



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PARA
SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES DE ALTA
EFICIENCIA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. ALEJANDRO ALAN SANTOVEÑA URIBE

TUTOR PRINCIPAL

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ, CFATA

COMITÉ TUTOR

DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS, CFATA

DRA. JANET LEDESMA GARCÍA, UAQ

SANTIAGO DE QUERETARO, QRO. 04 DE FEBRERO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi familia, amigos y colegas.

Agradecimientos

Todo aquel aquí mencionado contribuyó en gran medida a mi formación profesional y personal. Si alguien es omitido, le ruego me disculpe.

En primer lugar a mis tutores, el Dr. Rodrigo Alonso Esparza, excelente tutor y amigo; al Dr. Ramiro Pérez Campos, Director de CFATA y la Dra. Janet Ledesma García.

A mis compañeros de trabajo y mentores en igual medida: Juan Ramón Piñón, Álvaro de Jesús Ruiz Baltazar, Carlos Rodríguez Proenza, María Guadalupe Ferreira, José Antonio Maya, Liliana Argüello, Guillermo García.

A mis profesores y personal académico del CFATA, siempre dispuestos a apoyar.

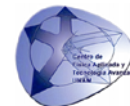
A mi familia, mi madre y hermano que nunca dudaron.

A mi compañera inseparable y mis amigos que estuvieron presentes.

Por último, a mi padre por todas y cada una de las enseñanzas. Un saludo donde quiera que estés.

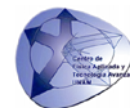
“Nihil enim est opertum quod non revelabitur,
aut occultum quod non scietur.”
(Nada hay oculto que no llegue a descubrirse,
ni secreto que no venga a conocerse).

Mateo 10:26



Índice de contenido

Resumen	4
Hipótesis	5
Objetivos	6
Objetivos particulares:	6
1. Introducción	7
1.1 Contexto Histórico	7
1.2 Marco Actual	10
1.2.1 Aplicaciones recientes	11
1.2.2 El Problema Ambiental	13
1.3 La celda de combustible.	15
1.3.1 Funcionamiento y componentes de una celda de combustible	15
1.3.2 Clasificación de celdas de combustible	17
1.3.3 Celdas de combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC – PolymerElectroliteMembrane Fuel Cell)	17
1.3.4 Celdas de combustible de Metanol Directo (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) ...	28
1.3.5 Celdas de combustible de Etanol Directo (DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell)	30
Bibliografía	31
2. Metodología	33
2.1 Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas	33
2.1.1 Síntesis por el método de Reducción Química.	33
2.1.2 Síntesis por el método del Poliol.	38
2.1.3 Síntesis por el método del Poliol con Control de Temperatura (Ac. Oleico/Oleilamina). 44	
2.1.4 Síntesis por el método del Poliol con Control de Temperatura (PVP).	51



2.2 Soporte de nanopartículas sobre Carbón Vulcan.....	55
2.3 Análisis mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	56
2.3.1 Fundamento.....	56
2.3.2 Aspectos Experimentales.....	57
2.4 Análisis mediante Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis).	58
2.4.1 Fundamento.....	58
2.4.2 Aspectos experimentales.....	59
2.5 Análisis mediante Espectroscopía Raman	60
2.5.1 Fundamento.....	60
2.5.2 Aspectos experimentales.....	63
2.6 Análisis mediante Difracción de Rayos X.....	64
2.6.1 Fundamento.....	64
2.6.2 Aspectos experimentales.....	65
2.7 Análisis mediante Microscopía Electrónica	67
2.7.1 Fundamento.....	67
2.7.2 Aspectos experimentales.....	70
2.8 Voltamperometría Cíclica (CV)	71
2.8.1 Fundamento.....	71
2.8.2 Aspectos Experimentales.....	73
Bibliografía	76
3. Resultados y Discusión	78
3.1 Análisis mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	78
3.2 Análisis mediante Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	79
3.3 Análisis mediante Espectroscopía Raman.	80
3.3.1 Método de Reducción Química.....	80
3.3.2 Método del Polirol.....	81
3.3.3 Método del Polirol con control de temperatura (Olei/Olei).....	82



3.3.4 Método del Polirol con control de temperatura (PVP).....	83
3.4 Análisis mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	84
3.4.1 Método de Reducción Química.....	84
3.4.2 Método del Polirol.....	86
3.4.3 Método del Polirol con control de temperatura (Olei/Olei).....	86
3.4.4 Método del Polirol con control de temperatura (PVP).....	88
3.5 Análisis mediante Microscopía Electrónica	89
3.5.1 Método de Reducción Química.....	89
3.5.2 Método del Polirol.....	92
3.5.3 Método del Polirol con control de temperatura (Olei/Olei).....	93
3.5.4 Método del Polirol con control de temperatura (PVP).....	95
3.6 Análisis mediante Voltamperometría Cíclica.....	98
3.6.1 Método de Reducción Química.....	98
3.6.2 Método del Polirol.....	99
3.6.3 Método del Polirol con control de temperatura (Olei/Olei).....	100
3.6.4 Método del Polirol con control de temperatura (PVP).....	102
4. Conclusiones	104



Resumen

En este trabajo se presenta una metodología para el estudio de nanopartículas bimetalicas de composición $Au@Pd$ y $Ag@Pd$, que funcionen como electrocatalizadores para Celdas de Combustible. Como parte del estudio se expondrán las técnicas utilizadas para la obtención de dichas partículas mediante síntesis, su caracterización estructural por diversos métodos espectroscópicos y microscópicos, así como resultados de las pruebas electroquímicas realizadas para la medición de su eficiencia y comportamiento catalítico.

Es bien sabido que los catalizadores de Pt/C son los más utilizados debido a su alta actividad catalítica, sin embargo, es necesario desarrollar materiales más activos, selectivos y a un menor costo. Otro factor importante para el estudio de diferentes partículas, es el fenómeno de crossover presente en las celdas de combustible, que provoca una disminución de rendimiento y, por tanto, disminución de la producción de energía.



Hipótesis

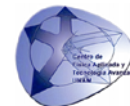
Para determinar la eficiencia de un catalizador en una celda de combustible, se toman en cuenta los siguientes aspectos:

1.- **Elementos constitutivos:** Las nanopartículas (NP's) están constituidas por átomos de Oro (Au), Plata (Ag) y Paladio (Pd). El Pd es buen captador de Hidrógeno (H_2) por lo que las nanopartículas se estima que presenten buena conversión del combustible y una expectativa de larga vida útil del catalizador. Tanto el oro como la plata son catalizadores y funcionan como base para el paladio.

2.- **Composición bimetalica:** Las nanopartículas pueden crecer en forma de “núcleo-coraza” (core-shell) o en tipo “aleación”. La coraza al ser más homogénea y con mayor superficie de reactividad al combustible, presentará mayor eficiencia energética que el tipo “aleación”.

3.- **Tamaño de partículas:** Al existir una relación directa entre el tamaño de la partícula y la cantidad de hidrógeno que absorbe, una partícula tendrá mayor eficiencia en un tamaño entre los 5 y los 15 nanómetros.

4.- Comparado con el catalizador de mayor eficiencia en este tipo de celdas como lo es el Platino (Pt), se reducirá el **costo de producción** y se incrementará la **vida útil** del catalizador.



Objetivos

El objetivo general de este proyecto es sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetalicas Au@Pd y Ag@Pd para su uso como catalizadores de alta eficiencia. Estudiar el efecto de la composición atómica en la morfología, la estructura y la actividad catalítica de las nanopartículas obtenidas.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar nanopartículas bimetalicas Au@Pd y Ag@Pd con diferentes concentraciones en arreglo estructural de núcleo-coraza y aleación, por el método del poliol y reducción química, con un tamaño, morfología, estructura y composición uniforme.
2. Caracterizar las nanopartículas mediante difracción de rayos X por haces paralelos, microscopía electrónica de barrido de alta resolución, microscopía electrónica de transmisión y de transmisión/barrido con aberración esférica corregida, usando adicionalmente, las técnicas de espectroscopía de dispersión de energía, espectroscopía óptica Raman.
3. Obtener los modelos teóricos de las nanopartículas, simular las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y transmisión/barrido con aberración esférica corregida por el método de multicapas, para poder realizar un análisis cualitativo y cuantitativo.
4. Medir mediante voltamperometría cíclica la actividad catalítica de las nanopartículas, usándolas como electrocatalizadores en celdas de combustible.



1. Introducción

1.1 Contexto Histórico

A mediados del siglo XVIII algunos científicos como Michael Faraday, Alessandro Volta y Humpry Davy se enfocaron en la investigación de los fenómenos electroquímicos, y debido a sus investigaciones, fueron considerados los fundadores de la Electroquímica. Ésta rama de la ciencia es la encargada de estudiar la transformación de energía eléctrica a partir de la energía química de las reacciones (acumulador, pila, batería o celda galvánica) y en dirección opuesta, cuando a partir de una diferencia de potencial eléctrico se produce una reacción química (electrólisis).

La Electroquímica explica las interacciones eléctricas presentes en las reacciones de oxidación y reducción (redox), que en términos simples es la transferencia de electrones entre moléculas en una reacción química.

En 1801, el científico británico Humpry Davy (Fig.1.1) demostró el principio bajo el cual funcionarían las celdas de combustible. Se le atribuyen diversos logros como: bautizar el potasio (potasch), el cloro y el aluminio (aluminium) para esa época aun no descubierto; también obtuvo boro, magnesio puro, calcio puro y logró aislar estroncio; además de la creación de una lámpara para minería que lleva su nombre, ser pionero en protección catódica y ser mentor de Michael Faraday.¹



Fig. 1.1 Humpry Davy (1778-1829)

Transcurrió poco tiempo cuando William Grove (Fig. 1.2) en 1836 desarrolló la primera celda de combustible que llevaría su nombre, utilizando electrodos de zinc y platino expuesto a ácidos y separados por un material cerámico poroso.

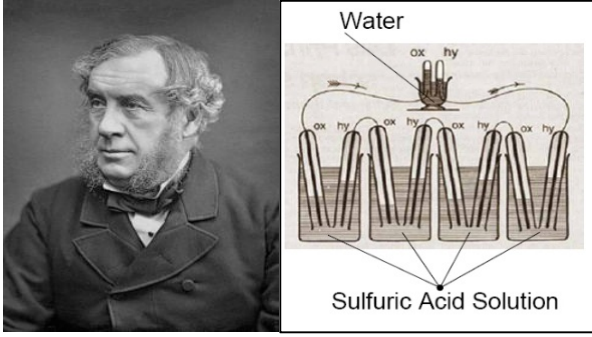


Fig. 1.2 William Grove (1811-1896) y la celda de combustible llamada “Grove Cell”.

Entre otros aportes científicos, se encuentra la invención de la primera fuente de luz incandescente, luego perfeccionada por Thomas Edison; el primer anuncio sobre “La correlación de fuerzas físicas”, que en términos modernos llamamos “Ley de Conservación de la energía”;

la invención de la primera celda de combustible que producía electricidad al combinar hidrógeno y oxígeno, demostrando la disociación termal de moléculas en sus átomos constitutivos. Su trabajo lo llevó a los primeros descubrimientos de la naturaleza de la ionización.²

Pero no fue hasta 1950 que Willard Thomas Grubb y Leonard Niedrach de General Electric desarrollaron la “Celda de Combustible por Membrana de Intercambio Protónico” o PEM-FC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).

Inicialmente utilizaron poliestireno sulfurado para ser utilizado en medios electrolíticos, hasta que fue reemplazado por un ionómero llamado Nafión, el cual mostraba ser superior en cuanto a durabilidad y eficiencia. (Fig. 1.3).

Hydrogen is better news with air's oxygen to produce enough electricity to plastic cell to spin military propeller. GE research studies look on electricity from air...

The Fuel Cell

The life blood of electronics—electricity—is now being concocted directly from gaseous fuels.

THERE'S a fuel cell in your future. Dozens of scientists and engineers all over the world are racing to perfect this new way—that is also one of the oldest ways of making electricity.

Within two years, highly efficient fuel cells should be generating the electricity needed in satellites and space probes to run communication and other electronic equipment.

In five years, electric vehicles such as fork-lift trucks will be powered by fuel cells. About the same time, fuel cells will be available to power remote ranches and unattended radio relay stations.

Will they be used to power autos? The experts believe there is a very strong possibility of this after 1970.

These predictions are substantiated by the following accomplishments:

- Recently, a British engineer, Francis T. Bacon, demonstrated a fuel cell that operated a fork-lift truck.
- The Alfa-Chalmers Co. showed an experimental tractor powered by a battery of 1000 small fuel cells. Without as much as a whisper from the power source, the 3270-pound tractor dragged a speed glow through a large field.
- Throughout the entire run of the Brussels World Fair, an American-made fuel cell kept a bank of lights glowing.
- Many big corporations and the government are anxiously pushing fuel cell projects because these cells have several great advantages over other ways of making electricity. Let's look at them:
- High efficiency. Some fuel cells convert up to 70 percent of the energy pumped into them into electrical energy. This compares with 41 percent efficiency for the newest and largest power plant turbo-generators, and 33 percent for large diesel generator combinations.
- Silence. There are no moving parts.
- No fumes. The only waste products of most fuel cells is water.
- Long life. Some fuel cells have operated continuously for more than a year.
- No test necessary. Some fuel cells operate at room temperature.

What is a fuel cell? Just mix two gases in a chemical solution called an "electrolyte." The energy they give off when they combine is immediately converted into electricity at special collection plates. There is no intermediate and wasteful heat stage, so the cell doesn't heat up of its own accord. The hydrolyt, usually water, is simply drawn off.

Since the fuel cell is so simple, it's reasonable to ask why it hasn't been perfected up till now. Scientists have certainly been plugging away at the fuel cell long enough. Sir Humphrey Davy talked about the fuel cell 150 years ago. Way back in 1829, Sir William Grove built a fuel cell powered by hydrogen and oxygen.

Most of the early researchers found that their cells were quickly contaminated and soon stopped working. Extremely pure gases are needed, and partly because high cost. In addition, the favorite fuel, pure hydrogen, is dangerous to handle.

New knowledge of materials has spurred recent progress in fuel cells. Researchers at Lockheed laboratories in Sunnyvale, Calif., have developed ceramic-like electrodes made out of the rarer "transition metals," more familiarly known as the "rare earth metals."

National Carbon Company researchers are using carbon for the electrodes and a potassium hydroxide solution for the electrolyte. General Electric scientists have developed a solid, plastic-like electrolyte in place of the liquids that most other researchers use. They claim that this will enable them to pack cells more densely into a given volume. The plastic material is said to pass electrons between the electrodes in much the same manner as the solid electrolyte in a dry cell.

All this talk of "electrodes" and "electrolytes" brings to mind the familiar dry cell and storage battery. After all, they also convert chemical energy into electricity. What's the big difference between the fuel cell and conventional batteries?

The big difference is in the location of the chemical energy. The energy in dry cells is stored in the electrodes, which are eventually consumed. In storage batteries, the energy is also stored in the electrodes. However, the chemical reaction that produces electricity is reversed when the storage battery is recharged, restoring the electrodes to approximately their original condition. In the fuel cell the chemical energy is stored outside the cell in gas tanks. The electrodes promote the reaction, but are not eaten up by it. Therefore, they should last indefinitely.

The inventory of the various fuel cells each use their devices in different spots. [Continued on page 130]

Here's a diagram of GE's fuel cell which uses plastic electrolyte instead of water. Waste is waste product. That is recycled in plastic.

Fig. 1.3 Willard Thomas Grubb y Leonard Niedrach de General Electric. Artículo de *Electronics Illustrated*. Feb, 1960.



En los años 60's las celdas de combustible fueron utilizadas por la NASA para las operaciones espaciales Géminis y Apolo, siendo tecnología con un alto costo de producción al utilizar hidrógeno y oxígeno con alta pureza.

Debido a la creciente preocupación en tema ambiental de los gobiernos e instituciones internacionales, la década de los 70's se caracterizó por la adopción de términos como “Eficiencia energética” y “Cambio Climático”, además de la creación de leyes en países avanzados que proponían y regulaban la reducción de gases de emisión en vehículos, para luego ser adoptados por el mundo entero. Aunque se desarrollaron vehículos de bajas emisiones con distintas tecnologías, entre ellas vehículos eléctricos impulsados por celdas de combustible (FCEV), los prototipos fueron limitados a demostraciones por presentar un alto costo al consumidor y baja eficiencia.

Gracias al avance tecnológico, a finales de los 80's y principios de los 90's las celdas de combustible pudieron ser utilizadas como una opción económicamente accesible no solo para operaciones espaciales y vehículos prototipo. La Marina de EEUU utilizó la tecnología de las celdas de combustible en submarinos altamente eficientes, sin emisiones y muy silenciosos.

En los 90's, la tecnología volteó hacia las celdas PEMFC y SOFC particularmente para pequeñas aplicaciones estacionarias. Para 1990, en California introdujeron el Mandato de Cero Emisiones Vehiculares (ZEV), siendo el primer estándar en el mundo que promovía no solo la mejoría del motor de combustión interna, sino también para la transmisión, y en general, el uso de nuevas y mejores formas de impulsar vehículos. Al mismo tiempo, sucedieron avances significativos para aplicaciones portátiles con las celdas DMFC, como cargadores de baterías para celulares y computadoras personales.³

La década posterior al año 2000 estuvo caracterizada por el auge de las energías renovables, motivado por la creciente preocupación mundial sobre el problema ambiental, en general, la atención se volvió hacia las fuentes de energía sostenible como la solar, eólica, tratamiento de aguas, celdas de combustible, etc.



Gobiernos y sector privado, invirtieron grandes cantidades de dinero y esfuerzo en el desarrollo de tecnología que permitiera reducir las emisiones nocivas al medio ambiente. Aunque la gran mayoría de las “tecnologías verdes” ya se habían descubierto, fue hasta este momento en que las empresas y los usuarios observaron el valor real de la utilización de productos que frenaran el consumo masivo de recursos naturales. En materia automotriz, surgieron prototipos de autos híbridos, eléctricos y a base de celdas de combustible. Para la industria se volvió accesible la generación de energía solar y/o eólica y tratamiento de sus aguas de desecho en sus propias plantas.

1.2 Marco Actual

Dentro del ámbito de las pilas de combustible, y para que este mercado sea económicamente viable, es necesario introducir una serie de mejoras tecnológicas entre las que destacan el aumento de la densidad de potencia mediante el uso de nuevas membranas, y la disminución de la carga de metal noble (Pt) del catalizador. Uno de los aspectos críticos es el desarrollo de los componentes del conjunto membrana-electrodo (MEA), lo cual requiere trabajar en la fabricación de nuevas membranas que ayuden a alcanzar una alta eficiencia energética a bajo coste ($< 20 \text{ €/m}^2$), con tiempos de operación no inferiores a 5000 horas y temperaturas de trabajo $\geq 120^\circ\text{C}$.

Además, a pesar de que las reducciones en el contenido de Pt en los electrodos de las pilas de combustible han sido espectaculares en las últimas dos décadas, pasando de los 5 mg/cm^2 empleados en los años 80 a los 0.4 mg/cm^2 de la actualidad, es necesario reducir aún más la cantidad empleada de este metal. En la actualidad se propone reducir el contenido en Pt por debajo de 0.3 mg/cm^2 para este año. Para esa cantidad de carga la actividad deberá ser próxima a 1 W/cm^2 , es decir, la carga total máxima no debe superar los 0.3 g/KW .⁴



1.2.1 Aplicaciones recientes

En 2012, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) publica un artículo donde se observan los logros y el progreso obtenido en materia de “Hidrógeno y celdas de combustible”. En él se menciona la reducción del costo de fabricación de celdas automotrices en más de un 35% desde 2008 y en más del 80% desde 2002 (\$275/kW) siendo para el 2012 de \$47/kW (Fig. 1.4a). Estos costos se ven reflejados en numerosas áreas de interés como el desarrollo de Membranas más durables y catalizadores con bajo contenido de Platino. También se muestra un aumento de la durabilidad de las celdas en más del 200%, siendo de 2500 horas con degradación de menos del 10% en condiciones normales de operación, contra 950 horas demostradas en 2006.

Además, se ha reportado la reducción de producción de hidrógeno en menos de \$2gge (gallon gasolina equivalent), así como la reducción en gastos de comercialización, almacenaje y entrega al usuario. (Fig. 1.4b) ⁵

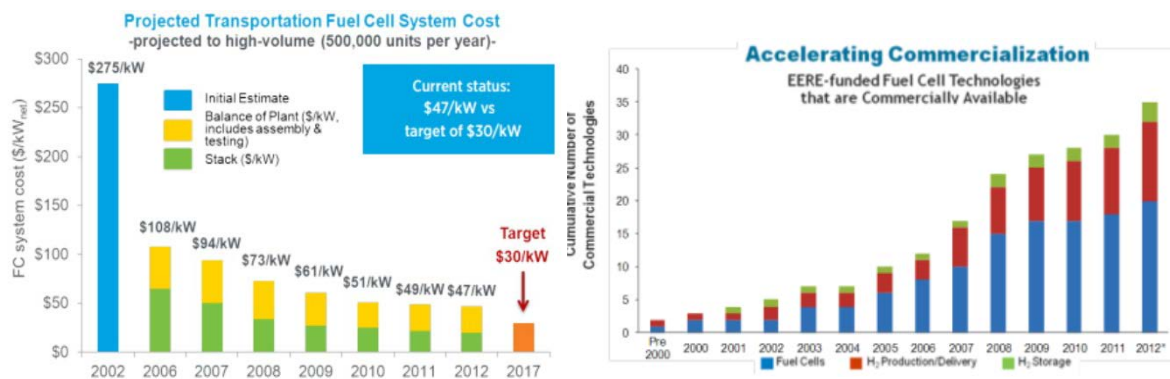


Fig. 1.4 a) Reducción del costo de producción de energía en celdas de hidrógeno (E.E.U.U.), b) indicador de aceleración comercial.

En el sector automotriz, la mayoría de las compañías trabajan en algún sistema híbrido, eléctrico o de celdas de combustible. Mundialmente se han desarrollado más de 180 vehículos con celdas de combustible y 25 estaciones de recarga en los Estados Unidos. El primer diseño fue la Electrovan 1966 de General Motors, hasta la actualidad con el Toyota Mirai 2015. Inclusive se han construido trenes,



autobuses, camiones, botes y motocicletas (Fig. 1.5) que funcionan con la tecnología de las celdas de combustible.⁶

Alrededor del mundo, más de 200 sistemas estacionarios de producción de energía eléctrica basados en celdas de combustible se han instalado en hospitales, clínicas, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, edificios gubernamentales, plantas generadoras y hasta una terminal aeroportuaria; ya sea para la producción eléctrica primaria, híbrida o de respaldo. La tecnología puede generar hasta el 40% de la energía utilizada en sistemas de edificios en gran escala.

Para el sector residencial, la tecnología puede ser conectada a la red, como energía eléctrica de respaldo (on-grid) o ser accesible en lugares alejados de la conexión como generadores independientes (off-grid). En el 2012, en Japón se instalaron 21,000 unidades de PEMFC para una granja de producción por un precio de \$22,600 (antes de la instalación). La duración aproximada de estas pequeñas celdas es de 60,000 horas en las que, si no es utilizada por las noches, puede durar hasta 15 años.⁷

Las celdas son utilizadas también en las plantas de tratamiento de aguas, en la agricultura y la ganadería mediante el aprovechamiento de los gases de emisión de desperdicios. Muchas plantas de tratamiento producen residuos como el metano, biogás e incluso biomasa, ahora las nuevas tecnologías de celdas pueden aprovechar los residuos como combustibles para la producción de calor y electricidad. Al combinar tecnologías como la CHP (combined heat & power), los sistemas pueden alcanzar eficiencias hasta del 90% (dependiendo la aplicación) en la producción de energía eléctrica y térmica.⁸

Por último, se han implementado dispositivos portátiles de carga para celulares, laptops, tabletas, cámaras, juguetes didácticos, radios, linternas, etc. Los mini-cargadores tienen un nicho de mercado especial para campamentos y áreas inaccesibles a una conexión a la red eléctrica, por lo que resultan muy atractivos en operaciones espaciales y militares.

Entre las mayores ventajas de los sistemas portátiles se encuentra el tamaño y peso reducido, la gran velocidad de carga de los dispositivos, la mayor durabilidad de carga, conveniencia, rentabilidad y menor costo de operación de los sistemas. ⁹

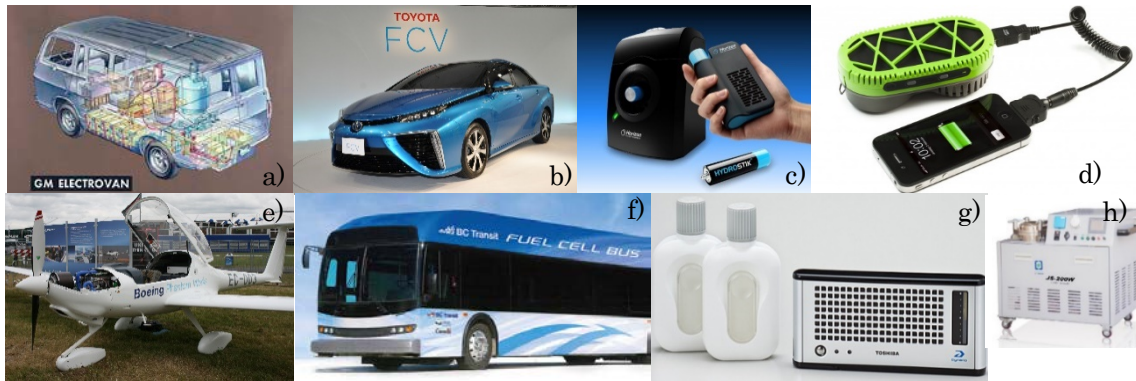


Fig. 1.5 Aplicaciones actuales de las celdas de combustible. a) GM Electrovan 1966, b) Toyota Mirai 2015, c) HorizonMiniPak, d) myFCPowertrakk, e) Boeing Fuel Cell Demonstrator, f) BC Transit Fuel Cell Bus, g) Toshiba Dynario, h) JsPower Js-200W.

1.2.2 El Problema Ambiental

Como mencionamos anteriormente, debido a la creciente y globalizada preocupación en materia ambiental, toda tecnología que permita reducir la cantidad de emisiones de carbono y otros contaminantes a la atmósfera es de especial interés. El boletín anual de la Organización Meteorológica Mundial (WMO) remarca que el aumento en la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera durante el 2013 alcanzó un ritmo mayor que cualquier otro documentado desde 1984. El CO₂ como principal contribuyente del efecto invernadero y el cambio climático, en 2013 alcanzó un aumento en la concentración de 142%, comparado con el nivel presentado antes del año 1750 en la revolución industrial. También se presentó el aumento de otros contaminantes como metano (253%) y óxido nitroso (121%). Este incremento supuso un alza de 2.9 partes por millón entre los años 2012 y 2013, el mayor incremento anual en 30 años (Fig. 1.6).

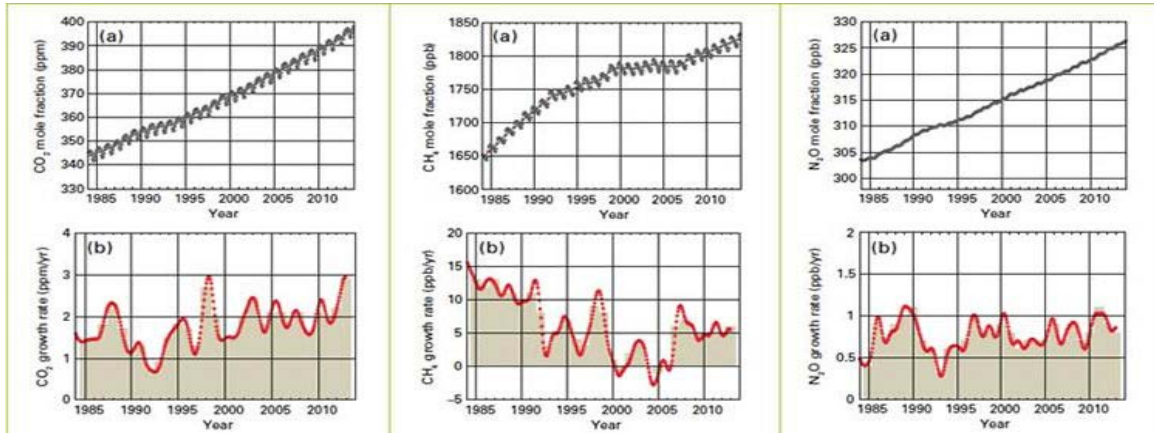


Fig. 1.6 Incremento global de contaminantes de 1984 a 2013. a) Fracción molar. b) Tasa de crecimiento.

