

ELECTROSYNTHESIS OF RHPD NANOPARTICLES AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY IN THE OXIDATION OF METHANOL.

Mary Bullón^{a*}, Maraid Sosa^a, Caribay Urbina^b, Gilberto Jorge^a, José D. Martínez^a.

^aLaboratorio de Electroquímica, Centro de Equilibrios en Solución, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

^bCentro de Microscopía Electrónica “Mitsuo Ogura”, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

*marybullon@gmail.com

ABSTRACT

The results obtained in the electrosynthesis at constant potential of RhPd bimetallic nanoparticles are presented in this work. Additionally the electrocatalytic activity was tested in the oxidation of methanol on these nanometric systems, using cyclic voltammetry (CV). The materials obtained were characterized by conventional transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and cyclic voltammetry (CV) in order to determine their morphology, size and electrochemical behavior. The results confirmed that the electrochemical technique is an alternative for obtaining RhPd nanoparticles, starting from salts of the metals of interest in presence of *tetraalkylammonium bromide* salts as stabilizing agent. It was also found that the size distribution of the nanoparticles obtained depends on the potential applied during the synthesis, which is in agreement with that reported in the literature, ie potential increases, decreases the size of the particles. In general, the shape of the nanostructures synthesized in this work corresponds to dispersed and agglomerated particles. Rd and Pd particles obtained have a size between 1 and 5 nm, also finding bimetallic phases. RhPd nanoparticles showed low electrocatalytic activity towards methanol oxidation.

Key words: RdPd nanoparticles, electrosynthesis, electrocatalysis

ELECTROSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE RHPD Y ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA EN LA OXIDACIÓN DE METANOL.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la electrosíntesis a potencial constante de nanopartículas bimetalicas de RhPd. Adicionalmente se probó la actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol sobre estos sistemas nanométricos, utilizando para ello la voltamperometría cíclica (VC). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por las técnicas: microscopía electrónica de transmisión convencional (MET), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y voltamperometría cíclica (VC), con la finalidad de determinar su morfología, tamaño y comportamiento electroquímico. Los resultados obtenidos confirman que la técnica electroquímica es una alternativa para la obtención de nanopartículas de RhPd, partiendo de sales de los metales de interés en presencia de sales de *bromuro de tetraalquilamonio* como agente estabilizante. También se encontró que la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas depende del potencial aplicado durante la síntesis, lo que está en concordancia con lo reportado en la bibliografía, es decir que al aumentar el potencial, disminuye el tamaño de las partículas. En general, la forma de las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo corresponde a partículas dispersas y aglomeradas. Para las estructuras de rodio y paladio sintetizadas los tamaños de partícula están entre 1 y 5 nm, encontrando fases bimetalicas. Las nanopartículas de RhPd presentaron baja actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol.

Palabras claves: nanopartículas RhPd, electrosíntesis, electrocatálisis.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos en la nanociencia es el de obtener pequeñas estructuras para la fabricación de nuevos materiales. Las nanopartículas inorgánicas son en particular muy útiles como piezas de construcción, ya que sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas son únicas. En los últimos años se han realizado avances significativos en la síntesis de nanopartículas partiendo de materiales inorgánicos, incluyendo oro, plata, platino, etc. La variación en las condiciones de síntesis permite el control del tamaño y la forma de las partículas, además permite los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación en específico. En el área de electroquímica, las nanopartículas metálicas se emplean para su uso como material electrocatalítico, ya que éste es uno de los aspectos más relevantes en la electrocatalisis. Esta clase de materiales, está siendo utilizada en sistemas tales como celdas de combustibles y electrodos de difusión de gas [1,2,3]. En la oxidación de metanol, se adsorben residuos de CO o COH sobre la superficie del metal que envenenan el electrodo evitando la oxidación de más moléculas de metanol; el CO se adsorberá con mayor o menor fuerza dependiendo si la adsorción es tipo puente o lineal. Por esto se hace necesario diseñar nuevas superficies que permitan mejorar la actividad electrocatalítica hacia la oxidación de metanol por ejemplo, en vías de utilizarlo como combustible en las pilas de combustible. La incorporación de un segundo metal al catalizador evita que el electrodo se envenene y por ende se mejora la actividad electrocatalítica, aunque en algunos casos el envenenamiento no se elimina por completo pero sí disminuye.

