

Electrochemical Synthesis of Rhodium Nanoparticles and their Characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM)

G.A. Jorge,^{1,*} J.D. Martínez,¹ Mary C. Bullón,¹
Danírida de Sousa,¹ Caribay Urbina de Navarro²

¹Laboratorio de Electroquímica, Centro de Equilibrios en Solución, Escuela de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

²Centro de Microscopia Electrónica "Mitsuo Ogura", Facultad de
Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

Received 25 April 2008; accepted 10 January 2009

Abstract

In this work, the electrochemical synthesis and characterization of rhodium nanoparticles are reported. The Rh nanoparticles were electrochemically synthesized at room temperature by direct electroreduction of rhodium (III) chloride (RhCl₃) salt. We have applied different values of current intensity and potential in order to control the formed size of Rh nanoparticles. We have used tetrapropyl ammonium bromide (TPAB), as the support electrolyte and at the same time, effectively stabilizing the nanoparticles formed in aqueous medium. Size and morphology of nanoparticles formed, are subsequently studied by Transmission Electronic Microscopy (TEM). Electrocatalytic activity and stability for the oxidation of methanol, were studied using cyclic voltammetry. Nanoparticles of Rh synthesized present an electrocatalytical activity toward the electrooxidation of methanol.

Keywords: rhodium nanoparticles, methanol oxidation, cyclic voltammetry.

Introducción

Debido a la gran importancia que se da a los sistemas nanoestructurados, se continúa con la síntesis de nanopartículas metálicas y con el estudio de su comportamiento frente a diversos sistemas, para determinar sus posibles aplicaciones. Los sistemas nanoestructurados no obedecen ni a la Química Cuántica, ni a las leyes de la Física Clásica, poseyendo características propias y diferentes de las estructuras másicas [1]. Existen dos métodos generales para la

* Corresponding author. E-mail address: gilberto.jorge@ciens.ucv.ve

obtención de nanopartículas: uno es la subdivisión mecánica de un bloque metálico (método físico) [2, 3], y el otro es la nucleación y aglomeración de átomos metálicos (método químico) [4, 5]. Clásicamente, estos materiales se preparan por la reducción química de sales de metales de transición. Este método presenta algunos inconvenientes, tales como productos contaminados, poca selectividad de tamaño y de distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas. Por esta razón se han aplicado, con éxito, métodos electroquímicos para la síntesis de estos materiales nanoestructurados que ayudan a resolver algunos de estos inconvenientes [6, 7].

Uno de los primeros trabajos acerca de la síntesis de nanopartículas metálicas fue el de Reetz [8]. Este proceso consistió en oxidar el ánodo para generar los cationes del metal, los cuales migran hacia el cátodo donde son reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero, generándose los adátomos, que no son sino los átomos metálicos adsorbidos sobre la superficie. Posteriormente se forman los agregados metálicos en donde son estabilizados. Se han sintetizado nanopartículas de cobalto [8], paladio [9], cobalto [6] y de otros elementos, obteniendo como resultado una disminución en el tamaño promedio de partícula a medida que aumenta la densidad de corriente. Mediante este método se consigue un alto control en el tamaño de las nanopartículas metálicas.

Por otra parte, una de las aplicaciones químicas más importantes de las nanopartículas metálicas se encuentra en el área de la catálisis y la electrocatálisis. Los metales de transición muestran una gran actividad catalítica para muchas reacciones orgánicas. Estos materiales presentan propiedades tanto en la catálisis heterogénea como en la homogénea. La catálisis tiene lugar en los sitios activos de los núcleos metálicos, lo cual es un mecanismo muy similar al de la catálisis heterogénea. En cuanto a la catálisis homogénea, las nanopartículas se fusionan perfectamente en el medio de reacción [10].

Parte Experimental

Se empleó una disolución 0,04 mol/L de cloruro de rodio (III) (Strem Chemicals) como fuente de Rh (III). Esta sal se disolvió en HCl 1,0 mol/L (Riedel de Haen) y se llevó a pH 4 utilizando NaOH 1,0 mol/L (Anachemia); además se empleó una disolución 0,04 mol/L de bromuro de tetrapropilamonio (Aldrich). Las síntesis se llevaron a cabo en una celda electroquímica de un compartimiento. Como ánodo se empleó un alambre de platino que se colocó dentro de un compartimiento provisto de una membrana de vidrio poroso para evitar la reoxidación de las nanopartículas formadas. El cátodo fue una placa de carbón vítreo de 0,6 cm² y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado. Las síntesis se realizaron mediante electrolisis a potencial y a corriente constante, utilizando un galvanostato/potenciostato marca Pricenton Applied Research, modelo 362. Los tiempos de reacción se tomaron en función de la desaparición del color inicial de la disolución.

