

Portada Externa de Tesis

2015
“Desarrollo de materiales Nanoestructurados basados en metales nobles, no nobles y sus mezclas empleando líquidos iónicos como medio de reacción”
Autor: Luis Adrian Pérez Covarrubias.



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Nombre de la tesis:

“Desarrollo de materiales Nanoestructurados basados en metales nobles, no nobles y sus mezclas empleando líquidos iónicos como medio de reacción”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología



“Desarrollo de materiales Nanoestructurados basados en metales nobles, no nobles y sus mezclas empleando líquidos iónicos como medio de reacción”

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Ingeniero en Nanotecnología.

Presenta:
C. Luis Adrian Pérez Covarrubias

Dirigido por:
Dra. Janet Ledesma García
Co-dirigido por:
Dr. Walter Noé Vázquez Arjona

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Fecha Mayo 2015

RESUMEN

La síntesis de materiales electrocatalíticos, para su empleo en el área de conversión de energía, típicamente es realizada mediante procesos que promueven una alta generación de desechos procedentes de la síntesis, lo cual disminuye el carácter verde de la conversión de energía limpia. Los líquidos iónicos pueden actuar como disolventes para los reactivos y templates de morfología de los productos al mismo tiempo, lo que permite la síntesis de materiales inorgánicos con propiedades nuevas o mejoradas. El uso de líquidos iónicos como formiato de 2-hidroxiethylamonio, permite la síntesis mediante los principios de química verde, ya que no se dispone de ningún agente y/o aditivo para la síntesis de materiales electrocatalíticos, además de ser un líquido reusable y no tóxico que lleva la reacción a temperatura ambiente.

En la presente tesis se realizó la síntesis, a temperatura ambiente en el líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio, de nanomateriales basados en Au, Pd, Pt, Ni, Fe y Cu así como sus mezclas, estos nanomateriales se caracterizaron por XRD, XRF, TEM y TGA. Mediante XRD se determinaron tamaños de cristal de 16.9056, 10.14, 11.78, 12.063, 7.88, 8.45, 10 y 12.58 nm para nanopartículas de Au, Pd, AuPd, AuPt, PdPt (8 y 9), Pd-NiO y AuCu, respectivamente. Tamaños de partícula de 30 nm (Au), 16 nm (AuPd), 13 nm (AuPt), 30 nm (Pd), 3 nm (PdPt), 30 nm (PdNiO) y 35 nm (NiO) fueron determinados mediante TEM. El análisis por XRF reveló composiciones másicas de 249.0 mg/L y 155.1 mg/L (Au₆₀Pd₄₀), 872 mg/L y 70.4 mg/L (Au₉₀Pt₁₀), 553.9 mg/L y 96.72 mg/L (Pd₈₅Pt₁₅), 258 mg/L y 32.44 mg/L (Pd₈₈NiO₁₂) y 76.14 mg/L y 13.471 mg/L (Au₈₅Cu₁₅). La evaluación de la actividad electrocatalítica hacia la reacción de electro-oxidación de glucosa para materiales basados en Au (Au, AuPd, AuPt y AuCu) resultó en que el material AuPt mostró mayor densidad de corriente (16.43 mA cm⁻²) para la oxidación de glucosa, mientras que el Au exhibió el potencial de reacción más negativo (-0.44 V). Los materiales basados en Pd fueron evaluados hacia la reacción de electro-oxidación de etanol resultando que el material PdNiO mostró mayor densidad de corriente (3.62 mA cm⁻²) para la oxidación de etanol, mientras que el Pd exhibió el potencial de reacción más negativo (-0.35 V).

Palabras clave: Líquido iónico, Química verde, Nanomateriales.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por haberme dado la oportunidad de cursar la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, al igual que la Facultad de Ingeniería por adoptar la carrera y dar los apoyos necesarios para fomentar el desarrollo de la misma.

También Agradezco a cuerpo académico de la carrera Ingeniería en Nanotecnología por haber sido mis profesores y guías en la vida en especial a la coordinadora Dra. Janet Ledesma García que además de ser mi tutora y asesora de tesis se preocupó por mis inquietudes y necesidades dentro y fuera de la carrera.

Agradezco a Dr. Walter Noé Velázquez Arjona por ser mi Co-Asesor de tesis y siempre guía en el desarrollo de esta tesis.

Tuve la gran fortuna de trabajar y convivir con excelentes personas en la carrera, además de ser inteligentes, creativos y motivados en la vida son verdaderos amigos de aventura.

En especial Agradezco a Ana Cristina Martínez Maciel incondicional amiga que siempre estuvo en apoyo en mi desarrollo de tesis.

Agradezco a mis padres por su apoyo durante toda mi vida y que ahora han visto el fruto de mis esfuerzos.

Índice General

<i>Resumen</i>	<i>i</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>ii</i>
<i>Índice General</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>v</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de ecuaciones</i>	<i>viii</i>
<i>Índice de reacciones</i>	<i>viii</i>
I. Introducción	2
II. Justificación	4
III. Hipótesis	5
IV. Objetivos	6
IV.1 Objetivo general	6
IV.2 Objetivos particulares:	6
V. Antecedentes	8
V.1 Nanotecnología y nanomateriales	8
V.2 Métodos de síntesis de nanomateriales.	8
V.3 Síntesis verde y los 12 principios de la química verde.	10
V.4 Líquidos iónicos como solventes neotéricos.	13
V.4.1 Definición de líquido iónico	13
V.4.2 Clasificación	14
V.4.3 Líquidos iónicos próticos y apróticos.	14
V.4.4 Aplicaciones de los líquidos Iónicos	15
V.4.5 Uso de líquidos iónicos en la síntesis de nanomateriales.....	16
V.5 Nanopartículas en la Electrocatalisis	22
V.5.1 Composición, morfología y características de los catalizadores.....	24
VI. Metodología	26

VI.1	Síntesis de líquido Iónico prótico.....	26
VI.2	Síntesis de Nanomateriales.....	28
VI.2.1	Basados en Metales Nobles	29
VI.2.2	Basados en mezclas nobles Bimetálicas.	29
VI.2.3	Basados en Metales no nobles.	30
VI.2.4	Purificación y secado.	30
VI.3	Caracterización Fisicoquímica	31
VI.3.1	Difracción de rayos X (XRD).....	31
VI.3.2	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	31
VI.3.3	Microscopia de transmisión electrónica (HR-TEM).....	31
VI.3.4	Análisis termogavimétrico.	31
VI.4	Caracterización electroquímica por voltamperometría	31
VI.4.1	Preparación de electrodos de trabajo para la caracterización electroquímica por voltamperometría	31
VII.	<i>Resultados y Discusiones. Caracterización Fisicoquímica.....</i>	34
VII.1	Materiales basados en Au (Au, AuPd, AuPt y AuCu)	34
VII.1.1	Difracción de rayos-X (XRD).....	34
VII.1.2	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	37
VII.1.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	39
VII.1.4	Análisis termo-gravimétrico TGA	41
VII.2	Materiales basados en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).....	42
VII.2.1	Difracción de rayos X (XRD)	42
VII.2.2	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	45
VII.2.3	Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	46
VII.2.4	Análisis termo-gravimétrico TGA	48
VIII.	<i>Resultados y Discusión Caracterización Electroquímica</i>	49
VIII.1	Materiales basados en Au (Au, AuPd y AuPt).....	49
VIII.1.1	Perfiles electroquímicos.....	49
VIII.1.2	Electro oxidación de Glucosa	51
VIII.2	Basados en Pd (Pd y PdNiO)	55
VIII.2.1	Perfiles Electroquímicos	55
VIII.2.2	Electro oxidación de Etanol (ETOH).....	56
IX.	<i>Conclusiones</i>	59

X. Perspectivas	60
XI. Referencias	62
XII. Anexos	69
XII.1 Difracción de rayos X (XRD)	69
XII.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)	70
XII.3 Microscopia de transmisión electrónica (HR-TEM)	72
XII.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	73
XII.5 Caracterización electroquímica por voltamperometría	74

Índice de Figuras.

Figura V-I Reacción general de a) líquidos Iónicos próticos y b) Líquidos Iónicos aprótico.	14
Figura V-II. Aplicaciones de los líquidos Iónicos, resaltando los utilizados en esta tesis.	15
Figura V-III. Cables de aleación de Pt que fueron electrodepositados con Zn a 120 °C seguido por de-aleación a 1,2 V para eliminar la superficie de aleación PtZn. (Huang & Sun, Formation of nanoporous platinum by selective anodic dissolution of PtZn surface alloy in a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3- methylimidazolium chloride ionic liquid., 2004)	16
Figura V-IV. Imagen Representativa de SEM de ZnO obtenidas desde el precursor Zn(propilamina) ₄ -(NTf ₂) ₂ a 110°C (Zhu, Huang, Pan, & Dai, 2006)	17
Figura V-V. Imágenes SEM de Zn sintetizado en TBAH. Escala de las barras 2 μm. (Li, et al, 2008).....	18
Figura V-VI. (a) Imagen TEM, (b and c) Imágenes HRTEM de TiO ₂ preparado por síntesis promovida por irradiación de microondas [BMIM] [BF ₄] por 40 min, respectivamente. (Ding, et al, 2007).....	19
Figura V-VII. . Esferas de sílice con superficies rugosas sintetizadas a partir de TMOS en [BMIM] [PF ₆].....	20
Figura V-VIII. Imagen SEM de nanocristales de CaF ₂ obtenidos a partir de una emulsión 90% (v / v) de una solución 1 M de CaCl ₂ : (a) vista general que muestra una mezcla típica de cubos y varillas; (b y c) son varillas típicas que se han roto durante la preparación de muestras SEM. (Taubert, (Sub)micron CaF ₂ cubes and hollow rods from ionic liquid emulsion., 2005).	21
Figura VI-I. Recipiente con la incorporación de nitrógeno para atmosfera inerte.	27
Figura VI-II. Imagen del montaje de elaboración de líquido iónico formiato de 2- hidroxiethylamonio.	27
Figura VI-III. Muestra que contiene Pd después de reaccionar con el líquido Iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio.....	29

Figura VI-IV. Muestra que contiene CuSO ₄ después de reaccionar con el líquido Iónico formiato de 2-hidroxietilamonio.....	30
Figura VII-I. Stock de graficas de DRX de las muestras basadas en Au (Au, AuPd AuPt y AuCu).	34
Figura VII-II. Espectro de XRD del plano (111) de las muestras a base Au, demostrando el grado de desplazamiento del ángulo.....	35
Figura VII-III. Espectro XRF de la muestra Au/C.....	38
Figura VII-IV. Imágenes TEM de la matriz Carbón Vulcan y de materiales basados en Au; a) Muestra 1 (Au-HAuCl ₄); b) 6 (AuPd - HAuCl ₄ / Na ₂ PdCl ₄); c) 7 (AuPt - HAuCl ₄ /H ₂ PtCl ₆).....	39
Figura VII-V. Histograma de distribución de tamaño de partículas de las muestras basadas en Au. A) Au, b) AuPd y c) AuPt.....	40
Figura VII-VI. La pérdida de peso obtenida por análisis de TGA para los materiales basados en Au sintetizados.....	41
Figura VII-VII. Stock de graficas de XRD de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).....	42
Figura VII-VIII. Pico de intensidad del Plano (220) de la muestra Pd (2), PdPt (8) y PdPt (9) para explicar el desplazamiento de ángulo.	43
Figura VII-IX. Espectros en donde se compara la presencia del pico a 43° de las muestras PdNiO y NiO con la muestra Pd.....	44
Figura VII-X. Imágenes TEM de la matriz Carbón Vulcan y de materiales basados en Pd; a) Muestra 2 (Pd - Na ₂ PdCl ₄);b) Muestra 14 (Ni - NiSO ₄); c) Muestra 12 (PdNiO - Na ₂ PdCl ₄ / NiSO ₄); d) Muestra 8 (PdPt - Na ₂ PdCl ₄ / H ₂ PtCl ₆);.....	46
Figura VII-XI. Histograma de distribución de tamaño de partículas de las muestras basadas en Pd. A) Pd, b)PdPt (8), c)PdNiO y d) NiO.	47
Figura VII-XII. La pérdida de peso obtenida por análisis de TGA para los materiales basados en Pd sintetizados.....	48
Figura VIII-I. Voltamperogramas cíclicos en un medio ácido que muestran la respuesta eléctrica de Au, AuPd y AuPt sintetizado reacción del líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio.	50
Figura VIII-II. Respuesta de material Au en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.	51
Figura VIII-III. Respuesta de material AuPd en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.	53
Figura VIII-IV. Respuesta de material AuPt en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.	53
Figura VIII-V. Respuesta de material AuCu en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.	54
Figura VIII-VI. Voltamperograma cíclico en un medio ácido que muestra la respuesta eléctrica Pd sintetizado en reacción del líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio.	55
Figura VIII-VII. Voltamperograma cíclico en un medio ácido que muestra la respuesta eléctrica PdNiO sintetizado en reacción del líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio.	55
Figura VIII-VIII. Voltamperogramas cíclicos del Pd en 0.3 M de KOH con tres diferentes concentraciones de etanol (0.5, 1 y 2M) a temperatura ambiente.	56

Figura VIII-IX. Voltamperogramas cíclicos del PdNiO en 0.3 M de KOH con tres diferentes concentraciones de etanol (0.5, 1 y 2M) a temperatura ambiente.	57
Figura X-I. Espectro XRD de la muestra Pd/ Fe ₃ O ₄ , que muestra los picos característicos de cada material después de la reacción con el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.	60
Figura XII-I. Fenómeno de la difracción de rayos X.....	70
Figura XII-II. Principio de trabajo de <i>S2 PICOFOX basado en TXRF</i>	70
Figura XII-III. Imagen de los pasos a seguir para la preparación de la muestra para su análisis en XRF. (GmbH, 2015).....	71
Figura XII-IV. Equipo S2 PICOFOX Bruker© para la caracterización por fluorescencia de rayos X.....	72
Figura XII-V: Voltamperograma cíclico del Pt policristalino en disolución 0,5 M H ₂ SO ₄ , con una velocidad de barrido de 50 mV·s ⁻¹	75

Índice de tablas

Tabla V-I. Naturaleza de los precursores catión y anión en la síntesis de los líquidos iónicos con ejemplos.	13
Tabla VI-I. Tabla de composición para elaboración de líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio con fracción molar 1:1.	26
Tabla VI-II. Tabla de Metales/ Mezclas a obtener por reacción con el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.....	28
Tabla VII-I. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras basadas en Au (Au, AuPd, AuPt, AuCu).	37
Tabla VII-II. Tabla de los resultados de concentración por análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras basadas en Au (Au, AuPd, AuPt, AuCu).	38
Tabla VII-III. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).	44
Tabla VII-IV. Concentración por análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).....	45

Índice de Ecuaciones

Ecuación VII-1	36
Ecuación VII-2	36
Ecuación VII-3	36
Ecuación XII-1.	75

Índice de Reacciones

Reacción V-I	15
Reacción VI-I	26
Reacción VIII-I	52
Reacción VIII-II	52

Producción científica

1. L. A. Pérez-Covarrubias, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, *Síntesis y caracterización de nanopartículas de Pd, NiO y Pd-NiO y su evaluación para la reacción de electro-oxidación de etanol*, Participación oral, **XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 8th Meeting of the Mexican Section of The Electrochemical Society**, Veracruz 2015.
2. L. A. Pérez-Covarrubias, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga, N. Arjona, *High reactivity of 2-hydroxy ethylammonium formate ionic liquid as “all-in-one” solvent toward the syntheses of metal and metal-oxide nanoparticles*, Submitted to **J. Am. Chem. Soc.**, 2015,

Introducción

I. Introducción

Los materiales nanoestructurados en el área de conversión de energía, empleados como electrocatalizadores, son típicamente sintetizados mediante reducción química en soluciones acuosas, involucrando el uso de agentes estabilizantes, aditivos, agentes reductores entre otros. La alta generación de desechos procedentes de la síntesis contamina el entorno en donde se ubique y provoca que disminuya el carácter verde de la conversión de energía limpia a través del uso de celdas de combustible

Líquidos iónicos (LI), formados por un catión orgánico y un anión pequeño correspondiente se han empleado ampliamente en los campos de la catálisis, la preparación de nuevos materiales nanoestructurados, síntesis orgánica, electroquímica y extracción líquido / líquido (Wang, y otros, 2015). En la síntesis de nanomateriales han ido gradualmente aumentando su participación y recibiendo más atención debido a sus propiedades físicas y químicas únicas como presión de vapor nula o despreciable, nula inflamabilidad y alta conductividad iónica (Rogers & Seddon, 2003) (Li, Jia, Luan, & Mu, 2008).

Los líquidos iónicos pueden actuar como disolventes para los reactivos y templates de morfología de los productos al mismo tiempo, lo que permite la síntesis de materiales inorgánicos con propiedades nuevas o mejoradas. En principio, los líquidos iónicos pueden ser recuperados después de la síntesis y por tanto proporciona un enfoque ecológico y económico a los materiales inorgánicos. En los líquidos iónicos han aparecido los tipo "All-in-one" siendo disolvente/template para la síntesis de materiales inorgánicos y sólo hay pocos reportes sobre este tema; se han centrado principalmente en óxidos metálicos y nanopartículas metálicas. (Taubert, CuCl nanoplatelets from an ionic liquid-crystal precursor., 2004). Un ejemplo claro es el Poli (1-vinil-3-etilimidazolio) con BH_3CN^- utilizado para la síntesis de nanopartículas de Ag y Au en dispersiones acuosas de 150-180 nm y ~ 20 nm, respectivamente (Gracia, Vijayakrishnac, & Mecerreyes, 2014).

Es frecuente el uso de sales / surfactantes para la estabilización de nanopartículas metálicas como es el caso de sales de haluro tetra-N-alquilo de amonio. Por otro lado, materiales análogos tales como líquidos iónicos a base de imidazolio (Migowski & Dupont., 2007) pueden actuar como estabilizadores a través del mismo mecanismo propuesto para la sales de alquilo-amonio. De tal manera que, el estabilizador es capaz de evitar la aglomeración

irreversible del metal a través de una combinación de efectos electrostáticos y estéricos (Astruc, Lu, & Aranzaes, 2005). Se cree que las nanopartículas de surfactante estabilizado adsorben fuertemente una capa de aniones a la superficie del metal, que a su vez están rodeados por una capa de contra-cationes, con el fin de mantener la electroneutralidad. Ambos elementos del surfactante juegan un papel clave en la protección del metal de la aglomeración. La variación de la naturaleza del componente catiónico permite que las nanopartículas se puedan dispersar en cualquiera de los medios orgánicos o acuosos.

El líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio será utilizado como medio de reacción “All-in-one” en la síntesis de materiales nanoestructurados basados en Au, Pd, Pt, como metales nobles y Ni, Fe y Cu como metales no nobles así como sus respectivas mezclas mediante química verde, ya que no se generan desechos procedentes de agentes y/o aditivos para la síntesis de materiales electrocatalíticos además de ser un solvente reusable y no tóxico.

II. Justificación

La síntesis de materiales electrocatalíticos para su empleo en el área de conversión de energía (celdas de combustible) típicamente es realizada mediante reducción química en soluciones acuosas lo cual involucra el uso de agentes estabilizantes, aditivos, agentes reductores entre otros. La alta generación de desechos procedentes de la síntesis disminuye el carácter verde de la conversión de energía limpia a través del uso de celdas de combustible.

El uso de líquidos iónicos como es el caso del formiato de 2-hidroxietilamonio permitirá la síntesis mediante los principios de química verde ya que no se dispone de ningún agente y/o aditivo para la síntesis de materiales electrocatalíticos además de ser un líquido reusable y no tóxico además que se lleva a cabo la reacción a temperatura ambiente.

III. Hipótesis

El uso del líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio favorecerá la obtención de materiales metálicos nanoparticulados basados en metales nobles como el Au, Pd, Pt y metales de transición como el Cu, Ni y Fe eliminando el uso de aditivos y/o surfactantes.

IV. Objetivos

IV.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales nanoparticulados basados en Au, Pd, Pt, Ni, Cu y Fe empleando únicamente el líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio como medio de reacción/ agente estabilizante/ agente reductor a temperatura ambiente.

IV.2 Objetivos particulares:

- Sintetizar el líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio empleando ácido fórmico y 2-hidroxietilamina (etanolamina) a través de una reacción ácido-base de Brønsted
- Sintetizar Au, Pd, Pt, Ni, Fe y Cu así como sus mezclas a temperatura ambiente en el líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio a partir de diferentes sales precursoras.
- Caracterizar fisicoquímicamente los diferentes materiales mediante XRD, XRF, TEM, TGA.
- Caracterizar electroquímicamente los diferentes materiales mediante voltamperometría cíclica.
- Evaluar las propiedades electrocatalíticas de los materiales sintetizados hacia la oxidación de glucosa para materiales basados en Au y etanol para materiales basados en Pd.