Hay pruebas de que el rodio es un buen catalizador para la oxidación de metanol gaseoso. En la catálisis heterogénea, a baja temperatura y alto vacío, la oxidación de metanol en rodio policristalino se produce a través de un

intermediario estable adsorbido ($-\text{OCH}_3$) para luego producir CO adsorbido [4]. Sin embargo, esta reacción es directa en presencia de oxígeno. También se ha postulado que el metanol puede reaccionar mediante una reacción redox directa con Rh_2O_3 [5].

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis Electroquímica de nanopartículas de RhPd.

La síntesis vía electroquímica de las nanopartículas de RhPd se realizaron mediante electrólisis a potencial controlado. Para ello se emplearon disoluciones de las sales de los metales de interés como precursores de las nanopartículas. Cada reacción se realizó en una solución de agua/etanol al 50%, se empleó como agente estabilizante y electrolito el bromuro de tetrapropilamonio ($(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$) (TPABr Aldrich). Todas las síntesis se llevaron a cabo en una celda electroquímica, con agitación constante suministrada por un agitador magnético a 1000 rpm. Antes de realizar cada síntesis, la celda fue purgada mediante burbujeo de argón (UAP,AGA) durante 30 min. Los electrodos se conectaron a un potencióstato/galvanostato. El ánodo, un hilo de platino, se colocó en un compartimiento separado por una membrana de vidrio poroso, para así evitar el contacto de las partículas ya formadas y evitar la oxidación. El cátodo utilizado fue una lámina de carbón vítreo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl [6]. Todos los potenciales se calcularon y se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Las partículas obtenidas se limpiaron con lavados sucesivos en agua tridestilada para eliminar el exceso de estabilizante en solución. Luego fueron secadas y preparadas para posteriores análisis.

En la tabla 1 se muestran las condiciones experimentales empleadas para las síntesis de las nanopartículas de RhPd a potencial controlado.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de RhPd a potencial controlado.

Serie	Síntesis	E (V/ENH)	[] de sales precursoras mol/L	[] de estabilizante mol/L	Disolvente (10,00±0,02) mL
1		-0,5	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 ($(C_2H_7)_4NBr$)	EtOH/Agua
E 2		-0,3	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 ($(C_2H_7)_4NBr$)	EtOH/Agua
3		-0,1	($1 \cdot 10^{-3}$ Rh) / ($1 \cdot 10^{-3}$ Pd)	0,1 ($(C_2H_7)_4NBr$)	EtOH/Agua

Los ensayos electrocatalíticos para las nanopartículas RhPd en la oxidación de metanol, se realizaron utilizando una solución 0,5 mol/L en H_2SO_4 y 8 mol/L en CH_3OH . Se empleó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) modificado con las nanopartículas, para ello se colocó una dispersión de las mismas sobre el electrodo de CV, posteriormente se realizó un tratamiento térmico, para anclar las nanopartículas al electrodo, eliminando además el estabilizante [7]. Adicionalmente se realizó el mismo estudio, utilizando como electrodo de trabajo una lámina de paladio y de rodio, esto con la finalidad de obtener una referencia y comparar los resultados.

En la figura 1 se muestran los montajes experimentales utilizados tanto para la síntesis como para la caracterización de las nanopartículas por vía electroquímica, así como también para los estudios electrocatalíticos.

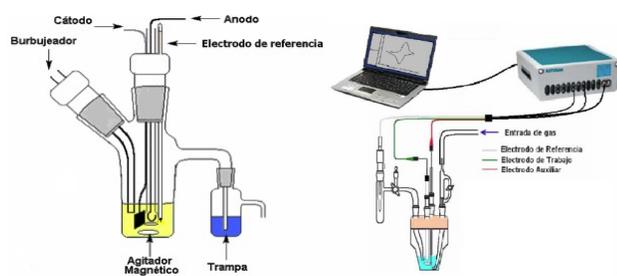


Figura 1. Montaje experimental utilizado para a) La síntesis electroquímica de las nanopartículas bimetálicas y b) La caracterización electroquímica y electrocatalisis de las nanopartículas sintetizadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis Electroquímica

Las síntesis de nanopartículas mediante cronoamperometría se llevaron a cabo a -0,5; -0,3 y -0,1 V/ENH (síntesis 1, 2 y 3) y durante un tiempo aproximado de 2,5 horas; esto basado en los resultados obtenidos mediante la voltamperometría lineal. En todos los casos se partió de disoluciones coloreadas debido al $PdBr_2$ y al cabo de cierto tiempo éstas se tornaron incoloras con la presencia de un sólido, tanto en la superficie del electrodo como disperso en la disolución.