Por primera vez la WMO emitió un comunicado acerca de la inminente acidificación de los océanos al observar un ritmo acelerado de emisiones que no se presentaba desde hace 300 millones de años. Los océanos absorben una cuarta parte de las emisiones de CO₂ generadas por la actividad humana, y sus potenciales consecuencias son graves para el ecosistema marino, en especial para los organismos que construyen sus caparazones o exoesqueletos (vía calcificación) como los corales, algas, moluscos y algunos tipos de plancton. Para estos organismos, la calcificación se ve afectada al aumentar la acidificación. Otros tipos de impacto incluyen la reducción del ritmo de supervivencia, desarrollo y crecimiento, así como el cambio en sus funciones fisiológicas y la reducción de la biodiversidad.¹⁰

Sin embargo, con la tecnología de las celdas de combustible se cuenta con una alternativa a la sobreexplotación de los combustibles fósiles para producción de energía. Entre sus ventajas se encuentra el ser silenciosas, poco contaminantes y eficientes entre 60% y 90% en celdas de alta tecnología (aprovechando el calor residual para co-generación), comparada con el 40% de eficiencia de los turbopropulsores, 20% en motores de combustión interna y 30% para turbinas de gas para generación eléctrica.¹¹ Su clara desventaja es el hidrogeno como combustible utilizado que no es encuentra naturalmente procesado.



1.3 La celda de combustible.

También llamada Pila o Célula de Combustible, es un sistema electroquímico de flujo estable para generación eléctrica a partir de una reacción química sin combustión, donde es necesario suministrar el agente oxidante y el combustible por una fuente externa hacia un catalizador, en un proceso continuo y directo de óxido-reducción, evitando la emanación de productos residuales contaminantes.

1.3.1 Funcionamiento y componentes de una celda de combustible.

En una celda, el **Combustible** es alimentado continuamente hacia un electrodo poroso negativo llamado **Ánodo** donde sufre un proceso **Oxidación**, del mismo modo que el agente **Oxidante** se somete a una **Reducción** al ser conducido hacia el electrodo positivo o **Cátodo**. Los electrodos proveen de una superficie porosa que permite llevar a cabo las reacciones y a su vez, conducir iones dentro la interfaz gas-electrolito-electrodo. El **Electrolito** actúa simultáneamente como aislante eléctrico, como separador de las reacciones anódicas y catódicas, y como conductor iónico entre los electrodos. Dentro de la interfaz, normalmente se agregan agentes catalizadores que aceleran el muy lento proceso exotérmico que normalmente se genera de manera espontánea. El **Catalizador**, como tema principal de ésta investigación, se tratará más adelante. Gracias a la diferencia de potencial presente entre ambos electrodos, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo y los electrones emitidos en el ánodo circulan hacia el cátodo generando una corriente eléctrica aprovechable en el **Circuito Eléctrico**, mientras que los protones cruzan directamente el electrolito.

Es de gran importancia la interfase existente entre los gases de alimentación, el electrolito y los electrodos, específicamente cuando el electrolito se encuentra en estado líquido. Existe un fenómeno que provoca que la estructura porosa del electrodo puede sufrir una saturación si le llega una cantidad excesiva de electrolito restringiendo el paso de fases gaseosas hacia los sitios de reacción. Es

evidente que la eficiencia del dispositivo se ve afectada y se deben mantener balanceadas las fases gaseosas dentro de la estructura porosa del electrodo.

Del mismo modo es importante señalar que la degradación, la corrosión o el mal desempeño de los componentes también disminuyen la vida útil y el funcionamiento de la celda.

En la Fig. 1.7 se muestra un esquema básico del funcionamiento de una celda de combustible común del tipo PEM.

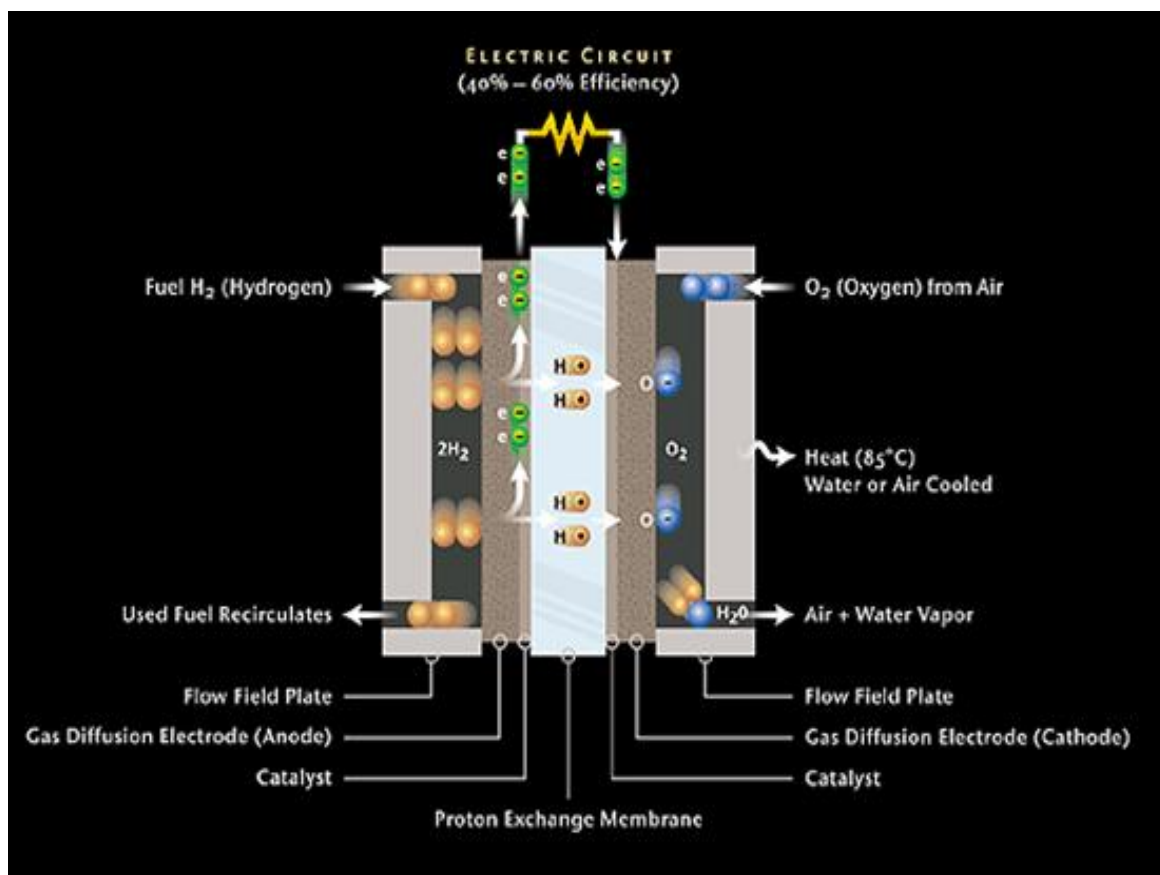
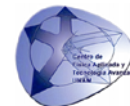


Fig. 1.7 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible PEMFC

Es de remarcar que los **Subproductos** (calor y agua) no son nocivos para el medio ambiente, siendo una excelente opción para la generación de energía y ayuda a la reducción de la dependencia de combustibles fósiles y disminución de gases de invernadero.



1.3.2 Clasificación de celdas de combustible.

Existe una gran cantidad de avances en materia de celdas de combustible, generando una amplia clasificación de las mismas. Podemos agruparlas en tipos de combustibles, catalizadores, electrolitos, temperaturas de operación, aplicaciones, etc. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los tipos más comunes de celdas y sus características principales¹²:

Tabla 1.1

Tecnología	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonato fundido (MCFC)	Oxido Solido (SOFC)	PEMFC	Alcalina AFC	DMFC
Rango	11 MW-50kW	2 MW-100kW	100-250 kW	5-250 kW	5-150 kW	5 kW
Combustible	Gas natural	Gas natural, biogás	Gas natural	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno
Eficiencia eléctrica (%)	36-45	43-55	43-55	32-45	> 50	30-40
Electrolito	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	Membrana de Intercambio Protónico Nafión®	KOH	Membrana de Intercambio Protónico
Temperatura (°C)	205	650	600-1000	80	65-220	80
Conductor Iónico	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ⁼	H ⁺	OH	H ⁺
Ánodo	Pt/C	Ni	Ni-ZrO ₂	Pt/C	Ni-Raney	Pt-Ru/C
Cátodo	Pt/C	NiO	LaMnO ₃ /Sr	Pt/C	Ag	Pt/C Mo ₂ Ru ₅ S ₅
Densidad de potencia (mW/cm²)	250	>150	120	420	620	-
Aplicación	Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia eléctrica y calor. Industrial y Comercial.			Transporte vehículos espaciales, aplicaciones militares, sistemas de almacenamiento de energía. Comercial y Residencial		

1.3.3 Celdas de combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC – PolymerElectroliteMembrane Fuel Cell)

También conocidas como Celdas de Membrana de Intercambio Protónico (PEM) son un tipo de celdas de combustible diseñadas para aplicaciones de transporte y dispositivos portátiles. Su principio básico de funcionamiento es la transformación de energía en la reacción química a energía eléctrica aprovechable, de manera contraria a la combustión de los gases de hidrógeno y oxígeno para producción de energía térmica.

Entre los componentes principales de una celda tipo PEMFC (Fig. 1.8) se encuentran:

- Placas bipolares (Bipolar Plates): Actúan como colectores para los electrones generados en el ánodo e inyectados al cátodo.
- Placas difusoras de gas (GDL – GasDiffusionLayer): facilitan el acceso de los gases de una forma homogénea y controlada.
- Ensamble o Conjunto Membrana-Electrodo (MEA)
- Juntas (Gaskets): Aseguran la estanqueidad y ajustan la compresión del sistema.

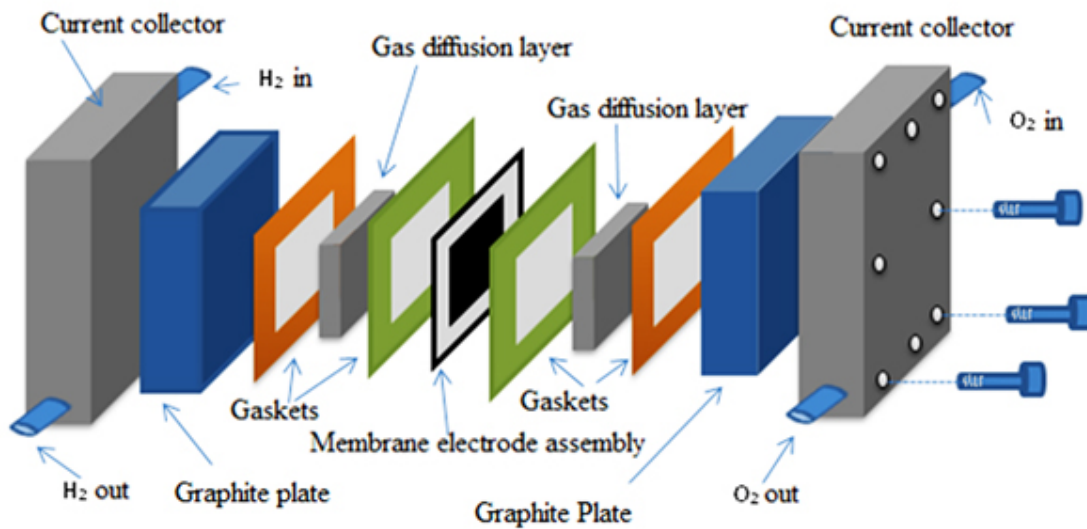


Fig. 1.8 Arreglo de una PEMFC

En las pilas formadas por varias celdas (stack), varias placas bipolares deben ser conectadas y se agregan varias capas, dependiendo el diseño (Fig. 1.9):

- Placas colectoras (Collector Plates): Están conectadas a las placas bipolares para recolectar toda la corriente del sistema y a su vez, está conectada a la carga externa de la pila.
- Placas de aislamiento (Insulation plates)
- EndPlates

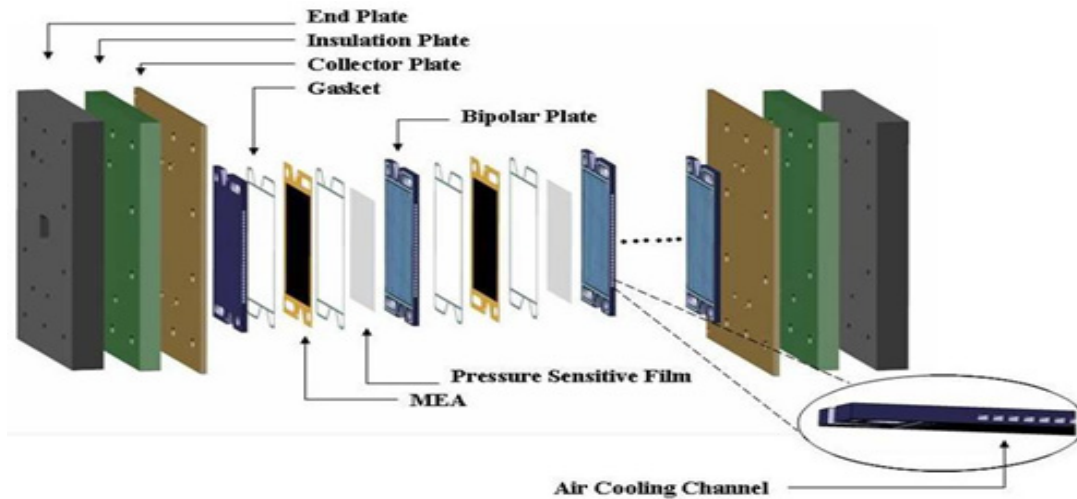
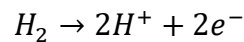
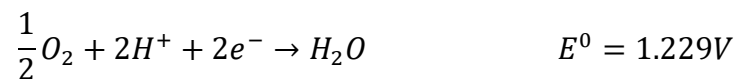


Fig. 1.9 Stack PEMFC

Dentro de un Ensamble Membrana-Electrodo (MEA) se hace pasar gas de Hidrógeno (H_2) hacia el ánodo, donde es separado catalíticamente en protones y electrones. Esta Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR) se representa como:



Los protones recién divididos pasan a través de una membrana electrolítica polimérica, mientras que los electrones son segregados hacia el circuito eléctrico externo aprovechando la energía eléctrica generada. Por otra parte, el Oxígeno (O_2) es suministrado hacia el lado del cátodo para reaccionar con los protones que cruzaron la membrana, y los electrones que llegan del circuito, creando una Reacción de Oxido-Reducción (ORR) representada por:



Estas dos reacciones proporcionan la reacción general de la celda, en la que se observa la reincorporación de los protones y electrones del hidrógeno al oxígeno para formar moléculas de agua.¹³





Sus características más distintivas son la baja temperatura de operación (desde 50 hasta 120°C, temperatura a la que se degrada el polímero fluorosulfónicoácido u otro polímero similar, además del uso necesario de Hidrógeno como combustible) y su membrana polimérica de intercambio iónico que funciona como electrolito. La membrana debe tener un nivel adecuado de hidratación para no evaporar el agua más rápido de lo que se produce. Este tipo de celdas tienen gran resistencia al fenómeno denominado “gas crossover” donde el gas pasa directamente de un electrodo al otro, tiene la capacidad de operar a grandes densidades de corriente y es necesario un combustible rico en H₂ y un contenido en CO inferior a 10 ppm, ya que genera otro fenómeno llamado “envenenamiento” del catalizador.⁴

Los catalizadores basados en Platino son ampliamente utilizados en este tipo de celdas, tanto para ánodo como para cátodo. No presenta corrosión derivado del uso de ácidos y bases, y se distingue por un sellado, montaje y manejo más sencillo por las características sólidas del electrolito.⁴

Existen además un tipo específico de celdas PEMFC de alta temperatura (HT PEMFC) capaces de operar hasta los 200°C si se reemplaza el electrolito basado en agua por un sistema basado en ácido mineral.¹⁴

En las celdas tipo PEM se buscan dos objetivos principales:

1. **Aumentar la actividad catalítica comparada con la obtenida por partículas de platino-carbón.** El platino es el metal más efectivo para efectuar la catálisis y casi todas las celdas de combustible usan partículas de platino en soportes porosos de carbón. El primer problema reside en el alto costo del Platino por ser metal precioso. Para aumentar la eficiencia se puede optimizar el tamaño y forma de partícula. Al disminuir el tamaño se puede aumentar la cantidad de superficie reactiva por unidad de volumen. Otro método es alearlo con otros metales. Por supuesto, la mayor homogeneidad de las partículas mejora los resultados, siendo otro factor a tomar en cuenta.

2. **Reducir el envenenamiento por la impureza de los gases:** Al reducir la sensibilidad a las impurezas en el combustible suministrado, especialmente el monóxido de carbón (CO). La producción de Hidrógeno conlleva una mezcla de gases como CO, CO₂ y N₂. Inclusive 10 ppm de CO son suficientes para envenenar el Platino. Una manera de prevenir este fenómeno es el reordenamiento de las caras de las nanopartículas de Pt, otra forma es aumentar la pureza del Hidrógeno combustible para evitar la entrada de CO, siendo un proceso muy costoso. También se pueden mezclar las partículas con otros metales como el Ru y el Ni, ya que una coraza de rutenio altera la estructura electrónica del platino haciéndola capaz de catalizar la oxidación de CO.

En general los aspectos a tomar en cuenta para el desarrollo de catalizadores son: costo, vida útil, procesos de fabricación, tendencias de consumo, impacto ambiental, estandarización y evolución del diseño de dispositivos.

1.3.3.1 Ensamble Membrana-Electrodo (MEA)

Se le denomina MEA (Membrane-Electrode Assembly) al conjunto de capas superpuestas responsable del funcionamiento electrocatalítico de una celda de combustible. Como su nombre lo indica, consta de dos capas principales: la Membrana Electrolítica Polimérica (PEM) o Membrana de Intercambio Protónico, y los Electrodo, a su vez formados por la capa catalítica, generalmente por catalizadores de base Platino soportado sobre carbón (Pt/C), y la capa difusora de gas (GDL) la cual permite el acceso uniforme de gases combustibles y oxidantes hacia los electrodos (Fig. 1.10) ⁴.

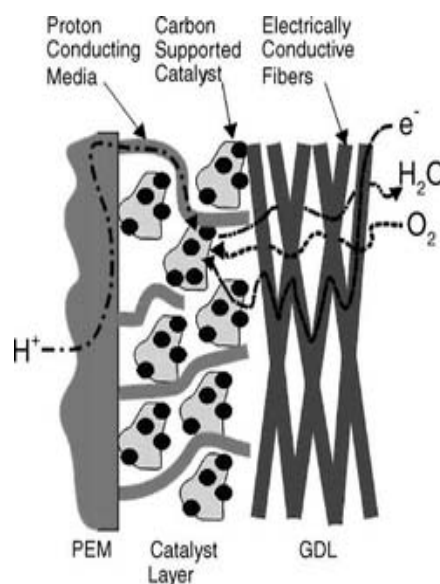
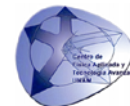


Fig. 1.10 Esquema de un MEA



a) *Membrana Electrolítica Polimérica (PEM – PolymerElectroliteMembrane)*

Para operar correctamente debe cumplir con tres funciones básicas:

1. La membrana debe conducir protones (iones de Hidrógeno o cationes) pero debe descartar los electrones para evitar un efecto de corto circuito de la celda.
2. No debe permitir el paso de cualquier gas al otro lado de la celda (gas crossover).
3. Debe soportar el ambiente reductor del cátodo, así como el ambiente oxidante del ánodo.

Esta membrana semipermeable puede estar constituida solamente por polímeros o materiales compósitos embebidos en una matriz polimérica. La más popular es el ionómero NAFION® (polímero de ácido perfluorosulfónico hidratado), fabricado por la empresa DuPont, que entre sus características principales destaca la excelente estabilidad térmica y mecánica, alta conductividad de cationes, resistencia al ataque químico y alta selectividad y permeabilidad al agua. Sus aplicaciones no se limitan a celdas de combustible, también se utiliza en electrólisis del agua, tratamientos térmicos de metales, baterías, sensores, como liberador de fármacos, etc. (Fig. 1.11)

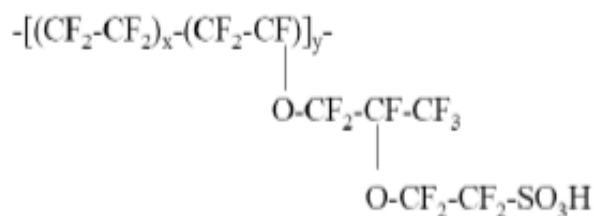


Fig. 1.11 Estructura del Nafión®

La separación del Hidrógeno es relativamente sencilla mediante una catálisis, sin embargo, separar la molécula de Oxígeno es más complicado y ocasiona importantes pérdidas de energía en el proceso. Hasta el momento, la mejor opción para hacer una catálisis eficiente es el uso de Platino como catalizador.

Podemos citar una innumerable cantidad de materiales con los que se ha intentado mejorar el proceso, tales como hierro, nitrógeno y carbón, con resultados despreciables por ser poco prácticos.

Es importante la correcta humidificación de la membrana, ya que, si la cantidad de agua es insuficiente, disminuye la conductividad iónica y la adherencia de la membrana al electrodo. Si es excesiva, los gases reactantes pueden ser diluidos y los electrodos pueden inundarse.

b) Electrodo

El electrodo poroso asegura el acceso a los gases y el combustible, facilitando las reacciones químicas. Está constituido por el electrocatalizador y la capa difusora de gases (GDL – Gas Diffusion Layer). Existe una interfase triple entre el combustible, el catalizador y la membrana polimérica, por lo que regularmente antes de prensar las partículas de catalizador sobre la membrana, se agrega una cantidad bien calculada de aglutinante ionomérico (como Nafión® Líquido), asegurando la conductividad iónica y el correcto transporte de gases. (Fig. 1.12).

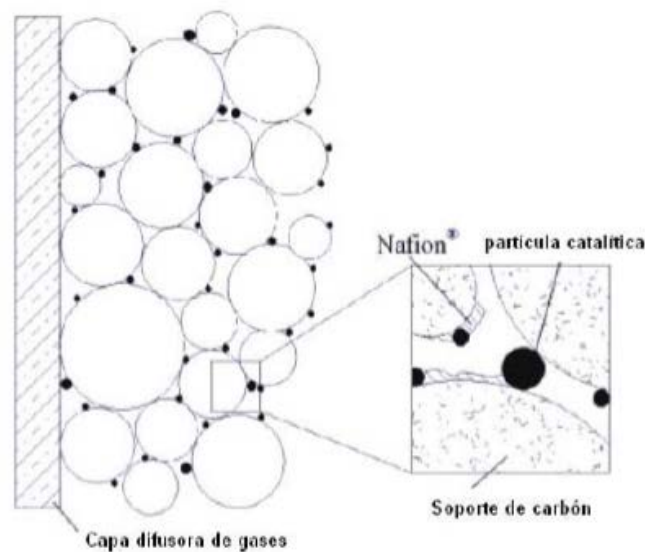
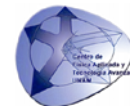


Fig. 1.12 Soporte de partículas en carbón.



- **Capa difusora de gases**

Para asegurar la conductividad entre el colector de electrones y el catalizador, la GDL está construida en una base de papel de carbón. Favorece la homogeneidad en la distribución de gases y la evacuación de productos, ya sea en fase líquida o gaseosa. Se suele impregnar con politetrafluoroetileno, para evitar encharcamiento al ser hidrofóbico.⁴

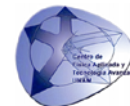
- **Catalizador**

La síntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas con un tamaño, forma y composición controlados, son la clave para el desarrollo de catalizadores avanzados para varias reacciones químicas. Las nanopartículas bimetálicas y multimetálicas han tenido gran interés en los recientes años. Estas nanopartículas debido a sus inusuales propiedades físicas y químicas, han mostrado enorme potencial para un gran número de aplicaciones, desde los procesos catalíticos hasta componentes electrónicos.

La presencia de un segundo o tercer metal en un compuesto es de primordial importancia, dado que modifica las interacciones físicas y químicas entre los átomos y transfiere cambios en su estructura y superficie, por lo que, para una configuración dada, ésta puede exhibir una propiedad deseada. Así que es indispensable conocer y comprender si la configuración en particular es estable para una determinada aplicación. El conocimiento de la estructura más estable es importante para el diseño de electrocatalizadores a escala nanométrica, principalmente los que se utilizan en las celdas de combustible.

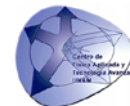
i. Sustrato para catalizador

Los recientes avances en nanotecnología han permitido estudiar varios tipos de materiales nano-estructurados de carbono, como los nanotubos (CNT), nanofibras (CNF) y el carbono mesoporoso ordenado (OMC) para ser utilizados como soportes de las fases activas de electrocatalizadores.



Todos cuentan con buena conductividad eléctrica y buenas propiedades termomecánicas. Los OMC se han estudiado recientemente por tener una reactividad especial debida a su forma y tamaño de poro homogéneo, sin embargo, presentan una pequeña cantidad de grupos funcionales con oxígeno en su superficie, siendo poco atractivos para su uso en celdas. A pesar de que presentan un deterioro importante durante su operación, los sistemas Pt/OMC presentan mejor comportamiento que las convencionales Pt/Black. Al utilizar los CNT en las PEM, se observa que las propiedades eléctricas y de absorción mejoran considerablemente los procesos catalíticos, ya que los CNT's tienen buena capacidad de almacenamiento del hidrógeno. Algunos de los catalizadores que se han estudiado con éstos soportes son el Pt/CNT y PtRu/CNT.¹⁵

Pero si la intención es hacer de las celdas de combustible un recurso económicamente viable, como sustrato del Pt se utilizan materiales porosos como el negro de carbón (black) y otros carbones activados. Estos presentan entre sus ventajas: elevada conductividad eléctrica, estabilidad química aceptable y un bajo costo. Aunque se ha estudiado el efecto de soportar el catalizador en muchos tipos de carbón Black, la condición ideal es que sea resistente a la corrosión presente a potenciales cercanos al Voc (Voltaje de Circuito Abierto) de la monocelda, siendo de un valor de 0.9-1.0 Volts. Mientras más alto sea el Voc, más se oxida, incluso la presencia del Platino puede acelerar la corrosión del carbón. Este fenómeno dio lugar al uso de carbones más “grafitizados”, y a su vez, llevando al problema de la reducción del área superficial donde se pueden alojar las partículas de Pt. Vagamente podemos calcular la importancia de la dispersión y la superficie alta para soporte de partículas, si en 1000 m²/gr de una matriz de carbón tenemos 0.5x10¹⁵ sitios/cm² disponibles para alojar Pt y obtener un valor de 80 m²/gr. Con partículas puras de Pt sobre carbón de tamaños similares podemos obtener un promedio de 10 a 40 m²/gr de superficie reactiva. Claramente se observa la ventaja de soportarlos en una matriz



de carbón¹⁶. Se ha tratado de encontrar algún carbón que ofrezca una elevada resistencia a la corrosión y al mismo tiempo una buena superficie de anclaje, como el carbón Vulcan® XC-72 de Cabot Corporation.

ii. Tipos de catalizadores

Existe una extensa variedad de catalizadores para cada tipo de celda de combustible, solo mencionando algunos en base de Platino/Carbón se encuentran: PtCo, PtCr, PtNi, PtFe, PtCrCo, PtSn, PtRu, PtOs, y PtIr. También se utilizan el Oro, la Plata, el Paladio y el Cobre como catalizadores en celdas de combustible. En la fig. 1.13 se muestra una comparativa del uso de catalizadores basados en Platino.

iii. El Paladio como catalizador

El paladio, comparado con el platino, es menos utilizado como catalizador en pilas de combustible, pero puede desempeñar un papel clave en el lado de reacción de H₂, ya que el paladio se utiliza a menudo como un catalizador en la purificación de hidrógeno. También tiene algunas propiedades únicas de almacenamiento de hidrógeno, pues es capaz de almacenar grandes cantidades de hidruro de paladio que luego puede ser liberado en otro momento. Su característica más importante es la adsorción de gases, especialmente de hidrógeno molecular (hasta 900 veces su volumen a temperatura ambiente). Si comparamos los precios de los metales preciosos observamos que el Platino y el Oro son aproximadamente igual de costosos (1200 USD/Oz) mientras que el Paladio se encuentra regularmente al 65% del costo de los anteriores (800 USD/Oz) y la plata solo al 1.5% (18 USD/Oz). Al igual que con el platino, existen varios estudios sobre el uso de partículas de Paladio soportado para celdas de combustible. Entre estas partículas se encuentran: Pd puro, Pd-Sn, Pd-Sn-ZrO₂, Pd-Au, Pd-Ag, AgPd-Pt.¹⁷



1.3.3.2 Placas bipolares y sistema de distribución de gases.

Es importante que las placas bipolares, diseñadas para recolectar los electrones generados, estén compuestas de un material ligero, mecánicamente resistente, conductor y con poca reactividad a los medios ácidos y alcalinos corrosivos en celdas de combustible. Es por estas tres características por las que el material más comúnmente utilizado es el grafito, aunque suele ser difícil su manejo, su maquinado y su alto costo. Se han intentado utilizar otros materiales como aceros recubiertos con oro o el titanio recubierto con nitruro, pero el grafito sigue siendo el material que ofrece el mejor desempeño.

