 aminas de diferente tamaño de longitud de cadena alquilo observándose una influencia de ésta en el tamaño, distribución, forma e incluso estructura cristalográfica y en las propiedades magnéticas de las nanopartículas de Ni. Por último se sintetizaron nanopartículas bimetalicas NiRh en relaciones molares 2:8, 5:5 y 8:2 con la finalidad de probarse como electrocatalizadores en las reacciones anódica y catódica de las celdas de combustible de metanol directo. Las nanoestructuras obtenidas a partir de precursores organometálicos fueron caracterizadas con DRX, TEM, HRTEM, FTIR, DLS e ICP y para las pruebas electroquímicas se realizaron voltametría cíclica y polarización catódica con un disco anillo rotatorio. No se presentó actividad para la reacción de metanol y se encontró una gran inestabilidad para la reacción de reducción de oxígeno. Se realizaron pruebas magnéticas a las muestras bimetalicas NiRh estabilizadas con PVP y el Rh disminuyó las propiedades del Ni.

Palabras clave: rodio, níquel, electrocatalizadores, nanopartículas.

ABSTRACT

Ni nanoparticles were synthesized from salts reduction using NiCl_2 as precursor varying synthesis parameters such as temperature, amount of precursor and stabilizer (polivinilpirrolidone or lignin). It was proved that the presence of pure Ni by XRD measurements and the influence of the parameters in the crystallite size of the synthesized particles. On the other hand, it was made the study of the influence of anime stabilizer in the Ni synthesis from the reduction of an organometallic precursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$ with H_2 . 5 amines with different alkyl lengths were used to determine its influence in the size, distribution, shape, crystalline structure and the magnetic properties of the Ni nanoparticles. Finally, NiRh bimetallic nanoparticles were synthesized with 2:8, 5:5 and 8:2 as molar ratio with the finality to be tested as electrocatalysts in the anodic and cathodic reaction of direct methanol fuel cells. The nanostructures obtained from organometallic precursors were characterized by XRD, TEM, HRTEM, FTIR, DLS and ICP, and to test its electrochemical properties cyclic voltammetry and rotating ring-disk cathodic polarization were carried out. No activity was detected for the methanol reaction and it was found a large instability for the oxygen reduction reaction. Magnetic tests were performed on the NiRh stabilized with PVP bimetallic samples and it was observed that the Rh diminish the Ni properties.

Key words: rhodium, nickel, electrocatalysts, nanoparticles.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 NANOPARTÍCULAS.....	4
1.1.1 Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas.....	4
1.1.2 Mecanismo de formación de nanopartículas.....	4
1.1.3 Estabilización de las nanopartículas.	6
1.2 SÍNTESIS ORGANOMETÁLICA	9
1.3 NANOALEACIONES	9
1.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE	10
1.4.2 Reacción de oxidación de metanol.....	11
1.4.3 Reacción de reducción de oxígeno	12
1.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	13
1.6 ESTADO DEL ARTE	14
1.6.1 El níquel y sus propiedades magnéticas.....	14
1.6.2 Influencia de la longitud de cadena alquilo de aminas como estabilizantes.	15
1.6.3 Níquel con estabilización estérica por PVP.	15
1.6.4 Propiedades electroquímicas.....	16
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	18
2.1.1 Síntesis de nanopartículas de Ni por el método de reducción de sales.....	18
2.1.2 Síntesis de nanopartículas de Níquel a partir de un precursor organometálico. 21	
2.1.3 Síntesis de nanopartículas de Rh.....	25
2.1.4 Síntesis de nanopartículas Ni estabilizadas con HDA.....	28
2.1.5 Síntesis de nanopartículas níquel estabilizadas con PVP.....	29
2.1.6 Síntesis de nanopartículas bimetálicas NiRh/PVP.....	29
2.1.7 Síntesis de nanopartículas bimetálicas NiRh/HDA.	30
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	30
2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	30
2.2.2 Microscopía Electrónica de Trasmisión.....	30

2.2.4	Dispersión de Luz dinámica.....	31
2.2.5	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).....	31
2.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	32
2.3.1	Preparación del catalizador.....	32
2.3.2	Voltametría cíclica.....	33
2.3.3	Reacción de oxidación de metanol.....	33
2.3.4	Reacción de reducción de oxígeno.....	33
CAPÍTULO 3.	RESULTADOS.....	34
3.1	NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL POR REDUCCIÓN DE SALES.....	34
3.2	SÍNTESIS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS.....	37
3.2.1	Nanopartículas de níquel a partir del precursor organometálico Ni(COD) ₂	37
3.2.2	Nanopartículas bimetálicas NiRh estabilizadas con HDA.....	48
3.2.3	Nanopartículas de NiRh estabilizadas con PVP.....	57
3.3	DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA.....	62
3.3.1	Nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas de diferente longitud de cadena alquilo.....	63
3.3.2	Nanopartículas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con HDA.....	66
3.3.2	Nanopartículas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con PVP.....	69
3.4	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES).....	70
3.5	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	70
3.5.1	Evaluación de nanopartículas de Ni con diferentes aminas como estabilizantes..	70
3.6	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NiRh/PVP.....	72
3.7	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	75
3.7.1	Voltametría cíclica.....	75
3.7.2	Reacción de oxidación de metanol.....	79
3.7.3	Reacción de reducción de oxígeno.....	80
CONCLUSIONES	84
ANEXO 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	85

1.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.	85
1.2 Difracción de Rayos X.	86
1.3. Dispersión de luz dinámica.	87
1.4 Microscopía Electrónica de Trasmisión.	89
1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.	91
1.6 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).	92
2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	92
2.1 Voltametría Cíclica.	92
2.2 Electrodo de disco rotatorio.	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Esquema de una síntesis de partículas metálicas por descomposición del precursor, nucleación, crecimiento y maduración o coalescencia.	6
1.2	Representación esquemática de la estabilización electroestática.	6
1.3	Representación esquemática de la estabilización estérica a la izquierda un polímero adsorbido y a la derecha un polímero anclado.	7
1.4	Representación esquemática de la estabilización electroestérica.	8
1.5	Tipos de ordenamiento químico en nanoaleaciones.	10
2.1	Imágenes de la síntesis de nanopartículas de Ni a partir de NiCl ₂ en etanol: (a) disolución inicial (b) con la adición de hidrazina (c) con la adición de NaOH.	18
2.2	Arreglo experimental de la metodología de síntesis por reducción de sales a partir de NiCl ₂ en etanol.	19
2.3	Formula de la polivinilpirrolidona.	20
2.4	Formula de la lignina.	21
2.5	Equipo utilizado en la síntesis, en la izquierda la línea Schlenk y a la derecha el Reactor Fisher-Porter.	22
2.6	Disolución coloidal de nanoestructuras de Ni estabilizadas con aminas después de 20 horas de reacción.	23
2.7	Precipitación de la disolución coloidal.	24
2.8	Reacción de síntesis de las nanopartículas de Ni a partir de Ni(COD) ₂ .	25
2.9	Imágenes del montaje experimental de la síntesis del precursor Rh(C ₃ H ₅) ₃ .	26
2.10	Imágenes del montaje experimental de la síntesis, materiales y equipo utilizado.	27
2.11	Síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA.	28
2.12	Síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con PVP.	28
2.13	Síntesis de nanopartículas de Ni estabilizadas con HDA (5 equivalentes).	29
2.14	Síntesis de nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP.	29
2.15	Síntesis de nanopartículas de NiRh estabilizadas con PVP.	29

2.16	Síntesis de nanopartículas de NiRh estabilizadas con HDA.	30
2.17	Microscopio JEOL 2100 y Microscopio JEOL JEM-1400.	31
2.18	Equipo Zetasiser nano ZSP utilizado en dispersión de luz dinámica.	31
2.19	Celda electroquímica de tres electrodos.	32
2.20	Equipo utilizado en mediciones electroquímicas.	33
3.1	Difractogramas de los productos de la síntesis de Ni a 90°C, 80°C, 70°C y 60°C empleando a) 0.470 g de precursor b) 0.940 g de NiCl ₂ como precursor.	34
3.2	Difractograma de los productos de síntesis de nanoestructuras de Ni usando 0.940 g del precursor NiCl ₂ en presencia de: a) 5 % en peso de PVP y b) 5 % en peso de lignina.	35
3.3	Gráfica comparativa del tamaño de partícula contra parámetro de red de la síntesis de partículas de Ni a 90, 80, 70 y 60 °C usando 0.42 y 0.96 g de precursor.	36
3.4	Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de octilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	38
3.5	Patrones SAED de nanopartículas de Níquel con 10 equivalentes de Octilamina: a) zona con estructuras facetadas y b) zona de nanobarras.	39
3.6	Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de dodecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	40
3.7	Micrografías de nanopartículas de Ni con 2 equivalentes de tetradecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	41
3.8	Micrografía de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de tetradecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	41
3.9	Patrón SAED de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de tetradecilamina y tabla de las distancias interplanares calculadas.	42
3.10	Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de hexadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	43
3.11	Patrón SAED de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de TDA y distancias interplanares calculadas.	43

3.12	Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de octadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	44
3.13	Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de DDA y OCA.	46
3.14	Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con TDA 2 y 10 equivalentes respectivamente.	47
3.15	Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de HDA y OTA.	48
3.16	Micrografías TEM y HRTEM de nanopartículas de Ni con 5 equivalentes de HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	49
3.17	HRTEM de Ni con 5 equivalentes de HDA y tabla de distancias interplanares calculadas.	50
3.18	Micrografías de nanopartículas de Rh con 1 equivalente de hexadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños.	51
3.19	Micrografías de nanopartículas de Rh estabilizadas con 2 equivalentes de HDA e histograma de tamaños correspondiente.	52
3.20	Micrografías de nanopartículas de Rh con 5 equivalentes de HDA como estabilizante e histograma de distribución de tamaños (reacción 2).	53
3.21	Micrografía de alta de resolución de nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA (1 equivalente), patrón de puntos de difracción de electrones y tabla de distancias interplanares calculadas.	53
3.22	Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni ₂ Rh ₈ estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	54
3.23	Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni ₅ Rh ₅ estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	54
3.24	Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni ₈ Rh ₂ estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	55
3.25	Espectros FTIR de nanopartículas monometálicas Ni y Rh estabilizadas con HDA.	56
3.26	Espectros FTIR de nanopartículas bimetálicas NiRh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA.	57

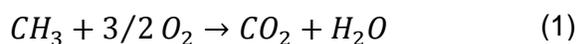
3.27	Micrografías de nanopartículas de Ni utilizando 5 % de PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	58
3.28	Micrografía HRTEM de Ni con 5 % de PVP como estabilizante, su patrón de difracción de electrones y tabla de distancias interplanares correspondiente.	59
3.29	Micrografía de nanopartículas de Rh estabilizadas con PVP e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	60
3.30	Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni ₂ Rh ₈ usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	61
3.31	Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni ₅ Rh ₅ usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.	61
3.32	Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni ₈ Rh ₂ usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños.	61
3.33	Espectros FTIR de nanopartículas estabilizadas con PVP.	62
3.34	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de a) Ni/OCA b) Ni/DDA c) Ni/TDA (2 eq.) d) Ni/TDA (10 eq.) e) Ni/HDA y f) Ni/ODA.	64
3.35	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de Ni estabilizadas por aminas.	65
3.36	Esquema representativo del diámetro hidrodinámico.	65
3.37	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas en % intensidad.	66
3.38	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con HDA a) Ni (5 eq), b) Rh (1 eq.), c) Rh (2 eq.) y c) Rh (5 eq.).	67
3.39	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con 5 equivalentes de HDA a) Ni ₂ Rh ₈ , b) Ni ₅ Rh ₅ , c) Ni ₈ Rh ₂ , y d) gráfica comparativa de tamaños por DLS.	68
3.40	Gráfica comparativa de la distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico en % intensidad de las nanopartículas de Ni, Rh y NiRh estabilizadas con HDA.	68
3.41	Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con PVP a) Ni, b) Rh, c) Ni ₂ Rh ₈ d) Ni ₅ Rh ₅ , e) Ni ₈ Rh ₂ y f) gráfica comparativa.	69

3.42	Curvas M-H y tabla de resultados para nanopartículas de Ni con estabilizantes diferentes.	71
3.43	Gráficas de nanopartículas de Ni a) magnetización de saturación en función del estabilizante y b) Ms y Hc con respecto al tamaño.	71
3.44	Curva M-H para las nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP.	73
3.45	Curvas M-H amplificada para las nanopartículas NiRh mostrando un comportamiento diamagnético con susceptibilidad magnética variable.	74
3.46	Curva M-H amplificada para las nanopartículas de Ni ₅ Rh ₅ .	75
3.47	Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con HDA soportadas en vulcano en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 200 mV s ⁻¹ .	76
3.48	Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con HDA soportadas en vulcano en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50 mV s ⁻¹ .	77
3.49	Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con HDA soportadas en vulcano en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 200 mV s ⁻¹ .	78
3.50	Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con PVP soportadas en vulcano en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50 mV s ⁻¹ .	78
3.51	Voltametrías de nanopartículas de Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con a) HDA y b) PVP soportadas en vulcano contra un catalizador de PtRh comercial.	79
3.52	Voltametrías de nanopartículas de Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con a) HDA y b) PVP soportadas en vulcano en una disolución 0.5 M de Metanol + 0.5M H ₂ SO ₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50 mV s ⁻¹ .	80
3.53	Curvas de polarización de la RRO en sistemas de Rh/vulcano y NiRh/vulcano estabilizados con HDA en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ y una velocidad de 5 mV s ⁻¹ .	82
3.54	Curvas de polarización de la RRO en sistemas de Rh/vulcano y NiRh/vulcano estabilizados con PVP en una disolución 0.5 M de H ₂ SO ₄ y una velocidad de 5 mV s ⁻¹ .	83
1	Ley de Bragg.	86
2	Diagrama de Correlación en el tiempo.	88

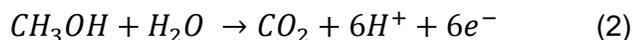
3	Principio del proceso de imagen en un TEM.	90
4	Modos de imagen: el centro de la apertura del objetivo se supone que se establece en el eje óptico. a) Campo Claro b) método de campo oscuro c) HRTEM.	90
5	Señal aplicada en Voltametría cíclica.	92
6	Voltamperograma de un proceso reversible.	93

INTRODUCCIÓN

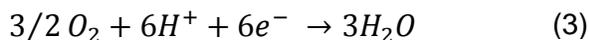
El 81.4 %¹ del consumo mundial de energía proviene de combustibles fósiles: carbón, gas natural o petróleo. Las deficiencias de estos combustibles es que son altamente contaminantes y no renovables, lleva a la necesidad de explorar nuevas fuentes de energía. Una fuente de energía alternativa son las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química a energía eléctrica continuamente al ser alimentadas con un combustible y un oxidante². Las celdas de combustible fueron diseñadas en 1939 por William Grove, su operación es simple y pueden alcanzar eficiencias muy altas (35-60 %³) al no estar controladas por el ciclo de Carnot como las máquinas de combustión. Existen diferentes tipos de celdas de combustible: las de membrana de intercambio protónico, las alcalinas, de carbonatos fundidos, de ácido fosfórico y de óxido sólido; distinguiéndose entre sí por el tipo de combustible, electrolito y su temperatura de operación. Las de membrana polimérica operan a bajas temperaturas lo que las hace útiles para el sector de transporte o dispositivos móviles, toman su nombre de la membrana de polímero utilizada como electrolito. Su operación básicamente consiste en un ánodo en el cual se suministra el combustible hidrógeno, que al ionizarse libera electrones y protones H^+ , ambos pasan hacia el cátodo, los protones a través de la membrana polimérica y los electrones mediante un circuito eléctrico externo; en el cátodo se combinan con oxígeno para producir agua de alta pureza. Estas celdas presentan dos principales desventajas, la dificultad para manejar y obtener el hidrógeno y la cinética lenta de las reacciones lo que deriva en bajas eficiencias. Las celdas de metanol resuelven el primer inconveniente, el hidrógeno es sustituido con este combustible líquido, fácil de manejar, producir y con alta densidad energética; estas celdas tienen aplicación en dispositivos móviles y se han desarrollado prototipos de celulares, cámaras de video y computadoras⁴. En vía de resolver el segundo problema, son usados electrocatalizadores para acelerar las reacciones. La reacción completa de una celda de combustible de metanol es:



En el ánodo se realiza la reacción de oxidación de metanol:



y en el cátodo la reacción de reducción de oxígeno:



El mejor catalizador para ambas reacciones es el platino por su estabilidad y alta actividad, pero es un metal noble muy caro y presenta una pérdida progresiva de su eficiencia con el producto intermedio de la reacción anódica (CO). Se han realizado esfuerzos por mejorar el catalizador disminuyendo el tamaño de partícula, aleando el Pt con otros metales o probando aleaciones metálicas libres de Pt, el mejor resultado ha sido hasta ahora la combinación Pt-Ru que ha mostrado una tolerancia de hasta 200 ppm de CO^5 . También se han probado Ni, Mo, Sn, Fe, Rh, Co, etc., aleados con el platino ya sea bimetálicos o trimetálicos demostrando una mejora contra el envenenamiento con respecto al platino

puro⁶. Los catalizadores de tamaños nanométricos presentan ventajas como la disminución del tamaño de las partículas que trae consigo una disminución de la cantidad de catalizador a utilizar y un incremento en la actividad catalítica relacionada con el aumento de la relación área-volumen. Las nanopartículas metálicas, aun sin saber de su existencia han sido utilizadas desde hace mucho tiempo por sus propiedades ópticas. Un ejemplo son los colores presentes en vitrales que datan de la edad media los cuales deben su color a nanopartículas de cobre, plata y oro. Los romanos usaron las nanopartículas para colorear vidrio (Copa de Lycurgus) y los antiguos egipcios usaban nanopartículas de oro en cosméticos. El concepto de nanotecnología fue discutido hasta el año de 1957 por Feynman en su escrito "There's Plenty of Room at the Bottom". El interés que despiertan estos materiales está relacionado con el hecho de que a tamaños nanométricos las propiedades ópticas, magnéticas y catalíticas varían con respecto a las de los materiales en bulto, un ejemplo en catálisis, es el oro, el cual a niveles nanométricos presenta actividad catalítica para varias reacciones y en bulto es un metal inactivo⁷. La razón es principalmente a que a tamaños nanométricos (1-20 nm) la reactividad se ve favorecida por un desplazamiento hacia el nivel de Fermi, ya que esto conduce a un aumento de la energía de adsorción y una disminución de las barreras de disociación para las moléculas adsorbidas. La eficiencia de los nanocatalizadores está relacionada con su tamaño⁸, forma⁹ y composición¹⁰ que a su vez depende del método de síntesis, precursor, estabilizante, disolvente, temperatura de reacción, etc.

En esta investigación se sintetizaron nanopartículas de Ni, Rh y NiRh, con el fin de caracterizar sus propiedades magnéticas y electrocatalíticas en las reacciones anódica y catódica de las celdas de combustible de metanol. La combinación NiRh ha demostrado un efecto sinérgico para catálisis¹¹; sin embargo, no se han encontrado hasta ahora reportes de su actividad electrocatalítica en celdas de combustible de metanol. Por otra parte ambos metales han demostrado mejorar la eficiencia del Pt al alearse con él, se han encontrado reportes en la literatura de nanoestructuras de NiPt¹², PtRh¹³ y PtRuRhNi¹⁴ para la reacción de electrooxidación de metanol y para la reacción de reducción de oxígeno se ha estudiado el NiPt^{15,16,17}. El método de síntesis utilizado es el desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos mediante el gas reactivo (H₂) en medio orgánico propuesto por B. Chaudret¹⁸, este método permite obtener nanopartículas metálicas libres de impurezas. Se utilizaron dos tipos de estabilización, estérica (polivinilpirrolidona) y por ligandos (aminas) para conocer su influencia en el tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas y el efecto de estas características en la actividad magnética y electrocatalítica de las reacciones anódica y catódica de las celdas de combustible de metanol. A la par, se realizó la síntesis de nanopartículas de Ni variando el tamaño de la longitud de cadena alquilo del estabilizante amina para conocer su influencia en la morfología de las nanopartículas y sus propiedades magnéticas, ya que ha demostrado que los materiales ferromagnéticos se vuelven superparamagnéticos en la nanoescala debido a que su energía superficial es capaz de cambiar espontáneamente la dirección de los dominios de las polarizaciones.

Esta investigación está estructurada en tres capítulos, en el capítulo 1 se presenta el fundamento teórico y el estado del arte; en el capítulo 2 se describen la metodología

experimental de la síntesis, la preparación de catalizadores y la caracterización de los materiales. En el capítulo 3 los resultados están divididos en dos secciones: primero, el estudio de la influencia de la longitud de cadena alquilo de las aminas utilizadas como estabilizantes en nanopartículas de Ni; segundo las nanopartículas bimetálicas de NiRh analizando la influencia de la morfología, tamaños de partícula y relaciones NiRh con la actividad electrocatalítica en las reacciones de la celda de combustible de metanol y propiedades magnéticas. Por último, se presentan las conclusiones de esta investigación y recomendaciones para trabajos futuros. En la sección de anexos se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización morfológica y electroquímica utilizadas.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas son agrupaciones de átomos con al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm¹⁹, este intervalo de tamaños es muy interesante ya que se ha demostrado que sus propiedades difieren con respecto a los material en bulto; para los materiales nanométricos el punto de fusión y los parámetros de red disminuyen, la relación átomos en la superficie - volumen aumenta, algunas estructuras cristalinas son estables a temperaturas menores que su homónimo en bulto²⁰, con el tamaño de partícula y la funcionalización de la superficie puede controlarse la absorción de longitudes de onda, el potencial iónico o la afinidad electrónica; en los metales las temperaturas de sinterización y fusión disminuyen y las nanopartículas magnéticas pueden exhibir un comportamiento superparamagnético. Cuando las nanopartículas son lo suficientemente pequeñas se rigen por la mecánica cuántica, las nanopartículas poseen estados electrónicos discretos como los átomos, la estructura electrónica es alterada por las bandas electrónicas continuas hacia niveles electrónicos discretos o cuantificados esto determina sus propiedades ópticas, luminiscentes y electroquímicas, los efectos de tensión superficial aumentan al reducir el tamaño esto hace que los átomos superficiales sean muy activos. Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas varían con el tamaño, dispersión de tamaños, estructura, superficie y forma; y estas características dependen del proceso de síntesis, su control, reproducibilidad, y su estabilización.

1.1.1 Métodos para la obtención de nanopartículas metálicas.

Existen dos caminos para la preparación de nanopartículas, los llamados "Top down" y los "bottom-up". Los primeros consisten básicamente en descomponer materiales en bulto hasta llegar a tamaños nanométricos ya sea mediante molienda o litografía (proceso de "estampado" e "impresión" sobre una superficie). La mayor desventaja del molido es la heterogeneidad de los tamaños y formas de las partículas, éstas suelen tener impurezas provenientes del medio de molienda y su superficie presenta defectos y daños cristalográficos. El segundo camino es llamado "bottom-up" y consiste en el ensamblaje de átomos y moléculas hasta formar nanoestructuras, esto disminuye los defectos, mejora la homogeneidad de la composición química y disminuye la distribución de tamaños y formas de las nanoestructuras. Estas síntesis pueden realizarse en fase líquida o gaseosa, algunos ejemplos en fase líquida son la precipitación, el sol-gel, el hidrotermal, la microemulsión y el electrodeposito, en fase gaseosa encontramos el depósito químico en fase vapor (CVD), la síntesis química en fase vapor (CVS), el depósito en fase vapor (PVD), la dispersión de luz y la ablación láser.

1.1.2 Mecanismo de formación de nanopartículas²¹.

Para controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas es necesario conocer su mecanismo de formación y crecimiento el cual depende del método de síntesis. El modelo básico propuesto para explicar la precipitación en disolución de las nanopartículas está basado en la teoría clásica de la nucleación publicada por LaMer y Dinegar en 1950. La nucleación desempeña un papel muy importante en la uniformidad de las nanopartículas,

pero no es posible detectar núcleos de una manera precisa por lo que es difícil estudiarlos, este paso es muy rápido y los núcleos sólo se detectan después del crecimiento. Este proceso puede dividirse en tres, nucleación homogénea primaria, nucleación heterogénea primaria y nucleación secundaria. En la nucleación homogénea primaria los solutos moleculares están completamente disueltos en un líquido en ausencia de interfases sólidas. La nucleación heterogénea primaria es la inducida por superficies sólidas (semillas) presentes en el sistema. Ambas nucleaciones no pasan al mismo tiempo porque la concentración mínima para la nucleación heterogénea es mucho más grande que la concentración mínima de la nucleación homogénea. La nucleación secundaria se lleva a cabo por la presencia de partículas de soluto en la disolución y sólo se realiza cuando el nivel de supersaturación es más alto que el nivel crítico de las partículas de soluto. El mecanismo de crecimiento consiste básicamente en que las moléculas del soluto deben transportarse a la superficie de la partícula donde son adsorbidas, difunden y se adhieren a la superficie hasta integrarse en el cristal. En este paso, la capa de coordinación de moléculas de disolvente o contra-iones se difunden muy lejos de la superficie de la nanopartícula. El paso final es la liberación de calor de cristalización y su transporte fuera de la nanopartícula. El crecimiento está limitado por la difusión de las moléculas de soluto a la superficie de la nanopartícula la cual depende de la concentración del soluto, las nanopartículas dejan de crecer cuando la sobresaturación se ha reducido lo suficiente; esto se conoce como "crecimiento limitado por difusión" o teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner. Otra teoría ampliamente aceptada es el "crecimiento limitado por reacción" donde se considera como limitante a la reacción entre la difusión del soluto y la superficie de la nanopartícula. Una vez formadas las nanopartículas iniciales la distribución de tamaños cambia con el tiempo debido a la agregación clúster-clúster y a la maduración de Ostwald. En la primera un número de diminutas nanopartículas se agregan formando grandes y uniformes partículas, esta agregación puede ser al azar (nanopartículas esféricas, amorfas o policristalinas) o direccionada (debido a la adsorción de agentes de protección). Durante el proceso de maduración de Ostwald las nanopartículas más pequeñas se disuelven y recristalizan sobre la superficie de las nanopartículas más grandes, las nanopartículas más pequeñas tienen una alta relación área-volumen por lo que tienen más átomos de superficie los cuales son menos estables, esto hace que las nanopartículas pequeñas sean más inestables que las grandes. Para minimizar la energía total, las moléculas en la superficie de las nanopartículas más pequeñas se separan de la partícula y se difunden en la disolución, estas moléculas tienden a condensar en la superficie de las partículas más grandes y después de un cierto tiempo, todas las nanopartículas pequeñas se disolverán, por lo que la población de nanopartículas se convierte en monodispersa. Para obtener sistemas monodispersos es importante que muchos núcleos sean producidos al mismo tiempo rápidamente. Un esquema representativo de las fases de nucleación y crecimiento se presenta en la Figura 1.1, para la síntesis de nanopartículas por el método de desplazamiento de ligandos organometálicos²².

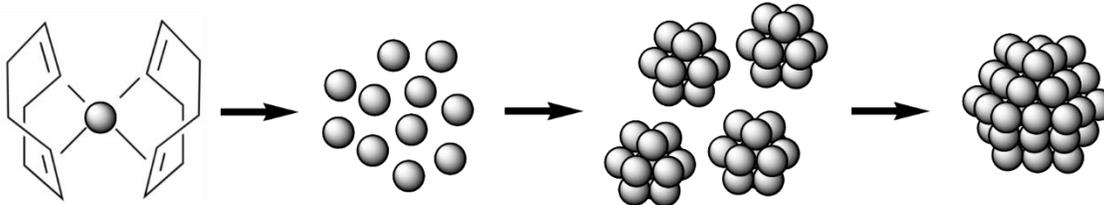


Figura 1.1. Esquema de una síntesis de partículas metálicas por descomposición del precursor, nucleación, crecimiento y maduración o coalescencia.

La cinética y termodinámica de estas reacciones suele ser afectada por la temperatura, el tiempo de reacción y la presencia de surfactantes que pueden ajustarse para controlar el tamaño de las nanopartículas. La temperatura afecta el coeficiente de difusión de las moléculas a los núcleos en términos de solubilidad, también influye en la energía libre total del sistema ya que a más bajas temperaturas se obtienen menos núcleos y más pequeños. Algunas veces largos tiempos de reacción favorecen el crecimiento de las partículas.

1.1.3 Estabilización de las nanopartículas.

La manera de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas es con el uso de agentes estabilizantes. Existen distintos tipos de estabilización: electroestática, estérica, electroestérica y por ligandos.

1.1.3.1 Estabilización electroestática.

La absorción de compuestos iónicos como haluros, carboxilatos o polioxianiones disueltos en disolución (generalmente acuosa) y sus contra-iones en la superficie de las nanopartículas, generan una doble capa eléctrica alrededor de las ellas resultando en una repulsión de Coulomb entre las nanopartículas. Si el potencial eléctrico de la doble capa eléctrica es suficientemente alto entonces la repulsión electroestática evita la aglomeración. En la Figura 1.2 se muestra una representación de esta estabilización.

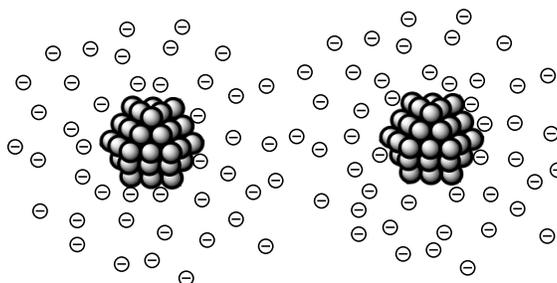


Figura 1.2. Representación esquemática de la estabilización electroestática²³.

1.3.1.2 Estabilización estérica.

Conocida también como estabilización por polímeros debido a que una capa de polímero adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas sirve como una barrera de difusión para el crecimiento de las partículas. La interacción entre el polímero y la nanopartícula puede ser de dos maneras: *polímero anclado* el cual se une irreversiblemente a la superficie de la

partícula por un extremo solamente y *polímero adsorbido*, el cual se adsorbe débilmente en puntos aleatorios a lo largo de la cadena principal del polímero (Figura 1.3). La adsorción puede darse ya sea formando enlaces químicos entre las moléculas de polímero y los iones de superficie o átomos de la partícula o por una débil adsorción física. El disolvente es considerado como bueno si el polímero se expande y deficiente si tiende a enrollarse, ambas acciones las realiza con el fin de reducir la energía libre de Gibbs del sistema. Si un disolvente es eficiente o no también depende de la temperatura ya que a altas temperaturas los polímeros tienen a expandirse. El mecanismo de estabilización estérica puede ser explicado en términos de la energía libre de Gibbs, si el cambio de energía (ΔG) es negativo en la superposición de las capas adsorbidas habrá floculación y coagulación; por otro lado si ΔG es positivo habrá estabilización. Independientemente de la diferencia en la cobertura y el disolvente, dos nanopartículas cubiertas con capas de polímero anclado no se aglomeran debido a la exclusión de espacio o estabilización estérica. La interacción entre dos nanopartículas rodeadas de polímero sólo existe cuando la distancia entre ellas es menor del doble del grosor de la capa polimérica y sólo es entre las dos capas poliméricas y entre la capa y el disolvente. Siempre existe una fuerza de repulsión entre nanopartículas separadas a una distancia menor que el espesor de la capa de polímero que las repele una de otra. Los fundamentos físicos para la estabilización estérica es un efecto de restricción de volumen resultante de la disminución de posibles configuraciones en la región entre las dos superficies cuando dos partículas se aproximan entre sí, y un efecto osmótico debido a la concentración relativamente alta de moléculas de polímero adsorbidas en la región entre las dos nanopartículas.

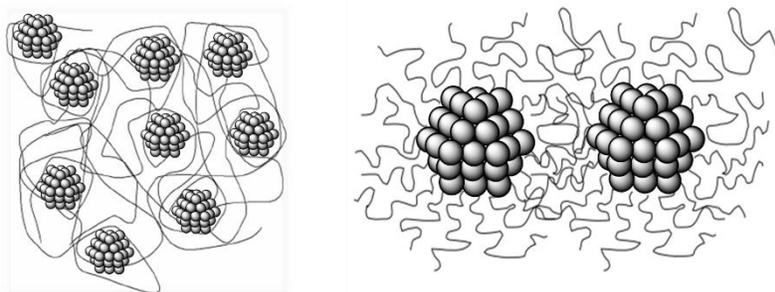


Figura 1.3. Representación esquemática de la estabilización estérica a la izquierda un polímero adsorbido y a la derecha un polímero anclado.

Presenta ventajas contra la estabilización electroestática, ya que los polvos pueden ser redispersados, al ser una estabilización termodinámica se puede generar a muy altas concentraciones, no presenta sensibilidad al electrólito y es adecuada para sistemas de múltiples fases. Se ha encontrado que los mejores estabilizantes estéricos son moléculas anfífilicas con una parte que presente alta afinidad por el adsorbente o superficie de la partícula, la cual se adhiere a las partículas ya sea por quimisorción o fisorción y el papel de la parte soluble del polímero es para impartir estabilización estérica.

1.3.1.3 Estabilización electroestática.

También conocida como estabilización electroestérica es cuando los polímeros están unidos a una superficie de una partícula cargada, se forma una capa de polímero y además

se mantiene un potencial eléctrico adyacente a la superficie sólida (Figura 1.4a). También puede ser que el polímero sea el que se encuentre cargado (Figura 1.4 b). Cuando dos partículas se aproximan entre sí, tanto la repulsión electrostática y la restricción estérica evitan la aglomeración.

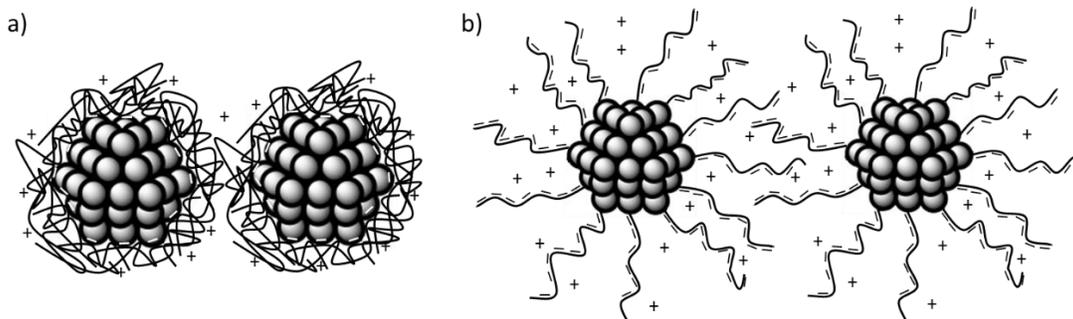


Figura 1.4. Representación esquemática de la estabilización electroestérica²⁴ a) partícula cargada b) polímero cargado.

1.1.3.2 Estabilización por ligandos.

La capa ligando es una monocapa molecular que encapsula el núcleo de la nanopartícula y controla toda la interfase con sus alrededores. Los ligandos que cumplen la tarea de adsorbente y estabilizante tienen una cabeza con un grupo funcional y una o más colas de hidrocarburos, ambos elementos participan en el control de la nucleación y el crecimiento. La energía de adsorción de los ligandos se determina por dos factores: la fuerza de la unión formada entre el grupo funcional y la superficie de la nanopartícula y la interacción lateral London entre vecinos de las cadenas ligando. Si es demasiado alta, los ligandos no dejan la superficie a las temperaturas de crecimiento y su bloqueo permanente de los sitios de superficie impide el crecimiento de las nanopartículas por lo contrario una muy baja energía de adsorción conduce a un crecimiento incontrolado y agregación. Moléculas, tales como alquil-aminas, ácidos grasos, y ácidos fosfóricos, pueden además mejorar la disolución del material; un aumento de la solubilidad disminuye la relación de super-saturación, que conduce a un aumento del radio crítico y la barrera de energía libre para la nucleación. Como resultado, aumentando la concentración de ligandos libres en la síntesis puede comprometer la formación de núcleos críticos y deteriorar la calidad de la suspensión coloidal. El aumento del radio crítico debido a la concentración de ligandos libres conduce a la formación de núcleos más grandes, aunque a una más baja velocidad, esto extiende el intervalo del tiempo de nucleación, lo que resulta en una baja dispersión de tamaños. Los ligandos tienen una gran influencia en la forma de las nanopartículas, la aparición de formas anisotrópicas se relaciona con la diferencia entre las velocidades de crecimiento entre las facetas del cristal. Las nanopartículas no serán esféricas cuando la velocidad de crecimiento global está controlada por la cinética de la reacción en las facetas de las nanopartículas, y no por la difusión de los monómeros a las nanopartículas. Este régimen de cinética de crecimiento puede ser obtenido por un significativo aumento de la concentración de monómero, o por una reducción de la velocidad de crecimiento de determinadas facetas de cristal; si un ligando tiene una afinidad significativamente más fuerte para una faceta, reduce la tasa de crecimiento de esta faceta²⁵. Los ligandos pueden

clasificarse en: (i) ligandos auxiliares cuya función es estabilizar las nanopartículas y liberar un sitio de coordinación vacante cuando sea necesario (aminas, tioles, fosfinas) la cantidad de ligando adherido controlará el crecimiento y por lo tanto el tamaño de la nanopartícula (los tioles se unen firmemente a la superficie de las partículas de metales nobles). (ii) ligandos activos que pueden tener un papel importante en la reactividad de las nanopartículas (hidruros, grupos alquilo, etc.), (iii) ligandos de dirección los cuales orientan la reactividad de las partículas²⁶.

1.2 SÍNTESIS ORGANOMETÁLICA

La síntesis organometálica consiste en el desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos con un gas reactivo, en medio orgánico, entre las ventajas que presenta están las bajas temperaturas de reacción, la capacidad de controlar las condiciones de reacción y una superficie libre de óxidos. Este método permite la ausencia de contaminantes en la superficie de las nanopartículas, ya que durante la síntesis no se tiene contacto con agua o sales que puedan pasivar las nanopartículas modificando su reactividad, esto la hace ideal para el área de electrocatálisis. Como precursores son utilizados compuestos organometálicos, los cuales se descomponen espontáneamente en condiciones no drásticas o en la presencia de un gas reactivo (H_2 o CO). El precursor ideal es un complejo organometálico que contenga ligandos puramente olefínicos ya que después de la descomposición los residuos serán alcanos, los cuales son inactivos a la superficie de las nanopartículas. Cuando el estabilizante es un polímero sólo hay pocas interacciones electrónicas entre el polímero y la superficie lo que permite conservar propiedades magnéticas para metales como el Ni o el Co. Las nanopartículas generalmente adoptan la estructura cristalina del material en bulto (FCC, HCP, etc.). Dependiendo de sus grupos funcionales y esqueleto los estabilizantes pueden interactuar con la superficie de las nanopartículas y favorecer su crecimiento en determinadas direcciones; cuando el estabilizante contiene una cadena alquilo puede actuar como surfactante, autoensamblarse y después participar en el medio de reacción como una matriz orgánica en forma de micelas. El tetrahidrofurano (THF) como disolvente en esta síntesis es capaz de formar enlaces hidrógeno aumentando la solubilidad y promoviendo un medio de reacción más homogéneo en consecuencia; comparándolo con disolventes como el tolueno²⁷. La temperatura también influye en el tamaño de las nanopartículas, un aumento en la temperatura acelera la cinética de la reacción de descomposición, se aumenta el número de núcleos y el tamaño de partícula disminuye. La presencia de ligandos puede modificar las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas. Han sido utilizados como estabilizantes para esta síntesis polímeros²⁸, alcoholes²⁹, aminas³⁰, alquiltioles³¹, fosfinas³², oxazolinas y amino alcoholes³³.

1.3 NANOALEACIONES

El principal atractivo de las nanoaleaciones es que sus propiedades físicas y químicas pueden ser reguladas variando la composición y el orden atómico, el tamaño y la forma de las partículas. Además éstas pueden presentar estructuras y propiedades distintas a las de los materiales puros y de las mismas aleaciones en bulto. Cuatro principales tipos de

ordenamiento químico pueden ser encontrados en las nanoaleaciones³⁴, la representación de este tipo de estructuras se encuentra en la Figura 1.5.

(1) Las nanoaleaciones núcleo-coraza consisten en una capa de una especie atómica que rodea un núcleo formado de otro tipo de especie atómica.

(2) Las nanoaleaciones segregadas por capas consisten en subconglomerados A y B, con una interfase mixta A-B, éstas tienen dos distintas caras, que pueden poseer diferentes propiedades químicas y físicas.

(3) Las nanoaleaciones mixtas las cuales pueden ser ordenadas (pseudo cristalinas) o aleatorias (disolución sólida).

(4) Las nanoaleaciones multicapa “como cebolla” presentan capas alternas concéntricas A-B-A-B.

El tipo de acomodo de las nanoaleaciones depende del balance de diversos factores como la fuerza de los enlaces, la energía superficial de los elementos en bulto, el tamaño atómico, la transferencia de carga, fuerza de enlace con sustratos o ligandos de superficie (surfactantes), los efectos electrónicos/ magnéticos específicos y además del método de síntesis y las condiciones experimentales. Si el enlace A-B es más fuerte que los enlaces A-A y B-B habrá una mezcla de lo contrario habrá una segregación y la especie que forme los enlaces más fuertes ocupará el núcleo de la nanoestructura. Los elementos con las menores energías superficiales tenderán a segregarse a la superficie. Los átomos más pequeños tenderán a ocupar los núcleos más confinados estéricamente especialmente en clústeres icosaédricos donde el núcleo sufre compresión, esta posición puede aliviar la tensión elástica. La transferencia de electrones de los elementos menos electronegativos a los más electronegativos favorece las mezclas al maximizar las interacciones atractivas de Coulomb y en nanoaleaciones más pequeñas los elementos más electronegativos tenderán a ocupar los sitios superficiales. En conglomerados pasivados o en soportes el elemento que se une más fuertemente al soporte o los ligandos será el que estará en la superficie. Por último ciertos tamaños, composiciones y/o arreglos de segregación pueden estabilizarse por la estructura de la capa electrónica o interacciones del espín electrónico.

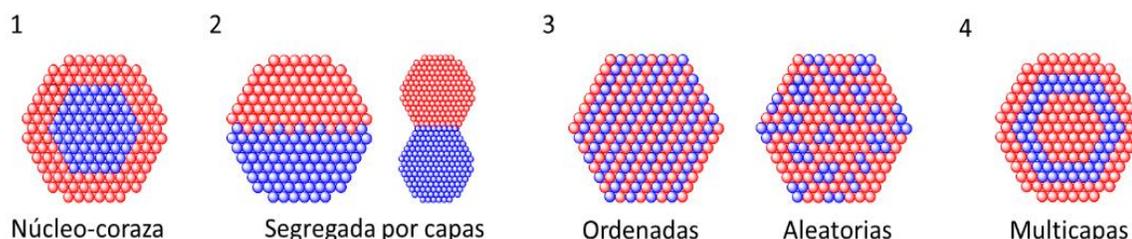


Figura 1.5. Tipos de ordenamiento químico en nanoaleaciones.

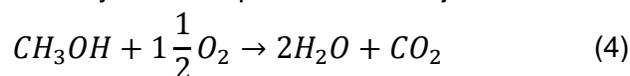
1.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química en energía eléctrica cuando se les suministra de manera continua un combustible y un oxidante³⁵. Están formadas por un ánodo en el cual el combustible es suministrado, el

cátodo o electrodo positivo en el cual se suministra el oxígeno (principalmente en forma de aire), un electrolito que permite el paso de los iones del ánodo al cátodo y un circuito eléctrico externo que conecta los dos electrodos permitiendo el paso de los electrones. Existen diferentes tipos de celdas de combustible: alcalina, de ácido fosfórico, de membrana polimérica, de carbonatos fundidos y de óxido sólido. Las celdas de combustible de membrana polimérica trabajan a bajas temperaturas típicamente de 50-100 °C lo que las hace adecuadas para el transporte y dispositivos móviles, como electrolito se utiliza una membrana polimérica típicamente de unos cientos de micras y como combustible se utiliza H₂; el uso de este combustible presenta varias desventajas como difícil transporte, almacenamiento y producción debido a su naturaleza.