Análisis por MET y HRTEM

En la figura 2 se presenta una imagen obtenida a campo claro correspondiente a las nanopartículas de RhPd sintetizadas a un potencial constante de -0,5 V/ENH (síntesis 1) y donde se pueden observar partículas un poco aglomeradas.

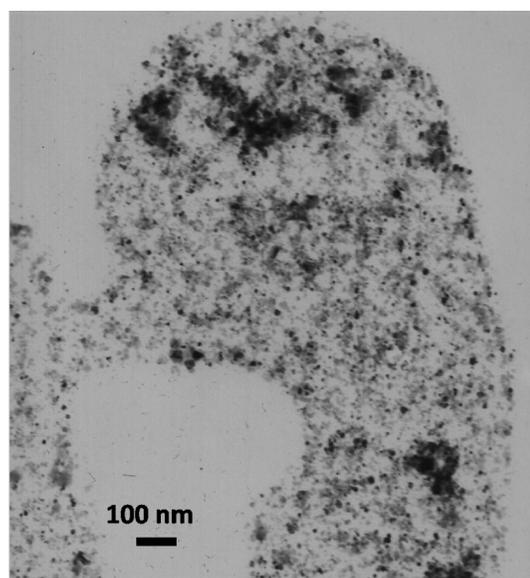


Figura 2. Imagen de MET a campo claro obtenida para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado de -0,5 V/ENH.

En la figura 3 se muestra otra imagen obtenida para estas mismas nanopartículas (síntesis 1) en un microscopio electrónico de transmisión de 200 kV de voltaje

acelerador, en ésta se observa gran cantidad de partículas, además de algunos aglomerados. Al realizar un análisis de la imagen se encontró que el tamaño promedio de partícula es de $(0,9 \pm 0,1)$ nm.

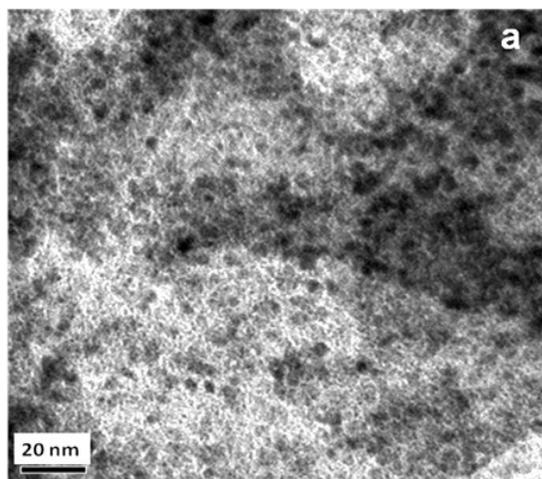


Figura 3. Imagen de MET a campo claro correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH.

La imagen de alta resolución de estas nanopartículas se muestra en la figura 4, donde el círculo rojo encierra el área de una nanopartícula, las líneas que se observan corresponden a la separación entre planos, correspondiendo estas distancias a $2,2 \text{ \AA}$, la cual puede atribuirse a la familia de planos (111) del rodio metálico Rh (0) o del óxido de rodio (RhO_2).

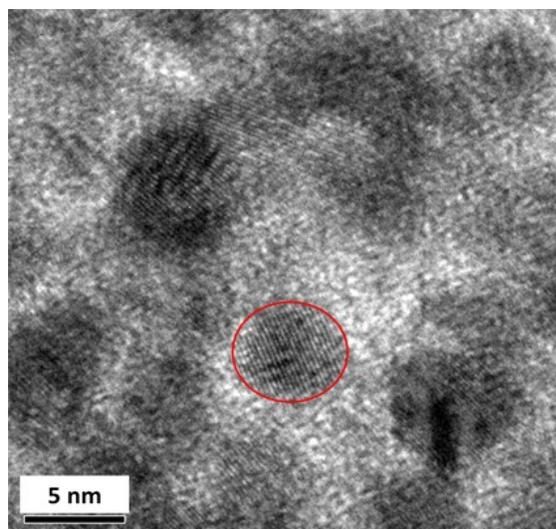


Figura 4. Imagen de MET de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH.