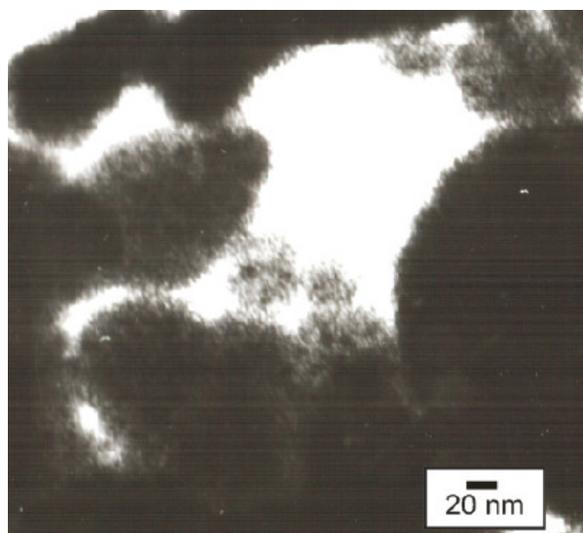
En las Tablas 1 y 2 se muestran las condiciones experimentales utilizadas para la obtención de las nanopartículas de Rh a corriente y potencial constante.

Tabla 1. Resumen de las condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de las nanopartículas de rodio, a densidad de corriente constante.

Síntesis	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	Tiempo de reacción (h)
1	-2,5	15
2	-1,5	17
3	-0,5	38

Tabla 2. Resumen de las condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de las nanopartículas de rodio, a potencial constante.

Síntesis	E (V/Ag-AgCl)	Tiempo de reacción (h)
4	-0,5	4
5	-0,3	7
6	-0,1	10

**Figura 1.** Micrografía obtenida mediante MET en campo claro, para las nanopartículas de rodio sintetizadas a un potencial constante de -0,1 V.

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron usando varias técnicas, entre las cuales tenemos la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), la voltamperometría cíclica y el análisis elemental. Los análisis de microscopía se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión de la casa JEOL, modelo JEM 1220, con un voltaje acelerador de 100kV. Las muestras se prepararon por el método de suspensión por vía húmeda, realizando una suspensión de las partículas en etanol. Las rejillas empleadas fueron de cobre de 100 mesh, recubiertas con colodión y grafito.

El análisis porcentual de rodio se realizó por ICP-OS, preparando patrones de cloruro de rodio (III) comprendidos entre 5 ppm y 20 ppm, realizando la digestión de las muestras en ácido sulfúrico caliente. Los análisis se llevaron a cabo en el equipo IRIS Thermo Jarrell Ash.

El estudio de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas sintetizadas se realizó en una celda electroquímica de un solo compartimiento, empleando como contraelectrodo una placa de platino de 1 cm² de área, como electrodo de referencia un electrodo normal de hidrogeno y como electrodo de trabajo, una placa de platino, que fue modificada con las nanopartículas; se empleó una disolución de metanol 1,0 mol/L y ácido sulfúrico 1,0 mol/L. Para el análisis voltamétrico se utilizó un potenciostato/galvanostato E&EG PAR 273A, acoplado a un computador y controlado mediante el programa M270.

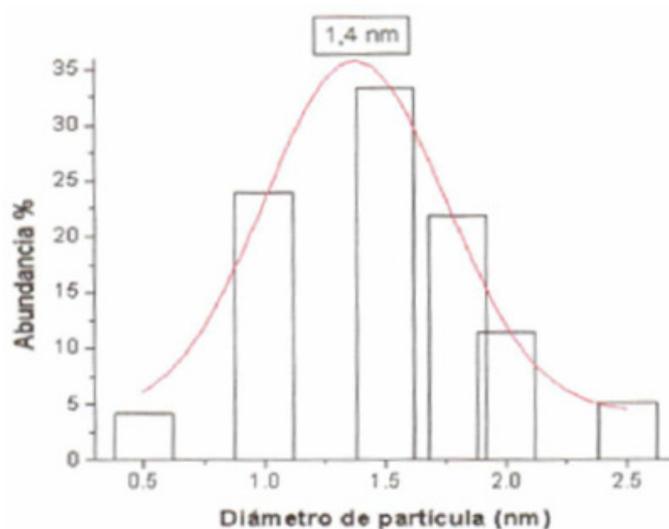


Figura 2. Histograma de la distribución de tamaño de partícula obtenido a partir de la micrografía de la Fig. 1.