En cuanto al sistema de distribución de gases, debe permitir un flujo homogéneo de combustible en toda la superficie reactiva de la membrana, por lo que se han diseñado varias distribuciones como se muestra en la Fig. 1.14.

Las configuraciones en Paralelo y serpentín han sido las más utilizadas, pero presentan problemas como la alta presión generada o el alto costo de fabricación en el caso del serpentín, y la falta de homogeneidad en la distribución del gas en canales paralelos. En ambos casos, el bloqueo de los canales (de agua líquida como ejemplo) o su mala fabricación, disminuyen significativamente la eficiencia de la celda.⁴

En el caso del sistema interdigital fuerza el flujo de gas en la celda lo cual puede ser ventajoso para gases puros, aunque normalmente no se usa en presencia de aire por el problema de bloqueo con gotas líquidas en sus canales, que afectan de manera considerable la presión del sistema.¹⁸

Por último, se ha trabajado con sistemas fractales que reducen la presión y mejoran la homogeneidad al distribuir los gases. Por ello es una opción intermedia viable para la mayoría de tecnologías de celdas.¹⁹

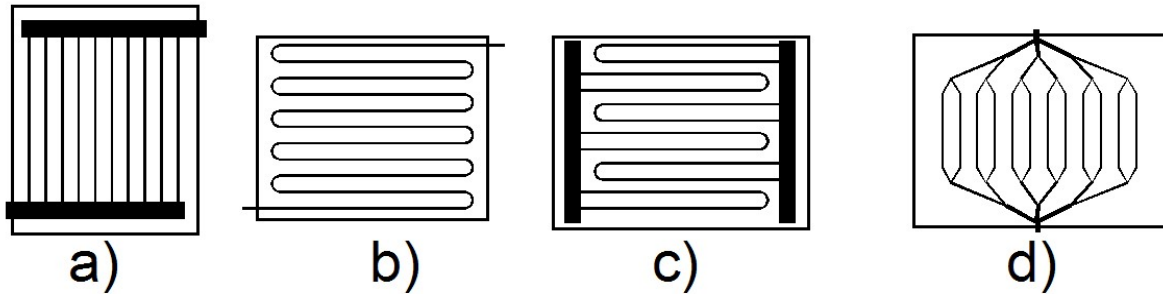


Fig. 1.14 Distribución de flujo de gases en diferentes configuraciones: a) Paralelo, b) Serpentin, c) Interdigital, d) Fractal

1.3.4 Celdas de combustible de Metanol Directo (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell)

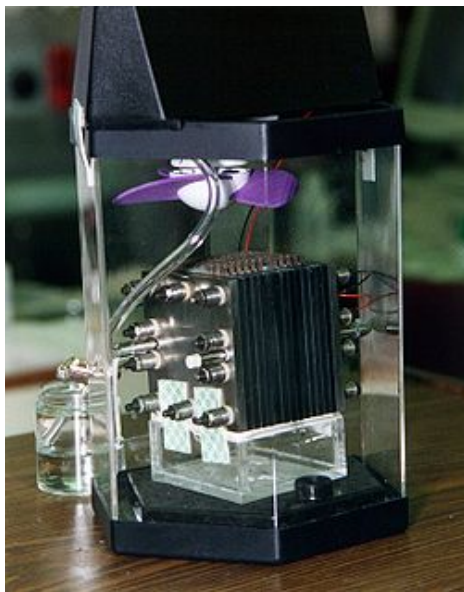


Fig. 1.15 Celda de combustible de Metanol Directo (DMFC)

Son una subcategoría de PEMFC en donde el metanol es utilizado como combustible. Su principal ventaja reside en la facilidad de transporte y obtención de metanol en un estado líquido estable. La eficiencia de estas celdas es pequeña y es utilizada en aplicaciones portátiles, como celulares, laptops y cámaras digitales, con salida de potencia entre los 25 watts y los 5 kW con duración hasta de 100 horas entre recargas de combustible (Fig. 1.15).

Si la comparamos con las celdas de combustible de Metanol Indirecto o Metanol Reformado, la eficiencia y el tamaño de celda disminuyen. La desventaja es que operan a mayor temperatura y necesitan ser aisladas térmicamente.

Las DMFC utilizan una solución de metanol (regularmente en agua: 1 o 2 molar) para llevar el reactivo a la celda, operan a una temperatura de 50-120°C eliminando la necesidad de un reformador de combustible. Pueden ser más eficientes a altas temperaturas, pero el sistema completo presentaría pérdidas

que le quitan el valor agregado, por ello, se prefiere trabajar a temperaturas y presiones ambiente. ²⁰

Las DMFC dependen de la oxidación de metanol en una catálisis para ser transformado en CO₂. El agua es consumida en el ánodo y producida en el cátodo. Los protones del hidrógeno pasan a través de la membrana (Nafión®) donde reaccionan con el oxígeno para producir agua. Los electrones son transportados a un circuito eléctrico externo produciendo energía eléctrica.

Comparado con la oxidación de Hidrógeno, la actividad catalítica de la oxidación del metanol es menos eficiente, sin embargo, los catalizadores más utilizados son los mismos para las PEMFC mencionadas anteriormente, con nanopartículas de platino y aleaciones de platino con otros metales soportados en carbón.

La Figura 1.16 muestra un diagrama de funcionamiento de las DMFC, y las semireacciones se describen como:

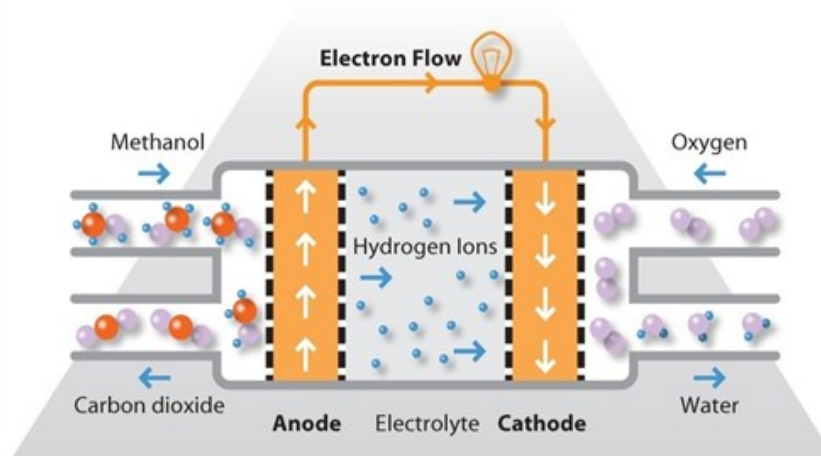
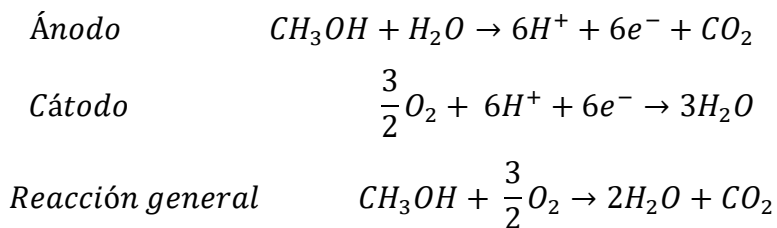
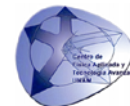


Fig. 1.16 Funcionamiento de una DMFC



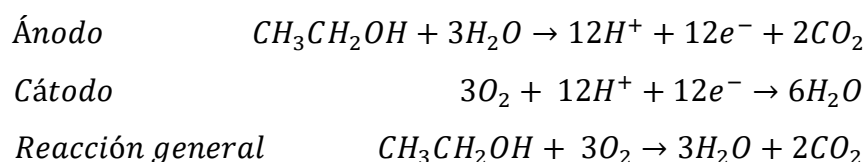
Un problema común es la difusión del metanol a través de la membrana, ya que el gas difundido reacciona inmediatamente con el aire inyectado al cátodo, disminuyendo el voltaje producido por la celda. Este efecto “cross-over” depende de factores como la concentración de metanol, el espesor y permeabilidad de la membrana, la temperatura de operación o la eficiencia del catalizador, entre otros. Debido a la similitud entre el metanol y el agua, ambas moléculas atraviesan la membrana por arrastre electro-osmótico y por difusión.⁴

Se han seguido distintas metodologías para evitar este problema, como el desarrollo de membranas no permeables al metanol y la síntesis de catalizadores más eficientes y capaces de inhibir la adsorción de metanol.

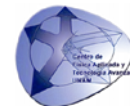
1.3.5 Celdas de combustible de Etanol Directo (DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell)

La diferencia con las celdas anteriormente mencionadas radica en el uso del etanol como combustible, hecho que convierte a estas celdas en fuertes competidoras en la industria energética, debido al bajo costo y fácil producción, manejo y distribución del etanol.

El mecanismo de producción de energía se describe como:

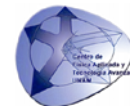


Entre las ventajas de estas celdas con respecto a las DMFC, se encuentra la menor toxicidad del combustible, también la cadena de suministro ya se encuentra disponible en el mundo y la distribución hacia el usuario final es más sencilla, se puede obtener de la fermentación de biomasa, maíz, azúcar de caña, trigo, etc.²¹



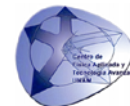
Bibliografía

1. Foundation, C. H. Humpry Davy. (2015). Available at:
<http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/electrochemistry/davy.aspx>.
2. Wikipedia. William Grove. (2015). Available at:
http://en.wikipedia.org/wiki/William_Robert_Grove.
3. Matthey, J. GE fuel cell. (2015). Available at:
<http://www.fuelcelltoday.com/history>.
4. Fernández, P. H. Diseño de electrocatalizadores PtM/C (M = Au, Ru, Co) para la reacción de electroreducción de O₂. Relevancia en pilas de combustible poliméricas alimentadas por hidrógeno o metanol. *Tesis* (2009).
5. Act, R. *Progress and Accomplishments in Hydrogen and Fuel Cells*. US Department of Energy (2012).
6. Wikipedia. List of fuel cell vehicles. (2015). Available at:
http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_fuel_cell_vehicles.
7. Wikipedia. Residential fuel cell. (2015).
8. FuelCell Energy, I. Wastewater. (2013). Available at:
<http://www.fuelcellenergy.com/applications/renewable-biogas/wastewater/>.
9. Fuel Cell Today & Matthey, J. *The Fuel Cell Industry Review*. (2013).
10. Organization, W. M. WMO. (2014). Available at:
http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/pr_1002_en.html.
11. Repsol. Comparación entre motores de gas y turbinas de gas. (2015).
12. FuelCell Energy, I. Types of fuel cells. (2013). Available at:
<http://www.fuelcellenergy.com/why-fuelcell-energy/types-of-fuel-cells/>.
13. Wikipedia. Proton exchange membrane fuel cell. (2015). Available at:
http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell.
14. Matthey, J. Portable fuel cell. *Fuel Cell Today* (2015). Available at:



<http://www.fuelcelltoday.com/applications/portable>.

15. Fierro, J. L. G. *Celdas de combustible*.
16. S. Basu. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. (Anamaya, 2007).
17. Secretaría de Economía de México. Precio Internacional Platino. (2015). Available at: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales/platino.html>.
18. Nguyen, T. V. A Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **143**, L103 (1996).
19. Coopservi. PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Available at: <http://www.coopservi.es/hidrogeno/pilas/pemfc.htm>.
20. Wikipedia. Direct methanol fuel cell. (2015). Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_methanol_fuel_cell.
21. Wikipedia. Direct-ethanol fuel cell. (2016). Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Direct-ethanol_fuel_ce.



2. Metodología

2.1 Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas.

Las técnicas de aproximación de “abajo hacia arriba” permiten controlar el tamaño y la forma de la nanopartícula mediante métodos químicos.

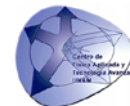
En éste capítulo se describen tres técnicas de obtención de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd y Ag@Pd: Síntesis por el método de Reducción Química, Síntesis por el método del Poliol y Síntesis por el método del Poliol con Control de Temperatura.

Posteriormente se describe el montaje y la preparación de muestras para la caracterización.

2.1.1 Síntesis por el método de Reducción Química.

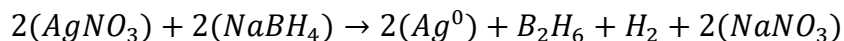
a) Fundamento

También conocido como Método Coloidal. Los coloides tienen un tamaño nanométrico por lo que presentan movimiento browniano si se colocan en una suspensión y se moverán de manera irregular permitiendo la correcta formación de nanopartículas. Se inicia disolviendo una sal precursora metálica, un agente reductor y un agente estabilizador (también llamado surfactante o dispersante) en solución líquida. Cabe mencionar que el reductor puede funcionar a su vez como surfactante. Dependiendo de la concentración y naturaleza misma de los elementos presentes en la solución, se puede controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas. ¹

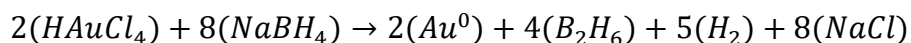


Las reacciones propuestas en el método coloidal se describen como:

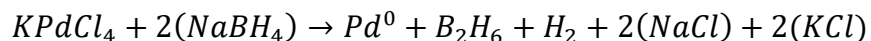
a) La plata coloidal reacciona con el Borohidruro de Sodio, resultado Plata reducida, trihidruro de boro (diborano), hidrógeno molecular y nitrato de sodio.²



c) En el caso del Oro, se propone un mecanismo similar, donde el resultado es Oro reducido, diborano, hidrógeno molecular y cloruro de sodio.



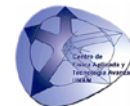
d) Y para el Paladio resultaría en Paladio reducido, diborano, hidrógeno molecular, cloruro de sodio y cloruro de potasio.



La metodología de elaboración de las NP's que se describe a continuación, es una modificación del procedimiento de síntesis descrito por Liu L.C., et al (2007).³

b) Preparación del dispositivo:

En un recipiente de vidrio se colocaron las sustancias precursoras, reductor y surfactante. Dichas sustancias deben permanecer en agitación constante a 1 atm de presión y temperatura ambiente (en un recipiente con barra magnética y parrilla con agitación magnética) mientras se realiza la reacción de síntesis. Mediante este método, las NP's se obtiene una distribución tipo Aleación de sus átomos metálicos, en comparación con los métodos de síntesis posteriores para obtener NP's tipo Core-Shell.



c) Pesaje:

Para el método de Síntesis por Reducción Química, se utilizaron las sales precursoras: Ácido Tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4+3\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich), Nitrato de Plata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich) y Tetracloropaladato de Potasio (II) (K_2PdCl_4 , Sigma-Aldrich) así como Polivinil Pirrolidona (PVP), ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$, Sigma-Aldrich) como surfactante. El agente reductor utilizado fue Borohidruro de Sodio (NaBH_4 , Sigma-Aldrich).

La Tabla 2.1 describe los pesos y relaciones molares para preparar 6 ml de las soluciones en Agua:

Tabla 2.1

Precursor/Surfactante	Molaridad (mM/L)	Peso (gr)
AgNO_3	50	0.051
$\text{HAuCl}_4+3\text{H}_2\text{O}$	50	0.12
K_2PdCl_4	50	0.098
PVP ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)	50	0.033
NaBH_4	50	0.011

d) Elaboración:

En una primera etapa se colocan 2 ml de precursor (Au o Ag) y otros 2 ml de surfactante (PVP) en un vaso de precipitados, con una barra magnética en agitación constante durante 5 minutos (Fig. 2.1). Después, con una jeringa se van agregando 2 ml de reductor (NaBH_4) por goteo y se deja en agitación durante otros 10 minutos.

Para agregar el precursor de Pd se repite el procedimiento, se añaden 2 ml durante 5 minutos en agitación y posteriormente se agregan otros 2 ml de NaBH_4 por goteo. La solución final se deja agitando durante 10 minutos.



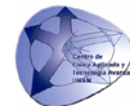
Fig. 2.1 Reducción Química.

Una vez terminada la síntesis, las soluciones con nanopartículas muestran coloraciones muy oscuras. En la Fig. 2.2 se muestran las soluciones con nanopartículas obtenidas mediante Reducción Química.

En la Tabla 2.2 se muestran los sistemas de partículas obtenidos y su nomenclatura asignada:

Tabla 2.2

Metal 1	mM/L	Metal 2	mM/L	Descripción completa	Nomenclatura
Ag	50	Pd	50	Au(50)-Pd(50)RQ PVP	Ag-Pd (RQ)
Ag	50	Pd	50	Ag(50)-Pd(50)RQ PVP	Au-Pd (RQ)



e) Limpieza:

La limpieza de estas soluciones se realizó con un baño de Hexano, seguido de uno de Acetona, uno de Agua Desionizada y por último se dejaron protegidas en alcohol isopropílico.

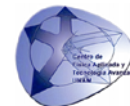
Por cada 500 μ l de muestra, se limpiaron con 500 μ l de solvente. Se mezcló la solución con baño de ultrasonido por 4 minutos en agua tibia (30-40°C) y se centrifugó a 10,000 rpm durante otros 4 minutos. Después de cada baño se retiró el exceso superficial manualmente.

Cuando se realizó el baño de Hexano, la solución presentó dos fases, una fase transparente en la parte superior que contiene el exceso del mismo solvente.

La Acetona removió el color de la solución al centrifugarla y el agua desionizada removió los coloides no reducidos así como los productos de la reacción no deseados como las sales. Por último el alcohol isopropílico adelgazó la solución dejando las partículas limpias y conservadas. La coloración varió muy poco, solo presentando tonos ligeramente marrones la solución de Au-Pd (RQ), siendo que la solución de Ag-Pd (RQ) es grisásea (Fig. 2.2).



Fig. 2.2 NP's sintetizadas por Reducción Química.



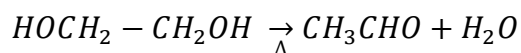
2.1.2 Síntesis por el método del Polioli.

a) Fundamento:

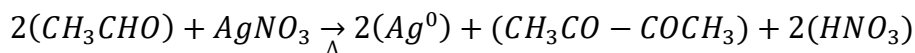
Dentro de las técnicas que agrupa el Método Solvotermal, en el que el agente precursor es calentado por encima de su punto de ebullición y la presión es un poco superior a la atmosférica para provocar la reacción de síntesis (generalmente con tiempos de reacción más prolongados que otras síntesis), se encuentra el método del Polioli¹. En éste método nuestro principal agente reductor y solvente es el Etilenglicol (alcohol multivalente) y utilizaremos Ácido Oleico y Oleilamina como surfactantes.

Las reacciones producidas por el método del Polioli se proponen a continuación:

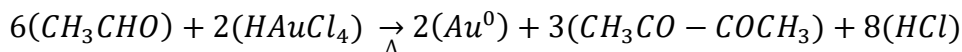
a) En primer lugar, el etilenglicol se descompone en acetaldehído y agua.⁴



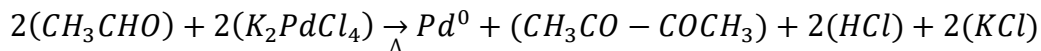
b) El nitrato de plata reacciona con el Acetaldehído, resultado Plata reducida, diacetilo (2,3 Butanodiona) y ácido nítrico.



c) En el caso del Oro, se propone un mecanismo similar, donde el resultado es Oro reducido, diacetilo y ácido clorhídrico.



d) Y para el Paladio resultaría en Paladio reducido, diacetilo, ácido clorhídrico y cloruro de potasio.





En esta ocasión, se realizó una modificación del procedimiento de síntesis descrito por D. Ferrer, et al (2007).⁵

b) Preparación del dispositivo:

En un recipiente diamagnético que presenta buena conductividad térmica (en nuestro caso se utilizó aluminio, pero puede ser cobre, acero inoxidable o vidrio templado), sobre una platina de calentamiento con agitación magnética, se colocaron dos matraces de tres bocas sujetos con pinzas a sus soportes universales y se vertió aceite de silicón en el recipiente hasta rebosar el nivel de líquido que habrían de contener los matraces. Se cuidó que los matraces estuvieran ligeramente separados del fondo del recipiente para evitar puntos de concentración térmica. Posteriormente, se colocó un termómetro de varilla en contacto con el aceite para controlar la temperatura de la solución, pues las temperaturas al interior y al exterior del matraz son muy cercanas, sin embargo, la temperatura indicada por la parrilla comparada con la temperatura del aceite de silicón es muy distinta debido a las pérdidas de calor disipadas hacia el medio ambiente. Se colocaron las barras magnéticas (agitadores) dentro de los matraces y en todos los procesos se utilizó una agitación nivel medio-alto. Por último, se colocaron tapones de silicón en dos de las bocas del matraz, para dejar libre una de ellas, en donde se suministran las soluciones, se extraen alícuotas y se evita la presurización del sistema. Se trabajó a 1 atm de presión y a temperatura ambiente dentro de una campana de extracción (Fig. 2.3).

Dentro de nuestras medidas de seguridad, se trabajó dentro de una campana de extracción ya que el procedimiento emite vapores ácidos nocivos para la salud. En todo momento se utilizó el equipo de seguridad personal (guantes, bata, etc.)

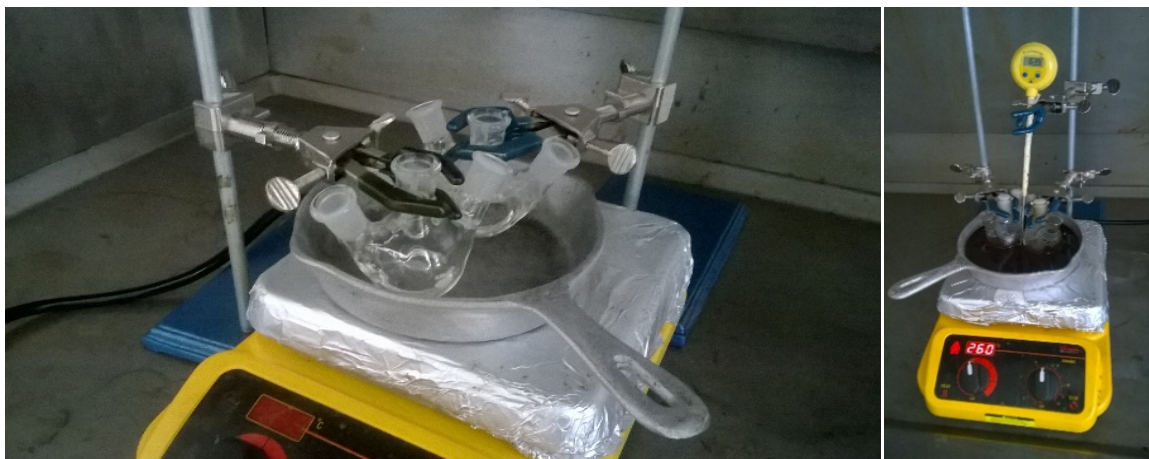


Fig. 2.3 Configuración tradicional para la elaboración de Síntesis por el método del Poliol.

c) Pesaje:

Para la elaboración de las partículas de Ag@Pd y Au@Pd se utilizaron los mismos precursores metálicos Nitrato de Plata (AgNO_3), Ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Tetracloropaldato de potasio (K_2PdCl_4).

Como principal agente reductor se utilizó:

- Etilenglicol (EG) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ JTBaker

Y como surfactantes:

- Ácido Oleico $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)$ Sigma-Aldrich
- Oleilamina $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N})$ Sigma-Aldrich

La Tabla 2.3 indica los pesos y relaciones molares para preparar 6 ml de solución en EG, tanto de precursores como de surfactantes:

Tabla 2.3

Precursor/Surfactante	Molaridad (mM/L)	Peso (gr)
AgNO ₃	40	0.041
	62.5	0.064
	100	0.102
AuCl ₃ .HCl.3H ₂ O	40	0.095
	62.5	0.148
	100	0.236
K ₂ PdCl ₄	62.5	0.196
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	375	0.636
C ₁₈ H ₃₇ N	375	0.100

d) Elaboración:

Para la elaboración de las NP's se partió de una pequeña semilla de Oro o Plata, a la cual, se añadieron átomos también de Oro o Plata para formar el núcleo. Alrededor del núcleo se hizo crecer una coraza de Paladio (Fig. 2.4). Tanto para la formación del núcleo como de la coraza se agregaron ácido oleico y oleilamina para lograr el crecimiento homogéneo de las partículas.

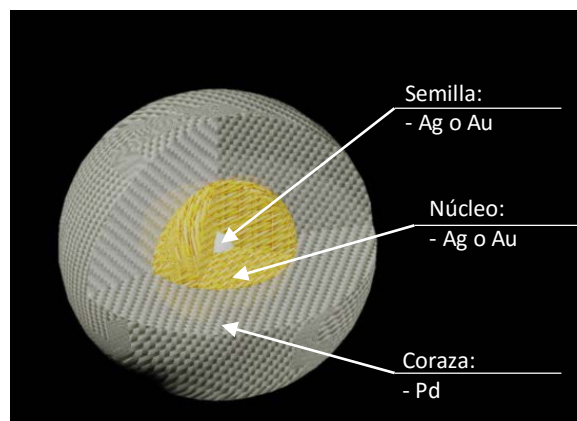
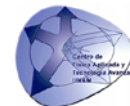


Fig. 2.4 Nanopartículas bimetálicas

En la primera etapa, 6 ml de EG y 1 ml de AgNO₃ (0.04M) ó AuCl₃.HCl.3H₂O (0.04M) fueron calentados dentro de un matraz de tres bocas, en un baño de aceite de silicón a 160°C durante 20 minutos y vigorosamente mezclados para permitir la nucleación de las semillas. Una vez estabilizada la temperatura, se continuó bajo esas condiciones durante 2 horas.

Para la elaboración del núcleo se tomaron 1.5 ml, ya sea de AuCl₃.ClH.3H₂O (0.0625M ó 0.1M) ó bien, AgNO₃ (0.0625M ó 0.1M) en EG y 3 ml de una mezcla



de Oleilamina con Ácido Oléico (Olei/Olei 0.375M) en EG en relación 1:1. Se agregaron a la solución en alícuotas de 60 µl de precursor y 120 µl de surfactante. Una vez agotadas las mezclas se dejaron agitando a 160°C durante 20 minutos.

Luego, 1.5 ml de K₂PdCl₄ (0.0625M) en EG y otros 3 ml de Olei/Olei en EG se añadieron en alícuotas de 60 µl y 120 µl respectivamente, para obtener la reducción del paladio y el crecimiento de capas del mismo en la superficie de los núcleos. Se continuó calentando y mezclando a la misma temperatura durante otros 20 minutos.

Por último, para hacer crecer las partículas bimetalicas, se elevó la temperatura a 285°C y en ese punto se dejaron durante otros 15 minutos.