Antecedentes

V. Antecedentes

V.1 Nanotecnología y nanomateriales.

La nanotecnología representa uno de los mayores avances de la ciencia moderna, permitiendo a los materiales tener tamaño distintivo, estructura y composición específica. Materiales de dimensiones en escala nanométrica (en el dominio de tamaño de 1-100 nm) son vistos como un puente entre los materiales atómicos y aglomerados, y se ha demostrado que exhiben una variedad de propiedades químicas, físicas y electrónicas únicas (Moore & Goettmann, 2006). El estudio de estas propiedades se ha convertido en un área cada vez más importante en las ciencias de la química, la física, la biología, la medicina y materiales. Sin embargo, se requieren preparativos fiables de los nanomateriales para su explotación y esto sigue siendo un área de investigación activa. Si bien la investigación se ha centrado en los nanomateriales de los metales de acuñación (especialmente los de oro) (Marie-Christine & Didier, 2004), el interés en las propiedades de otros nanomateriales de metales de transición también es considerable y creciente (III & Finke, 1999). La alta relación de área superficial en los nanomateriales hace que sean altamente deseables como uso en electrocatalizadores potenciales.

V.2 Métodos de síntesis de nanomateriales.

Hay diversos métodos de síntesis de nanomateriales pero los que interesan en esta tesis son los basados en fase líquida. Entre tales métodos se encuentran los siguientes:

- Precipitación en microemulsiones:

Las microemulsiones son coloides 'nano-dispersos' de agua en aceite (o aceite en agua) estabilizadas por una película de surfactante. Estas dispersiones termodinámicamente estables pueden considerarse como nanoreactores que pueden ser utilizados para llevar a cabo reacciones químicas y, en particular, para sintetizar nanomateriales. La idea principal de esta técnica es que mediante un control apropiado de los parámetros de síntesis se puede utilizar estos nanoreactores para generar productos hechos a medida a un nivel de nanoescala con propiedades nuevas y especiales. (López-Quintela, 2003)

Cabe destacar que debido a la naturaleza dinámica de estos sistemas, las microemulsiones no se consideran como templetas que fijen estrictamente la forma y tamaño de las partículas sintetizadas. Debido al movimiento browniano, las gotas nanométricas de la microemulsión

constantemente chocan y el intercambio de fase interna se produce continuamente. Muchos de los parámetros, tales como la elasticidad de la película de tensioactivo, la temperatura, la fracción de volumen de la fase interna, etc., rigen este proceso de fusión-fisión. Por lo tanto, la predicción del resultado proceso de formación de partículas es muy difícil y muchas veces se basa en el conocimiento experimental solamente.

- Sol-gel

El sol es una solución coloidal de partículas sólidas, de pocos cientos de nanómetros de diámetro, suspendidas en una fase líquida. El gel puede ser considerado como una macromolécula sólido sumergido en un disolvente. Las técnicas de sol-gel se han utilizado para la fabricación de vidrios y cerámicas. Los soles utilizados para estas investigaciones están hechos de alcóxidos, y su estabilidad se obtuvo mediante el control de las cargas eléctricas en las partículas de sol que, en general, están en el rango de varios nanómetros de diámetro. La formación de estas entidades, ya sea en forma de macromoléculas o en forma de partículas esféricas o no esféricas sigue las reglas establecidas para la nucleación y el crecimiento. Para la estabilización de los soles, el valor de pH se establece en un rango aparte del punto de carga cero. Las cargas superficiales resultantes reducen la partícula a un nivel donde aglomeración se lleva a cabo y por lo tanto, la gelificación se puede prevenir. La gelificación se lleva a cabo si las cargas superficiales se reducen, por ejemplo, por el cambio de pH o si la distancia partícula a partícula se reduce por debajo del nivel de repulsión, por ejemplo, por evaporación del disolvente, y la repulsión se convierte en atracción. Si las partículas crecen demasiado grande, tiene lugar la precipitación. En los sistemas de sol-gel a base de óxidos, la interacción partícula a partícula es fuerte (puentes de óxido acompañados por puentes de hidrógeno) de modo que, sobre todo después del secado, la aglomeración es irreversible. (SCHMIDT, et al, 1998)

- Síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica se define generalmente como la síntesis de un cristal o el crecimiento de cristales en condiciones de alta presión y alta temperatura, a partir de sustancias que son insolubles en temperatura y presión (<100 ° C, <1 atm) ordinarias. Donde la síntesis hidrotérmica se lleva a cabo generalmente por debajo de 300 °C. La temperatura y la presión del agua críticas son 374 ° C y 22.1 MPa, respectivamente. Las propiedades disolventes para

muchos compuestos, tales como la constante dieléctrica y la solubilidad, cambian drásticamente en condiciones supercríticas. (Hayashi & Hakuta, 2010)

- Sonoquímica

En la Sonoquímica las moléculas experimentan reacciones químicas debido a la aplicación de radiación de ultrasonido de gran alcance (20 kHz a 10 MHz). Se lleva a cabo un fenómeno físico responsable del proceso de Sonoquímica: cavitación acústica, es decir, la creación, el crecimiento o la expansión y el colapso implosivo de burbujas formadas en el líquido irradiado ultrasónicamente. Se basa en mecanismo de Punto caliente donde las temperaturas muy altas (2 000 a 25 000 K) se obtienen tras el colapso de la burbuja; ya que este colapso se produce en menos de 1 ns, y con velocidades de enfriamiento mayores a 10^{11} K s^{-1} , se obtiene un calentamiento casi adiabático por lo cual no hay tiempo suficiente para que el transporte térmico se produzca de manera efectiva; esta alta velocidad de enfriamiento impide la organización y la cristalización de los productos por lo que generalmente se obtienen nanopartículas amorfas. (Kumar, Mastai, & Gedanken, 2000)

V.3 Síntesis verde y los 12 principios de la química verde.

El diseño de productos y procesos medioambientalmente benignos como los líquidos iónicos debe guiarse con los 12 principios de la química verde que se basan en: (Granada., 2004)

1. Prevención:

- Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.

2. Economía atómica:

- Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.

3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:

- Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4. Generar productos eficaces pero no tóxicos

- Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

5. Reducir el uso de sustancias auxiliares

- Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6. Disminuir el consumo energético

- Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.

7. Utilización de materias primas renovables

- La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. Evitar la derivatización innecesaria

- Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9. Potenciación de la catálisis

- Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

10. Generar productos biodegradables

- Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real

- Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas

12. Minimizar el potencial de accidentes químicos.

- Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

V.4 Líquidos iónicos como solventes neotéricos.

La aplicación del término neotérico en el caso de los solventes se utiliza en aquellos que poseen nuevas y excepcionales propiedades para las aplicaciones industriales, como son su reciclado y reutilización, con la posibilidad de realizar procesos sin que produzcan un deterioro medioambiental (Pastor, 2004).

V.4.1 Definición de líquido iónico

La definición que ha sido aceptada y la cual se encuentra reportada en diversos libros es la siguiente “se puede definir a un líquido iónico como aquel material o fluido que está compuesto mayormente por iones y cuyo punto de fusión es menor a 100°C” (Schreiner, Zugmann, Hartl, Gores, & Chem., 2010). El carácter iónico (la presencia total o mayoritaria de iones en la solución, la cual le brinda una conductividad iónica superior a la de los precursores son prácticamente nulas), es posiblemente la característica esencial que puede identificar a un líquido iónico, otra característica de importancia que cumplen todos los líquidos iónicos conocidos, es que, su ventana de estado líquido (en término de la temperatura de solidificación y evaporación) es superior a la del agua. (Wilkes, 2002).

Tabla V-I. Naturaleza de los precursores catión y anión en la síntesis de los líquidos iónicos con ejemplos.

Catión	Ejemplo	Anión	Ejemplo
Orgánico	1-alkil-3-metil-imidazolio	Orgánico	trifluoroacetato
Inorgánico	Fosfonio	Orgánico	Bistriflimida
Orgánico	N-alkilpiridonio	Inorgánico	BF ₄ ⁻
Inorgánico	N ₁₁₁₄ ⁺	Inorgánico	PF ₆ ⁻

V.4.2 Clasificación

Se puede clasificar los líquidos iónicos desde varios enfoques, la naturaleza de los precursores (Tabla V-I), el tipo de reacción de síntesis, etc., la descripción para el presente trabajo se limita a la clasificación por el tipo de líquido iónico generado (Próticos y Apróticos). (Wilkes, 2002).

V.4.3 Líquidos iónicos próticos y apróticos.

Un líquido iónico prótico es aquel que contiene al menos un protón lábil o intercambiable en su estructura, donde la formación de las especies iónicas es llevada a cabo por una reacción de neutralización ácido-base de Brønsted a una base de Brønsted. Los LI próticos se han convertido en un objeto de estudio relevante debido a que uno de éstos fluidos ha sido el primero en utilizarse en un proceso industrial; ofrecen además la singularidad de que algunos de los miembros de este grupo tienen conductividades semejantes a las de soluciones acuosas con electrolito (Wilkes, 2002).

Los líquidos iónicos apróticos son aquellos que no contienen ningún protón lábil en su estructura. (Walter, 2011) En ellos se ha estudiado exhaustivamente el uso de cationes orgánicos apróticos, donde los bajos puntos de fusión son una consecuencia de un empaquetamiento ineficiente de cationes irregulares de gran tamaño con aniones inorgánicos pequeños. (Keskin, Kayrak-Talay, Akman, & Hortaçsu, 2007). En la Figura V-I se muestra un ejemplo de una reacción de síntesis para cada tipo de líquido iónico.

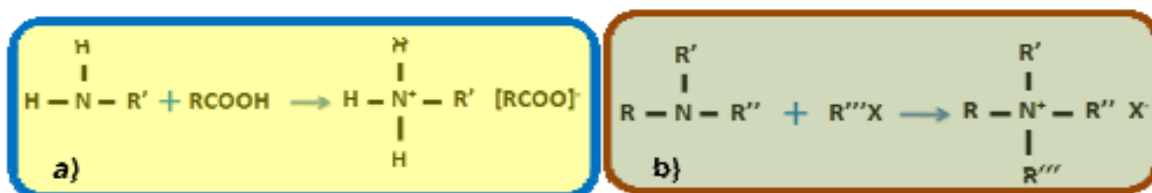
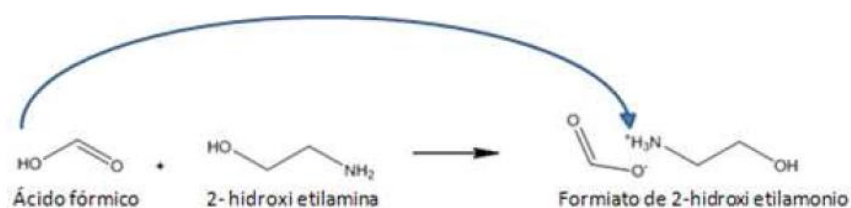


Figura V-I. Reacción general de a) Líquidos Iónicos próticos y b) Líquidos Iónicos aprótico.

La diferencia principal entre un líquido iónico aprótico y un prótico es la presencia de un protón intercambiable. En el presente trabajo se realiza la síntesis vía neutralización ácido-

base por lo que se ilustra (Reacción.V-1) la reacción de formación del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio como ejemplo de una reacción de éste tipo.



Reacción V-I

V.4.4 Aplicaciones de los líquidos Iónicos

La aplicación de un líquido iónico en una determinada área depende, en general, de su naturaleza así como de sus propiedades. Para aplicaciones químicas como la catálisis son ampliamente usados los líquidos iónicos apróticos, ya que suelen ser prácticamente inertes a los compuestos organometálicos, mientras que los líquidos iónicos próticos han sido de interés en áreas como celdas de combustible debido a la transferencia protónica que ocurren en éste tipo de fluidos (Yasuda, Nakamura, Lee, & Watanabe, 2010). De acuerdo a Wei et al. (Wei & A. Ivaska, 2008), se pueden clasificar las principales aplicaciones de los líquidos iónicos de la siguiente manera (Fig. V-II):

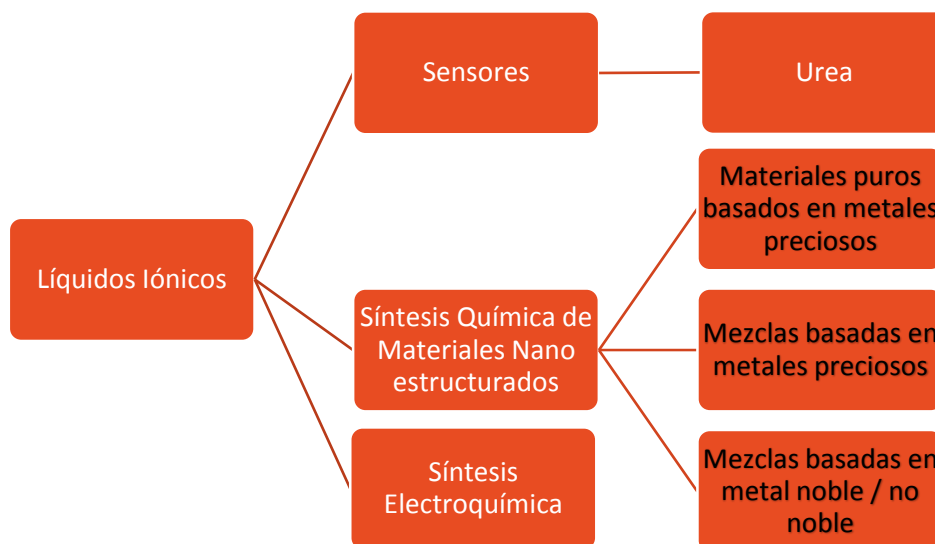


Figura V-II. Aplicaciones de los líquidos Iónicos, resaltando los utilizados en esta tesis.

V.4.5 Uso de líquidos iónicos en la síntesis de nanomateriales

Hay diversos métodos ya reportados en los cuales se han empleado LI en la síntesis de nanomateriales dependiendo de las propiedades que se quieran obtener y su aplicación. (Li, Jia, Luan, & Mu, 2008):

- Síntesis por electrodeposición.

La electroquímica ha sido de las primeras en ser utilizada para la fabricación de nanopartículas inorgánicas y películas nanoestructuradas empleando líquidos iónicos. Su baja reactividad con agua y su amplia ventana electroquímica, abren la puerta a los líquidos iónicos para ser utilizados en la electrodeposición de metales y semiconductores a temperatura ambiente, lo que era anteriormente sólo posible a partir de sales fundidas de alta temperatura. (Endres & Abedin, 2006).

En la figura V-III se muestra la estructura de una superficie de en la superficie PtZn que fue producido por electrodeposición de $0.72C/cm^2$ zinc sobre el platino puro en cloruro de zinc-cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (Huang & Sun, 2004)

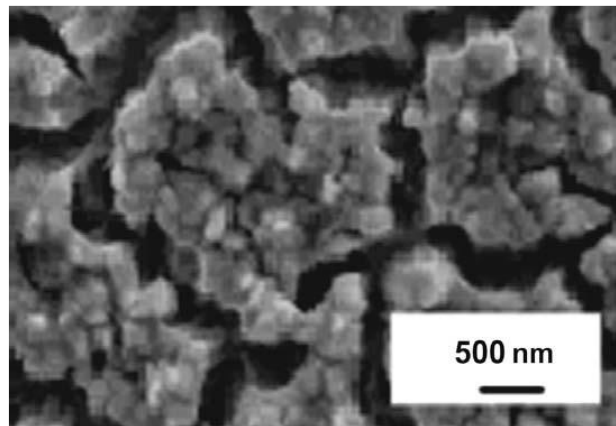


Figura V-III. Cables de aleación de Pt que fueron electrodepositados con Zn a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido por aleación a $1,2\text{ V}$ para eliminar la superficie de aleación PtZn. (Huang & Sun, 2004)

- Síntesis térmica.

Los LI son conocidos por ser no volátiles, inflamables y tener propiedades térmicamente estables. Estas propiedades hacen que las reacciones en reactor abierto sean posibles. Recientemente, el término “ionotermal” se ha utilizado para describir las reacciones que se llevan a cabo en líquidos iónicos a temperatura elevada con presión ambiente. Como resultado, las reacciones ionotermales evitan la alta presión de reacciones hidrotermales o solvotermales y eliminan los problemas de seguridad relacionados con la alta presión. Cooper et al (Cooper, et al, 2004) han demostrado que los líquidos iónicos a base de imidazolio pueden ser utilizados para sintetizar varias zeolitas microporosas a base de fosfato por un proceso ionotermal. Dai et al han reportado el uso de un sistema de líquidos iónicos recientemente desarrollados que contiene iones metálicos de Zinc, que puede servir como disolventes y precursores de óxido de metal para la fabricación de óxido de zinc nanoestructurado, con la condición de ionotermal como se muestra en la Fig. V-IV.

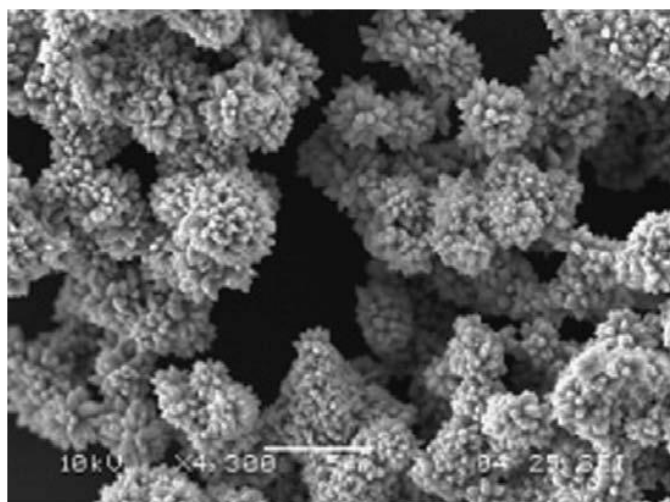


Figura V-IV. Imagen Representativas de SEM de ZnO obtenidas desde el precursor Zn(propilamina)4-(NTf₂)₂ a 110°C (Zhu, Huang, Pan, & Dai, 2006)

- Síntesis All-in-one (solvente-templete- reactante)

Los aniones tales como sulfato, fosfato, carbonato, cloruro, y cationes metálicos en líquidos iónicos se pueden ver como precursores de los mismos para la fabricación de nanomateriales inorgánicos. En estos casos, el líquido iónico no es sólo un disolvente (o al menos un disolvente que muestra un efecto de templete más o menos controlado) sino que también

actúa como un precursor molecular con una composición, estructura y reactividad bien definida. Estos parámetros pueden ser explotados para la fabricación de nanomateriales inorgánicos estructurados uniformemente y con diversas propiedades. Tales líquidos iónicos se pueden ver como disolvente-reactivo de LI.

Basado en esto, Taubert et al desarrollaron un protocolo para la síntesis controlada de nanoplacas de CuCl con una forma cristalográfica bien desarrollada, un tamaño de partícula con parámetro optimizable y la conectividad del Cu en el Cristal Líquido Iónico [bis (dodecilmiridinio) tetraclorocuprato (II)] y el agente reductor (6-O-palmitoil ácido ascórbico) (Taubert, 2004). El cambio del ligando, catión de metal, aniones, y el agente reductor puede ofrecer una vía universal hacia nanoestructuras de halogenuros metálicos y metales (aleación) con composición y morfología modificable. (Taubert, Arbell, Mecke, & Graf, 2006).

Li et al han demostrado que el líquido iónico hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH) fuertemente hidratado es útil para la fabricación controlada de mesocristales de óxido de zinc hueco (Li, et al, 2008). La imagen SEM de la muestra obtenida a 10 mg de acetato de Zinc / g de TBAH se muestra en la Fig. IV-V.

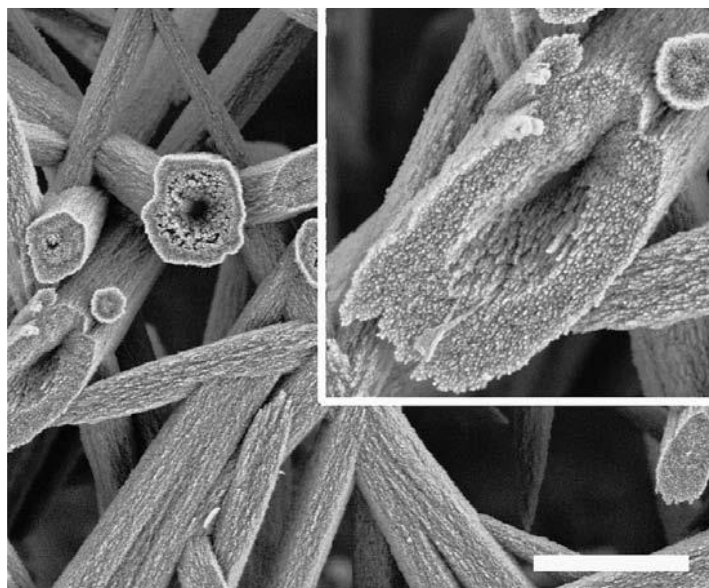


Figura V-V. Imágenes SEM de Zn sintetizado en TBAH. Escala de las barras 2 μ m. (Li, y otros, 2008)

- Síntesis promovida por Microondas.