Resultados y discusión

Resultados obtenidos por MET, para las nanopartículas de rodio sintetizadas a potencial constante

Para la síntesis a -0,1 V, después de 10 horas de reacción se observó que la disolución presentó una decoloración, desde vino-tinto a incoloro; además, se observó la formación de un sólido disperso de color negro en la disolución. En la Fig. 1 se muestra la micrografía obtenida a campo claro, para estas partículas. En ella se puede observar una buena dispersión de las partículas, con algunas zonas aglomeradas. En la Fig. 2 se muestra el histograma construido tras el análisis de la micrografía anterior. En él se muestra una distribución de tamaño estrecha, entre 0,5 nm a 2,5 nm, así como que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 1,4 nm, determinado mediante el ajuste gaussiano de los datos.

Para las nanopartículas obtenidas a un potencial controlado entre -0,5 V y -0,3 V se realizó el mismo procedimiento. Ambas reacciones, al igual que en el caso anterior, presentaron después de cierto tiempo una decoloración en la disolución, así como la formación de un sólido negro disperso en la disolución. Con las micrografías obtenidas para cada reacción, se realizaron los histogramas correspondientes y se obtuvieron los tamaños promedio de las nanopartículas sintetizadas.

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de las micrografías para las nanopartículas de Rh sintetizadas a potencial constante. En todos los casos se observan distribuciones de tamaño variadas y un control en el tamaño promedio de las partículas de acuerdo con el potencial aplicado, obteniéndose un menor tamaño promedio de partícula cuando la síntesis se realiza con el potencial menor de la serie estudiada.

Tabla 3. Resumen los resultados obtenidos en el análisis de las micrografías para las nanopartículas de Rh sintetizadas a potencial constante.

Síntesis	E (V/Ag-AgCl)	Tiempo de reacción (h)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)
4	-0,5	4	2-13	4,4
5	-0,3	7	5-30	11
6	-0,1	10	0,5-2,5	1,4

Resultados obtenidos por MET para las nanopartículas de rodio sintetizadas a densidad de corriente constante

Para la síntesis a $-2,5 \text{ mA/cm}^2$, la disolución inicial era también de color vino-tinto y después de 15 horas de reacción, se observó la formación de un sólido disperso de color negro en la disolución, la cual se tornó incolora. El sólido se separó por decantación. En la Fig. 3 se muestra la micrografía obtenida a campo claro, para estas partículas. En ella se puede observar que no hay una buena dispersión de las partículas y que existen zonas aglomeradas. En la Fig. 4 se muestra el histograma construido tras el análisis de la micrografía anterior. En éste se muestra una distribución de tamaño estrecha (entre 1 nm a 8 nm) y que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 2,5 nm, determinado mediante el ajuste gausseano de los datos.

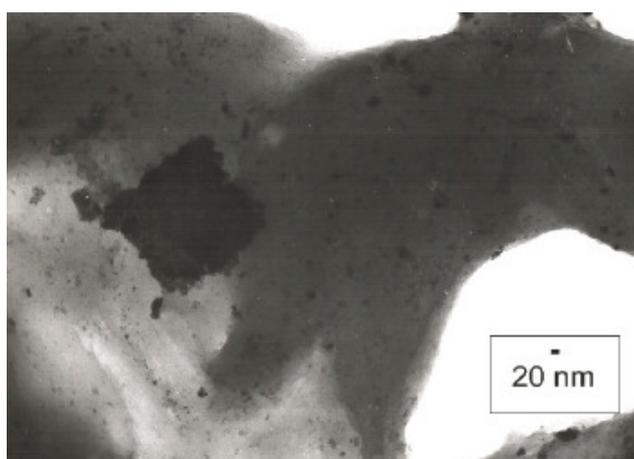


Figura 3. Micrografía obtenida mediante MET en campo claro para las nanopartículas de rodio sintetizadas a una densidad de corriente constante de $-2,5 \text{ mA/cm}^2$.