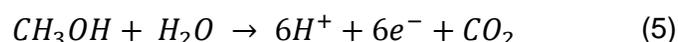
1.4.1 Celdas de combustible de metanol directo.

Una alternativa a las celdas de hidrógeno son las celdas de metanol, donde el combustible utilizado, el metanol, por ser líquido es fácil de transportar y almacenar; además de tener una densidad de energía neta de 5.26 kWhkg⁻¹, superior a las más importantes tecnologías para almacenar hidrógeno³⁶. El metanol puede ser obtenido de combustibles fósiles como carbón o gas natural pero también de biomasa renovable. Las desventajas que presenta son la cinética lenta de la reacción de oxidación de metanol y que el metanol puede filtrarse a través de la membrana polimérica hacia el cátodo que hace que la eficiencia de estas celdas se encuentre por debajo de las de hidrógeno. La operación es igual a la descrita anteriormente en las celdas de combustible de hidrógeno en el ánodo se introduce el metanol y agua ahí ocurre la oxidación del alcohol, los cationes pasan a través de la membrana polimérica hacia el cátodo, los electrones mediante un circuito externo y en el cátodo se lleva a cabo la reducción de oxígeno, obteniendo como subproductos CO₂ y agua. La reacción completa de una celda de metanol directo se presenta en la ecuación 4. Tanto en el ánodo como en el cátodo se utilizan electrocatalizadores para acelerar las reacciones, el más utilizado es el Pt debido a su estabilidad y alta eficiencia, pero presenta varios inconvenientes como su precio debido a su baja abundancia en la naturaleza, además es difícil de obtener puro y se envenena con facilidad. Los catalizadores deben tener alta eficiencia, selectividad, estabilidad y fácil recuperación/reciclaje.



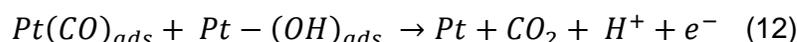
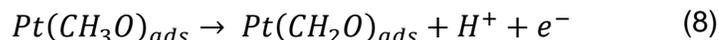
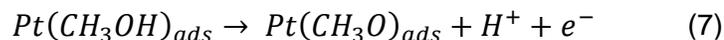
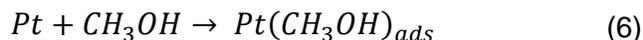
1.4.2 Reacción de oxidación de metanol.

La electrocatálisis o la catálisis heterogénea de las reacciones electroquímicas ocurre en la interfase electrodo-electrolito, y los parámetros que controlan la electroreactividad son la naturaleza química del material, la estructura cristalina, el tamaño de partícula y la dispersión de partículas en soportes. La reacción de oxidación de metanol del ánodo de las celdas de combustible es:



La transferencia de los electrones no ocurre simultáneamente, sino en una forma escalonada lo que da lugar a formación de especies intermedias que envenenan el catalizador, el

residuo más encontrado es el CO. El mecanismo de reacción de esta reacción usando como electrocatalizador el Pt es el siguiente³⁷:



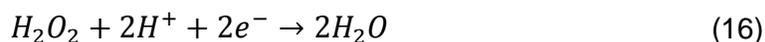
Al disminuir el tamaño de partícula aumenta la fuerza de los enlaces PtCO y PtOH, ambos son sensibles a la superficie del platino, con el plano (110) la actividad es más alta pero la desactivación por la adsorción de CO también, mientras en el plano (111) ambas son más bajas. Los estudios se han focalizado en la adición de un segundo metal que provea un sitio de adsorción capaz de formar especies OH_{ads} a bajos potenciales, adyacentes a los sitios envenenados de Pt; estas especies reaccionan con el CO formando CO₂ liberando sitios activos del Pt. Las mejores aleaciones son las de RuPt ya que el rutenio forma OH_{ads} sin envenenarse.

1.4.3 Reacción de reducción de oxígeno³⁸.

La reacción del cátodo en una celda de metanol es presentada en la ecuación 13 donde el oxígeno proveniente del aire reacciona con los protones y electrones resultantes de la reacción de oxidación de metanol.

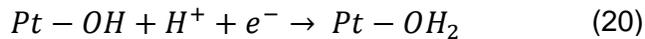
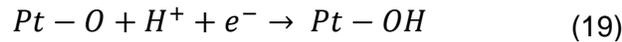
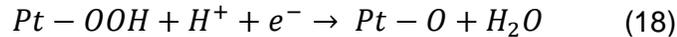
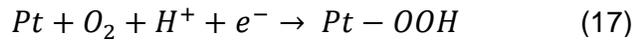


La ecuación 13 es conocida como la ruta directa de la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. La reacción puede darse por la ruta indirecta donde se presentan las reacciones 14, 15 y 16. La ecuación 16 se refiere a la descomposición no electrolítica del peróxido de hidrógeno³⁹.

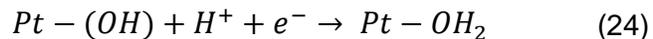
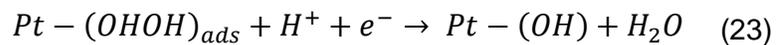
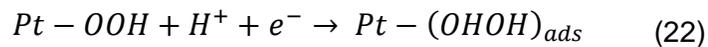
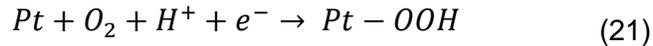


La reducción de O₂ por la ruta directa o de los 4 e⁻ es la reacción más atractiva ya que es energéticamente mejor al requerir un potencial de celda menor al de la ruta indirecta, el oxígeno es convertido a agua directamente y no hay reacciones paralelas por lo que todo el potencial aplicado se emplea en una sola reacción. Esta reacción es difícil de alcanzar a bajos sobrepotenciales. En el potencial reversible en electrolitos ácidos incluso las

superficies más estables de los metales preciosos están cubiertas con películas de óxido. El mejor catalizador es el Pt pero para esta reacción es 10^6 veces menos activa que para la reducción de H_2 . Esto da lugar a altos sobrepotenciales y es la principal limitación catalítica a la eficiencia de celdas de combustible. Esta reacción es altamente dependiente de la estructura cristalina ya que por ejemplo en platino la vía $4 e^-$ se realiza en los planos (100), (111) y (110) y la reducción vía $2 e^-$ en el plano (111). El mecanismo ha sido estudiado en electrocatalizadores de platino siguiendo estos pasos para la vía $4 e^-$ ⁴⁰:



En la ruta de $2e^-$ el Pt presenta los siguientes pasos:



1.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Todos los materiales presentan efectos magnéticos pero en algunos materiales son demasiado débiles. El origen de este efecto es el momento magnético causado por los electrones de las capas parcialmente llenas de los átomos, cada electrón (e^-) tiene un momento angular asociado con su movimiento orbital y uno intrínseco (momento angular de espín); el momento magnético en los materiales magnéticos se da en mayor medida por el espín⁴¹. Los materiales pueden ser clasificados en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. En los materiales diamagnéticos los momentos magnéticos de orbital y espín se cancelan y cuando se aplica un campo magnético provoca que el momento espín exceda ligeramente el momento orbital presentando un momento magnético débil opuesto al campo aplicado (lo repele). En los paramagnéticos, los momentos orbital y espín son desiguales por lo que hay un momento magnético neto para el átomo y cuando un campo es aplicado los dipolos atómicos sufren una torsión que tiende a alinearlos al campo (se atrae) y entonces el momento magnético se aumenta proporcionalmente al número de átomos. Los materiales ferromagnéticos presentan fuerte magnetismo ya que ocurre un efecto cuántico conocido como "acoplamiento de intercambio" entre átomos adyacentes en la red cristalina del material que fija sus momentos magnéticos en una configuración rígida paralela (dominios). En los antiferromagnéticos los momentos de dos átomos adyacentes se alinean en direcciones opuestas anulándose y aun en la presencia de un campo aplicado el momento es nulo. En

ferrimagnéticos pasa lo anterior pero los momentos no son iguales entonces hay un momento magnético neto pero débil.

Las partículas ferromagnéticas se vuelven inestables cuando el tamaño de partícula disminuye por debajo de un determinado tamaño (8 nm aproximadamente) , ya que la energía superficial proporciona una energía suficiente a los dominios para cambiar espontáneamente direcciones de polarización, como resultado ferromagnéticos se vuelven paramagnéticos pero estos últimos se comportan diferente y son llamados superparamagnéticos. Para que un material sea superparamagnético la curva de polarización no debe presentar histéresis y la curva de magnetización para una muestra isotrópica debe ser dependiente de la temperatura en la medida en que las curvas tomadas a diferentes temperaturas se deben sobreponer aproximadamente cuando se representa frente a H/T después de la corrección de la dependencia de temperatura de la magnetización espontánea⁴².

1.6 ESTADO DEL ARTE

1.6.1 El níquel y sus propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas del níquel han sido previamente estudiadas con el método de síntesis aquí utilizado, Cordete et al.⁴³ trabajaron con nanopartículas de Ni usando HDA como estabilizante, la cual en exceso (10 equivalentes) favoreció la formación de nanorodillos que presentan un comportamiento magnético muy parecido al Ni en bulto demostrando que los ligandos aminos no alteran estas propiedades. Zhang et al.⁴⁴ utilizaron la HDA como agente reductor y estabilizante, como precursor $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ y una temperatura de reacción de 200°C. Ellos obtuvieron nanopartículas de Ni (tamaño de 50-190 nm), en las cuales observaron un incremento en la saturación de magnetización con el incremento del tamaño. Pan et al.⁴⁵ sintetizaron nanopartículas de Ni por descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ usando oleilamina como disolvente y trioctilfosfina como surfactante, estas nanopartículas presentaron superparamagnetismo y la saturación de magnetización también mostró un aumento con el tamaño de las nanopartículas (5.23 ± 0.72 nm y 7.12 ± 1.27 nm). Por otra parte Vaezi et al.⁴⁶ sintetizaron nanopartículas de Ni sin estabilizante a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con NaBH_4 como agente reductor, como disolvente metanol/etanol y obtuvieron nanopartículas superparamagnéticas con tamaños de 20-50 nm. La mejor magnetización fue alcanzada con la relación más alta de metanol/etanol y fue atribuida a menos impurezas presentes en la muestra. También observaron que a altos contenidos de etanol las nanopartículas eran más grandes y con diferente comportamiento magnético (ferromagnéticas o superparamagnéticas débiles). De los estudios anteriores se decidió usar las aminos ya que éstas han demostrado ser eficientes como estabilizantes para nanopartículas de Ni y no inhiben sus propiedades magnéticas, además es evidente la dependencia de las propiedades magnéticas del tamaño de las nanopartículas e impurezas en su superficie.

1.6.2 Influencia de la longitud de cadena alquilo de aminas como estabilizantes.

Pan et al.³¹ estudiaron la influencia de la longitud de cadena alquilo de las aminas y los tioles en nanopartículas de Ru, obteniendo nanogusanos y estructuras alargadas. El tamaño de las nanopartículas no varió significativamente (1.8-2.6 nm) las aminas de diferente longitud de cadena carbonada. Chen et al.⁴⁷ prepararon nanopartículas de níquel a partir de la descomposición térmica de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en oleilamina, tri-n-octilamina, dodecilamina o hexadecilamina, estas aminas fueron usadas como disolventes y agentes reductores. Se obtuvieron nanopartículas con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y hexagonal compacta (HCP). Las de estructura hexagonal exhiben un comportamiento magnético diferente a las FCC demostrando que las condiciones de reacción influyen en la estructura y por consecuencia en las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Hou et al.⁴⁸ sintetizaron nanopartículas de Au a partir del precursor $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ usando aminas de cadena larga como estabilizantes y agentes reductores: dodecilamina (DDA), tetradecilamina (TDA), hexadecilamina (HDA) y octadecilamina (ODA); se concluyó que la longitud de la cadena puede afectar la nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Taylor et al.⁴⁹ estudiaron el efecto de cadena alquilo de las aminas en nanopartículas bimetalicas, ellos sintetizaron nanopartículas bimetalicas PtFe por descomposición térmica usando DDA, TDA, HDA, y, ODA a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pt}(\text{acac})_2$, y encontraron que la cadena más larga incrementa la polidispersidad, la concentración de las partículas de Fe, y la estabilidad de las nanopartículas. Todas las nanopartículas fueron superparamagnéticas y las que contenían TDA alcanzaron la más alta saturación de magnetización. Por último, Mntungwa et al.⁵⁰ sintetizaron nanopartículas de Sb también variando la longitud de la cadena alquilo de las aminas, la forma de la nanopartículas sufrió cambios, con oleilamina adoptaron una forma cúbica mientras que con HDA se obtuvieron grandes partículas con facetas. Se evidenció con los trabajos mencionados, una influencia en la forma, estructura y tamaño de las nanopartículas de Ni al variar la longitud de cadena alquilo de la amina estabilizante y por consecuencia una influencia en el comportamiento magnético.

1.6.3 Níquel con estabilización estérica por PVP.

En lo que respecta a nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP con el método de síntesis utilizado en este trabajo, Ely et al.⁵¹ sintetizaron nanopartículas de níquel usando como precursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y CH_2Cl_2 como disolvente, y demostraron por FTIR que esta síntesis provee una superficie limpia a las nanopartículas y la magnetización que presentaron fue muy parecida a la del Ni en bulto. Por otra parte el PVP fue utilizado como estabilizante en nanopartículas de Ni por Couto et al.⁵² por el método del poliol modificado usando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor y NaBH_4 como agente reductor, este estabilizante demostró evitar la aglomeración y crecimiento de las nanopartículas. Se obtuvieron nanopartículas de 3.8 nm de diámetro con un comportamiento paramagnético no ideal de dominio único debido a un acoplamiento dipolar entre partículas causada por la pequeña separación entre partículas. Delavari et al.⁵³ estudiaron el efecto del surfactante PVP, el agente reductor NaBH_4 y la velocidad de inyección en la preparación de nanopartículas de Ni sintetizadas

por el proceso poliol modificado, encontraron que la concentración de los reactivos y la velocidad de inyección son determinantes en la morfología y las propiedades magnéticas de las nanopartículas; el diámetro promedio de las nanopartículas es más pequeño que el tamaño crítico del dominio único.

1.6.4 Propiedades electroquímicas.

Además de las propiedades magnéticas, las nanopartículas de Ni presentan actividad electrocatalítica. Diversos estudios sobre nanopartículas bimetálicas involucran al Ni y Rh para las reacciones de la celda de combustibles de metanol o hidrógeno, pero no se han encontrado reportes a la fecha de nanopartículas bimetálicas NiRh. Park et al.¹⁴ sintetizaron nanoaleaciones de PtRuRhNi usando como agente reductor NaBH_4 y como precursores $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, las nanopartículas fueron probadas en la reacción de oxidación de metanol, la actividad catalítica presenta una mejora con respecto al PtRu (alta corriente de oxidación, alta densidad de energía y mejor estabilidad). Wang et al.¹⁷ sintetizaron nanopartículas núcleo-coraza de Ni@Pt por el método de reducción química y subsecuente depósito químico. Presentaron una actividad catalítica más alta frente a la reacción de reducción de oxígeno contra un catalizador comercial de Pt. Liu et al.⁵⁴ sintetizaron multinanorodillos de PtCuNi con diámetro de 5 nm y longitud promedio de 10 nm con el método de reducción del poliol, estas nanoestructuras mostraron una gran mejora (2-5 veces) en la actividad electrocatalítica con una buena estabilidad para la reacción de reducción de oxígeno contra catalizadores de Pt/C. Por otra parte fueron preparados catalizadores por depósito químico de nanopartículas de Ni en Vulcano XC-72R usando la técnica de irradiación por microondas por Hameed et al.⁵⁵ para ser probados en la reacción de oxidación de metanol en medio básico, la densidad de corriente de oxidación máxima en el estado estacionario se alcanzó con los catalizadores de Ni/C con un 40% del metal, el más bajo valor de impedancia se registró con 30% de Ni y el más alto con 10%. Catalizadores de RhIr fueron sintetizados por Uribe-Godínez et al.⁵⁶ por pirólisis de una mezcla $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}/\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ en atmósfera de H_2 , el material bimetálico muestra una alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno pero no es inerte a la reacción de metanol (1.0 y 2.0 mol L^{-1}). Para la oxidación de metanol es aceptable, pero todavía baja en comparación con PtRu. Lee et al.¹³ sintetizaron nanodendritas PtRh por el método del poliol en presencia de ácido ascórbico y PVP en disolución acuosa, exhiben una mejora de la actividad electrocatalítica y la estabilidad en la reacción de electrooxidación de metanol en comparación con nanopartículas esféricas de PtRh y nanopartículas puras de Pt. Los átomos de Rh actúan en la reacción de oxidación del metanol como un sitio de absorción de compuestos de hidróxido, y protegen del envenenamiento por CO a los átomos de Pt. Jurzinsky et al.⁵⁷ sintetizaron catalizadores de Pd_xRh ($x=1/3, 1$ y 3) soportados en carbón por el proceso de reducción química húmeda, el tamaño promedio de partícula fue de 3.1 a 4.3 nm y no se formó una aleación entre ambos metales. Se probaron para la oxidación de metanol en medio básico y por voltametría cíclica se obtiene un potencial inicial de oxidación de metanol más bajo de 80-140 mV y una más alta densidad de corriente de masa comparados con Pd/C. Mediciones de estado estacionario mediante cronoamperometría revelan una buena estabilidad contra el envenenamiento y más altas

actividades de masa para PdRh/C y Pd₃Rh/C contra Pt/C. La adición de Rh al paladio resulta en una mejora en la eficiencia de corriente de CO₂ comparado contra Pd/C y Pt/C, en la formación de OH adsorbido a bajos potenciales y alta estabilidad de estas especies adsorbidas en el Rh resultando en oxidación de CO a bajos potenciales.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

La síntesis de nanopartículas se dividió en tres secciones como una primera etapa del trabajo se sintetizaron nanopartículas de Ni por reducción de sales, en la segunda sección se presentan nanopartículas de Ni a partir de un precursor organometálico variando la longitud de cadena alquilo de la amina estabilizante y por último las nanopartículas bimetalicas de NiRh.

2.1.1 Síntesis de nanopartículas de Ni por el método de reducción de sales⁵⁸.

Esta síntesis implica el empleo de sales inorgánicas como precursores en medio acuoso o alcoholes, en este caso en particular, se usó CH₃OH (Sigma Aldrich ≥99.5 %) como disolvente, como precursor NiCl₂ · 6H₂O (Sigma Aldrich ≥98 %) y como agente reductor una disolución 1.4 M de N₂H₄ · H₂O (Sigma Aldrich 64-65 %). Utilizaron dos diferentes concentraciones de precursor para conocer el efecto de éste en las partículas. Se pesó 0.002 M ó 0.004 M del precursor, y se disuelve en 20 mL de etanol bajo agitación constante. El color inicial de la disolución es verde como se observa en la Figura 2.1(a). Después de disolver completamente la sal de níquel, bajo agitación vigorosa se agrega 20 mL de una disolución de hidrazina 1.4 M y la disolución cambia de coloración verde a color lila (Figura 2.1(b)). El pH inicial de la disolución es de 10 y se ajusta a 13 agregando gota a gota bajo agitación constante una disolución de 1M NaOH (pellets 98%). El vire fue a un color ligeramente azul como se aprecia en Figura 2.1(c), las medidas de pH se tomaron con un medidor de pH Conductronic modelo pH10.

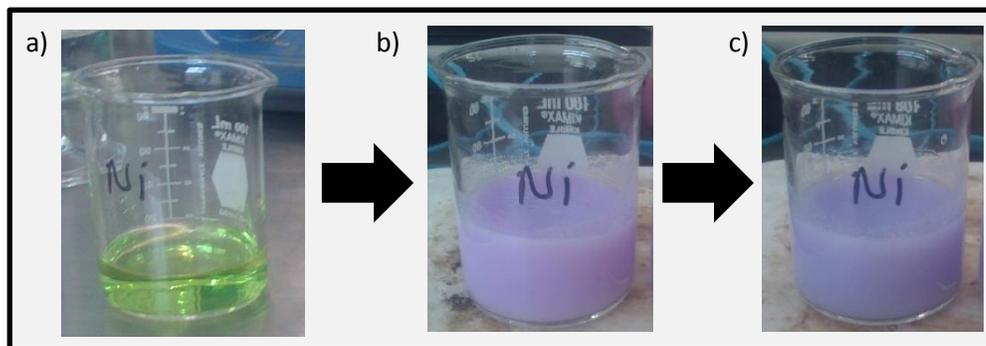


Figura 2.1. Imágenes de la síntesis de nanopartículas de Ni a partir de NiCl₂ en etanol: (a) disolución inicial (b) con la adición de hidrazina (c) con la adición de NaOH.

Después de ajustar el pH de la disolución a 13, ésta se trasfiere a un matraz bola de 100 mL, el cual es conectado a un refrigerante y sumergido en un baño de aceite a 60, 70, 80 ó 90 °C, (Tabla 2.1) durante 6 horas. Este arreglo experimental se muestra en la Figura 2.2. Cabe mencionar que uno de los productos de la reacción es nitrógeno el cual crea una atmósfera inerte que se espera que evite la formación de óxido de níquel, el sistema debe estar cerrado para conservar esta atmósfera por lo cual se conecta a un burbujeador con aceite con el fin de evitar la entrada de aire. Al finalizar la reacción se produce un precipitado

color negro, para la etapa de purificación del producto, la disolución obtenida es sometida a centrifugación a una velocidad de 10000 rpm por un tiempo de 5 min y la disolución sobrenadante es eliminada. Se realizan tres lavados con agua desionizada repitiendo el procedimiento anterior para eliminar los subproductos de la reacción (NaCl) así como el precursor que pudiera no haber reaccionado. Después de los lavados, el precipitado obtenido se trasfiere a un matraz Schlenk para secarlo conectándolo al sistema de vacío por algunas horas. Los polvos obtenidos son colectados con una espátula y almacenados en un vial para su posterior caracterización. Esta metodología bajo estas condiciones permite llevarse a cabo en ausencia de estabilizante⁵⁹.

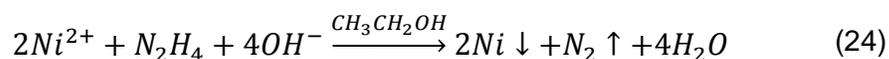


Figura 2.2. Arreglo experimental de la metodología de síntesis por reducción de sales a partir de NiCl₂ en etanol. .

Una segunda etapa fue llevada a cabo para conocer el efecto del estabilizante en el tamaño de las estructuras de Ni para esto se realizó una serie de reacciones con las temperaturas mencionadas previamente, utilizando como estabilizante PVP y lignina los cuales se introducen desde el inicio con el precursor. La polivinilpirrolidona es un estabilizante clásico y la lignina es un producto obtenido en el laboratorio de alimentos de la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México y fue proporcionada por el alumno de doctorado Hector Toribio Cuaya. Las fórmulas de la PVP y la lignina se muestran en la Figura 2.3 y 2.4 respectivamente. La matriz experimental se muestra en la Tabla 2.1

La reacción de reducción de Ni²⁺ en el precursor se sugiere en tres etapas:

a) Reducción de Ni²⁺ en presencia de N₂H₄



b) Descomposición de la hidrazina



c) Desproporción u homólisis de la hidrazina

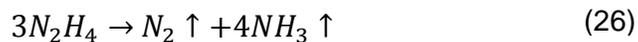


Tabla 2.1 Matriz experimental de las reacciones de síntesis de Ni a partir de NiCl₂.

Reacción	NiCl ₂ 6H ₂ O (g)	Etanol absoluto (mL)	Hidrazina (mL)	Estabilizante (5% peso de Ni)	Temperatura (°C)
1	0.47	20	20	-	60
2	0.47	20	20	-	70
3	0.47	20	20	-	80
4	0.47	20	20	-	90
5	0.94	20	20	-	60
6	0.94	20	20	-	70
7	0.94	20	20	-	80
8	0.94	20	20	-	90
9	0.94	20	20	PVP	60
10	0.94	20	20	PVP	70
11	0.94	20	20	PVP	80
12	0.94	20	20	PVP	90
13	0.94	20	20	Lignina	60
14	0.94	20	20	Lignina	70
15	0.94	20	20	Lignina	80
16	0.94	20	20	Lignina	90

Nota: todos los casos se ajustó el pH a 13.

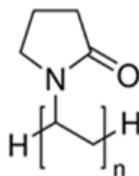


Figura 2.3. Formula de la polivinilpirrolidona.

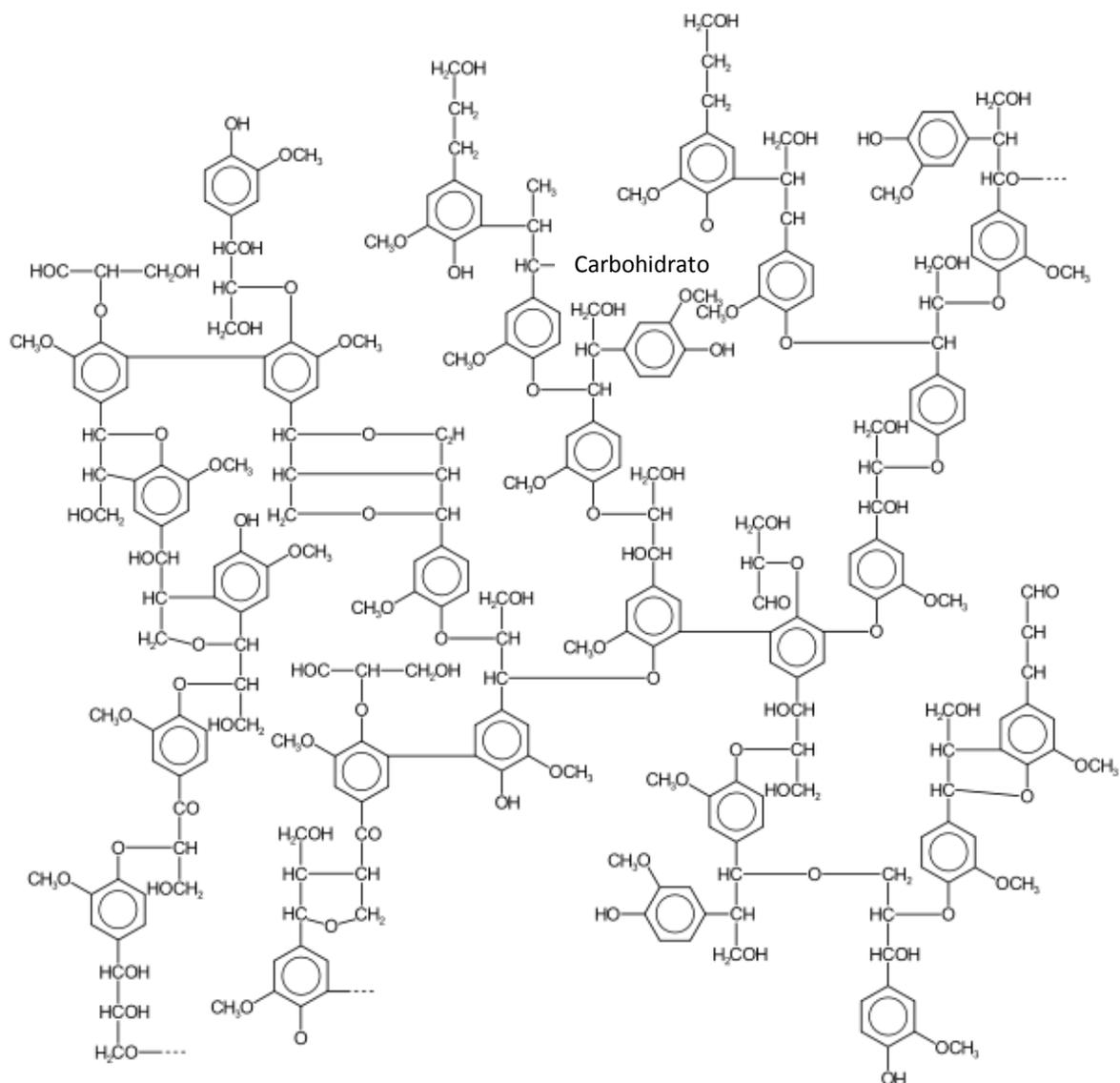


Figura 2.4. Formula de la lignina.

2.1.2 Síntesis de nanopartículas de Níquel a partir de un precursor organometálico.

La síntesis de nanopartículas de níquel consiste en remover los ligandos de un precursor organometálico mediante el uso de un gas reactivo (H_2), esto se lleva a cabo en presencia de un estabilizante en medio orgánico^{60,61}. La síntesis se realizó en la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México, en el Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales del departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas. En este tipo de síntesis todos los reactivos deben manejarse en atmósfera inerte (N_2 o Ar) dentro de una caja de guantes, ya que, todos los compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables a la hidrólisis y oxidación⁶². Para la síntesis, el disolvente anhidro utilizado fue el tetrahidrofurano C_4H_8O (Sigma Aldrich $\geq 99\%$) el cual es un líquido incoloro. El precursor organometálico utilizado es el $Ni(COD)_2$ (1,5-ciclooctadieno de níquel) 99% Aldrich, el cual es extremadamente sensible al aire y humedad por lo que debe ser almacenado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera inerte. Este reactivo es un sólido color amarillo, la descomposición de este

precursor se aprecia a simple vista ya que toma una coloración verde oscuro a los pocos segundos después de exponerse al aire. Las aminas que se emplearon como estabilizantes son: tetradecilamina (TDA 95 % Aldrich), hexadecilamina (HDA 98 % Aldrich), dodecilamina (DDA \geq 99.5 % Aldrich), octilamina (OCA \geq 99 % Aldrich) y octadecilamina (ODA 97 % Aldrich). Todas las aminas son sólidos color blanco excepto a la octilamina que es un líquido transparente viscoso. La reacción de síntesis se lleva a cabo en un reactor Fisher-Porter, el cual es capaz de soportar altas presiones. Los reactores deben estar completamente secos y no presentar ningún tipo de fuga. Para verificar el sellado, se llenan con N_2 y se sumergen en agua con jabón. Para el llenado del matraz con N_2 primero se abre la válvula del tanque, y se ajusta la presión de salida en 1 bar, el tanque de gas nitrógeno está conectado a un burbujeador de mercurio que permite apreciar el flujo de entrada del gas, este burbujeador a su vez está conectado a la línea de vacío/ N_2 . La línea de vacío/ N_2 (Figura 2.5), necesaria para poder manejar los reactivos en una atmósfera inerte, es un distribuidor doble de vidrio que incorpora un sistema de vacío y una línea de gas inerte unidos por llaves oblicuas dobles que permiten cambiar entre vacío y gas. Un extremo está conectado a una fuente de gas inerte mientras el otro se conecta a una bomba de vacío, la cual está protegida con una trampa de nitrógeno líquido⁶³. Para pesar los precursores y estabilizantes éstos se introducen en la caja de guantes y los reactores llenos de N_2 . Para estas síntesis se pesaron 1.0 g del precursor $Ni(COD)_2$ y 10 equivalentes de cada una de las aminas antes mencionadas (estabilizantes), y se colocaron dentro del reactor Fisher Porter.



Figura 2.5. Equipo utilizado en la síntesis, en la izquierda la línea Schlenk y a la derecha el Reactor Fisher-Porter.

El reactor se ensambla a la línea de vacío/ N_2 mediante una manguera y cada vez que se conecta el reactor al sistema, debe eliminarse el aire de la manguera realizando tres ciclos vacío- nitrógeno. El reactor que contiene el precursor y el estabilizante se conecta a la línea vacío/ N_2 y se mantiene con un flujo constante de N_2 , y con una jeringa de vidrio se agregan

60 mL de THF anhidro. Con el fin de mantener la atmósfera inerte, al frasco de THF se conecta a una manguera con un flujo constante de N_2 , mientras se extrae el THF. El reactor se agita manualmente para disolver completamente el precursor y el estabilizante, la reacción se lleva a cabo sin agitación para evitar la pérdida del producto al adherirse al agitador magnético, por las propiedades magnéticas del Ni. Para iniciar la reacción, el reactor se presuriza a 3 bares de H_2 (Figura 2.6), para introducir el gas al reactor se realizan los siguientes pasos: se conecta el tanque de H_2 al reactor y a vacío simultáneamente mediante una manguera y se hacen 3 ciclos de vacío- H_2 (1 bar de presión) a la manguera, el reactor se abre parcialmente bajo vacío hasta observar burbujas, lo cual indica la completa salida del gas N_2 con el inicio de la evaporación del disolvente. Posteriormente se ajusta la presión de salida del tanque a 3 bares, se abre la válvula del reactor. Después de 5 min se cierra el reactor y se deja la reacción 20 horas a una temperatura de $70 \pm 5^\circ C$ en un baño de aceite.

Durante la presurización del reactor es necesario tomar medidas de seguridad: usar lentes, mantener la puerta de la campana abajo y manejar cuidadosamente las conexiones con el fin de evitar accidentes con el H_2 . Para desconectar el tanque de H_2 primero se debe cerrar el tanque y la válvula de salida del gas sin desconectar la manguera del reactor, el H_2 se evacúa poco a poco de la manguera abriendo lentamente la válvula conectada a la bomba de vacío. Una vez vacía la manguera, se abre la válvula de salida del gas y se repite lo anterior hasta que el manómetro del tanque de hidrógeno quede en cero. Antes de iniciar la reacción el color de la disolución con el precursor de Ni es amarillo traslúcido claro cuando se utiliza el estabilizante TDA, DDA y OCA, cuando se utiliza el estabilizante HDA la disolución tarda en solubilizarse y su aspecto es opaco. Lo mismo ocurre con ODA sólo que en este caso fue necesario colocar la amina en un baño caliente a $60^\circ C$ durante 2 minutos para poder disolverla. Después de disolver el precursor y el estabilizante en el THF, al colocar el reactor en el baño de aceite, el color de la disolución se torna oscuro lentamente. Al finalizar la reacción se obtiene una disolución coloidal color negro (Figura 2.4).



Figura 2.6. Disolución coloidal de nanoestructuras de Ni estabilizadas con aminas después de 20 horas de reacción.

Para detener la reacción y eliminar el gas H_2 primero se conecta el reactor a la línea vacío/ N_2 haciendo tres ciclos a la manguera, posteriormente, se aplica vacío al reactor abriendo la válvula y cerrándola rápidamente en varias ocasiones hasta observar el burbujeo. Una vez hecho esto se introduce el flujo de N_2 y se cierra el reactor. El siguiente paso consiste en concentrar la disolución coloidal obtenida a un volumen mínimo mediante vacío, es decir, se evapora el THF, utilizando una trampa intermedia para protección de la bomba de vacío. La trampa va conectada al vacío y al reactor simultáneamente mediante unas mangueras. La trampa debe estar sumergida en nitrógeno líquido contenido en un recipiente Dewar para poder condensar el disolvente evaporado. La disolución coloidal concentrada se trasfiere a un matraz Schlenk, con una cánula, en este paso se toma una muestra de la disolución para análisis en Microscopía Electrónica de Trasmisión. Para recuperar el resto del producto del reactor se agregan 20 mL de pentano anhidro (Sigma Aldrich $\geq 99\%$) con una jeringa, con el mismo procedimiento que el THF y después se trasfiere al Schlenk. Una vez trasferido todo el líquido es necesario esperar a que precipite la disolución y entonces retirar el sobrenadante que lleva disueltos los subproductos de la reacción (ciclooctano). Para promover la precipitación de las soluciones con HDA y TDA se bajó la temperatura de las mismas en un recipiente Dewar con nitrógeno líquido y acetona (Figura 2.7).



Figura 2.7. Precipitación de la disolución coloidal

Los lavados se realizaron 5 veces con 20 mL de pentano anhidro. Después de retirar el pentano, el precipitado se seca en vacío, una vez completamente seco se retiran los polvos raspando con una espátula el Schlenk para recuperar todo el producto. La reacción de síntesis para las nanopartículas de Níquel con los diferentes estabilizantes usados se presenta en la Figura 2.8.

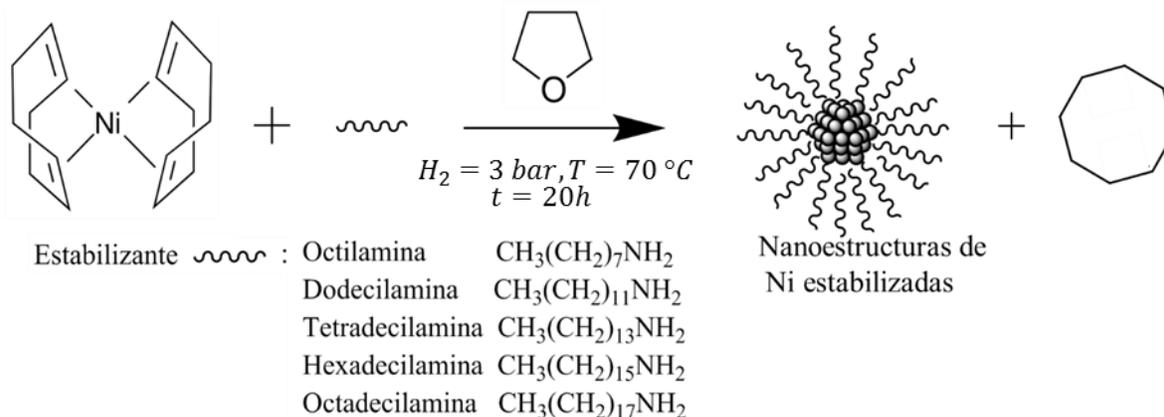


Figura 2.8. Reacción de síntesis de las nanopartículas de Ni a partir de $\text{Ni}(\text{COD})_2$

2.1.3 Síntesis de nanopartículas de Rh.

La síntesis de Rh utilizando una amina (HDA) o un polímero (PVP) como estabilizante fue realizada durante una estancia en el Laboratoire Chimie de Coordination (LCC) perteneciente al Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) en la ciudad de Toulouse, Francia. Todas las síntesis se realizaron con el mismo principio de síntesis de níquel realizada en la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México a partir de precursores organometálicos, utilizando línea de vacío/ N_2 para mantener una atmósfera inerte y con disolventes anhidros extraídos de una máquina de purificación de disolventes modelo MB SPS-800.

2.1.3.1 Síntesis del precursor organometálico $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$.

El precursor organometálico rodio tris alil $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ es sintetizado a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9% ABCR). El procedimiento para obtener el precursor organometálico de Rh consistió en colocar 2 g de cloruro de rodio en un matraz bola de 500 mL, todo el material de vidrio utilizado debe estar completamente seco, para lo cual, previamente se enjuaga con acetona y coloca en una estufa a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. Se añaden al matraz 200 mL de THF anhidro con una cánula y se mantiene bajo agitación constante durante 20 minutos, obteniendo una disolución color vino (Figura 2.9a). Se agregan 48 mL de cloruro de alilmagnesio (Aldrich disolución 2M en THF) gota a gota. Durante esta acción el matraz debe enfriarse a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ con un baño de etanol y nitrógeno líquido, por ser una reacción exotérmica. Se deja reaccionar 15 h para asegurar que finalice la reacción, un indicativo del final de ésta es la obtención de una disolución café (Figura 2.9b), el paso siguiente es evaporar completamente el THF mediante vacío para ello se utiliza una trampa intermedia. Al polvo obtenido se le agrega pentano anhidro (200 mL). La disolución obtenida es extraída y filtrada a través de una columna de celita. La disolución filtrada, presenta un color amarillo pálido y es colectada en un matraz bola de 200 mL y el pentano es removido por vacío. El producto sólido amarillo es transferido a un sublimador dentro de una caja de guantes. La muestra es sublimada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ colectando los cristallitos amarillos dentro de la caja de guantes (Figura 2.9 c), seguido de almacenamiento a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ y atmósfera inerte. Se

realizaron tres reacciones de síntesis del precursor y el rendimiento obtenido se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Rendimientos de la reacción de síntesis del precursor organometálico de Rh.

Reacción	Rendimiento
1	25.22 %
2	42.89 %
3	34.43 %

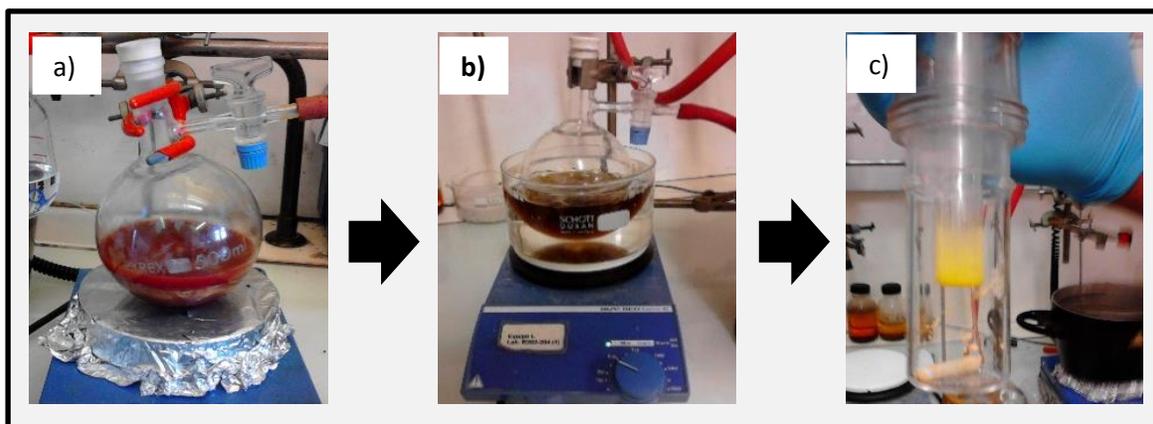
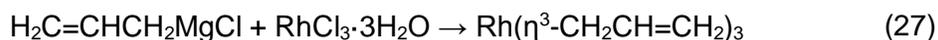


Figura 2.9. Imágenes del montaje experimental de la síntesis del precursor $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, a) disolución de la sal de rodio disuelta en THF, b) disolución después de 12 horas de reacción, c) cristales obtenidos después del proceso de sublimación.

La reacción de síntesis fue la siguiente⁶⁴:



2.1.3.2 Síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA.

Fueron realizadas 3 reacciones de síntesis de nanopartículas de Rh variando la cantidad del estabilizante (HDA) para conocer su efecto sobre la forma y el tamaño de las nanopartículas. Las síntesis se llevaron a cabo en presencia de 1, 2 y 5 equivalentes del precursor de Rh. Dentro de una caja de guantes (Figura 2.10) en un reactor Fisher Porter se agregan 100 mg del precursor $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ y por otra parte en un matraz Schlenk se agrega el estabilizante HDA Sigma Aldrich 98% (1, 2 ó 5 equivalentes).



Figura 2.10. Imágenes del montaje experimental de la síntesis, materiales y equipo utilizado.

El disolvente THF (Carlo Erba) se añade usando una jeringa al Schlenk que contiene el estabilizante bajo agitación constante. Para disolver completamente el estabilizante en el THF es necesario calentar la disolución durante 2 minutos aproximadamente, esta disolución se añade al reactor que contiene el precursor con una cánula manteniendo una atmósfera inerte de gas argón con ayuda de la conexión a la línea de vacío/Ar. Antes de agregar la disolución al reactor, se debe sumergir en un baño etanol-nitrógeno líquido para prevenir la formación de complejos antes de la reacción. El tanque de gas H_2 (99.999% Alphagaz) se conecta al reactor y al vacío simultáneamente, el primer paso es eliminar el gas inerte dentro del reactor, por lo que se realiza vacío a la manguera y al reactor hasta apreciarse burbujas en éste. Para asegurar la eliminación del gas inerte, en la manguera se realizan tres ciclos H_2 -vacío, después se ajusta la presión a 3 bares y se abre la válvula del reactor durante 10 minutos. Lo anterior se llevó bajo agitación constante. El reactor presurizado conteniendo la disolución del precursor y el estabilizante se deja reaccionar durante 20 h. En la reacción con 2 y 5 equivalentes de estabilizante HDA, la disolución inicial color amarillo claro permaneció sin cambios, por lo que se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 5 minutos la disolución cambió a un color café oscuro pero se dejó reaccionar algunas horas más para asegurar el término de ésta.