En total se obtuvieron 8 combinaciones diferentes de NP's (Tabla 2.4):

Tabla 2.4

Semilla	mM/L	Nucleo	mM/L	Coraza	mM/L	Descripción completa	Nomenclatura
Ag	40	Ag	62.5	Pd	62.5	Ag(40) Ag(62.5) Pd(62.5)	AgAg@Pd(62.5)
			100			Ag(40) Ag(100) Pd(62.5)	AgAg@Pd(100)
		Au	62.5			Ag(40) Au(62.5) Pd(62.5)	AgAu@Pd(62.5)
			100			Ag(40) Au(100) Pd(62.5)	AgAu@Pd(100)
Au	40	Ag	62.5	Pd	62.5	Au(40) Ag(62.5) Pd(62.5)	AuAg@Pd(62.5)
			100			Au(40) Ag(100) Pd(62.5)	AuAg@Pd(100)
		Au	62.5			Au(40) Au(62.5) Pd(62.5)	AuAu@Pd(62.5)
			100			Au(40) Au(100) Pd(62.5)	AuAu@Pd(100)

Al finalizar la síntesis y recuperar el líquido del matraz, todas las muestras presentaron coloraciones desde amarillos claros hasta marrones oscuros, además de recuperarse distintos volúmenes debido a la pérdida de masa del sistema. Cuando se dejaron sedimentar, las soluciones formaron una cubierta oscura en su parte superior (Fig. 2.5-a).

Se asumió que las nanopartículas toman la cantidad necesaria de la mezcla de Olei/Olei para dispersarse, y el exceso sube a la superficie. Finalmente, se retira el exceso de forma manual y las partículas quedan como se observa en la Fig. 2.5-b.

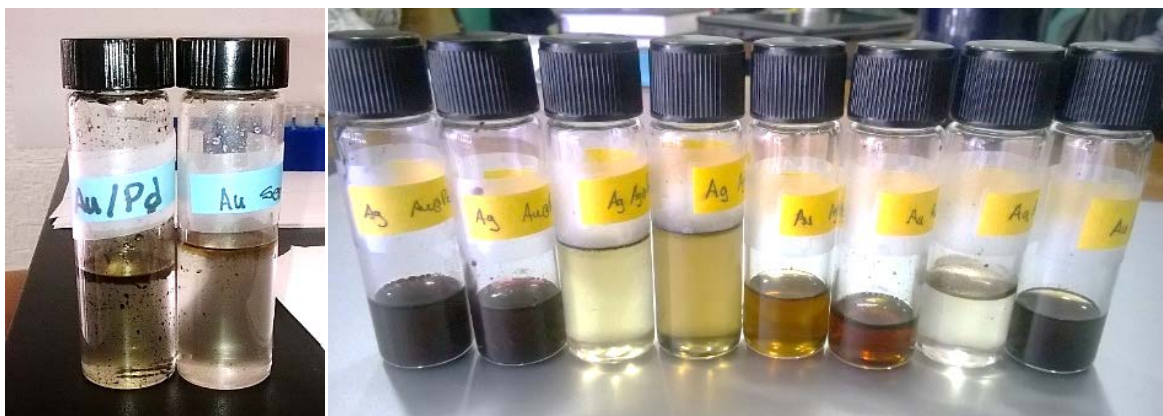


Fig. 2.5 a) Muestras con exceso de Olei/Olei. b) Muestras ya sedimentadas.

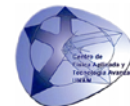
e) Limpieza:

Ya sedimentadas las soluciones y retirado manualmente el exceso superior de Olei/Olei, se realizó un baño de Hexano (100 μ l de hexano por 100 μ l de muestra), otro en Hexano/Etanol y otro más en Etanol. Cada baño requirió 5 minutos de agitación ultrasónica en agua tibia (30-40°C) y un centrifugado a 10,000 rpm por 5 minutos, retirando luego el excedente de forma manual.

El hexano remueve los excedentes de Olei/Olei, pese a que también remueve el color característico de cada solución (Fig. 2.6).



Fig. 2.6 Soluciones de nanopartículas lavadas.



2.1.3 Síntesis por el método del Polirol con Control de Temperatura (Ac. Oleico/Oleilamina).

a) Preparación del dispositivo:

Para evitar la gran pérdida térmica y aún mayor pérdida de masa del método del Polirol, fue necesario el diseño, la sustitución y la adición de elementos o dispositivos que logran una síntesis más eficiente. Las modificaciones realizadas fueron:

i. **Recipiente:** En vez de utilizar un recipiente abierto (tipo sartén), se diseñó un contenedor con las siguientes características:

- Material metálico, buen conductor del calor y resistente hasta los 300 °C.
- Inoxidable, para evitar el ataque químico de las sustancias que pudieran verse accidentalmente en él.
- Diamagnético, para no interferir con la agitación de la parrilla.
- Adecuado al tamaño de la platina de 20 x 20 cm para absorber la mayor cantidad de calor.
- Y para evitar la pérdida de calor, se recubrió con una capa de 5 cm de grosor a base de lana termo-acústica, rejilla de acero y yeso al exterior. El yeso permite la manipulación del contenedor aun cuando el interior se encuentre a altas temperaturas. Los remates superiores del recipiente logran mayor aislamiento térmico. (Fig. 2.7)

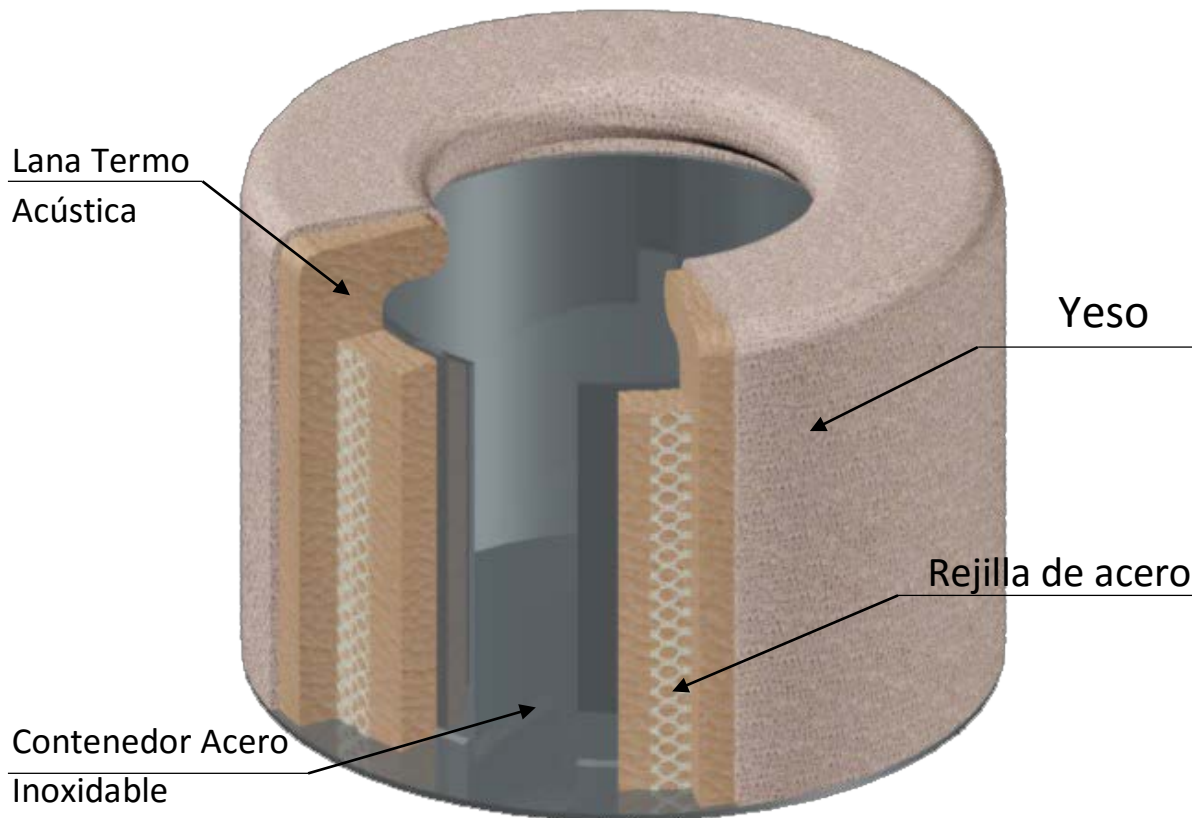


Fig. 2.7 Componentes del Recipiente.

- ii. **Condensador:** Se agregó un sistema de recirculación de agua mediante una bomba eléctrica y un condensador acoplado a una boca del matraz, mientras las otras dos bocas se mantenían selladas. La recirculación permitió obtener un flujo constante de agua fresca que no se desperdicia. El objetivo fue mejorar notablemente la pérdida de masa del sistema tradicional del Polirol.
- iii. **Agitación del aceite de silicón:** La altura del recipiente permitió albergar un solo matraz de tres bocas a mayor profundidad. Por debajo se colocó un agitador magnético para dar movimiento al aceite en el exterior del matraz, buscando una mayor homogeneidad en la temperatura de la síntesis.

iv. **Inyección de sustancias:** Se utilizaron jeringas, agujas y mangueras para evitar la apertura de los tapones en las bocas del matraz. Permitiría un suministro más uniforme y controlado de las sustancias precursoras y surfactantes.

Todas las modificaciones anteriormente mencionadas (Fig. 2.8 y Fig. 2.9), surtirían un efecto positivo en el proceso de síntesis, ahorrando tanto energía eléctrica y térmica, como tiempo en la formación y crecimiento de las nanopartículas.



Fig. 2.8 Dispositivo para Síntesis por el Método del Poliol con control de temperatura.

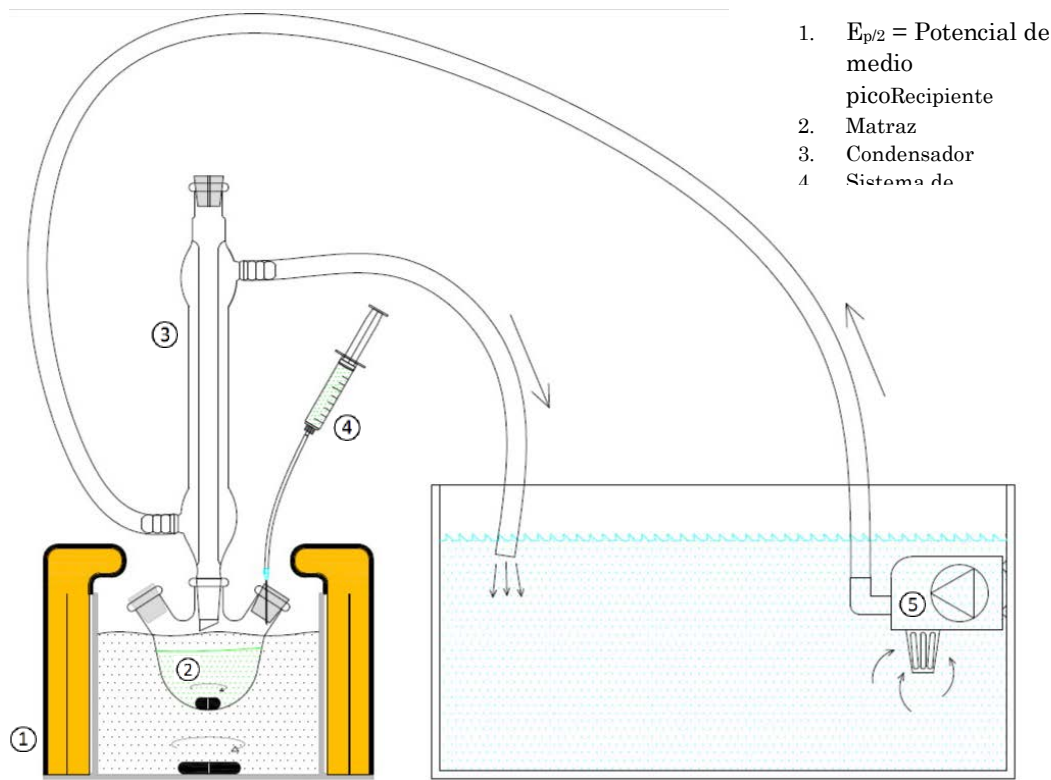


Fig. 2.9 Diagrama del dispositivo para síntesis controlada.

b) Pesaje:

Para el pesaje de las sustancias en esta síntesis, se aplicaron dos variantes:

1. Se descartó el uso de la molaridad 100 mM/L tanto para núcleos de Plata como para los de Oro.
2. Se redujo la molaridad de Olei/Olei de 375 mM/L a solo 100 mM/L, para eliminar el exceso de Surfactante.

La Tabla 2.5 describe los pesos y relaciones molares para preparar 6 ml de solución en EG, tanto de precursores como de surfactantes:

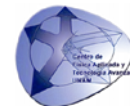


Tabla 2.5

Precursor/Surfactante	Molaridad (mM/L)	Peso (gr)
AgNO ₃	40	0.041
	62.5	0.064
AuCl ₃ .HCl.3H ₂ O	40	0.095
	62.5	0.148
K ₂ PdCl ₄	62.5	0.196
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	100	0.169
C ₁₈ H ₃₇ N	100	0.160

c) Elaboración:

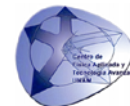
Al igual que en la síntesis anterior, se partió de una pequeña semilla de Oro o Plata y alrededor del núcleo se hizo crecer una coraza de Paladio, solamente variando la concentración de surfactante.

Se colocaron 6 ml de EG y 1 ml de AgNO₃ (0.04 M) ó AuCl₃.HCl.3H₂O (0.04 M) a 160°C durante solamente 1 hora (la síntesis anterior indicaba 2 horas) en agitación constante.

Esta fue la única variación en tiempo considerada, sabiendo que las semillas crecerían al doble del tamaño en el mismo lapso. Los tiempos de crecimiento de Núcleo y Coraza se mantuvieron iguales, puesto que el crecimiento sería mayor con este método.

Para el núcleo se tomaron 1.5 ml de precursor en EG, AuCl₃.ClH.3H₂O (0.0625M) ó AgNO₃ (0.0625M), y 3 ml de la mezcla surfactante de Olei/Olei (0.100M) en EG. Se agregaron en mismas alícuotas de 60 µl de precursor y 120 µl de surfactante hasta agotar las soluciones, y se dejaron agitando a 160° C durante 20 minutos.

Posteriormente, 1.5 ml de K₂PdCl₄ (0.0625M) en EG y 3 ml de Olei/Olei en EG se añadieron en alícuotas de 60 µl y 120 µl respectivamente y de nuevo mezclando a 160°C por 20 minutos.



Para el crecimiento se elevó la temperatura a 285°C y se mantuvieron agitando durante 15 minutos.

En esta ocasión, se obtuvieron en total 4 combinaciones diferentes de partículas, con una “R” adicional que indica la síntesis con recirculación y recipiente, adicionando la marca “Olei” para indicar el surfactante utilizado (Tabla 2.6).

Tabla 2.6

Semilla	mM/L	Nucleo	mM/L	Coraza	mM/L	Descripción completa	Desc. abreviada
Ag	40	Ag	62.5	Pd	62.5	Ag(40) Ag(62.5) Pd(62.5)R Olei	Ag Ag@Pd (R Olei)
		Au	62.5			Ag(40) Au(62.5) Pd(62.5)R Olei	Ag Au@Pd (R Olei)
Au	40	Ag	62.5	Pd	62.5	Au(40) Ag(62.5) Pd(62.5)R Olei	AuAg@Pd (R Olei)
		Au	62.5			Au(40) Au(62.5) Pd(62.5)R Olei	AuAu@Pd (R Olei)

Las soluciones presentaron tonalidades amarillo opaco con poca variación del color entre ellas. En cuanto a la cantidad de líquido recuperado, de todas se obtuvo una cantidad similar y bastante mayor que con el método anterior. No fue necesario dejar sedimentar ya que el exceso de surfactante apenas se distingue como una línea oscura adherida a la pared del recipiente en la superficie de la solución.

En la Fig. 2.10 se muestran las sustancias recuperadas con el dispositivo de recirculación y el nuevo recipiente.

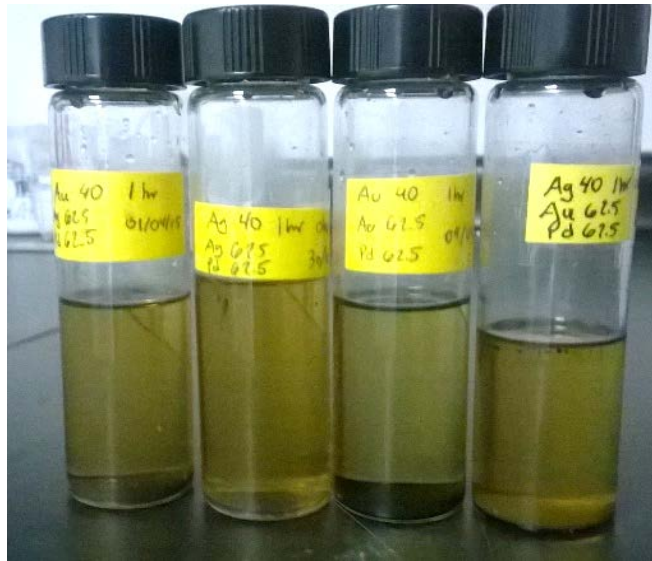


Fig. 2.10 Nanopartículas obtenidas mediante Síntesis con Control de Temperatura y Olei/Olei como surfactante.

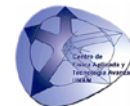
d) Limpieza:

Al haber colocado una menor cantidad de surfactante se simplificó el procedimiento de limpieza, y como en el anterior método, se realizó un primer baño de Etanol para diluir la sustancia, luego de Etanol/Hexano y por último de Hexano, removiendo el poco excedente de surfactante.

No existió variación del color de la sustancia, solamente un adelgazamiento que tornó las soluciones más transparentes.

El procedimiento fue el siguiente: por cada 500 μl de muestra, se agregaron 500 μl de Etanol. Se dejó mezclar con ultrasonido por 3 minutos en agua tibia (30-40°C).

Luego se centrifugó a 10,000 rpm durante 3 minutos para separar y retirar la fase excedente de forma manual.



2.1.4 Síntesis por el método del Poliol con Control de Temperatura (PVP).

Para mejorar el control de crecimiento y homogenizar las NP's, se realizaron algunas modificaciones a la síntesis, entre las cuales se encuentran: adición en pasos, la agregación de alícuotas de surfactante y precursor en mayor volumen, pero a un ritmo más lento, cambios en la concentración de ambos, sustitución de surfactante, la eliminación de las jeringas, etc.

a) Preparación del dispositivo:

En cuanto al equipo utilizado, solamente se eliminó el uso de jeringas para la agregación de soluciones precursoras y surfactantes, removiendo el tapón de una boca del matraz al añadir las alícuotas de los mismos. Se continuó utilizando el recipiente recubierto, la recirculación de agua y la agitación del aceite de silicón.

b) Pesaje:

Para el pesaje de las sustancias en esta síntesis:

1. Se redujo la molaridad de la semilla de Au y Ag, de 40mM a 20mM.
2. Se redujo la molaridad de precursores de Au, Ag y Pd, de 62.5mM a 50mM.
3. Se sustituyó el surfactante Olei/Olei por Polivinilpirrolidona (PVP Sigma-Aldrich) y se redujo su molaridad.

La Tabla 2.7 describe los pesos y relaciones molares para preparar 6ml de solución en EG, tanto de precursores como de surfactante:

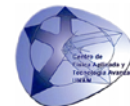


Tabla 2.7

Precursor/Surfactante	Molaridad (mM/L)	Peso (gr)
AgNO ₃	20	0.020
	50	0.051
AuCl ₃ .HCl.3H ₂ O	20	0.047
	50	0.12
K ₂ PdCl ₄	50	0.098
PVP (C ₆ H ₉ NO)	50	0.033

c) Elaboración:

Solamente se sintetizaron los sistemas que presentan semillas con elementos diferentes a sus núcleos: **Ag Au@Pd** y **Au Ag@Pd**.

Para las semillas, en un matraz con 10ml de EG precalentado y estable a 160°C se agregaron 2ml de precursor en EG (AgNO₃ ó AuCl₃.HCl.3H₂O a 0.02M) y 4 ml de PVP (0.05M) en EG, en alícuotas alternadas de 200 µl y 400 µl respectivamente cada 2.5 minutos. Una vez terminados los volúmenes se dejó estabilizar durante 30 minutos (nótese la aún menor cantidad de tiempo para la nucleación de la semilla). Se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente.

Para el núcleo nuevamente se inició con 10 ml de EG más 1 ml de la solución anterior (semilla). Se estabilizó la temperatura a 160°C y se adicionaron 1 ml de precursor en EG (AuCl₃.ClH.3H₂O ó AgNO₃ a 0.05M) y 2 ml de surfactante PVP (0.05M) en EG en alícuotas de 100 µl y 200 µl respectivamente cada 2.5 minutos. Terminado el volumen se continuó mezclando a 160°C por otros 30 minutos y se dejó enfriar.

Para la coraza se inició con 8 ml de la solución anterior (semilla+núcleo), se calentó hasta estabilizarla a 160°C y se agregaron 1 ml de K₂PdCl₄ (0.05M) en EG y 2 ml de PVP (0.05M) en EG en alícuotas de 100 µl y 200 µl respectivamente,

de nuevo cada 2.5 minutos. Se continuó mezclando a 160°C por 1 hora. En ésta ocasión no se elevó la temperatura hasta 285°C.

Se obtuvieron 2 nuevas combinaciones diferentes de partículas, marcadas con una “R” que indica la síntesis con recirculación y recipiente, adicionando la marca “PVP” para indicar el nuevo surfactante (Tabla 2.8).

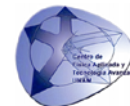
Tabla 2.8

Semilla	mM/L	Nucleo	mM/L	Coraza	mM/L	Descripción completa	Desc. abreviada
Ag	20	Ag	50	Pd	50	Ag(20) Au(50) Pd(50)R PVP	Ag Ag@Pd (R PVP)
Au	20	Ag	50	Pd	50	Au(20) Ag(50) Pd(50)R PVP	Ag Au@Pd (R PVP)

Ambas soluciones muestran coloraciones oscuras y nuevamente se recuperó una gran cantidad de líquido del matraz. Gracias a la sustitución y reducción en la cantidad de surfactante, se puede observar que no hay exceso del mismo en la solución (Fig. 2.11).



Fig. 2.11 Nanopartículas sintetizadas con control de temperatura y PVP como surfactante.



d) Limpieza:

Las NP's que cuentan con aún menor cantidad de surfactante, se les realizaron varios baños de solventes para asegurar la correcta limpieza de las NP's.

En primer lugar, un baño de Hexano, luego de Acetona, después con Agua Desionizada y por último de Alcohol Isopropílico.

En presencia de Hexano y una vez centrifugado, se formaron tres fases de color distinto, en la superficie un exceso de Hexano ausente de color y transparente, en el medio una fase de color muy oscuro con apariencia aceitosa y en el fondo una fase turbia color marrón. Se retiraron las dos primeras fases de forma manual, dejando en el fondo el concentrado de NP's.

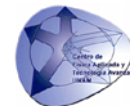
El baño de Acetona removi6 casi por completo el color después de centrifugarlo y se observa un sedimento muy oscuro de NP's limpias.

Con el Agua Desionizada se observa que el color marr6n regresa a la soluci6n, removiendo iones, sales no reducidas y etilenglicol sobrante. Al centrifugarla se vuelven a depositar las part6culas en el fondo y se retira el exceso manualmente.

Por 6ltimo, el alcohol isoprop6lico adelgaza el color turbio de la soluci6n, al centrifugarla se vuelve a formar un sedimento de nanopart6culas lavadas. Se remueve el exceso y se deja en nuevo alcohol isoprop6lico para conservarlas.

El procedimiento para cada ba6o fue el siguiente: Por cada 500 μ l de muestra, se agregaron 500 μ l de solvente. Se dej6 mezclar con ultrasonido por 3 minutos en agua tibia (30-40°C). Luego se centrifug6 a 10,000 rpm durante 3 minutos y se retir6 el exceso manualmente.

Las NP's limpias se utilizaron para todos los procedimientos de caracterizaci6n, tanto f6sica como electroqu6mica.



2.2 Soporte de nanopartículas sobre Carbón Vulcan.

Como se mencionó anteriormente, las NP's en las celdas de combustible deben estar soportadas en un material conductor para la realización de pruebas electroquímicas que nos indiquen la eficiencia de su comportamiento catalítico. El carbón Vulcan utilizado fue un XC-72 marca Cabot Corporation, funcionalizado al ser calentado a 300°C durante 2 horas, con rampas de 10°C/hr. Siendo de 20% wt (en peso) de NP's en carbón el estándar comúnmente usado para pruebas electroquímicas, se elaboró una primera muestra para ser observada la cantidad y el correcto soporte mediante microscopía electrónica. Se realizó una modificación al procedimiento de soporte realizado por D. Cheng, et al. (2015)⁶. En esa muestra se colocaron 5 mg de carbón Vulcan en un recipiente y se agregaron 200 µl de Etanol. Luego a la mezcla de Vulcan-Etanol se le agregan 200 µl de las muestras de nanopartículas previamente lavadas. Por último, se deja el recipiente en un baño de ultrasonido durante 10 minutos.

En posteriores muestras y para ajustar aproximadamente a 10% wt, por cada 1 mg de carbón Vulcan, se agregaron 70 µl de solución de NP's lavadas, agregando únicamente alcohol isopropílico para diluir después del baño ultrasónico.

2.3 Análisis mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

2.3.1 Fundamento.

Dispersión de Luz Dinámica (también conocida como espectroscopía de correlación de fotones o dispersión de luz cuasi-elástica) es una técnica físico-química empleada para la determinación de tamaño de partículas en una solución, cuando un fotón incidente induce un dipolo oscilante en la nube electrónica de la partícula.

Cuando cambia el dipolo, la energía se dispersa en todas direcciones.⁷ Mide las fluctuaciones en la intensidad de dispersión con el tiempo para calcular el coeficiente de difusión translacional (D) y luego el radio hidrodinámico. La velocidad de fluctuaciones depende del tamaño de partícula siendo esas fluctuaciones resultado del movimiento browniano⁸ (Fig.2.12).

Es importante señalar que la temperatura tiene que ser estable y conocida, ya que las partículas se mueven más rápido conforme aumenta la temperatura.

El método de DLS es una técnica no destructiva en la que se pueden colocar volúmenes muy pequeños de muestra, sin embargo, depende de la forma de la partícula, por lo que puede afectar la medición del tamaño de la misma⁹.

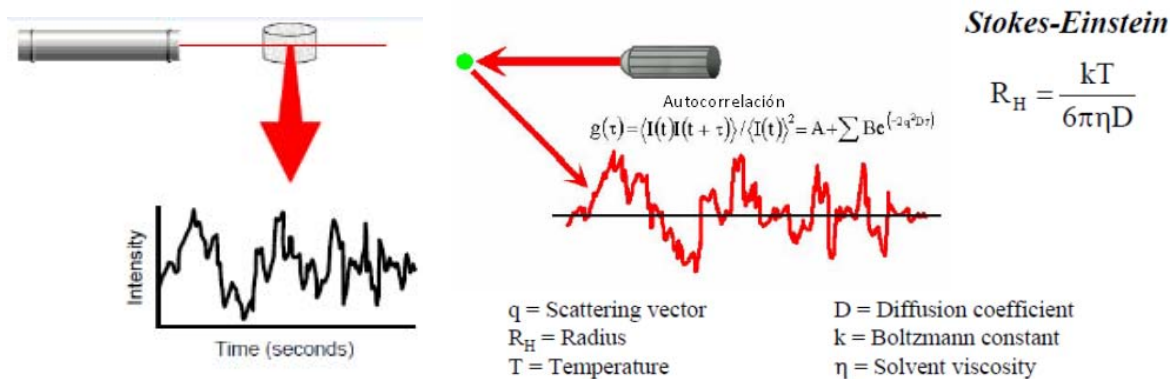


Fig. 2.12 Diagrama de funcionamiento de DLS.

2.3.2 Aspectos Experimentales.

En un vial de vidrio transparente se colocaron 10 ml de alcohol isopropílico y se agregaron aproximadamente 1 mg de muestra con nanopartículas. Se dejó el vial en baño de ultrasonido hasta que la solución se tornara homogénea (Fig. 2.13).

El equipo utilizado para el análisis fue un BI-220SM marca Brookhaven Instruments equipado con un ajustador digital de alta velocidad PCI-BI9000AT, un detector de fotones de estado sólido y un láser de He-Ne de 35 mW (633 nm), usando una fuente de luz Melles Griot 9167EB-1 marca Brookhaven Instruments ubicado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM Campus Juriquilla en Querétaro, Qro, Mex. (Fig. 2.14).



Fig. 2.13 Vial con muestra para DLS.