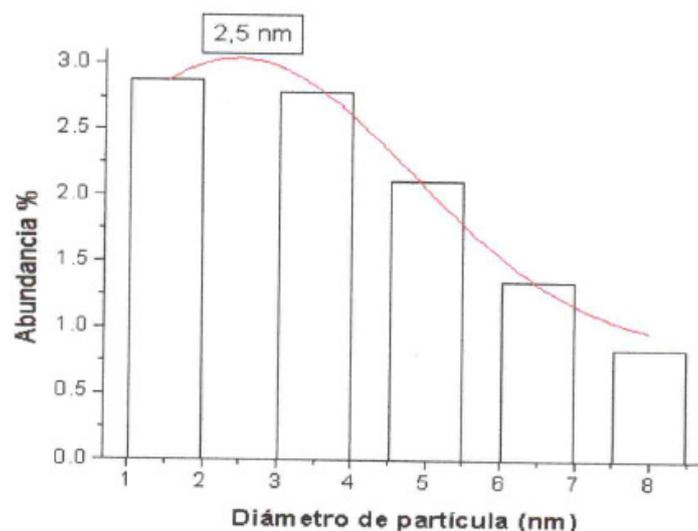


Figura 4. Histograma de la distribución de tamaño de partícula obtenido a partir de la micrografía de la Fig. 3.

Para el resto de las síntesis a densidad de corriente constante ($-1,5 \text{ mA/cm}^2$ y $-0,5 \text{ mA/cm}^2$) se obtuvo, al final de la reacción, un sólido negro disperso en la disolución, el cual se separó por decantación; además, la disolución resultante era incolora. Con las micrografías obtenidas para cada síntesis se realizaron los histogramas, obteniendo de allí los tamaños promedio de las nanopartículas. En la Tabla 4 se resumen los resultados obtenidos para la síntesis a densidad de corriente constante. Se observa una clara dependencia entre el tamaño promedio de partícula y la densidad de corriente aplicada (Tabla 4)

Tabla 4. Resumen de los resultados obtenidos en el análisis de las micrografías para las nanopartículas de Rh sintetizadas a densidad de corriente constante.

Síntesis	j (mA/cm^2)	Tiempo de reacción (h)	Distribución de tamaño (nm)	Tamaño promedio (nm)
1	-2,5	15	1-8	2,5
2	-1,5	17	1-5	1,8
3	-0,5	38	1-8	3,2

En cada experimento se considero finalizada la reacción, cuando la disolución inicial de color vino-tinto se decoloró completamente; en este punto se consideró que la cantidad de reactante, cloruro de rodio (III) (RhCl_3) en la disolución, era muy baja.

Estudio de las propiedades redox de la nanopartículas de rodio mediante voltamperometría cíclica

En la Fig. 5 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 25 mV/s , correspondiente a una disolución de H_2SO_4 , empleando como electrodo de trabajo un electrodo de pasta de carbón. Dicho electrodo se preparó a partir de una mezcla de grafito y nanopartículas (síntesis 1) al 5% p/p;

posteriormente se le fue agregando lujol para hacer dicha pasta consistente. Como se observa en el gráfico, las nanopartículas presentan dos picos de oxidación: uno a 0,85 V/ENH y el otro a 1,20 V/ENH; también se observan dos picos de reducción: uno a 0,64 V/ENH y el otro a 0,24 V/ENH.

Estos procesos anódicos podrían deberse a la oxidación de Rh(0) a Rh(I) y de Rh(I) a Rh(III) y los procesos de reducción podrían atribuirse al paso de Rh(III) a Rh(I) y de Rh(I) a Rh(0), aunque no se posee información suficiente para poder asegurarlo.