La síntesis 2, se llevó a cabo mediante una cronoamperometría a -0,3 V/ENH. La imagen de MET obtenida para esta síntesis con su correspondiente histograma, se muestra en la figura 5. Al realizar el respectivo análisis, se determinó que la distribución de tamaños de las partículas se encuentra entre $(0,5 - 4,0)$ nm con estos datos se construyó el histograma y luego de realizar un ajuste gaussiano se obtuvo que el tamaño promedio de partícula es de $(1,7 \pm 0,1)$ nm.

La figura 6, muestra la imagen de alta resolución de las nanopartículas sintetizadas a -0,3 V/ENH, la zona encerrada en el círculo rojo es una de las nanopartículas que se muestran, allí se puede observar la separación entre planos, estas distancias corresponden al igual que en el caso anterior a $2,2 \text{ \AA}$, la cual pueden atribuirse a la familia de planos (111) del RhO_2 o del Rh (0).

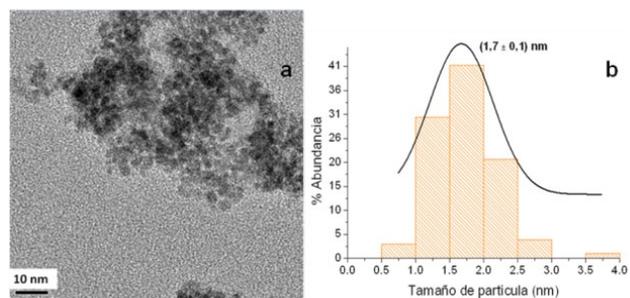


Figura 5. a) Imagen de MET a campo claro y b) Histograma correspondiente de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,3 V/ENH.

Por este método también se sintetizaron nanopartículas a -0,1 V/ENH, el análisis por MET dio como resultado la imagen de campo claro que se muestra en la figura 7, al medir los diámetros de las partículas se construye el histograma correspondiente, donde el tamaño promedio de partícula es de $(2,2 \pm 0,1)$ nm y el intervalo de tamaño está entre $(1,0 - 3,5)$ nm.

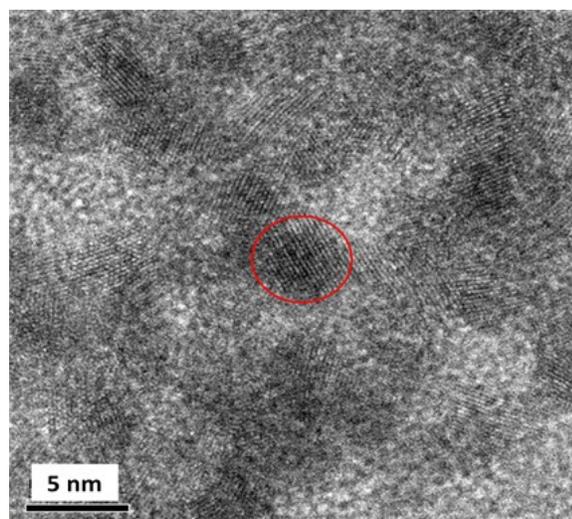


Figura 6. Imagen de MET de alta resolución de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,3 V/ENH.

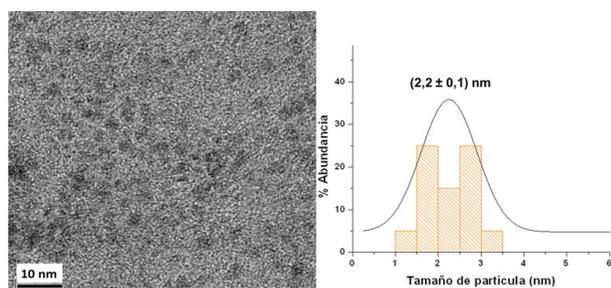


Figura 7. a) Imagen de MET a campo claro y b) Histograma de nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,1 V/ENH.

En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado. Con respecto a los tamaños promedio de partículas y los potenciales aplicados para cada síntesis, se puede decir que a medida que el potencial aplicado es más negativo el tamaño de partícula disminuye, este resultado corrobora lo que se esperaba ya que un mayor sobrepotencial favorece la formación de mayor número de centros metálicos en menor tiempo [8], los cuales son estabilizados por el surfactante, en este caso un estabilizante electrostérico como lo es el TPABr, evitando así el crecimiento de los centros metálicos y la aglomeración de los mismos.

Tabla 2. Tamaño promedio, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.