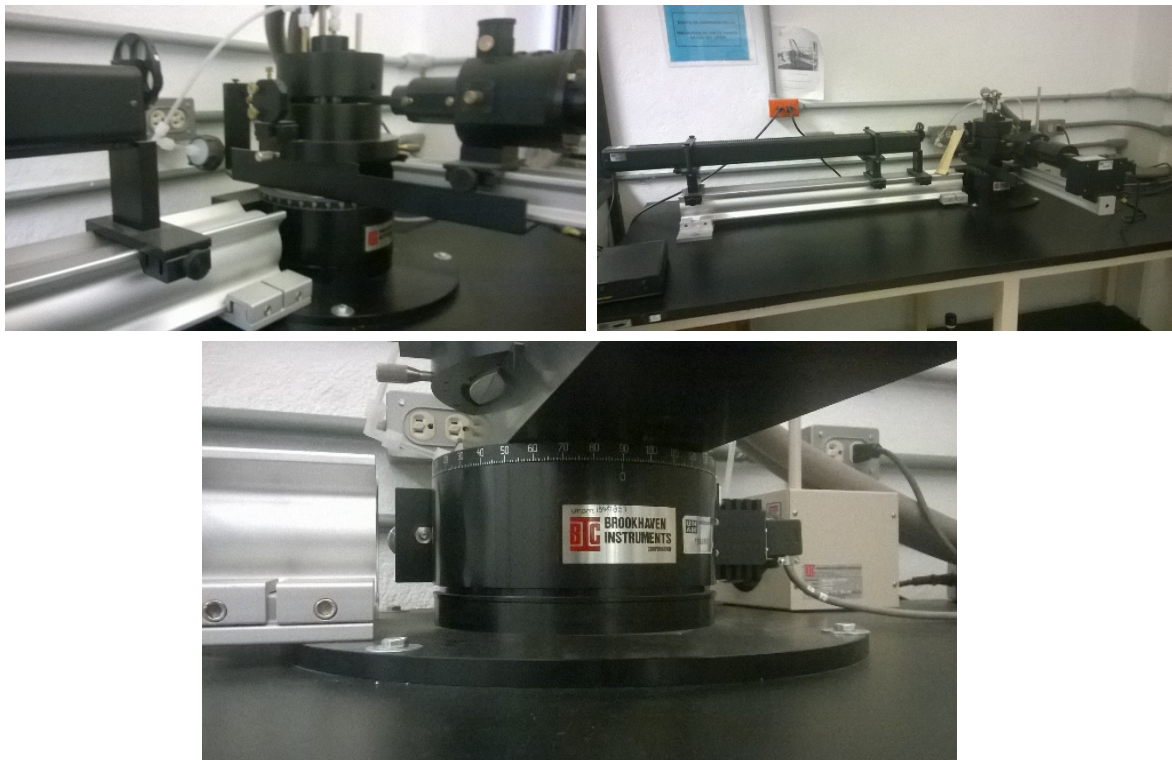


Fig. 2.14 Brookhaven Instruments BI-220SM

2.4 Análisis mediante Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis).

2.4.1 Fundamento.

En general, la espectroscopía UV-Vis utiliza radiación electromagnética en la región ultravioleta y visible del espectro, la cual, al ser absorbida por las moléculas provoca transiciones electrónicas cuantificables. La técnica se basa en la medición de la absorbancia o transmitancia de soluciones que poseen una longitud de onda determinada. Normalmente, la concentración se relaciona de forma lineal con la absorbancia de acuerdo a la ley de Beer:¹⁰

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, I_0 es la potencia radiante que incide en la muestra, I es la potencia radiante que transmite la muestra, ϵ es la absorptividad molar, b la longitud de trayectoria de la muestra y c la concentración del absorbente¹¹.

La Figura 2.15 muestra el funcionamiento del espectroscopio UV-Vis.

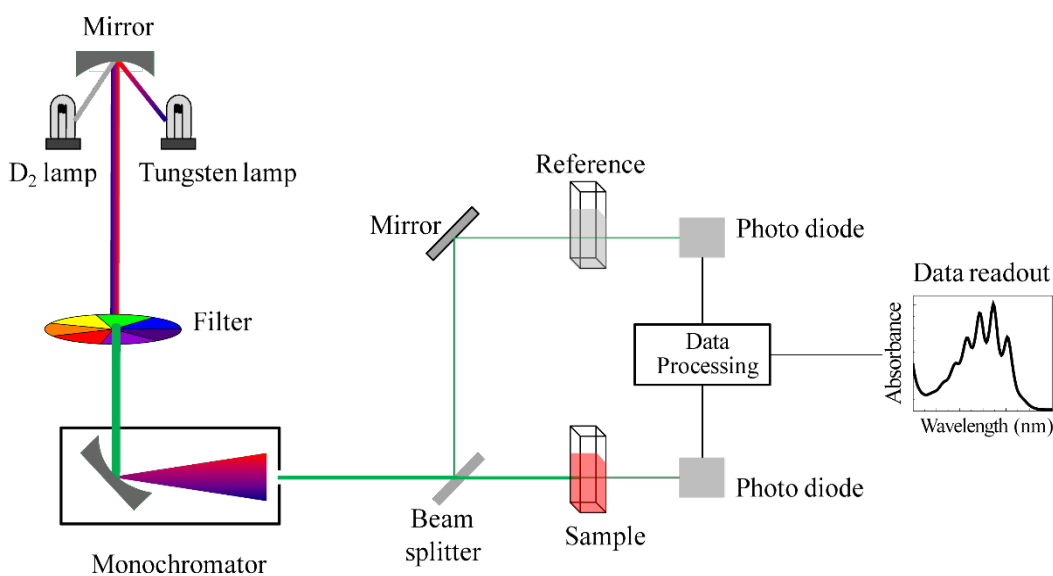
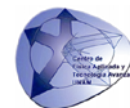


Fig. 2.15 Diagrama de funcionamiento de espectroscopía UV-Vis



La absorbancia y la transmitancia de una solución deben medirse en un recipiente o cubeta transparente, ya que es considerable la atenuación del haz debido a la reflexión en la interfaz aire-pared del recipiente y en la de pared-solución, además de la dispersión debida a moléculas grandes y la absorción de las paredes del recipiente. Para aproximar los resultados reales, se compara la intensidad del haz de la solución con la del haz transmitido en una celda idéntica llena únicamente con el solvente¹².

2.4.2 Aspectos experimentales.



En una cubeta para espectroscopía UV-Vis se vertieron 100µl de solución de muestra con NP's y se rellenó hasta la marca indicada con alcohol isopropílico. Se agitó manualmente para homogeneizar la solución. Para la manipulación de la cubeta fue necesario el uso de guantes, evitando manchar las paredes del recipiente y su interferencia con el haz (Fig. 2.16).

Fig. 2.16 Cubeta para UV-Vis

El equipo utilizado para el análisis fue un espectrofotómetro UV-1600PC marca VWR, con una fuente de luz de halógeno de Deuterio/Tungsteno, un rango de longitud de onda de 190-1100 nm y un detector



Fig. 2.17 Espectrofotómetro VWR UV-1600PC

de silicón que otorga 1200 líneas/mm, ubicado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM Campus Juriquilla en Querétaro, Qro, Mex. (Fig. 2.17). El software de análisis utilizado es el M. Wave Professional para Windows.



2.5 Análisis mediante Espectroscopía Raman

2.5.1 Fundamento.

Para entender la espectroscopía Raman, primero debemos hablar sobre la dispersión, que se define como la desviación de luz de su dirección original de incidencia, provocada por la interacción entre el vector de campo eléctrico de una onda electromagnética y los electrones del sistema con el que interactúa.

Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto produciendo momentos eléctricos oscilantes y por ello, nuevas fuentes emisoras de radiación. En otras palabras, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada). La intensidad de la luz dispersada depende del tamaño de partícula, la posición de observación (ángulo de dispersión), frecuencia e intensidad de la luz incidente.

Existen dos tipos básicos de dispersión:

Elástica: Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh. No hay cambio en la energía de la luz incidente.

Inelástica: También llamada **dispersión Raman**, donde la energía incidente no es suficientemente alta para excitar la molécula a un nivel electrónico mayor.

Pueden existir dos tipos, una con frecuencia más baja y otra con frecuencia más alta que la luz incidente. Cuando el haz dispersado tiene menor energía que la luz incidente, el efecto se llama **dispersión Raman Stokes**. En el otro caso, cuando la luz dispersada tiene mayor energía (mayor frecuencia) que la luz incidente, se le llama **dispersión Raman anti-Stokes**. (Fig. 2.18)

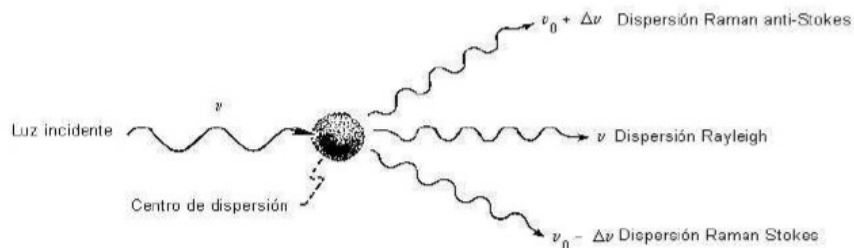


Fig. 2.18 Fenómeno de Dispersión Raman.

La dispersión Raman se debe básicamente a un cambio del estado rotacional o vibracional de la molécula en donde debe inducirse un cambio en el momento dipolar o en la polarizabilidad de la misma. Intervienen dos fotones de diferente energía, siendo esa diferencia la que provee información sobre los modos y tipos de vibraciones.

Al ser excitada una molécula, su nube electrónica se alarga o encoge en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética, emitiendo dispersión Rayleigh normal, líneas Stokes y líneas Anti-Stokes al mismo tiempo, cuantificadas como la sumatoria de las frecuencias de luz incidente y las frecuencias vibracionales permitidas propias de la molécula.

Es importante señalar que una molécula puede tener varios modos de vibración simultáneos y que a bajas temperaturas la dispersión Raman Stokes es comúnmente más intensa que la Anti-stokes (por la cantidad bastante menor de estados excitados comparados con el estado básico). A altas temperatura, existen más moléculas en estados vibracionales excitados, por lo que se reduce la intensidad de la dispersión Raman Stokes y aumenta la dispersión Anti-Stokes. (Fig. 2.19)¹³

Para representar la teoría clásica del efecto Raman, se parte una molécula diatómica excitada mediante un haz láser (campo electromagnético en función del tiempo):

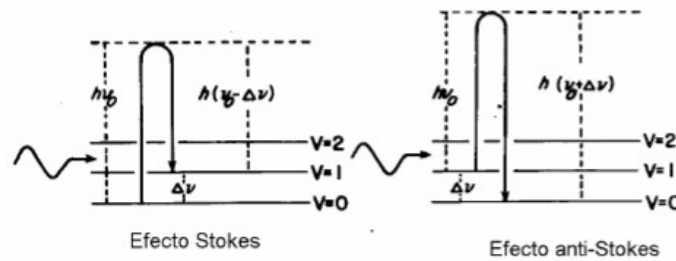
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t)]$$



Donde P es el momento dipolar eléctrico, α es la polarizabilidad de la molécula, α_0 es la polarizabilidad en estado de equilibrio, E_0 es la amplitud vibracional, ν_0 es la frecuencia de onda electromagnética del haz, ν_m la frecuencia a la que vibra la molécula, t el tiempo, Q el desplazamiento nuclear, Q_0 la separación intermolecular inicial y la diferencial $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)$ el cambio de polarizabilidad con respecto a la distancia.

El primero término de la ecuación representa un dipolo oscilante que emite una luz a frecuencia ν_0 (dispersión Rayleigh), el segundo es la dispersión Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$) y el último la dispersión Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_m$). Si la diferencial es igual a cero, la vibración no presenta dispersión Raman.¹⁴

Para moléculas de gran tamaño se utiliza el mismo principio físico.



A baja temperatura la población de moléculas en el nivel de energía $V=0$ es mayor que las que están en $V=1$,



A temperatura alta la población de moléculas en el nivel de energía $V=1$ se incrementa.



Fig. 2.19 Relación de Efecto Stokes y anti-Stokes con temperatura.

2.5.2 Aspectos experimentales.

Se puede analizar una muestra en estado líquido o sólido. Para el análisis en estado líquido simplemente, se rellenó con la muestra diluida en alcohol isopropílico un pequeño tubo de vidrio especial y se configura el dispositivo óptico del equipo.

Para las muestras en estado sólido, sobre una lámina de papel aluminio, con la superficie previamente descontaminada con acetona, se dejaron caer gotas de la muestra limpia de nanopartículas y se dejaron secar en una campana de



Fig. 2.20 Colocación de muestras para espectroscopía Raman

extracción. Una vez secas, se eligió analizar el borde de la gota seca, donde se asume que se encuentra la mayor concentración de nanopartículas (Fig. 2.20).

Se utilizó un espectrómetro dispersivo Raman, modelo Senterra, marca Bruker, equipado con microscopio óptico, con múltiples longitudes de onda de trabajo: 1064, 830, 785, 633, 532 y 488 nm ubicado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM Campus Juriquilla en Querétaro, Qro, Mex. (Fig. 2.21). El software utilizado es el OPUS 6.5 para Windows.

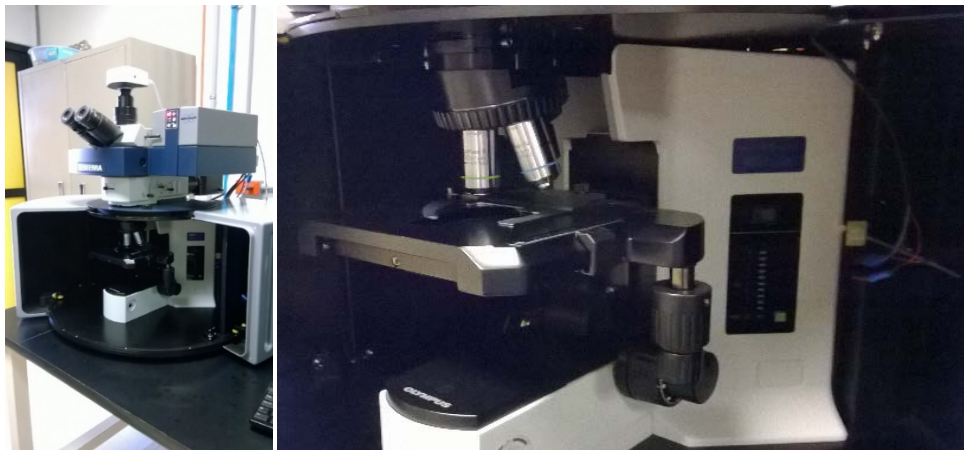


Fig. 2.21 Bruker Senterra

2.6 Análisis mediante Difracción de Rayos X

2.6.1 Fundamento.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, se presenta el fenómeno de difracción como resultado de la dispersión e interferencia entre sí mismos en el espacio ordenado de un sólido cristalino, puesto que las distancias entre planos de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Å) y las redes tridimensionales periódicas actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos.

Cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único del sólido ordenado de acuerdo con la ley de Bragg¹⁵:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de radiación emitida, d la distancia interplanar y θ el ángulo entre el rayo incidente el plano de dispersión¹⁶ (Fig. 2.22).

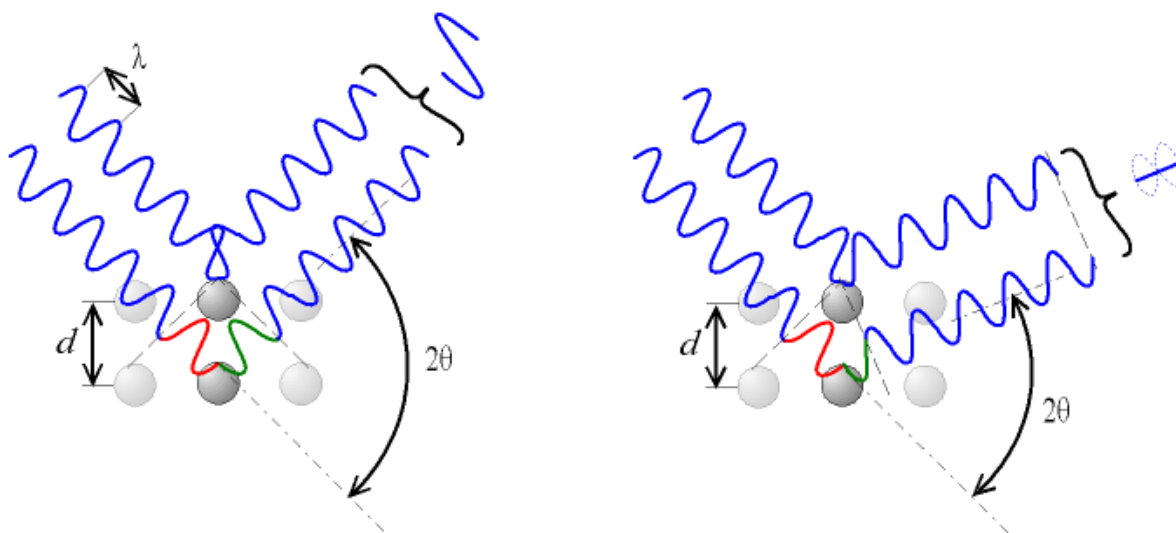


Fig. 2.22 Fenómeno de Difracción de Rayos-X (Ley de Bragg).



Se puede determinar la composición de varias sustancias y/o fases microcristalinas presentes en un sólido (comúnmente policristalino) mediante una correcta identificación de cada difractograma característico mediante el método convencional de polvos. La técnica de polvos permite calcular el tamaño medio de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer¹⁷:

$$d = K \frac{\lambda}{B \cos \theta}$$

Donde K es una constante que depende de las condiciones del estudio (entre 0.89 y 1.39), B el ancho del pico en su media altura y finalmente θ el ángulo máximo de la línea de difracción. Como se puede observar de la anterior expresión, los picos altos y estrechos denotan fases muy cristalinas, mientras que los picos anchos denotan partículas amorfas o muy pequeñas, ya que no contienen suficientes planos paralelos para definir la línea de difracción.

Las deformaciones del material, los defectos cristalinos, la alineación del difractómetro, la fuente de rayos X, la limpieza de la muestra y muchos factores afectan la calidad del resultado, en especial el efecto del corrimiento de posición de la línea de difracción (θ) debido a la sustitución de átomos de diferente tamaño en la red cristalina original.¹⁸

2.6.2 Aspectos experimentales.

Sobre un portaobjetos de vidrio, al igual que en la preparación para espectroscopía Raman, se dejaron caer gotas de solución con cada tipo nanopartículas previamente sometidas a limpieza, para su posterior secado a temperatura ambiente. Debido a la elevada cantidad de Ac. Oleico, Oleilamina y Etilenglicol, el tiempo de secado se vuelve mayor que en las soluciones que tienen PVP como surfactante. Luego se cubrieron las muestras para evitar el contacto con contaminantes ambientales. Por otra parte, se impregnó otro portaobjetos de vidrio con nanopartículas ya soportadas en carbón Vulcan. (Fig. 2.23).



Fig. 2.23 Partículas depositadas en portaobjetos de vidrio.

La técnica utilizada para el análisis de estas muestras fue mediante Haces Paralelos. El Difractómetro fue un Rigaku Ultima IV, equipado con un generador de Rayos X con potencia máxima de 3 kW, voltaje de 20-60 kV y corriente de salida 2-60 mA. Ubicado en las instalaciones del CFATA Campus UNAM Juriquilla (Fig. 2.24). Los softwares de identificación utilizados fueron JADE y Match para Windows.



Fig. 2.24 Difractómetro Rigaku Ultima IV, técnica de Haces Paralelos

2.7 Análisis mediante Microscopía Electrónica

2.7.1 Fundamento.

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de nanopartículas mediante el uso de un haz de electrones (con longitudes de onda pequeñas) y lentes electromagnéticas que lo enfocan. Comparada con la microscopía óptica, se pueden obtener imágenes a nivel nanométrico en escalas de grises, que permiten observar estructuras cristalinas de los materiales analizados.

Existen 2 tipos principales de microscopios electrónicos, barrido y transmisión.

a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

Permite generar imágenes en alta resolución de la superficie de la muestra y hacer microanálisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes.

Un cañón con filamento de tungsteno acelera un haz de electrones con una energía de 5 a 30 kV en un diámetro efectivo de 0.1 a 10 μ m, pasando a través de las lentes condensadoras para reducir el haz al diámetro apropiado de la imagen. La muestra, generalmente conductora y pegada a una platina móvil de aluminio mediante cinta conductora, se coloca en la cámara. Luego los detectores crean una imagen ampliada a partir de la captación electrones secundarios (colisiones inelásticas con baja energía), retrodispersados (reflejados), rayos X y catoluminiscencia. Finalmente cuenta con dispositivos de observación y circuitos de alimentación (Fig. 2.25).^{19,20}

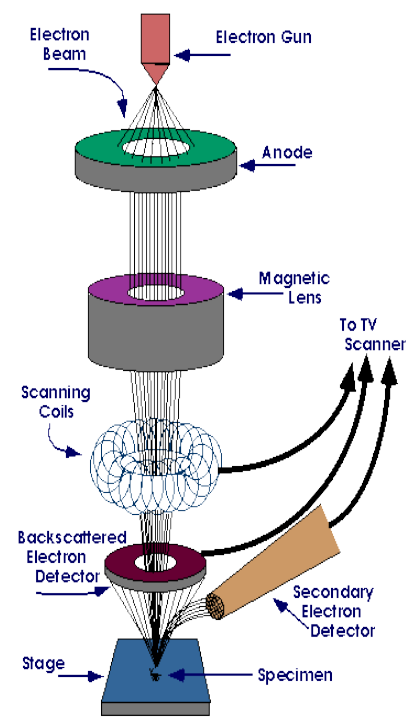


Fig. 2.25 Diagrama SEM.

b) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):

A diferencia del microscopio de barrido, en un microscopio de transmisión se irradian electrones sobre una cara de una muestra muy delgada, proyectando una imagen bidimensional sobre una pantalla fluorescente.

El cañón de electrones con un filamento termoiónico (Tungsteno o Hexaboruro de Lantano) o de emisión de campo, se encuentra en una columna vertical que acelera los electrones con voltajes desde los 40 kV hasta los 1000 kV, viajando en alto vacío y pasando por las lentes condensadoras y atravesando la muestra hasta la pantalla. Cuando la muestra es irradiada, suceden dos tipos de procesos: elásticos (electrones incidentes dispersados sin pérdida de energía) e inelásticos (electrones incidentes que ceden parte de su energía a los electrones del material).

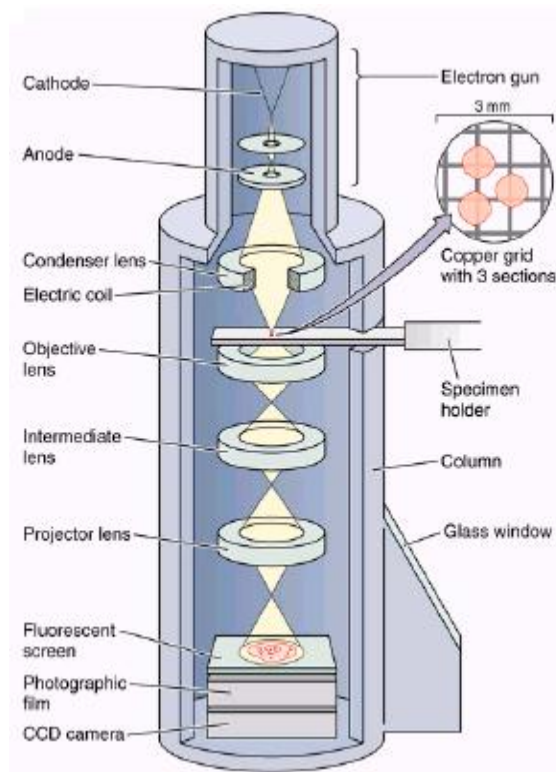


Fig. 2.26 Diagrama TEM

Cuenta además con sistemas de enfriamiento debido al calor generado por las bombas de vacío y las condensadoras. Igualmente cuenta con dispositivos de observación, como la pantalla fluorescente, monitor, placas fotográficas y cámaras. Las muestras deben ser suficientemente delgadas para ser atravesadas por el haz y ser transparentes a los electrones. La transparencia se relaciona directamente con el número atómico de los elementos presentes en la muestra. Pueden colocarse películas delgadas o polvos sobre rejillas de cobre, níquel o silicio (Fig. 2.26).

La imagen puede ser afectada por el fenómeno de aberración esférica debido a que los electrones inciden paralelos al eje óptico y se desvían hacia un foco diferente. También es afectada por las variaciones de energía del electrón y la corriente del lente (aberración cromática) y el astigmatismo producido por la asimetría rotacional del lente objetivo.

Cuando se producen imágenes a partir de electrones difractados se les llaman “de campo oscuro” (DF-TEM). Cuando se producen a partir de electrones directos sin interacción, se les llama “de campo claro”(BF-TEM).^{21,22}

c) Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM):

Es una técnica combinada de las anteriores, con la ventaja de la disminución del daño por radiación al utilizar un haz móvil sobre la muestra. La diferencia radica en que el haz se enfoca en un solo punto y barre toda la muestra. De la misma forma que en microscopía de transmisión, deben colocarse muestras delgadas que puedan ser atravesadas por el haz para detectar electrones secundarios, retrodispersados, directos, y rayos X. Con las señales se pueden realizar análisis como el mapeo mediante rayos X dispersivos (EDX), imagen anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), que permite formar imágenes con un contraste relacionado al número atómico (imagen de contraste Z), y bajo ángulo (LAADF) que muestra contraste por difracción o la diferencia de grosor del espécimen (Fig. 2.27).²³

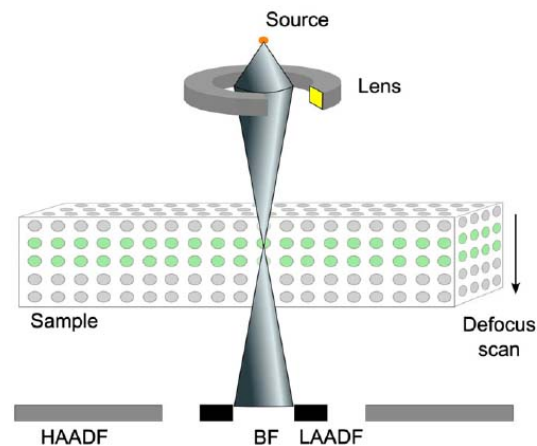


Fig. 2.27 Diagrama STEM

2.7.2 Aspectos experimentales.

Las rejillas utilizadas fueron de Cu de 300 mayas con película de carbón fino (espesor de 3-4 nm). Para el depósito de cada tipo de nanopartículas sobre las rejillas se prepararon de la siguiente manera: a 1 μ l de muestra se agregan 1.5 ml de Isopropanol y se agita vigorosamente hasta quedar una solución homogénea, por otra parte, la rejilla fue sumergida varias veces en Cloroformo para eliminar cualquier contaminación orgánica que pudiera estar presente, luego fue colocada sobre un papel filtro que absorbió el exceso de líquido y se dejó secar.

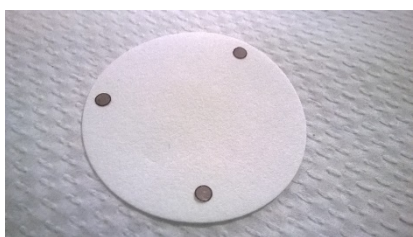


Fig. 2.28 Rejillas de Cu

Una vez preparadas la solución y la rejilla, con la ayuda de un tubo capilar, se depositaron 2 gotas de la solución (aproximadamente 4 μ l) sobre la rejilla y se volvieron a dejar sobre el papel filtro para su secado (Fig. 2.28).

También se prepararon rejillas para observar nanopartículas soportadas sobre carbón Vulcan, colocando 1 mg de muestra y 1.5 ml de Etanol, siguiendo el mismo procedimiento de agitación y depósito mencionado anteriormente.

Para el análisis SEM y STEM se utilizó el microscopio de Cold Field Emission modelo SU8230Hitachi del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) UNAM Campus Juriquilla en Querétaro, Qro. Mex. (Fig. 2.29). Cuenta con una resolución de 0.8 nm, con un voltaje de 30kV y está equipado con detectores de electrones retrodispersados (EBSD), Secundarios (SE), transmitidos (BF-STEM, DF-STEM) y detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).