Para detener la reacción se elimina el H_2 del reactor aplicando vacío y llenando con gas inerte. Dentro de la caja de guantes se toma una gota de la disolución con una pipeta Pasteur y se deposita en una rejilla para microscopía electrónica de transmisión. El THF se evapora completamente bajo vacío usando una trampa externa enfriada con nitrógeno líquido para colectarlo. El producto fue lavado con pentano, la disolución con pentano no precipitó (incluso utilizando centrifugación) por lo que fue evaporada de la misma forma que el THF, la operación anterior se repitió en tres ocasiones con el fin de purificarla. En la Figura 2.11 se presenta la reacción de esta síntesis:

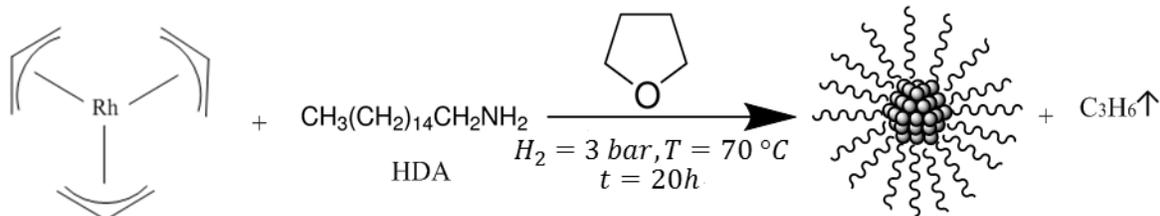


Figura 2.11. Síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA.

2.1.3.3 Síntesis de nanopartículas de Rh/PVP.

La síntesis de nanopartículas de Rh usando como estabilizante PVP (Sigma Aldrich, peso molecular 40,000) se realizó siguiendo los pasos de la síntesis de Rh/HDA con algunas pequeñas diferencias. La cantidad utilizada de estabilizante fue 5 equivalentes respecto del peso del metal contenido en el precursor $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$. La síntesis llevada a cabo en presencia de PVP no requiere usar baja temperatura al mezclar precursor y estabilizante por lo que fueron agregados al reactor Fisher Porter al mismo tiempo. El disolvente THF se agregó enseguida bajo agitación constante, cinco minutos después de introducir el H_2 a presión de 3 bares se presenta el cambio de coloración de la disolución amarillo transparente a negro, indicando que la reacción se llevó a término. Después de agregar el pentano, la disolución precipitó por lo que el sobrenadante se eliminó con una cánula, el producto dentro del reactor se secó con vacío y se recuperó dentro de una caja de guantes almacenándolo en atmósfera inerte. En la Figura 2.12 se presenta la reacción de síntesis⁶⁵:

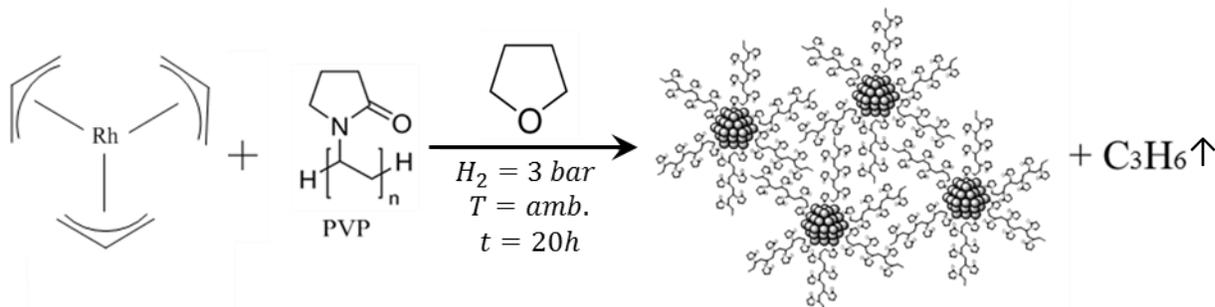


Figura 2.12. Síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con PVP.

2.1.4 Síntesis de nanopartículas Ni estabilizadas con HDA.

Uno de los objetivos de este trabajo era la obtención de sistemas bimetálicos NiRh, previo a la preparación de las nanopartículas bimetálicas, se obtuvieron sistemas monometálicos de Ni a partir del precursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (98 % Strem Chemicals) en presencia de 5 equivalentes de HDA utilizando básicamente el mismo procedimiento que con Rh/HDA. En la Figura 2.13 se presenta el esquema de la reacción de la obtención de nanoestructuras de Ni estabilizadas con HDA.

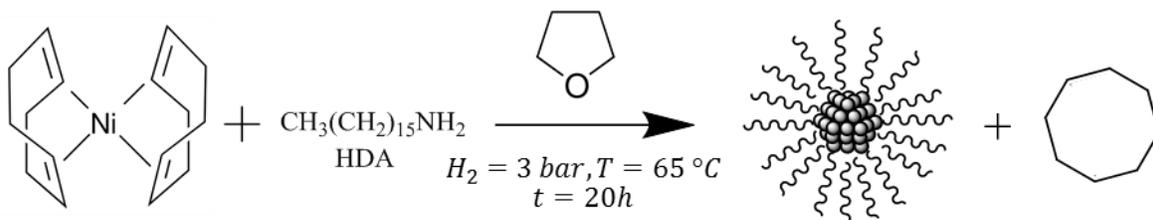


Figura 2.13. Síntesis de nanopartículas de Ni estabilizadas con HDA (5 equivalentes).

2.1.5 Síntesis de nanopartículas níquel estabilizadas con PVP.

Para llevar a cabo esta síntesis se siguieron los mismos pasos de la síntesis de Rh/PVP pero a 65°C ⁵¹ para acelerar la reacción, ya que la velocidad de descomposición de este precursor es más lenta que la del precursor de Rh. La Figura 2.12 se presenta el esquema la reacción de síntesis:

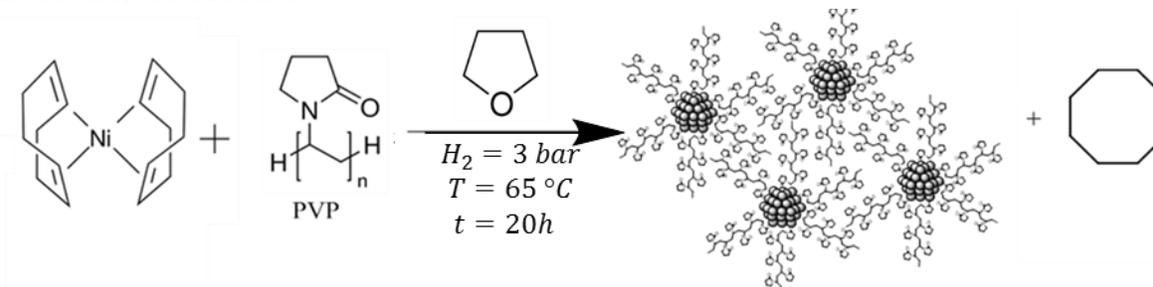


Figura 2.14. Síntesis de nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP.

2.1.6 Síntesis de nanopartículas bimetálicas NiRh/PVP⁶⁶.

La síntesis para las nanopartículas bimetálicas sigue el mismo procedimiento experimental que se realizó para sintetizar las nanopartículas monometálicas con PVP. Los precursores Ni(COD)_2 y $\text{Rh(C}_3\text{H}_5)_3$ fueron colocados al mismo tiempo en el reactor Fisher Porter. Esta síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente. La Figura 2.15 presenta el esquema de la reacción de síntesis.

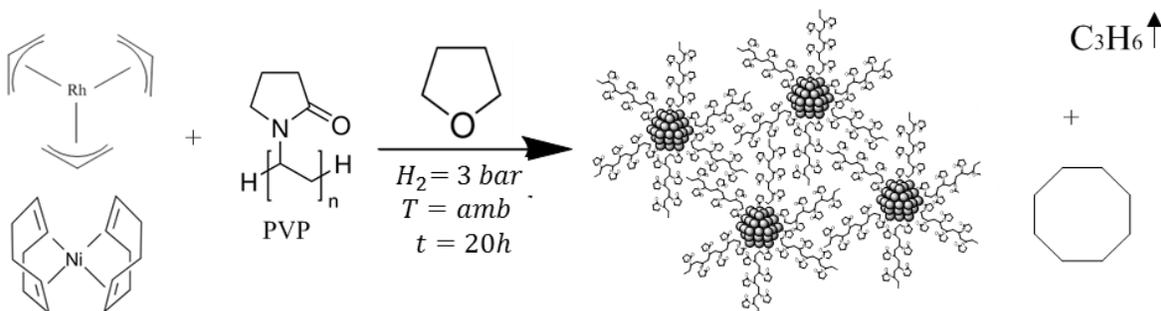


Figura 2.15 Síntesis de nanopartículas de NiRh estabilizadas con PVP.

2.1.7 Síntesis de nanopartículas bimetálicas NiRh/HDA.

La síntesis para las nanopartículas bimetálicas NiRh también sigue el mismo procedimiento experimental que es llevado a cabo para la obtención de nanopartículas monometálicas con HDA. Los precursores $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ fueron colocados al mismo tiempo en el reactor Fisher Porter. Esta síntesis se realizó a temperatura ambiente y el esquema de la reacción se presenta en la Figura 2.16.

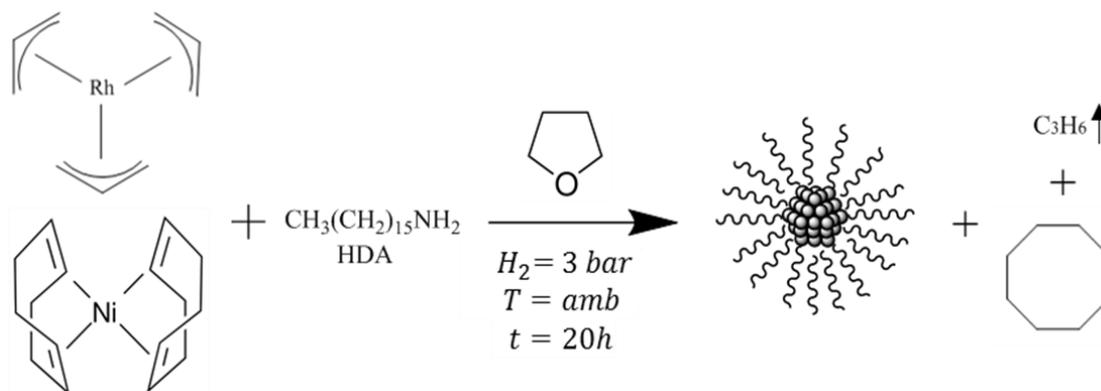


Figura 2.16. Síntesis de nanopartículas de NiRh estabilizadas con HDA.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Las nanopartículas obtenidas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh fueron caracterizadas por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (en inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy o sus siglas FTIR) en un equipo Perkin Elmer, modelo Spectrum One para confirmar la presencia de los estabilizantes y su interacción en la superficie metálica de las nanopartículas. La preparación de las muestras para este análisis consistió en mezclar una cantidad muy pequeña de KBr (Sigma Aldrich > 99%) y formar una pastilla con la muestra.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Trasmisión.

La caracterización morfológica de las nanopartículas sintetizadas en la Universidad Iberoamericana se realizó en un Microscopio JEOL 2100 (Figura 2.17a) con una resolución de 0.27 nm en el Centro de Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional. Para preparar la muestra, los polvos son diluidos en THF y son dispersados en un ultrasonido por 5 min. Se agregan dos gotas de la disolución a una rejilla dejando secar a temperatura ambiente. Para las muestras sintetizadas en el laboratorio de LCC la muestra se tomó directamente del reactor dentro de la caja de guantes, las rejillas fueron secadas en una cámara de vacío (4×10^{-4} bares) y analizadas en un Microscopio JEOL JEM-1400 (Figura 2.17b) con una resolución de 0.38 nm. Las nanopartículas fueron medidas y contadas usando el software ImageJ y los histogramas fueron tratados usando el programa OriginPro 8.

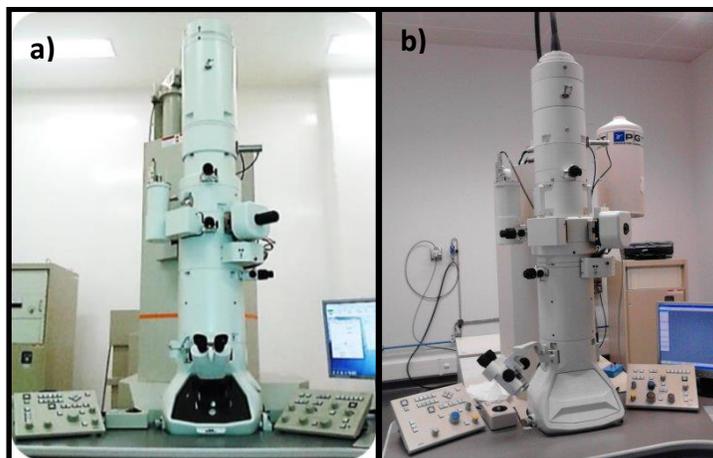


Figura 2.17. Microscopio JEOL 2100 y Microscopio JEOL JEM-1400.

2.2.4 Dispersión de Luz dinámica.

Las muestras de los productos obtenidos (nanoestructuras metálicas) fueron dispersadas con dos diferentes disolventes, para las nanopartículas estabilizadas con aminas se utilizó THF y para las nanopartículas estabilizadas con PVP se utilizó agua. Las muestras fueron diluidas y dispersadas con un baño de ultrasonido durante 5 min justo antes del análisis. El equipo utilizado para determinar el diámetro hidrodinámico fue un Zetasiser nano ZSP (Figura 2.18) ubicado en la Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México.



Figura 2.18. Equipo Zetasiser nano ZSP Malvern utilizado en dispersión de luz dinámica.

2.2.5 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).

Las muestras se preparan con 10 mg de los polvos obtenidos (nanoestructuras metálicas) si el porcentaje peso del elemento a determinar es mayor al 10% y 20 mg si el contenido es de 5 a 10 % peso. Antes de realizar el análisis, la muestra es sometida a un tratamiento de digestión utilizando una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (relación 1:3 volumen) y calentándola a 60 °C durante dos horas.

2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

2.3.1 Preparación del catalizador.

Los catalizadores monometálicos y bimetálicos se preparan en forma de tinta, ésta se prepara con carbón vulcano y el producto de la síntesis de nanoestructuras en polvo (relación peso 2:8), 150 μL de etanol y como aglutinante, 10 μL de una disolución de Nafion (monómero al 5 % en peso en alcohol y agua marca Aldrich). Para los sistemas estabilizados con HDA se utilizaron 10 μL de la disolución de Nafion mientras que para los sistemas estabilizados con PVP se utilizaron 40 μL de ésta disolución. La tinta es dispersada por ultrasonido (20 min) y una cantidad de 2 μL de ésta se deposita sobre una barra de carbón vítreo (3.0 mm de diámetro). El electrodo de carbón vítreo debe ser pulido con lija 1000, 1500 y 2000 previo al depósito del catalizador. Después de depositar la tinta se deja secar a temperatura ambiente y el electrodo es sumergido en un electrólito previamente purgado con N_2 por 30 min para eliminar el O_2 y realizar las pruebas electroquímicas. Las mediciones se realizan en una celda de vidrio de tres electrodos, utilizando como contraelectrodo una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo calomel saturado, el arreglo experimental se muestra en la Figura 2.19.

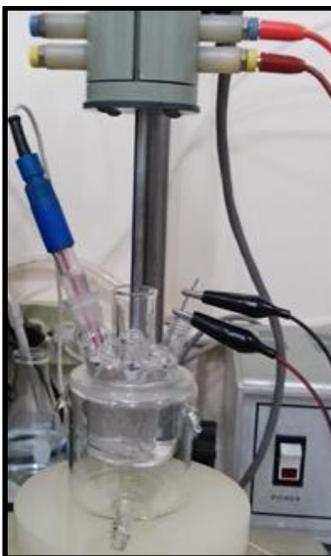


Figura 2.19. Celda electroquímica de tres electrodos.

Las mediciones se realizan en un Potenciostato Galvanoestato ZRA Gamry y en un disco anillo rotatorio Princeton applied resech Modelo 636 del CICATA-Altamira (Figura 2.19).

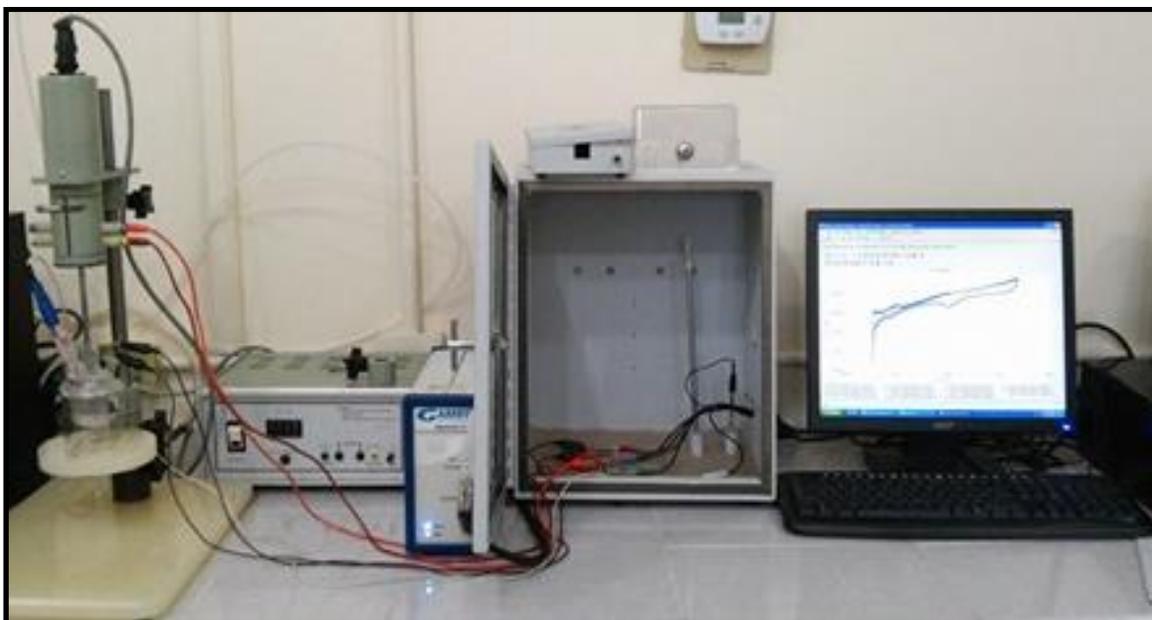


Figura 2.20. Montaje experimental utilizado en las mediciones electroquímicas.

2.3.2 Voltametría cíclica.

Para llevar a cabo esta prueba los electrodos son sometidos a 50 barridos de ciclos de potencial de -0.15 a 1.65 V para limpiar la superficie de óxidos con una velocidad de barrido 200 mV s^{-1} . Se consideran 50 barridos de -0.050 a 1.65 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s^{-1} para activar la superficie. Como electrolito se utilizó una disolución 0.5 M de H_2SO_4 .

2.3.3 Reacción de oxidación de metanol.

Se realizan 20 barridos de potencial de -0.05 a 1.64 V a velocidad de 50 mV s^{-1} en un electrolito 0.5 M H_2SO_4 + 1M CH_3OH previamente deaerado con N_2 durante al menos 30 min.

2.3.4 Reacción de reducción de oxígeno.

Para evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno esta reacción el electrolito 0.5 M de H_2SO_4 fue burbujeado con oxígeno durante 30 min. Las velocidades del disco anillo rotatorio a las que se llevó a cabo la reacción fueron 100, 200, 400, 600, 900, 1200, 1600 y 2000 con una ventana de potencial de 0.9 a 0.2 V a una velocidad de 5 mV s^{-1} .

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL POR REDUCCIÓN DE SALES.

En una primera etapa del trabajo se realizó la síntesis de Ni por la metodología de reducción de sales. Se llevaron a cabo tres series de reacciones: (a) en ausencia de estabilizante variando la cantidad de precursor, (b) con PVP como estabilizante y (c) con lignina como estabilizante. En todos los casos se probaron cuatro temperaturas diferentes (60, 70, 80 y 90°C).

Los productos obtenidos de la síntesis de nanoestructuras de Ni por reducción de sales fueron analizados por Difracción de Rayos X (DRX), confirmando en las series (a) y (b) la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) del Ni y la ausencia de óxidos. En la Figura 3.1 se muestran los resultados del análisis de DRX de la síntesis de partículas de Ni usando (a) 0.001 M y (b) 0.002 M de NiCl_2 como precursor en ausencia de estabilizante, en todas las muestras se observan las señales características de Ni FCC con $2\theta = 44.494^\circ$, 51.847° , 76.378° , 92.932° y 98.437° que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente, de acuerdo con la carta PDF 03-065-2865 del Ni con estructura FCC.

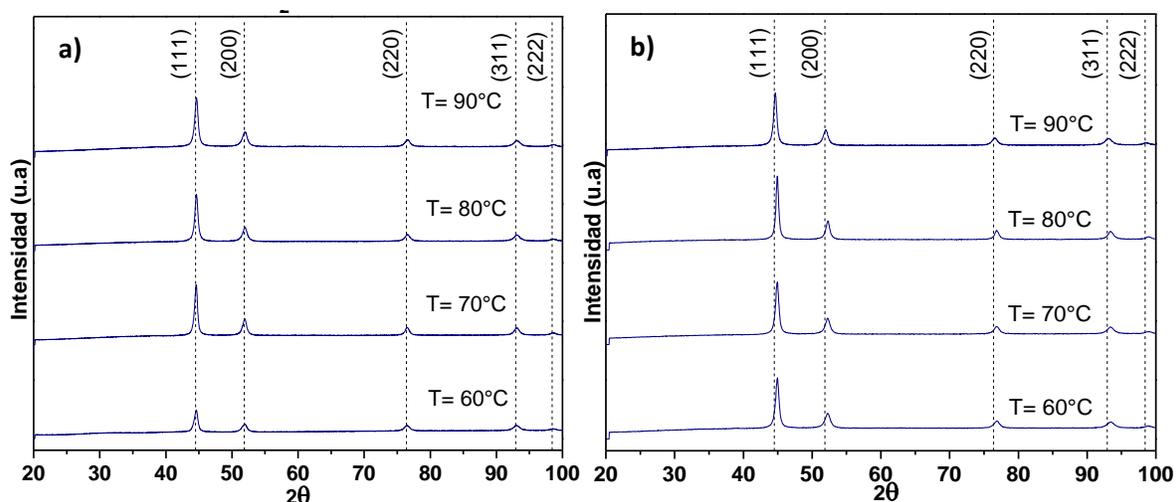


Figura 3.1. Difractogramas de los productos de la síntesis de nanopartículas de Ni a 90°C, 80°C, 70°C y 60°C empleando dos concentraciones de precursor a) 0.001 M y b) 0.002 M de NiCl_2 .

En la Figura 3.2 se muestran los resultados del análisis de DRX de partículas de Ni usando 0.002 M de precursor NiCl_2 (a) con PVP como estabilizante (b) lignina. En las muestras de lignina a 60 °C, 80 °C y 90 °C no se realizó la reacción, la solución nunca cambio de color. Cuando se aplicó una temperatura de reacción de 70 °C se observó una solución color negro. Este sistema estabilizado con lignina fue caracterizado con DRX y se presentaron las señales características del níquel FCC pero también la presencia de impurezas (Figura 3.2). Las señales que no pertenecen al Ni puro en el difractograma fueron atribuidas a la presencia de Ni(OH)_2 .

El tamaño de cristalita fue calculado con la ecuación de Scherrer y los resultados se presentan en la Tabla 3.1. Los tamaños de cristalita más pequeños fueron obtenidos a la temperatura de 60 °C en las tres series de resultados siendo el más pequeño el que contenía menor cantidad de precursor en el medio de reacción y la muestra estabilizada con lignina. El estabilizante PVP no influyó en el tamaño de cristalita. La lignina disminuyó el tamaño de cristalita pero también permitió la formación de Ni(OH)₂.

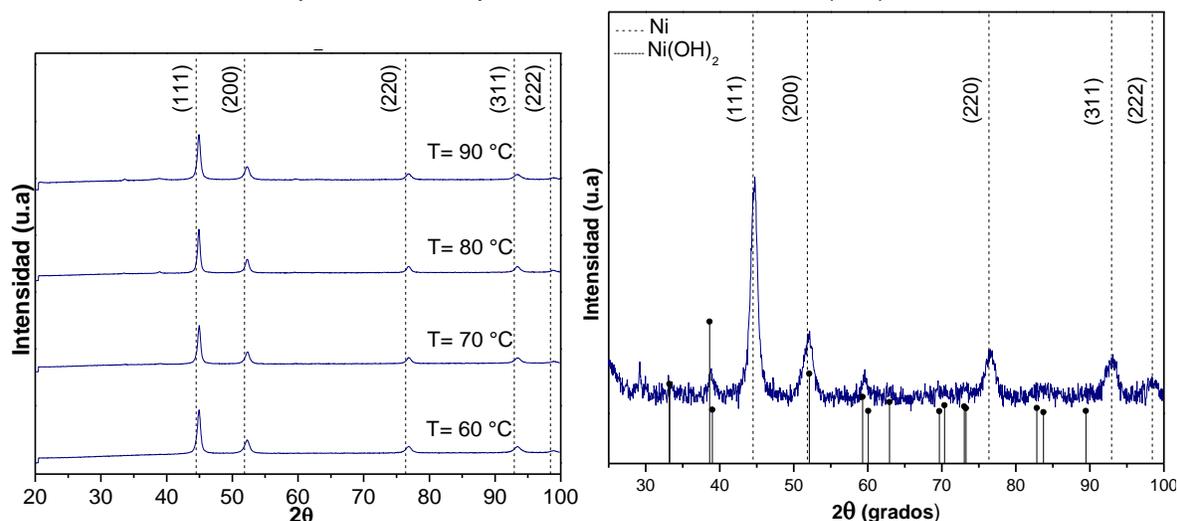


Figura 3.2. Difractograma de los productos de síntesis de nanoestructuras de Ni usando 0.002 M del precursor NiCl₂ en presencia de: a) 5% en peso de PVP y b) 5 % en peso de Lignina respecto a la cantidad de Ni introducida.

Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer

Temp. °C	Tamaño de cristalita			
	Cantidad de NiCl ₂		Estabilizante 5 % peso PVP	Estabilizante 5 % peso lignina
	0.002 M	0.004 M		
60°C	12.6 ± 0.1 nm	12.9 ± 0.2 nm	12.9 ± 0.1 nm	-
70°C	14.86 ± 0.09 nm	13.6 ± 0.2 nm	14.4 ± 0.1 nm	7.96 ± 0.1 nm
80°C	14.01 ± 0.08nm	16.6 ± 0.1 nm	16.7 ± 0.1 nm	-
90°C	13.17 ± 0.09nm	13.70 ± 0.08 nm	13.7 ± 0.1 nm	-

El obtener los tamaños de partícula pequeños en ausencia de estabilizante, puede ser atribuido a la velocidad de reacción en el proceso de nucleación. Es conocido que a una alta concentración de precursor el tamaño promedio de las partículas disminuye por el aumento en la concentración de núcleos en la disolución. Se inhibe el crecimiento de partículas por la formación de muchos núcleos en el curso de nucleación. Si los núcleos se forman al mismo tiempo y velocidad se obtiene un rango de tamaños estrecho. En el caso de una concentración de precursor demasiado baja la formación de núcleos será mucho menor y la baja velocidad de nucleación induce el crecimiento de las partículas y una amplia distribución de tamaños. Por otro lado, al tener una concentración de precursor demasiado elevada mayor número de núcleos se forman al mismo tiempo y sin la presencia de algún

agente estabilizante esto provoca aglomeración⁶⁷. Para obtener nanopartículas de níquel con una adecuada dispersión sin aglomerados, se requiere una cantidad adecuada de precursor en el medio de reacción. Estudios previos demostraron que la concentración de hidrazina empleada en este trabajo presenta buenos resultados en términos de reproducibilidad y tamaño de partícula⁵⁹. Por otra parte, se observó un ligero corrimiento a ángulos mayores de las señales obtenidas en los difractogramas. Este corrimiento en ángulos 2θ implicó una disminución del parámetro de red (calculado con el programa *Unitcell*⁶⁸) que es consistente con una disminución en el tamaño de cristalita calculado. En la Figura 3.3 se presenta una gráfica con la relación entre tamaño de cristalito y el parámetro de red. El tamaño de cristalita tiende a incrementar conforme aumenta la temperatura de reacción excepto a bajas concentraciones de precursor NiCl_2 , a la temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ el tamaño tiende a decrecer de nuevo. Por otra parte todos los parámetros de red son más pequeños en comparación con el de níquel en bulto observándose un ligero aumento de estos cuando se disminuye la concentración de precursor (Figura 3.3). También se observó que el tamaño de cristalita menor fue el que tuvo el parámetro de red más grande de todas las muestras además se observa una tendencia a obtener parámetro de red más grande con la disminución de tamaño de cristalito lo cual es consistente con la investigación de *Duan & Li*⁶⁹. Los autores atribuyen esto a un efecto de superficie de las partículas a escala nanométrica con la disminución de los tamaños de las partículas los átomos en la superficie aumentan el desorden atómico y la coordinación reducida de la superficie de los átomos pueden causar la distorsión de la red. Estas partículas podrían ser analizadas para medir sus propiedades magnéticas y relacionarlas con los resultados aquí obtenidos.

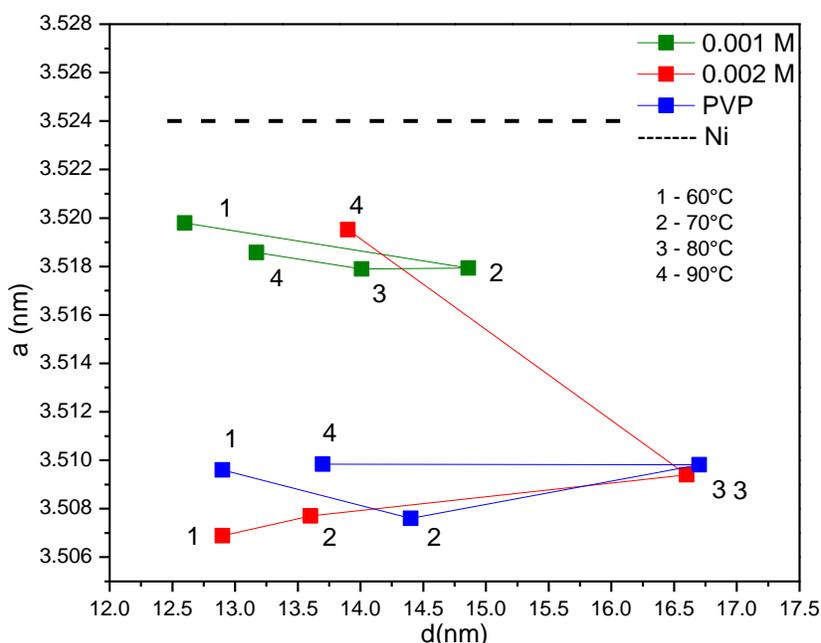


Figura 3.3. Gráfica comparativa del tamaño de partícula contra parámetro de red de la síntesis de partículas de Ni a 60, 70, 80 y 90 °C usando 0.001 M y 0.002 M de precursor.

3.2 SÍNTESIS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS.

En esta sección los resultados están divididos por técnica de caracterización empezando con TEM y FTIR, DLS e ICP. Los resultados correspondientes a las síntesis de las nanopartículas de Ni con diferentes estabilizantes (aminas), posteriormente las nanopartículas bimetálicas de NiRh subdivididas por tipo de estabilizante usado: PVP y HDA.

3.2.1 Nanopartículas de níquel a partir del precursor organometálico Ni(COD)₂.

Se sintetizaron nanopartículas de níquel a partir de Ni(COD)₂ utilizando aminas primarias de diferentes longitudes de cadena alquilo (octilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina y octadecilamina) como estabilizantes en THF a 70°C durante 20 horas de reacción con el fin de conocer la influencia de la longitud de la cadena alifática en la dispersión, tamaño y forma de las nanopartículas.

3.2.1.1 Nanoestructuras de Ni estabilizadas con octilamina.

Las micrografías TEM se muestran en la Figura 3.4, se observan dos tipos de nanoestructuras, en mayor proporción nanoestructuras facetadas, cubos truncados y cuboctaedros y en menor cantidad aparecen algunas barras. El tamaño promedio de las nanopartículas es 20.5 ± 8 nm. La octilamina es el estabilizante con la longitud de cadena alquilo más corta con 8 carbonos y ha sido reportado que permite la formación de grandes aglomerados conforme se aumenta la concentración en el medio de reacción (0.2, 0.5 y 1 eq) usando esta metodología de síntesis en nanopartículas de Ru³¹; al sintetizar las nanopartículas Ni se usó un exceso de 10 equivalentes lo cual explica la diferencia en comportamiento. La presencia de nanobarras en Ni ha sido previamente observada usando la hexadecilamina⁴³, el tamaño de las nanobarras obtenidas con HDA son de 4 X 15 nm y con OCA 5 X 25 nm. La formación de estas nanoestructuras ha sido explicada en la literatura por la débil coordinación de la amina en la superficie de las nanopartículas al ser un ligando donador tipo σ y la dinámica entre aminas libres y coordinadas (confirmada por NMR en Pt²⁷, Ru³¹ y Pd³²). Esta dinámica aunada a la capacidad de las aminas de formar arreglos micelares en disolución (auto-organización en la que los grupos polares de los ligandos se atraen entre sí y las cadenas hidrófobas intercaladas parecen provocar la estructura de canal alternado) resulta en canales propicios para la formación de nanobarras⁴⁸. La cadena alifática corta de la octilamina parece influir en la coalescencia de las nanopartículas en las diversas formas presentes.

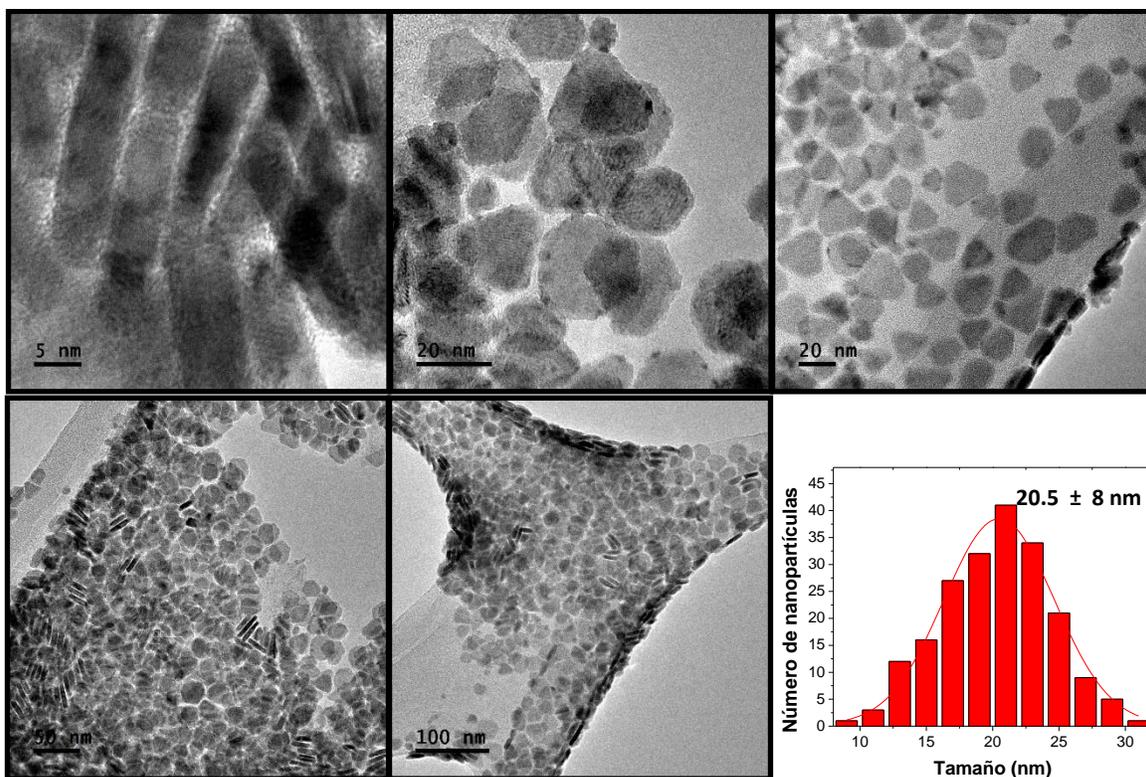


Figura 3.4. Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de octilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

Los patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) se presentan en la Figura 3.5 y fueron realizados en dos áreas de la muestra, la zona en la que aparecen las estructuras facetadas (Figura 3.5a) presenta planos atómicos de la fase cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta del Ni y la zona en la que aparecen mayor cantidad de nanobarras (Figura 3.5a) presenta los planos atómicos pertenecientes a la estructura hexagonal compacta (HCP) de Ni (carta 01-089-7129). La presencia de la estructura HCP en nanopartículas de Ni ha sido reportada pero a temperaturas más altas 260 °C⁴⁷ 400 °C⁷⁰, 200-240 °C⁷¹, y 300 °C⁷²; y fue atribuida a la temperatura, ya que una alta temperatura lleva a una rápida descomposición del precursor y alta concentración de núcleos lo que puede ser termodinámicamente favorable para la formación de la estructura HCP. En este caso la temperatura de síntesis fue de 70 ± 5 °C por lo que su transformación está relacionada con la presencia de octilamina como estabilizante. En este sentido, no se encontraron reportes hasta ahora de la obtención de la fase HCP del níquel a temperaturas menores a 200°C por lo que el efecto de la octilamina en esta síntesis es muy interesante ya que las nanopartículas de Ni con estructura HCP pueden usarse en aplicaciones como sensores electroquímicos de glicerol donde han demostrado una mayor sensibilidad e intervalo de detección que las nanopartículas de Ni con estructura FCC⁷⁰.

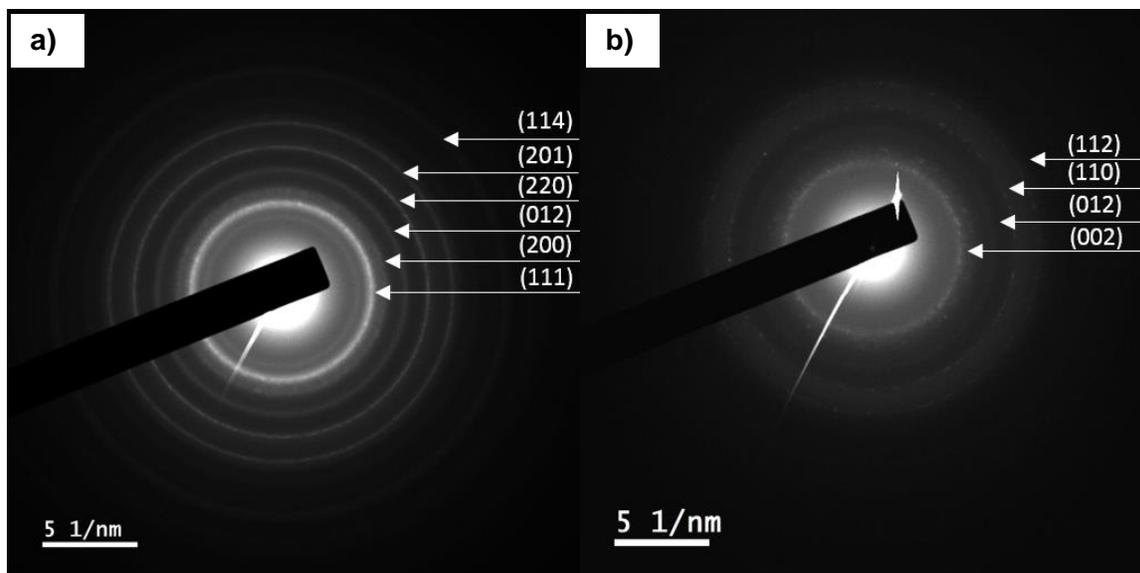


Figura 3.5. Patrones SAED de nanopartículas de Níquel con 10 equivalentes de Octilamina: a) Zona con estructuras facetadas y b) Zona de nanobarras.

Tabla 3.3 Distancias interplanares de las nanopartículas Ni estabilizadas con octilamina.

Morfología	Distancia interplanar teórica (nm)	Distancia interplanar calculada (nm)	Planos (hkl)	Estructura
Cubos truncados y cuboctaedros	0.2034	0.2070	(111)	FCC
	0.1762	0.1779	(200)	FCC
	0.1565	0.1543	(102)	HCP
	0.1246	0.1276	(220)	FCC
	0.1098	0.1098	(201)	HCP
	0.8389	0.8380	(114)	HCP
Nanobarras	0.2160	0.2167	(002)	HCP
	0.1565	0.1558	(102)	HCP
	0.1311	0.1337	(110)	HCP
	0.1135	0.1136	(112)	HCP

3.2.1.2 Nanoestructuras de Ni estabilizadas con dodecilamina.

Las nanoestructuras de Ni obtenidas en presencia de DDA tienen un tamaño de 16.9 ± 6 nm, la mayoría de las nanopartículas no tienen una forma definida a excepción de algunos cuboctaedros truncados (formas hexagonales) que se observan en la Figura 3.6. La DDA mostró una mejor función como estabilizante de las nanoestructuras homogenizando la morfología y reduciendo el tamaño y mejorando la dispersión si se compara con los resultados obtenidos empleando Octilamina. Esta disminución de tamaño de las nanoestructuras coincide con lo reportado en nanopartículas de wustita⁷³ ($Fe_{1-y}O$) donde

las nanoestructuras presentaron un ligero decremento de tamaño al usar DDA como estabilizante comparando contra las estabilizadas con octilamina (OCA= 4.4 ± 0.8 , DDA= 3.5 ± 0.9).

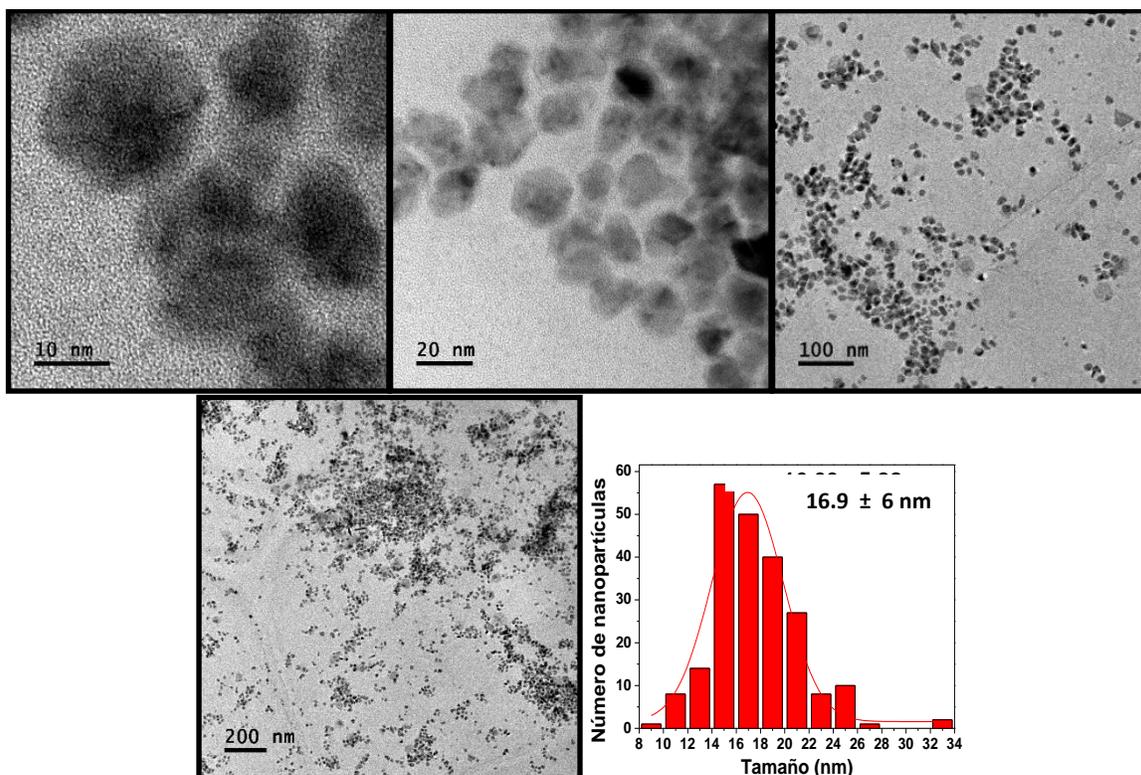


Figura 3.6. Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de dodecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

3.2.1.3 Nanoestructuras de Ni estabilizadas con tetradecilamina.

La tetradecilamina (TDA) empleada como estabilizante de las nanoestructuras de Ni fue añadida en el medio de reacción en dos diferentes relaciones 2 y 10 equivalentes químicos respecto al $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Los resultados TEM obtenidos de estas síntesis son mostrados en las Figuras 3.7 y 3.8. Las nanoestructuras de Ni presentan una forma semiesférica, con tamaños promedio de 8.4 ± 4 nm y 8.2 ± 2 nm en presencia de 2 y 10 equivalentes de TDA respectivamente. La presencia de este estabilizante generó nanoestructuras de menor tamaño y dispersión comparando con las nanoestructuras de Ni estabilizadas con ODA y DDA. La disminución de tamaño y dispersión aumentando la cantidad de estabilizante en el medio de reacción ha sido previamente reportada en nanopartículas de Ni estabilizadas con 1,3-diaminopropano con esta metodología de síntesis organometálica⁷⁴. El exceso de estabilizante tiende a limitar el crecimiento de las partículas.