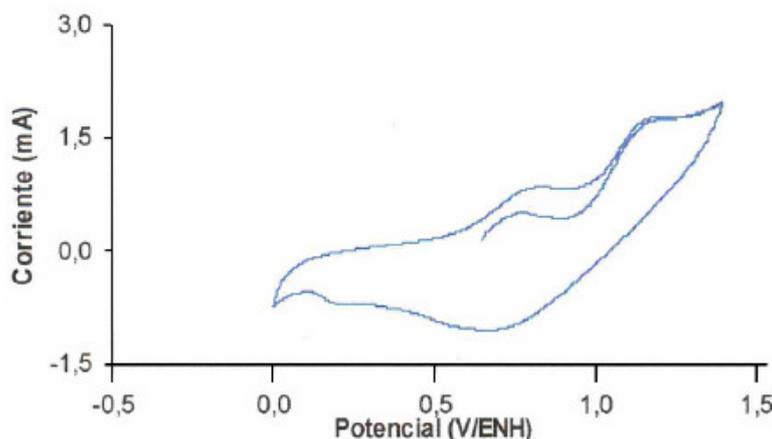


Figura 5. Voltamperograma cíclico de las nanopartículas de rodio a densidad de corriente constante de $-2,5 \text{ mA/cm}^2$, en una pasta de grafito con partículas al 5%p/p en una disolución de H_2SO_4 1,0 mol/L, a 25 mV/s.

Estudio electrocatalítico de las nanopartículas de rodio ante la oxidación de metanol

Los ensayos electrocatalíticos para la oxidación de metanol se realizaron utilizando electrodos de platino modificados con las nanopartículas de rodio y aplicando voltamperometría cíclica como técnica electroquímica. Se emplearon disoluciones 1,0 mol/L de H_2SO_4 y de metanol 1,0 mol/L, a 100 mV/s.

En la Fig. 6 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en una disolución 1,0 mol/L de H_2SO_4 , usando como electrodo de trabajo (a) una lamina de platino y (b) una lamina de platino modificado con las nanopartículas de rodio obtenidas en la síntesis a un potencial constante de $-0,1 \text{ V}$. Dichas nanopartículas se emplearon por ser éstas las que presentaron un menor tamaño promedio de partícula, por lo que se esperaba un mayor efecto electrocatalítico, de existir éste, ya que poseerían una mayor superficie activa. Para la preparación del electrodo modificado, se agregaron unas gotas de una suspensión acuosa de las nanopartículas, en la superficie de la lámina de platino y se realizó un tratamiento térmico controlado para evaporar el disolvente y permitir la fijación de las nanopartículas sobre el sustrato de Pt, a fin de evitar la aglomeración de las mismas. Como puede verse en la figura, cuando se utiliza el electrodo modificado se observa un aumento significativo de las corrientes en las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno, lo que indica una actividad electrocatalítica de estas partículas frente a la adsorción y desorción de hidrógeno.

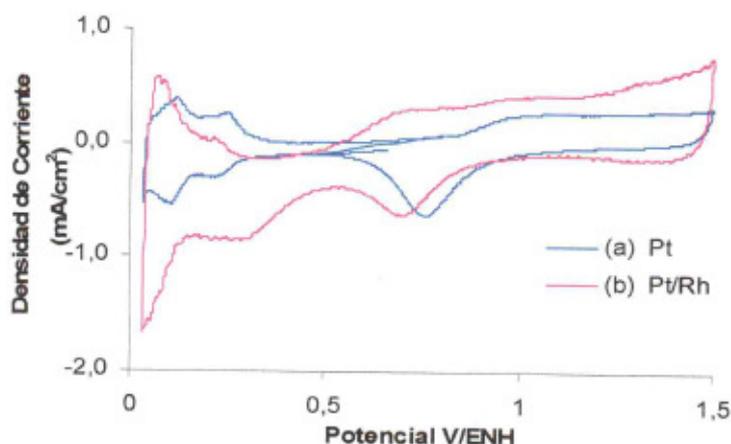


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos para (a) electrodo de platino; (b) electrodo de platino modificado con nanopartículas de Rh en H_2SO_4 1,0 mol/L obtenidos a 100 mV/s.

Para estos mismos electrodos, en la Fig. 7 se muestran los voltamperogramas obtenidos en una disolución 1,0 mol/L de metanol y 1,0 mol/L de H_2SO_4 , observándose que cuando se utiliza un electrodo de Pt modificado con las nanopartículas de rodio, las corrientes de pico de oxidación aumentan entre 0,5-0,6 mA/cm^2 , lo que corresponde a un aumento en la densidad de corriente de oxidación de metanol entre el 28-30%. También se observa una disminución de los valores de potencial de oxidación para la curva de retorno, de 44,4 mV con respecto a el electrodo normal de hidrógeno, lo que indica que estas nanopartículas tienen actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol.