Fig. 2.29 Hitachi SU8230



Fig. 2.30 JEOL JEM--ARM200F

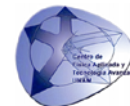
En cuanto al análisis de TEM se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión/Barrido con Corrector de Aberración Esférica (Cs) modelo JEM-ARM200F marca JEOL del Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del CINVESTAV unidad Zacatenco, (Fig. 2.30). El microscopio cuenta con una resolución de 0.08 nm, a 200 kV y está equipado con un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS/EDX) y Espectroscopía Electrónica de Pérdida de Energía (EELS).

2.8 Voltamperometría Cíclica (CV)

2.8.1 Fundamento

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas para determinar la capacidad catalítica de las especies, estudiar el mecanismo de reacción y sus parámetros termodinámicos, determinando rápidamente el comportamiento de las reducciones-oxidaciones (redox).

Sobre un electrodo estacionario sin agitación, se aplica un voltaje inicial E_i hasta llegar a un potencial de inversión E_A y de regreso hasta el voltaje inicial E_f . Se obtiene una señal triangular durante un número deseado de n ciclos a lo largo del tiempo t (Fig. 2.31). Cabe aclarar que los intervalos de potencial se eligen teniendo en cuenta los valores donde suceden las reacciones de reducción y oxidación de las especies presentes en uno o varios analitos. La respuesta obtenida al medir durante esos ciclos la corriente contra el potencial asociado, es un voltamperograma cíclico. (Fig. 2.32)



2.8.2 Aspectos Experimentales

2.8.2.1 Elaboración de tintas.

Para el análisis de perfiles en una CV, se deben elaborar tintas de las partículas soportadas en Carbón Vulcan. Dependiendo si el medio electrolítico es ácido o alcalino, los procedimientos para la elaboración de tintas fueron:

a) Medio Ácido:

Para 1 mg de partículas soportadas en carbón Vulcan, se agregan 75 μ l de alcohol Isopropílico y 15 μ l de Nafión® Líquido (5%). Posteriormente se deja en baño de ultrasonido durante 20 minutos para obtener una solución homogénea.

El medio electrolítico utilizado para la CV es Ácido Sulfúrico H₂SO₄ (0.5 M).

b) Medio Alcalino:

Para 1 mg de partículas soportadas en carbón se agregan 75 μ l de alcohol Isopropílico y 7 μ l de Nafión® Líquido (5%). De igual manera se deja en baño de ultrasonido durante 20 minutos.

El medio utilizado en este caso es Hidróxido de Potasio KOH (0.3 M).

2.8.2.2 Deposición de tintas sobre Electrodo de trabajo (WE).

Aunque también existen electrodos de platino, oro, níquel, paladio o plata, el electrodo de trabajo utilizado en esta prueba está hecho de un filamento de carbón vítreo (conductor) de 3 mm de diámetro, recubierto con un cuerpo de plástico resistente a los solventes, marca Basi (Fig. 2.33).



Fig. 2.33 Electrodo de trabajo (WE)



Fig. 2.34 Deposition of ink on the working electrode.

Para depositar el material, la tinta se cargó gota a gota (2 μl aproximadamente y con la ayuda de una micropipeta con punta fina) en la superficie del carbón vítreo, esperando que se secase completamente entre cargas. De éste modo se logra formar una capa delgada de material para su análisis (Fig. 2.34).

Se cuidó que la capa de material no fuera demasiado gruesa para saturar las lecturas, ni tampoco tan delgada como para recibir señales débiles en el Voltamperograma. Una capa de buen grosor, es aquella que apenas impide la observación del filamento de carbón vítreo a simple vista. También se cuidó que la capa fuera uniforme en toda la extensión del área conductiva.

Para todas las partículas sintetizadas por el método del Poliol se utilizaron 50 μl de muestra para su deposición sobre el electrodo. Esto se debe a la gran cantidad de etilenglicol como material residual y su mayor tiempo de secado.

Para el caso de las partículas sintetizadas por reducción química solo se utilizaron de 10 μl de tinta para cubrir la superficie conductiva.

2.8.2.3 Configuración del dispositivo para CV.

Dependiendo el análisis, en un recipiente se colocó la solución ácida o alcalina previamente nitrogenada (borboteada con N_2) durante 5 minutos para desoxigenarla. El recipiente debe tener una tapa horadada en 3 puntos para

colocar y fijar el electrodo de trabajo con la muestra, un contra-electrodo de grafito y el electrodo de referencia.

Todos los electrodos fueron conectados al Potenciostato-Galvanostato según la configuración indicada y colocados dentro del recipiente a la misma altura, asegurando que sus puntas estuvieran lo más cercanas posibles entre sí (Fig. 2.35).

Al retirar o insertar cualquier electrodo, es recomendable remover impurezas enjuagando con agua desionizada la parte que entrará en contacto con el medio, cuidando que no queden burbujas en la punta que afecten el análisis electroquímico.

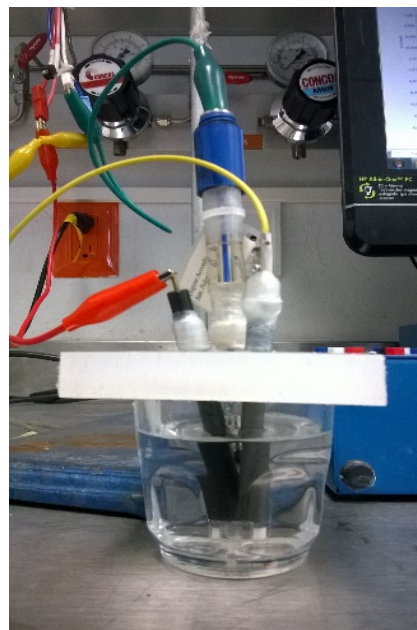
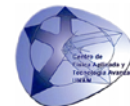


Fig. 2.35 Configuración del dispositivo de CV

El electrodo de referencia para medio ácido fue de Sulfato Mercurioso ($Hg/HgSO_4$) y para medio alcalino de Oxido de Mercurio (Hg/HgO), ambos marca Radiometer. El contra-electrodo al ser una barra de grafito no presenta mayor especificación. El potenciostato-galvanostato utilizado fue un modelo VSP marca Biologic, con software EC-Lab for Windows v10.23 (Fig. 2.36)

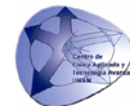


Fig. 2.36 De Izq. a Der. Barras de grafito, electrodos de referencia $Hg/HgSO_4$ y Hg/HgO , y Potenciostato-Galvanostato



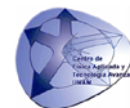
Bibliografía

1. Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx* **5**, 69–81 (2012).
2. Rashid, M. U., Bhuiyan, K. H. & Quayum, M. E. Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and t heir uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets. *J. Pharm., Sci.* **12**, 29–35 (2013).
3. Liu, L. *et al.* Size and Morphology Adjustment of PVP-Stabilized Silver and Gold Nanocrystals Synthesized by Hydrodynamic Assisted Self-Assembly. *J. Phys. Chem. C* **113**, 8595–8600 (2009).
4. Morales, J., Morán, J., Quintana, M. & Estrada, W. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR LA RUTA Sol-Gel A PARTIR DE NITRATO DE PLATA SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES BY Sol-Gel ROUTE FROM SILVER NITRATE. *Rev. Soc. Quím. Perú* **75**, 177–184 (2009).
5. Ferrer, D. *et al.* Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles. *Nano Lett.* **7**, 1701–5 (2007).
6. Chen, D., Li, C., Liu, H., Ye, F. & Yang, J. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions. *Sci. Rep.* **5**, 11949 (2015).
7. Foord, R. *et al.* Determination of Diffusion Coefficients of Haemocyanin at Low Concentration by Intensity Fluctuation Spectroscopy of Scattered Laser Light. *Nature* **227**, 242–245 (1970).
8. CONICET. *Curso Dispersión de Luz Dinámica*. 1–23 (1970).
9. Wikipedia. Dynamic light scattering. (2016). Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scatterin.
10. Perkampus, H.-H. in *UV-VIS spectroscopy and its application* **12**, 3–9 (Springer Laboratory, 1992).
11. C Brunatti L & A Martín. *Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. Introducción a la*



espectrofotometría (2010).

12. Wikipedia. Ultraviolet–visible spectroscopy. (2016). Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy.
13. Pérez, J. L., Murillo, R. & Gómez, R. *Espectroscopías Infrarroja Y Raman*. (2014).
14. John R. Ferraro, K. N. & Brown, C. W. in *Introductory Raman Spectroscopy* 1–94 (Academic Press, 1994). doi:10.1016/B978-0-12-254105-6.50004-4
15. Tanner, B. K. in *X-Ray Diffraction Topography* 1–23 (1976). doi:10.2307/20206579
16. Wikipedia. Ley de Bragg. (2016). Available at: https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg.
17. P.P. Simeonova, N. Opopol, M. I. L. in *Nanotechnology - Toxicological Issues and Environmental Safety* 232 (Springer, 2006).
18. Warren, B. E. *X-Ray Diffraction*. (Dover Publication, Inc., 1990).
19. Allen, T. D. & Goldberg, M. W. in *Encyclopedia of Cell Biology* **2**, 14–21 (Elsevier Ltd., 2016).
20. Marassi, R. & Nobili, F. *MEASUREMENT METHODS / Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy*. (2009). doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00071-X>
21. David B. Williams, C. B. C. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. (Springer Science & Business Media, 2009).
22. Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. (Springer, 1997).
23. Stephen J. Pennycook, P. D. N. *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. (Springer, 2011).
24. Reyes, Alejandro Baeza, A. G. *Principios de electroquímica analítica. Principios de Electroquímica Analítica* (2011).



3. Resultados y Discusión

En este capítulo se muestra la caracterización de todos los sistemas de nanopartículas bimetalicas: **Ag Ag@Pd**, **Ag Au@Pd**, **Au Ag@Pd** y **Au Au@Pd**.

3.1 Análisis mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

Se determinó el tamaño promedio de partícula en las NP's sintetizadas por el método del Polioliol tradicional (Fig. 3.1) en el que se presentan tamaños muy pequeños menores a 2 nm y/o aglomeraciones de 400 hasta 2000 nm, dando indicios de que el método no proporciona partículas homogéneas y las reacciones no se completan. Se descartó el análisis mediante DLS, ya que se puede medir directamente el tamaño de partícula mediante microscopía electrónica.

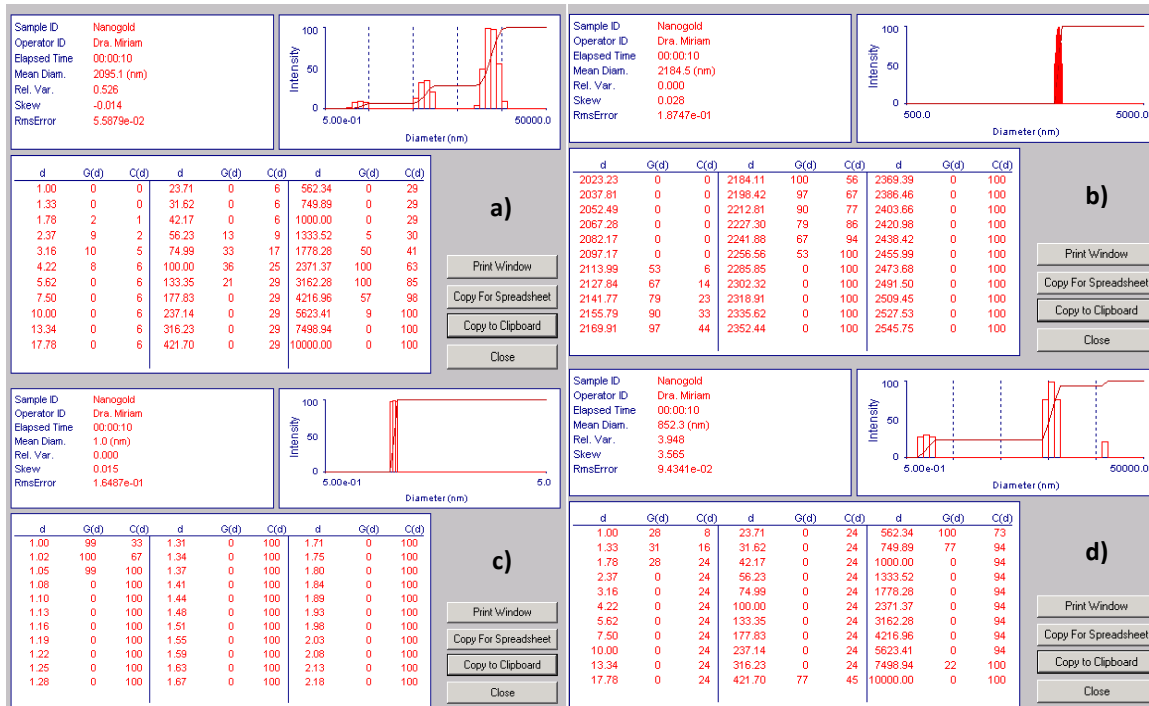


Fig. 3.1 Tamaño promedio de partícula mediante DLS de las NP's sintetizadas por el método de Polioliol, a) Ag Ag@Pd (62.5), b) Ag Au@Pd(100), c) Au Ag@Pd(62.5) y d) Au Au@Pd(100)

3.2 Análisis mediante Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

Al realizar el análisis UV-Vis a los sistemas de NP's obtenidos mediante el método del Poliol tradicional, se puede observar únicamente la interacción de la coraza de Paladio que recubre los núcleos de Au y Ag de las partículas (Fig. 3.2a). Se compararon los resultados obtenidos con los reportados en otros artículos y se observó que los espectros del Pd son similares en todos los casos (Fig. 3.2b y 3.2c). Por lo tanto, el análisis mediante espectroscopía UV-Vis también se descartó para todos los sistemas de partículas.

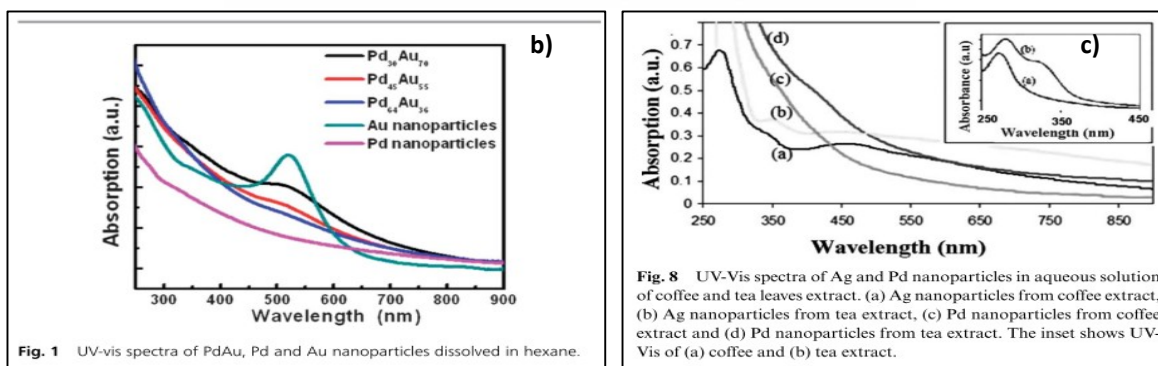
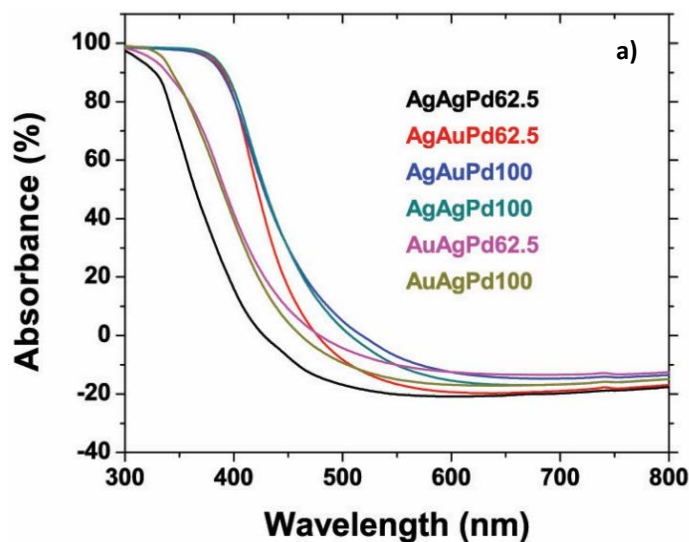


Fig. 3.2 a) Espectroscopía UV-Vis de los sistemas Ag@Pd y Au@Pd, **b).** Z. Yin, M. Chi, Q. Zhu, D. Ma, J. Sun, y X. Bao, «Supported bimetallic PdAu nanoparticles with superior electrocatalytic activity towards methanol oxidation», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 32, p. 9157, 2013. **c).** M. N. Nadagouda y R. S. Varma, «Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract», *Green Chem.*, vol. 10, n.º 8, p. 859, 2008.

3.3 Análisis mediante Espectroscopía Raman.

3.3.1 Método de Reducción Química.

Se realizaron estudios de espectroscopía Raman para todos los sistemas de NP's montados en carbón Vulcan y dejándose secar en el porta muestras de aluminio, gracias a la relativa facilidad con la que las muestras pueden lavarse y evaporar sus solventes a temperatura ambiente.

Se demuestra la presencia de las bandas características de los sistemas Au-Pd y Ag-Pd (Fig. 3.3) al ser comparadas con los resultados obtenidos en otros artículos publicados. (Fig. 3.4)

Como se puede observar, el Paladio, el Oro y la Plata aumentan la intensidad de las señales correspondientes a las bandas de absorción del carbono (1326 cm^{-1} y 1584 cm^{-1}).

Se puede demostrar la presencia de nanopartículas de Ag al obtener una señal en la banda de absorción cercana del número de onda 245 cm^{-1} .

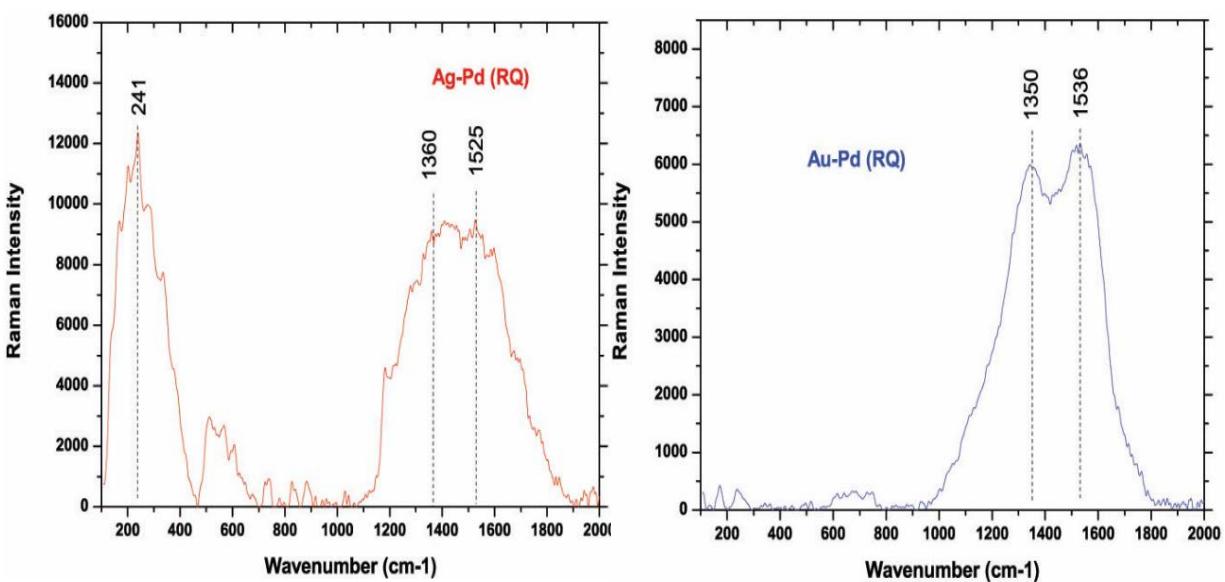


Fig. 3.3 Espectroscopía Raman de Sistemas Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ).

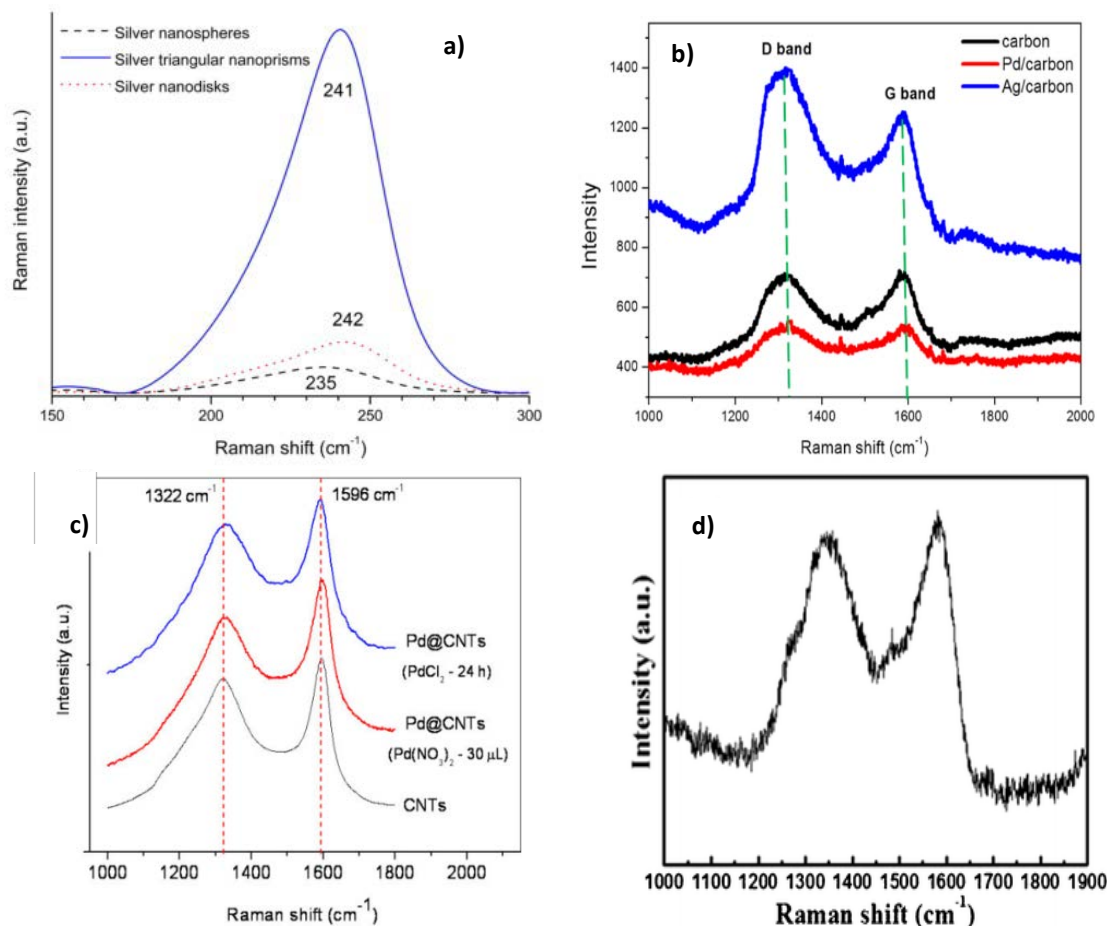


Fig. 3.4 a) Señales Raman del enlace Ag-O para diferentes morfologías de nanopartículas de Ag, *M. Ceballos, L. Acosta, C. Juriquilla, E. Nacional, y D. E. Superiores, «Shape transformation from silver triangular nanoprisms to nanodisks: Raman characterization and sculpturing mechanism», vol. 61, n.º April, pp. 77-82, 2015.* **b)** *J. G. Li, C. Y. Tsai, y S. W. Kuo, «Fabrication and characterization of inorganic silver and palladium nanostructures within hexagonal cylindrical channels of mesoporous carbon», Polymers (Basel), vol. 6, n.º 6, pp. 1794-1809, 2014.* **c)** *S. Hevia, P. Homm, A. Cortes, V. Núñez, C. Contreras, J. Vera, y R. Segura, «Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes», Nanoscale Res. Lett., vol. 7, n.º 1, p. 342, 2012.* **d)** *Au@Pd/Grafeno, G. H. Jeong, D. Choi, M. Kang, J. Shin, J. Kang, y S.-W. Kim, «One-pot synthesis of Au@Pd/graphene nanostructures: electrocatalytic ethanol oxidation for direct alcohol fuel cells (DAFCs)», RSC Adv., vol. 3, n.º 23, p. 8864, 2013.*

3.3.2 Método del Poliol.

Se realizó una espectroscopía Raman a las soluciones líquidas de nanopartículas (Fig. 3.5) en donde se observa solamente la interacción del Etilenglicol en la que están diluidas. Sin aportar información, en los demás sistemas se utilizaron solamente muestras secas.

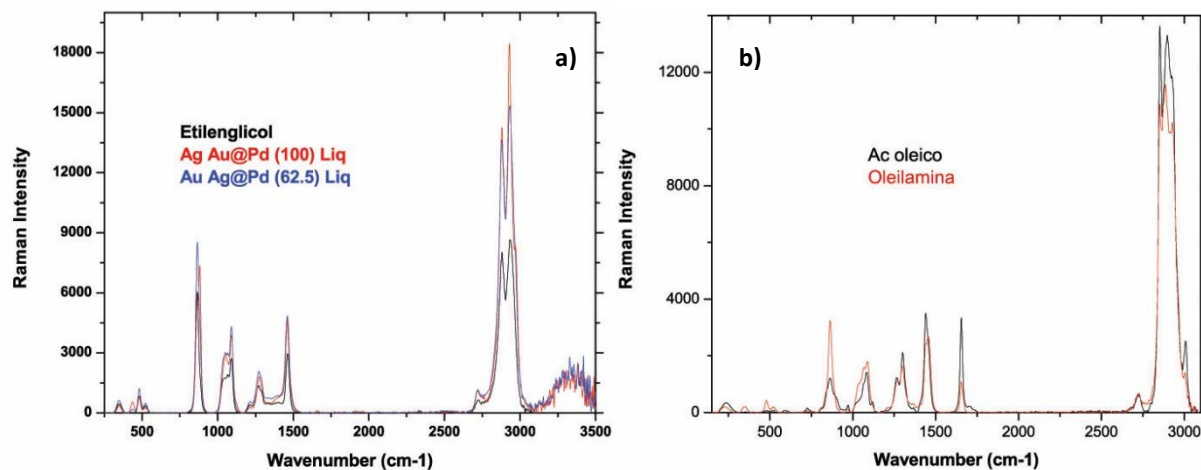


Fig. 3.5 Espectroscopía Raman de muestras de: a) Au@Pd y Ag@Pd en estado líquido comparadas con Etilenglicol puro, b) Surfactantes Ácido Oleico y Oleilamina puros.

3.3.3 Método del Poliol con control de temperatura (Olei/Olei).

Al igual que en las NP's sintetizadas mediante Reducción Química, se pueden apreciar las bandas características de la plata (243 cm⁻¹) y del Carbono.

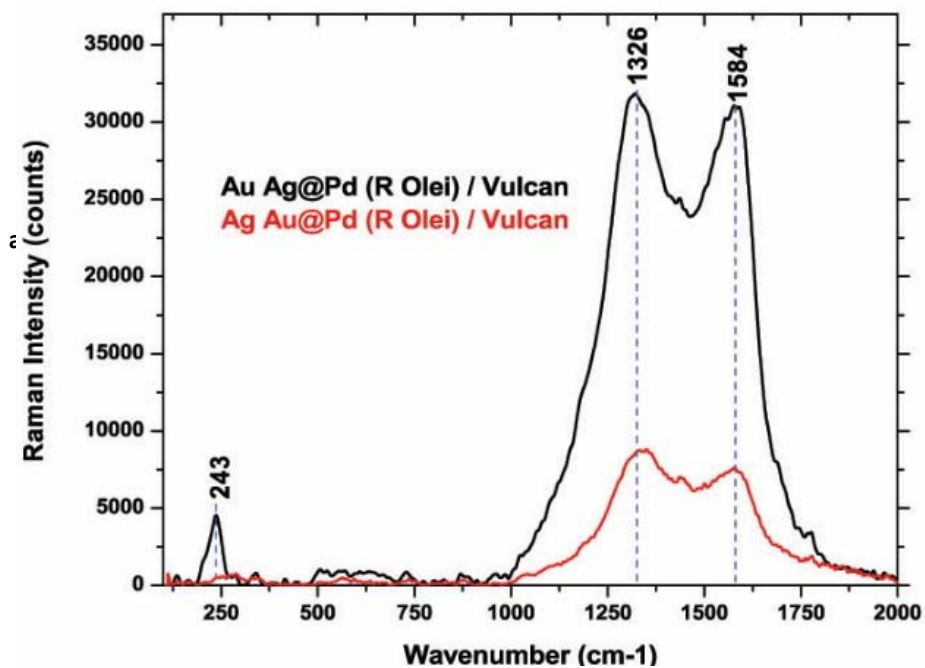


Fig. 3.6 Espectroscopía Raman de los sistemas Ag Au@Pd (R Olei) y Au Au@Pd (R Olei) soportados en carbón Vulcan

3.3.4 Método del Polirol con control de temperatura (PVP).

De nueva cuenta, se obtuvieron señales en las bandas de absorción características de los sistemas Au@Pd y Ag@Pd (Fig. 3.7). La similitud entre los elementos nobles (Au, Ag y Pd) que constituyen las NP's estudiadas hace que, en general, las señales Raman tengan un gran parecido entre ellas.