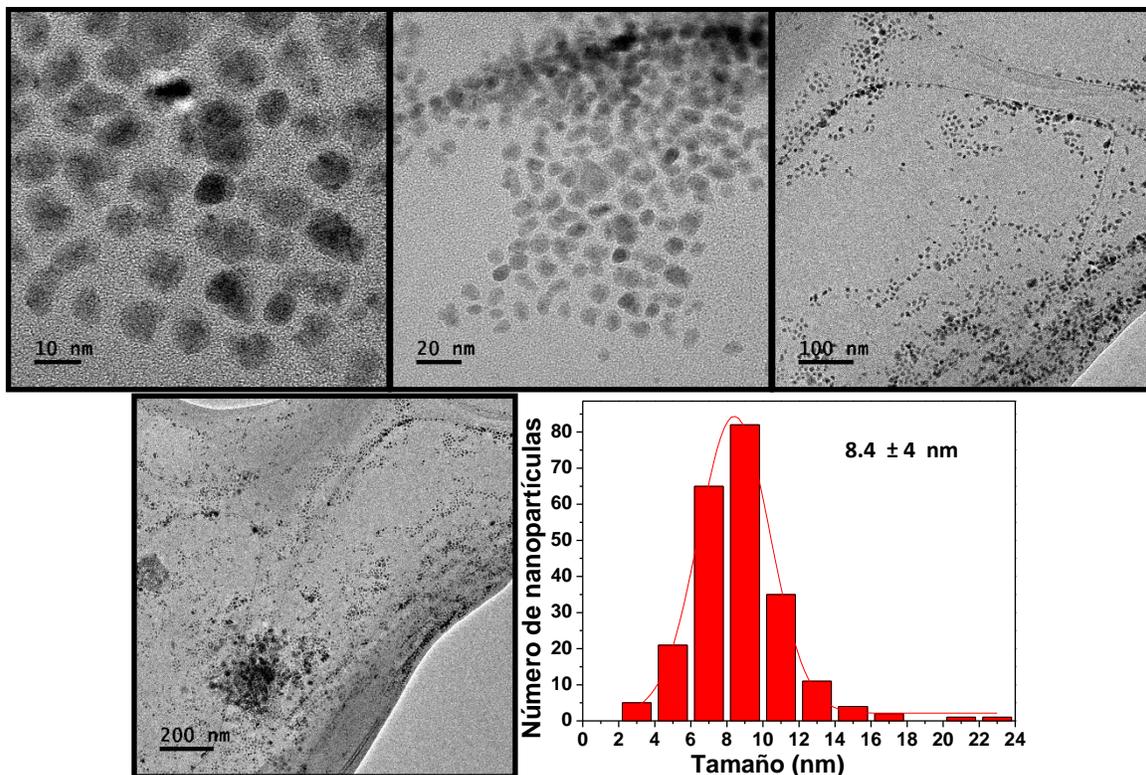


Figura 3.7. Micrografías de nanopartículas de Ni con 2 equivalentes de tetradecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

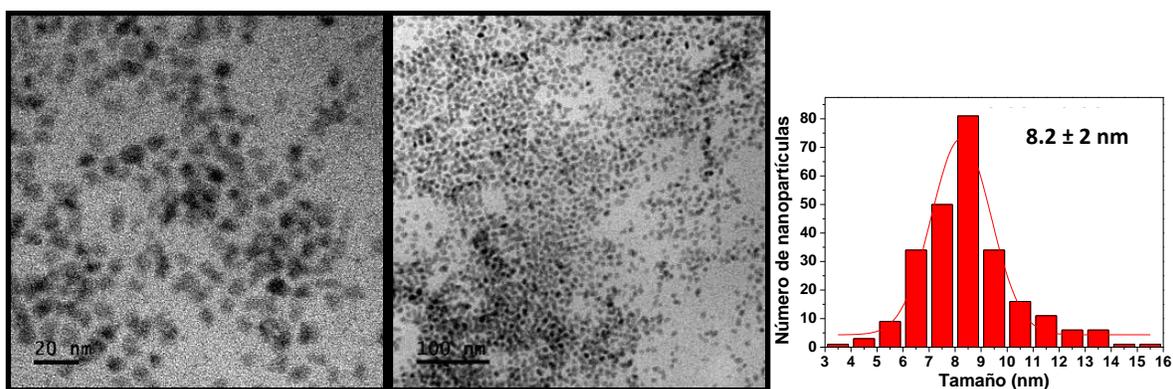
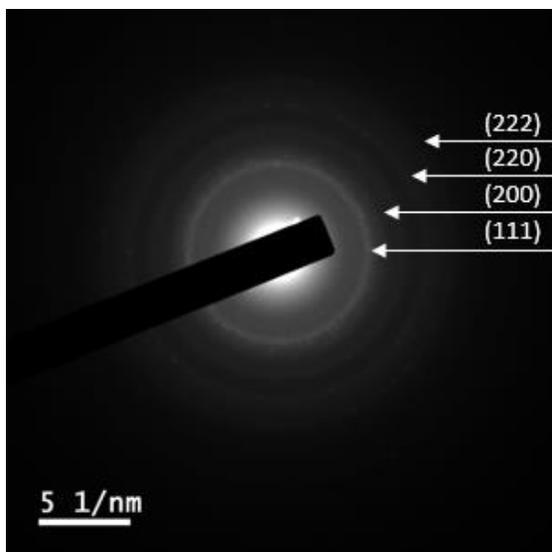


Figura 3.8. Micrografía de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de tetradecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

El patrón de difracción de electrones de área selecta del sistema de nanoestructuras de Ni estabilizadas con TDA (Figura 3.9) confirmó la cristalinidad de las nanopartículas encontrándose los planos (111), (200), (220), (222), que corresponden a la estructura cristalina FCC. Asimismo, se corroboró que la estructura FCC encontrada es una sola fase libre de óxidos.



Distancia interplanar teórica (nm)	Distancia interplanar calculada (nm)	Planos (hkl)
0.2034	0.2019	(111)
0.1762	0.1754	(200)
0.1245	0.1262	(220)
0.1063	0.1052	(311)

Figura 3.9. Patrón SAED de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de tetradecilamina y tabla de las distancias interplanares calculadas.

3.2.1.4 Nanoestructuras de Ni estabilizadas con hexadecilamina.

La hexadecilamina (HDA) como estabilizante ha sido ampliamente utilizada en nanopartículas de Ni a partir de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ^{47,75,76}, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ^{43,74,77,78}, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ⁴⁴, demostrando eficiencia. En la imagen de la Figura 3.10 se muestran micrografías de las nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de HDA. Se obtuvieron partículas semiesféricas muy similares a las obtenidas usando TDA (10 eq.) como estabilizante, con un tamaño ligeramente mayor (9.7 ± 4 nm) con una distribución de tamaños amplia. Esta síntesis ha sido previamente reportada evidenciando una morfología trigonal⁷⁸ y de barras⁴³. Las formas trigonales fueron obtenidas a una temperatura de reacción de 40 °C diferente a la empleada en este trabajo que fue de 70°C, una menor temperatura lleva a una cinética de reacción más lenta lo que pudo ser la causa de la formación de estructuras trigonales. En la Figura 3.10 se aprecia la presencia de algunas nanobarras, la tendencia de esta amina a formar esas estructuras es atribuida a su carácter de molde suave y a la dinámica de las aminas observada por estudios NMR que permite su organización en canales los cuales inducen este tipo de nanoestructuras⁴³.

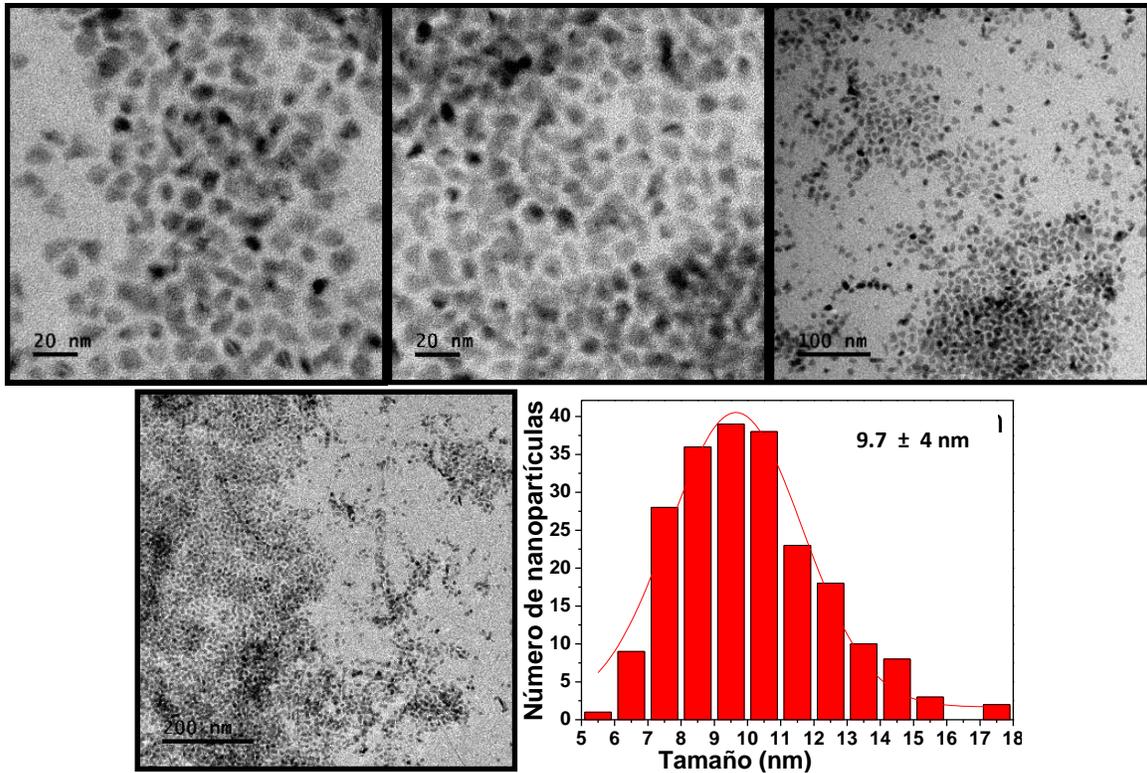


Figura 3.10. Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de hexadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

En la Figura 3.11 se presenta el resultado del análisis SAED de las nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de HDA, confirmando la estructura FCC del níquel, encontrando los planos (111), (200) y (222).

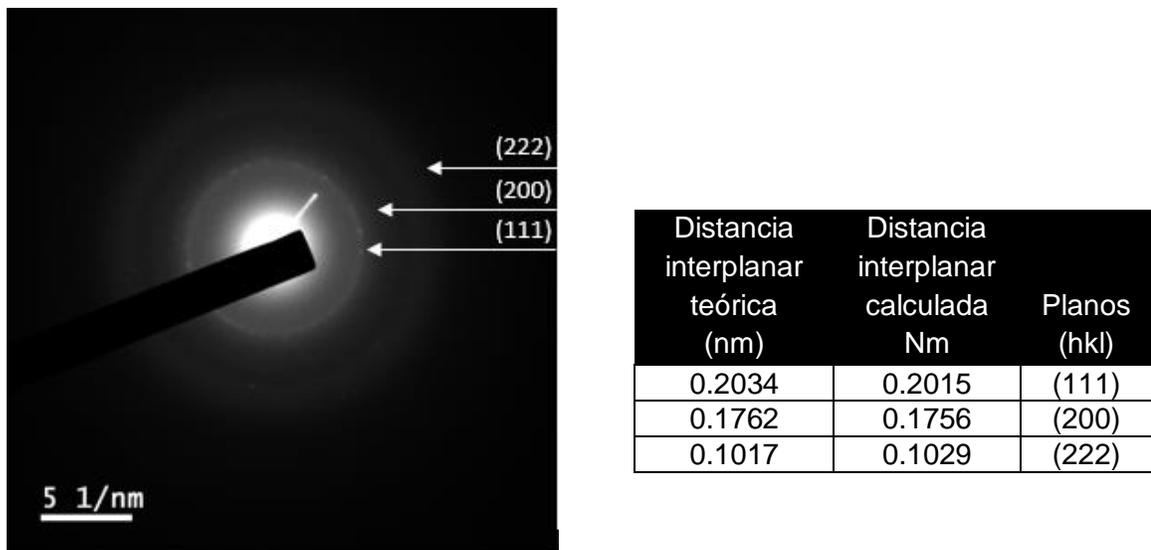


Figura 3.11. Patrón SAED de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de TDA y distancias interplanares calculadas.

3.2.1.5 Nanoestructuras de Ni estabilizadas con octadecilamina.

En la Figura 3.12 se presentan los resultados del análisis TEM del sistema de nanoestructuras de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de ODA. Se observa que las nanopartículas no tienen una forma definida y presentan una dispersión relativamente buena. Comparando este sistema con los estabilizados con OCA, DDA, TDA y HDA las nanopartículas presentan menor tamaño que las estabilizadas con DDA y OCA pero está por arriba de la HDA y TDA. Cabe mencionar que se ha reportado un ligero incremento de tamaño al usar ODA en comparación con las aminas de cadenas alifáticas más cortas en nanopartículas de Au⁴⁸. Una cadena alifática corta promueve una nucleación más rápida debido a la rápida difusión en el disolvente consumiendo una gran cantidad de moléculas lo que lleva a un lento crecimiento y nanopartículas más pequeñas.

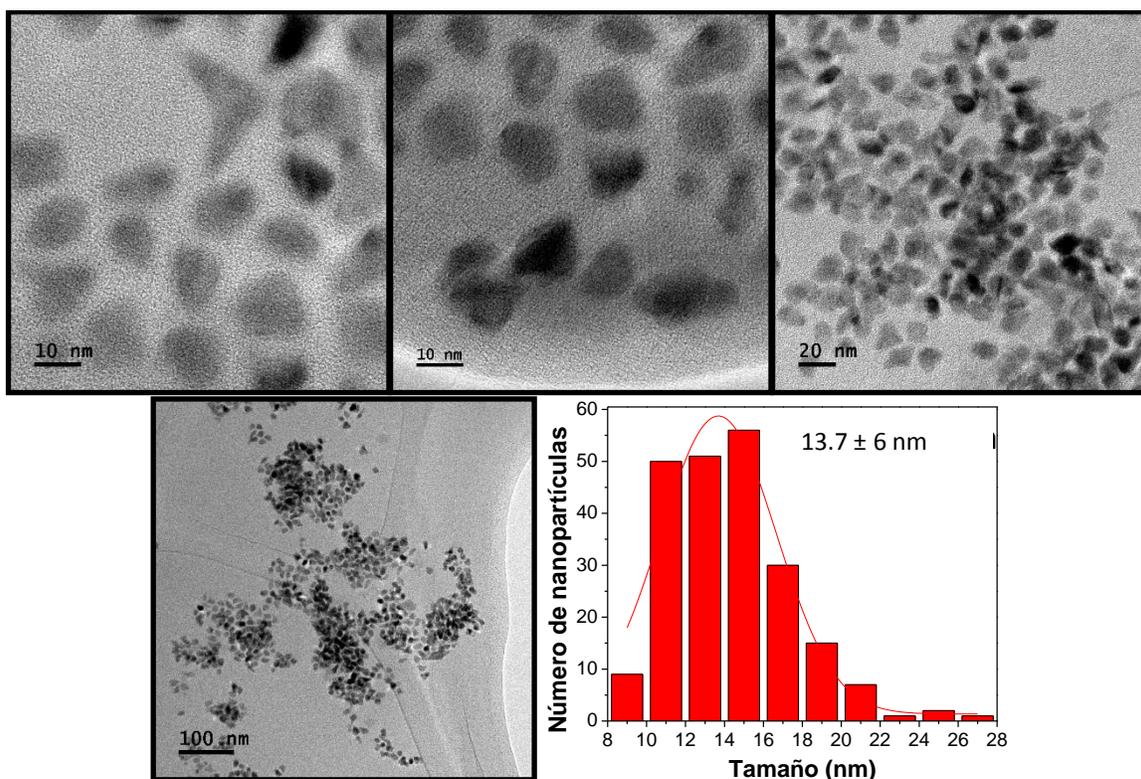


Figura 3.12. Micrografías TEM de nanopartículas de Ni con 10 equivalentes de octadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

De acuerdo a los resultados obtenidos por TEM la longitud de cadena alquilo influye sobre la forma y el tamaño de las nanoestructuras de Ni; sin embargo, no se observa tendencia alguna con respecto a la longitud de la cadena como puede observarse en la gráfica de la Figura 3.13 Una observación es que el tamaño de las nanoestructuras de Ni disminuye conforme la longitud de la cadena alquílica aumenta pero esto excluye a la TDA y HDA, el uso de estas aminas genera nanoestructuras de Ni con forma y tamaño muy similar. El efecto de la longitud de cadena alquilo de la amina estabilizante ha sido también estudiado en la síntesis organometálica de nanopartículas de Ru³¹ en las mismas condiciones (3

bares de presión de H₂ y THF como disolvente). A diferencia de este trabajo los autores no encontraron una dependencia de la dispersión y tamaño de las nanopartículas de Ru con respecto a la longitud de cadena alquilo de la amina. La mayoría de las aminas presentaron tendencia a formar nanoestructuras con formas alargadas y las nanoestructuras de Ru estabilizadas con la octilamina (a alta concentración) fueron imposibles de medir debido a su aglomeración.

En este trabajo las nanopartículas de Ni/OCA obtuvieron formas facetadas y nanobarras atribuyendo esto al estabilizante ya que éste puede modificar la morfología a través de la interacción selectiva en las facetas de cristal. En un trabajo reportado con nanopartículas de Sb⁵⁰, se compararon DDA, oleilamina y HDA y se observó que dependiendo de la amina la forma de las nanopartículas es diferente. Con DDA se obtuvieron nanopartículas más grandes y con formas irregulares, con HDA se redujo el tamaño y se formaron estructuras facetadas y con oleilamina se obtuvieron formas cúbicas. Los resultados aquí obtenidos difieren de algunos estudios previos del efecto de la longitud de cadena alquilo de las aminas. Por ejemplo en nanopartículas de Ag⁷⁹ con aminas de cadena corta como estabilizantes se obtuvieron nanoestructuras con un ligero aumento en tamaño conforme la longitud de cadena alquilo (15.3, 16.0, and 16.4 nm) para C₈, C₁₀ y C₁₂ respectivamente. Por otra parte, en nanopartículas bimetálicas PtFe⁴⁹ se encontró que se reduce la polidispersidad con la disminución de longitud de la cadena y por último en óxidos de Fe (Wustita) la longitud de cadena alquilo de las aminas no mostró tendencia alguna en los tamaños de las nanoestructuras obtenidos (4.4 ± 0.8, 3.5 ± 0.9, y 5.4 ± 0.9 nm para OA, DDA y HDA, respectivamente). La variedad de tamaños obtenidos con las diferentes aminas puede ser adjudicado a la longitud de cadena ya que ésta tiene un efecto sobre la velocidad de difusión de las moléculas, las longitudes de cadenas de alquilo pueden afectar a la velocidad de nucleación y crecimiento de nanocristales en el proceso de síntesis⁴⁸ por lo tanto se sugiere que los tamaños de nanopartículas y su forma se pueden ajustar mediante la adición de diferentes aminas de alquilo en el proceso de síntesis.

3.2.1.6 Espectros FTIR de nanopartículas de Ni a partir de Ni(COD)₂ con aminas de diferente longitud de cadena alquilo.

Los espectros fueron obtenidos de muestras con un previo proceso de purificación. En todos los casos se confirma la presencia de la amina en el sistema ya que se observan las señales características de ésta en todos los espectros. La señal entre 3334 y 3332 cm⁻¹ se asigna al modo de estiramiento N-H, las absorciones a 2918 y 2850 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento de las cadenas alifáticas. La banda de absorción de 1640-1560 cm⁻¹ es característica de la vibración de deformación de N-H de aminas primarias. La absorción entre 1220-1020 cm⁻¹ es asignada al estiramiento C-N y por último la señal localizada a 720 cm⁻¹ se atribuye al balanceo para cuatro o más grupos CH₂. En la Figura 3.13 se muestran los espectros de las nanopartículas de Ni estabilizadas con octilamina y dodecilamina. En ambas muestras se aprecian desplazamientos relativamente pequeños de la señal a 3333 cm⁻¹ y se atribuyen a la restricción del movimiento molecular que resulta de la coordinación de la amina a la superficie de la partícula⁷⁸.

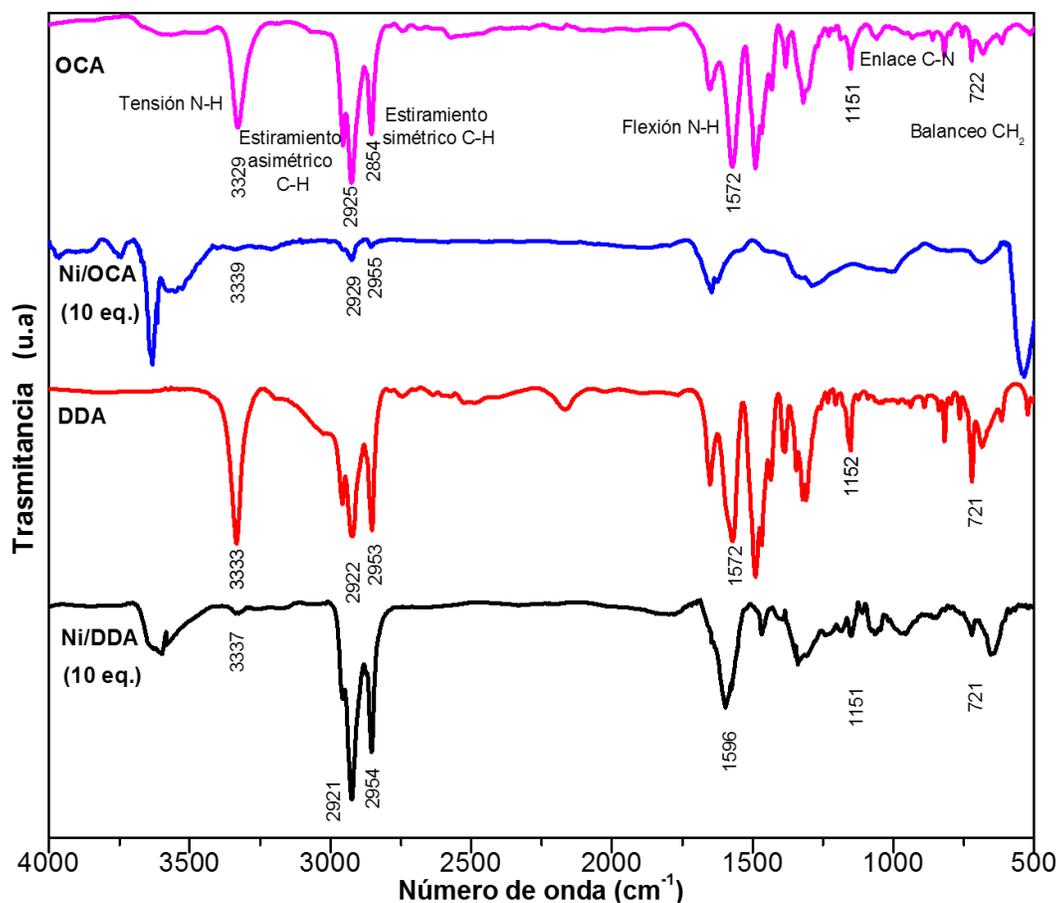


Figura 3.13. Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de DDA y OCA.

En la Figura 3.14 se muestran los espectros de las nanoestructuras de Ni estabilizadas con tetradecilamina con 2 y 10 equivalentes del precursor. La presencia de la amina fue confirmada en ambas muestras al observarse las señales características. Además en ambos casos se observa un desplazamiento de la señal a 3334 cm^{-1} indicando una coordinación de la amina en la superficie metálica de las nanopartículas.

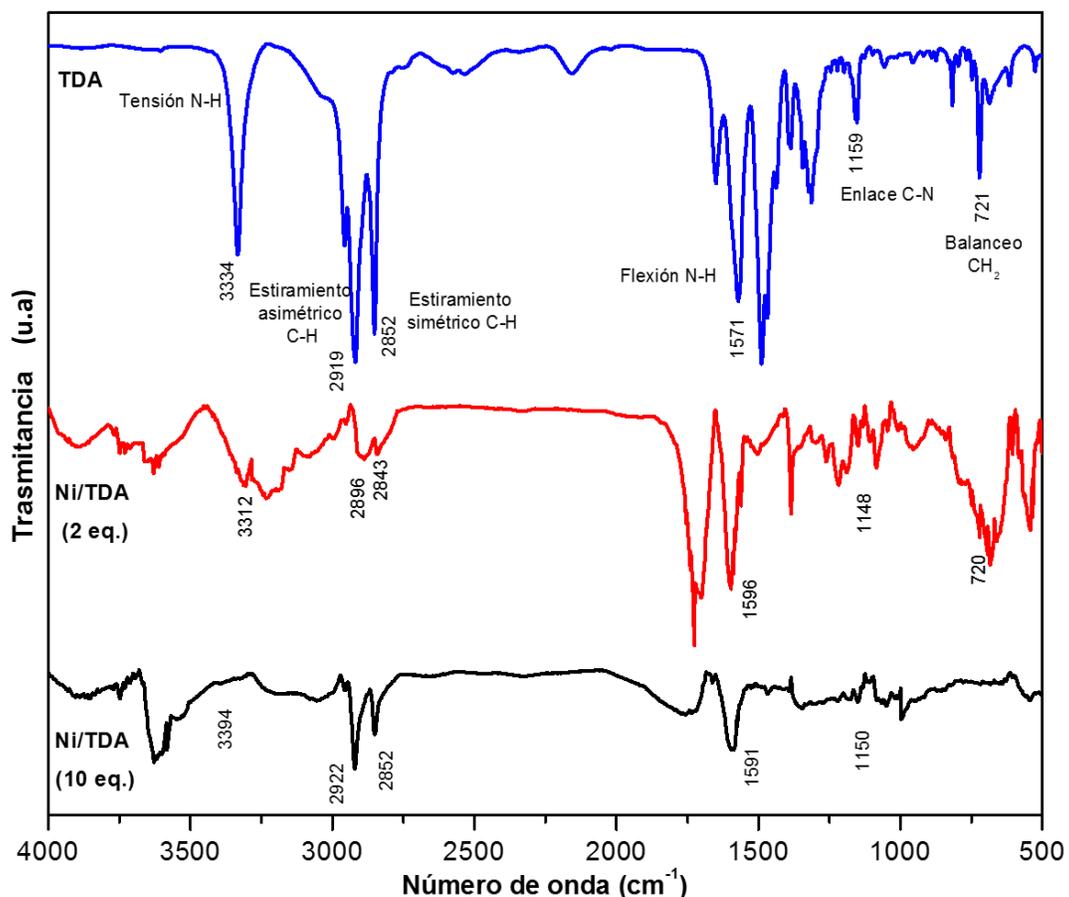


Figura 3.14. Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con TDA 2 y 10 equivalentes respectivamente.

En la Figura 3.15 se muestra los espectros obtenidos de las nanopartículas de Ni estabilizadas con hexadecilamina y octadecilamina. La presencia de la amina es confirmada en las dos muestras. En la muestra de nanopartículas de Ni estabilizadas con HDA se observa un desplazamiento de la señal a 3333 cm^{-1} con respecto a la HDA pura lo que indica la coordinación a la superficie metálica de las nanopartículas. En la muestra con octadecilamina esta señal desaparece.

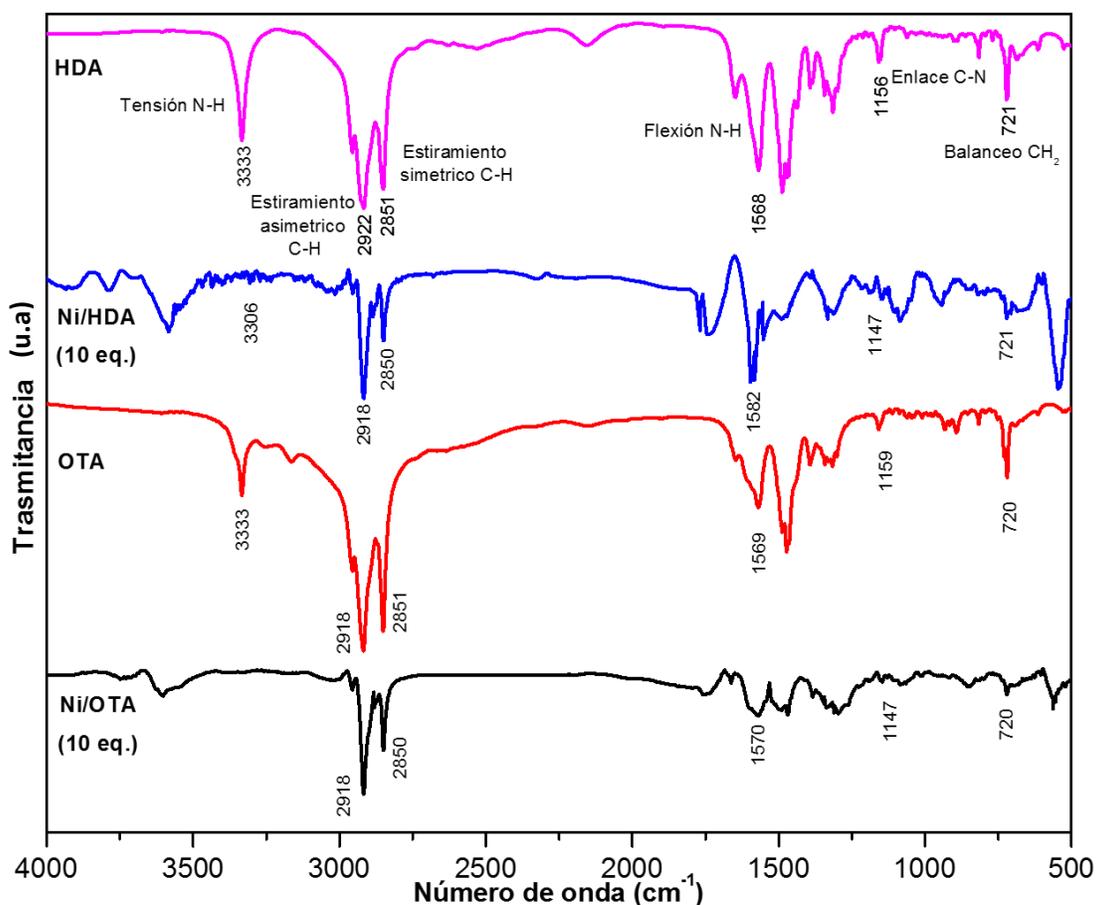


Figura 3.15. Espectros FTIR de nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de HDA y OTA.

3.2.2 Nanopartículas bimetálicas NiRh estabilizadas con HDA

Previo a la síntesis de nanoestructuras bimetálicas NiRh se probaron diferentes relaciones molares precursor-estabilizante HDA en la nanopartículas monometálicas de Ni y Rh con el fin asegurar un buen resultado en términos de tamaños y dispersión de las nanoestructuras. Una vez determinada la cantidad de estabilizante se presentan los resultados de las tres relaciones molares Ni:Rh 2:8, 5:5 y 8:2.

3.2.2.1 Nanopartículas de Ni estabilizadas con 5 equivalentes de HDA.

Para la síntesis de nanopartículas de Ni se utilizaron 5 equivalentes de estabilizante HDA. Se obtuvieron nanopartículas esféricas, monodispersas y aisladas de 3.4 ± 1 nm de tamaño (Figura 3.16). Esta síntesis se llevó a cabo con agitación magnética por lo que los resultados obtenidos pueden ser atribuidos a una mejor homogeneidad del medio combinada con una cantidad adecuada de amina. La síntesis de nanoestructuras de Ni con 10 equivalentes de HDA ha sido previamente reportada aunque usando tolueno como disolvente⁷⁷. Mediante esta síntesis se obtuvieron nanoestructuras de Ni muy similares a las obtenidas en este trabajo: esféricas, con un tamaño de 6.3 ± 1 nm y buena dispersión. Debido a lo anterior en este trabajo se optó por reducir la concentración de estabilizante y evaluar su efecto en las

nanoestructuras. Comparando ambas síntesis las nanopartículas de Ni presentan la misma morfología y a pesar de utilizar menor cantidad de estabilizante se obtuvieron nanopartículas con un tamaño ligeramente menor, esto puede ser atribuido al efecto del disolvente THF en la síntesis el cual es capaz de participar en la estabilización al permitir una mejor solubilidad y homogeneidad del medio de reacción. Además, la cantidad apropiada de estabilizante puede reducir drásticamente el tamaño de las nanopartículas, una alta concentración induce una distribución homogénea de pequeñas nanopartículas esto fue demostrado en nanopartículas de Ni⁷⁴ estabilizadas con diaminopropano donde la relación de estabilizante-precursor de 1:5 equivalentes fue la más adecuada comparada con 2 y 1 equivalentes.

En la Figura 3.17 se muestra la micrografía de HRTEM que fue procesada con el programa Gatan Digital Micrograph, obteniendo el patrón de difracción de puntos y se midieron las distancias interplanares determinando que pertenecen al plano (111) de la estructura FCC del níquel. Se observa una ligera disminución de las distancias interplanares atribuida al confinamiento de la nanopartícula.

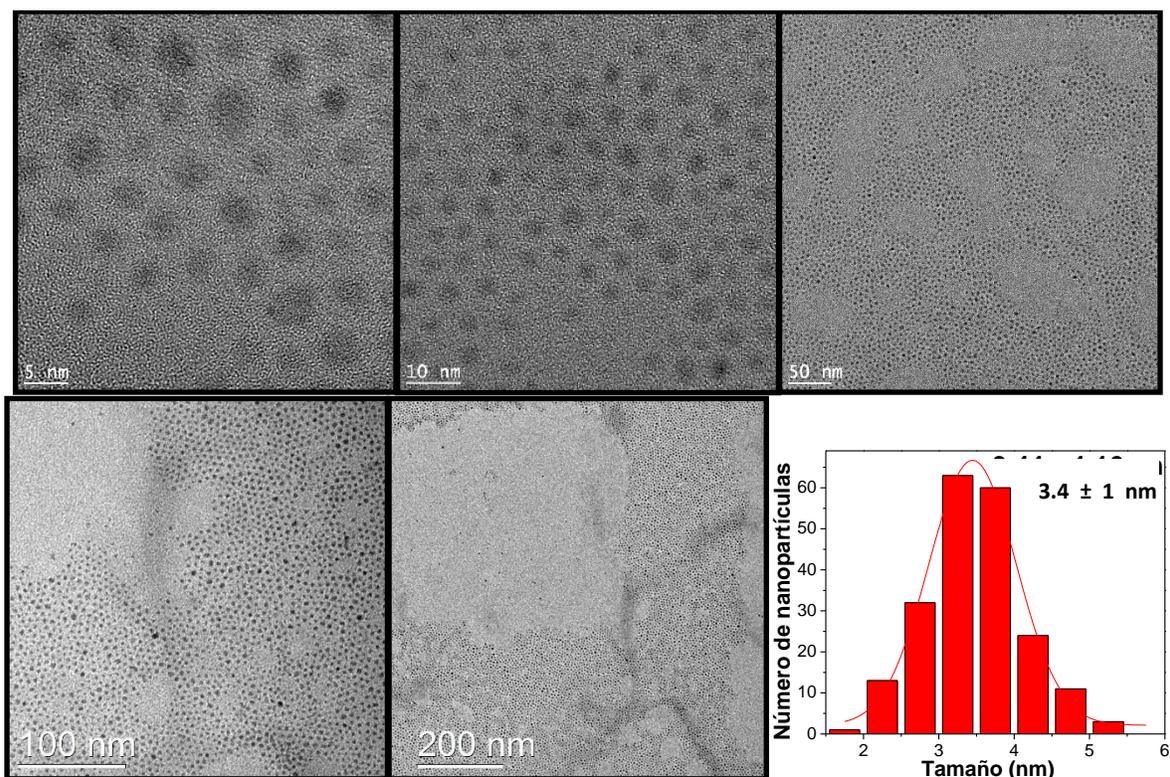
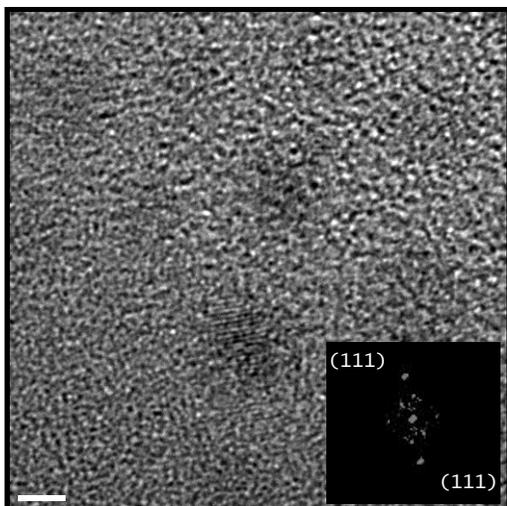


Figura 3.16. Micrografías TEM y HRTEM de nanopartículas de nanopartículas de Ni con 5 equivalentes de HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.



Distancia interplanar teórica (nm)	Distancia interplanar calculada (nm)	Planos (hkl)
0.2034	0.2023 nm	(111)

Figura 3.17. HRTEM de nanopartículas de Ni con 5 equivalentes de HDA y tabla de distancias interplanares calculadas.

3.2.2.2 Nanopartículas de Rh estabilizadas con hexadecilamina.

Se sintetizaron nanopartículas de Rh en presencia de HDA como estabilizante en tres diferentes relaciones 1, 2 y 5 equivalentes respecto al precursor. El utilizar aminas como estabilizantes es relevante ya que se ha demostrado que éstas no inhiben el carácter catalítico de los materiales al ser ligandos débiles. Se han encontrado escasas referencias de la estabilización de nanopartículas de Rh usando aminas aunque nanopartículas de Rh monodispersas menores de 10 nm han sido sintetizadas utilizando como estabilizantes PVP⁸⁰, ácido poliacrílico (PPA)⁸¹, o trifenilfosfina (PPh₃)⁶⁵, entre otros.

3.2.2.2.1 Nanoestructuras de Rh estabilizadas con 1 equivalente de HDA.

Las nanopartículas de Rh sintetizadas en presencia de 1 equivalente de estabilizante HDA se muestran en la Figura 3.18. Las imágenes TEM muestran nanoestructuras de Rh aisladas con un tamaño promedio de 5.7 ± 2 nm, con formas variadas trigonales y poliédricas (cubo-octaedros) y no se observa homogeneidad de la forma de las nanopartículas. La reacción de síntesis en presencia de la amina no fue tan rápida como la de la síntesis llevada a cabo en presencia de PVP lo que parece permitir el auto-ensamblaje de las estructuras en formas facetadas, ya que, a una velocidad más lenta de descomposición parecen formarse menos núcleos metálicos y esto lleva a un crecimiento más rápido de nanopartículas más grandes. Por otra parte, la movilidad de la amina también parece contribuir con las formas obtenidas. Con HDA como estabilizante, Ramírez-Meneses et al.⁸² sintetizaron nanopartículas de Rh a partir de Rh(acac)(1,5-C₈H₁₂) con el método de desplazamiento de ligandos con H₂ obteniendo tamaños de 40 y 50 nm. La velocidad de descomposición de este precursor es más lenta que Rh(η^3 -CH₂CH=CH₂)₃, razón a la cual se atribuye la diferencia en tamaños. La formación de nanopartículas con formas cubo-octaédricas ha sido previamente obtenida con el estabilizante PVP a través del control de la velocidad de adición de monómeros por el crecimiento semillas isotrópicas

de Rh bajo condiciones controladas de reacción⁸³. Este crecimiento anisotrópico de las nanopartículas también fue reportado por Hoefelmeyer⁸⁴ y colaboradores a una temperatura de 140 °C a partir de semillas de Rh con PVP como estabilizante en el plano (111).

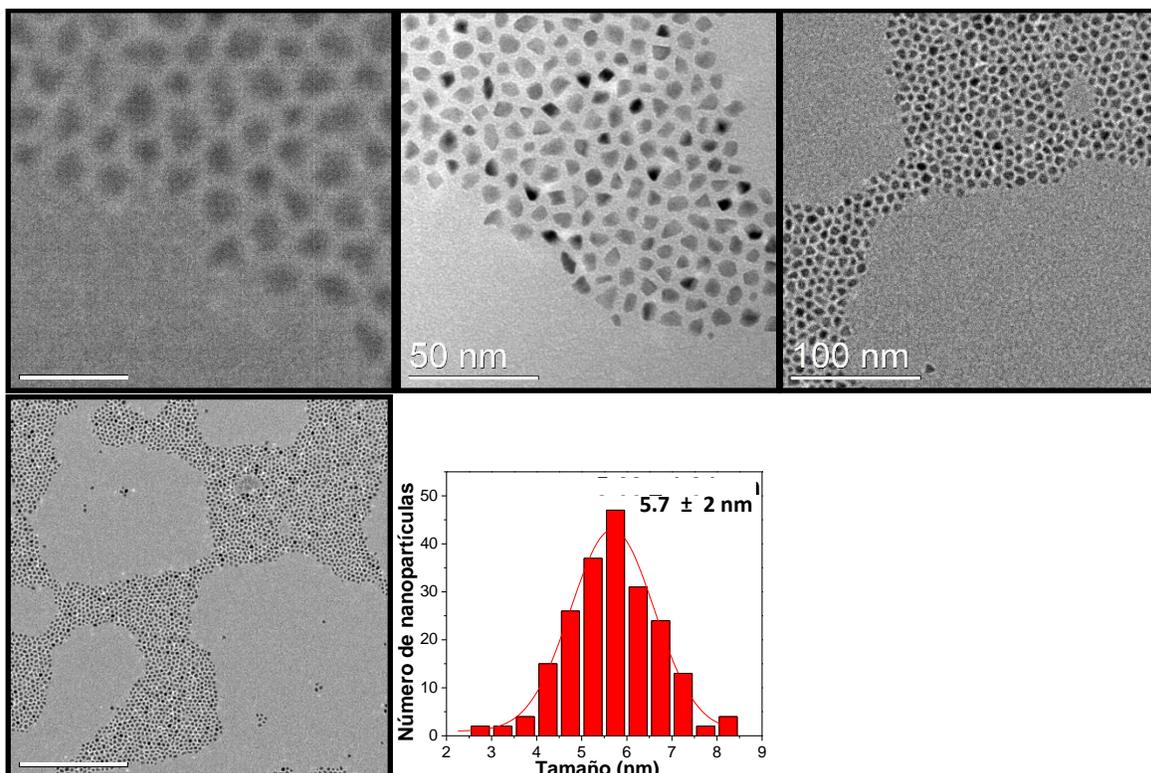


Figura 3.18. Micrografías de nanopartículas de rodio con 1 equivalente de hexadecilamina como estabilizante e histograma de distribución de tamaños.