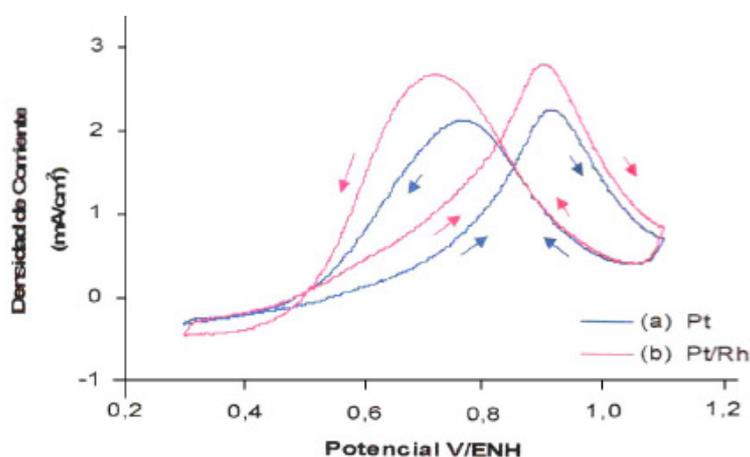


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 100 mV/s para (a) el electrodo de platino en H_2SO_4 y metanol 1,0 mol/L; (b) electrodo de platino modificado en metanol y H_2SO_4 1,0 mol/L.

Conclusiones

Se demuestra que la vía electroquímica es una buena alternativa para la síntesis controlada y reproducible de nanopartículas de rodio, obteniendo tamaños promedio de partículas entre 1,4-11 nm. La densidad de corriente, o el potencial aplicado, para cada síntesis influye de cierta forma en el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas. Se encuentra una cierta actividad electrocatalítica de

las nanopartículas de rodio en la oxidación electroquímica del metanol y en la adsorción de hidrógeno. Las propiedades redox de estas nanopartículas de rodio sintetizadas muestran dos picos de oxidación y dos picos de reducción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCH-UCV, proyecto Nro. 03.00.5582.2004, por la financiación de esta investigación y por la beca otorgada a nuestros estudiantes.

Síntesis de nanopartículas de Rodio por vía electroquímica y su caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Resumen

En este trabajo se comunica la síntesis electroquímica y caracterización de nanopartículas de Rodio. La síntesis se realizó, a temperatura ambiente, por electroreducción directa de cloruro de rodio (III) (RhCl_3), aplicando diferentes intensidades de corriente, o de potencial, a fin de controlar el tamaño de las nanopartículas formadas. Se utilizó bromuro de tetrapropilamonio (BTPA), como electrolito soporte y a la vez como estabilizador de las nanopartículas formadas, en medio acuoso. El tamaño y la morfología de las nanopartículas fueron posteriormente estudiadas usando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). La actividad electrocatalítica y la estabilidad para la oxidación de metanol fueron estudiadas usando voltamperometría cíclica. Las nanopartículas de Rh sintetizadas presentaron actividad electrocatalítica hacia la electrooxidación de metanol.

Palabras clave: nanopartículas de rodio, oxidación de metanol, voltamperometría cíclica.

Referencias

1. A. Wieckowski, E. Savinova, C. Vayenas, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
2. G.C. Papavassiliou, *J. Phys. F: Met. Phys.* 6 (1976) L103-L105.
3. K.J. Klabunde, Y.-X. Li, B.-J. Tan, *Chem. Mater.* 3 (1991) 30-39.
4. X. Zhang, G. Wang, X. Liu, H. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 112(3) (2008) 726-729.
5. D.R. Taylor, P. Moriarty, M. Brust, *Chemical Physics Letters* 348 (2001) 27-33.
6. A. Ledo-Suárez, L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, *Physica Status Solidi A* 203 (2006) 1234-1240.
7. J. Zhu, Y.C. Wang, Y.M. Lu, *Colloids Surf. A* 232 (2004) 155-161.
8. M.T. Reetz, W.H. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7401-7402.
9. J. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. Wendorff, J. Pebler, S. Quaiser, W. Helbig, M. Reetz, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 2520-2527.
10. D. Hernández-Santos, M.B. González-García, A.C. García, *Electroanalysis* 14(18) (2002) 1225-1235.