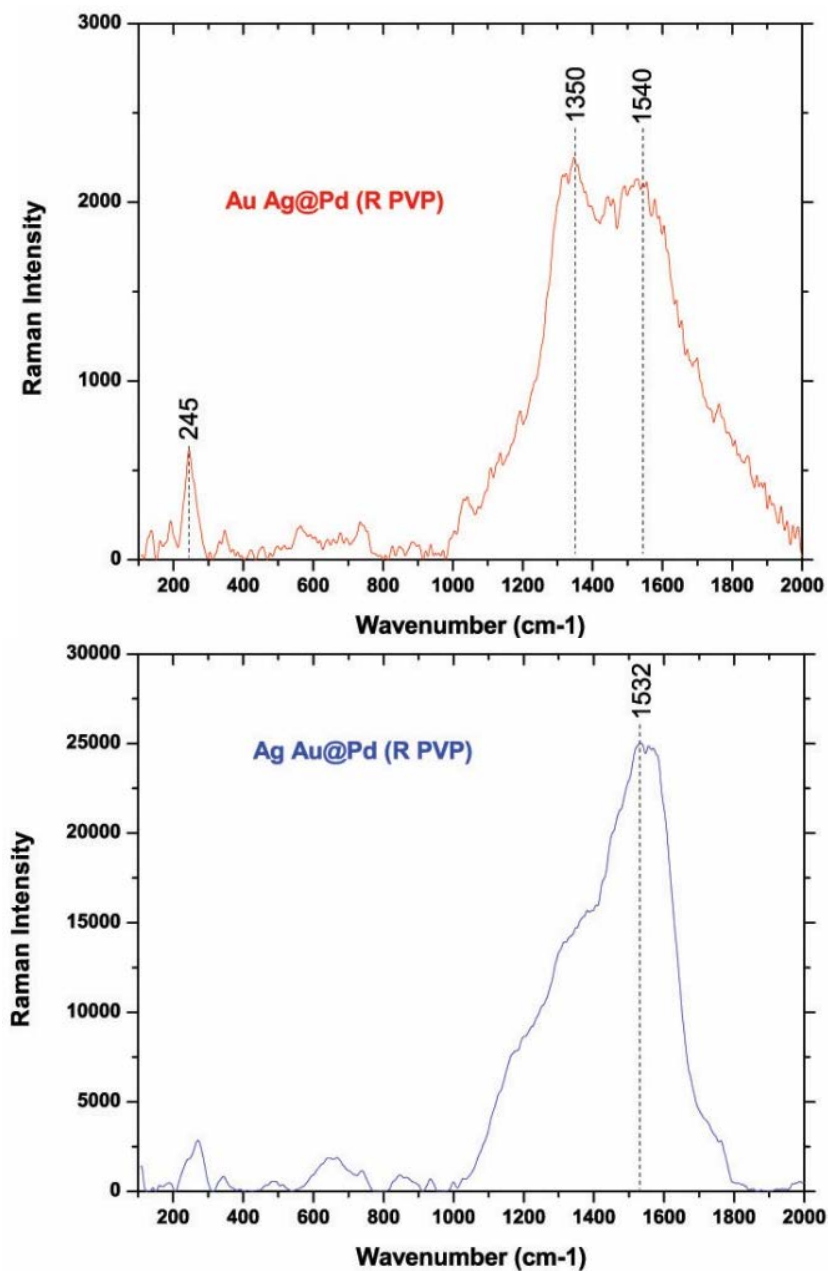


Fig. 3.7 Espectroscopía Raman de Sistemas Au Ag@Pd (R PVP) y Ag Au@Pd (R PVP).

3.4 Análisis mediante Difracción de Rayos X (DRX).

3.4.1 Método de Reducción Química.

Se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (XRD) mediante haces divergentes a los sistemas de NP's Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ) y se pudieron observar sus ángulos de difracción 2θ .

Las estructuras que se forman tanto en aleación (Reducción Química) como en Core-Shell (Poliol) son del mismo tipo ($Fm\bar{3}m$) como se puede ver en la tabla 3.1.

Tabla 3.1

PDF#	Elementos	Estructura	Parámetro de red a_0 (Å)
04-0783	Ag	$Fm\bar{3}m$ (225)	4.086
07-0784	Au		4.078
46-1043	Pd		3.890
03-7261	Ag-Pd		3.976
15-1217	Au-Pd		4.002

Si analizamos la estructura de cada uno de los elementos: Plata, el Oro, el Paladio; y sus aleaciones: Ag-Pd y Au-Pd; además de los parámetros de red que son muy cercanos, se puede concluir que dentro de la red cristalina pueden intercambiarse fácilmente los átomos de lugar sin que afecte notablemente su estructura. Por lo tanto, no es de extrañar que la mayor o menor cantidad de elementos presentes en la muestra provoquen un corrimiento en los ángulos del difractograma.

Se puede notar al comparar los resultados con PDF's de Au, Ag, Au-Pd y Ag-Pd, y la buena concordancia entre ellos. En los difractogramas se nota un pequeño corrimiento hacia la plata en el caso de Ag-Pd(RQ) y un corrimiento mas notable hacia el Oro en el caso de Au-Pd(RQ) (Fig. 3.8). También se hacen notar los ángulos característicos de los sistemas.

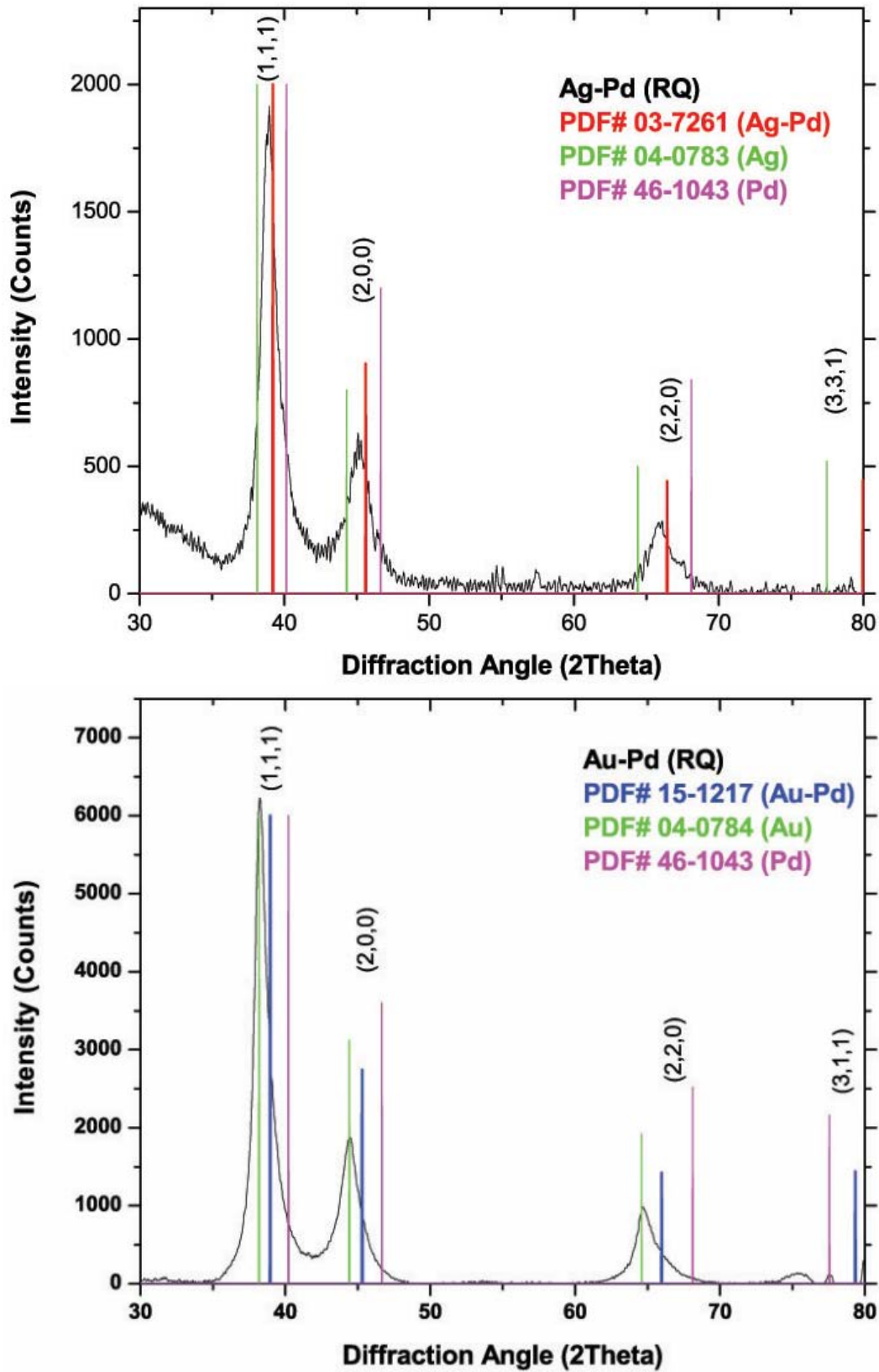
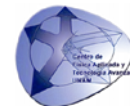


Fig. 3.8 Espectro DRX de sistemas Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ) mediante haces paralelos.



3.4.2 Método del Poliol.

Como se puede observar en la Fig. 3.9, en Difracción de Rayos X (DRX), se obtuvo una señal parecida a un material amorfo y no se logró obtener información por dos motivos:

- 1.- El ácido Oleico, la Oleilamina y el Etilenglicol no permiten la interacción del haz con las partículas.
- 2.- Aunque se demostró la presencia de aglomerados mediante DLS, el tamaño promedio de partícula es muy pequeño y no permite una correcta interacción del haz de Rayos X.

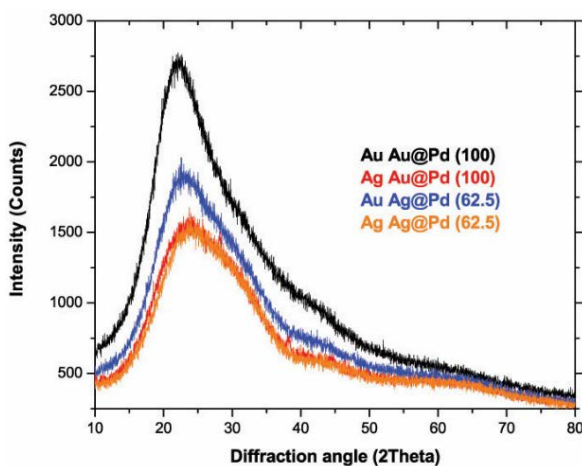
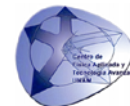


Fig. 3.8 DRX de NP's sintetizadas por el método del Poliol.

3.4.3 Método del Poliol con control de temperatura (Olei/Olei).

Se lograron observar ángulos de difracción de las NP's de Ag-Pd y Au-Pd, sin embargo, aparecieron otras señales como la de Cloruro de Sodio (NaCl) y algunas partículas libres de plata (Fig. 3.9). La presencia de estos componentes se atribuyó a la limpieza incompleta de las soluciones que contienen, entre otros, precursores no reducidos, residuos de la síntesis, reductores y surfactantes aún no eliminados. Pero, por otro lado, indica que el mecanismo de reacción propuesto en el capítulo 2.1 se ajusta a los datos experimentales.



Desde éste punto de la investigación se tornó indispensable la correcta limpieza de las muestras que fueron sintetizadas mediante el método del Poliol, removiendo todo el Etilenglicol, surfactante y precursor aún presente.

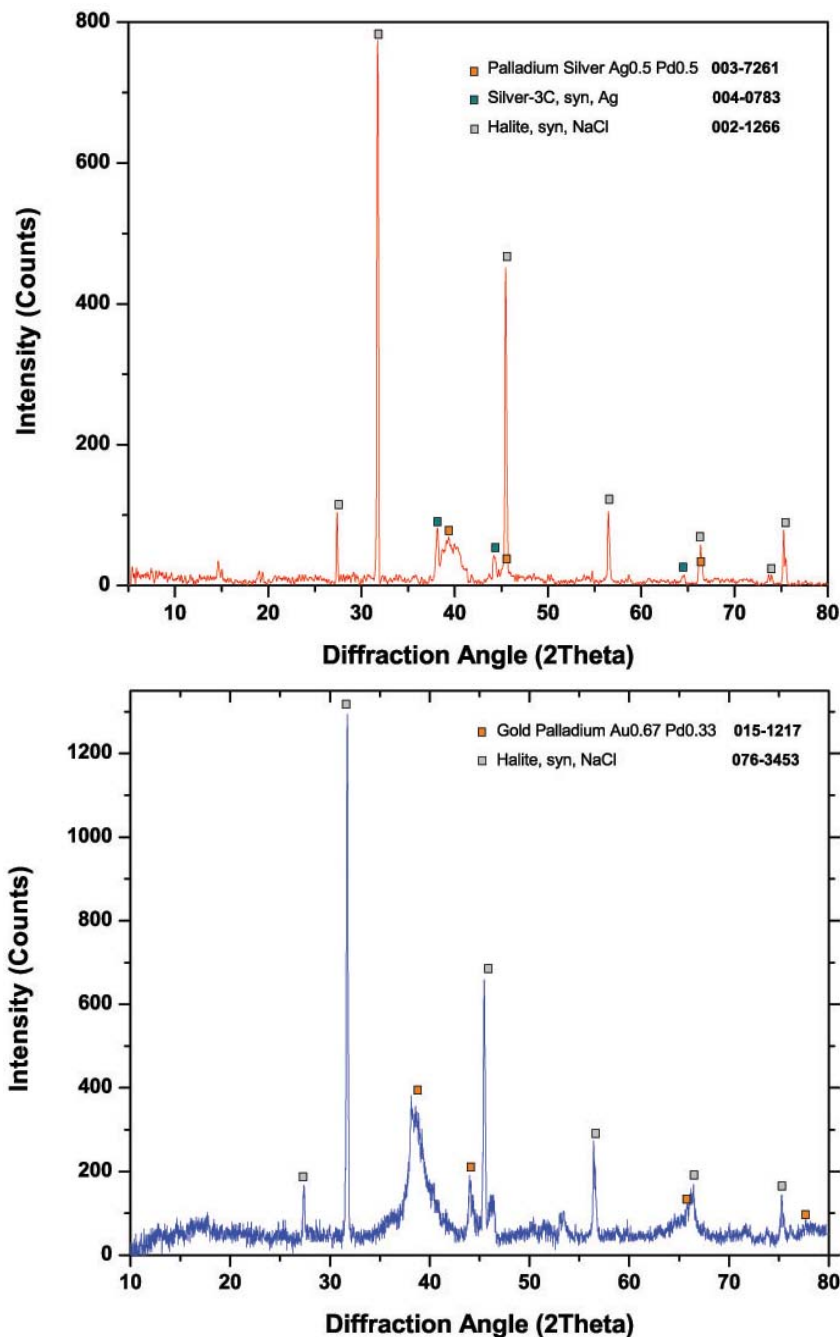


Fig. 3.9 Espectro DRX de sistemas Ag Au@Pd (R Olei) y Au Ag@Pd (R Olei) mediante haces divergentes. Se observa también la presencia de otros componentes.

3.4.4 Método del Poliol con control de temperatura (PVP).

Se observó una notable mejoría con respecto a anteriores síntesis, ya que no existe presencia de sales y contaminantes. En el caso de Au Ag@Pd (R PVP), el espectro presenta un corrimiento hacia el Pd. En el caso de Ag Au@Pd (R PVP) el corrimiento es hacia el Au y presentado ángulos característicos del Pd, mostrando un posible arreglo tipo Core-Shell con ambas estructuras bien definidas (Fig. 3.10).

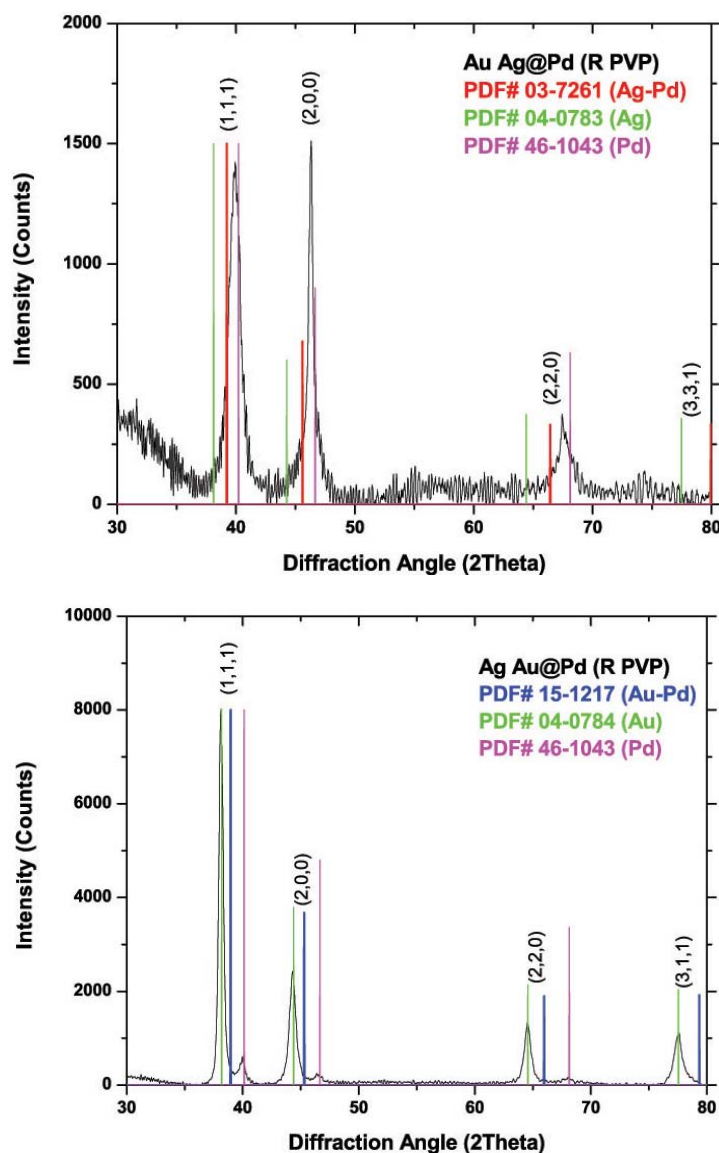


Fig. 3.10 Espectro DRX de sistemas Ag Au@Pd (R PVP) y Au Ag@Pd (R PVP) mediante haces paralelos.

3.5 Análisis mediante Microscopía Electrónica

3.5.1 Método de Reducción Química.

Con este método se esperaban resultados diversos en cuanto a morfología, tamaño y capacidad catalítica, ya que el proceso reduce el control sobre el crecimiento y tipo de estructura resultante, dando en su mayoría una aleación de los elementos constitutivos.

En microscopía STEM se observan aglomerados de NP's dentro del surfactante (contraste claro), pero se observa buena dispersión de los aglomerados y de las nanopartículas dentro de ellos. (Fig. 3.11 y 3.12). En cuanto a tamaño promedio de partículas se observan entre 5 y 6 nm en los casos de los sistemas Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ).

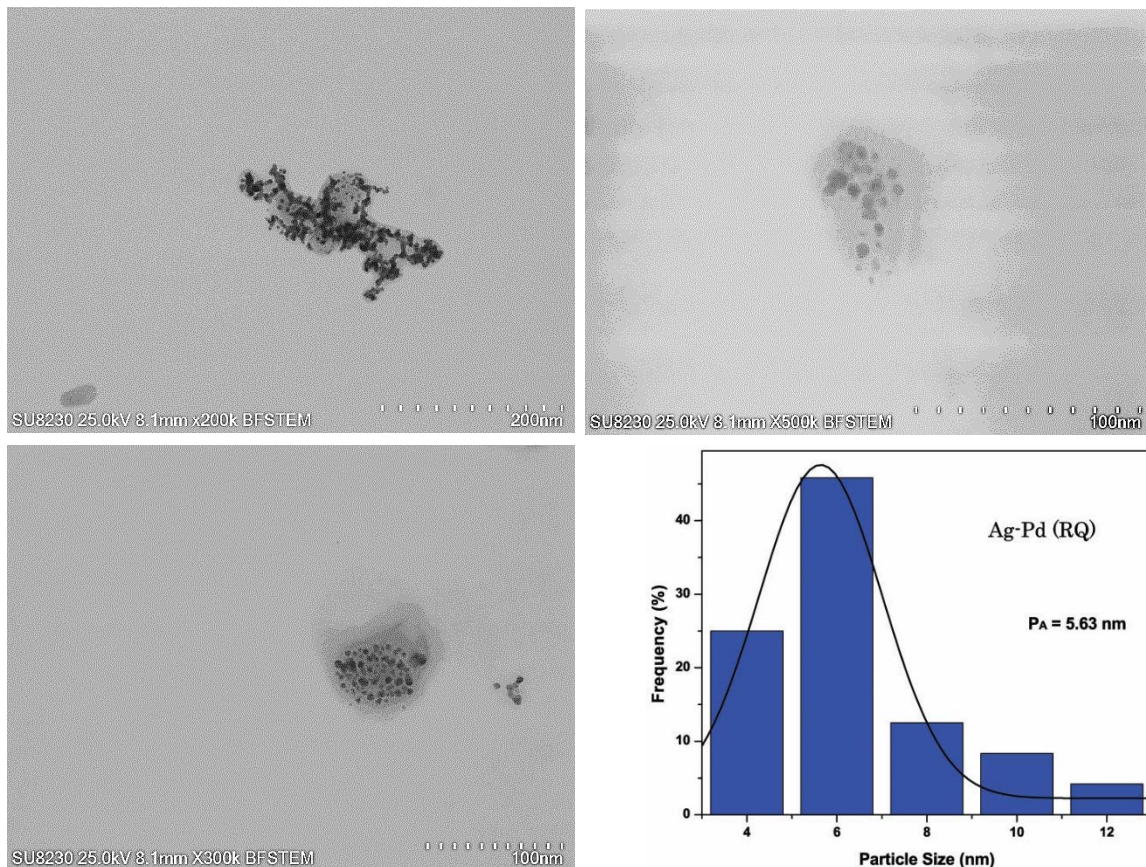


Fig. 3.211 Microscopía STEM de sistema de NP's Ag-Pd (RQ) y tamaño promedio de partícula.

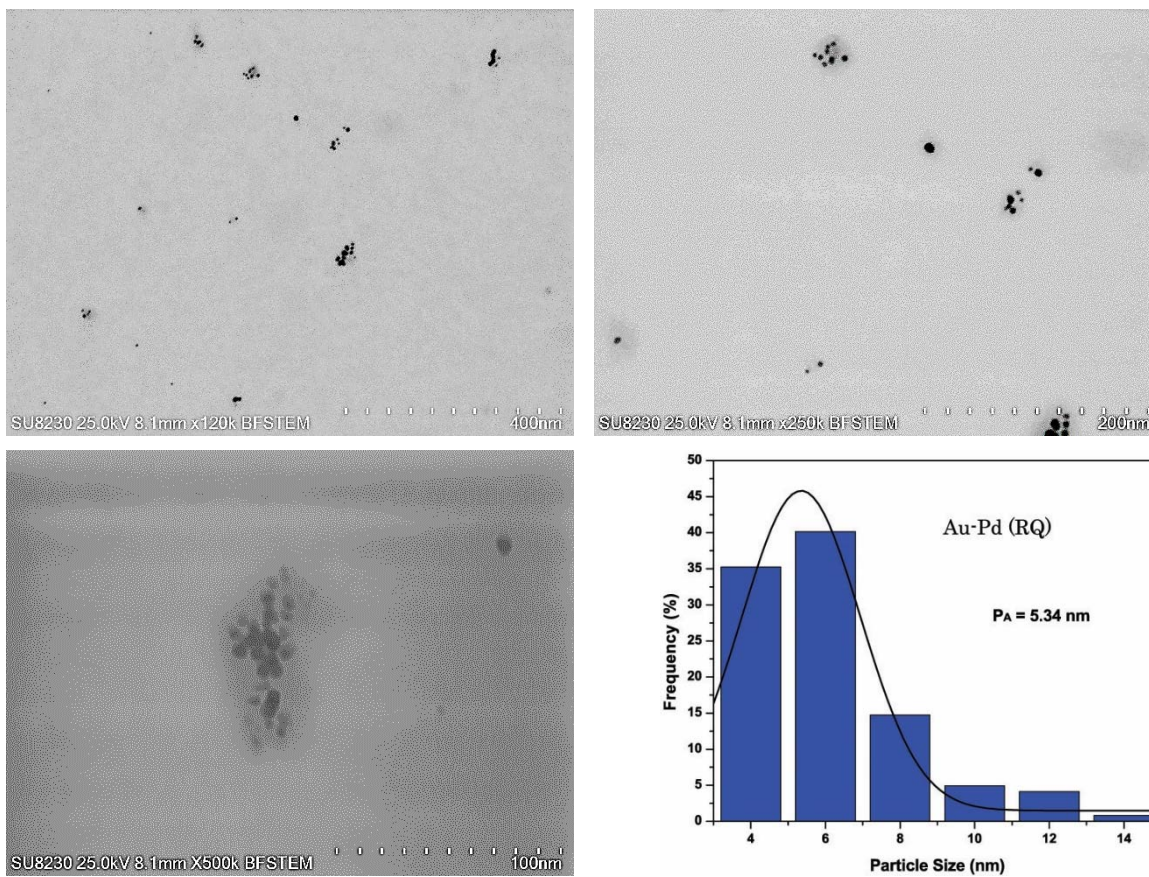


Fig. 3.12 Microscopía STEM del sistema de NP's Au-Pd (RQ) y tamaño promedio de partícula.

Con el detector EDS se observó la constitución de los aglomerados para determinar si se encontraban mayormente en aleación o en Core-Shell. Como es de esperar y se demuestra en la Fig. 3.13, la síntesis por reducción química forma en su mayoría nanopartículas bimetalicas tipo aleación.

Con la espectroscopía EDS se demostró la presencia de los elementos constituyentes de las nanopartículas Oro, Plata y Paladio, y la presencia del carbono y cobre propios de la rejilla y el aluminio del cual está hecho el portamuestras (Fig. 3.14).