3.2.2.2.2 Nanoestructuras de Rh estabilizadas con 2 equivalentes de HDA.

Las nanopartículas de Rh sintetizadas en presencia de dos equivalentes de HDA se muestran en las imágenes TEM de la Figura 3.19. El tamaño promedio de las nanoestructuras es 6.3 ± 2 nm muy similar al tamaño promedio obtenido a menor concentración de HDA. La dispersión de las nanopartículas es notable y la morfología parece ser poliédrica.

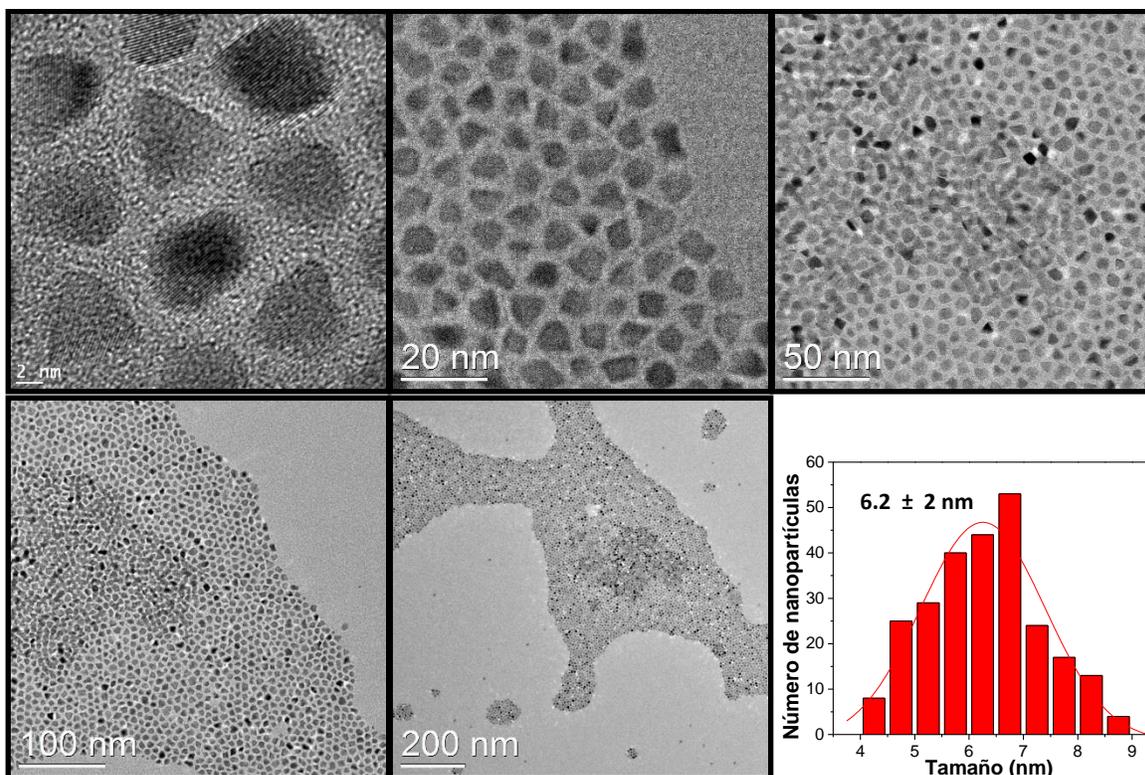


Figura 3.19. Micrografías de nanopartículas de Rh estabilizadas con 2 equivalentes de HDA e histograma de tamaños correspondiente.

3.2.2.2.3 Nanoestructuras de Rh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA.

En la Figura 3.20 se muestran las nanopartículas de Rh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA, estas nanopartículas presentan la misma morfología que las estabilizadas con 1 y 2 equivalentes de HDA con una ligera disminución de tamaño. El suave carácter de la amina permite la organización de las nanopartículas de Rh y se pueden observar facetas bien definidas. Las formas obtenidas en todos los sistemas son en su mayoría cubooctaédricas o cubos truncados confirmando la tendencia de estas nanopartículas a adoptar la forma cúbica de la estructura cristalina FCC característica del Rh. No hay una tendencia en el tamaño de las nanopartículas al incrementar la concentración de HDA.

En la Figura 3.21 se presenta una imagen de HRTEM correspondiente al sistema de Rh/HDA 1 equivalente, adicionalmente se presenta un patrón de DRX de puntos en donde se pueden observar los planos atómicos (111) y (200) de la estructura FCC del Rh.

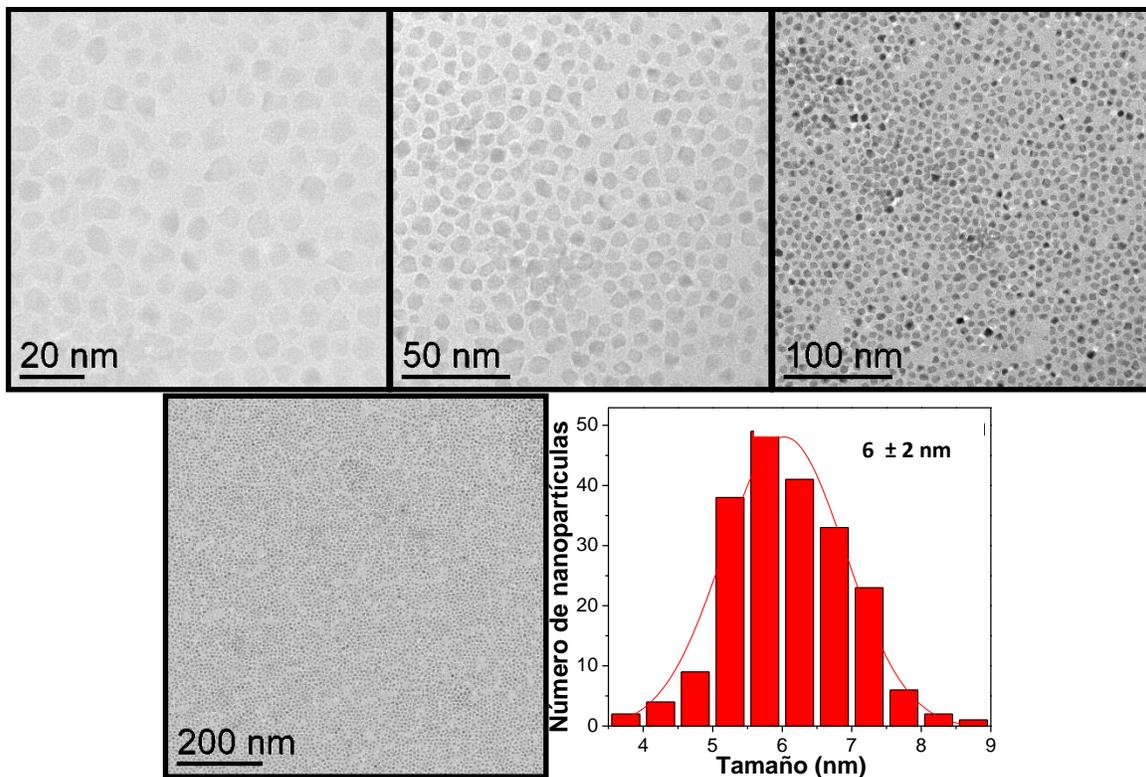


Figura 3.20. Micrografías de nanopartículas de Rh con 5 equivalentes de HDA como estabilizante e histograma de distribución de tamaños (reacción 2).

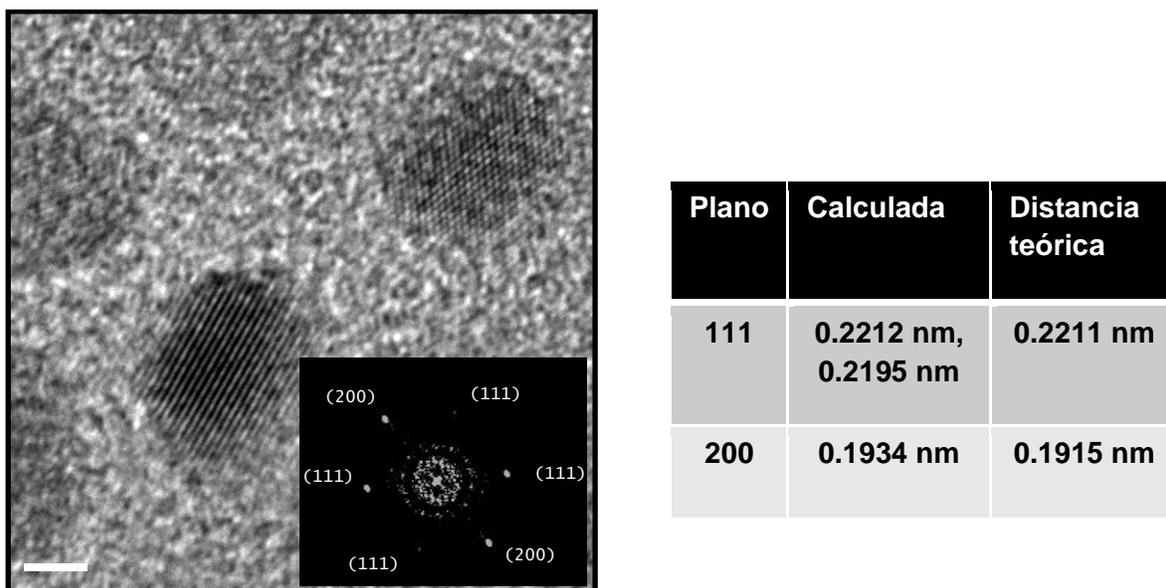


Figura 3.21. Micrografía de alta de resolución de nanopartículas de Rh/HDA (1 equivalente), patrón de puntos de difracción de electrones y tabla de distancias interplanares calculadas.

3.2.2.3 Nanopartículas bimetálicas NiRh en presencia de HDA.

En base a los resultados de las partículas monometálicas de Ni y Rh respectivamente se decidió utilizar la concentración de 5 equivalentes de hexadecilamina como estabilizante ya que se observó una estabilización eficiente para las partículas de Ni. En nanoestructuras Rh no se observó gran influencia con la concentración del estabilizante. Las nanopartículas se sintetizaron variando las relaciones molares de los metales Ni:Rh de 5:5, 2:8 y 8:2. En todas las síntesis se obtuvieron nanopartículas esféricas con tamaños menores a 2 nm (Figura 3.22, 3.23 y 3.24). Las nanopartículas bimetálicas obtuvieron un tamaño menor a las monometálicas y no fue necesario llevar a cabo la síntesis a temperatura mayor a la temperatura ambiente. Todos los sistemas bimetálicos obtenidos presentan forma esférica y el tamaño de partícula fue similar: $\text{Ni}_2\text{Rh}_8=1.7 \pm 0.6$ nm, $\text{Ni}_5\text{Rh}_5=1.6 \pm 0.7$ nm, $\text{Ni}_8\text{Rh}_2=1.7 \pm 0.6$ nm. No se observó relación entre las cantidades de uno u otro metal con el tamaño de partícula obtenido. En la literatura sólo se ha encontrado un reporte de la síntesis de NiRh^{85} usando una amina como estabilizante, la octadecilamina, pero los resultados difieren de los aquí presentados ya que las nanopartículas obtenidas fueron de alrededor 10 nm con formas alargadas que suelen estar presentes en la estabilización con aminas.

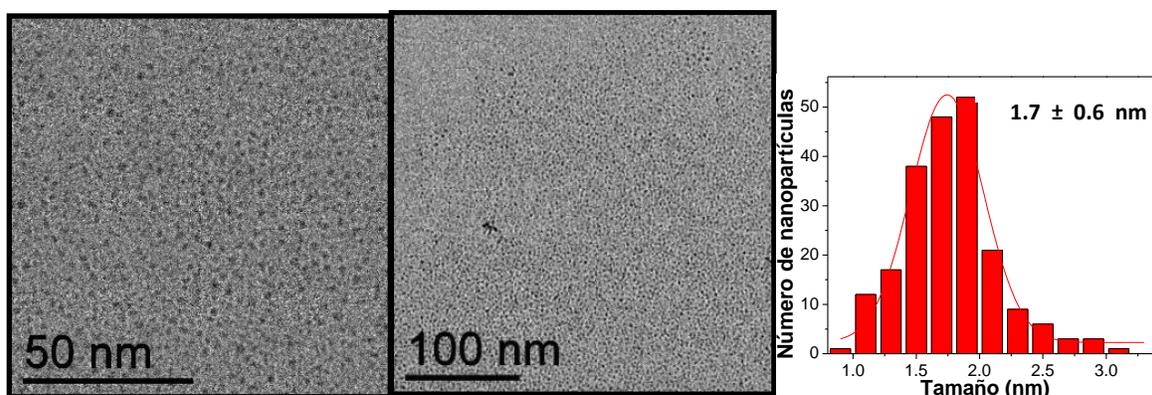


Figura 3.22. Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni_2Rh_8 estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

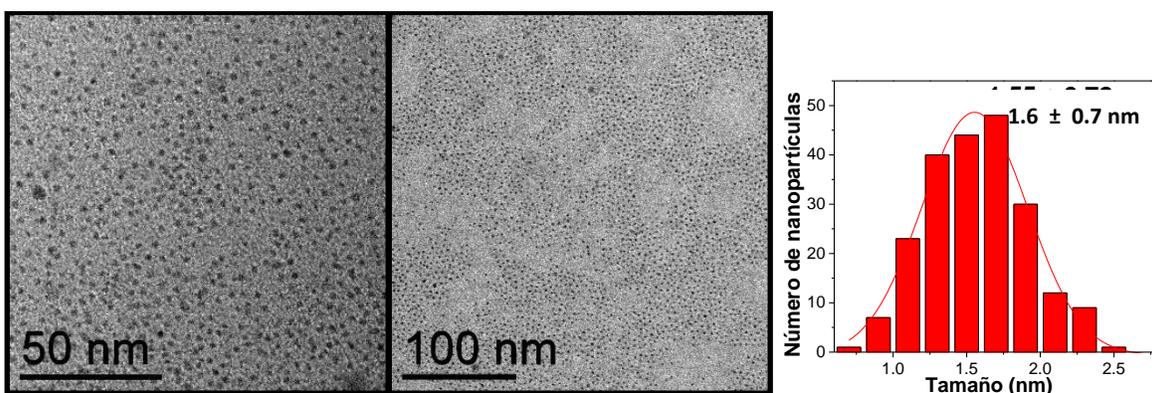


Figura 3.23. Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni_5Rh_5 estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

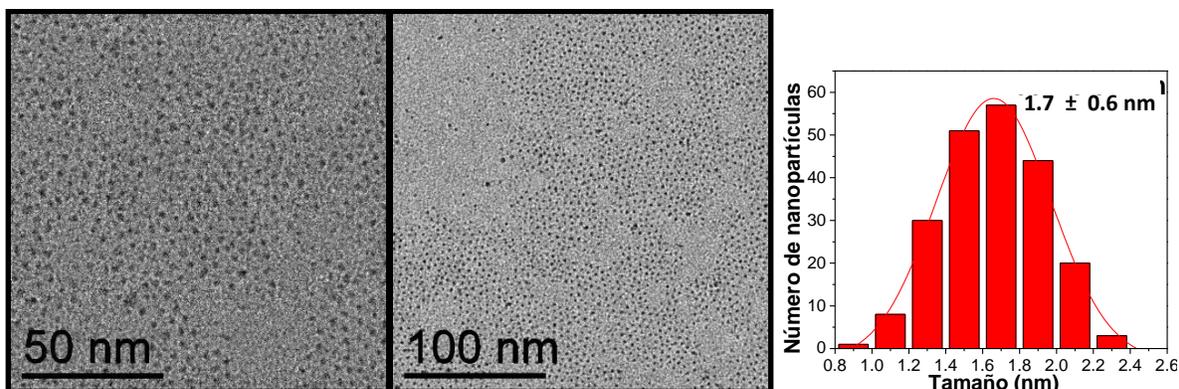


Figura 3.24. Micrografías TEM de nanopartículas bimetálicas Ni₈Rh₂ estabilizadas con HDA e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

3.2.2.4 Espectros FTIR de nanopartículas de Ni, Rh y NiRh estabilizadas con hexadecilamina.

En la Figura 3.25 se muestran los espectros de FTIR de las nanopartículas monometálicas de Ni y Rh estabilizadas con hexadecilamina. Estas muestras fueron previamente purificadas con pentano, pero no precipitaron por lo que no fue posible remover el sobrenadante y se secaron mediante vacío. La presencia de la HDA es comprobada en todas las muestras al presentarse las señales características de la amina. En las muestras de nanopartículas monometálicas de Ni y Rh con 5 equivalentes de HDA como estabilizante se aprecian todas las señales de la amina pura, debido al exceso utilizado. Conforme se utiliza menor concentración de amina, como fue el caso de las nanopartículas de Rh con 2 y 1 equivalentes algunas señales desaparecen. La coordinación de la amina en la superficie de las nanopartículas es comprobada al apreciarse pequeños desplazamientos de la señal a 3333 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento N-H. Lo anterior sugiere que las aminas se unen a la superficie de la partícula a través del grupo amino⁴⁸. Estos espectros también muestran absorciones a 2922 y 2851 cm^{-1} debido al estiramiento de las cadenas alifáticas C-H. La señal de $1562\text{-}1572\text{ cm}^{-1}$ fue asignada a la vibración de deformación de N-H de aminas primarias. La señal de $1153\text{-}1556\text{ cm}^{-1}$ fue asignada al estiramiento del enlace C-N y la señal a 721 fue atribuida al balanceo de los grupos CH₂ de la cadena alifática.

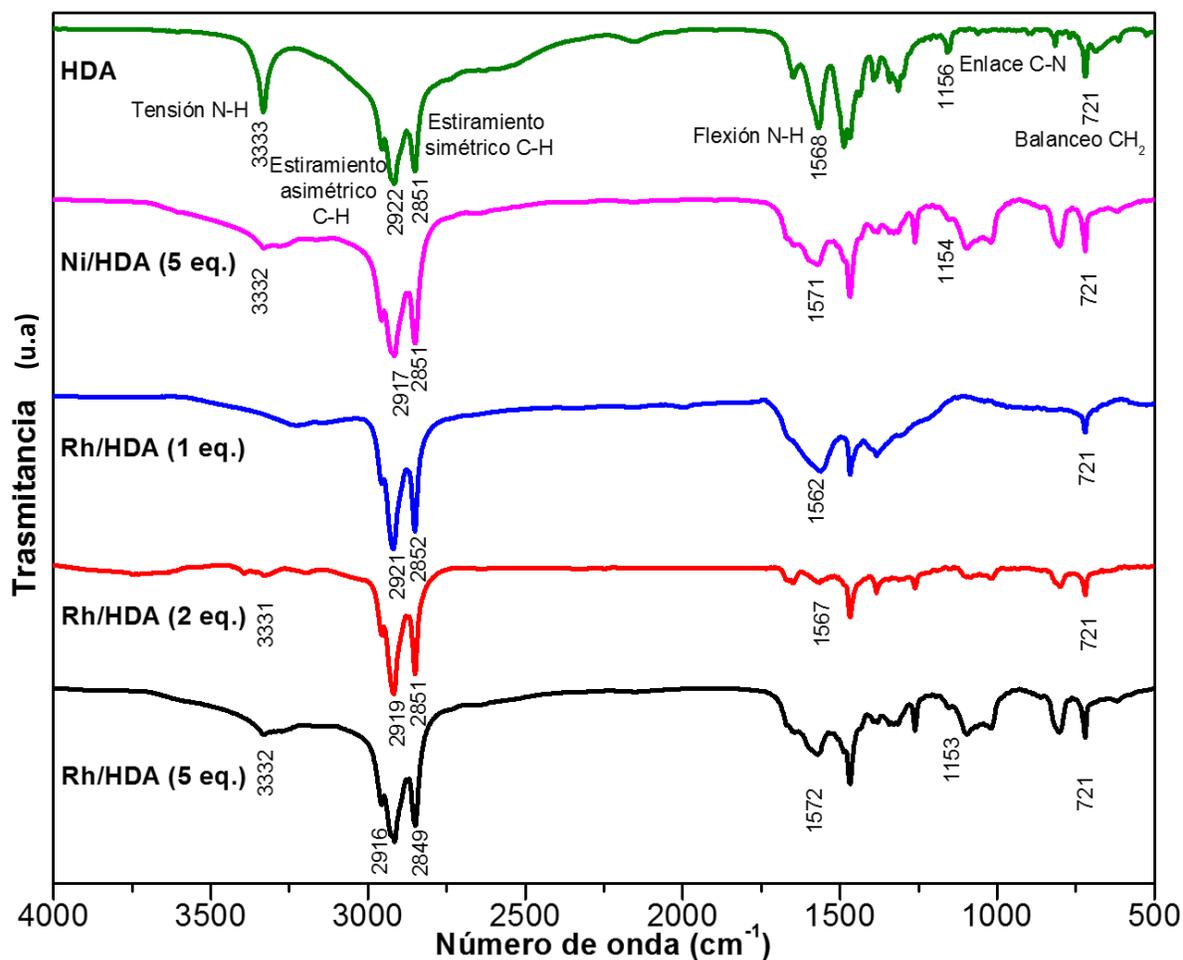


Figura 3.25. Espectros FTIR de nanopartículas monometálicas Ni y Rh estabilizadas con HDA.

En la Figura 3.26 se presentan los espectros FTIR de las muestras bimetálicas NiRh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA. La presencia de las aminas fue confirmada en todas las muestras. No se observa corrimiento de la señal en 3333 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento N-H lo cual es atribuido al exceso de amina usado en la reacción de síntesis.

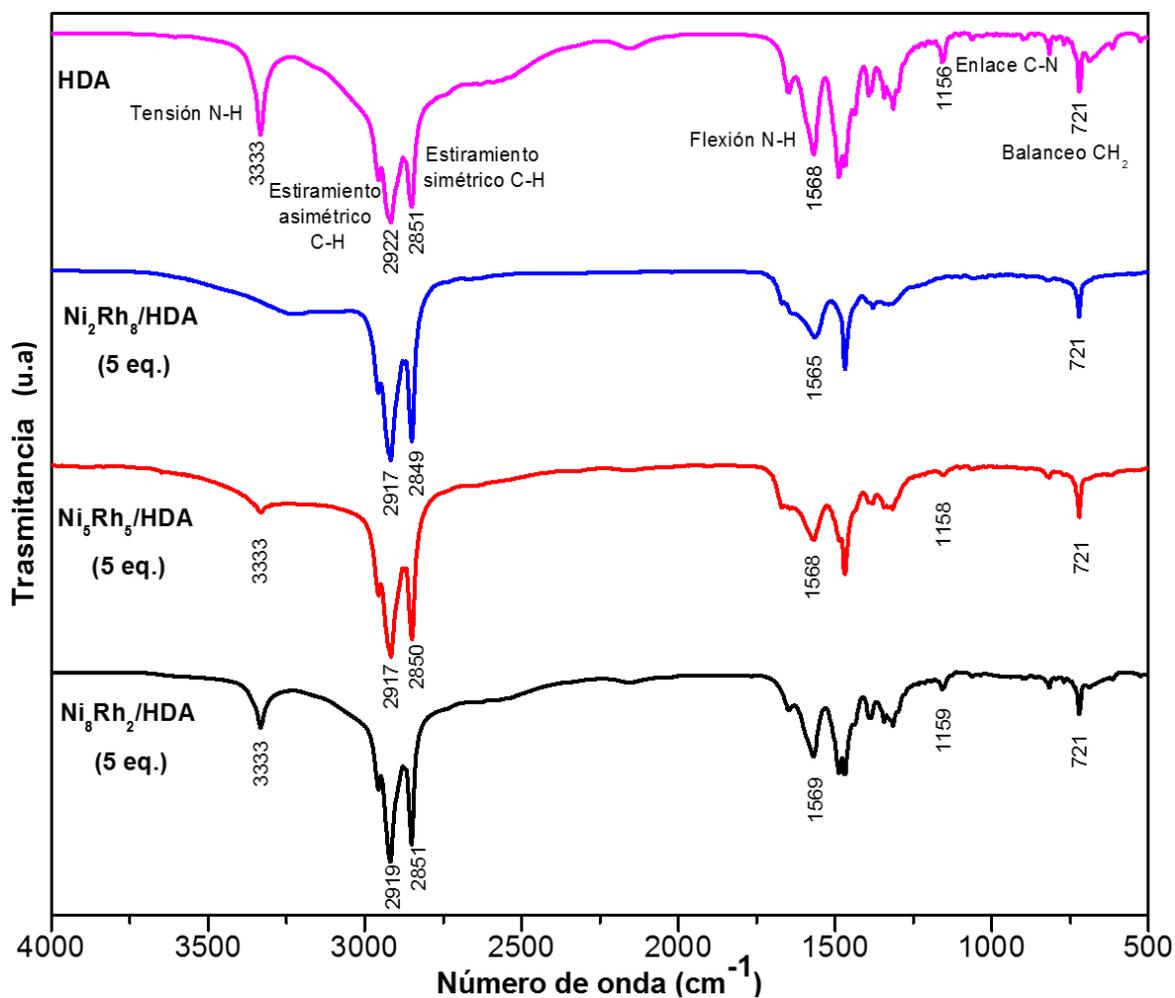


Figura 3.26. Espectros FTIR de nanopartículas bimetalicas NiRh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA.

3.2.3 Nanopartículas de NiRh estabilizadas con PVP.

Las nanopartículas bimetalicas NiRh fueron estabilizadas utilizando polivinilpirrolidona con una concentración de 5 % en peso del metal. Primero fueron sintetizadas las nanopartículas monometalicas y posteriormente las nanoestructuras bimetalicas en relaciones molares NiRh de 2:8, 5:5 y 8:2.

3.2.3.1 Nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP

El polímero polivinilpirrolidona (PVP) ha demostrado ser un buen estabilizante para el Ni obteniéndose nanopartículas con formas esféricas, menores a 5 nm^{52,86,87} además se ha reportado que después de cierto tiempo no se observa oxidación al actuar como una capa protectora lo cual es importante para aplicaciones catalíticas o magnéticas. En la Figura 3.27 se muestran las nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP con tamaño promedio de 4.9 ± 2 nm, con forma esférica en algunos casos y en otros como aglomerados de unas pocas nanopartículas. La forma y tamaño de las nanoestructuras ha sido previamente

observada con esta metodología de síntesis en nanopartículas de Ni⁵¹ con un tamaño promedio de 4 nm. La única variación entre ambas síntesis fue el uso del disolvente (CH₂Cl₂) en lugar de THF. A pesar que el THF no es un buen disolvente para el PVP, al utilizar un exceso de polímero (5 %), el acercamiento entre dos nanopartículas cubiertas con el polímero produce una fuerza de repulsión y un aumento en la energía libre Gibbs⁸⁸ logrando una estabilización adecuada. Recientemente esta síntesis fue reportada y atribuyen el tamaño obtenido (6 ± 1 nm)⁶⁶ a la temperatura utilizada de 70 °C. En la Figura 3.28 se presenta la micrografía HRTEM donde se observan los planos atómicos y se confirma la cristalinidad de las partículas. Se calcularon las distancias interplanares coincidiendo con los planos (111) y (200) de la estructura FCC del Ni. Las distancias calculadas fueron ligeramente menores a las de la carta del Ni FCC en bulto, esto se atribuye a que a esos tamaños las nanopartículas están confinadas y las distancias interplanares tienden a disminuir.

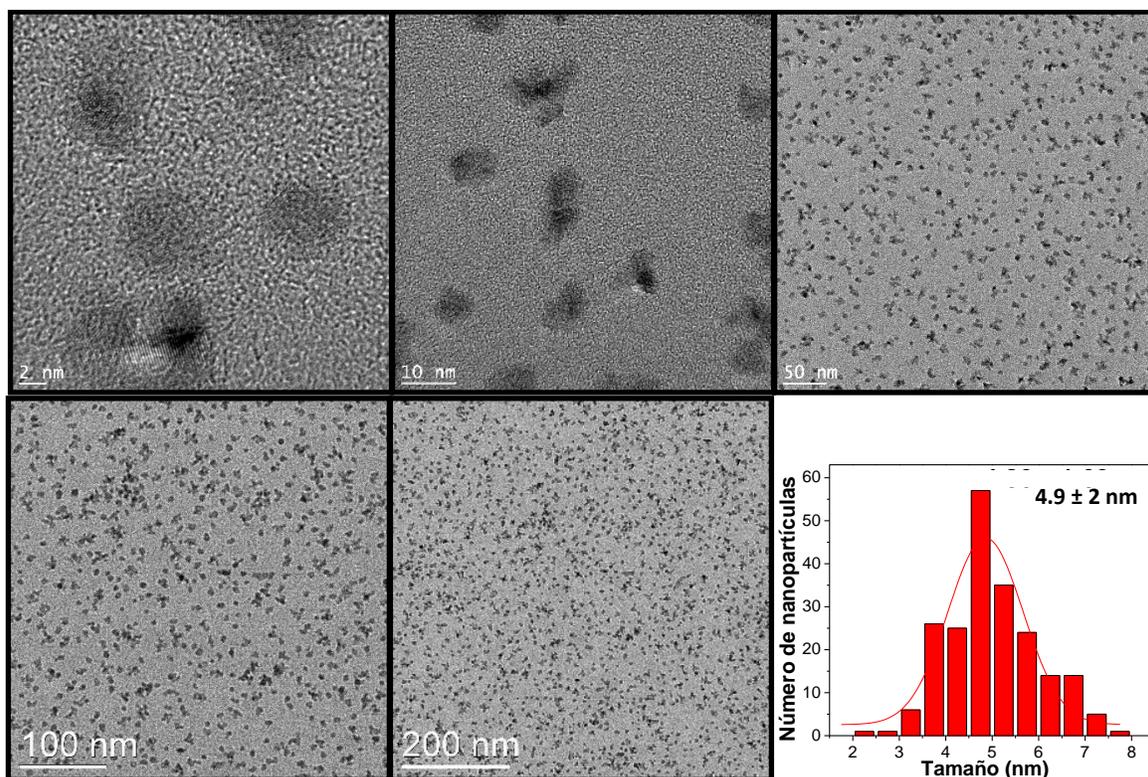
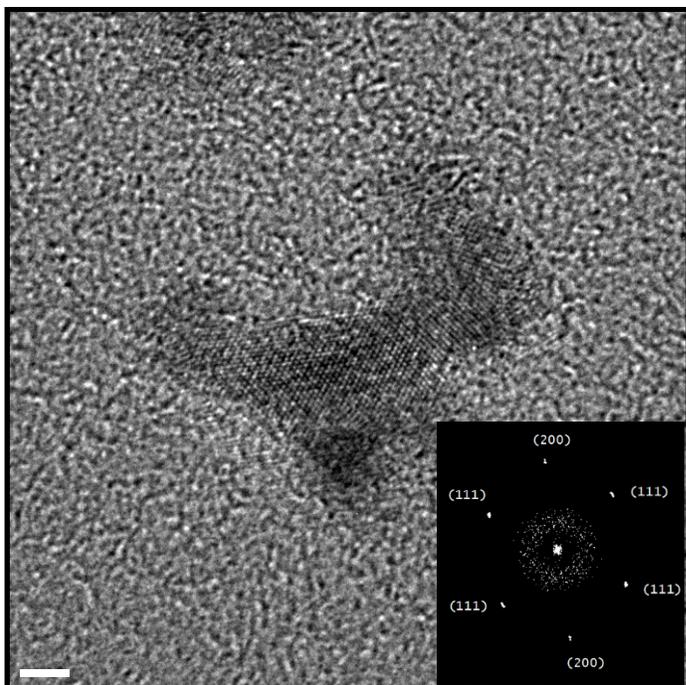


Figura 3.27. Micrografías de nanopartículas de Ni utilizando 5 % de PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.



Plano	Distancia Calculada	Distancia teórica
111	0.2022 nm, 0.2035 nm	0.2034 nm
200	0.1743 nm	0.1762 nm

Figura 3.28. Micrografía HRTEM de Ni con 5 % de PVP como estabilizante, su patrón de difracción de electrones y tabla de distancias interplanares correspondiente.

3.2.3.2 Nanopartículas de rodio estabilizadas con PVP.

En la Figura 3.28 se presentan las micrografías de las nanopartículas de rodio estabilizadas con PVP. Las nanopartículas presentan forma esférica y un tamaño promedio de 1.8 ± 0.6 nm, cabe señalar que tamaños menores de 2 nm han sido previamente reportados usando PVP^{81,89,90} como estabilizante. La reacción se lleva a cabo en no más de 5 minutos debido a la velocidad de descomposición del precursor $\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$ que torna a color negro al finalizar la reacción. Las muestras en polvo de las nanopartículas de Rh estabilizadas con PVP obtenidas después de los lavados fueron fáciles de recuperar. El uso del precursor $\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$ es una clave importante en el tamaño de las nanopartículas por su velocidad de descomposición. El subproducto obtenido (C_3H_8) es fácil de remover al ser un gas y no interactúa fuertemente con la superficie de las nanopartículas⁹¹ a comparación por ejemplo del precursor $\text{Rh}(\text{acac})(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ⁸² que ha sido reportado en la síntesis de nanopartículas de Rh con la misma metodología pero necesito 78 horas de reacción obteniéndose nanopartículas de 15 nm de tamaño. Esta relación entre la velocidad de descomposición con el tamaño y dispersión de las nanopartículas puede explicarse de la siguiente forma: a una velocidad de reacción más grande una cantidad muy grande de núcleos se crean rápidamente al mismo tiempo, consumiendo las moléculas y esto deriva en un crecimiento más lento y tamaños más pequeños. Los resultados están en de acuerdo con los obtenidos por Zang⁶⁶ y colaboradores en los cuales se basó esta síntesis.

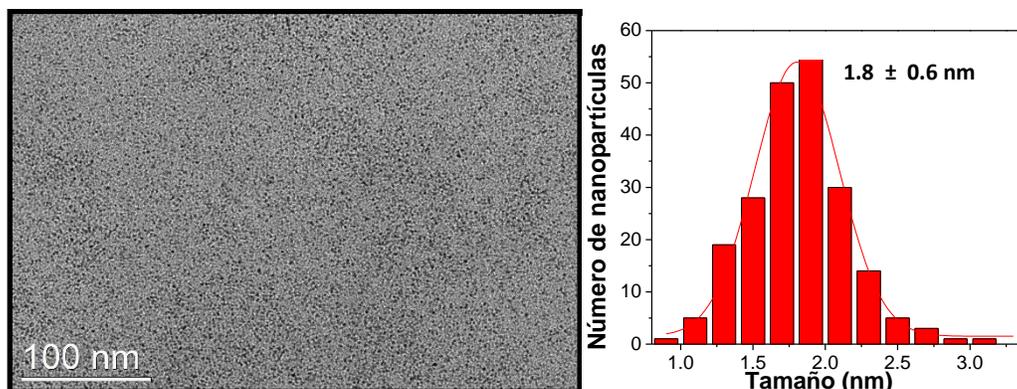


Figura 3.29. Micrografía de nanopartículas de Rh estabilizadas con PVP e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

3.2.3.3 Nanopartículas de NiRh/PVP

En las nanopartículas bimetálicas NiRh obtenidas utilizando PVP como estabilizante el tamaño promedio es menor a las nanopartículas monometálicas ($\text{Ni}_2\text{Rh}_8 = 1.5 \pm 0.7 \text{ nm}$ y $\text{Ni}_8\text{Rh}_2 = 2 \pm 1 \text{ nm}$) exceptuando por la relación 5:5 donde se observó un tamaño mayor ($4.1 \pm 3 \text{ nm}$). Las micrografías de las nanopartículas bimetálicas NiRh se muestran en las Figuras 3.30, 3.31 y 3.32. Se observa en todas las relaciones molares una forma esférica característica de la estabilización por polímeros y un tamaño promedio muy reducido. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente esto puede atribuirse a las velocidades de descomposición de los precursores. El precursor $\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$ tiene una velocidad de descomposición mayor que el $\text{Ni}(\text{COD})_2$ por lo que se cree que las nanopartículas de Rh se forman más rápidamente y éstas catalizan la hidrogenación del COD en ciclooctano llevando a la descomposición del níquel sobre la superficie del Rh⁶⁶. Esta misma tendencia fue reportada por Costa et al.⁷⁷ en nanopartículas de NiPd de con diferentes cinéticas de reacción donde se piensa que el precursor de Pd descompone primero catalizando la descomposición del precursor Ni.

La disminución de tamaño de las nanopartículas bimetálicas NiRh estabilizadas con PVP en comparación a las nanopartículas monometálicas de Ni se atribuye a un efecto sinérgico entre ambos metales. Este mismo efecto ha sido reportado en nanopartículas de NiRu estabilizadas con PVP en las cuales se obtuvieron nanopartículas esféricas con un diámetro de $2.0 \pm 0.5 \text{ nm}$, similares en tamaño a Ru puro (2 nm), pero mucho más pequeñas que el Ni puro $11.5 \pm 3.5 \text{ nm}$ ⁹². Esta tendencia también fue observada en nanopartículas de NiPt⁷⁸ y fue atribuida a la cantidad de platino presente.

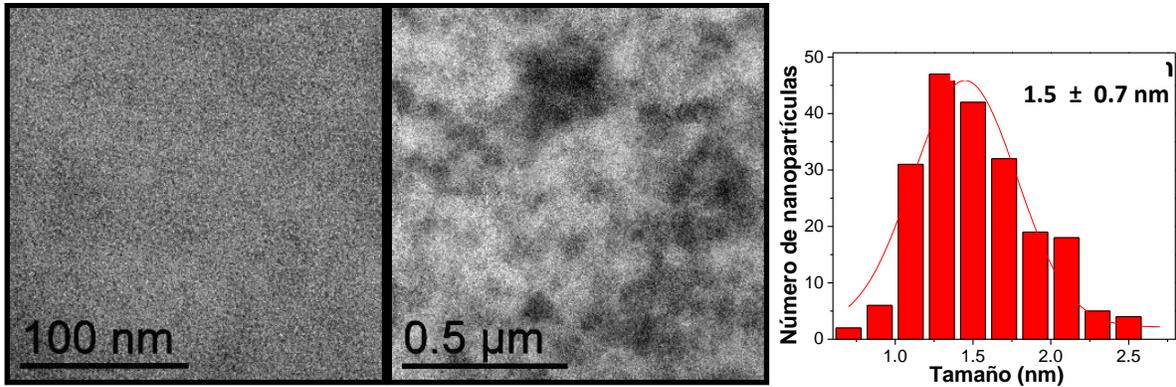


Figura 3.30. Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni_2Rh_8 usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

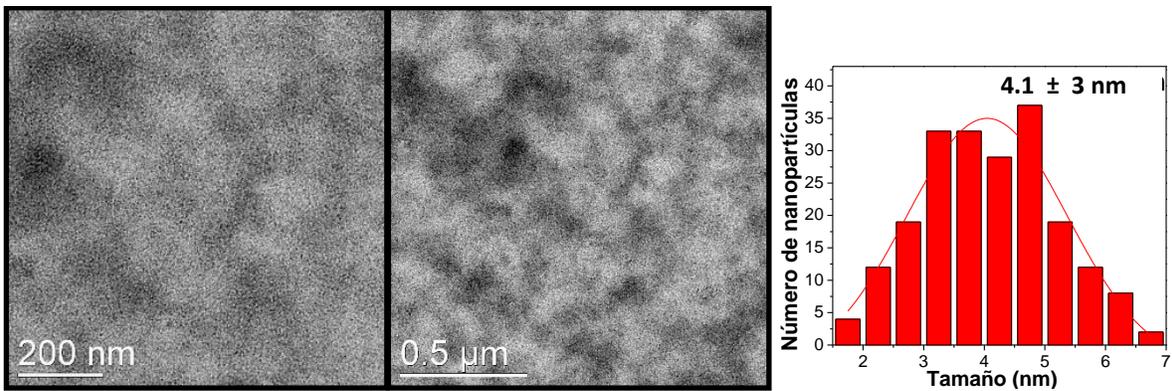


Figura 3.31. Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni_5Rh_5 usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños correspondiente.

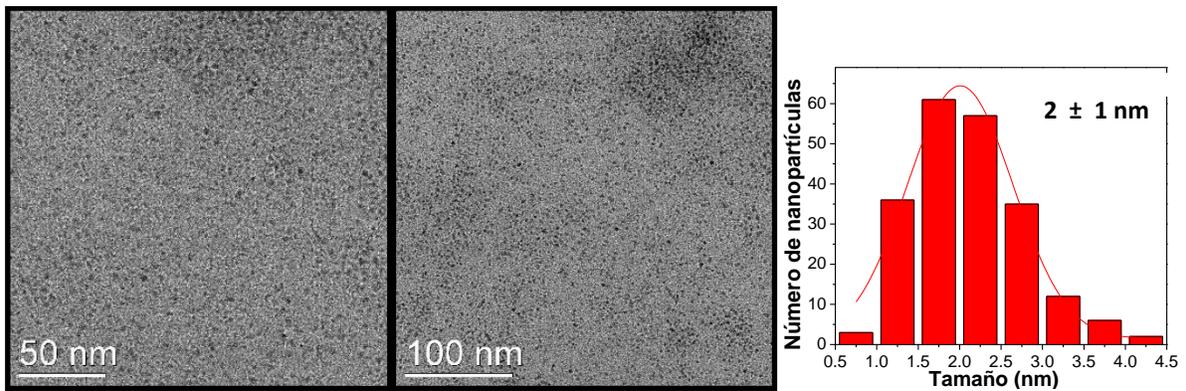


Figura 3.32. Micrografías de nanopartículas bimetálicas Ni_8Rh_2 usando PVP como estabilizante e histograma de distribución de tamaños.

3.2.3.4 Espectros FTIR de nanopartículas de Ni, Rh y NiRh estabilizadas con polivinilpirrolidona.

En la Figura 3.33 se muestran los espectros FTIR de las nanopartículas de Ni, Rh y NiRh estabilizadas con PVP, las bandas características de la PVP⁹³ se observan en todos los espectros confirmando la presencia de la PVP en todas las muestras. La banda ancha localizada entre 3600 y 3200 cm^{-1} es asignada al grupo hidroxilo. Los estiramientos simétrico y asimétrico C-H se localizaron en 2960 y 2922 cm^{-1} respectivamente. La banda localizada en 1652 cm^{-1} en el espectro de PVP pura pertenece al enlace C=O. La señal atribuida al enlace C=O se encuentra ligeramente desplazada en todas las muestras de nanopartículas estabilizadas con PVP lo cual puede ser atribuido a una interacción química entre el PVP y la superficie metálica⁹⁴.