Síntesis	E (V/ENH)	Tamaño Promedio de partícula (nm)	Distribución de tamaño (nm)
1	-0,5	0,9 ± 0,1	0,5-2,0
2	-0,3	1,7 ± 0,1	0,5-4,0
3	-0,1	2,2 ± 0,1	1,0-3,5

El análisis químico mediante EDX de las muestras obtenidas a (-0,5 V y -0,1 V) no reflejaron una variación en la composición de las nanopartículas lo que permite suponer que se mantiene la misma relación Rh/Pd para la síntesis realizada a -0,3 V, es decir la composición Rh/Pd es 10/90 para todas las síntesis realizadas.

Adicionalmente, fue posible obtener el patrón de difracción de electrones de las nanopartículas sintetizadas a -0,5 V y a -0,1 V. En la figura 8 se muestra el patrón obtenido para las nanopartículas obtenidas a -0,5 V, la indexación del mismo indica la presencia de una fase oxidada del bimetálico (PdRhO_2) o del paladio metálico (Pd). En la tabla de la misma figura se indican las distancias interplanares experimentales y las de JPDS-ICDD.

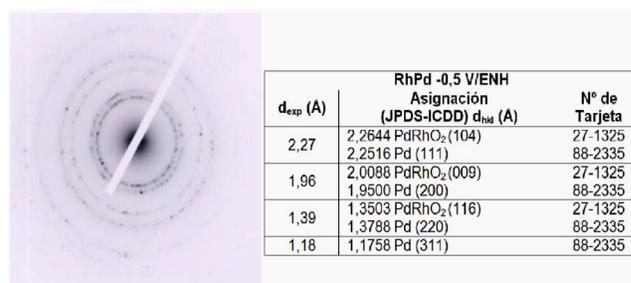


Figura 8. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH, y la tabla comparativa entre distancias experimentales y las reportadas en la JPDS-ICDD.

En la figura 9 se muestra el patrón de difracción de electrones para las nanopartículas sintetizadas a un potencial de -0,1 V/ENH; en éste se observan anillos que indican la presencia de nanopartículas, puntos sobre los

anillos que indican la presencia de la misma fase pero de mayor tamaño, y algunos puntos fuera de éstos, lo que indica la presencia de otra fase, la cual no fue posible identificar.

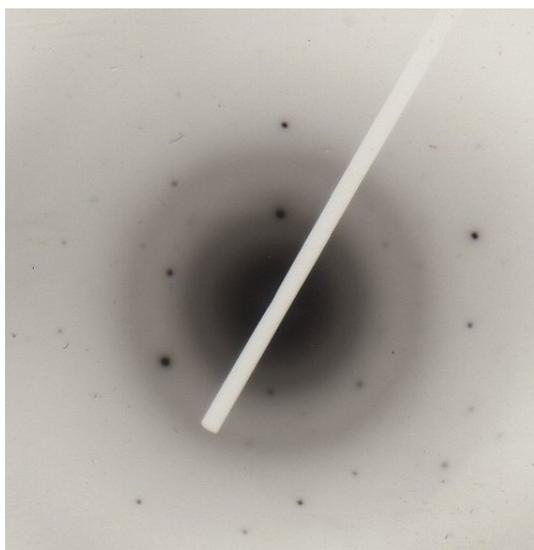


Figura 9. Patrón de difracción de electrones obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,1$ V/ENH.

Caracterización electroquímica de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las nanopartículas de RhPd sintetizados a potencial constante. Las nanopartículas bajo estudio fueron sometidas a un tratamiento térmico previo al análisis voltamperométrico, con la finalidad de remover el estabilizante. En la figura 10 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,5$ V/ENH, donde se pueden observar algunas de las señales características de los metales utilizados, no obstante la zona de adsorción y desorción de hidrógeno no se aprecia. A pesar del solapamiento de algunas señales, se puede decir que la superficie está conformada por ambos metales.

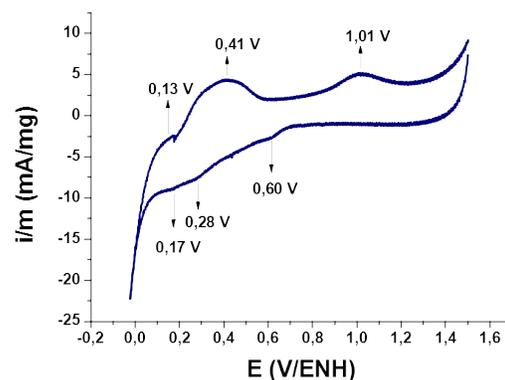


Figura 10. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,5$ V/ENH (síntesis 1).