Los iones grandes y positivos con alta polaridad presentes en los LI los hacen excelentes disolventes para la absorción de microondas, por tanto, el uso de calentamiento por microondas en líquidos iónicos para la síntesis de nanomateriales inorgánicos tiene ventajas sobre otros disolventes. Un informe muy reciente por Liu et al demuestra que nanocoloides de TiO_2 en forma anatasa con el tamaño y forma uniformes se pueden preparar a través de una ruta asistida por microondas en $[\text{BMIM}][\text{PF}_4]$ (Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio) (Fig. V-VI) (Ding, y otros, 2007).

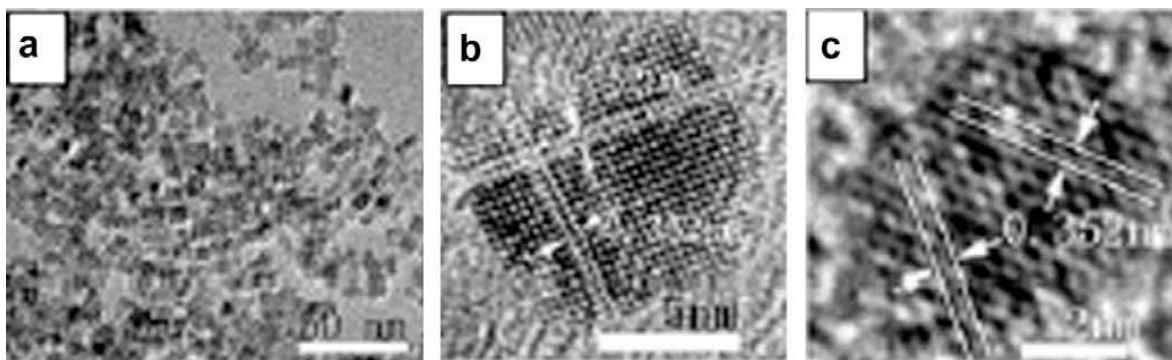


Figura V-VI. (a) Imagen TEM, (b and c) Imágenes HRTEM de TiO_2 preparado por síntesis promovida por irradiación de microondas $[\text{BMIM}][\text{PF}_4]$ por 40 min, respectivamente. (Ding, y otros, 2007)

- Síntesis promovida por Sol-Gel

Algunos líquidos iónicos proporcionan regiones hidrófobas y una polaridad alta que está orientada en paralelo o perpendicular a las especies disueltas. Estas características favorecen la preparación de nanoestructuras inorgánicas bien definidas (Antonietti, Kuang, Smarsly, & Zhou, 2004). Una gran cantidad de trabajo en relación con la síntesis de nanomateriales inorgánicos se basa en ruta sol-gel.

Uno de los últimos trabajos particularmente interesante por Gedanken et al, ha demostrado la síntesis rápida de esferas monodispersas de microsílíce sólida hidrolizando tetrametilortosilicato (TMOS) y tetraetilortosilicato (TEOS) en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ a temperatura ambiente como se muestra en la Fig. V-VII. (D.S., y otros, 2002)

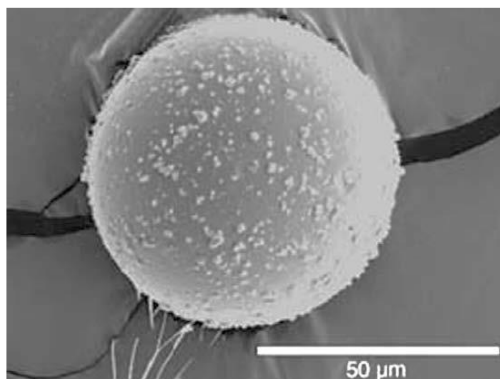


Figura V-VII. . Esferas de sílice con superficies rugosas sintetizadas a partir de TMOS en [BMIM] [PF₆]

- Síntesis por emulsiones o micro-emulsiones.

Las microemulsiones son, como se ha definido anteriormente, coloides 'nano-dispersos' de agua en aceite (o aceite en agua) estabilizadas por una película de surfactante y son termodinámicamente estables (Luan, Xu, Yuan, Xiao, & Zhang, 2002). Estos sistemas microheterogéneos pueden solubilizar sustancias tanto polares como no polares, y se han aplicado ampliamente en la síntesis de nanomateriales inorgánicos (Li, y colaboradores, 2005). El agua es uno de los disolventes más comúnmente utilizados y las microemulsiones con una fase continua acuosa o fase dispersa se han estudiado ampliamente.

Cubos y varillas huecas uniformes de CaF₂ se pueden sintetizar a partir de emulsiones de un LI (1-metil-3-octil imidazolio hexafluorofosfato) en soluciones acuosas CaCl₂ a través de la hidrólisis del contra-ión PF₆⁻ del LI como se muestra en la Fig. V-III. (Taubert, 2005).

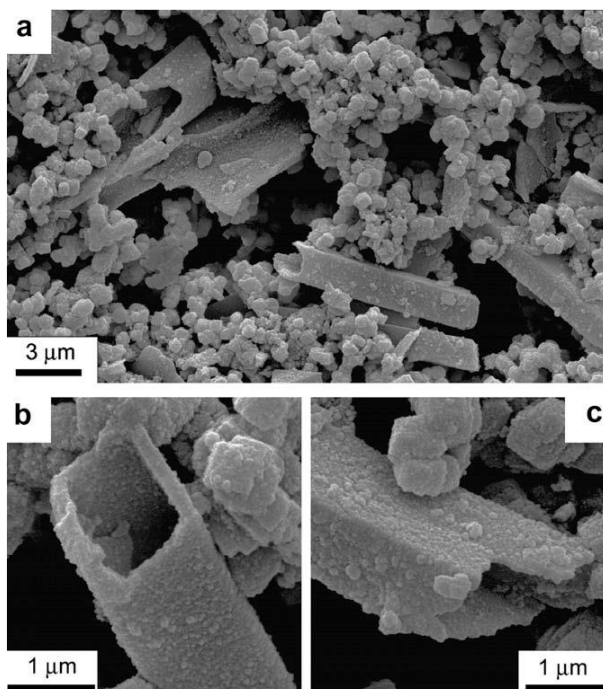


Figura V-VIII. Imagen SEM de nanocristales de CaF_2 obtenidos a partir de una emulsión 90% (v / v) de una solución 1 M de CaCl_2 : (a) vista general que muestra una mezcla típica de cubos y varillas; (b y c) son varillas típicas que se han roto durante la preparación de muestras SEM. (Taubert, 2005).

- Nanopartículas modificadas por Líquido Iónico.

Las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos dependen en gran medida de la especie del ión y de la longitud de los grupos alquilo en los anillos heterocíclicos. Alternando el anión o la longitud de los grupos alquilo es posible ajustar las propiedades fisicoquímicas de los LI, tales como: la viscosidad, la solvatación, la actividad catalítica, la hidrofobicidad y puntos de fusión. Algunos líquidos iónicos son inmiscibles con agua y disolventes orgánicos. Sus mezclas son sistemas bifásicos, lo que permite una fácil extracción de los productos del LI. La miscibilidad con disolventes orgánicos o agua depende principalmente de los aniones apropiados. Chujo y colaboradores reportaron la síntesis y las funciones de las Nanopartículas de oro modificadas con LI (3,30-[disulfanil bis(hexano-1,6-dil)]-bis(1-metil-1H-imidazol-3ium) dicloro) (Itoh, Naka, & Chujo, 2004) en donde las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas son ajustadas por intercambio de aniones en Líquido Iónico. La agregación induce cambios de color de las nanopartículas de oro en soluciones acuosas que

se utilizan como un sensor óptico para aniones a través de intercambio aniónico de la fracción de líquido iónico. También se demostraron la transferencia de fase de las nanopartículas de oro a partir de medios acuosos a líquido iónico con sólo cambiar los aniones en la solución.

- Nanopartículas de metales de transición por catálisis.

Con los avances de nanoquímica es posible preparar análogos “solubles” de catalizadores heterogéneos. Las nanopartículas tienen propiedades intermedias entre las del aglomerado y las partículas individuales, son termodinámicamente inestables con respecto al aglomerado, por lo que deben ser cinéticamente estabilizadas para impedir la agregación en partículas más grandes. En general, los principales métodos utilizados para la estabilización de las nanopartículas en solución implican la protección electrostática o estérica por el uso de polímeros solubles en agua, sales de amonio cuaternario, agentes tensoactivos, o polioxoaniones. La alta carga intrínseca y el volumen estérico de líquidos iónicos pueden crear un tipo de coloide para estabilización electrostática y estérica de nanopartículas. Por lo tanto las nanopartículas de metales de transición sintetizados in-situ en LI podrían utilizarse directamente para la catálisis (Gelesky, y colaboradores, 2005).

V.5 Nanopartículas en la Electrocatalisis

Las celdas de combustible, y especialmente las que operan a temperaturas más bajas como las de membrana polimérica, son dispositivos electroquímicos cuales un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo. Las celdas de combustible más desarrolladas son las de membrana polimérica (PEMFC) y las alimentadas con metanol (DMFC).

En general, los electrocatalizadores que se usan en las celdas PEMFC (y DMFC), tanto en el cátodo como en el ánodo, están constituidos por nanopartículas de platino dispersas en un sustrato de carbón (Liu & Song, 2006). Dado que el platino es un metal de coste elevado, es deseable usar electrocatalizadores de un costo menor pero que de un rendimiento adecuado.

Las nanopartículas metálicas ofrecen una excelente actividad electrocatalítica en comparación con la contraparte en aglomerado debido a su alta área superficial efectiva, alta tasa de transporte de masa por difusión y la acción electrocatalítica en las nanosuperficies.

El oro en aglomerado llena el nivel $5d$ y por la baja energía de la banda d tanto orbitales enlazantes y antienlazantes se sitúan por debajo del nivel de Fermi y están llenos para hacer la interacción repulsiva. Así el oro en aglomerado se comporta como un material inerte con alta estabilidad en ambientes corrosivos y baja actividad catalítica para la mayoría de las reacciones. Las nanopartículas de oro soportadas (AuNPs) exhiben alta actividad electrocatalítica para la oxidación de CO (Herzing, Kiely, Carley, Landon, & Hutchings, 2008) y la reducción de oxígeno (Chen & Chen, 2009) y (Hvolbaek, y colaboradores, 2007). El tamaño de las partículas es importante ya que se ha observado que la actividad catalítica depende de este parámetro. (Bregoli., 1978)

Existen desde hace varios años numerosos estudios sobre la electro-oxidación de diversos combustibles (Beden, Léger, & Lamy, 1992). Se ha observado que cuanto mayor es el número de electrones necesarios para oxidar un combustible al producto final, mayor es la dificultad de lograr una oxidación eficiente. De los posibles combustibles alternativos, el metanol, cuya oxidación a CO_2 y agua requiere seis electrones, es el más estudiado y con el cual se han obtenido los resultados que más prometen (Aramata, Toyoshima, & Enyo, 1992). Sin embargo, y a pesar de los avances notables realizados en los últimos años, todavía no se han conseguido densidades de corriente que permitan a estas celdas competir con las equivalentes que utilizan hidrógeno.

La glucosa es abundante en la naturaleza, la producción es barata, ambientalmente benigna y de fácil manipulación. La densidad de energía teórica de la glucosa (4430 Wh kg^{-1}) es relativamente menor que la metanol (6100 Wh kg^{-1}) (Guerra-Balcázar, Morales-Acosta, Castaneda, Ledesma-García, & Arriaga.). La electro-oxidación de glucosa ha generado interés debido a su potencial aplicación en diversas áreas, tales como el desarrollo de sensores de glucosa en la sangre y celdas de combustible biológicas para la producción de energía eléctrica. (Pasta, Ruffo, E.Falletta, Mari, & Pina., 2010)

Aleaciones a base de Pd se han seleccionado como catalizadores en muchos procesos físicos importantes y reacciones químicas y electroquímicas, incluyendo: la separación de hidrógeno a partir de mezclas gaseosas sin purificación adicional usando tecnologías de membrana (Walle, y otros, 2012), la reacción de reducción de oxígeno (Xu, Zhao, Li, & Yang, 2010) y la oxidación directa de alcoholes tales como metanol, etanol, y otras moléculas orgánicas

como ácido fórmico y etilenglicol (Bambagioni, Bianchini, Marchionni, & Filippi., 2009). Entre las aleaciones con base de Pd, las nanopartículas de Pd-Ag han recibido una atención creciente debido a sus propiedades catalíticas y electrocatalíticas más altas en comparación con los de las nanopartículas de Pd monometálicas (Wang, Zheng, & Zhang., 2012). Además, la interacción sinérgica entre los átomos de Pd y Ag no sólo produce materiales que exhiben excelente actividad catalítica, sino que también aumenta la tolerancia de CO adsorbido y mejora la estabilidad para el etanol electro-oxidación en comparación con catalizadores de Pd-C. (Nguyen, y otros, 2009)

V.5.1 Composición, morfología y características de los catalizadores

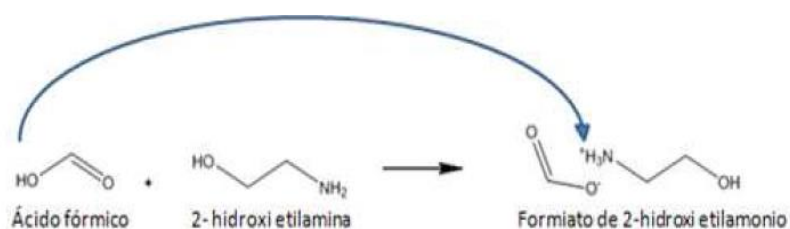
Los aspectos importantes en un catalizador son la composición, el área efectiva, el tamaño de las partículas y la actividad electrocatalítica. La composición de un catalizador es determinada aproximadamente por las cantidades usadas y por el método de fabricación, pero puede ser confirmada por técnicas de difracción de rayos X. Esta técnica es, además, uno de los métodos para determinar el tamaño de las partículas a través del ancho de banda (Pérez J, 1998), sin embargo, es preferible usar la microscopía electrónica de transmisión para este fin. A partir del tamaño de las partículas, y suponiendo que son esféricas, es posible calcular el área efectiva del catalizador (Ticianelli, Beery, & S., 1991). En el caso de catalizadores de platino un método independiente de obtener este valor es a través de la voltamperometría cíclica en la región de adsorción/desorción del hidrógeno. En platino policristalino una monocapa de hidrógeno adsorbido corresponde a $\sim 210 \mu\text{C cm}^{-2}$. Así, a través de las cargas observadas en la voltamperometría es posible determinar el área electroquímica efectiva (Ticianelli, Derouin, Redondo, & S., 1988)

Metodología

VI. Metodología

VI.1 Síntesis de líquido iónico prótico

Para la síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio, se mezclan ácido fórmico (Sigma-Aldrich, >96% grado reactivo) y 2-hidroxi etil amina (etanolamina) de J. T. Baker, pureza del 99.432%. El líquido iónico es sintetizado por medio de una reacción de neutralización ácido-base de Brønsted (Reacción. VI-1).



Reacción VI-I

Para la obtención del líquido iónico puro, es necesario trabajar en una fracción molar idéntica ($X=0.5$) tanto de 2-hidroxi etilamina como de ácido fórmico (Tabla VI-I).

Tabla VI-I. Tabla de composición para elaboración de líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio con fracción molar 1:1.

	Volumen (ml)	Masa(g)	n	X-Fracción molar
Ácido Fórmico	55.7377049	68	1.50744634	0.49987408
Etanolamina	90.1185771	91.2	1.50820583	0.50012592

La síntesis es llevada a cabo en un sistema cerrado donde se encuentra 2-hidroxi etilamina en presencia de nitrógeno como gas inerte, el sistema de trabajo tiene entradas para el gas, para el dosificador de ácido fórmico y para un termómetro, la única salida que se tiene es para la purga de gas. El sistema se encuentra encaquetado con entrada y salida para un flujo controlador de temperatura (Fig. VI-I).

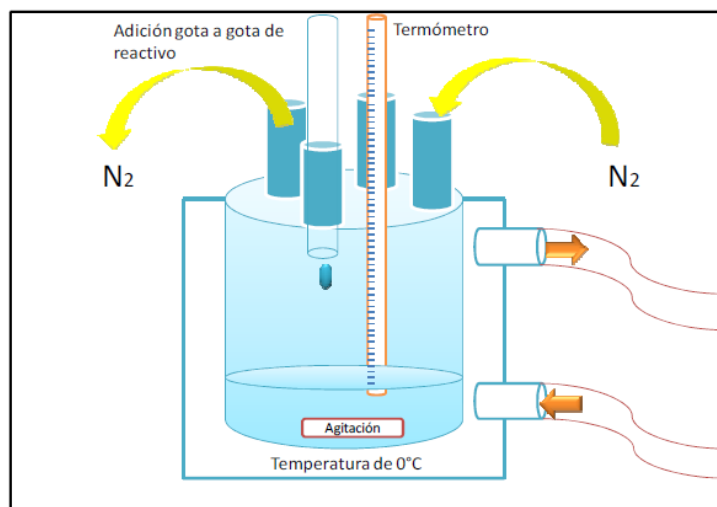


Figura VI-I. Recipiente con la incorporación de nitrógeno para atmosfera inerte.

Se realiza la síntesis a una temperatura de 0°C con baño recirculador (Polyscience) para evitar posibles productos no deseados (etilaminas, formamidas) debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Se emplea nitrógeno como gas inerte para evitar la reacción de Oxígeno y otros elementos en el entorno, se realiza la adición de ácido fórmico gota a gota para evitar un incremento significativo de la temperatura, el sistema se encuentra en agitación todo el tiempo de síntesis para permitir que los reactivos entren en contacto (Fig. VI-II). Una vez finalizada la síntesis, se mantiene en agitación por un periodo de 2 horas.



Figura VI-II. Imagen del montaje experimental para la síntesis del líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio.

VI.2 Síntesis de Nanomateriales

Tabla VI-II. Tabla de Metales/ Mezclas a obtener por reacción con el líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio.

No.	Precursor	Metales
1	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Au
2	Na_2PdCl_4	Pd
6	$\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_2\text{PdCl}_4$	AuPd
7	$\text{HAuCl}_4 / \text{H}_2\text{PtCl}_6$	AuPt
8	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 / \text{H}_2\text{PtCl}_6$	PdPt
9	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6 / \text{H}_2\text{PtCl}_6$	PdPt
12	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 / \text{NiSO}_4$	PdNiO
14	NiSO_4	NiO
15	$\text{HAuCl}_4 / \text{CuSO}_4$	AuCu
16	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 / \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	PdFe_3O_4

NOTA: Parte de los resultados de las muestra 16 son mostrados en el apartado Perspectivas.

VI.2.1 Basados en Metales Nobles

En una síntesis típica de nanopartículas de metal noble (Au, Pd y/o Pt) se pesan 50 mg de precursor y se agrega a un vial que contiene 10 ml de Líquido Iónico previamente sintetizado. Se sónica la mezcla durante 10 minutos para dispersar el precursor metálico, después de este periodo de tiempo se obtiene una mezcla homogénea como se muestra en la Fig.VI-III. Posteriormente se agrega 80% en peso de Carbón Vulcan como soporte, para mejorar esta dispersión de este soporte con las nanoestructuras es preferible mezclar en el sonicador durante 30 minutos y posteriormente se refrigera la muestra durante 24h a -20°C para evitar reacciones secundarias.



Figura VI-III. Muestra que contiene Pd después de reaccionar con el líquido Iónico formiato de 2-hidroxietilamonio

VI.2.2 Basados en mezclas nobles Bimetálicas.

Para la síntesis de nanomateriales basados en metales nobles bimetálicos tales como AuPd, AuPt y PdPt se empleó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Au, Na_2PdCl_4 como precursor de Pd y H_2PtCl_6 como precursor de Pt. Para tal efecto, se pesan 50 mg de los precursores individuales y se agregan al mismo tiempo en un vial que contiene 10 ml de Líquido Iónico. Se sónica la mezcla para fomentar la reacción durante 10 minutos obteniendo una mezcla homogénea. Posteriormente se agregan 150 mg de carbón Vulcan como soporte, se sónica la solución durante 30 minutos, se refrigera la muestra durante 24 h a -20°C para asegurar una

reacción completa y se centrifugan y purifican los nanomateriales empleando agua como disolvente.