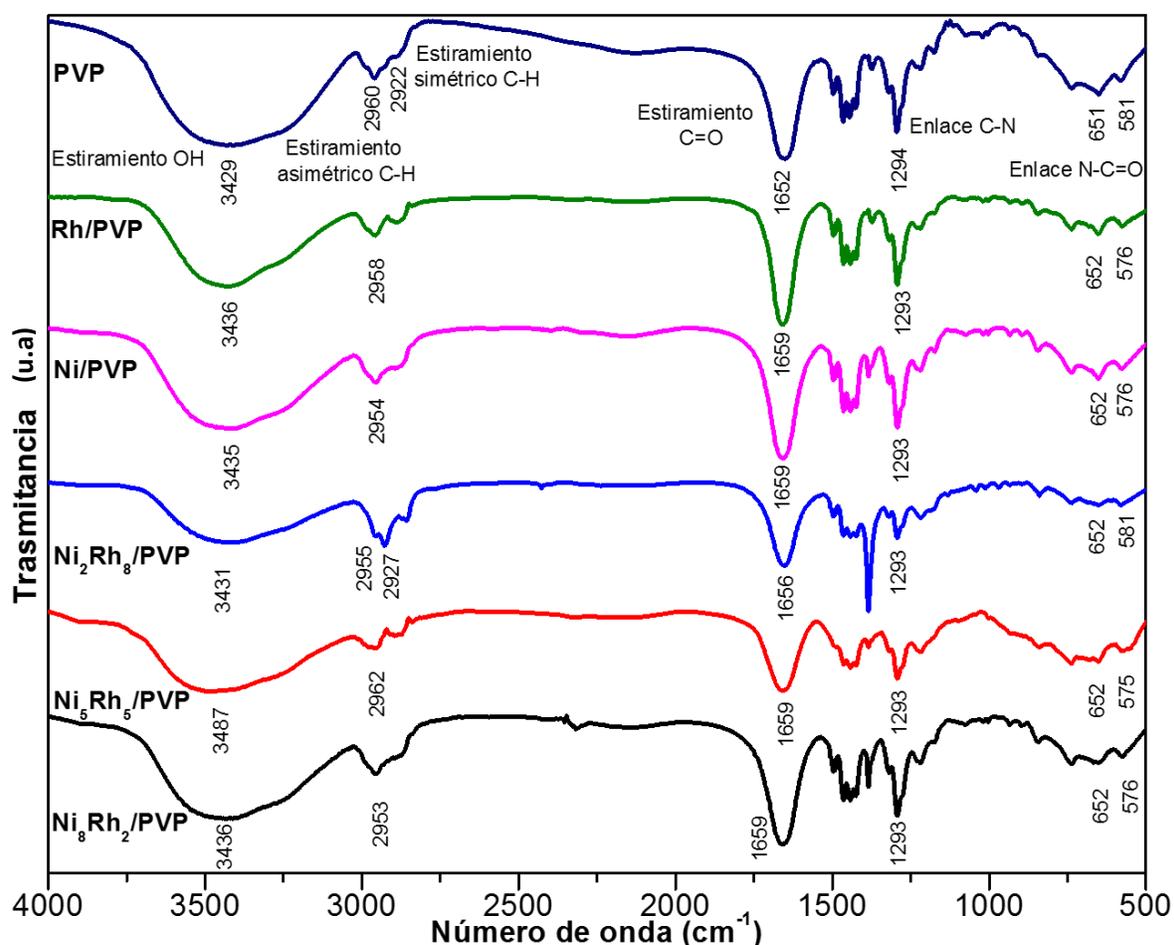


Figura 3.33. Espectros FTIR de nanopartículas estabilizadas con PVP.

3.3 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA.

La técnica de Dispersión de Luz Dinámica (por sus siglas en inglés DLS) es un análisis rápido, es una técnica no-intrusiva y sensible usada para caracterizar macromoléculas y coloides en disolución. Proporciona el diámetro hidrodinámico, y es factible para conocer la dispersión de tamaños de las partículas en disolución; sin embargo, en la literatura no hay

una estandarización para el reporte de sus resultados ya que pueden encontrarse investigaciones que reportan en volumen⁹⁵, intensidad^{96,97} y número⁹⁸. En esta investigación se ha decidido reportar los resultados en número de partículas medidas ya que puede ser comparado con las mediciones de TEM, las mediciones obtenidas de intensidad se inclinan hacia las partículas grandes porque éstas dispersan miles de veces más luz que las partículas más pequeñas. Los resultados obtenidos por TEM y DLS son comparados con el fin de establecer una relación entre el tamaño y el diámetro hidrodinámico. Primero se presentan los resultados de las nanopartículas de Ni con diferentes cadenas alquilo de la amina y después las nanopartículas de Ni, Rh y bimetalicas NiRh estabilizadas con HDA y PVP.

3.3.1 Nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas de diferente longitud de cadena alquilo.

En la Figura 3.34 se muestran los histogramas de tamaños de las nanopartículas de Ni estabilizadas con OCA, DDA, TDA, HDA y OTA. El tamaño del diámetro hidrodinámico para las nanopartículas de Ni estabilizadas con OCA es 70 ± 14 nm con un índice de polidispersidad de 0.471 y el tamaño promedio de las nanoestructuras por TEM es 20.5 ± 8 nm. Los resultados de DLS no son muy confiables para este sistema ya que por TEM se observó que las nanopartículas no son esféricas y DLS asume que son esféricas para los cálculos; sin embargo, como primer dato obtenido puede ser útil para la estimación de resultados esperados ya que al observarlo se puede inferir que si se obtienen nanopartículas menores de 100 nm. En las nanopartículas de Ni estabilizadas con DDA las mediciones de diámetro hidrodinámico por DLS son de 8.2 ± 2 nm y el índice de polidispersidad es 0.374 indicando una baja dispersión de tamaños. Comparando con los resultados obtenidos por TEM de 16.9 ± 6 nm, por definición el radio hidrodinámico no puede ser menor por lo que se puede atribuir el obtener menor tamaño de diámetro hidrodinámico a una mejor estabilidad en disolución con la DDA. Usando como estabilizante TDA con concentración de 2 y 10 estabilizantes, en las gráficas de DLS se aprecia la misma tendencia que en TEM: menor tamaño y dispersión con 10 equivalentes de estabilizante (21.5 ± 6 nm vs 17.5 ± 4 nm). Esta técnica rápidamente puede dar una idea del efecto de la cantidad de estabilizante en las nanopartículas en disolución. En las nanopartículas de Ni estabilizadas con HDA se obtuvo un tamaño de radio hidrodinámico de 15.3 ± 4 nm contra 9.6 ± 4 nm obtenido por TEM y en Ni con ODA de 42 ± 19 nm contra 13.7 ± 6 nm, en las micrografías de esta última se observa una tendencia a la aglomeración lo que podría ser la causa del tamaño obtenido por DLS.

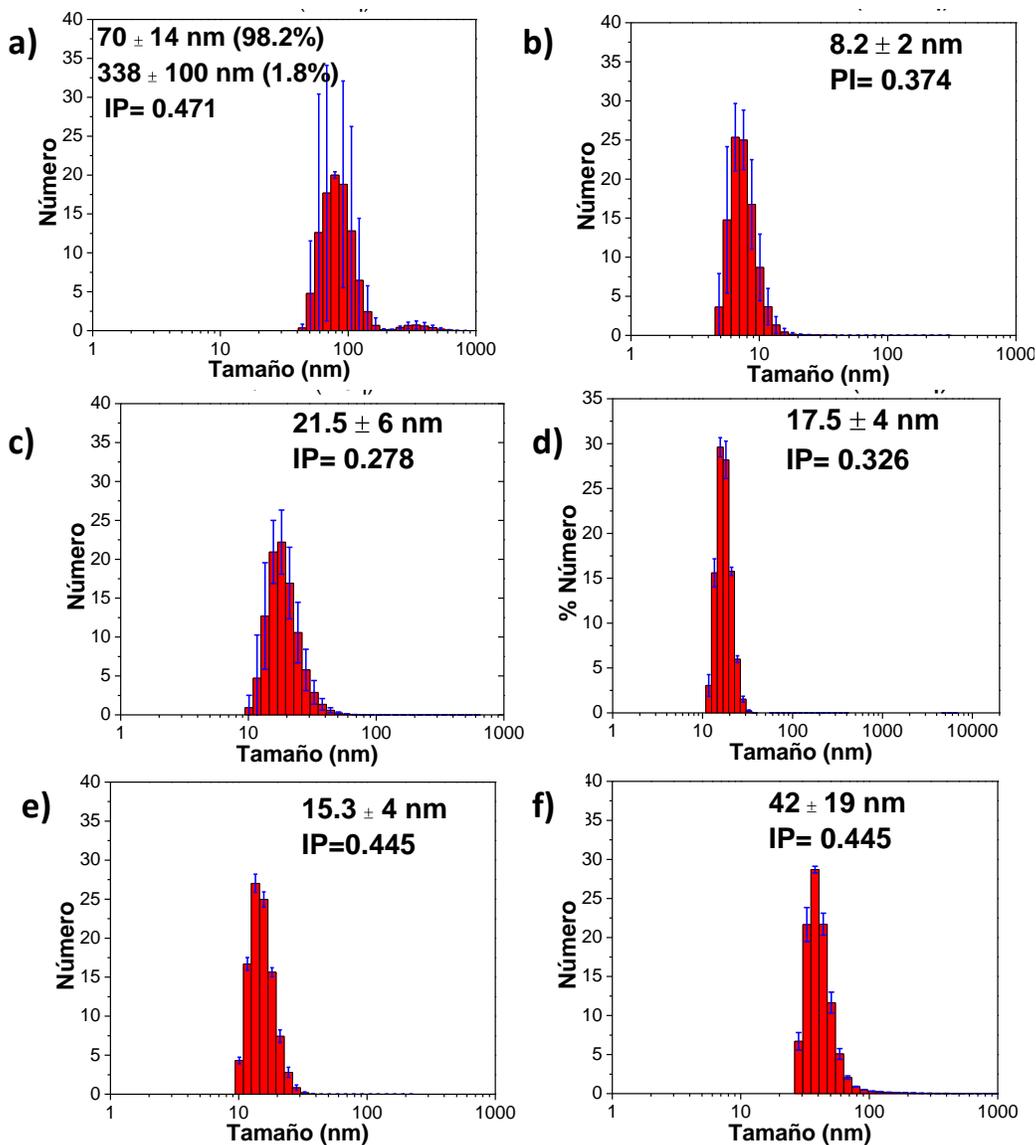


Figura 3.34. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de a) Ni/OCA b) Ni/DDA c) Ni/TDA (2 eq.) d) Ni/TDA (10 eq.) e) Ni/HDA y f) Ni/ODA.

En la Figura 3.35 se muestra una gráfica comparativa de los diámetros obtenidos por DLS de las nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas de diferente longitud de cadena alquilo. Usando OCA se tiene el diámetro más grande lo cual concuerda con los resultados obtenidos por TEM. Las nanopartículas de Ni estabilizadas con HDA y TDA (2 y 10 eq.) se encuentran en un intervalo de tamaño muy similar entre sí, al igual que en los resultados obtenidos por TEM. Se observa que el ancho de la gráfica con dos equivalentes es más grande y muestra un amplio intervalo de tamaños en concordancia con TEM.

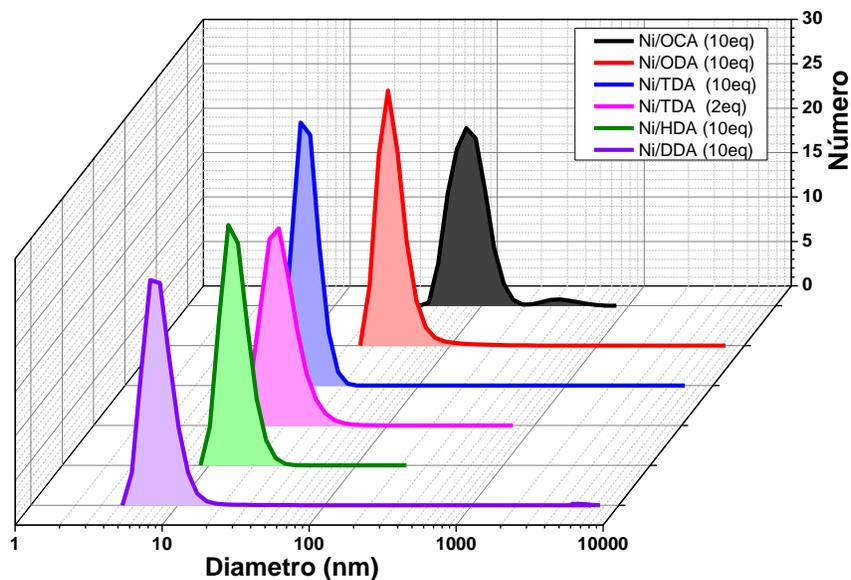


Figura 3.35. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de Ni estabilizadas por aminas.

Los tamaños obtenidos por DLS y TEM no son iguales por que se refieren a cosas diferentes, por DLS se obtiene el radio hidrodinámico que es el diámetro por TEM más el estabilizante y una capa de disolvente como puede observarse en el esquema de la Figura 3.36.

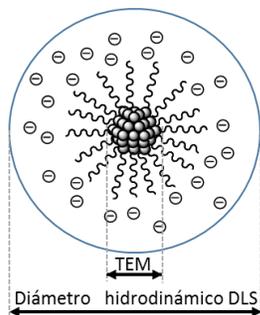


Figura 3.36. Esquema representativo del diámetro hidrodinámico⁹⁹.

Tomando en cuenta lo anterior se pueden comparar los resultados obtenidos por ambas técnicas. También es importante considerar que los nanomateriales cuando están en disolución no necesariamente conservan su tamaño nanométrico. Se ha encontrado que los resultados por DLS están en función de los materiales⁹⁹, por citar un ejemplo en nanopartículas de ZrO_2 y SiO_2 ¹⁰¹, la sílice presentó un valor ligeramente más alto en DLS, en cambio valores considerablemente más altos se obtuvieron para nanopartículas de ZrO_2 comparadas contra TEM. Estas diferencias en los materiales fueron atribuidas a la influencia de la capa hidrodinámica, que es más pronunciada para óxido de zirconio en forma de facetas que para la sílice que es esférica. Lo anterior es el mismo comportamiento que presentaron las nanopartículas de Ni estabilizadas con octilamina. En la mayoría de los sistemas obtenidos en esta investigación a excepción de las nanopartículas de Ni

estabilizadas con DDA el tamaño de diámetro hidrodinámico como es de esperarse, es mayor que el obtenido por TEM¹⁰². Los índices de polidispersidad obtenidos fueron altos: Ni/OCA=0.471, Ni/DDA=0.374 Ni/TDA (2 eq)=0.278 Ni/TDA (10 eq)= 0.326, Ni/HDA= 0.445 y Ni/ODA= 0.445, todas las muestras son polidispersas, ya que su índice de polidispersidad es mayor a 0.100¹⁰³.

La Figura 3.37 muestra la gráfica que compara los tamaños en intensidad por DLS y con ella se pueden explicar los altos índices de polidispersidad. El intervalo de tamaños puede observarse mejor en intensidad ya que todas las nanopartículas dispersan la luz en menor o mayor intensidad pero cuando se usa número se desprecian las minorías. En el gráfico se observa que en la mayoría de las muestras existe un porcentaje alto de partículas pequeñas pero también un porcentaje pequeño de partículas de tamaños mayores o agregados.

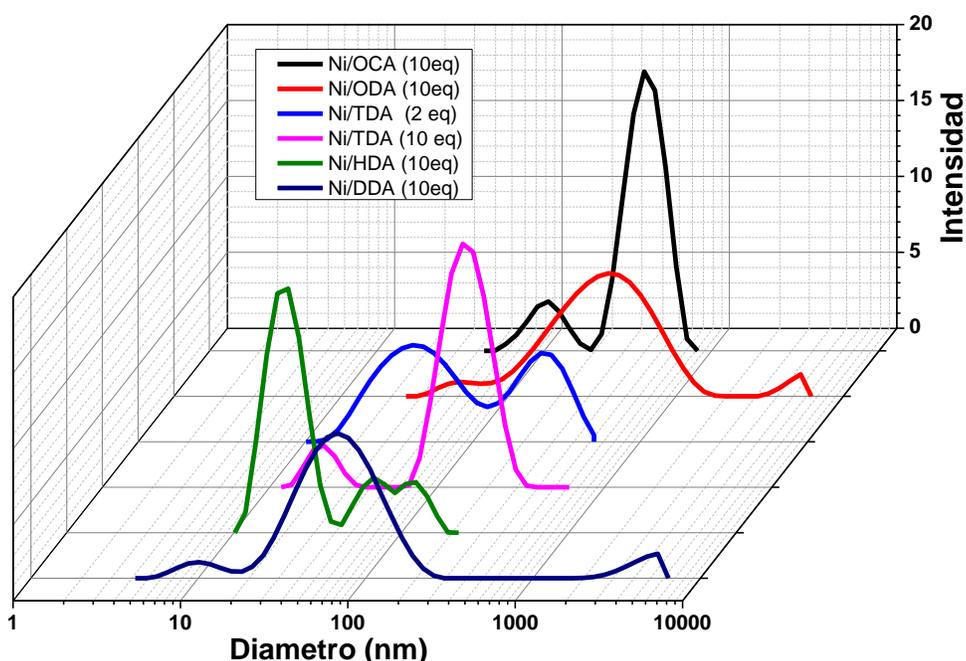


Figura 3.37. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas en intensidad.

3.3.2 Nanopartículas de Ni, Rh y bimetalicas NiRh estabilizadas con HDA.

En la Figura 3.38 se muestran los histogramas obtenidos por DLS de las nanopartículas Ni y Rh estabilizadas con HDA. Las nanopartículas de Rh presentan una mejor estabilidad en disolución contra las de Ni apreciándose por tamaños más reducidos, las nanopartículas de Ni estabilizadas con 5 equivalentes de HDA tienen un tamaño por DLS de 39.2 ± 10 nm contra 3.4 ± 1 nm obtenido por TEM lo que podría significar una aglomeración de las partículas en disolución. Las nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA presentan tamaños por DLS de 11.3 ± 2 , 9.2 ± 2 y 9 ± 2 nm contra 5.7 ± 2 nm, 6.3 ± 2 nm y 6 ± 2 nm obtenidos por TEM para 1, 2 y 5 equivalentes de estabilizante, respectivamente. Se observa una tendencia a disminuir el tamaño al aumentar el contenido del estabilizante en las

mediciones por DLS de donde se puede concluir que a una mayor cantidad de estabilizante mayor estabilidad en disolución y por lo tanto menor tamaño de partículas.

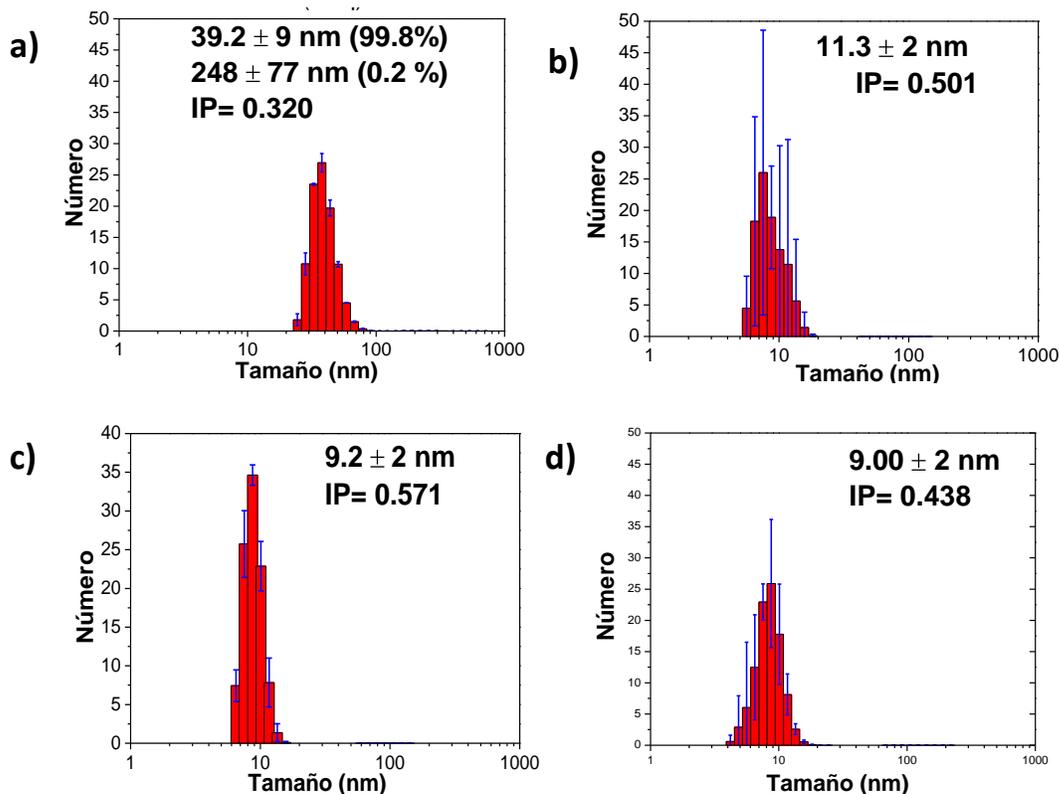


Figura 3.38. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con HDA a) Ni (5 eq), b) Rh (1 eq.), c) Rh (2 eq.) y c) Rh (5 eq.)

En la Figura 3.39 se muestra la distribución de tamaños por DLS de las nanopartículas de NiRh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA, los resultados obtenidos son 6.4 ± 0.9 nm, 9.3 ± 2 nm y 19.4 ± 3 nm contra 1.7 ± 0.6 nm, 1.6 ± 0.7 nm y 1.8 ± 0.7 nm, para Ni_2Rh_8 , Ni_5Rh_5 y Ni_8Rh_2 respectivamente. No se observa la misma tendencia en tamaños obtenidos respecto a las mediciones por TEM pero si con la cantidad de uno u otro metal utilizada, conforme se aumenta la cantidad de Ni en las nanopartículas bimetalicas el tamaño del radio hidrodinámico aumenta. En la Figura 3.39 también se muestra la gráfica comparativa de las nanopartículas estabilizadas con HDA. Los índices de polidispersidad obtenidos son 0.320, 0.501, 0.571, 0.438, 0.775, 0.471 y 0.332 para nanopartículas estabilizadas con HDA de Ni (5eq.), Rh (1eq), Rh (2 eq), Rh (5eq), Ni_2Rh_8 , Ni_5Rh_5 y Ni_8Rh_2 respectivamente. Todos los sistemas son polidispersos al tener un índice de polidispersidad mayor a 0.1 y se atribuye este resultado a la alta diversidad de tamaños encontrados por DLS, lo anterior puede apreciarse en la Figura 3.40 donde se muestra una gráfica comparativa de tamaños de diámetro hidrodinámico en intensidad.

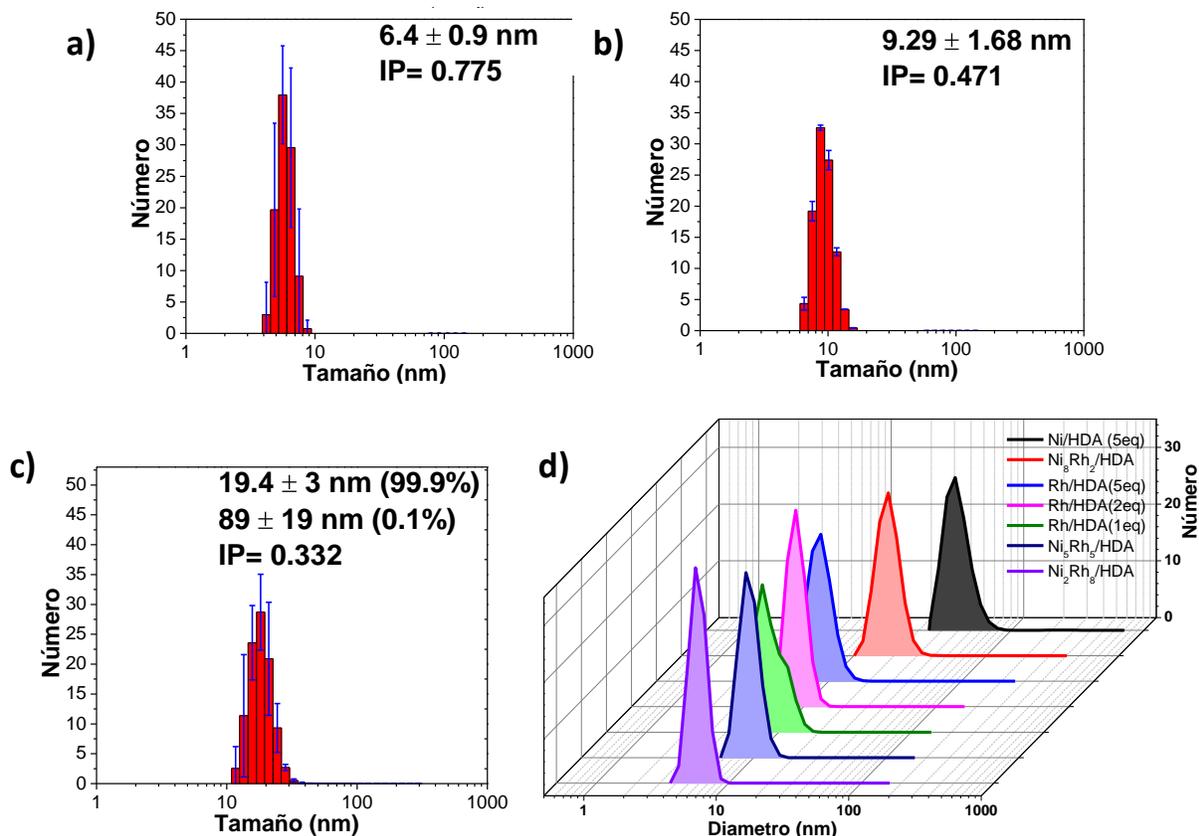


Figura 3.39. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con 5 equivalentes de HDA a) Ni₂Rh₈, b) Ni₅Rh₅, c) Ni₈Rh₂, y d) gráfica comparativa de tamaños por DLS.

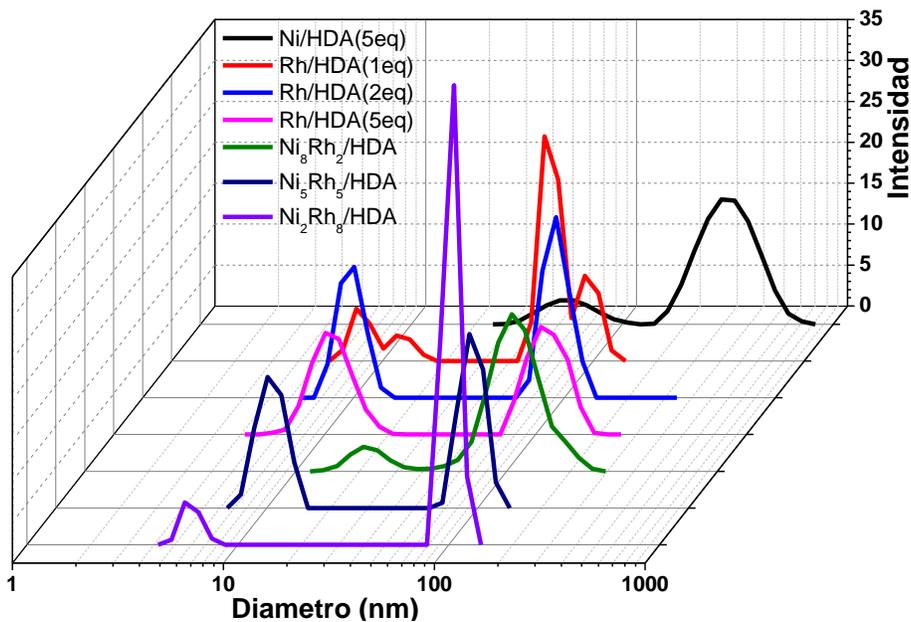


Figura 3.40. Gráfica comparativa de la distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico en intensidad de las nanopartículas de Ni, Rh y NiRh estabilizadas con HDA.

3.3.2 Nanopartículas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con PVP.

En la Figura 3.41 se muestran los resultados de los tamaños obtenidos de diámetro hidrodinámico obtenidos por DLS de las nanopartículas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con PVP. Los tamaños son muy grandes comparados con los obtenidos por TEM. En la gráfica comparativa se aprecia la misma tendencia que con HDA, un aumento en el tamaño conforme aumenta la cantidad de Ni.

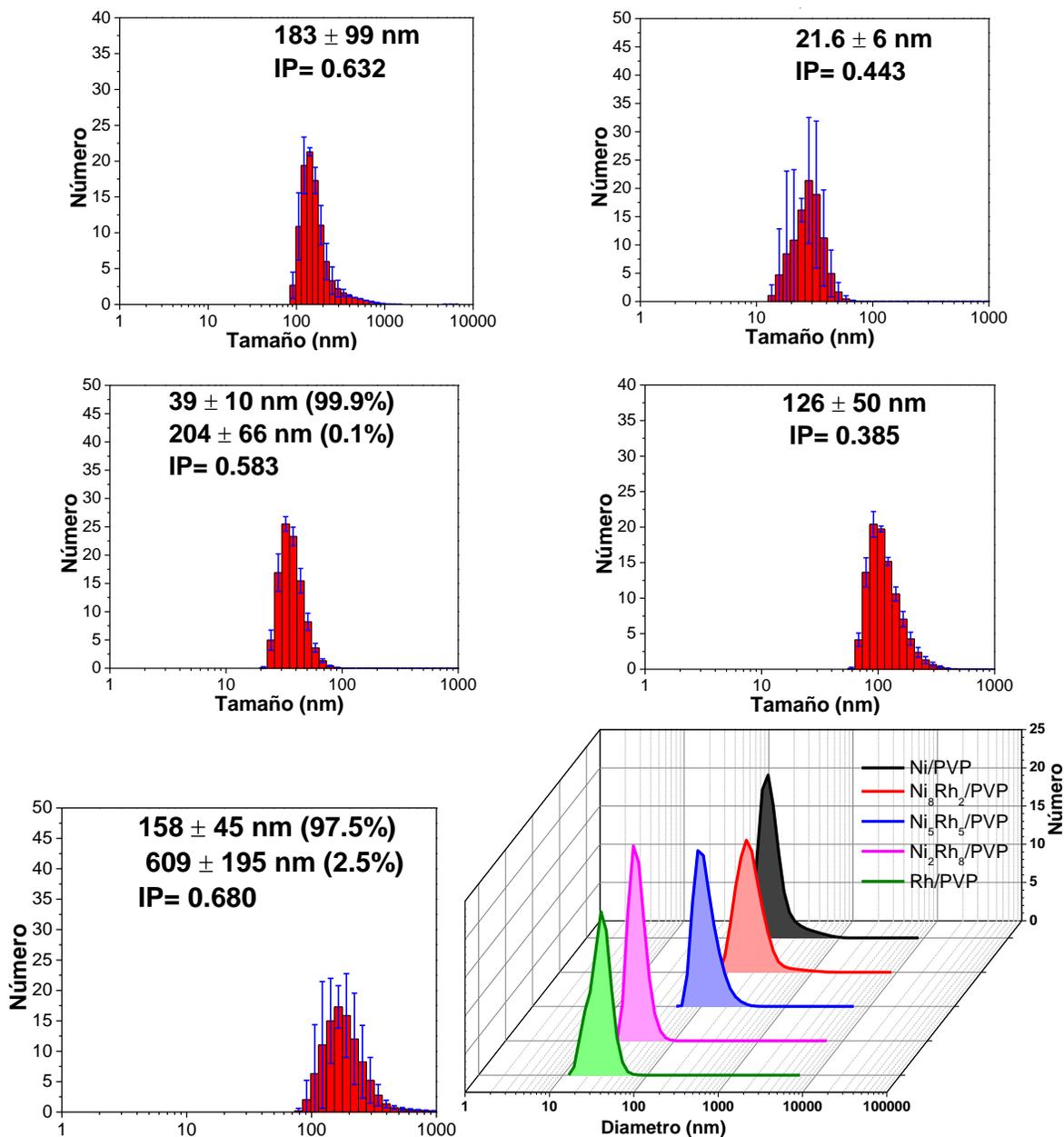


Figura 3.41. Distribución de tamaños de diámetro hidrodinámico de nanopartículas estabilizadas con PVP a) Ni, b) Rh, c) Ni₂Rh₈ d) Ni₅Rh₅, e) Ni₈Rh₂ y f) gráfica comparativa.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES).

En la Tabla 3.1 Se muestran los resultados del contenido metálico de las muestras estabilizadas con HDA, en las monometálicas de Rh no se observan los resultados esperados ya que al aumentar la cantidad de estabilizante debería disminuir también el contenido metálico, lo anterior podría significar que la reacción no se llevó a término. En las relaciones de Ni y Rh también se ve un menor porcentaje metálico al esperado lo que atribuye a reacciones incompletas del Rh ya que Ni da un porcentaje muy cercano al teórico, las relaciones molares no se cumplen y en todas la cantidad de Rh es menor a la teórica.

Tabla 3.1 Resultados de ICP de nanopartículas de Ni, Rh y bimetalicas NiRh estabilizadas con HDA.

Muestra	Ni (% teórico)	Rh (% teórico)	Ni (%)	Rh (%)	Ni:Rh (mol/mol)
Ni/HDA	4.60	-	4.60	-	1:0
Ni ₂ Rh ₈ /HDA	1.10	7.90	0.96	0.47	7.8:2.2
Ni ₅ Rh ₅ /HDA	2.30	4.00	1.87	1.79	6.5:3.5
Ni ₈ Rh ₂ /HDA	3.70	1.60	3.58	1.32	8.2:1.8
Rh/HDA 1 eq	-	29.51	-	8.72	0:1
Rh/HDA 2 eq	-	17.30	-	3.85	0:1
Rh/HDA 5 eq	-	10.24	-	7.40	0:1

En la tabla se observan los porcentajes obtenidos de los monometálicos Ni y Rh son ligeramente inferiores a los teóricos, las relaciones de los bimetalicos son las esperadas con la excepción de la relación 5:5 donde la cantidad de Rh obtenida está por debajo de la esperada atribuyéndose esto a que la reacción no se completó.

Tabla 3.2 Resultados de ICP de nanopartículas de Ni, Rh y bimetalicas NiRh estabilizadas con PVP.

Muestra	Ni (%)		Rh (%)		Ni:Rh (mol/mol)
Ni/PVP	9.19	-	7.08	-	1:0
Ni ₂ Rh ₈ /PVP	1.10	7.90	1.17	6.58	2.4:7.6
Ni ₅ Rh ₅ /PVP	3.30	5.80	2.63	2.74	6.3:3.7
Ni ₈ Rh ₂ /PVP	6.30	2.80	4.60	2.19	7.8:2.2
Rh/PVP	-	9.15	-	6.37	0:1

3.5 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

3.5.1 Evaluación de nanopartículas de Ni con diferentes aminas como estabilizantes.

En la Figura 3.42 se muestran las curvas $M-H$ (con $H_{max} = 20\ 000$ Oe) para las nanopartículas de Ni estabilizadas con 10 equivalentes de amina de diferente longitud de cadena alquilo. Se observa para todas las muestras una clara respuesta ferromagnética, con valores de saturación magnética (M_s) que van desde 5 hasta 30 emu/g. Obteniendo

gráficamente los datos de histéresis se observa que los campos coercitivos (H_c) varían entre 30 y 80 Oe, lo que confirma el carácter ferromagnético de todas las muestras.

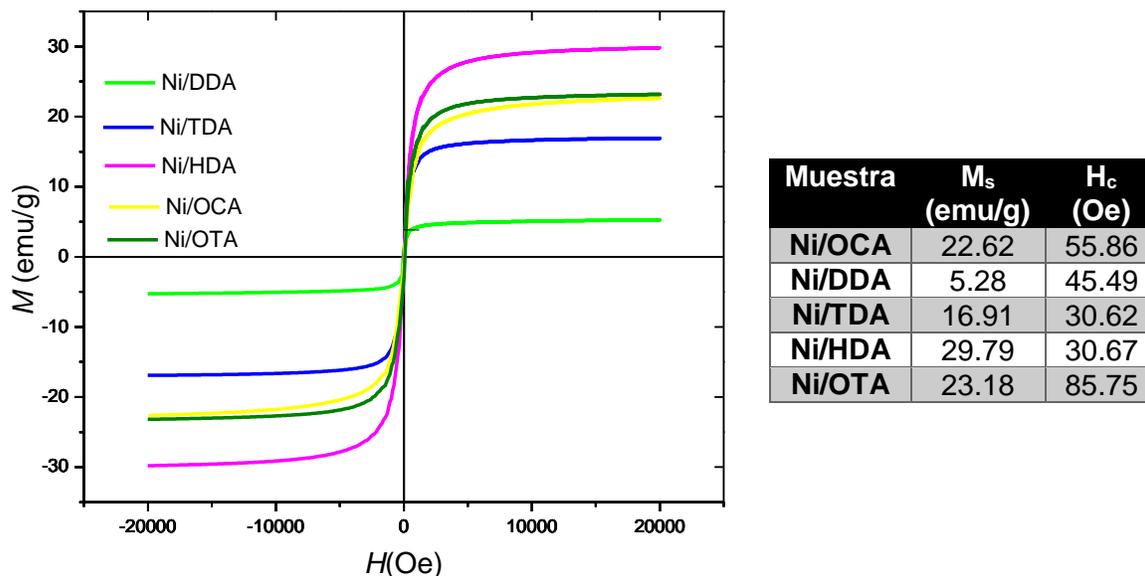


Figura 3.42. Curvas M - H y tabla de resultados para nanopartículas de Ni con estabilizantes diferentes

La M_s sigue una tendencia creciente, no lineal, pero con aumentos significativos como puede observarse en la Figura 3.43 a), ya que inicia en 5 emu/g y termina cerca de 30 emu/g. Analizando la gráfica de la Figura 3.43 b) no se observa tendencia de la M_s con respecto al tamaño de las nanopartículas ni la longitud de cadena alquilo de las aminas estabilizantes. Por otra parte, el valor de H_c tiene una tendencia a incrementar conforme aumenta el tamaño de partícula. La saturación magnetización más alta combinada con un valor bajo de coercitividad se obtiene cuando es usada la hexadecilamina como estabilizante; sin embargo, los valores de magnetización y coercitividad fueron inferiores a los del Ni en bulto ($M_s \sim 55$ emu/g y $H_c \sim 100$ Oe)⁶⁷.

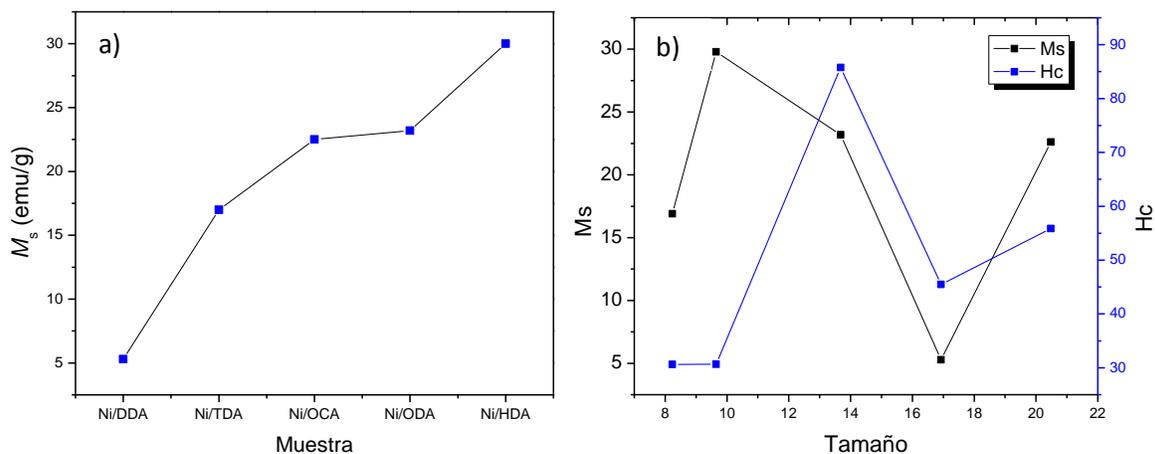


Figura 3.43. Gráficas de nanopartículas de Ni a) magnetización de saturación en función del estabilizante y b) M_s y H_c con respecto al tamaño.

Los valores bajos de M_s obtenidos en las nanopartículas de Ni estabilizadas con aminas comparados con el Ni en bulto pueden deberse a varios factores: (1) la presencia de impurezas en la superficie de las nanopartículas en especial el estabilizante amina que es diamagnético⁴³ u óxido de níquel que es paramagnético⁴⁶ ya que reducen el momento magnético de las nanopartículas, (2) la cristalinidad de las nanopartículas ya que si son muy pequeñas y débilmente ordenadas con una relación área volumen muy alta presentan muchos defectos y distorsiones de red resultando en una mayor distorsión de la anisotropía magneto-cristalina, (3) “zonas muertas”¹⁰⁴ en los límites de grano, en estas áreas la estructura es deformada y por lo tanto no contribuyen al comportamiento ferromagnético; se atribuyen los valores obtenidos a una combinación entre el tamaño de partícula combinado la presencia del estabilizante amina en la superficie de las nanopartículas metálicas comprobada por FTIR.

En la coercitividad se observa una tendencia a aumentar con el incremento de tamaño fue observada previamente en nanopartículas de Ni¹⁰⁵ con estabilizante HDA y fue atribuida a un crecimiento de la anisotropía magnética de las nanopartículas ya que la coercitividad del material magnético depende fuertemente de la anisotropía de forma, cuando una partícula no es perfectamente esférica, el campo de desmagnetización no será igual para todas las direcciones otro factor importante en la coercitividad son las impurezas ya que pueden actuar como un obstáculo entre el movimiento de las paredes de los dominios incrementándola⁴⁶.

3.6 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NiRh/PVP.

En la Figura 3.44 se muestra la curva $M-H$ (con $H_{max} = 20\ 000$ Oe) para las nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP. La respuesta de estas nanopartículas es claramente ferromagnética, con valores de saturación magnética de 12.5 emu/g con un campo coercitivo de 37 Oe, consecuencia de la misma histéresis magnética. La M_s es significativamente menor a la M_s de Ni en bulto (57 emu/g) y también de los resultados obtenidos previamente con esta misma síntesis (30 emu/g⁶⁶) esto es atribuido a la contribución de dos factores primero un efecto de “dilución” provocado por el estabilizante, el cual reduce marcadamente el momento magnético por unidad de volumen y a la posible presencia de óxidos en la superficie de las nanopartículas.

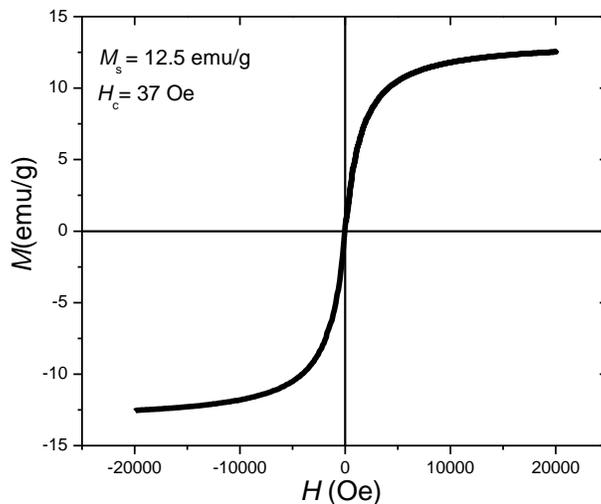


Figura 3.44. Curva M - H para las nanopartículas de Ni estabilizadas con PVP.

En las nanopartículas bimetálicas NiRh todas las curvas M - H , muestran una señal magnética muy débil con algo de ruido, debido a la cercanía del límite de resolución del equipo como se observa en la Figura. 3.45. La forma de las curvas M - H es típicamente diamagnética (curva M - H lineal y con pendiente negativa), lo que implica que los átomos en las nanopartículas no tienen momento magnético propio, o bien, que dicho momento magnético se ha reducido considerablemente hasta quedar por debajo del límite de detección del equipo. Esta fuerte disminución del momento magnético de los átomos de Ni puede deberse a un efecto combinado de la adición de átomos de Rh y/o al estabilizante mismo. El hecho de que haya un cambio de pendiente en las curvas M - H , y por tanto, en la susceptibilidad magnética $\chi = M/H$, implica que debe existir un efecto en la respuesta magnética provocado por los átomos de Rh. En este sentido, las nanopartículas con menor Rh (Ni_8Rh_2) cambiaron notablemente la repuesta magnética de las nanopartículas de Ni, al pasar de curva ferromagnética (Figura 3.40) a curva M - H diamagnética con una M de apenas 0.08 emu/g (reducción de 3 órdenes de magnitud). Para Rh_5Ni_5 se observa una fuerte disminución de la susceptibilidad. Para las nanopartículas de Rh_8Ni_2 , la susceptibilidad se recupera marcadamente, mientras que para las nanopartículas de Rh se conserva la respuesta diamagnética pero con mayor susceptibilidad. Llama la atención de las nanopartículas de Rh, la cual es puramente diamagnética, lo que indica con claridad que los átomos del Rh no presentan momento magnético resultante.