La figura 11 muestra el voltamperograma cíclico de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a $-0,3$ V/ENH; en este caso las señales se observan más definidas que en el caso anterior. Las zonas de formación de óxidos de Rh y Pd así como la reducción de los mismos, coinciden con las señales obtenidas para las nanopartículas antes mencionadas; la zona de adsorción y desorción de hidrógeno se encuentra alrededor de 0 y $0,21$ V/ENH de forma análoga a la que se observó para los electrodos de los materiales másicos.

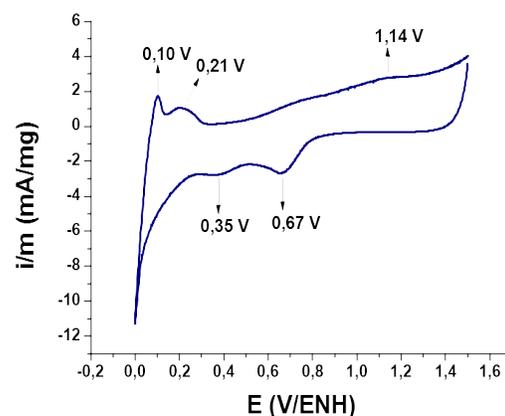


Figura 11. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,3$ V/ENH (síntesis 2).

El voltamperograma cíclico obtenido para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas a $-0,1$ V/ENH se aprecia en la figura 12, éste muestra mayor similitud con los procesos redox del Pd que para los que ocurren en el Rh, se observa gran incremento de la señal en la zona de adsorción y desorción de hidrógeno.

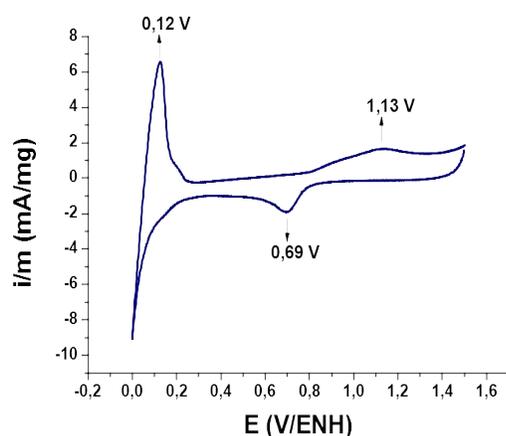


Figura 12. Voltamperograma cíclico de H_2SO_4 $0,5$ mol/L a 50 mV/s obtenido para las nanopartículas de RhPd, sintetizadas a $-0,1$ V/ENH (síntesis 3).

Si se comparan los voltamperogramas obtenidos, para la caracterización de las nanopartículas de RhPd sintetizadas a potencial controlado, con los obtenidos para los metales másicos, se puede observar que en todos los casos la intensidad de corriente de los procesos redox y la corriente de la doble capa electroquímica es mayor que para el material másico, esto debido a la gran área superficial que tienen las nanopartículas [9], vale mencionar que no se observa proporcionalidad ni dependencia entre dicho aumento y el voltaje aplicado en la síntesis. También existen diferencias en la corriente de la doble capa electroquímica, mostrando un mayor aumento aquellas partículas sintetizadas a $-0,3$ y $-0,5$ V/ENH ya que son las que presentan el menor tamaño de partícula en esta serie [10].

Para corroborar el hecho de que sean realmente bimetalicas se compararon los voltamperogramas obtenidos de Rh y Pd con los voltamperogramas obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a diferentes valores de potencial. En el caso de las nanopartículas sintetizadas a $-0,5$ V/ENH, las señales de Rh y Pd obtenidas presentan un corrimiento de potencial por lo tanto podemos decir que estamos en presencia de nanopartículas bimetalicas; este hecho también fue corroborado por el patrón de difracción obtenido para las nanopartículas sintetizadas a este potencial.

Actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol

En la figura 14 se presenta un voltamperograma de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L (curva azul) y un voltamperograma de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). En presencia de metanol se observa una señal de oxidación masiva, que puede ser atribuida a la oxidación de éste a partir de $1,3$ V/ENH, aunque no aparece la señal de retorno típica para la electrooxidación del CH_3OH sobre algunos metales [11].