VI.2.3 Basados en Metales no nobles.

En la síntesis de nanomateriales basados en metales no nobles tales como Pd/NiO, NiO, AuCu y PdFe se empleó CuSO_4 como precursor de Cu, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como precursor de Fe y NiSO_4 como precursor de Ni. En primer paso se pesa 100 mg de tal precursor del Ni (Fe o Cu, tal sea el caso) y se mezcla con 10 ml de Líquido Iónico, previamente sintetizado, en un tubo de ensayo con tapa. Se sónica la mezcla para fomentar la reacción durante 10 min. obteniendo una mezcla homogénea como se muestra en la Fig. VI-IV, posteriormente se refrigera la muestra durante 24hrs a -20°C para evitar reacciones secundarias. Después de que pase ese tiempo se agrega 50 mg de Precursor del metal noble, por ejemplo HAuCl_4 en el cual se obtiene Au, Na_2PdCl_4 para Pd. Finalmente se agrega 150 mg de carbón Vulcan para que las nanoestructuras tengan un soporte, para mejorar esta dispersión de este soporte con las nanoestructuras es preferible mezclar en el sonicador durante 30 minutos.



Figura VI-IV. Muestra que contiene CuSO_4 después de reaccionar con el líquido Iónico formiato de 2-hidroxietilamonio

VI.2.4 Purificación y secado.

El proceso de purificación y secado consiste en centrifugar la muestra a 4000 r.p.m., durante 20 minutos para precipitar las nanopartículas, y agregar agua desionizada para retirar el remanente de líquido iónico de la reacción, después de 5 lavados se seca a 75°C aproximadamente durante 24 hrs para eliminar cualquier rastro de agua.

VI.3 Caracterización Físicoquímica

VI.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se realizó en el equipo Bruker D8 Advance operado a 30KV y 30 mA.

VI.3.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF) se realizó en el equipo S2 PICOFOX marca Bruker© con un tubo de rayos X de 50 W metal-cerámico, máx. 50 Kv, 600µA air cooled, Mo K target.

VI.3.3 Microscopia de transmisión electrónica (HR-TEM).

El microscopio TEM de emisión de campo de alta resolución JEOL JEM2200Fs+Cs con corrector de aberración esférica para la lente condensadora. 200KV.

VI.3.4 Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo TA Instruments modelo Q500.

VI.4 Caracterización electroquímica por voltamperometría

La caracterización electroquímica se realizó en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de referencia se usaron Hg/HgSO₄ (H₂SO₄ 0.5 M) o el electrodo de Calomel saturado (KOH 0.3M) dependiendo del electrolito soporte empleado. Se usó una barra de grafito como electrodo auxiliar y como electrodos de trabajo los materiales electrocatalíticos soportados en placas de carbón Vítreo. Todos los experimentos se realizaron en atmosfera de Nitrógeno y 25 °C. Se utilizó un potenciostato/galvanostato Biologic VSP.

VI.4.1 Preparación de electrodos de trabajo para la caracterización electroquímica por voltamperometría

Para la preparación de electrodos de trabajo en la caracterización electroquímica primero se prepara la tinta electrocatalítica, se pesa 6mg de cualquiera de las muestras a caracterizar, por ejemplo AuPd, posteriormente se agregan 62 µl Nafion® (Solución al 5%) junto con el material en un vial Eppendorf y de manera inmediata 720µl isopropanol, se sónica toda la

muestra hasta obtener una mezcla homogénea. La tinta electrocatalítica se deposita sobre la placa de carbón Vítreo, aplicando 5 capas consistentes en 5 μ l de tinta por capa.

Resultados y Discusiones

VII. Resultados y Discusiones. Caracterización Fisicoquímica

VII.1 Materiales basados en Au (Au, AuPd, AuPt y AuCu)

VII.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

En la figura VII-I se muestran los patrones de difracción de rayos-X para los diferentes materiales basados en Au.

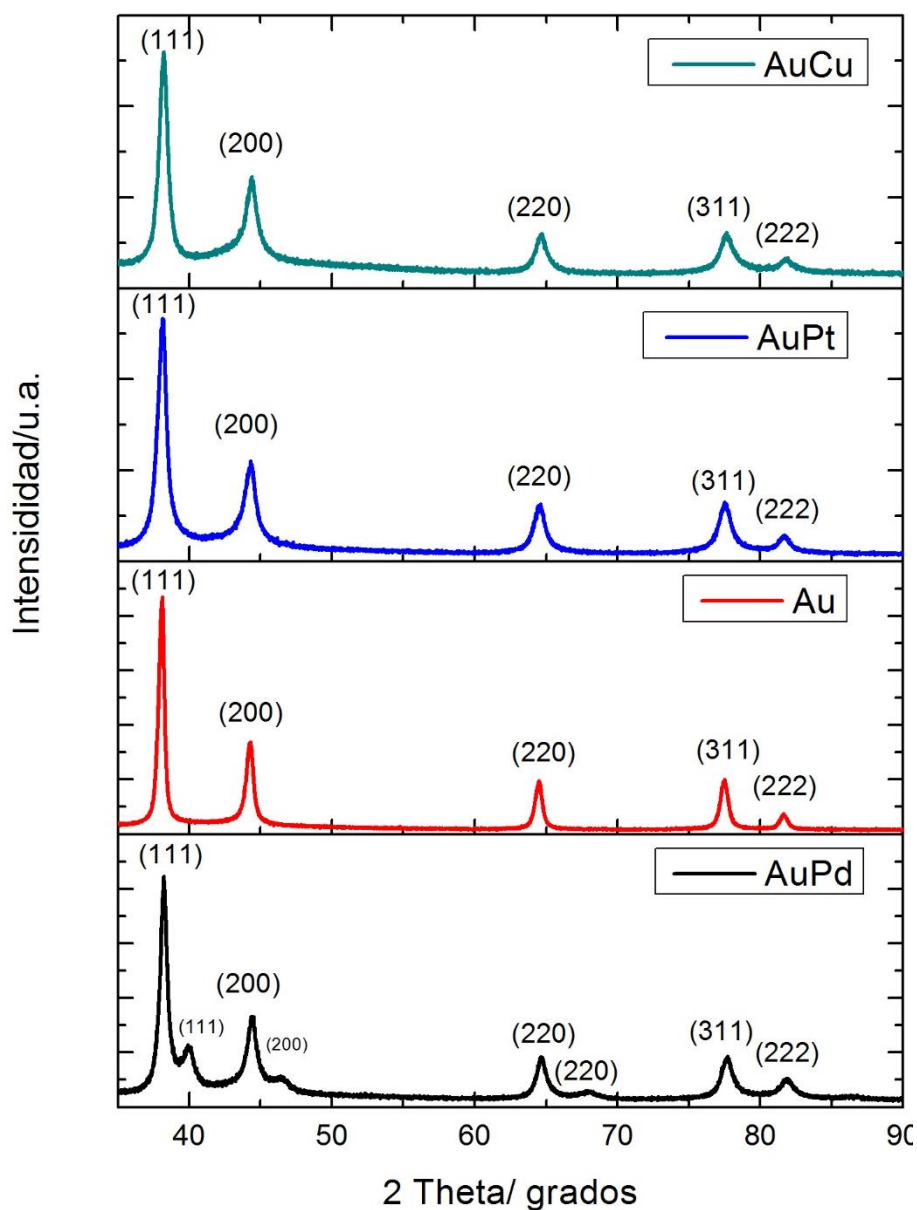


Figura VII-I. Stock de graficas de DRX de las muestras basadas en Au (Au, AuPd AuPt y AuCu).

De acuerdo a estos patrones los materiales presentan una estructura cubica centrada en las caras (FCC). Para el caso de Au/C los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 38.05° , 44.24° , 64.48° , 77.49° y 81.68° respectivamente. Para la muestra AuPt los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 38.09° , 44.24° , 64.53° , 77.52° y 81.6801° respectivamente. En la muestra AuCu los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 38.19° , 44.34° , 64.64° , 77.65° , 81.81° .

En la misma figura se observaron desplazamientos significativos en el plano (111) correspondiente al Au por efecto de la adición de un segundo metal. En la figura VII-II se realizó un acercamiento a este plano donde se aprecia los desplazamientos mencionados. Tomando como base Au/C, hay un desplazamiento del ángulo hacia la derecha de 0.111° , 0.025° y 0.111° para Pd, Pt y Cu respectivamente. Estos desplazamientos pueden sugerir que posiblemente los materiales (Pd, Pt, Cu) incursionan en la red cristalina formando un cierto grado de una aleación con el Au (Yuan-Hang, y otros, 2014), reiterando que la muestra AuPd es la que presenta mayor desplazamiento por la cantidad obtenida de Pd en la reacción.

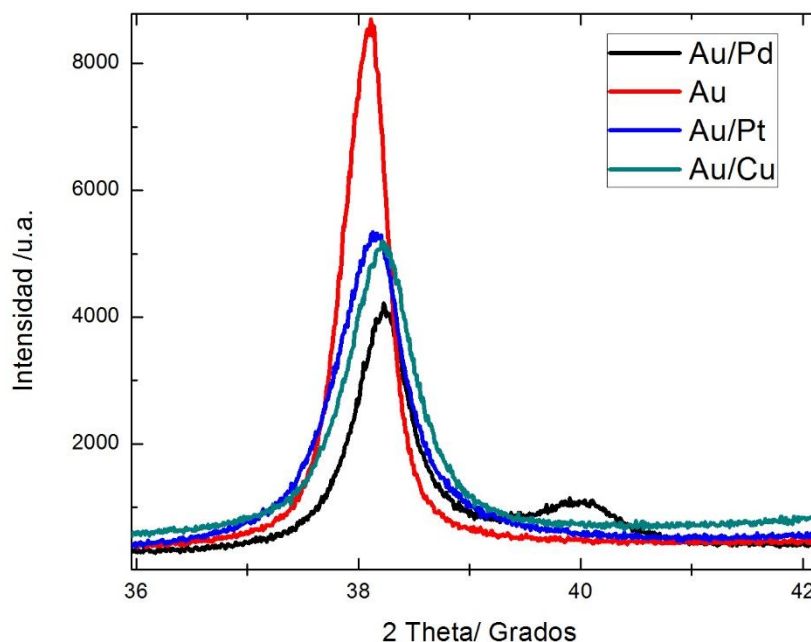


Figura VII-II. Espectro de XRD del plano (111) de las muestras a base Au, demostrando el grado de desplazamiento del ángulo.

En la mezcla de AuPd se observan no sólo los planos (111), (200), (220), (311) y (222) ubicados en 38.06°, 44.41°, 64.79°, 77.71° y 81.5° relacionado con Au, sino también planos (111), (200), (220) y (311) ubicados en 39.7°, 46.33°, 68.001° y 81.5° relacionados al Pd, el corrimiento del plano (111) del Au y así como la presencia de los planos del Pd pueden sugerir la presencia de una aleación AuPd, por el Pd que es un elemento más pequeño que entra en la red cristalina del Au (Yuan-Hang, y otros, 2014) aun así es necesario un XPS para determinar la energía de los enlaces; y presencia de Pd como un componente separado.

A partir de los patrones de la figura VII-I y empleando la ecuación de Scherrer (Patterson, 1939):

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta}\cos\theta} \quad \text{Ecuación VII-1}$$

donde λ es la longitud de onda de rayo de incidencia (0.1542 nm por Cu-K α radiation); θ es el ángulo del máximo pico y $B_{2\theta}$ es el ancho de la mitad del pico. Se determinaron los tamaños de cristal promedio para los diferentes materiales y son mostrados en la Tabla V-I

El parámetro de red para cada una de las muestras fue obtenido usando el programa Match y FullProf en base a la ley de Bragg (Bragg & Bragg, 1913)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación VII-2}$$

donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Además la ley de Bragg, como se indicó anteriormente, se puede utilizar para obtener el espaciado reticular de un sistema cúbico a través de la siguiente relación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Ecuación VII-3}$$

donde a es el espaciado reticular del cristal cúbico, y h, k, y l son los índices de Miller del plano de Bragg.

Posteriormente se realiza un refinamiento de Rietveld en el programa y tal resultado es mostrado en la tabla VII-I, mostrando de igual manera las cartas de difracción para comparación de los espectros.

Tabla VII-I. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras basadas en Au (Au, AuPd, AuPt, AuCu).

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)	Parámetro de Red (Å)	Carta Cristalográfica
Au (HAuCl₄)	16.9056	4.081	96-901-3037
AuPd (HAuCl₄ /Na₂PdCl₄)	11.78	4.073	01-077-6999(AuPd) 01-071-3755 (Au)
AuPt (HAuCl₄/H₂PtCl₆)	12.063	4.076	96-900-8464 (Au) 96-150-9057 (Ag _{0.91} Pt _{0.09})
AuCu (HAuCl₄/CuSO₄)	12.58	4.077	96-901-1613 (Au)

VII.1.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se realizó análisis XRF con la finalidad de determinar la composición entre las mezclas así como los remanentes de los precursores en los polvos obtenidos. En la figura VI-III se muestra el caso del Au/C como ejemplo representativo de los materiales basados en Au donde se observó únicamente la presencia de Au y Fe usado como estándar interno indicando que el uso del líquido iónico permite no sólo obtener materiales nanoestructurados si no también con nula presencia de remanentes de los precursores (Cl, Na y S).

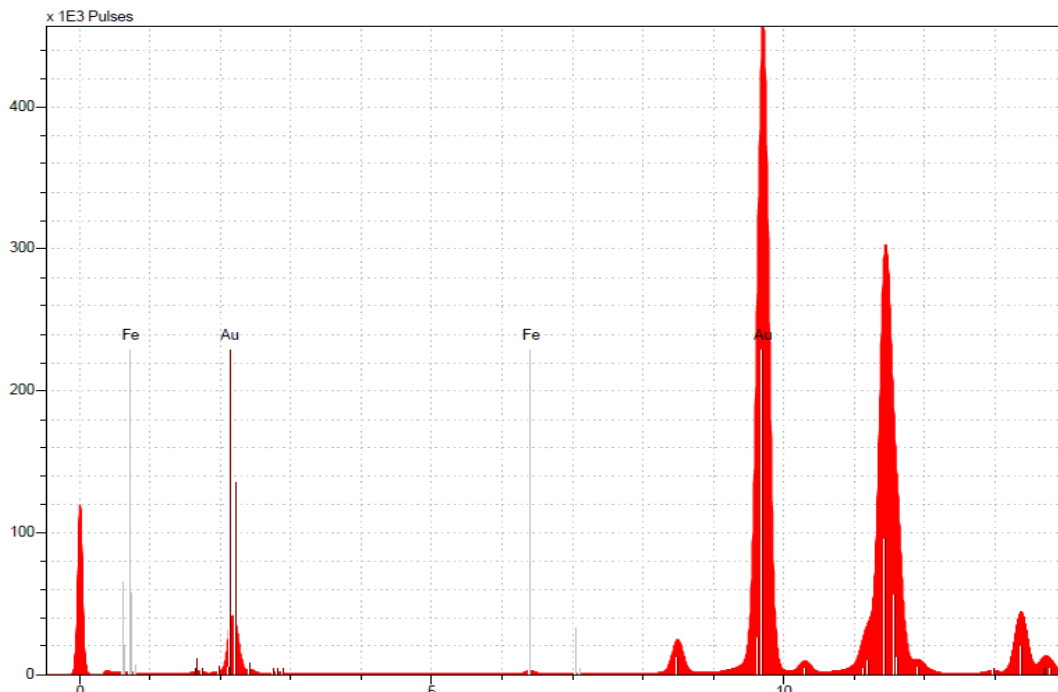


Figura VII-III. Espectro XRF de la muestra Au/C.

En el análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) todas las muestras basadas en Au fueron obtenidas empleando un blanco de Fe (10mg/L) y los resultados son mostrados en la tabla VI-II. Para el AuPd se encontró una relación 60/40 .Para el AuPt la relación mostro una relación 93/7 y para el AuCu 85/15.

Tabla VII-II. Tabla de los resultados de concentración por análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras basadas en Au (Au, AuPd, AuPt, AuCu).

Muestra	Elemento	Concentración (mg/l)	%
(Au-HAuCl ₄)	Au	2145	100
(AuPd - HAuCl ₄ / Na ₂ PdCl ₄)	Au	249.0	61.62
	Pd	155.1	38.38
(AuPt - HAuCl ₄ /H ₂ PtCl ₆)	Au	872	92.52
	Pt	70.4	7.48
(AuCu - HAuCl ₄ -CuSO ₄)	Au	76.14	84.96
	Cu	13.471	15.04

VII.1.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la figura VII-IV se muestran las imágenes de TEM para las muestras basadas en Au. Mediante estas imágenes se encontró que el Au y las mezclas bimetálicas se incorporaron en la matriz de Carbón Vulcan, se forman cúmulos o clústeres (puntos oscuros) dispersados homogéneamente en la matriz. El tamaño de las partículas incorporadas/cúmulos es nanométrico en el caso de Au presenta un tamaño 30 nm, en el AuPd un tamaño de 16 nm y AuPt un tamaño de 13 nm todo está presentado en el histograma Fig. VII-V.

En la formación de las nanopartículas, el líquido iónico actúa en el aislamiento de los metales, hay competencias entre las interacciones electroestáticas y estéricas, al igual como puentes de hidrogeno, lo cual impide que las nanopartículas se formen de una manera esférica.

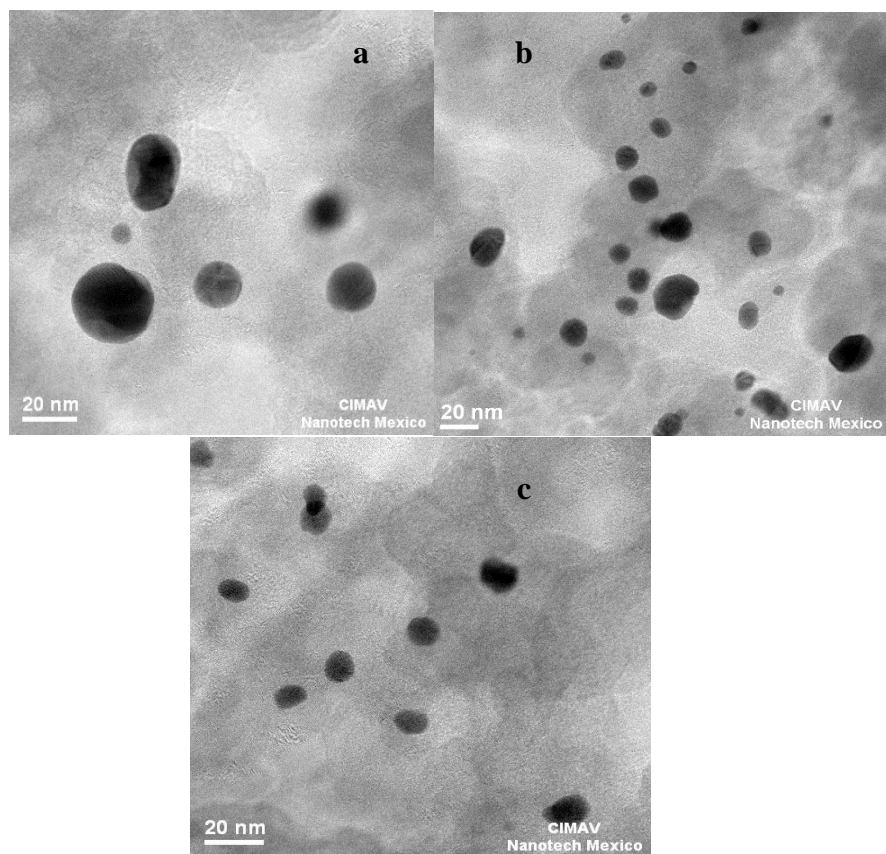


Figura VII-IV. Imágenes TEM de la matriz Carbón Vulcan y de materiales basados en Au; a) Au (HAuCl_4); b) AuPd ($\text{HAuCl}_4 / \text{Na}_2\text{PdCl}_4$); c) AuPt ($\text{HAuCl}_4 / \text{H}_2\text{PtCl}_6$).