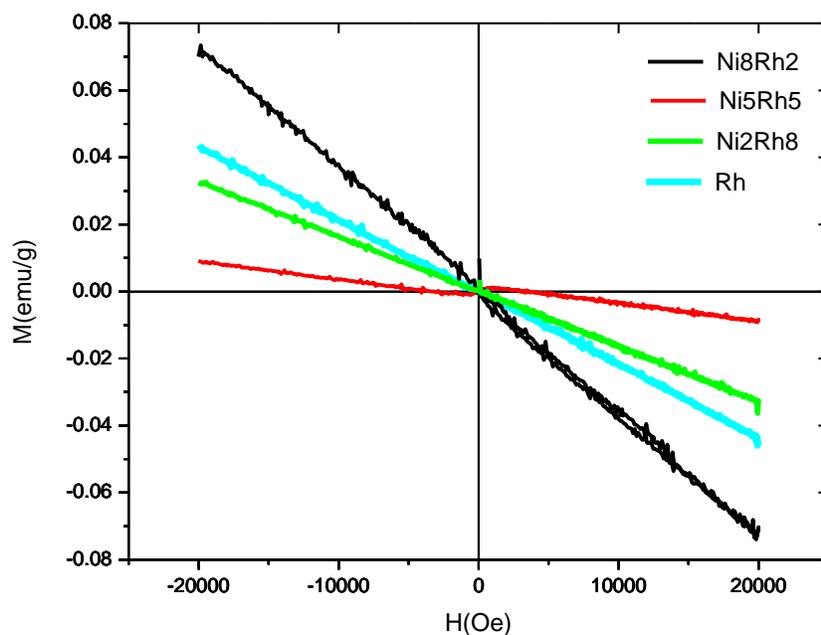


Figura 3.45. Curvas $M-H$ amplificada para las nanopartículas NiRh mostrando un comportamiento diamagnético con susceptibilidad magnética variable.

Al ampliar las gráficas de la Figura anterior para buscar posibles deslizamientos de las secciones positiva-negativa de las curvas de histéresis, la única composición que mostró desviación del comportamiento lineal fue Ni_5Rh_5 , la cual deja ver una respuesta ferromagnética débil compitiendo con la contribución diamagnética del portamuestras, como se ilustra en la Figura 3.46. Esto sugiere que, para dicha composición, el efecto de la adición de átomos de Rh a las nanopartículas de Ni es propiciar la aparición de un momento magnético resultante por átomo. Este efecto puede deberse a la influencia del contenido de Rh en la celda unitaria de las nanopartículas de Ni.

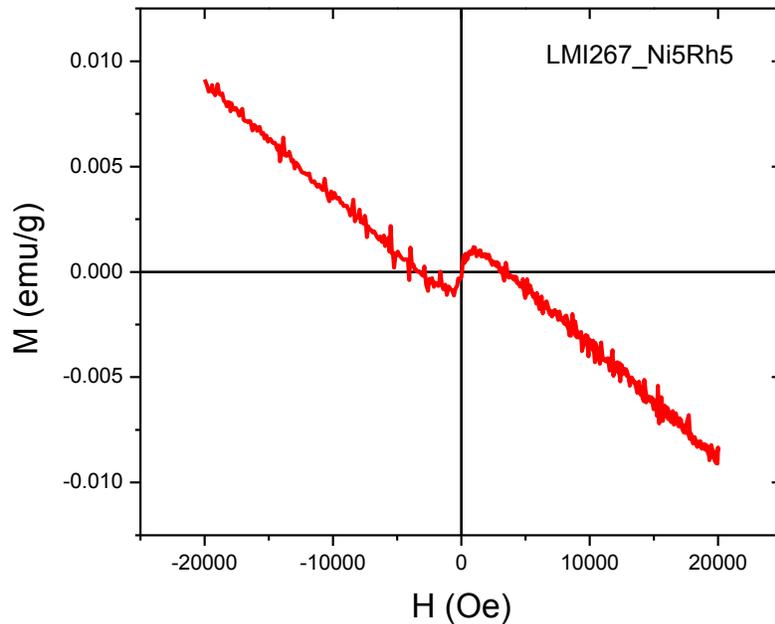
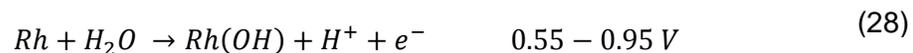


Figura 3.46. Curva M - H amplificada para las nanopartículas de Ni_5Rh_5 .

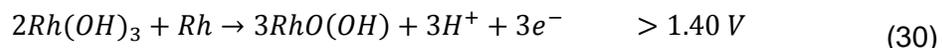
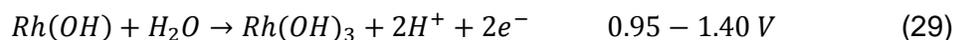
3.7 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.7.1 Voltametría cíclica.

En las Figuras 3.47 y 3.48 se presenta la respuesta voltamperométrica de los sistemas de Rh y NiRh estabilizados con HDA. Primero se realizó un barrido de potencial con una velocidad de 200 mV s^{-1} (50 ciclos) con una ventana de potencial de -0.1 a 1.64 V con la finalidad de limpiar la superficie de capas de óxidos, oxígeno molecular e impurezas adsorbidas en la superficie del electrodo. Posteriormente se realizó la activación del material con un barrido de potencial en un intervalo de -0.05 a 1.65 V a una velocidad de 50 mV s^{-1} (50 ciclos). Durante la activación se lleva a cabo una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza el material. La adsorción/desorción de hidrógeno se presenta en Rh a potenciales de -0.05 hasta -0.2 V^{106} y puede observarse en los voltamogramas solo para algunos sistemas. En todos los sistemas en menor o mayor medida se observa un pico anódico alrededor de 0.7 V que puede ser atribuido a la formación de $\text{Rh}(\text{OH})$, de acuerdo con la siguiente reacción¹⁰⁷:

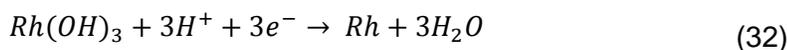
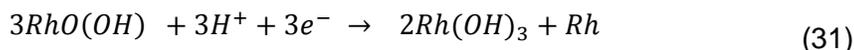


Un desplazamiento en del potencial en dirección positiva a partir de 0.80 presenta una región capacitiva comúnmente referida a la formación de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ de acuerdo a las reacciones:



En el proceso inverso, solamente se observa el pico relacionado a la reducción de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ a un potencial de aproximadamente 0.25 V vs ENH, en las muestras de nanopartículas de

Rh estabilizadas con 1 equivalente de HDA y las nanopartículas bimetálicas Ni₅Rh₅ en los voltamogramas de limpieza y de activación. Las reacciones de reducción son:



Los picos atribuidos con el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno solo se observaron en dos muestras, Ni₂Rh₈ y en Rh monometálico estabilizado con un equivalente de HDA. La absorción se presenta a 0.15 V y la desorción a 0 V pero ambas desaparecen al realizar los ciclos a 50 mV s⁻¹ lo que puede indicar una desactivación de los catalizadores.

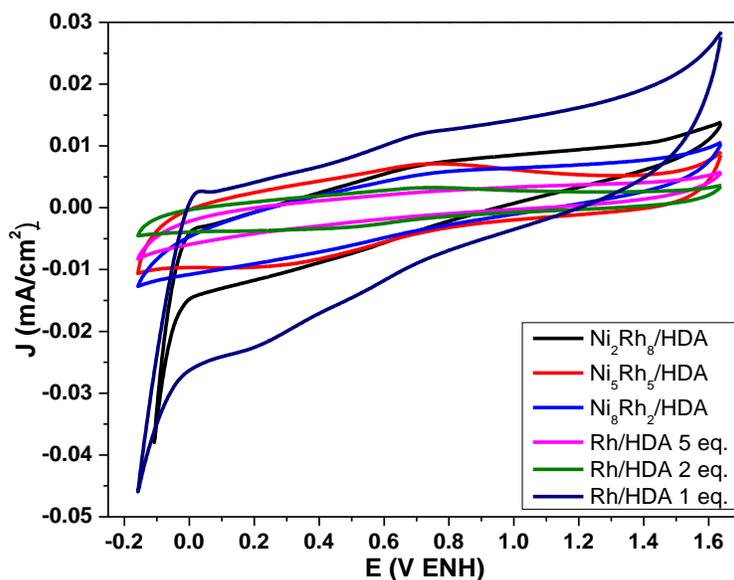


Figura 3.47. Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con HDA en una disolución 0.5 M de H₂SO₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 200 mV s⁻¹.

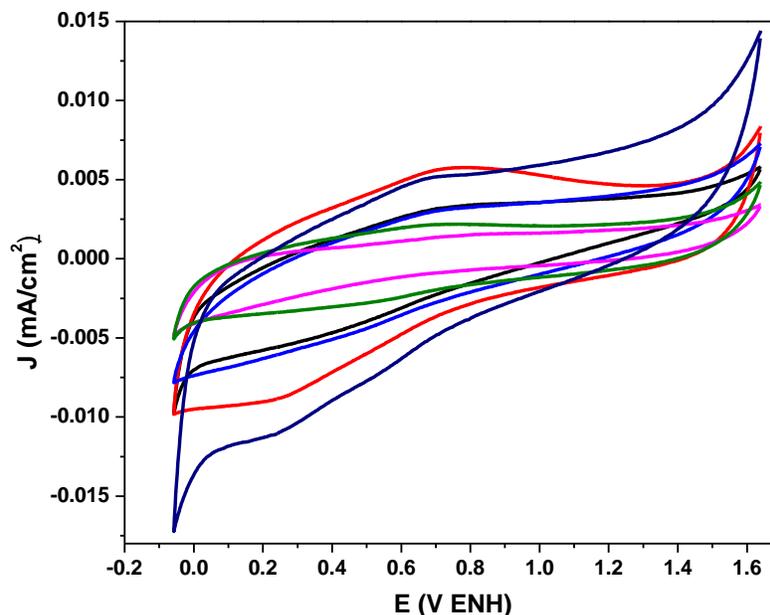


Figura 3.48. Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con HDA en una disolución 0.5 M de H₂SO₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50mV s⁻¹.

En las Figuras 3.49 y 3.50 se muestran las nanopartícula de Rh y NiRh estabilizadas con PVP. Las muestras fueron evaluadas al mismo intervalo de potencial que las nanopartículas estabilizadas con HDA, a una velocidad de 200 y 50 mV s⁻¹. En estos voltamogramas se presenta un pico anódico alrededor de 0.7 V atribuido a la formación de Rh(OH), el cual es más pronunciado en la fase de limpieza y disminuye en la fase de activación. Por su parte, solo el sistema Ni₅Rh₅ presenta el proceso de reducción de Rh³⁺ en la parte catódica a un potencial de 0.2 y 0 V solo en la fase de limpieza desapareciendo estas dos señales en la fase de activación. Este proceso de reducción se realiza a través de la ecuación 31.

El pico anódico localizado a 0.15 V aproximadamente en la muestra de Ni₅Rh₅ se atribuye a la desorción de H desaparece al aumentar el número de ciclos de barrido. Como puede observarse en las Figuras 3.49 y 3.50 la densidad de corriente de los sistemas analizados depende fuertemente del número de ciclos utilizados para su activación y barrido; sin embargo, debido al tipo de aplicación propuesta en donde los sistemas deberán utilizarse en procesos de carga y descarga, se consideró continuar con el análisis aún con esta disminución de la actividad y compararla con catalizadores comerciales.

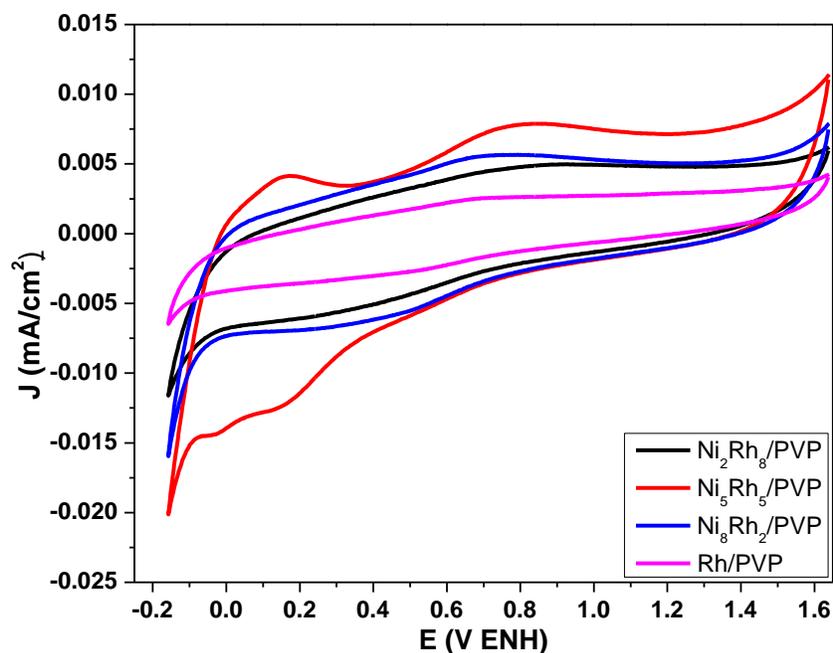


Figura 3.49. Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con PVP en una disolución 0.5 M de H₂SO₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 200 mV s⁻¹.

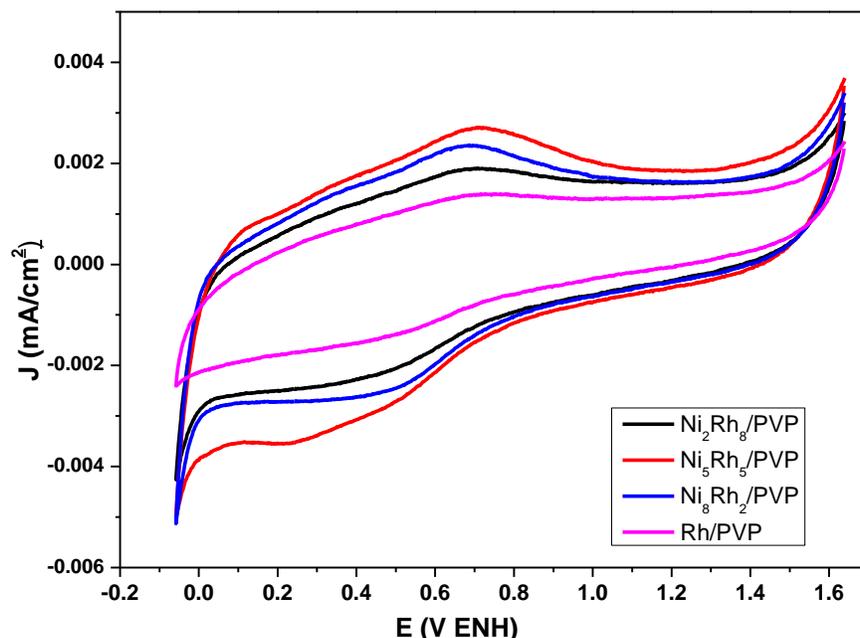


Figura 3.50. Voltametría cíclica de nanopartículas de Rh y NiRh estabilizadas con PVP en una disolución 0.5 M de H₂SO₄ después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50 mV s⁻¹.

La Figura 3.51 muestra las voltametrías de las nanopartículas de Rh y NiRh soportadas en vulcano estabilizadas con (a) HDA y (b) PVP y su comparación con un electrocatalizador comercial de PtRh/Vulcano, utilizando el mismo procedimiento de preparación de la

muestra. El catalizador comercial utilizado con fines comparativos es una aleación RhPt soportado en vulcano con 10% de contenido metálico. Este catalizador PtRh presenta las señales características de la aleación PtRh en medio ácido que ha sido previamente discutida por otros autores¹⁰⁸. La adsorción-desorción de hidrógeno se presenta en el intervalo de -0.05 a 0.22 V. El pico localizado en el intervalo 0.7 V aproximadamente se atribuye a la formación de hidróxido de Rh con una subsecuente transformación a Rh(OH)₃. Finalmente a potenciales mayores 0.9-1.4 puede observarse la obtención de PtO y RhO(OH)₃. El barrido en dirección negativa muestra la reducción de PtO y RhO(OH)₃ a 0.55 V así como las reacciones de adsorción de hidrógeno en la misma región en la cual se esperaría la reducción de Rh(OH) y Rh(OH)₃.

La comparación del catalizador comercial con los diferentes sistemas analizados indica una fuerte dependencia de la actividad con el tipo de estabilización alcanzada. La HDA al ser un ligando débil en bajas cantidades favorece la actividad de las nanoestructuras obtenidas en comparación con PVP el cual presenta una estabilización estérica. Incluso en presencia de este ligando no se favorece sinérgicamente la formación de aleaciones como es el caso del Ni aunque estudios a detalle se requieren para determinar sitios activos reales en cada una de las muestras analizadas ya que durante este análisis se está considerando el área geométrica con su respectiva composición de los metales como aproximación válida.

Recientemente se ha demostrado que cuando se utiliza PVP como estabilizante se obtienen nanopartículas con forma de núcleo-coraza donde la coraza corresponde al Ni y el Rh debido a la velocidad de descomposición del precursor se concentra en el núcleo. Lo anterior podría hacer que el níquel bloquee los sitios activos de Rh y disminuir su actividad pero también podría proteger el Rh de la oxidación. Se observa una mayor densidad de corriente cuando es usada HDA como estabilizante en comparación con el PVP.

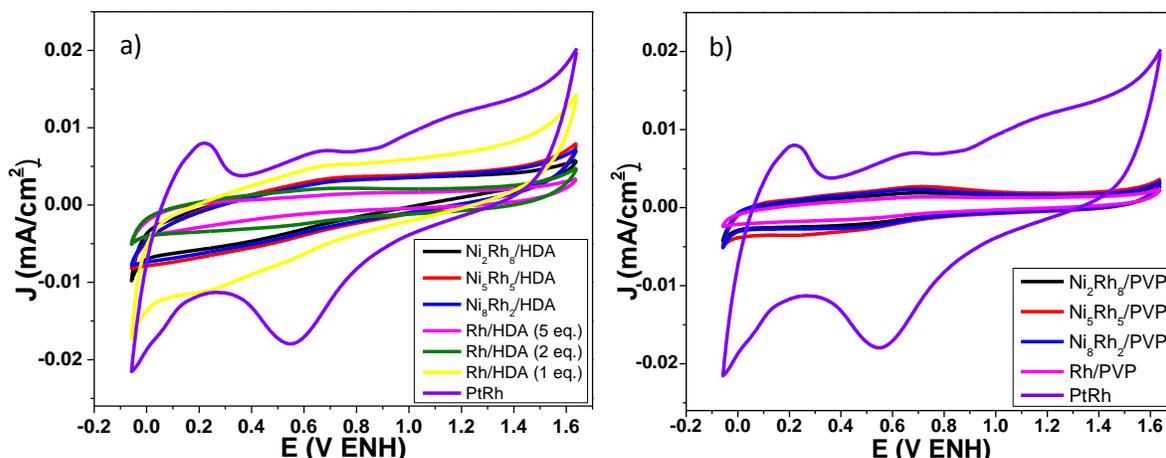


Figura 3.51. Voltametrías de nanopartículas de Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con a) HDA y b) PVP contra un catalizador de PtRh comercial.

3.7.2 Reacción de oxidación de metanol.

La evaluación de la reacción de metanol se realizó en un electrolito 0.5 M de CH₃OH y 0.5 M de H₂SO₄. Hasta ahora se ha reportado que el Rh presenta una baja electroactividad

para la reacción de electrooxidación de metanol en medio ácido y en medio básico, aunque frecuentemente es utilizado en diversos dispositivos electroquímicos y químicos como catalizador, la principal función de estos catalizadores es oxidar el monóxido de carbono y reducir los óxidos nitrosos. En algunos sistemas si se adiciona platino se puede lograr un incremento en la eficiencia de corriente para la formación de CO_2 . Por esta razón se decidió evaluar el sistema estabilizado de Rh estabilizado con PVP y HDA a fin de obtener una posible actividad en esta reacción al ser combinado con el Ni. Desafortunadamente en ninguno de los sistemas se observan los picos anódicos de oxidación de metanol usualmente presentes a potenciales 0.85 y 1.25 V para electrocatalizadores de Pt y 0.8 V en Rh. Mostrando que el Rh no tiene actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol en medio ácido. Para metales de transición como el Rh se ha propuesto que la reacción se lleve a cabo en tres pasos primero la deshidrogenación de metanol, la deshidrogenación de agua y la formación de un segundo enlace C-O.

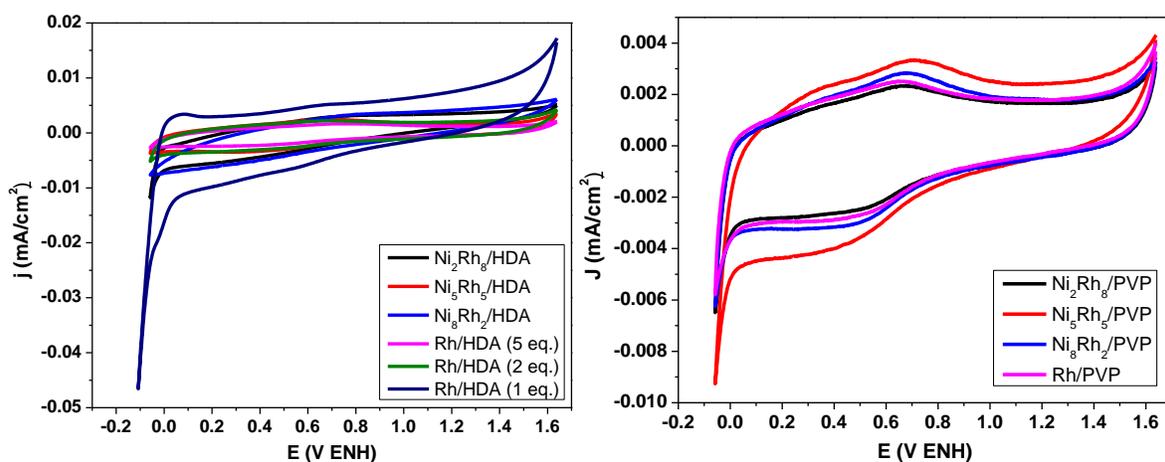


Figura 3.52. Voltametrías de nanopartículas de Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con a) HDA y b) PVP en una disolución 0.5 M de Metanol + 0.5M H_2SO_4 después de 50 ciclos de barrido a una velocidad de 50 mV s^{-1} .

3.7.3 Reacción de reducción de oxígeno.

Como se ha mencionado anteriormente los electrodos con mayor actividad continúan siendo los electrodos base Pt tanto en la reacción de reducción de oxígeno como en la oxidación de metanol, pero como se mencionó en la introducción de este trabajo es necesaria la búsqueda de nuevos materiales con pequeñas o inexistentes cantidades de Pt que reduzcan los costos de operación de los materiales base Pt buscando actividades cercanas a las de este material de electrodo. Seguido del Pt el que mejor actividad ha presentado para la reacción de reducción de oxígeno es el Pd aunque sus actividades son todavía lejanas cuando no se incluye al Pt. De ahí han surgido diversos intentos por obtener aleaciones bi, tri o cuaternarias en donde se logre obtener una sinergia entre los elementos a fin de obtener una alta estabilidad menor costo y una alta actividad durante los procesos de transferencia de carga. Es también conocido que la orientación cristalográfica y el tamaño de partícula de estos materiales influyen de manera directa en la actividad electrocatalítica.

De esta manera una relación adecuada entre la orientación cristalográfica y el tamaño de partícula puede ayudar a incrementar la actividad en este tipo de reacciones y por ende la eficiencia global de las celdas de combustible.

Se realizó la evaluación de reducción de oxígeno en los sistemas sintetizados en un electrolito previamente saturado con O_2 durante media hora. La Figura 3.53 y 3.54 muestran la respuesta a la polarización catódica en medio ácido (0.5 M de H_2SO_4) utilizando diferentes velocidades de rotación desde 100 a 2000 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Utilizando ambos estabilizantes fue imposible ver el efecto de la velocidad de rotación en los cambios de en la transferencia de masa. Por lo que no fue posible realizar los cálculos de los parámetros cinéticos para esta reacción. En el único sistema en el que se pudiera observar alguna influencia de estos es el sistema Rh estabilizado con 1 equivalente de HDA el cual es el que también presenta la mayor densidad de corriente; sin embargo, no se consideró adecuada la determinación de los parámetros cinéticos en estas condiciones debido a que el sistema presenta una alta inestabilidad muy probablemente por la débil coordinación de la amina en la superficie metálica. Por un lado se requiere una baja cantidad de estabilizante para obtener una actividad adecuada pero al mismo tiempo esta baja cantidad parece tener una pobre estabilización de las nanoestructuras obtenidas.

La combinación de Rh con Ni no parece favorecer el conocido comportamiento que presentan las especies de Ni para facilitar la desorción de especies oxigenadas y que está relacionada con la baja electronegatividad en comparación con el Rh. Contribuyendo así a cambios electrónicos en las propiedades del Rh, de esta manera aunque se está modulando la morfología y tamaño de las nanoestructuras a través de la adición de diferentes tipos y cantidades de estabilizantes, los sistemas bajo estas condiciones de síntesis no son los suficientemente estables para ser utilizados como electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol.

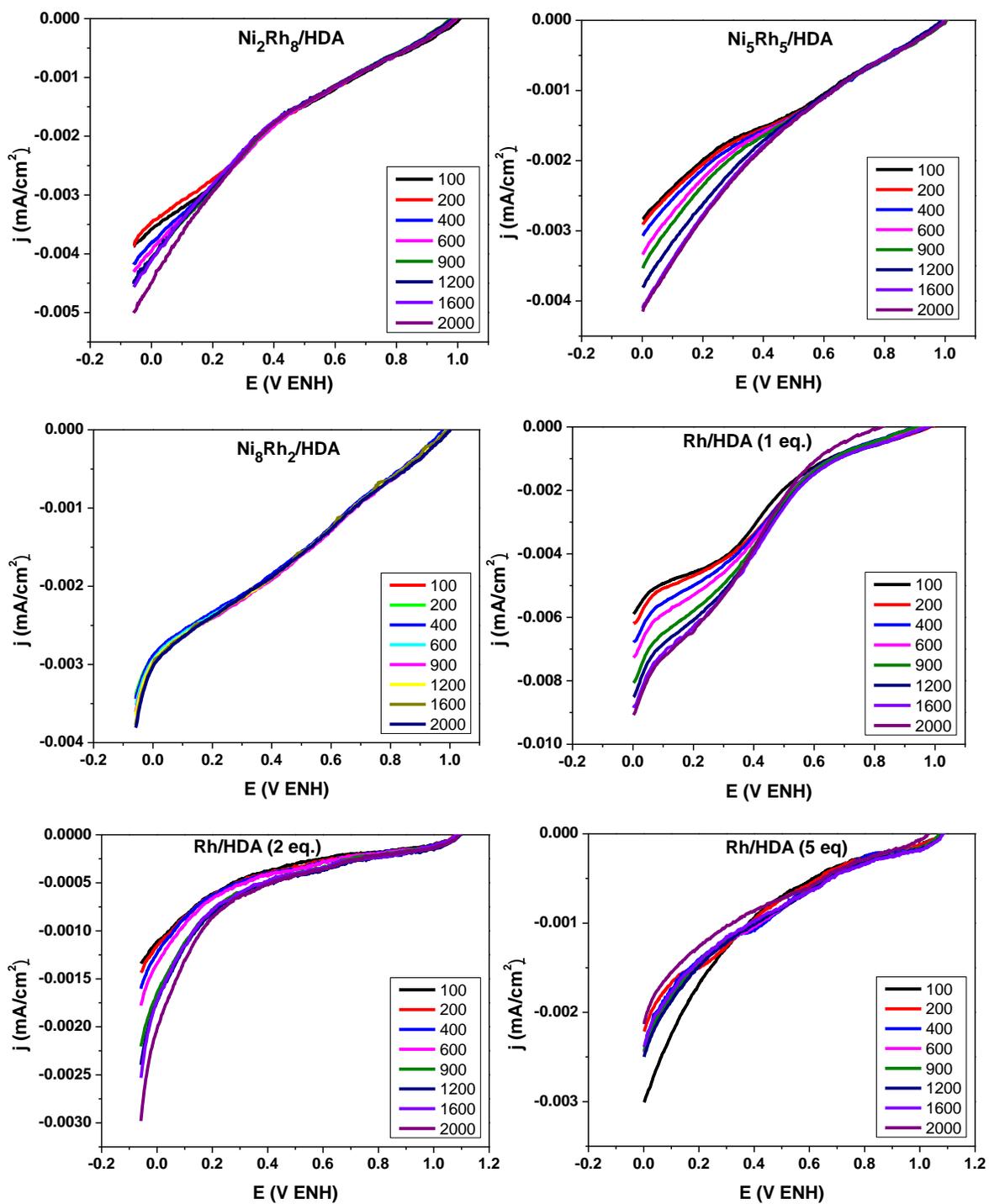


Figura 3.53. Curvas de polarización de la RRO en sistemas de Rh/vulcano y NiRh/vulcano estabilizados con HDA en una disolución 0.5 M de H_2SO_4 y una velocidad de 5 mV s^{-1} .

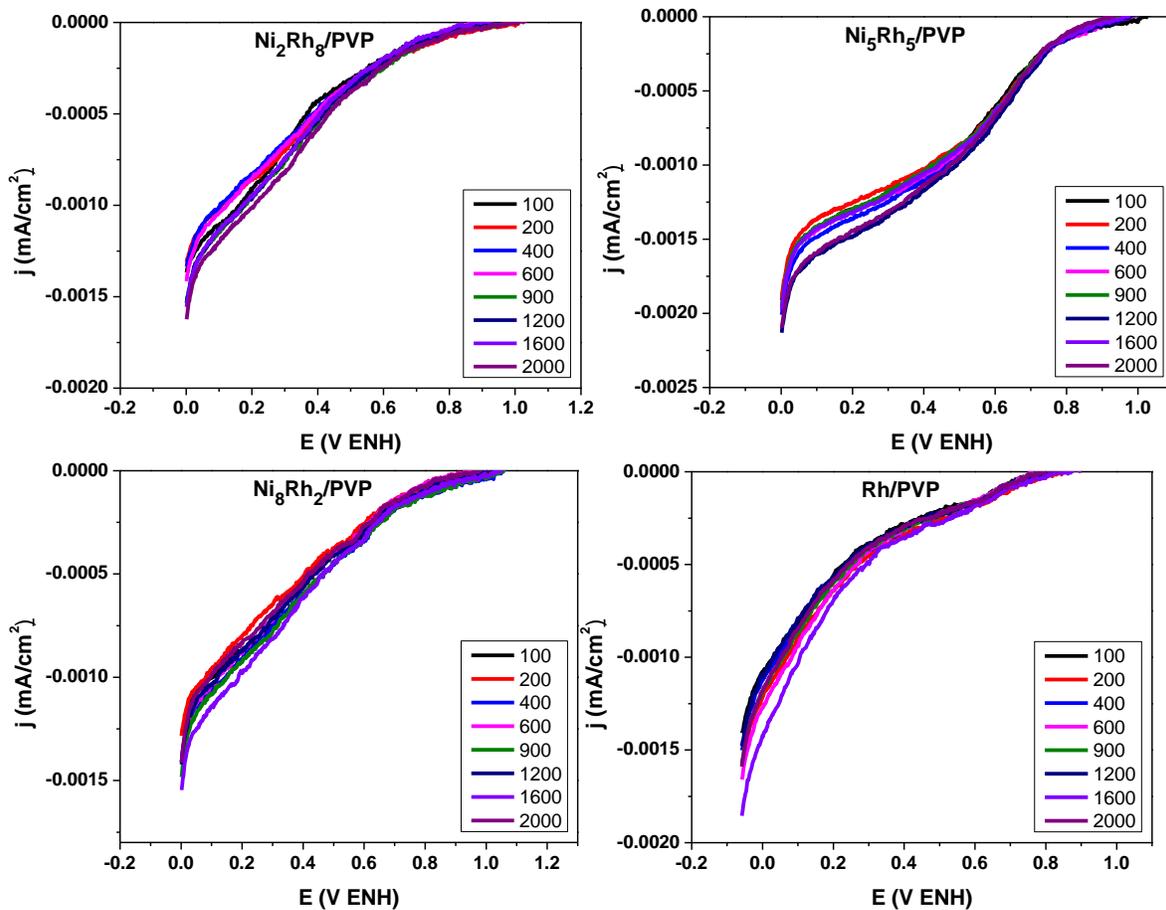


Figura 3.54. Curvas de polarización de la RRO en sistemas de Rh/vulcano y NiRh/vulcano estabilizados con PVP en una disolución 0.5 M de H_2SO_4 y una velocidad de 5 mV s^{-1} .

CONCLUSIONES

La temperatura de reacción y la concentración de precursor son factores determinantes en el tamaño de cristalito de las nanopartículas de Ni sintetizadas por reducción de sales. La PVP no mostró efecto alguno como estabilizante en el tamaño de cristalita y la lignina es una prometedora opción.

La síntesis a partir de precursores organometálicos de nanoestructuras de Ni permite obtener nanopartículas de Ni menores a 20 nm en ausencia de óxidos. La longitud de cadena alquilo de la amina tiene influencia en la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas de Ni e incluso en su estructura cristalográfica. Los patrones de difracción de anillos y puntos confirmaron la estructura FCC de las nanopartículas de Ni con aminas (excepto octilamina que presentó HCP). La octilamina permitió la formación de nanovarillas debido a la combinación de su cadena corta con la capacidad de las aminas de formar arreglos micelares en disolución los cuales resultan en canales que propician la formación de estas nanoestructuras. Existe una influencia en los valores de magnetización de las nanopartículas de Ni al utilizar aminas con diferente tamaño de longitud de cadena alquilo como estabilizantes, pero sin observarse una tendencia con respecto al tamaño de la longitud de cadena alquilo o el tamaño de las nanopartículas. La magnetización más alta se obtuvo con HDA y todas las aminas permiten conservar el carácter ferromagnético del níquel.

La síntesis por reducción de precursores organometálicos usando como estabilizante 5 equivalentes de HDA demostró ser eficiente para la obtención de nanopartículas de Ni, Rh y bimetálicas NiRh con tamaños menores a 10 nm. En la síntesis de nanopartículas de Rh, la hexadecilamina disminuye la velocidad de descomposición del precursor de Rh permitiendo el crecimiento de las nanopartículas en estructuras facetadas sin observarse una influencia en su tamaño al variar la concentración.

La presencia de los estabilizantes en todos los sistemas fue comprobada mediante FTIR.

La técnica de DLS resultó ser una buena aproximación de los tamaños de partícula para los sistemas estabilizados con aminas, en los sistemas estabilizados con PVP los tamaños de radio hidrodinámico se incrementan de manera considerable y son muy superiores al compararlos con los tamaños obtenidos por TEM.

Las nanopartículas de NiRh presentaron un gran decremento de la magnetización en comparación con Ni puro, y un comportamiento diamagnético debido a la presencia del Rh.

Los electrocatalizadores se desactivan por lo que no fue posible calcular los parámetros cinéticos.

ANEXO 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier¹⁰⁹.

La Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier basa su funcionamiento con los fenómenos que ocurren cuando la materia es expuesta a la radiación electromagnética: absorción, transmisión, reflexión, dispersión o luminiscencia; en específico cuando una molécula es iluminada con luz infrarroja (IR) y ésta es absorbida produce la excitación de sus estados vibracionales, estiramientos, balanceos y estados rotacionales. La región infrarroja se encuentra de 10 a 10000 cm^{-1} el espectro vibracional de una molécula es una propiedad física única lo que permite su identificación. El procedimiento consiste en hacer pasar radiación IR a través de una muestra y determinar qué fracción se absorbe a una energía en particular, la energía a la que aparece cualquier señal en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de la molécula. Para que una molécula muestre absorciones en el infrarrojo debe poseer una característica específica: un momento dipolar eléctrico que debe cambiar durante la vibración. El equipo utilizado para esta técnica es un espectrofotómetro de transformada de Fourier el cual se basa en la interferencia de radiación entre dos haces para producir un interferograma, el cual es una señal producida como una función del cambio de longitud de trayectoria entre los dos haces. Los dos dominios de la distancia y la frecuencia son interconvertibles por el método matemático de la transformada de Fourier. La radiación que emerge de la fuente pasa a través de un interferómetro a la muestra antes de llegar a un detector, tras la amplificación de la señal, los datos son convertidos a forma digital y se transfieren a la computadora mediante la transformada de Fourier.

El IR lejano ($400\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) proporciona información de las vibraciones de las moléculas que contienen átomos pesados, vibraciones de esqueleto molecular, torsiones moleculares y vibraciones de la red cristalina; se producen modos de flexión del esqueleto que implican una molécula entera para las moléculas que contienen átomos más pesados. Vibraciones red cristalina están asociados con el movimiento de cadenas completas cadenas moleculares con respecto a la otra en sólidos cristalinos. En el IR cercano ($13000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) las absorciones que se presentan son trasfondos o combinaciones de las bandas de estiramiento fundamentales que se producen en la región de $3000\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$. Las bandas que participan son por lo general debido a estiramientos C-H, N-H u O-H. Las bandas resultantes en el IR cercano son generalmente débiles en intensidad y a menudo se superponen, haciéndolas menos útiles que la región del IR medio para el análisis cualitativo. Hay diferencias importantes entre las posiciones del IR cercano de diferentes grupos funcionales y estas diferencias a menudo pueden ser explotadas para análisis cuantitativo. El IR Medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se puede dividir en cuatro regiones y la naturaleza de una frecuencia de grupo puede ser generalmente determinada por la región en la que se encuentra. Las regiones son: la región de estiramiento X-H ($4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$), la región del

triple enlace ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$), la región de doble enlace ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) y la región de las huellas digitales ($1500-600\text{ cm}^{-1}$).

1.2 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura, cristalinidad, espacio de red y tamaño de grano. Dos elementos son esenciales para llevar a cabo la difracción: un movimiento ondulatorio capaz de interferencia (rayos X) y un conjunto de centros de dispersión dispuestos periódicamente (los átomos de un cristal). Al ser los rayos X de longitud de onda similar a las distancias interatómicas de los cristales, pueden ser difractados. Un haz difractado puede ser definido como un haz compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es un fenómeno de dispersión en el que un gran número de átomos que están dispuestos periódicamente, dispersan los rayos en todas direcciones y estos tienen relaciones de fase definidas entre ellos, tales que la interferencia destructiva se produce en la mayoría de direcciones, pero en pocas direcciones las interferencias constructivas toman lugar y haces difractados se forman¹¹⁰. Estos rayos difractados forman un patrón que puede ser relacionado con la estructura cristalográfica mediante la ley de Bragg:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (33)$$

donde n es llamado el orden de difracción, puede tomar cualquier valor integral, consistente con que $\operatorname{sen} \theta$ no exceda la unidad y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos dispersos por planos adyacentes (para difracción el valor más pequeño es $n=1$ ya que para $n=0$ el haz es difractado en la misma dirección que el haz transmitido y no puede observarse). El espaciamiento de los planos atómicos paralelos está representado por d , la longitud de onda de los rayos incidentes es λ y $2d \operatorname{sen} \theta$ es la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados desde planos adyacentes (donde θ se mide desde el plano)¹¹¹ esto se representa gráficamente en la Figura 1.

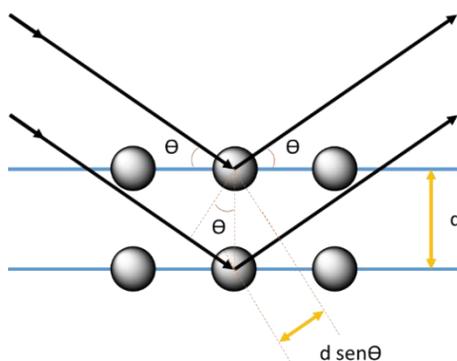


Figura 1. Ley de Bragg.

El equipo utilizado en esta técnica es un difractómetro el cual consta convencionalmente de una fuente generadora de rayos X, un goniómetro, un portamuestras y un detector. En el tubo de rayos X, estos rayos son generados de un cátodo con un filamento de W que emite electrones que son acelerados en vacío aplicando un alto voltaje, estos electrones inciden

sobre un blanco metálico (Cu o Mo) emitiendo el espectro de rayos X. Los detectores pueden ser: proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores. Estos se basan en la capacidad de los r-x para ionizar átomos, de un gas (proporcionales o Geiger) o de un sólido (centelleo o semiconductores). En la gráfica de la intensidad difractada contra 2θ , el ancho de la curva se incrementa conforme el grosor del cristal decrece ϵ (34) \Rightarrow el tamaño del cristal puede calcularse, esto se realiza mediante la ecuación de Scherrer¹¹²:

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Esta ecuación es usada para estimar el tamaño de cristales muy pequeños a partir de la medida del ancho de sus curvas de difracción. Donde t es el tamaño promedio de cristalito, B es el ancho de la curva medida a la mitad de la intensidad máxima, θ_B la posición de la intensidad máxima, 0.9 es el factor de forma del cristal y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

1.3. Dispersión de luz dinámica.

La dispersión de luz dinámica es utilizada para determinar el tamaño de partícula de muestras que se encuentran en una disolución, el tamaño obtenido por dispersión de luz dinámica (o por sus siglas en inglés DLS) es el radio hidrodinámico de una esfera la cual tiene el mismo coeficiente de difusión promedio que la partícula que está siendo medida¹¹³. Esta técnica consiste en irradiar la muestra con una onda electromagnética coherente de luz láser, esta onda interactúa con la materia y produce un dipolo eléctrico oscilante en la partícula, cuya radiación visible es la luz dispersada. Las partículas dispersan esta luz en todas las direcciones creando un patrón moteado (claro-oscuro) debido a las interferencias constructivas y destructivas; las áreas oscuras es donde la adición de fases es destructiva y se cancelan entre sí, mientras las zonas claras pertenecen a fases coherentes que se suman. Las partículas al estar en disolución se encuentran en movimiento constante (movimiento browniano) por lo tanto el patrón moteado también sufre cambios reflejándose en el crecimiento y disminución de la intensidad de las áreas claras y oscuras (fluctuación). El equipo mide la velocidad de la fluctuación de la intensidad relacionándola con el tamaño de la partícula de la siguiente manera: el movimiento de las partículas depende de su tamaño, partículas pequeñas se mueven o difunden rápidamente acelerando la intensidad de dispersión mientras las grandes tienen el comportamiento contrario. Si se tienen dos imágenes del patrón moteado separadas por un corto intervalo de tiempo mediante un correlator digital puede medirse el grado de similitud entre ellas y la correlación va disminuyendo con el tiempo, en base a esto se calcula la función de la autocorrelación (G), la cual decae a una velocidad exponencial la cual es dependiente del coeficiente de difusión (D) de las partículas que se están midiendo de acuerdo con la siguiente expresión derivada del gráfico 1:

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau} \quad (35)$$

donde B es la línea base de la función de correlación, A es el intercepto de la función de correlación y el vector de dispersión q es definido por la ecuación:

$$q = \frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda_o} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (36)$$

donde \tilde{n} es el índice de refracción del disolvente, λ_o la longitud de onda del láser en el vacío y θ es el ángulo de refracción.