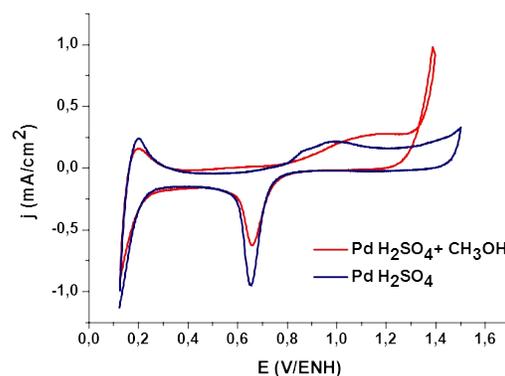


Figura 14. Voltamperogramas de un electrodo de Pd en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico $0,5$ mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Para el electrodo de Rh también se realizó el ensayo electrocatalítico sobre el CH_3OH , figura 15, en esta podemos observar que no hay actividad catalítica del Rh para la oxidación del CH_3OH , ya que no se obtiene ninguna señal típica [12]. Por el contrario se observa una inhibición del proceso de reducción de los óxidos de rodio formados. En este caso no se llegó a potenciales más positivos ya que esto generaba exceso de O_2 lo cual bloqueaba el electrodo, obteniendo una señal con mucho ruido donde no era posible la distinción de los procesos ocurridos.

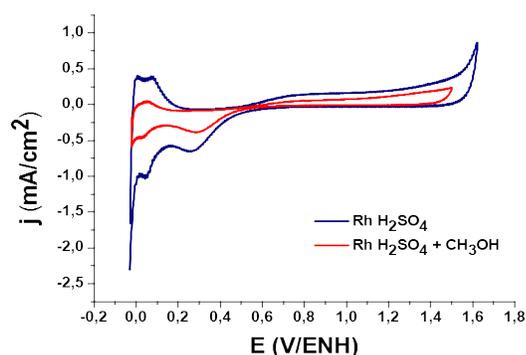


Figura 15. Voltamperogramas de un electrodo de Rh en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s.

De acuerdo a los ensayos electrocatalíticos realizados para las nanopartículas de RhPd, en su mayoría estos no presentaron actividad para la electrooxidación del CH_3OH , solo las nanopartículas sintetizadas a -0,5 V/ENH mostraron cierta actividad (figura 16), en el voltamperograma se observan dos picos para la oxidación del CH_3OH , uno alrededor de 0,93 V/ENH en el barrido de ida y 0,74V/ENH en el de retorno; los cuales están en el intervalo reportado en la bibliografía [10]. El hecho que este haya sido el único par con actividad electrocatalítica, debe está relacionado tanto a la proporción superficial Rh/

Pd de las nanopartículas, como al hecho que éstas son las que tienen el menor tamaño [10].

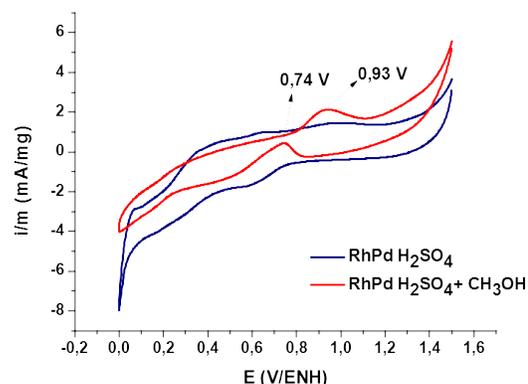


Figura 16. Voltamperogramas de nanopartículas de RhPd (sintetizadas a -0,5 V/ENH) en una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (curva azul) y una solución desoxigenada de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y 8 mol/L de CH_3OH (curva roja). Velocidad de barrido: 25 mV/s.

Al comparar las señales de los electrodos másicos de Rh y Pd sobre la oxidación del CH_3OH , con las nanopartículas RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH; en este caso se puede decir que hay sinergia de las nanopartículas bimetalicas [13], ya que ambos metales por separado no exhiben actividad electrocatalítica mientras que las nanopartículas bimetalicas de éstos si presentan la electrooxidación del CH_3OH , es decir la unión de éstos, en su forma nanométrica con la proporción superficial que poseen, mejoraron la actividad electrocatalítica de estos metales frente al CH_3OH . Evidencia de este hecho es la formación de dos picos anódicos alrededor de 0,93 y 0,74 V/ENH. El segundo pico observado a 0,74 V/ENH posiblemente se debe a la formación de los óxidos de Rh y Pd, cuya presencia reactivan la superficie de las nanopartículas para que ocurra la reacción de oxidación del CH_3OH a un menor potencial [10].