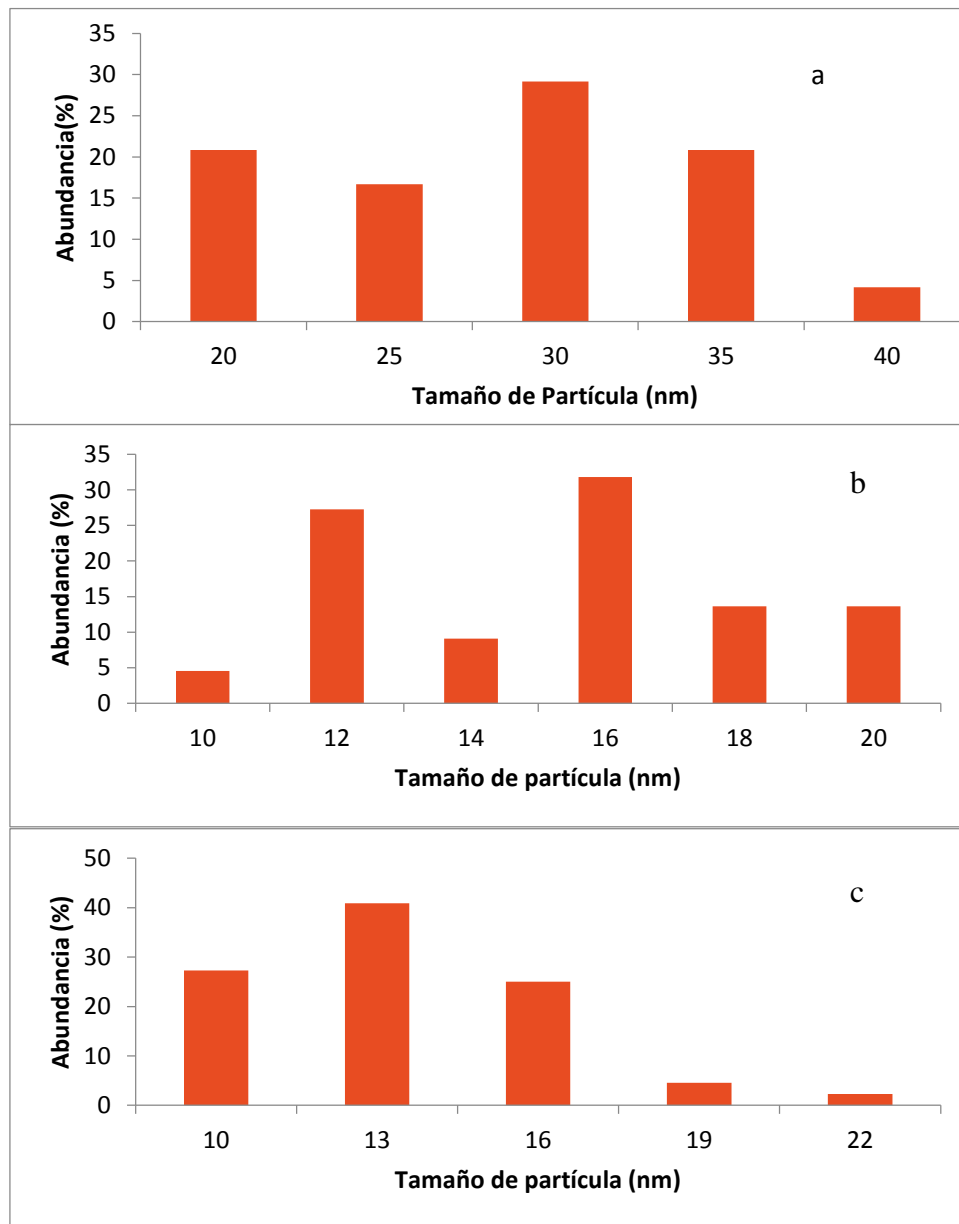


Figura VII-V. Histograma de distribución de tamaño de partículas de las muestras basadas en Au. a) Au, b) AuPd y c) AuPt

VII.1.4 Análisis termo-gravimétrico TGA

Los Análisis de TGA fueron realizados con el fin de estimar la carga eficaz del metal en el soporte (Fig. VII-VI). Las curvas se pueden dividir en tres regiones distintas: la primera pérdida leve de masas a temperaturas inferiores a 450 °C posiblemente fue causada por la evaporación del agua absorbida y líquido iónico. La segunda región consiste en un descenso significativo en la fracción en peso en el intervalo de 450 a 700 °C, que se asocia principalmente con la descomposición del material de carbono por reacción con O₂ para formar CO₂ a temperaturas superiores a 700 °C (Carrera-Cerritos, y otros, 2014). La tercera sección corresponde a las fracciones de peso estables a temperaturas superiores a 700 °C y 500°C para el caso de Au-Cu. La carga del Metal para Au es de 27.73% equivalente a 1.66 mg, AuPd de 24.08% o 1.44 mg. AuPt de 22.11% o 13.26 mg y AuCu 5.58% o 3.348 mg.

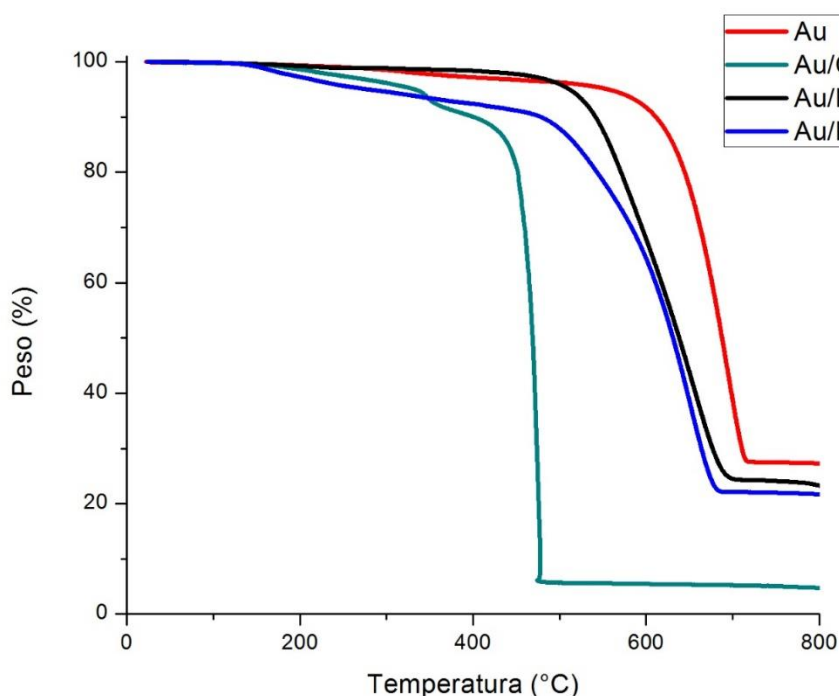


Figura VII-VI. La pérdida de peso obtenida por análisis de TGA para los materiales basados en Au sintetizados.

VII.2 Materiales basados en Pd (Pd, PdPt y PdNiO)

VII.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura VII-VII se muestran los patrones de difracciones de rayos-X para los diferentes materiales basados en Pd.

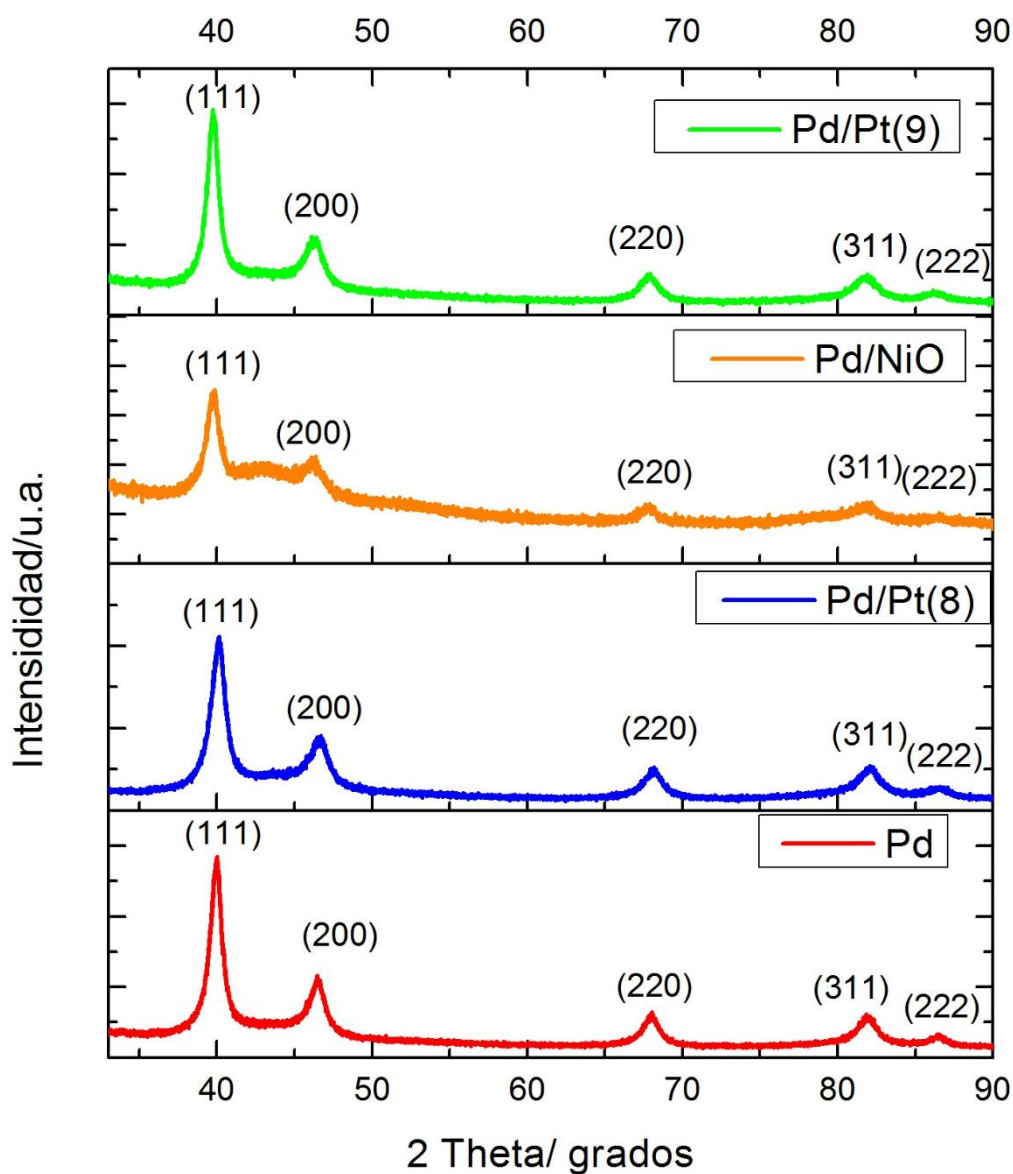


Figura VII-VII. Stock de graficas de XRD de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).

De acuerdo a estos patrones los materiales presentan una estructura cubica centrada en las caras (FCC). Para el caso de Pd/C los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 39.97° , 46.16° , 67.84° , 81.77° y 86.54° respectivamente; en la

muestra PdPt (8) los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 40.09° , 46.49° , 68.11° , 82.005° y 86.55° respectivamente; de igual forma en la muestra PdPt (9) los planos (111), (200), (220), (311) y (222) fueron observados y ubicados a 39.73° , 46.19° , 67.85° , 81.79° y 86.32° respectivamente.

En la misma figura se observaron desplazamientos significativos en el plano (111) correspondiente al Pd por efecto de la adición de un segundo metal. En la figura VII-VIII se realizó un acercamiento a este plano donde se aprecia los desplazamientos mencionados. Tomando como base Pd (2), hay un desplazamiento del ángulo hacia la izquierda de 0.2552° para la muestra PdPt (8) y un desplazamiento de ángulo hacia la derecha de 0.128° para la muestra PdPt (9). Con base en esto implica que posiblemente que el Pt tenga una inclusión en la red cristalina formando un cierto grado de una aleación con el Pd por el efecto de tamaño del Pt, por la estructura cristalina parecida (FCC), una valencia y una electronegatividad similar perteneciente al grupo VIII de los metales de transición (Khan, y otros, 2015).

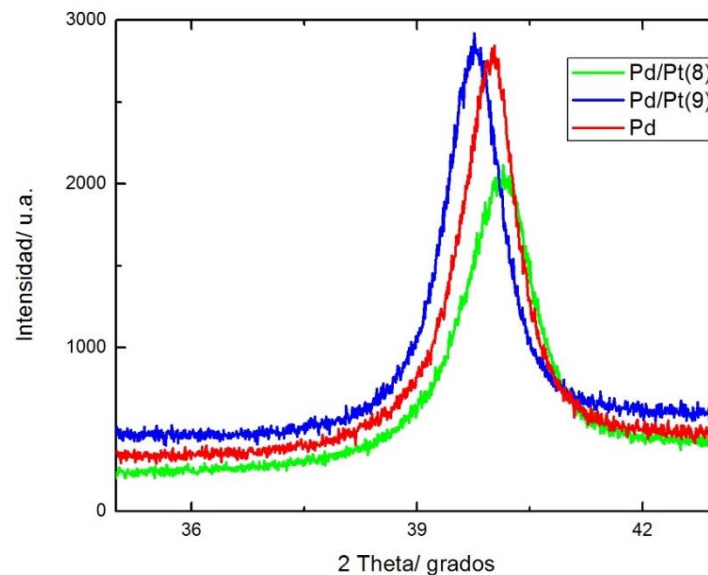


Figura VII-VIII. Pico de intensidad del Plano (220) de la muestra Pd (2), PdPt (8) y PdPt (9) para explicar el desplazamiento de ángulo.

En la figura VII-IX se muestra los espectros en donde se compara la presencia del pico a 43° de las muestras PdNiO y NiO con la muestra Pd (2). Confirmando la presencia de NiO en la muestras.

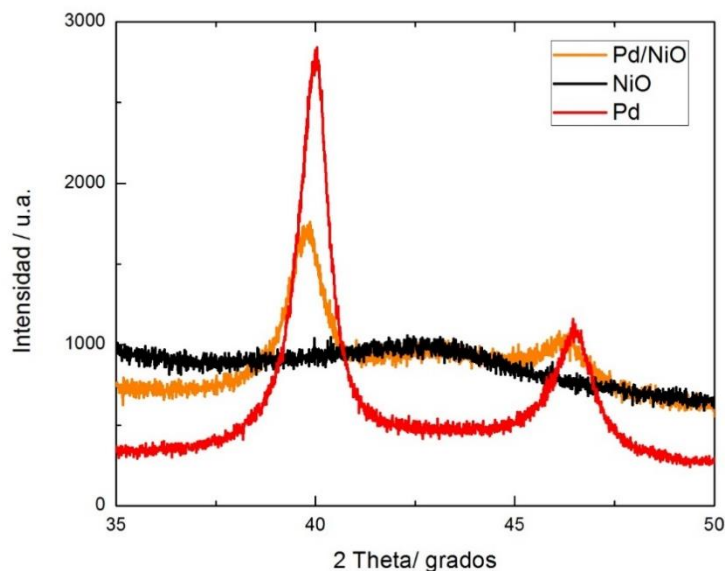


Figura VII-IX. Espectros en donde se compara la presencia del pico a 43° de las muestras PdNiO y NiO con la muestra Pd.

A partir de los patrones de la figura VII-VII y empleando la Ecuación de Scherrer se determinaron los tamaños de cristal promedio para los diferentes.

El parámetro de red para cada una de las muestras fue obtenido usando el programa Match y FullProf haciendo un refinamiento de Rietveld y en base a la ley de Bragg el resultado es mostrado en la tabla VII-III, mostrando de igual manera las cartas de comparación de los espectros.

Tabla VII-III. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO).

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)	Parámetro de Red (Å)	Carta Cristalográfica
Pd Na₂PdCl₄	10.14	3.9	96-101-1107 (Pd)
PdPt Na₂PdCl₄ / H₂PtCl₆	7.88	3.893	96-901-2963 (Pd) 96-101-1115 (Pt)
PdPt (NH₄)₂PdCl₆ / H₂PtCl₆	8.45	3.894	96-101-1111 (Pd)
PdNiO Na₂PdCl₄ / Ni(NO₃)₂	10	3.914	96-900-8479 (Pd) 96-101-0382(NiO)

VII.2.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se realizó análisis XRF con la finalidad de determinar la composición entre las mezclas así como los remanentes de los precursores en los polvos obtenidos. En la tabla VII-IV se muestra los resultados de concentración donde se da la presencia principalmente de Pd pero de igual manera Pt y Ni. Indicando que el uso del líquido iónico permite obtener materiales nanoestructurados si no también materiales con nula presencia de remanentes de los precursores (Cl, Na y S).

En el análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) todas las muestras basadas en Pd fueron obtenidas empleando un blanco de Fe (10mg/L).

Para el Pd se encontró una concentración de 609.7 mg/L, en la muestra PdPt (8) una relación 85/15. Para el PdPt (9) la relación mostró de igual manera un 85/15; para el Pd/Ni una relación 88/12.

Tabla VII-IV. Concentración por análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras basadas en Pd (Pd, PdPt y PdNiO)

Muestra	Elemento	Concentración (mg/l)	%
Pd (Na ₂ PdCl ₄)	Pd	609.7	100
PdPt Na ₂ PdCl ₄ / H ₂ PtCl ₆	Pd	553.9	85.19
	Pt	96.72	14.81
PdPt (NH ₄) ₂ PdCl ₆ / H ₂ PtCl ₆	Pd	1359	85.54
	Pt	229.7	14.46
PdNiO Na ₂ PdCl ₄ / NiSO ₄	Pd	258	85.54
	Ni	32.44	14.46

VII.2.3 Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

En la figura VII-X se muestran las imágenes de TEM para las muestras basadas en Pd. Mediante estas imágenes se encontró que el Pd y las mezclas bimetálicas se incorporaron en la matriz de Carbón Vulcan, se forman cúmulos o clústeres (Puntos claros) dispersados homogéneamente en la matriz. El tamaño de las partículas incorporadas/cúmulos es nanométrico. El tamaño de las partículas incorporadas/cúmulos es nanométrico en el caso de Pd presenta un tamaño 30 nm, en el PdPt (8) un tamaño de 3 nm y PdNiO un tamaño de 30 nm y NiO es de 35 nm, la distribución de tamaño de partícula está presentado en el histograma Fig. VII-XI.

Las nanopartículas presentan una estructura semiesférica por el efecto del líquido iónico que por medios estéricos impide la formación de partículas esféricas. Y además en la Fig VII-XI –d se observa nanopartículas de PdPt acomodadas en clúster nanométricos.