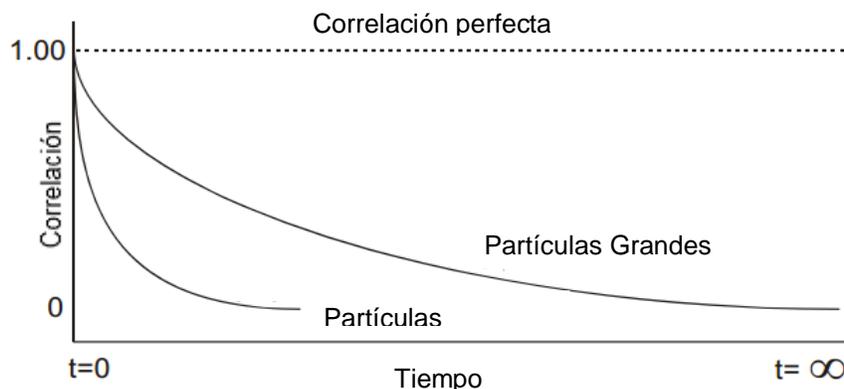


Figura 2. Diagrama de Correlación en el tiempo.

El coeficiente de correlación traslacional D que puede ser convertido a diámetro hidrodinámico (D_H) usando la ecuación Stokes-Einstein:

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (37)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura y η la viscosidad.

El software utiliza algoritmos para extraer las velocidades de decaimiento para un número de clases de tamaño y produce una distribución de tamaños, esta distribución de tamaños es una distribución de intensidad que puede ser convertida a distribución de volumen mediante la teoría de Mie. A su vez, esta distribución puede ser convertida a distribución número, ésta última distribución es de uso limitado ya que pequeños errores en la recolección de datos para la función de correlación dará enormes errores en la distribución número. Esta técnica también calcula el Índice de Polidispersidad (IP), que es una medida adimensional de la amplitud de la distribución de tamaños, este índice se calcula a partir de 2 parámetros simples de ajuste de los datos de correlación (análisis cumulantes), es adimensional y escalado tal que valores más pequeños que 0.05 son raramente vistos a menos que sean estándares altamente monodispersos. Valores mayores de 0.7 indican que la muestra tiene una distribución de tamaño muy amplio y probablemente no es adecuada para la técnica de DLS. Los diferentes algoritmos de distribución de tamaño trabajan con datos que caen entre estos dos extremos¹¹⁴. Algunas de las ventajas que presenta esta técnica son operación simple, procedimiento de análisis rápido, es adecuada para

monitorear cualitativamente la aglomeración de las partículas. Las desventajas que presenta son la complicada interpretación de los datos para muestras polidispersas además de que se asume que todas las partículas son esféricas para hacer la conversión del coeficiente de difusión a radio hidrodinámico¹¹⁵.

1.4 Microscopía Electrónica de Trasmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) es una técnica que emplea un haz de electrones de alta energía que pasa a través de una muestra de nanómetros de espesor, generando información de sus dimensiones, morfología, distribución de la forma y tamaño, cristalinidad y composición debido a la interacción de los electrones del haz con la muestra. Debido a la pequeña longitud de onda de De Broglie de los electrones, TEM es capaz de obtener imágenes de especímenes a resoluciones de hasta el nivel atómico. Los electrones son un tipo de radiación ionizante capaz de eliminar la fuerza de enlace de los electrones de las capas internas cercanas al núcleo transfiriendo algo de su energía a los átomos individuales de la muestra. La información TEM proviene de los electrones transmitidos, la muestra debe ser muy delgada para ser capaz de dejarlos pasar a través de ella, típicamente del orden de 5 a 100 nm para 100 keV, dependiendo de la densidad y la composición elemental del objeto y la resolución deseada. El voltaje de aceleración para un TEM ordinario va de 100-200 kV. El microscopio funciona de la siguiente manera; los electrones son emitidos en un cañón por una fuente termoiónica, Schottky o de emisión de campo. La fuente termoiónica es de filamentos de tungsteno o cristales hexaboruro de lantano (LaB_6) y produce electrones cuando se calienta, la fuente de emisión de campo es de agujas finas de tungsteno y produce electrones cuando se aplica un gran potencial eléctrico entre ésta y un ánodo, la fuente Schottky es de óxido de Zirconio y Wolframio (ZrO/W) y combina calor con emisión de campo. Un sistema de lentes condensadoras (tres o cuatro etapas) permite la variación de la abertura de iluminación y el área de la muestra iluminada. Las lentes tienen dos funciones, una es tomar los rayos emanantes de un punto en un objeto para recrear un punto en una imagen y la otra enfocar los rayos paralelos a un punto en el plano focal de las lentes. La distribución de la intensidad de electrones detrás de la muestra es proyectada sobre una pantalla fluorescente con un sistema compuesto por tres a ocho lentes. La imagen puede ser registrada por la exposición directa de una emulsión fotográfica o una placa de imagen dentro del vacío, o digitalmente a través de una pantalla fluorescente acoplada mediante una placa de fibra óptica a una cámara CCD¹¹⁶. La formación de imágenes en un Microscopio Electrónico de Transmisión puede ser entendida desde un diagrama de rayos óptico con una lente de objetivo óptico, como se muestra en la Figura 1.3, cuando un cristal de espaciamiento de red d es irradiado con electrones de una longitud de onda λ , se producirán ondas difractadas en ángulos específicos 2θ , satisfaciendo la condición de Bragg. Las ondas difractadas forman puntos de difracción en el plano focal. En un microscopio electrónico, el uso de lentes de electrones permite el arreglo regular de los puntos de difracción para ser proyectados en una pantalla y el llamado patrón de difracción de electrones puede ser observado. Si el haz transmitido y el difractado interfieren en el plano de la imagen, una imagen magnificada puede ser observada. El espacio donde se forman los patrones de difracción es llamado espacio recíproco, mientras que el espacio

en el plano de la imagen o el espécimen es llamado espacio real. La transformación del espacio real al espacio recíproco, es matemáticamente dado por la transformada de Fourier. En un Microscopio Electrónico de Transmisión, ajustando las lentes de electrones, es decir, cambiando sus distancias focales, las imágenes del microscopio electrónico (información del plano real) y los patrones de difracción (información del plano recíproco) ambas pueden ser observadas.

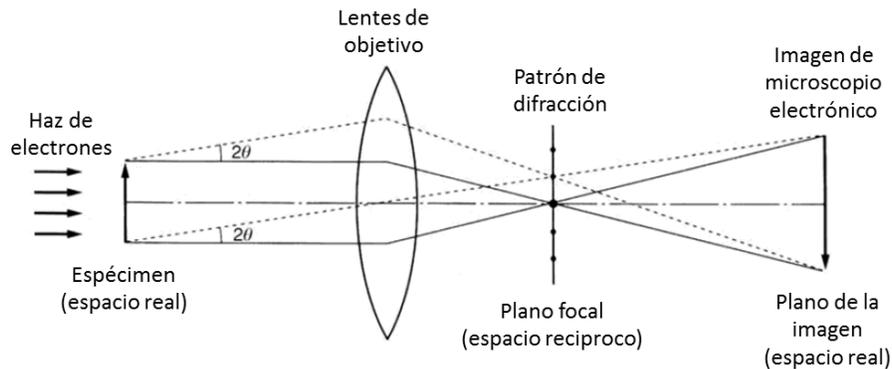


Figura 3. Principio del proceso de imagen en un TEM.

En una imagen primero observamos la muestra y mediante la inserción de una apertura (apertura de un área seleccionada) en un área específica y ajustando las lentes de electrones, obtenemos el patrón de difracción del área, este modo de observación es llamado difracción de área selecta. El área seleccionada está limitada usualmente alrededor de $0.1 \mu\text{m}$ de diámetro, pero se ha desarrollado el método de microdifracción, donde los electrones incidentes que convergen en la muestra, puede ser usados para obtener un patrón de difracción en un área sólo de unos nanómetros de diámetro. Como se muestra en la Figura 1.4a, el modo de observación usando el haz transmitido es llamado el método del campo brillante, y la imagen observada es una imagen de campo brillante (la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante); cuando un haz difractado es seleccionado (Figura 1.4b), es llamado método de campo oscuro, y la imagen observada es una imagen de campo oscuro (la muestra es brillante con un fondo oscuro). El contraste en estas imágenes es atribuido al cambio de la amplitud del haz transmitido o del haz difractado debido a absorción o dispersión en la muestra. Así el contraste de la imagen es llamado contraste de difracción-absorción o contraste de amplitud. También es posible formar imágenes de un microscopio electrónico seleccionando más de dos haces en el plano focal usando una apertura de objetivo grande, como se muestra en la Figura 1.2c, este modo de observación es llamado Microscopio Electrónico de Alta Resolución (por sus siglas en inglés HRTEM). Ya que los contrastes en las imágenes de alta resolución son formados debido a las diferencias de fase de los haces transmitido y difractado, estos contrastes en imágenes de alta resolución es llamado el contraste de fase¹¹⁷.

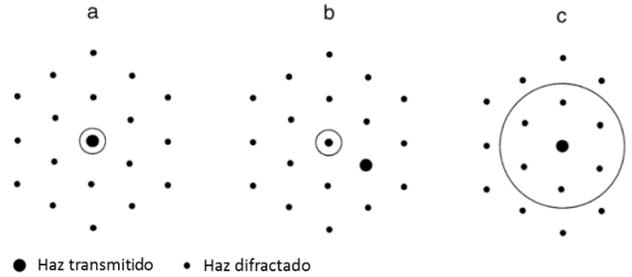


Figura 4. Modos de imagen: el centro de la apertura del objetivo se supone que se establece en el eje óptico. a) Campo Claro b) método de campo oscuro c) HRTEM.

HRTEM es una poderosa herramienta para estudiar las propiedades de materiales en la escala atómica como la superficie, la cristalinidad interior y defectos planares. Es muy útil en la revelación de los defectos del cristal, como fallas de apilamiento y hermanamiento de los nanomateriales, así como en el estudio de los procesos cinéticos en la transformación de materiales en los que los cambios por lo general comienzan en el nivel atómico.

1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido (o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica que basa su funcionamiento en el mismo principio que TEM: cuando los electrones interactúan con los átomos en una muestra producen diversas señales que contienen información acerca de la naturaleza física, topografía de la superficie de la muestra y la composición química de la misma. La principal diferencia entre ambas técnicas reside que en SEM se pueden analizar y tomar imágenes de especímenes en bulto, se hace un barrido con electrones a la superficie de la muestra y las señales que se analizan no son las que se transmiten, las muestras pueden observarse en alto vacío, en bajo vacío y en condiciones de humedad. Tiene diversos modos de formación de imágenes, facilidad de preparación de la muestra, posibilidad de espectroscopía y difracción, además resolución de unos pocos nanómetros¹¹⁸. Los electrones provenientes de un cátodo de emisión de campo, Schottky o termoiónico son acelerados por una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo (0.1 keV a 50 keV) formando un pequeño haz que es demagnificado con un sistema de lentes y enfocado a la superficie de la muestra, las señales son colectadas por detectores. La interacción entre los electrones y la materia puede ser dispersión elástica o inelástica, la primera es causada por su interacción con el campo eléctrico del núcleo cargado positivamente y resulta sólo en una desviación del haz de electrones, casi no hay pérdida de energía cinética del electrón dispersado elásticamente; la dispersión inelástica del electrón es causada por su interacción con el campo eléctrico de los electrones en el sólido, ya sea con los electrones en la banda de valencia, de conducción o con electrones de capas internas. Después de un evento de dispersión inelástica la trayectoria del electrón tiene una dirección ligeramente diferente que antes de la dispersión (del orden de unos pocos miliradianes) y menos energía cinética. La dispersión elástica puede desplazar electrones estos son los electrones retrodispersados que traen información del volumen de la muestra, la dispersión inelástica causa electrones secundarios, Auger, candoluminiscencia y rayos X que generan información sobre topografía, estructura electrónica y composición de la muestra¹¹⁹. En la mayoría de los SEM

se encuentran detectores de rayos X con lo que se puede realizar la espectroscopía de energía dispersiva que es una técnica para microanálisis químico, cada elemento produce energías características de rayos X y las cantidades de los elementos pueden ser determinadas por los conteos relativos de los rayos X detectados.

1.6 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)¹²⁰.

La sensibilidad de esta técnica es muy alta, es capaz de detectar y cuantificar hasta 40 elementos en una muestra con un límite de detección de partes por billón. La muestra líquida se rocía dentro del plasma (con temperatura de hasta 10000 K) de Argón, se vaporiza, atomiza y excita electroquímicamente a través de un nebulizador, los iones y átomos en estado excitado, al regresar a sus estados fundamentales emiten fotones de longitudes de onda características del elemento, es decir la muestra por sí misma actúa como una fuente de luz. La luz emitida se mide con un policromador en un espectrofotómetro simultáneo o por un fotomultiplicador único en un espectrofotómetro secuencial o de barrido. Los nebulizadores más comunes son neumático de vidrio concéntrico, flujo cruzado o neumático de rejilla, ultrasonidos más avanzados, y nebulizadores Babington alto contenido de sólidos.

2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.1 Voltametría Cíclica¹²¹.

La voltametría cíclica es una técnica potencio-dinámica empleada para estudiar mecanismos de reacción, se pueden localizar los potenciales redox de las especies electroactivas y se pueden evaluar los efectos del medio sobre estos procesos. Esta técnica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una disolución en reposo y medir la respuesta en corriente. Para asegurar la polarización del electrodo, sus dimensiones son reducidas. Presenta una sensibilidad muy alta por lo que es utilizada para la determinación de sustancias electroactivas en niveles de concentración por debajo de las partes por millón. El barrido de potencial lineal es una onda de forma triangular y va desde un potencial inicial E_0 hasta un potencial final E_f cuando éste último es alcanzado se invierte el sentido del barrido y regresa a E_0 . Los potenciales en los que ocurre el cambio se llaman de inversión y el intervalo de estos, es aquel en el que tienen lugar los procesos de oxidación y reducción controladas por la difusión de una o más especies.

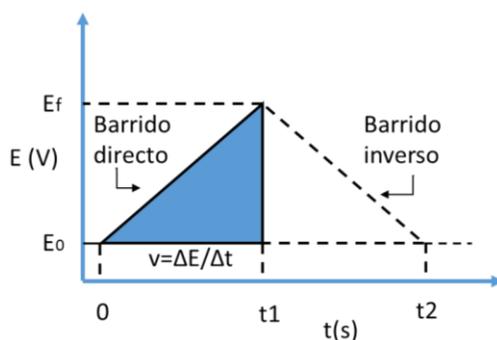


Figura 5. Señal aplicada en Voltametría cíclica.

Los parámetros principales que se pueden extraer de un Voltamperograma (Figura 7) son el potencial de pico catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (I_{pc}) y la corriente de pico anódica (I_{pa}).

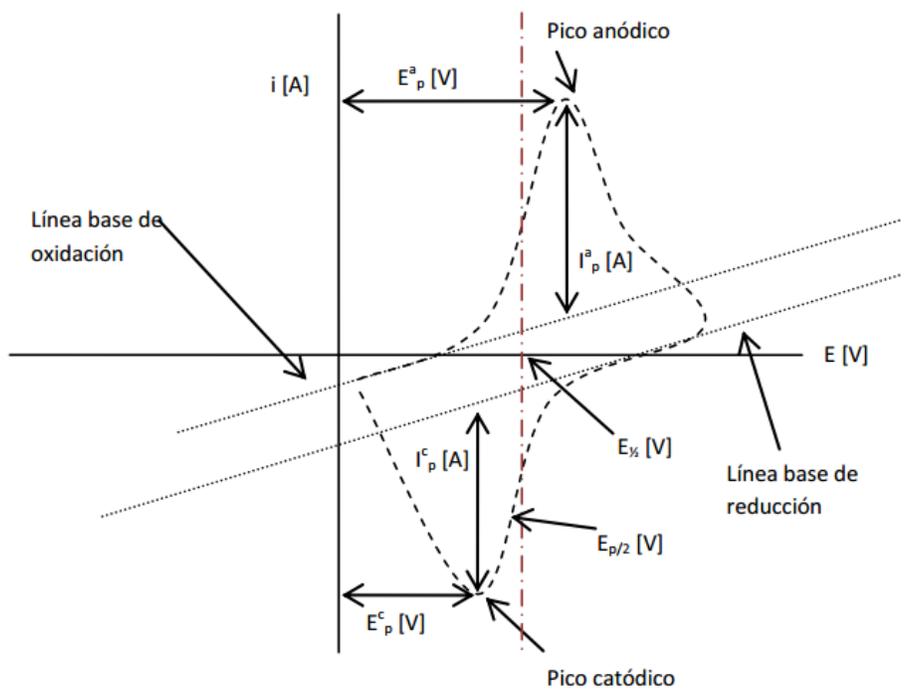


Figura 6. Voltamperograma de un proceso reversible.

La ecuación de Randles – Sevcik establece una proporcionalidad entre el perfil de la corriente obtenida del barrido del primer ciclo y la intensidad de corriente, concentración y velocidad de barrido.

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (38)$$

donde I_p es la intensidad de corriente de pico, n es el número de electrones transferidos, A el área superficial del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en cm^2/s , C la concentración de la especie electroactiva en mol/cm^3 y v la velocidad de barrido en V/s . En un sistema reversible, cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico y ésta es proporcional a la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en el electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido. En una reacción reversible la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltagrama es como el de un proceso reversible, pero cuando la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa incrementa y llega a ser comparable

con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltogramas es la separación de los picos anódicos y catódicos para estas reacciones la ecuación de Randles – Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde α es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción, y la densidad de corriente pico depende de la concentración, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y del coeficiente de transferencia α . La disolución se burbujea con gas inerte N_2 para evitar que el oxígeno y el agua en la atmósfera se disuelvan en la disolución electrolítica y se oxiden o reduzcan cuando se aplica voltaje y los datos sean menos precisos. El criterio más simple para determinar la reversibilidad de un sistema es que el cociente de las señales de corriente anódica y catódica debe ser igual a 1.

2.2 Electrodo de disco rotatorio.

Es posible incrementar el transporte de masa por convección forzada en la cual la disolución analito fluye hacia el electrodo de trabajo, esto se logra haciendo rotar el electrodo de trabajo. Este electrodo es llamado de disco rotatorio o electrodo de trabajo hidrodinámico donde la corriente de estado estacionario se determina por el flujo de disolución en lugar de difusión. El electrodo de trabajo se conecta al rotador electrodo con un control muy preciso de la velocidad de rotación, que la hace girar a una frecuencia f (revoluciones por segundo), la velocidad de rotación puede ser descrita por la velocidad angular ω (s^{-1}) donde $\omega = 2\pi f$ ¹²². En una celda de 3 electrodos, cuando un electrodo de trabajo gira, el reactivo es arrastrado hacia la superficie del electrodo de trabajo, y la fuerza centrífuga resultante hace que arroje el producto lejos de la superficie del electrodo de trabajo; sin embargo, aún hay una capa de reacción estancada que cubre la superficie del electrodo de trabajo, y el reactivo transporta a través de esta capa por difusión. Hay una fuerte dependencia de espesor de capa de difusión (δ) con velocidad de rotación aplicada (ω) ecuación 40. Un aumento de la velocidad de rotación dará lugar a una capa de difusión más delgada.

$$\delta = 1.61 v^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (40)$$

Una velocidad de rotación en el rango entre 5 a 10000 rpm puede controlar el flujo del electrolito a través de la superficie del electrodo siguiendo un patrón laminar. El patrón de flujo bajo el electrodo se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad. V.G. Levich proporcionó una relación empírica entre la corriente límite de difusión (i_d) y la velocidad de rotación (ω) usando voltametría de barrido lineal. Se hace un barrido de potencial de un potencial donde no ocurre la reacción a otro donde ocurre y cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto la velocidad será controlada por el transporte de masa de difusión del reactivo, a una velocidad de rotación dada, entonces se alcanza una corriente límite de difusión asumiendo la ley de Fick:

$$i_d = nFAC \frac{D}{\delta} \quad (41)$$

Ambas ecuaciones se combinan resultando en la ecuación de Levich, la corriente límite de difusión para un sistema dado solamente es determinada por la velocidad de rotación con B siendo la constante de Levich¹²³.

$$i_d = 0.62nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = BC\omega^{1/2}. \quad (42)$$

Perspectivas de esta investigación

- Determinar el mecanismo de formación de las nanopartículas bimetálicas usando técnicas como HRTEM, EDS, XPS.
- Realizar pruebas magnéticas a las muestras de Ni, Rh y bimetálicas NiRh estabilizadas con 5 equivalentes de HDA para estudiar el efecto de la adición de Rh en las propiedades magnéticas del Ni cuando se utiliza una amina como estabilizante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. International Energy Agency. (2015). *Key World Energy Statistics*. Obtenido de https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf.
2. Hoogers, G. (2002). *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press. pág. 1. ISBN 9780768007060.
3. Behling, N. H. (2013). *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs* (págs. 14-15). Elsevier. ISBN 9780444563255.
4. National Fuel Cell Research Center. (2013). Obtenido de http://www.nfcrc.uci.edu/3/FUEL_CELL_INFORMATION/FCexplained/portable-apps.aspx
5. Behling, N. H. *op. cit.* págs. 16-17.
6. Ehteshami, S. M. M., & Chan, S. H. (2013). A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability *Electrochimica Acta*, 93, 334-345.
7. Henry, C. (2007). Catalysis by Nanoparticles. En U. Heiz, & U. Landman, *Nanocatalysis* (págs. 245-268). Springer. ISBN 9783540326458.
8. Antolini, E. (2016). Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 181, 298–313.
9. Wu, K., Zhang, Q., Sun, D., Zhu, X., Chen, Y., Lu, T., & Tang, Y. (2015). Graphene-supported Pd–Pt alloy nanoflowers: In situ growth and their enhanced electrocatalysis towards methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(20), 6530-6537.
10. Ryu, J., Choi, J., Lim, D.-H., Seo, H.-L., Lee, S.-Y., Sohn, Y., . . . Yoo, S. J. (2015). Morphology-controlled synthesis of ternary Pt–Pd–Cu alloy nanoparticles for efficient electrocatalytic oxygen reduction reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 526-532.
11. Zhong, D.-C., Aranishi, K., Singh, A. K., Demirci, U. B., & Xu, Q. (2012). The synergistic effect of Rh-Ni catalysts on the highly-efficient dehydrogenation of aqueous hydrazine

-
- borane for chemical hydrogen storage. *Chemical Communications*, 48(98), 11945-11947.
12. Hsieh, C.-T., & Lin, J.-Y. (2009). Fabrication of bimetallic Pt–M (M=Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188(2), 347-352.
 13. Lee, Y.-W., & Park, K.-W. (2014). Pt–Rh alloy nanodendrites for improved electrocatalytic activity and stability in methanol electrooxidation reaction. *Catalysis Communications*, 55, 24-28.
 14. Park, K.-W., Choi, J.-H., Lee, S.-A., Pak, C., Chang, H., & Sung, Y.-E. (2004). PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. *Journal of Catalysis*, 224(2), 236-242.
 15. Wadayama, T., Todoroki, N., Yamada, Y., Sugawara, T., Miyamoto, K., & Iijima, Y. (2010). Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy. *Electrochemistry Communications*, 12(8), 1112-1115.
 16. Cortés-Escobedo, C. A., González-Huerta, R. d. G., Bolarín-Miró, A. M., Sánchez de Jesús, F., Zhu, Q., Canton, S. E., . . . Tufiño-Velazquez, M. (2014). Mechanically activated Pt–Ni and Pt–Co alloys as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(29), 16722-16730.
 17. Wang, G., Wu, H., Wexler, D., Liu, H., & Savadogo, O. (2010). Ni@Pt core–shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(1), L1-L4.
 18. Chaudret, B. (2005). Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization. *Comptes Rendus Physique*, 6(1), 117-131.
 19. Bhushan, B. (2010). Introduction to Nanotechnology. En *Handbook of Nanotechnology* (págs. 1-12). Springer Berlin Heidelberg. ISBN 9783642025259.
 20. Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. (pág.1). Imperial College Press. ISBN 9781860944802.
 21. Salas, G., Costo, R., & Morales, M. (2012). Synthesis of Inorganic Nanoparticles. En J. de la Fuente, & V. Grazu, *Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles* (págs. 35-41). Elsevier. ISBN 9780124157699.
 22. Chaudret, B. (2005). Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles. En B. Chaudret, & C. Christophe, *Topics in Organometallic Chemistry* (pág. 235). Springer. ISSN 1436-6002.

-
23. Roucoux, A. (2005). Stabilized Noble Metal Nanoparticles: An Unavoidable Family of Catalysts for Arene Derivative Hydrogenation. En B. Chaudret, & C. Christophe, *Topics in Organometallic Chemistry* (pág. 264). Springer. ISSN 1436-6002.
24. J. Shi, "Steric Stabilization", *Center for Industrial Sensors and Measurements, Department Materials Science and Engineering Group Inorganic Materials Science, Literature Review (2002)*. (s.f.). Obtenido de http://muri.lci.kent.edu/References/NIM_Papers/stabilization_of_NP_suspensions/2002_Shi_steric_stabilization.pdf.
25. Hens, Z., Moreels, I., Fritzinger, B., & Martins, J. (2011). Ligands for Nanoparticles. En D. Andrews, G. Scholes, & G. Wiederrecht, *Comprehensive Nanoscience and Technology, Five Volume* (págs. 21-27). Elsevier Science. ISBN 9780123743961.
26. Chaudret, B. *Topics in Organometallic Chemistry, op. cit.*, págs. 242-249.
27. Ramirez, E., Eradès, L., Philippot, K., Lecante, P., & Chaudret, B. (2007). Shape Control of Platinum Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 17(13), 2219-2228.
28. Fromen, M. C., Lecante, P., Casanove, M. J., Guillemaud, P. B., Zitoun, D., Amiens, C., . . . Benfield, R. E. (2004). Structural study of bimetallicCoRh1-xnanoparticles: Size and composition effects. *Physical Review B*, 69(23).
29. Pelzer, K., Vidoni, O., Philippot, K., Chaudret, B., & Collière, V. (2013). Organometallic Synthesis of Size-Controlled Polycrystalline Ruthenium nanoparticles in the Presence of Alcohols. *Advanced Functional Materials*, Volume 13, No. 2, 118-126.
30. Axet, M. R., Philippot, K., Chaudret, B., Cabie, M., Giorgio, S., & Henry, C. R. (2011). TEM and HRTEM evidence for the role of ligands in the formation of shape-controlled platinum nanoparticles. *Small*, 7(2), 235-241.
31. Pan, C., Pelzer, K., Philippot, K., Chaudret, B., Dassenoy, F., Lecante, P., & Casanove, M.-J. (2001). Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 7584-7593.
32. Ramirez, E., Jansat, S., Karine, P., Lecante, P., Gomez, M., Masdeu-Bultó, A., & Chaudret, B. (2004). Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 4601-4610.
33. Jansat, S., Picurelli, D., Pelzer, K., Philippot, K., Gómez, M., Muller, G., . . . Chaudret, B. (2006). Synthesis, characterization and catalytic reactivity of ruthenium nanoparticles stabilized by chiral N-donor ligands. *New J. Chem.*, 30(1), 115-122.
34. Johnston, R. L. (2012). Metal Nanoparticles and Nanoalloys.. En Johnston, R. L., & Wilcoxon, J. P, *Metal Nanoparticles and Nanoalloys*. (Págs. 7-8). Elsevier. ISBN 9780080963570.

-
35. Behling, N. H. *op. cit.* pág. 8.
36. Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. (pág. 142) J. Wiley. ISBN 9780470848579.
37. Subramanyam Sarma, L., Taufany, F., & Hwang, B.-J. (2009). Electrocatalyst Characterization and Activity Validation – Fundamentals and Methods. En J. Zhang, & H. Liu, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications* (pág. 118). Wiley. ISBN 9783527323777.
38. Thompsett, D. (2002). Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell. En G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook* (págs. 6.11-6.13). CRC Press. ISBN 9781420041552.
39. Ezeta M. A. (2011). *Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos bi- y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico*. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Tesis de doctorado. Cd. de México, México.
40. Subramanyam Sarma, L., *op. cit.*, pág. 120.
41. Stefanita, C.-G. (2012). *Magnetism Basics and Applications* (págs. 10-11). Springer Springer Berlin Heidelberg. ISBN 9783642229770.
42. Cao, G. *op. cit.*, págs. 382-383.
43. Cordente, N., Respaud, M., Senocq, F., Casanove, M.-J., Amiens, C., & Chaudret, B. (2001). Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods. *Nano Letters*, Vol. 1 No 10 565-568.
44. Zhang, D., Li, G., & Yu, J. (2009). Synthesis of Size-Tunable Monodispersed Metallic Nickel Nanocrystals without Hot Injection. *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 6 2812–2815.
45. Pan, Y., Jia, R., Zhao, J., Liang, J., Liu, Y., & Liu, C. (2014). Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. *Applied Surface Science*, 316, 276-285.
46. Vaezi, M. R., Barzgar Vishlaghi, M., Farzalipour Tabriz, M., & Mohammad Moradi, O. (2015). Effect of experimental factors on magnetic properties of nickel nanoparticles produced by chemical reduction method using a statistical design. *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 118-123.
47. Chen, Y., Peng, D.-L., Lin, D., & Luo, X. (2007). Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, 18(50), 505703.

-
48. Hou , X., Zhang, X., Chen, S., Fang, Y., Li , N., Xiaoman , Z., & Liu, Y. (2011). Size-controlled synthesis of Au nanoparticles and nanowires and their application as SERS substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , 384, 345–351.
49. Taylor , R., Monson, T., & Gullapalli, R. (2014). Influence of carbon chain length on the synthesis and yield of fatty amine-coated iron-platinum nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* , 9:306.
50. Mntungwa, N., Khan, M. D., Mlowe, S., & Revaprasadu, N. (2015). A simple route to alkylamine capped antimony nanoparticles. *Materials Letters*, 145, 239-242.
51. Ely, T., Amiens, C., & Chaudret, B. (1999). Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties. *Chemistry of Materials*, 11, 526-529.
52. Couto , G., Klein , J., Schreiner , W., Mosca, D., de Oliveira , A., & Zarbin, A. (2007). Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* , 311, 461–468.
53. Delavari H, H., Madaah Hosseini, H. R., & Wolff, M. (2015). Magnetic domain regime-controlled synthesis of nickel nano-particles by applying statistical experimental design in modified polyol process. *Materials Chemistry and Physics*, 168, 117-121.
54. Liu, L., Samjeské, G., Takao, S., Nagasawa, K., & Iwasawa, Y. (2014). Fabrication of PtCu and PtNiCu multi-nanorods with enhanced catalytic oxygen reduction activities. *Journal of Power Sources*, 253, 1-8.
55. Abdel Hameed, R. M., & El-Sherif, R. M. (2015). Microwave irradiated nickel nanoparticles on Vulcan XC-72R carbon black for methanol oxidation reaction in KOH solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 217-226.
56. Uribe-Godínez, J., García-Montalvo, V., & Jiménez-Sandoval, O. (2014). A novel Rh–Ir electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and the hydrogen and methanol oxidation reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(17), 9121-9127.
57. Jurzinsky, T., Bär, R., Cremers, C., Tübke, J., & Elsner, P. (2015). Highly active carbon supported palladium-rhodium PdXRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs). *Electrochimica Acta*, 176, 1191-1201.
58. Ramírez-Meneses, E., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., Ponce-Varela, M. G., Hernández-Pérez, M. A., Betancourt, I., & Palacios-González, E. (2014). Synthesis and Electrochemical Characterization of Ni Nanoparticles by Hydrazine Reduction using Hydroxyethyl cellulose as Capping Agent. *Electrochimica Acta*, 127, 228-238.

-
59. Ponce-Varela, M. (2011). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso. (Tesis de Maestría)*. CICATA-IPN Altamira, Tamaulipas.
60. Chaudret, B. *Topics in Organometallic Chemistry, op. cit.*, (págs. 242-249).
61. Philippot, K., & Chaudret, B. (2003). Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, 6, 1019-1034.
62. Powell, P. (2013). *Principles of Organometallic Chemistry*. (pág. 9). Springer Netherlands. ISBN 9789400911970.
63. Ratkanthwar, K. Zhao, J. Zhang, H. Hadjichristidis, N. & Mays, J. (2015). Schleck Techniques for Anionic Polymerization. En N. Hadjichristidis, & A. Hiraó, *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications* (págs. 3-18). Japon: Springer. ISBN 9784431541868.
64. Herrmann, W. A. (2014). *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 8, 1997: Volume 8: Transition Metals*: Thieme. ISBN 9783131794819.
65. Gacem, N., & Peng, D. (2013). Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 417: 32-38.
66. Zhang, J., Ibrahim, M., Collière, V., Asakura, H., Tanaka, T., Teramura, K., . . . Yan, N. (2016). Rh nanoparticles with NiO_x surface decoration for selective hydrogenolysis of CO bond over arene hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
67. Wu, Z. G., Munoz, M., & Montero, O. (2010). The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction. *Advanced Powder Technology*, 21, 165–168.
68. Hollan, T., & Redfern, S. (1997). Unit cell refinement from powder diffraction. *Mineralogical Magazine*, 404, 65-77.
69. Duan, Y., & Li, J. (2004). Structure study of nickel nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 452–454, 87, 452–454.
70. Chinnasamy, C. N., Jeyadevan, B., Shinoda, K., Tohji, K., Narayanasamy, A., Sato, K., & Hisano, S. (2005). Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. *Journal of Applied Physics*, 97(10), 10J309.
71. Tzitzios, V., Basina, G., Gjoka, M., Alexandrakis, V., Georgakilas, V., Niarchos, D., . . . Petridis, D. (2006). Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles. *Nanotechnology*, 17(15), 3750-3755.

-
72. Neiva, E. G., Oliveira, M. M., Marcolino, L. H., Jr., & Zarbin, A. J. (2016). Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. *J Colloid Interface Sci*, 468, 34-41.
73. Glaria, A., Kahn, M., Chaudret, B., Lecante, P., Casanove, M.-J., & Barbara, B. (2011). Study of the role of the ligands coordinated at the surface of pure Wüstite nanoparticles prepared following a room temperature organometallic method: Evidence of ferromagnetic – in shell- and antiferromagnetic – in core magnetic behaviors. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 605–610.
74. Domínguez-Crespo, M., Garibay-Febles, V., Montiel-Palma, V., Torres Huerta, A., & Dorantes Rosales, H. (2009). Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles. *international journal of hydrogen energy*, 34, 1664-1676.
75. Hou, Y., & Gao, S. (2003). Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. *Journal of Material Chemistry*, 13, 1510–1512.
76. Hou, Y., Kondoh, H., Ohta, T., & Gao, S. (2005). Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. *Applied Surface Science*, 241(1-2), 218-222.
77. Costa, N., Guerrero, M., Colliere, V., Teixeira-Neto, É., Landers, R., Philippot, K., & M. Rossi, L. (2014). Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. *ACS Catalysis*, 4, 1735 –1742.
78. Domínguez-Crespo, M., Ramírez-Meneses, E., Torres-Huerta, A., Garibay-Febles, V., & Philippot, K. (2012). Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and Ni-Pt nanoparticles obtained by an organometallic approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4798-4811.
79. Yasuda, Y., Ide, E., & Morita, T. (2009). Low-Temperature Bonding Using Silver Nanoparticles Stabilized by Short-Chain Alkylamines. *Japanese Journal of Applied Physics (2009)*, 48, 125004.
80. Kuklin, S., Maximov, A., Zolotukhina, A., & Karakhanov, E. (2016). New approach for highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: Combination of rhodium nanoparticles and cyclodextrins. *Catalysis Communications*, 73, 63–68.
81. Stratton, S., Luska, K., & Moore, A. (2012). Rhodium nanoparticles stabilized with phosphine functionalized imidazolium ionic liquids as recyclable arene hydrogenation catalysts. *Catalysis Today*, 183, 96–100.
82. Ramírez-Meneses, E., Philippot, K., & Chaudret, B. (2015). Influencia del medio de reacción en la estabilización de nanoestructuras de Rodio. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, Vol XVI 2, 225-237.

-
83. Humphrey, S., Grass, M., Habas, S., Niesz, K., Somorjai, G., & Tilley, T. (2007). Rhodium Nanoparticles from Cluster Seeds: Control of Size and Shape by Precursor Addition Rate. *Nano Letters*, Vol. 7, No. 3, 785-790.
84. Hoefelmeyer, J., Niesz, K., Somorjai, G., & Tilley, T. (2005). Radial Anisotropic Growth of Rhodium Nanoparticles. *Nano Letters*, Vol. 5, No. 3, 435-438.
85. Duan, H., Wang, D., Kou, Y., & Li, Y. (2013). Rhodium-nickel bimetallic nanocatalysts: high performance of room-temperature hydrogenation. *Chem Commun (Camb)*, 49(3), 303-305.
86. Metin, Ö., & Özkar, S. (2008). Synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized water-soluble nickel(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 295 39–46.
87. Neiva, E., Bergamini, M., Oliveira, M., Marcolino Jr., L., & Zarbin, A. (2014). PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 574–581.
88. Cao, G. *op. cit.*, pág. 46.
89. Grass, M., Joo, S., Yawen, Z., & Somorjai, G. (2009). Colloidally Synthesized Monodisperse Rh Nanoparticles Supported on SBA-15 for Size- and Pretreatment-Dependent Studies of CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 8616–8623.
90. Kim, S., Qadir, K., Seo, B., Jeong, H., Joo, S., Terasaki, O., & Park, J. (2013). Nature of Rh Oxide on Rh Nanoparticles and Its Effect on the Catalytic Activity of CO Oxidation. *Catalysis Letters*, 143, 1153–1161.
91. Axet, M. R., Castellón, S., Claver, C., Philippot, K., Lecante, P., & Chaudret, B. (2008). Chiral Diphosphite-Modified Rhodium(0) Nanoparticles: Catalyst Reservoir for Styrene Hydroformylation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(22), 3460-3466.
92. Zhang, J., Teo, J., Chen, X., Asakura, H., Tanaka, T., Teramura, K., & Yan, N. (2014). A Series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) Bimetallic Catalysts for Effective Lignin Hydrogenolysis in Water. *ACS Catalysis*, 4, 1574 –1583.
93. Basha, M. A.-F. (2010). Magnetic and optical studies on polyvinylpyrrolidone thin films doped with rare earth metal salts. *Polymer Journal*, 42(9), 728-734.
94. Yu, Z. J., Kumar, M. R., Sun, D. L., Wang, L. T., & Hong, R. Y. (2016). Large scale production of hexagonal ZnO nanoparticles using PVP as a surfactant. *Materials Letters*, 166, 284-287.

-
95. Gómez-Merino, A., Rubio-Hernández, F., Velázquez-Navarro, J., Aguiar, J., & Jiménez-Agredano, C. (2014). Study of the aggregation state of anatase water nanofluids using rheological and DLS methods. *Ceramics International*, 40, 14045–14050.
96. Arora, V., Sood, A., Shah, J., Kotnala, R., & Jain, T. (2016). Synthesis and characterization of thiolated pectin stabilized gold coated magnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*.
97. Kumar, N., Kumar, H., Mann, B., & Seth, R. (2016). Colorimetric determination of melamine in milk using unmodified. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156 (2016) 89–97, 156, 89–97.
98. Negm, N., Tawfik, S., & Abd-Elaal, A. (2015). Synthesis, characterization and biological activity of colloidal silver nanoparticles stabilized by gemini anionic surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1051–1057.
99. Fritsch, disponible en: <http://www.fritsch-sizing.es/enciclopedia/diametro-hidrodinamico/> [Último acceso: 1 Agosto 2016].
100. Murdock, R., Braydich-Stolle, L., Schrand, A., Schlager, J., & Hussain, S. (2008). Characterization of Nanomaterial Dispersion in Solution Prior to In Vitro Exposure Using Dynamic Light Scattering Technique. *Toxicological sciences*, 101(2), 239–253.
101. Pabisch, S., Feichtenschlager, B., Kickelbick, G., & Peterlik, H. (2012). Effect of interparticle interactions on size determination of zirconia and silica based systems – A comparison of SAXS, DLS, BET, XRD and TEM. *Chemical Physics Letters*, 521, 91–97.
102. Domingos, R., Baalousha, M., Ju-Nam, Y., Reid, M., Tufenkli, N., Lead, J., Wilkinson, K. (2009). Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes. *Environmental Science & Technology*, 43, 7277-7284.
103. ISO 22412:2008
104. Michalcová, A., Svobodová, P., Nováková, R., Len, A., Heczko, O., Vojtěch, D., . . . Novák, P. (2014). Structure and magnetic properties of nickel nanoparticles prepared by selective leaching. *Materials Letters*, 137, 221-224.
105. Zhang, D., Li, G., & Yu, J. (2009). Synthesis of Size-Tunable Monodispersed Metallic Nickel Nanocrystals without Hot Injection. *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 6, 2812–2815.
106. Hsieh, C.-T., Yu, P.-Y., Tzou, D.-Y., Hsu, J.-P., & Chiu, Y.-R. (2016). Bimetallic Pd–Rh nanoparticles onto reduced graphene oxide nanosheets as electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 761, 28-36.

-
107. Jerkiewicz, G., & Borodzinski, J. (1994). Relation between the Surface States of Oxide Films at Rh Electrodes and Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(24), 3669-3675.
 108. Oliveira, R., Santos, M., Nascente, P., Bulhões, L., & Pereira, E. (2008). Nanogravimetric and Voltammetric Studies of a Pt-Rh alloy Surface and its Behavior for Methanol Oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 970 - 979.
 109. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (págs. 5-11). John Wiley & Sons. ISBN 9780470011133.
 110. Cullity, B. D. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. (págs. 93-95) Prentice Hall. ISBN 0201610914.
 111. Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. (págs 25-26). John Wiley & Sons, Inc. ISBN 047141526.
 112. Cullity, B. D. *op cit*. págs 167-171.
 113. Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M. T., McNeil-Watson, F. K., & Nobbmann, U. (2008). Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. *Journal of Nanoparticle Research*, 10: 823–829.
 114. Malvern Instruments Ltd. (2013). *Zetasizer Nano Manual User*. (pág 2-6). United Kingdom.
 115. Hassellöv, M., & Kaegi, R. (2009). Analysis and Characterization of Manufactured Nanoparticles in Aquatic Environments. En J. R. Lead, & E. Smith, *Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology* (págs. 211-266). John Wiley & Sons. ISBN 9781444307498.
 116. Qiu, P., Wang, L., & Mao, C. (2014). TEM Characterization of Biological and Inorganic Nanocomposites. En *Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials* (págs. 1-35). Springer. ISBN 9783642389344.
 117. Daisuke, S., & Hiraga, K. (1998). *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. (págs. 1-2). Japón: Springer. ISBN 9784431684220.
 118. Elnashaie, S. S. E., Danafar, F., & Hashemipour, H. (2015). *Nanotechnology for Chemical Engineer*. (págs. 107-108). Springer Singapore. ISBN 9789812874962.
 119. Reichelt, R. (2008). Scanning Electron Microscopy. En P. Hawkes, & J. Spence, *Science of Microscopy* (págs. 140-169). Springer Science & Business Media. ISBN 9780387497624.
 120. Levinson, R., & Chemistry, R. S. o. (2001). *More Modern Chemical Techniques*. (Pág. 25). Royal Society of Chemistry.

-
121. Baeza Reyes , A., & García Mendoza. *UNAM*. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf
122. Bard, A. & Faulkner, L. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. (pág. 335). John Wiley & Sons. ISBN 0-471-04372-9.
123. Subramanyam Sarma, L., *op. cit.*, págs. 146-151.

PRODUCTOS

- Estancia de investigación de febrero a mayo de 2015 en el Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales del departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas en Universidad Iberoamericana de la Ciudad de México.
- Estancia de investigación de mayo a julio de 2015 en el Laboratoire Chimie de Coordination (LCC) perteneciente al Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) en la ciudad de Toulouse, Francia.
- Presentación en cartel del trabajo “Synthesis of stabilized nickel and rhodium nanoparticles from an organometallic approach: electrode materials” en el congreso Polymat 2015 en la ciudad de Huatulco, México.