Conclusiones

En su mayoría las nanoestructuras sintetizadas corresponden a partículas dispersas y algunos

aglomerados. El tamaño obtenido de las nanopartículas no supera los 5 nm. El patrón de difracción obtenido para la síntesis a -0,5 V/ENH sugiere la presencia del bimetalico RhPd oxidado, siendo corroborado este hecho con la caracterización electroquímica correspondiente. El potencial aplicado durante la síntesis influye directamente en la distribución de tamaño de las nanopartículas, en general, al aumentar el potencial, disminuye el tamaño de las partículas. Solo las nanopartículas de RhPd sintetizadas a -0,5 V/ENH mostraron actividad para la electrooxidación del CH₃OH, demostrándose la importancia del fenómeno de sinergia presente en los sistemas bimetalicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al: CDCH-UCV, proyecto Nro. 03.00.5582.2004, por el financiamiento de esta investigación y por la beca otorgada a nuestros estudiantes. Al Proyecto FONACIT Lab Nac 20010001442. Y al Lic. Edgar Cañizales de INTEVEP-PDVSA SA, por su colaboración en las imágenes de MET y HRTEM.

Referencias

- [] G. Schmid, (1994) “*Clusters and colloids, from Theory to Applications*”, VCH, Weinheim: New York.pags 460,484-492.
- [2] Wang, De-Li; Xin, Huo-Lin L.; Yu, Ying-Chao; Wang, Hong-Sen; Rus, Eric; Muller, David A.; Abruna, Hector D. (2010) “Pt-decorated PdCo@Pd/C core-shell nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction” *J. of the American Chemical Society* 132 (50):17664-17666.
- [3] Kwong-Yu Chan, Jie Ding, Jiawen Ren, Shaoan Cheng and Kwok Ying Tsang, (2004) “Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells” *J. Mater. Chem.* 14: 505-516.
- [4] C. Houtman, M.A. Barteau, (1990) “Reactions of methanol on rhodium (111) and rhodium (111)-(2.times.2) oxygen surfaces: Spectroscopic identification of adsorbed methoxide and .eta.1-formaldehyde” *Langmuir* 6: 1558.
- [5] H.Y.H. Chan, C.T. Williams, M.J. Weaver, C.G. Takoudis, (1998) “Methanol Oxidation on Palladium Compared to Rhodium at Ambient Pressures as Probed by Surface-Enhanced Raman and Mass Spectroscopies” *J. Catalysis* 174 (2) 191-200.
- [6] M. Bullon. (2013) “Tesis Doctoral: Estudio electroquímico y propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de metales de transición”. Caracas.
- [7] J.M. Leger, (2005) “Preparation and activity of mono- or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions” *Electrochimica Acta* 50 (15): 3123-3129.
- [8] M. T. Reetz, W.Helbig, (1997) “Electrochemical Reduction of Metal Salts as a Method of Preparing Highly Dispersed Metal Colloids and Substrate Fixed Metal Clusters by Electrochemical Reduction of Metal Salts” SA Quaiser- US Patent 5, 620,584.
- [9] H.P. Liang, T. G. J. Jones, N. S. Lawrence, L. Jiang, y J.S. Barnard. (2008) “Understanding the Role of Nanoparticle Synthesis on Their Underlying Electrocatalytic Activity” *Journal of Physical Chemistry.*, Vol. C., No. 112, , 4327-4332.

[10] K. Tomoyuki, R. Yasuhiro, S. Wataru, M. Yasushi y T. Yoshio, (2006) "[Performance of ternary PtRuRh/C electrocatalyst with varying Pt:Ru:Rh ratio for methanol electro-oxidation](#)" *Journal of Applied Electrochemistry.*, Vol. 36, 1117–1125.

[11] W. Pan, X. Zhang, H. Ma, y J. Zhang. (2008) "Electrochemical Synthesis, Voltammetric Behavior, and Electrocatalytic Activity of Pd Nanoparticles" *Journal of Physical Chemistry.*, Vol. C., No.112., , 2456-2461.

[12] R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, P. A. P. Nascente, L.O.S. Bulhões, E. C. Pereira, (2008), "Nanogravimetric and Voltammetric Studies of a Pt-Rh alloy Surface and its Behavior for Methanol Oxidation" *International Journal of electrochemical science.*, Vol. 3., 970 – 979.

[13] D. Astruc. (2008), "*Nanoparticles and Catalysis*"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim República Federal de Alemania, 129-156.