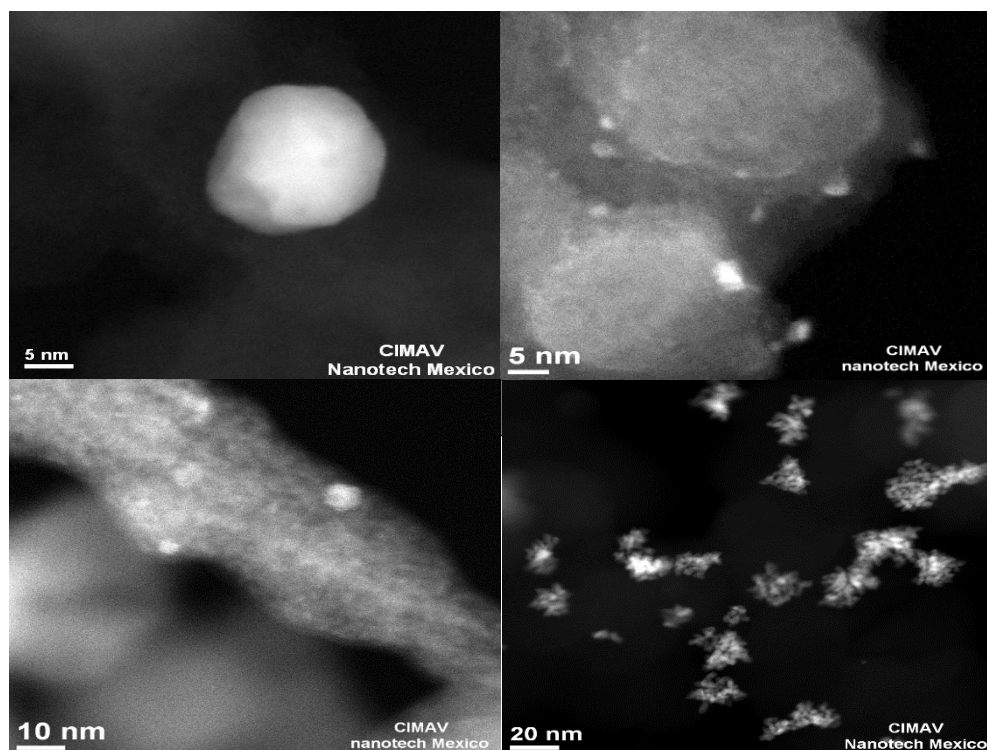


Figura VII-X. Imágenes TEM de la matriz Carbón Vulcan y de materiales basados en Pd; a) Pd (Na_2PdCl_4); b) Ni (NiSO_4); c) PdNiO - ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{NiSO}_4$); d) PdPt ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{H}_2\text{PtCl}_6$);

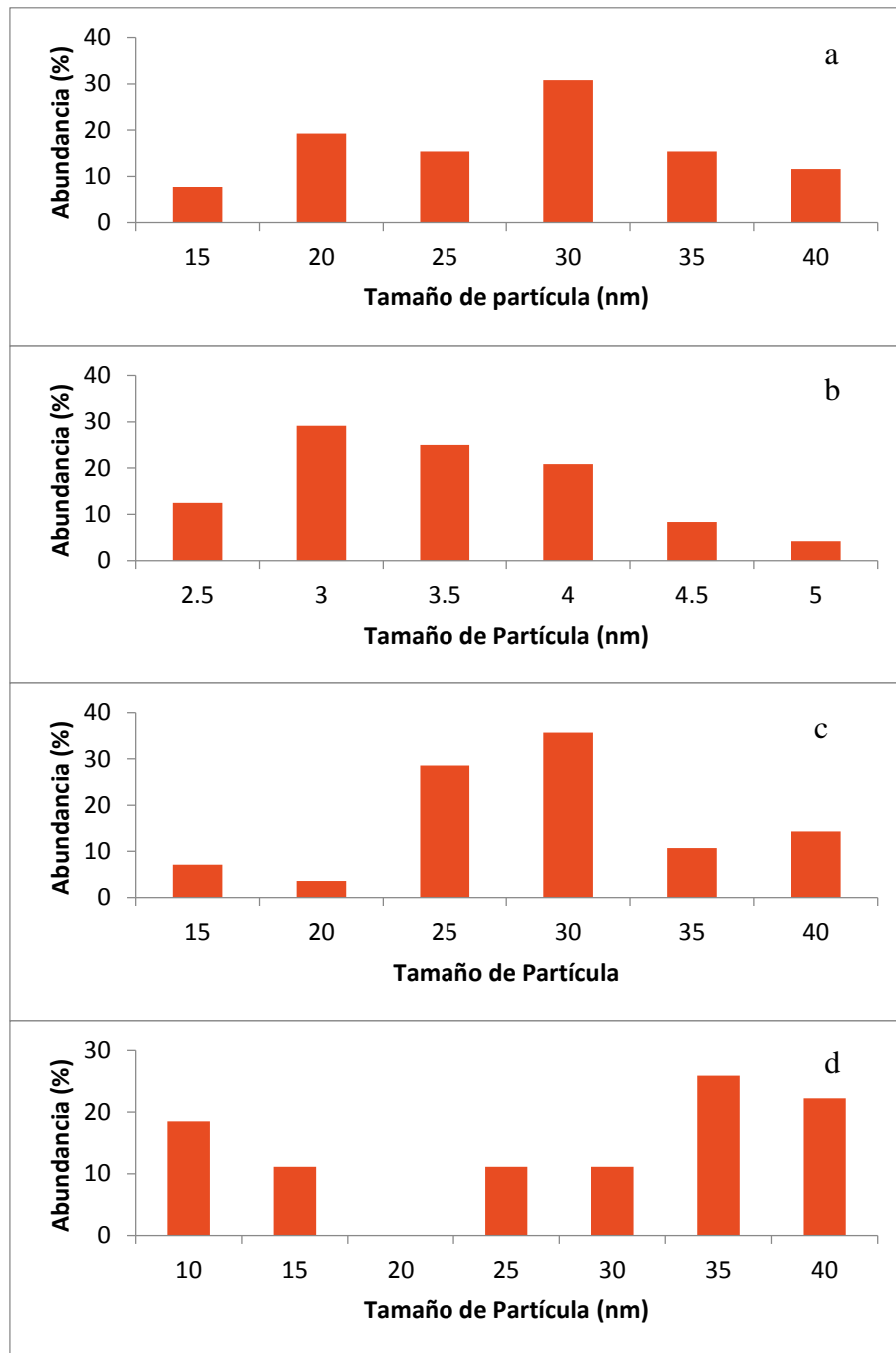


Figura VII-XI. Histograma de distribución de tamaño de partículas de las muestras basadas en Pd. a) Pd, b)PdPt (8), c)PdNiO y d) NiO.

VII.2.4 Análisis termo-gravimétrico TGA

En la obtención de la carga eficaz del metal en el soporte fue realizado un análisis termo-gravimétrico (TGA) (Fig. VII-XII). De la misma manera que en análisis anterior las curvas se pueden dividir en tres regiones distintas: la primera pérdida leve a temperaturas inferiores a 450 °C posiblemente fue causada por la evaporación del agua absorbida y residuos carbonosos de la preparación de los materiales. La segunda región consiste en un descenso significativo en la fracción en peso en el intervalo de 450 a 700 °C, que se asocia principalmente con la descomposición del material de carbono por reacción con O₂ para formar CO₂ a temperaturas superiores a 700 °C (Carrera-Cerritos, y otros, 2014). La tercera sección corresponde a las fracciones de peso estables a temperaturas superiores a 700 °C y 200°C para el caso de NiO. La carga másica del Pd es de 25.55% con 15.33 mg, PdNiO es de 6.3% con 0.37 mg y NiO 82.17% pero es probable que sea un cambio de fase por parte del material.

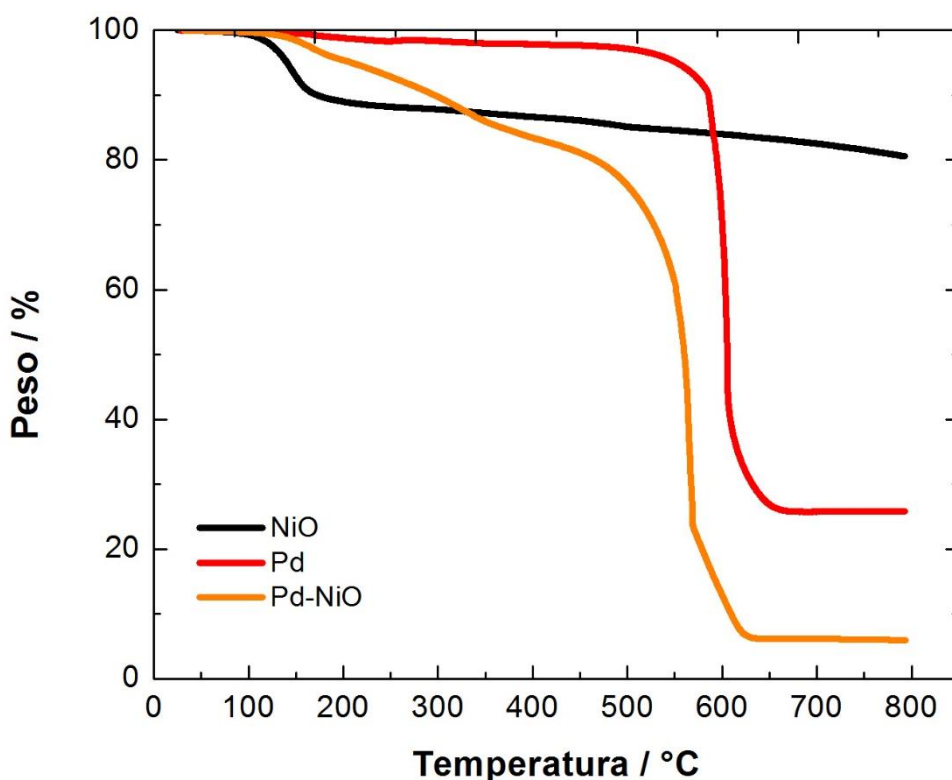


Figura VII-XII. La pérdida de peso obtenida por análisis de TGA para los materiales basados en Pd sintetizados.

VIII. Resultados y Discusión Caracterización Electroquímica

VIII.1 Materiales basados en Au (Au, AuPd y AuPt)

VIII.1.1 Perfiles electroquímicos.

Las respuestas electroquímicas de Au, AuPd, AuPt en medio ácido (0,5 M H₂SO₄) se muestran en la Fig. VIII-I. La formación de óxidos de Au se producen en un potencial de 1.36 V vs. ENH y su respectiva reducción en 1.1 (Au), 1.07 (AuPd) y 1.073 (AuPt) V vs. ENH. En la muestra AuPd en 0.48 V vs ENH se muestra la reducción de Pd.

En la muestra AuCu y AuPt no es posible observar la los picos de oxidación y reducción de Cu y Pt, pero en el XRF si nos muestra la presencia del metal, lo cual es posible sugerir que es una estructura core-shell que impide la interacción de estos metales o sea que el Cu y Pt están baja concentración.

Se utilizaron los voltamperogramas cíclicos de Au, AuPd y AuPt en medio acido para calcular el área de superficie activa electroquímica (ECSA) para normalizar todos los experimentos llevados a cabo en la celda electroquímica. La ECSA se determinó mediante la integración de la carga necesaria para reducir los óxidos de Au formados (Q, unidades: μC), dada la referencia se requiere una carga teórica de 559 μC para reducir una monocapa completa de óxidos de Au (Arjona, Dector, Guerra-Balcazar, Alvarez-Contreras, & Sabaté., 2014) resultando en valores de 1.719 cm^2 (Au), 0.2186 cm^2 (AuPd) y 0.6958 cm^2 (AuPt).

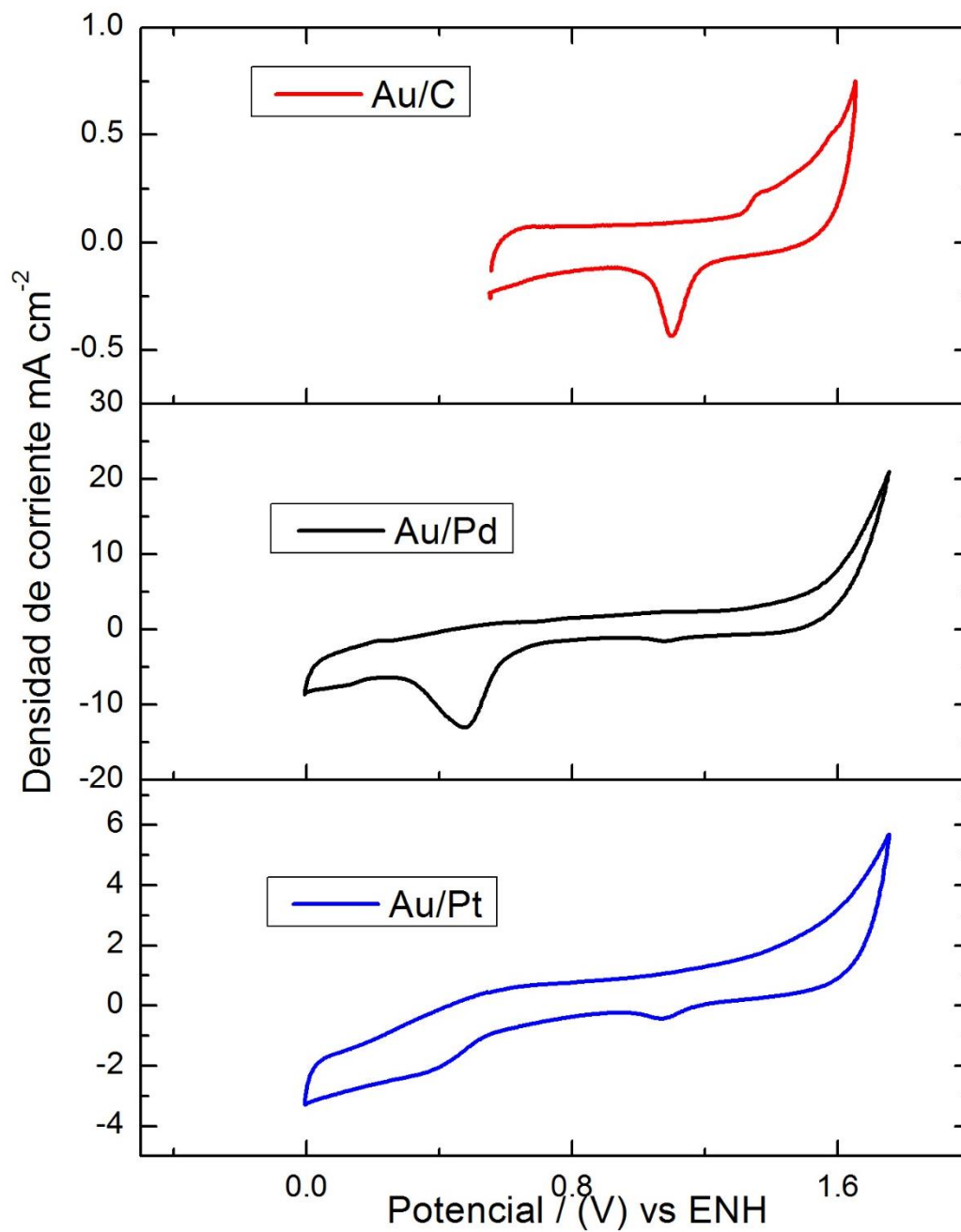


Figura VIII-I. Voltamperogramas cíclicos en un medio ácido que muestran la respuesta electroquímica de Au, AuPd y AuPt.

VIII.1.2 Electro oxidación de Glucosa

Se utilizaron tres concentraciones de D - (+) - glucosa (reactivo ACS, Sigma-Aldrich) (10, 50 y 100 mM) con el fin de evaluar las propiedades electrocatalíticas de las diferentes muestras hacia la electro-oxidación de la glucosa en 0,3 M de KOH (87%, J.T. Baker). El mismo electrodo de trabajo se empleó en tres concentraciones de glucosa. Mencionando que el ECSA fue estimado como se explica anteriormente por perfiles obtenidos en medio ácido para muestra de Au.

En la figura VIII-II se presenta la respuesta electroquímica del Au/C en presencia de Glucosa 10 mM, 50 mM y 100 mM en la cual es posible observar la existencia de tres picos de oxidación durante el barrido en el sentido anódico (I, II y III) y dos picos de oxidación en el barrido en sentido catódico (IV y V). El pico localizado en aproximadamente -0.25 V vs ENH (I) se atribuye a la oxidación del grupo carbonilo de la Glucosa para formar Gluconato o Gluconodelta lactona (Reacción VIII-I).

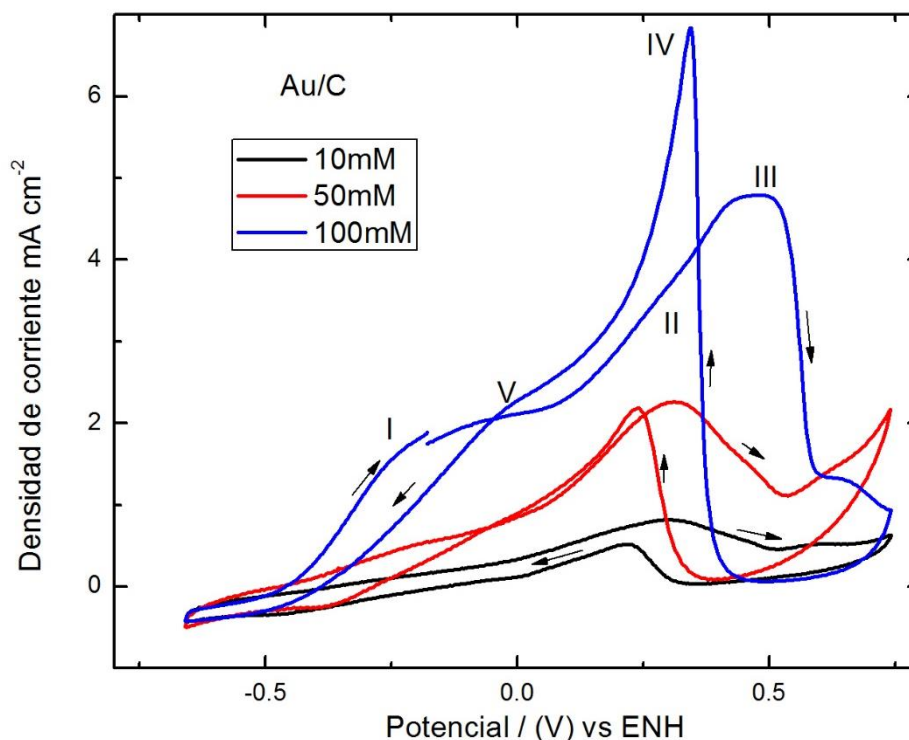
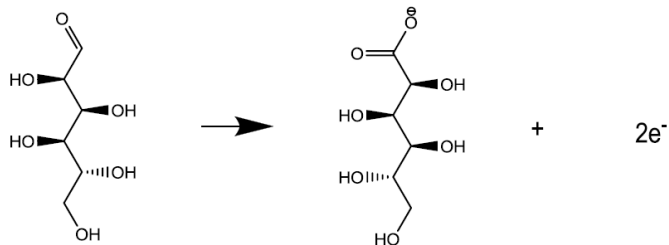
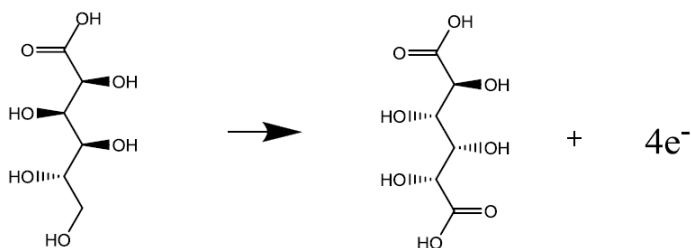


Figura VIII-II. Respuesta electroquímica de material Au en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.



Reacción VIII-I

El segundo y tercer pico de oxidación (II y III) localizado en aproximadamente 0.35 V y 0.48 V respectivamente están relacionados con oxidaciones de lactona adsorbida a ácido glucónico y la oxidación del Au superficial (Reacción VIII-2).



Reacción VIII-II

El pico localizado en 0.2 V (IV) es atribuido por algunos autores a la re-oxidación de la Gluconodeltalactona y el pico localizado en 0.02 V (V) se la relaciona con una posible oxidación de Glucosa a Gluconodeltalactona o una oxidación de CO a CO₂.

En la figura VIII-III se presenta la respuesta electroquímica del AuPd en presencia de Glucosa 10 mM, 50 mM y 100 mM en la cual es posible observar la existencia de tres picos de oxidación durante el barrido en el sentido anódico (I, II y III) que son relacionado con las oxidaciones conocidas de la Glucosa como se muestra en la explicación de la muestra anterior y los picos son ubicados en -0.06 V (I), 0.05 V (II) y 0.266 V(III); y tres picos de oxidación en el barrido en sentido catódico (IV, V y VI) están relacionados con reoxidaciones de los productos de la glucosa (Gluconodeltalactona o una oxidación de CO a CO₂) y están ubicados en 0.02 V (IV), -0.06 V (V) y -0.14V (VI)

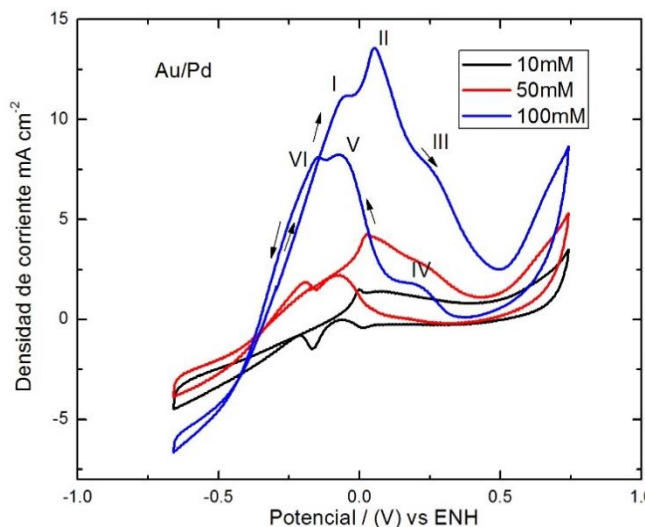


Figura VIII-III. Respuesta electroquímica de material AuPd en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.

En la figura VIII-IV se presenta la respuesta electroquímica del AuPt en presencia de Glucosa 10 mM, 50 mM y 100 mM en la cual es posible observar la existencia de tres picos de oxidación durante el barrido en el sentido anódico (I, II y III) que son relacionado con las oxidaciones conocidas de la Glucosa como se muestra en la explicación de la muestra anterior y los picos son ubicados en -0.08 V (I), 0.35 V (II) y 0.49 V (III); y dos picos de oxidación en el barrido en sentido catódico (IV y V) están relacionados con reoxidaciones de los productos de la glucosa y están ubicados en 0.32 V (IV) y 0.11 V (V).

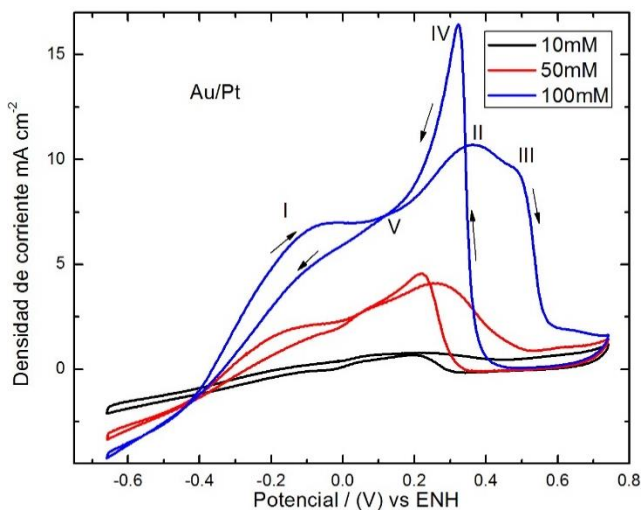


Figura VIII-IV. Respuesta electroquímica de material AuPt en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.

En la figura VIII-V se presenta la respuesta electroquímica del AuCu en presencia de Glucosa 10 mM, 50 mM y 100 mM en la cual es posible observar la existencia de dos picos de oxidación durante el barrido en el sentido anódico (I, II y III) en 100mM que son relacionado con las oxidaciones conocidas de la Glucosa como se muestra en la explicación de la muestras anteriores y los picos son ubicados en -0.16 V (I) y 0.29 V (II); y dos picos de oxidación en el barrido en sentido catódico (III y IV) están relacionados con reoxidaciones de los productos de la glucosa y están ubicados en 0.25 V (III) y -0.05 V (IV).

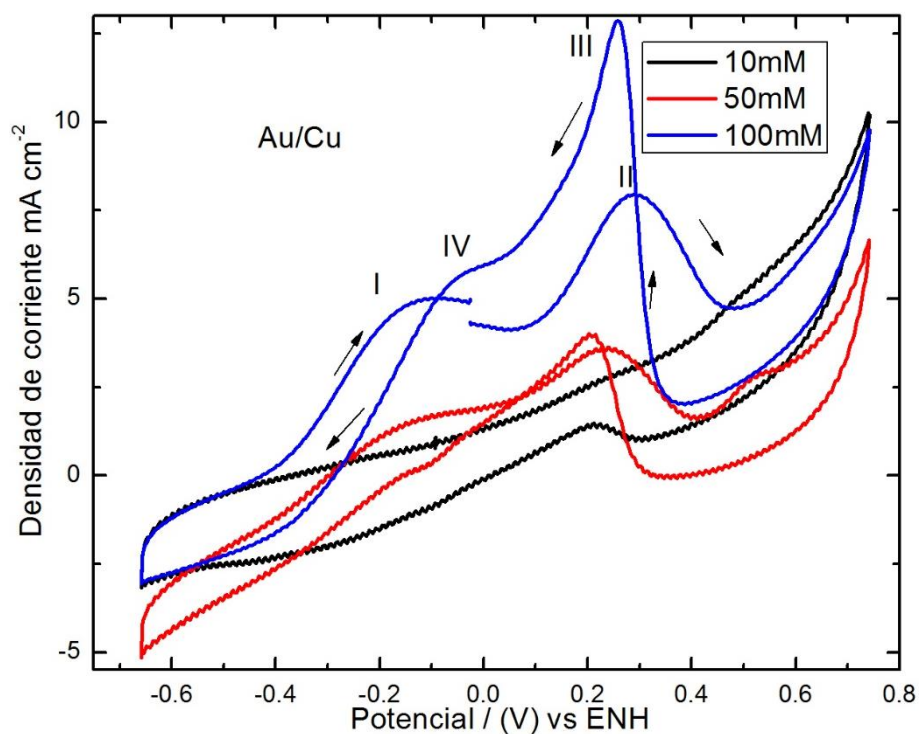


Figura VIII-V. Respuesta electroquímica de material AuCu en KOH 0.3 M + GLC 10 mM, 50mM y 100mM.

VIII.2 **Basados en Pd (Pd y PdNiO)**

VIII.2.1 **Perfiles Electroquímicos**

Las respuestas electroquímicas de Pd en medio ácido (0.5 M H₂SO₄) y de PdNiO en medio básico (0.3 KOH) se muestran en la Fig. VIII-VI y Fig. VIII-VII. La formación de óxidos de Pd se producen en un potencial de 0.72 a 1.1 V vs. ENH y su respectiva reducción en 0.63 (Pd) y -0.17 V vs. ENH (PdNiO).

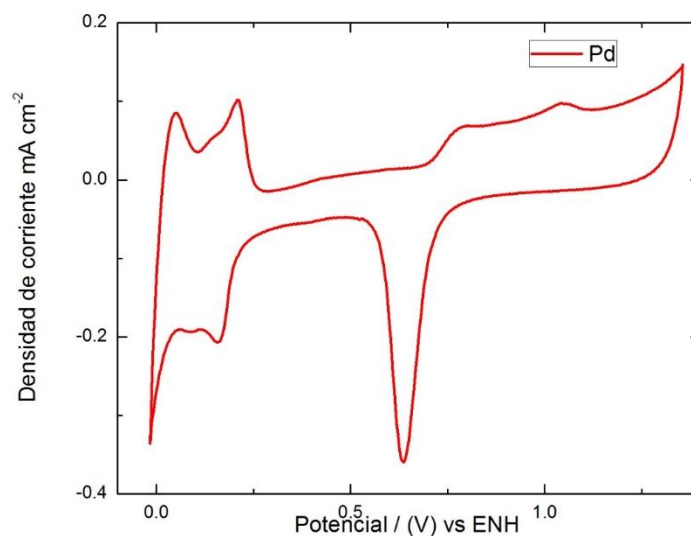


Figura VIII-VI. Voltamperograma cíclico en un medio ácido que muestra la respuesta electroquímica Pd sintetizado en reacción del líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio.

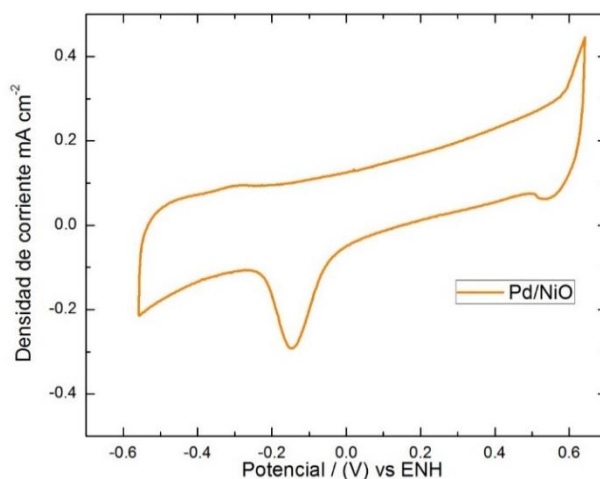


Figura VIII-VII. Voltamperograma cíclico en un medio ácido que muestra la respuesta electroquímica del PdNiO sintetizado en reacción del líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio.

VIII.2.2 Electro oxidación de Etanol (ETOH)

La Figura VIII-VIII muestra la electro-oxidación de etanol sobre Pd en 0.3M KOH, donde muestra un inicio de oxidación de Etanol en -0.3 V. Todos los voltamperogramas se caracterizaron por dos picos de corriente bien definidas: una en sentido anódico y la otra en sentido catódico. En el anódico, el pico en 0.09 V está relacionado con la oxidación de las especies recién quimisorbidas, derivadas de la adsorción de etanol. El pico de oxidación inversa (-0.07 V) se asocia con la eliminación de las especies carbonosas que no se oxidan completamente en el sentido anódico, es decir que es posible formación de CO a CO₂ por la observación de burbujas en la superficie del electrodo.

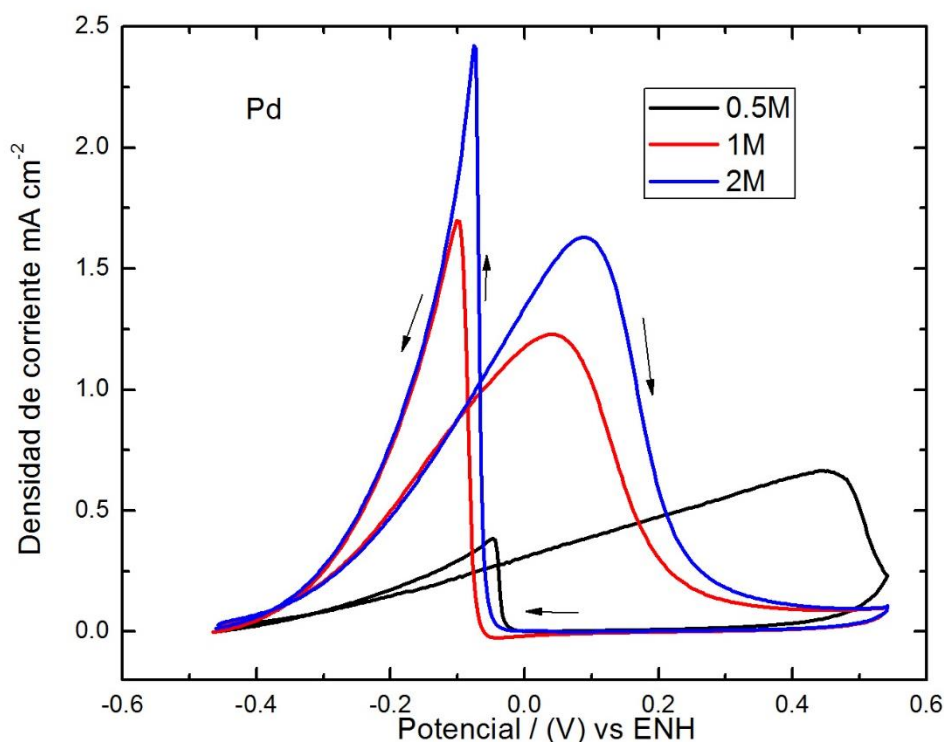


Figura VIII-VIII. Voltamperogramas cíclicos del Pd en 0.3 M de KOH con tres diferentes concentraciones de etanol (0.5, 1 y 2M) a temperatura ambiente.

La Figura VIII-IX muestra la electro-oxidación de etanol sobre PdNiO en 0.3M KOH, donde muestra un inicio de oxidación de etanol en -0.34 V. Todos los Voltamperogramas se caracterizaron por dos picos de corriente bien definidas: una en sentido anódico y la otra en sentido catódico. En el anódico, el pico en 0.08 V está relacionado con la oxidación de las

especies recién quimisorbidas derivados de adsorción de etanol. El pico de oxidación inversa (-0.09 V) se asocia con la eliminación de las especies carbonosas que no se oxidan completamente en el sentido anódico, es posible una formación de CO a CO₂ por la observación de burbujas en la superficie del electrodo.

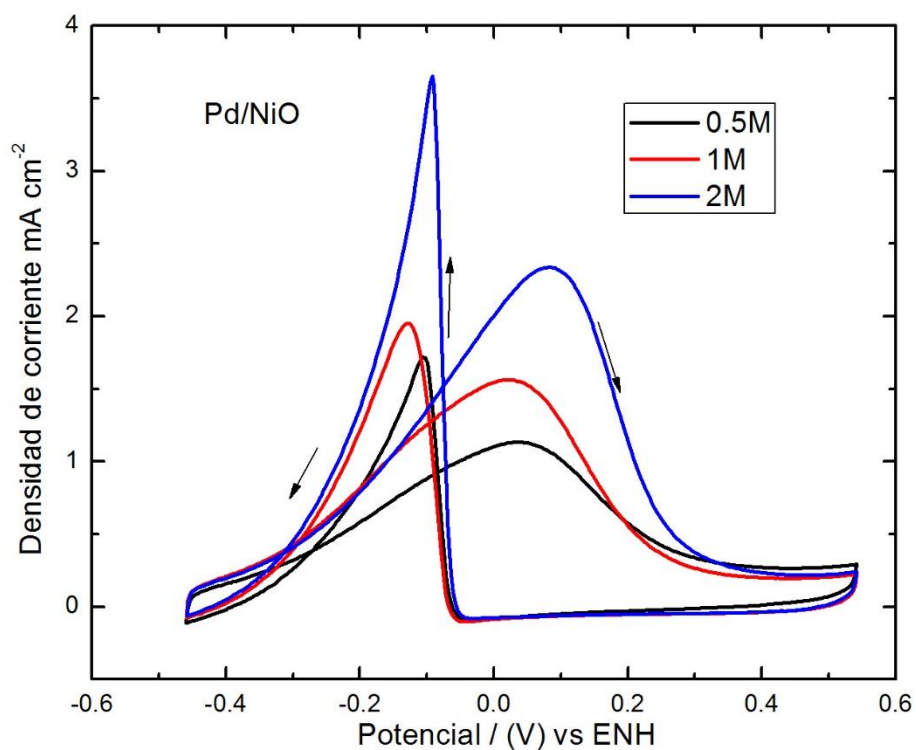


Figura VIII-IX. Voltamperogramas cíclicos del PdNiO en 0.3 M de KOH con tres diferentes concentraciones de etanol (0.5, 1 y 2M) a temperatura ambiente.

Conclusiones

IX. Conclusiones

Los materiales nanoparticulados basados en Au, Pd, Pt, Ni, Cu y Fe se sintetizaron satisfactoriamente empleando únicamente el líquido iónico formiato de 2-hidroxietilamonio como medio de reacción/ agente estabilizante/ agente reductor a temperatura ambiente. Donde el catión, ácido fórmico, fungió como agente reductor en la reacción y el anión, etanolamina, fue un estabilizante que permitió que las partículas tuvieran un tamaño nanométrico mediante impedimento estérico e interacciones electrostáticas.

De igual manera se caracterizó fisicoquímicamente los diferentes materiales, Au, Pd, AuPd, AuPt, PdPt, PdNiO, NiO y AuCu mediante diferentes técnicas. Mediante el análisis de los patrones de XRD se determinaron tamaños de cristal en un rango de siete a quince nanómetros entre las diferentes muestras, por análisis en TEM se obtuvieron tamaños de partícula en un rango de tres a treinta nanómetros entre las diferentes muestras con morfología semiesférica, en XRF y TGA se obtuvieron relaciones másicas que demuestran la presencia de los diferentes metales.

Además se caracterizó electroquímicamente Au, Pd, AuPd, AuPt, PdPt, PdNiO y AuCu los diferentes materiales mediante voltamperometría cíclica donde se comprueba la presencia de los metales en las muestras y al igual se evaluaron sus propiedades electrocatalíticas de los materiales sintetizados hacia la oxidación de glucosa para materiales basados en Au y oxidación de etanol para materiales basados en Pd. La evaluación de la actividad electrocatalítica hacia la reacción de electro-oxidación de glucosa para materiales basados en Au (Au, AuPd, AuPt y AuCu) resultó en que el AuPt mostró mayor densidad de corriente (16.43 mA cm^{-2}) para la oxidación de glucosa, mientras que el Au exhibió el potencial de reacción más negativo (-0.44 V), es decir, el Au oxida la glucosa con menor energía que los demás materiales probados. Los materiales basados en Pd fueron evaluados hacia la reacción de electro-oxidación de etanol resultando que material PdNiO mostró mayor densidad de corriente (3.62 mA cm^{-2}) para la oxidación de etanol, mientras Pd exhibió el potencial de reacción más negativo (-0.35 V) oxidando el etanol con menor energía que el PdNiO.

X. Perspectivas

La muestra Pd/ Fe₃O₄ se obtuvieron varios resultados pero no los suficientes para hacer un discusión adecuada.

En analisis de difracción de rayos X en la figura X-I de PdFe se observan ciertos planos correspondientes al Pd como el (111), (200) y (220) ubicados en 40.08°, 46.52° y 68.11°, sino tambien planos relacionados al Fe₃O₄ (220), (311), (400), (422) y (440) ubicados en 30.41°, 35.59°, 43.27°, 57.14° y 62.89° respectivamente. Debido a que el espectro presenta demasiado ruido no es posible determinar si la se presenta algún cierto de aleación entre Pd y el Fe, presenta un parámetro de red de 3.91 tomando como referencia la carta 96-900-8479 (Pd).

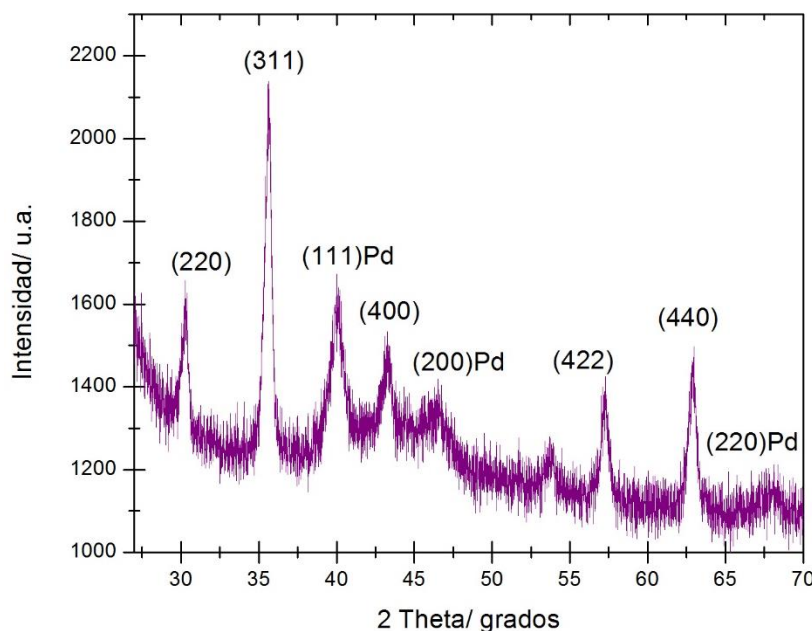


Figura X-I. Espectro XRD de la muestra Pd/ Fe₃O₄, que muestra los picos característicos de cada material después de la reacción con el líquido iónico formiato de 2-hidroxi etilamonio.

En fluorescencia de rayos X (XRF) el PdFe se encontró una relación 37/63(PdFe). Donde se utilizó un blanco de Ga (10mg/L).

En perspectivas de la muestra se espera obtener una caracterización fisicoquímica por TEM y TGA, al igual que una caracterización electroquímica en voltamperometría cíclica.

Para la caracterización de los materiales, utilizar Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) puede ser una herramienta para conocer los enlaces dentro de las mezclas bimetalicas y si se encuentran en una aleación o solo una mezcla física.

Sintetizar Cu y Fe separados para obtener una referencia con los materiales sintetizados de AuCu y PdFe, conocer de una manera más puntual el comportamiento de los metales con el líquido iónico.

En perspectivas adicionales se considera realizar diferentes proporciones másicas dentro de los precursores de los materiales en fin de probar su eficiencia en la obtención de energía en oxidación de diferentes combustibles, mencionando esto también se considera emplear diferentes combustibles a los utilizados en la tesis como metanol, etanol, y otras moléculas orgánicas como ácido fórmico y etilenglicol para la obtención de energía con los diferentes materiales sintetizados.

XI. Referencias

- Alonso-Vante, N. (2002). *Electroquímica y electrocatálisis*. Buenos Aires: e-libro.net.
- Antonietti, M., Kuang, D., Smarsly, B., & Zhou, Y. (2004). Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angew Chem*, 4988.
- Aramata, A., Toyoshima, I., & Enyo, M. (1992). Study of methanol electrooxidation on RhSn oxide, PtSn oxide, and IrSn oxide in comparison with that on the Pt metals. *Electrochim Acta*, 1317.
- Arjona, N., Dector, A., Guerra-Balcazar, M., Alvarez-Contreras, L., & Sabaté, N. (2014). Effect of metal content on the electrocatalytic activity of AuxPdy mixtures and their use in a glucose membraneless microfluidic fuel cell. *Royal Society of Chemistry*, 26158–26165.
- Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. (2005). Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew Chem.*, 7852-7872.
- Bambagioni, V., Bianchini, C., Marchionni, A., & Filippi, J. (2009). *J. Power Sources*, 241.
- Beden, B., Léger, J., & Lamy, C. (1992). *Modern Aspects of Electrochemistry*. Nueva York: Plenum Press.
- Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The Reflection of X-rays by Crystals. *Royal Society*, 428-438.
- Bregoli, L. (1978). The influence of platinum crystallite size on the electrochemical reduction of oxygen in phosphoric acid. *Electrochim Acta*, 23, 489.
- Carrera-Cerritos, R., Bagliob, V., Aricòb, A., Ledesma-García, J., Sgroid, M., Pullinid, D., . . . Arriaga, L. (2014). Improved Pd electro-catalysis for oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell by reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 554-560.

- Chen, W., & Chen, S. (2009). Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects. *Angewandte Chemie - International Edition*, 4386-4389.
- Clare, B. R. (2008). *Chem Commun*.
- Cookson, J. (2012). The Preparation of Palladium Nanoparticles. *Platinum Metals Rev.*, 83–98.
- Cooper, E., Andrews, C., Wheatley, P., Webb, P., Wormald, P., & Morris, R. (2004). Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, 430, 1012.
- D.S., J., A., J., S.P., M., S., S., S., M., & J., C. M. (2002). Rapid synthesis in ionic liquids of room-temperature temperature-conducting solid microsilica spheres. *Angew Chem*, 65.
- Davey, W. (1925). "PRECISION MEASUREMENTS OF THE LATTICE CONSTANTS OF TWELVE COMMON METALS". *Physical Reviews*.
- Ding, K., Miao, Z., Liu, Z., Zhang, Z., Han, B., & An, G. (2007). Facile synthesis of high quality TiO₂ nanocrystals in ionic liquid via a microwave-assisted process. *J Am Chem Soc*, 6362.
- Endres, F., & Abedin, S. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys Chem*, 2101.
- Feltham, A., & Spiro, M. (1971). Platinized platinum electrodes. *Chemical Reviews*, 177-193.
- Gelesky, M., Umpierre, A., Machado, G., Correia, R., Magno, W., & Morais, J. e. (2005). Laser-induced fragmentation of transition metal nanoparticles in ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 4588.
- Gloaguen, F., Leger, J., Lamy, C., Marmann, A., Stimming, U., & Vogel., R. (1999). Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging. (Pergamon, Ed.) *Electrochimica acta*, 44(11), 1805-1816.

- GmbH, B. N. (Marzo de 2015). *Bruker Nano GmbH* . Obtenido de www.bruker.com
- Granada, U. d. (2004). *Quiored*. Obtenido de <http://www.ugr.es/~quiored/qverde/principios.htm>
- Granada., U. d. (2004). *Quiored*. Obtenido de <http://www.ugr.es/~quiored/qverde/principios.htm>
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., . . . LeBail, A. (2012). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research* , D420-D427.
- Guerra-Balcázar, M., Morales-Acosta, D., Castaneda, F., Ledesma-García, J., & Arriaga., L. (s.f.). Synthesis of Au/C and Au/Pani for anode electrodes in glucose microfluidic fuel cell.
- Guo, S., Fang, Y., Dong, S., & Wang, a. E. (2007). High-Efficiency and Low-Cost Hybrid Nanomaterial as Enhancing Electrocatalyst: Spongelike Au/Pt Core/Shell Nanomaterial with Hollow Cavity. *J. Phys. Chem. C*, 17104-17109.
- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3794-3817.
- Herzing, A., Kiely, C., Carley, A., Landon, P., & Hutchings, G. (2008). Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation . *Science*, 1331-1335.
- Huang, J., & Sun, I. (2004). Formation of nanoporous platinum by selective anodic dissolution of PtZn surface alloy in a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Chem Mater*, 1829.
- Huang, J., & Sun, I. (2004). Formation of nanoporous platinum by selective anodic dissolution of PtZn surface alloy in a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Chem Mater*, 1829.

- Hvolbaek, B., Janssens, T., Clausen, B., Falsig, H., Christensen, C., & Norskov., J. (2007). Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 14-18.
- III, J. D., & Finke, R. G. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1-44.
- Itoh, H., Naka, K., & Chujo, Y. (2004). Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation. *J Am Chem Soc*, 3026.
- Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, O. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 150-180.
- Khan, M., Yousaf, A. B., Chen, M., Wei, C., Wu, X., Huang, N., . . . Li., L. (2015). Mixed-phase Pd–Pt bimetallic alloy on graphene oxide with high activity for electrocatalytic applications. *Journal of Power Sources*, 520–528.
- Kumar, R. V., Mastai, Y., & Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanocrystalline paramelaconite in polyaniline matrix. *Chemistry of Materials* , 3892-3895.
- Li, Z., Du, J., Zhang, J., Mu, T., Gao, Y., Han, B., & al., e. (2005). Synthesis of single crystal BaMoO₄ nanofibers in CTAB reverse microemulsions. *Mater Lett*, 64-67.
- Li, Z., Geßner, A., Richters, J., Kalden, J., Voss, T., & Kubel, C. (2008). Hollow zinc oxide mesocrystals from an ionic liquid precursor (ILP). *Adv Mater*, 1729.
- Li, Z., Jia, Z., Luan, Y., & Mu, T. (2008). Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1-8.
- Li, Z., Liu, Z., Zhang, J., Han, B., Du, J., & Gao, Y. (2005). Synthesis of single-crystal gold nanosheets of large size in ionic liquids. *J Phys Chem*, 14445.
- Lin-Cai, J., & Pletcher., D. (1983). A substrate effect on the catalytic activity of electrodeposited platinum layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 237-247.
- Liu, H., & Song, C. (2006). *Power Sources*.

- López-Quintela, M. (2003). Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 137-144.
- Lu, G., & Zangari, G. (2005). Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: Electrochemical characterization. *Journal of Physical Chemistry B*, 7998-8007.
- Luan, Y., Xu, G., Yuan, S., Xiao, L., & Zhang, Z. (2002). Comparative studies of structurally similar surfactants: Sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate and sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate. *Langmuir*, 8700.
- Margulis-Goshen, K., & Magdassi, S. (2012). Organic nanoparticles from microemulsions: Formation and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 290-296.
- Marie-Christine, D., & Didier, A. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 293-346.
- Migowski, P., & Dupont, J. (2007). Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry-A European Journal*, 32-39.
- Moore, A., & Goettmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.*, 1121-1132.
- Nguyen, S. T., Law, H. M., Nguyen, H. T., Kristian, N., Wang, S., Chan, S. H., & Wang, X. (2009). *Appl. Catal.*, 507.
- Pasta, M., Ruffo, R., E.Falletta, Mari, C., & Pina, C. (2010). Alkaline glucose oxidation on nanostructured gold electrodes. *Gold Bulletin*, 57-65.
- Pastor, D. J. (2004). Biocatalizadores y Solventes Neotéricos. *SESIÓN INAUGURAL DEL DÍA 5 DE MARZO DE 2004*, (págs. 1-32). Murcia.

- Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* , 978-982.
- Pérez J, G. E. (1998). *Electrochim Acta*, 1329.
- Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science* 302, 792-793.
- SCHMIDT, H., GEITER, E., M.MENNIG, KRUG, H., BECKER, C., & WINKLER, R.-P. (1998). The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 397-404 .
- Schreiner, C., Zugmann, S., Hartl, R., Gores, H. J., & Chem., J. (2010). Temperature dependence of viscosity and specific conductivity of fluoroborate-based ionic liquids in light of the fractional Walden rule and Angell's fragility concept . *J. Chem. Eng. Data* 55 , 1784.
- Taubert, A. (2004). CuCl nanoplatelets from an ionic liquid-crystal precursor. *Angew Chem*, 5380.
- Taubert, A. (2005). (Sub)micron CaF₂ cubes and hollow rods from ionic liquid emulsion. *Acta Chim Slov*, 168.
- Taubert, A., Arbell, I., Mecke, A., & Graf, P. (2006). Photoreduction of a crystalline Au(III) complex: a solid-state approach to metallic nanostructures. *Gold Bull*, 205.
- Ticianelli, E., Beery, J., & S., S. (1991). *Appl Electrochem*, 597.
- Ticianelli, E., Derouin, C., Redondo, A., & S., S. (1988). *J Electrochem Soc*, 2209.
- Urbina, C., Rodríguez, P., Finol, H., Mérida, T., & Ogura., M. (1997). *Introducción a la microscopía electrónica*. Universidad Central de Venezuela.
- Walle, L. E., Grönbeck, H., Fernandes, V. R., Blomberg, S., Farstad, M. H., Schulte, K., . . . Anderson, J. N. (2012). *Surf. Sci.*, 1777.

- Walter, A. (ABRIL de 2011). ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES QUIMICAS DE LIQUIDOS IONICOS A BASE DE FORMIATO DE 2-HIDROXI ETILAMONIO. *TESIS* .
- Wang, Q., Zheng, J., & Zhang., H. (2012). *J. Electroanal. Chem.*, 674.
- Wang, T., Wang, L., Jin, Y., Chen, P., Xu, W., & Yu, L. (2015). Study the effect of substituent position in aromatic counterion to self-aggregation of cationic surface active ionic liquid inaqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 90-94.
- Wei, D., & A. Ivaska. (2008). Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Electrochimica Acta*, 126.
- Wendlandt, W. W. (1986). *Thermal Analysis*. Wiley.
- Wilkes, J. S. (2002). *Ionic Liquids in Synthesis 1*.
- Xu, J., Zhao, T. S., Li, Y. S., & Yang, W. W. (2010). *Int. J. Hydrogen Energy*, 9693.
- Yañez, N. M. (2010). Síntesis y caracterización de un complejo de zinc para su empleo como precursor unimolecular en el proceso CVD. *TESIS*. México.
- Yasuda, T., Nakamura, S.-I., Lee, S.-Y., & Watanabe, M. (2010). Performance of nonhumidified intermediate-temperature fuel cells based on protic ionic liquids prepared from oxo and amide acids . *Chemistry Letters*, 678-679.
- Yuan-Hang, Q., Yunfeng, L., Ren-Liang, L., Tie-Lin, W., Wei-Guo, W., & Cun-Wen, W. (2014). Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 50–55.
- Zhu, H., Huang, J., Pan, Z., & Dai, S. (2006). Ionothermal synthesis of hierarchical ZnO nanostructures from ionic-liquid precursors. *Chem Mater*, 4473.

XII. Anexos

XII.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son una radiación electromagnética de exactamente la misma naturaleza que la luz visible, pero de una longitud de onda mucho más corta del orden de 1\AA . Se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos UV, y los rayos γ . Debido a que las distancias interatómicas de los sólidos son del orden de Angstroms, esto permite realizar la difracción de rayos X (XRD) sobre muestras cristalina, ya que la radiación ve el espacio entre los planos cristalinos de un sólido como ranuras en un red de difracción.

Así, la espectroscopia de Difracción de Rayos X(XRD) es una técnica de fundamental importancia para el análisis estructural en la determinación de las distancias y ángulos de enlace, es decir, determinar la orientación de un monocristal (estructura tridimensional) o en el conjunto de orientaciones preferenciales en un agregado policristalino (textura). Además de emplearse para resolver problemas de medidas de tensión interna.

La técnica consiste en incidir un haz de electrones acelerados (generalmente de cobre o molibdeno) por un campo eléctrico intenso (30-50 keV) que provienen de un filamento incandescente, sobre un material sólido y generar los rayos X, donde parte del haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. El fenómeno del difracción de rayos X ocurre si existe una disposición de átomos ordenada y se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg. Esta Ley relaciona la longitud de onda del haz de rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, Fig. XII-I, consiste en un proceso de interferencia constructivas, lo que significa que las ondas de los rayos X deben estar en fase, esto ocurre cuando la diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de la longitud. Si la ley de Bragg no se cumple, la interferencia es no constructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad. (Yañez, 2010)

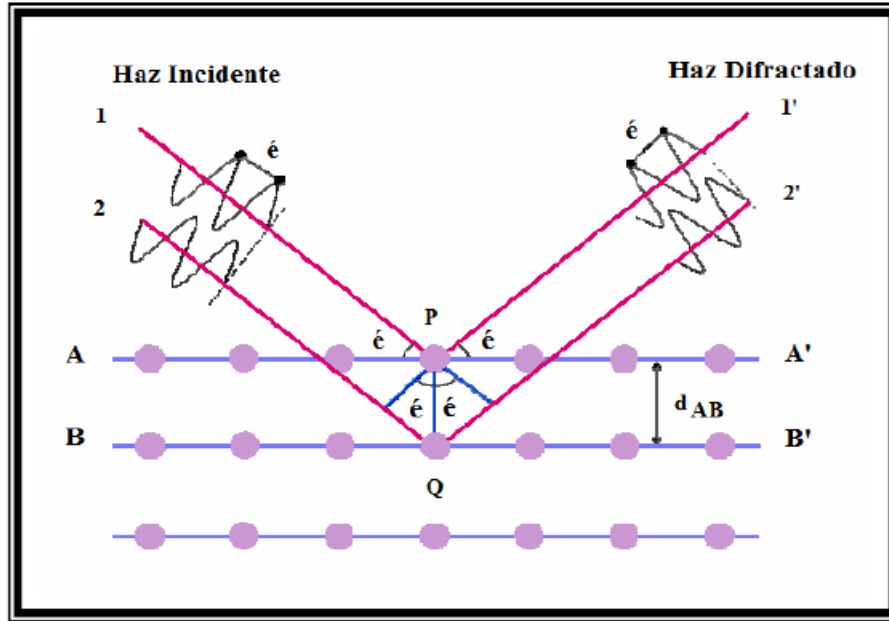


Figura XII-I. Fenómeno de la difracción de rayos X.

XII.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El principio de funcionamiento del S2 PICOFOX se basa en el análisis de la fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF): Fig. XII-II. Un tubo de rayos X refrigerado por aire con objetivo de molibdeno genera un haz de rayos X, que se reduce a un rango de energía estrecha por un monocromador de múltiples capas. El haz fino incide sobre un porta muestras, con superficie pulida, en un ángulo muy pequeño ($<0.1^\circ$) y es totalmente reflejado. La fluorescencia característica de la muestra se emite y se mide en un detector de rayos X de dispersión de energía. Debido a la corta distancia hasta el porta muestras, el rendimiento de fluorescencia es muy alta y la absorción por el aire es muy baja.

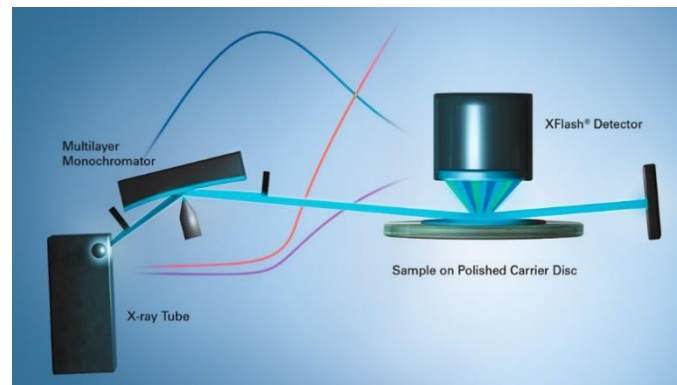


Figura XII-II. Principio de trabajo de *S2 PICOFOX* basado en TXRF.

• Sample Preparation



▪ Dab vacuum grease on carrier



▪ Pick-up some particles with (glass) rod



▪ Drop particles on grease

Dry
10 min



▪ Load the instrument



▪ Add internal standard



▪ Homogenize carefully



▪ Pipette 5 to 20 µl on carrier

Measure
5 - 15 min



▪ Add internal standard

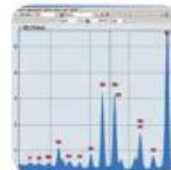


▪ Homogenize carefully



▪ Pipette 5 to 20 µl on carrier

TXRF spectrum



Create a PDF file or
print report



▪ Suspend in 1 to 5 ml detergent solution and add internal standard



▪ Homogenize carefully



▪ Pipette 5 to 20 µl on carrier

Figura XII-III. Imagen de los pasos a seguir para la preparación de la muestra para su análisis en XRF. (GmbH, 2015)



Figura XII-IV. Equipo S2 PICOFOX Bruker© para la caracterización por fluorescencia de rayos X.

XII.3 Microscopía de transmisión electrónica (HR-TEM).

En el caso del microscopio electrónico de transmisión (TEM), se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a diferentes interacciones. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (Urbina, Rodríguez, Finol, Mérida, & Ogura., 1997) dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, y por lo tanto, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de espesor a fin de obtener imágenes de mejor calidad. Los electrones poseen características tanto de onda como de partícula. En cuanto a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la

imagen obtenida. En TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo de Bragg determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

XII.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termo gravimetría (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. (Wendlandt, 1986)

El equipo utilizado en TGA es una termo balanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control
2. Un horno y los sensores de temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
3. Un programador de temperatura.
4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura fundamentalmente.

XII.5 Caracterización electroquímica por voltamperometría

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas de caracterización electroquímica que puede aportar más información con un dispositivo experimental relativamente sencillo. Consiste en realizar la variación del potencial del electrodo de trabajo con el tiempo, entre dos límites, superior e inferior, a la vez que se registra la corriente que circula a través de este electrodo. Normalmente, esta variación del potencial con el tiempo es lineal y se consigue introduciendo una señal triangular cuya pendiente en valor absoluto es la velocidad de barrido. Existen dos tipos de dispositivo experimental (Feltham & Spiro, 1971) para llevar a cabo las experiencias de voltamperometría: la configuración de celda con dos electrodos, denominados en este caso trabajo y referencia donde la corriente pasa del potencióstato al electrodo de interés y allí a ambos, y la configuración de tres electrodos denominados trabajo, referencia y contraelectrodo. La caracterización electroquímica se realizó en una celda de convencional de tres electrodos.

Uno de los aspectos más interesantes de la voltametría cíclica es que permite distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas en la superficie (Lu & Zangari, 2005) (Lin-Cai & Pletcher., 1983) del electrodo de trabajo y los debidos a las especies en disolución, proporcionando además información acerca de la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia electrónica, número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción, constantes de velocidad, constantes de formación y coeficientes de difusión, entre otros parámetros.

Las curvas de intensidad o densidad de corriente frente al potencial que se obtienen en las experiencias de voltametría se llaman voltamperogramas. Los voltamperogramas se caracterizan por la existencia de máximos de corriente en un proceso farádico, o picos, definidos por los correspondientes valores de máximo de densidad de corriente de pico y potencial de pico. Hay otra contribución a la curva voltamperométrica que es de origen capacitivo producida por la introducción continua de carga sobre la superficie del electrodo que debe ser compensada por cargas de signo opuesto procedentes del electrolito (doble capa eléctrica). En la Figura XII- V se muestra el voltamperograma típico del electrodo policristalino de Pt en ácido sulfúrico 0,5 M, donde se puede observar la adsorción-desorción de hidrógeno, de aniones y la formación del óxido superficial. Estos procesos son los

utilizados en la identificación de sitios superficiales (Gloaguen, y colaboradores, 1999) o para la determinación del área superficial de platino.

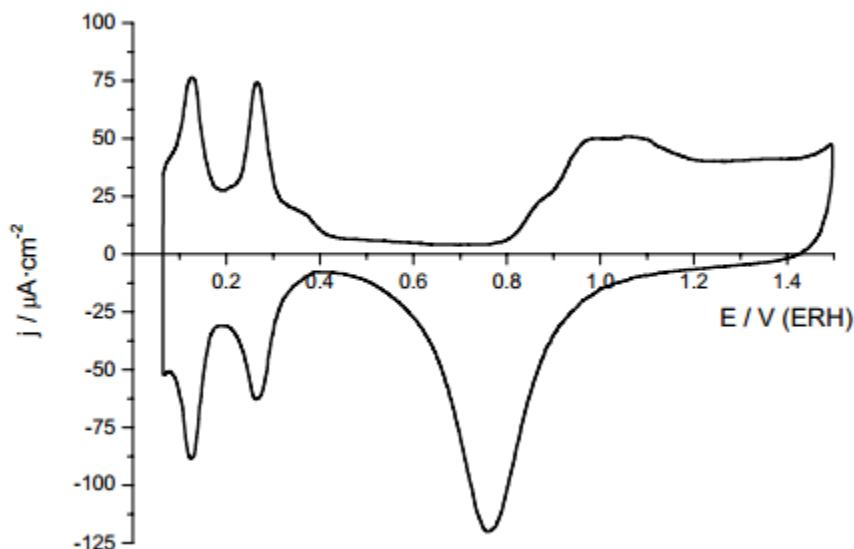


Figura XII-V: Voltamperograma cíclico del Pt policristalino en disolución 0,5 M H₂SO₄, con una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹.

La densidad de carga eléctrica registrada durante la oxidación o reducción es un parámetro cuantitativo muy utilizado en la caracterización voltamperométrica. A partir de la carga voltamperométrica pueden obtenerse datos estructurales importantes como son la fracción de superficie bloqueada para un proceso característico de adsorción-desorción (hidrógeno, especies oxigenadas, etc.), el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción o el espesor de la capa formada de polímero sobre el electrodo. El cálculo de la carga implica la integración de la curva voltamperométrica según la siguiente expresión:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt \quad \text{Ecuación XII-1.}$$

donde t es el tiempo y j es la densidad de corriente. La densidad de carga (Q) suele expresarse en mC cm^{-2} .