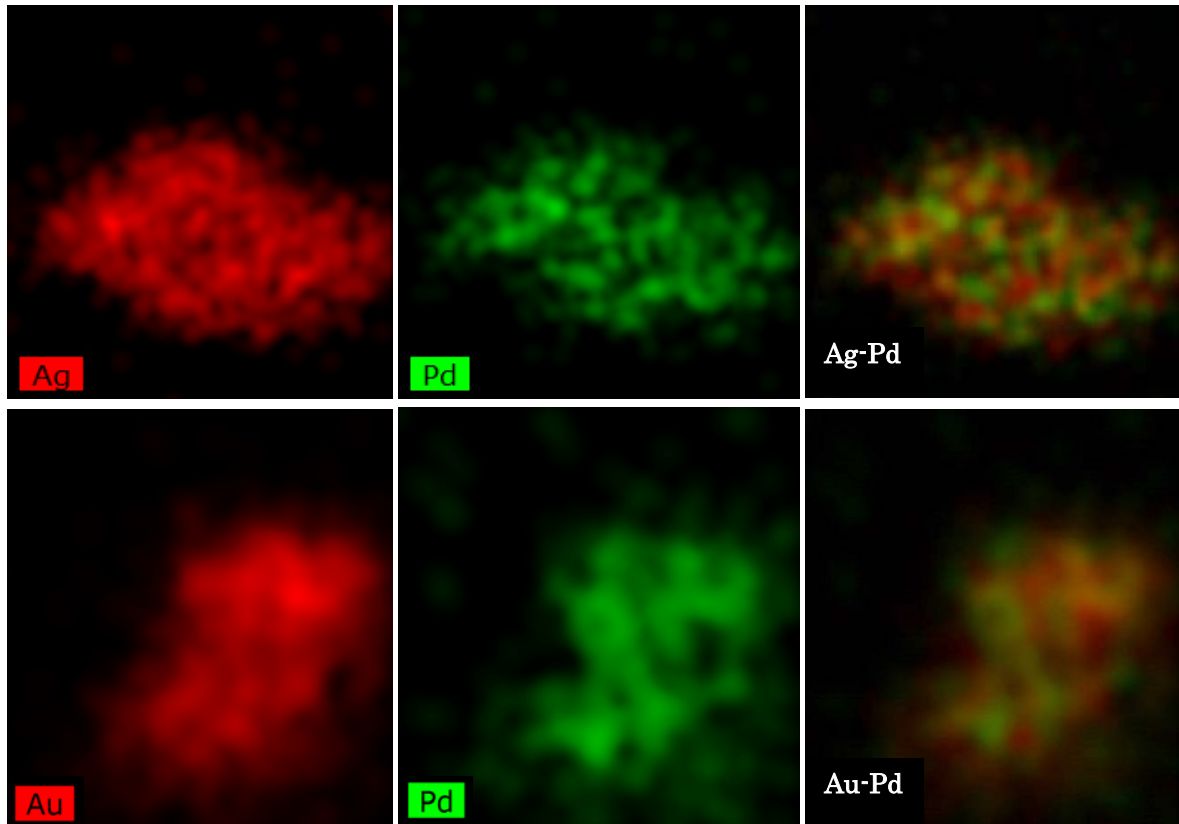


Fig. 3.13 Mapeo EDS de Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ).

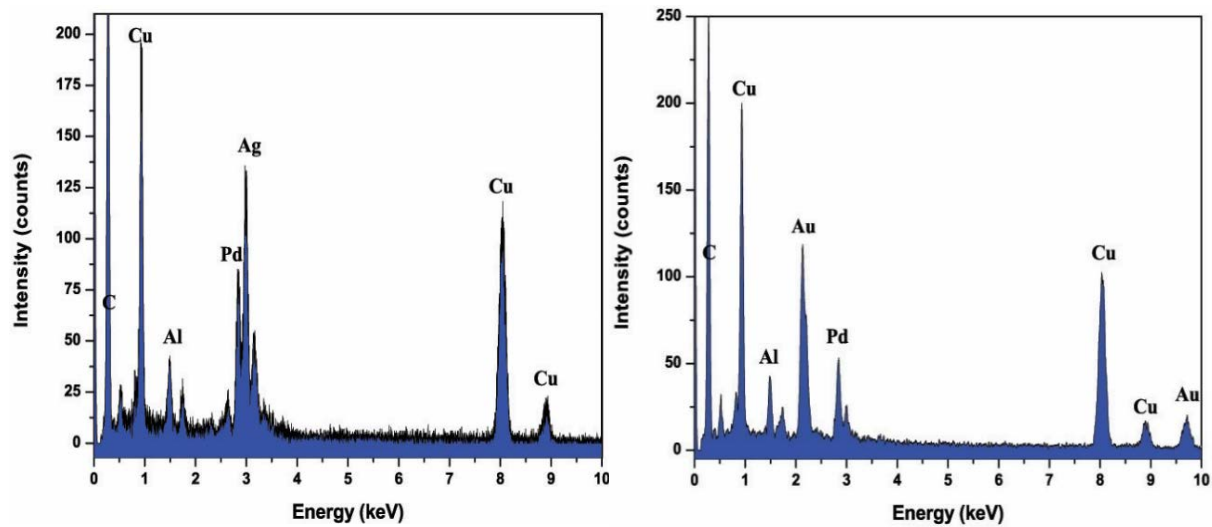


Fig. 3.14 Espectro EDS de Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ).

3.5.2 Método del Poliol.

Fue importante observar el tamaño, la homogeneidad y la dispersión de las partículas para explicar el resultado bimodal obtenido mediante DLS, así que se confirmó mediante microscopía STEM. Se observaron una gran cantidad de pequeñas partículas dispersas y grandes cúmulos (mayores a 400 nm) formados por la gran cantidad de surfactante. La excesiva cantidad de material orgánico (reductor y surfactante) se demostró al observar el daño que provocaba el haz de electrones emitido del microscopio al realizar el barrido (Fig. 3.15).

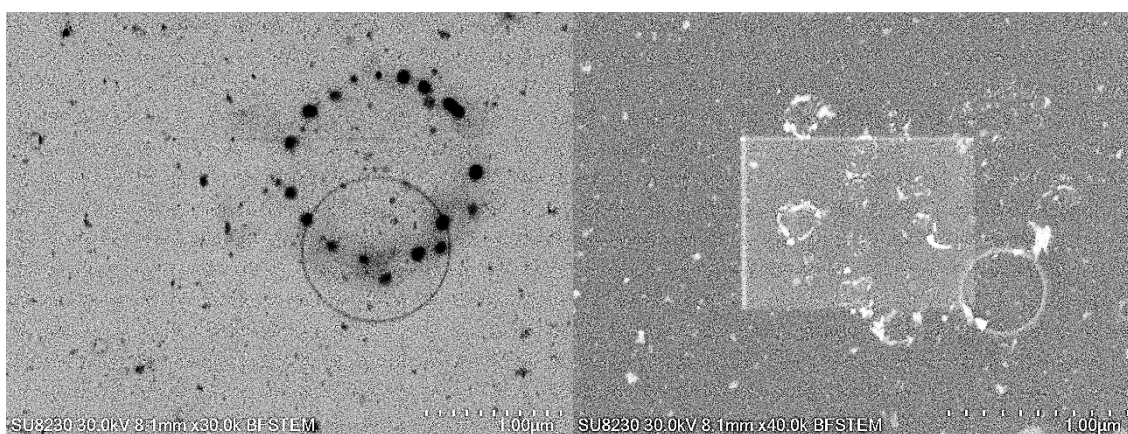


Fig. 3.15 Imágenes de STEM de Ag Ag@Pd(62.5) (síntesis por Método de Poliol)

Los demás sistemas presentaron resultados similares en las imágenes de microscopía (Fig. 3.16), una excesiva cantidad de surfactante y reductor, partículas menores a 2 nm y aglomeraciones de partículas mayores a 400 nm. Era de esperar que los resultados de otras técnicas de caracterización mostraran escasa información debido a los dos factores mencionados anteriormente.

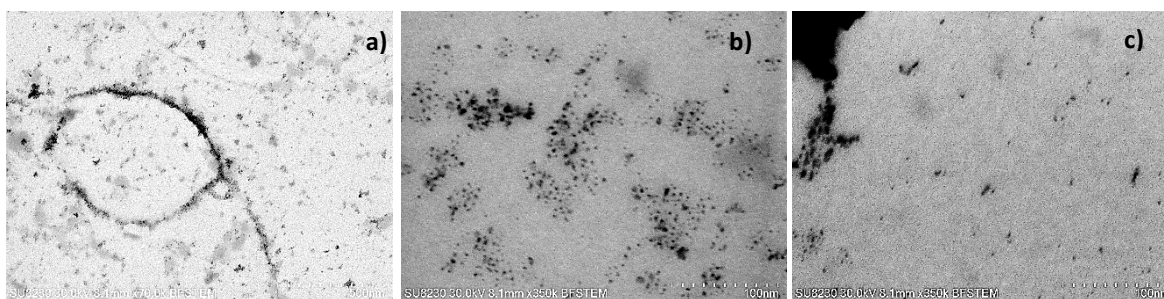


Fig. 3.16 Imágenes de STEM de a) Ag Au@Pd (100), b) Au Ag@Pd (62.5) y c) Au Au@Pd(100)



3.5.3 Método del Poliol con control de temperatura (Olei/Olei).

Mediante microscopía electrónica de barrido-transmisión se pudieron observar las partículas bimetalicas, calcular el tamaño promedio de partícula, observar su homogeneidad y su dispersión.

En general, se observa una gran homogeneidad en tamaño de partícula para todos los sistemas (entre los 20-25 nm) y mostrando una buena dispersión sin aglomeraciones entre partículas.

En comparación con las partículas sintetizadas tradicionalmente, se observa una menor contaminación por el exceso de surfactante y una menor acumulación de las mismas.

Recordemos que se redujo la cantidad de surfactante en la síntesis, se mantuvieron los mismos tiempos de reacción y se utilizaron las mismas temperaturas de la síntesis tradicional, además de utilizar el sistema de recirculación de agua para evitar pérdidas de masa, así como el recipiente recubierto que permite minimizar las pérdidas de calor y homogeneizar la temperatura del aceite de silicón.

Es de notarse que todos los ajustes mencionados anteriormente, incrementaron aproximadamente 10 veces el tamaño de partícula con respecto al de la síntesis tradicional del Poliol.

En la Fig. 3.17 se indica del lado izquierdo la imagen tal como se obtuvo con el microscopio en modo STEM, y del lado derecho, la gráfica que denota el tamaño promedio de partículas del sistema correspondiente.

También se realizó un estudio de microscopía STEM para observar el correcto soporte de las NP's en el carbón Vulcan funcionalizado. (Fig.3.18)

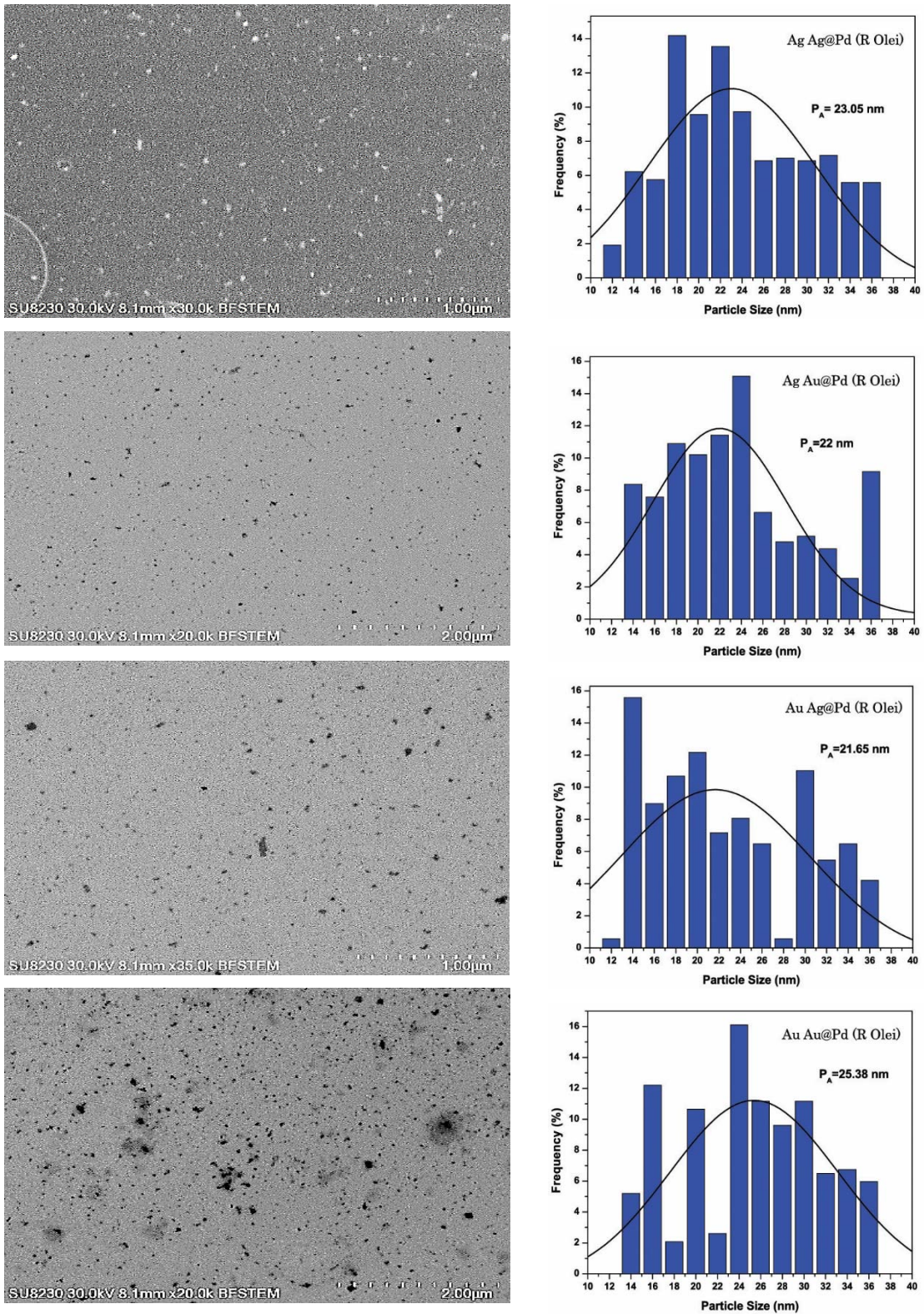


Fig. 3.17 Imágenes STEM y tamaño de partícula correspondiente a los sistemas de NP's sintetizadas con Control de Temperatura y Oleilamina/Ácido Oleico como surfactante.

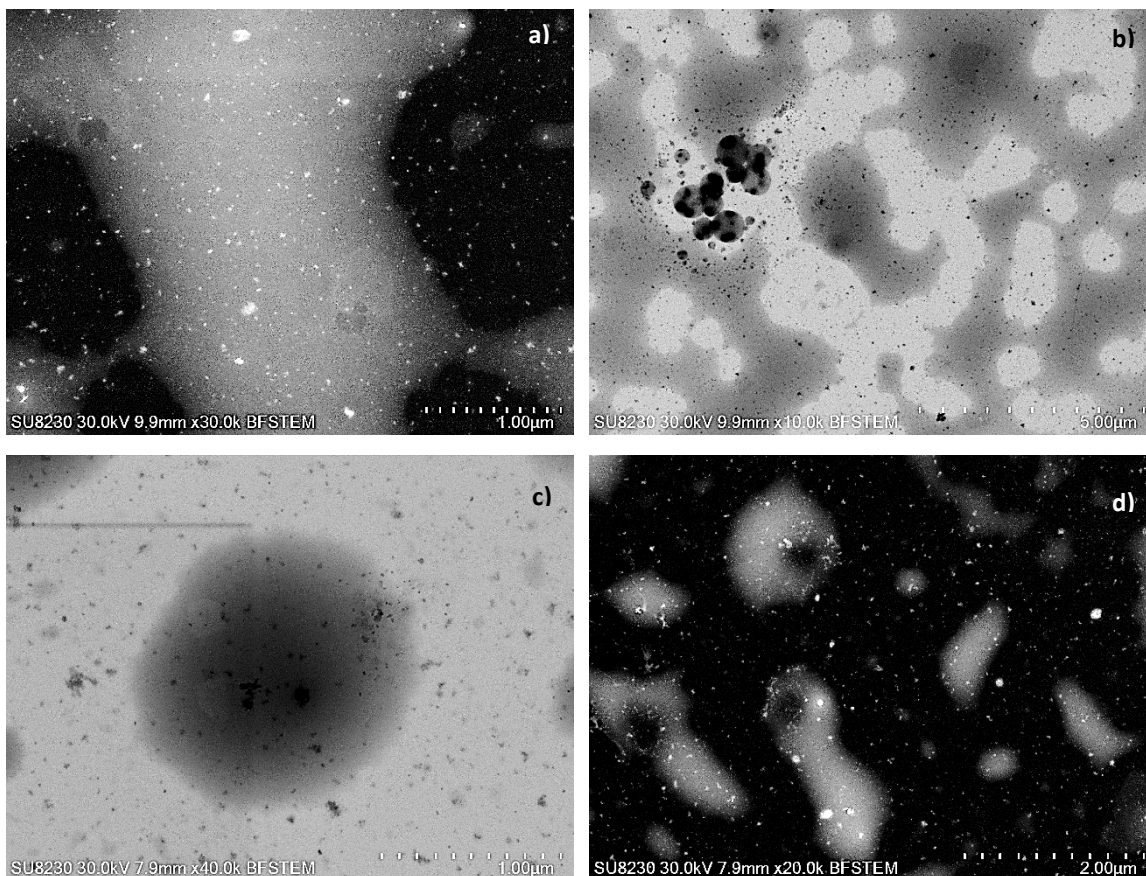


Fig. 3.18 Imágenes STEM de NP's soportadas en carbón Vulcan: a) Ag Ag@Pd (R Olei), b) Ag Au@Pd (R Olei), c) Au Ag@Pd (R Olei) d) Au Au@Pd (R Olei)

3.5.4 Método del Poliol con control de temperatura (PVP).

Al observar las NP's mediante microscopía STEM, se notaron claramente la formación en Core-Shell en ambos sistemas Ag Au@Pd (R PVP) y Au Ag@Pd (R PVP). El tamaño de partícula promedio, aunque es más pequeño que en los otros métodos de síntesis, muestra una gran homogeneidad y dispersión, además de una reducida cantidad de material orgánico que permite una mejor resolución en la imagen. En la Figura 3.19 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía STEM del sistema de NP's bimetalicas de Au Ag@Pd obtenida mediante éste método de síntesis. De igual manera se muestran en la Fig. 3.20 las imágenes y tamaño de partícula correspondientes al sistema Ag Au@Pd.

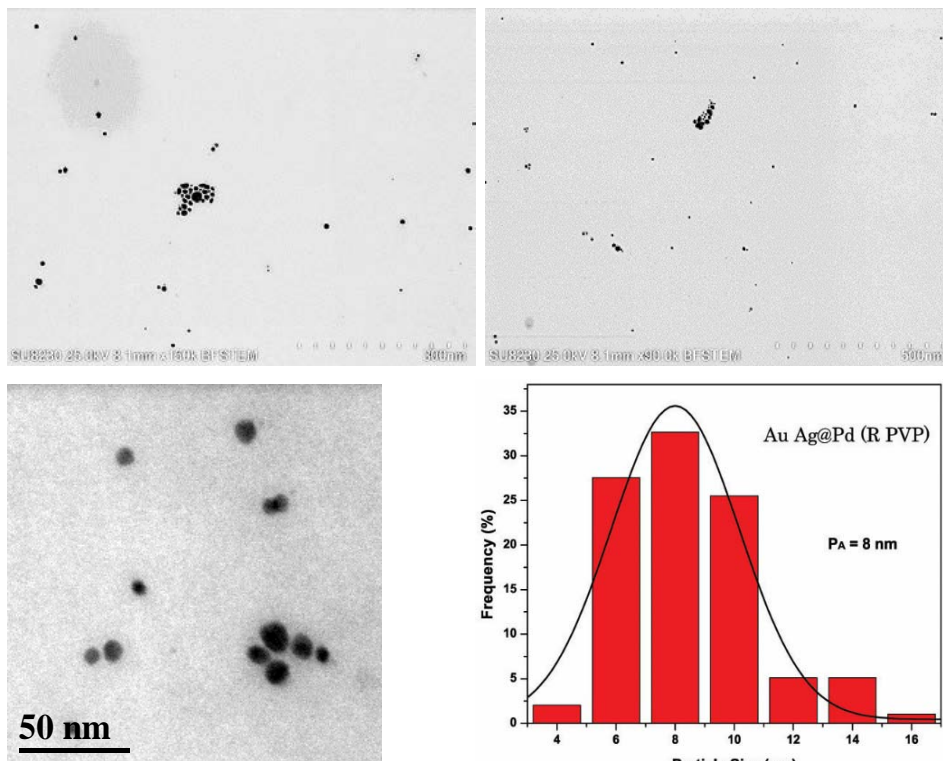


Fig. 3.19 Imágen de STEM de NP's de Au Ag@Pd (R PVP) y tamaño de partícula promedio.

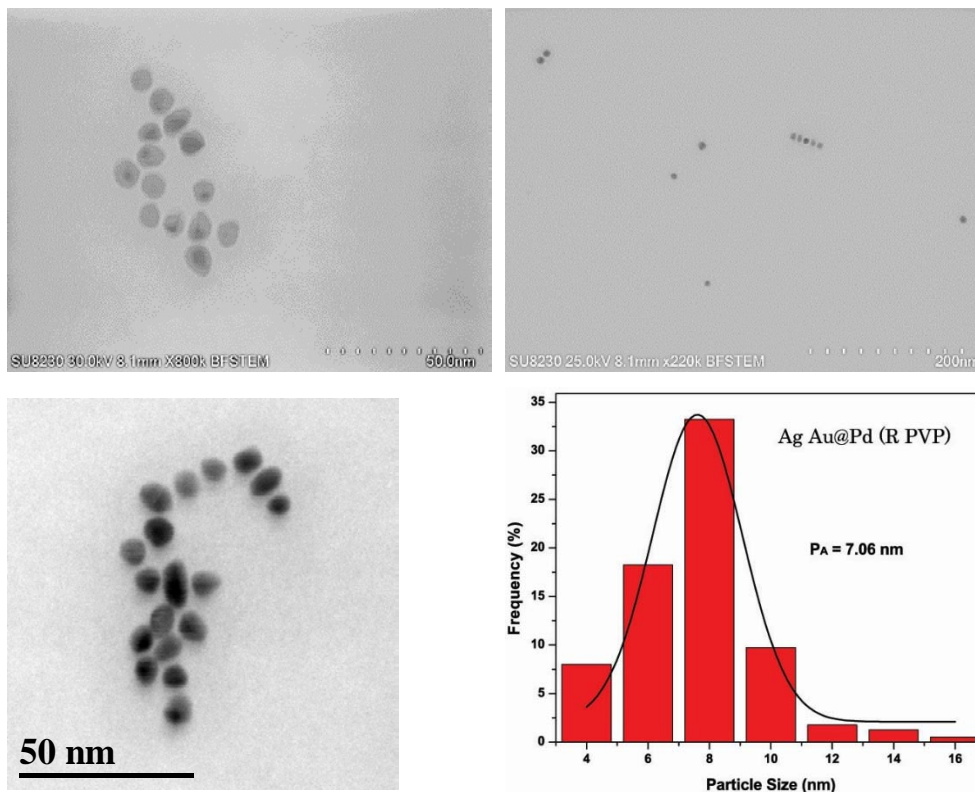


Fig. 3.20 Imágen de STEM de NP's de Ag Au@Pd (R PVP) y tamaño de partícula promedio.

Como bien se puede apreciar en el contraste de las imágenes anteriores, la formación del Núcleo-Coraza en el caso de Ag-Au@Pd es muy notoria, ya que el peso atómico del Oro (196.96) y el Paladio (106.42) son muy distintos, no así, en el caso del Paladio y la Plata (107.86).

Para la determinación de los metales que forman las nanopartículas, se obtuvieron espectroscopías y mapeos mediante el detector de Energía Dispersiva (EDS) instalado en el microscopio.

Aunque en ambos casos se contó con la presencia de elementos como el cobre y el carbono propios de la rejilla y la presencia de aluminio del cual está constituido el portamuestras, el Paladio, el Oro y la Plata se muestran de manera clara y satisfactoria.

En la Fig. 3.21 y 3.22 se muestran los resultados obtenidos para cada sistema. Es de notarse que la semilla no presentó contribución en ningún resultado de EDS ya que su tamaño es relativamente más pequeño que el resto de la NP.

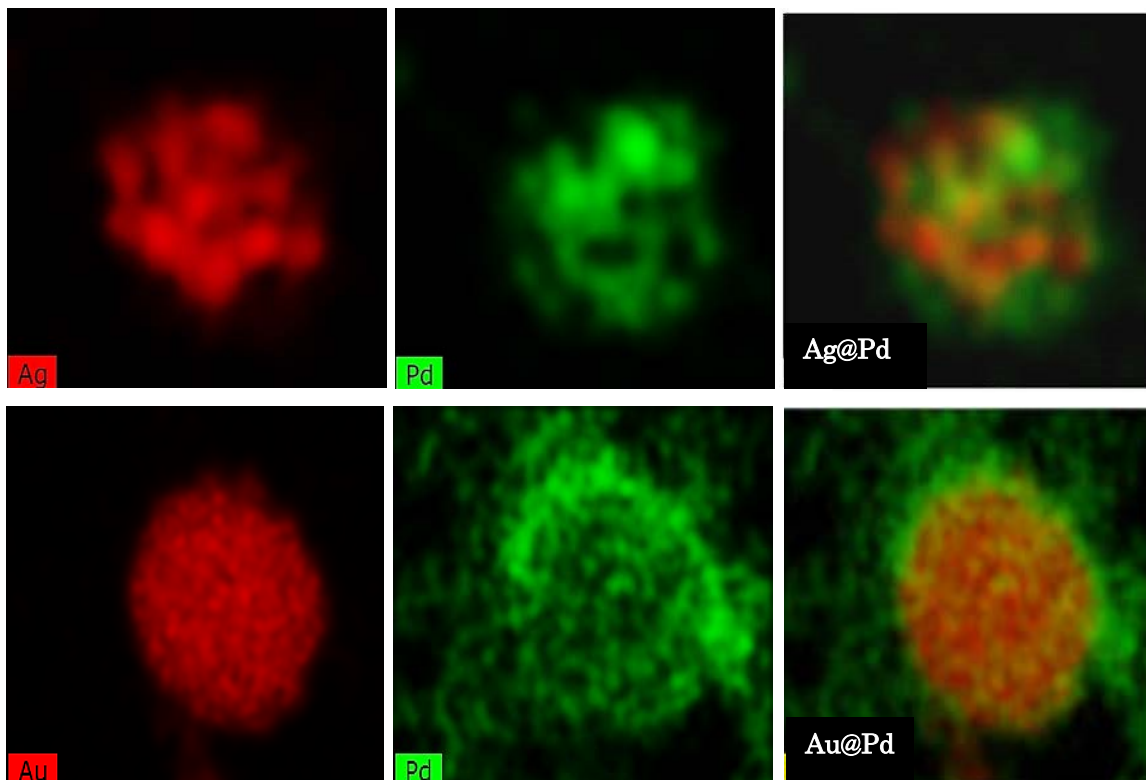


Fig. 3.21 Mapeo EDS de Au Ag@Pd (R PVP) y Ag Au@Pd (R PVP).

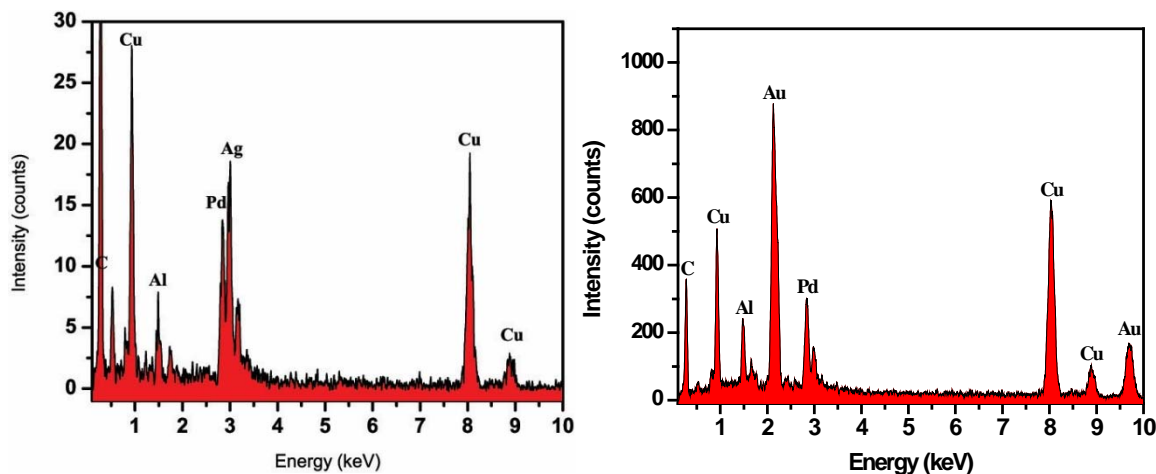


Fig. 3.22 Espectroscopía EDS de Au Ag@Pd (R PVP) y Ag Au@Pd (R PVP).

3.6 Análisis mediante Voltamperometría Cíclica.

3.6.1 Método de Reducción Química.

Los resultados de voltametría cíclica para las partículas sintetizadas mediante reducción química arrojaron buenos resultados, ya que la limpieza de las partículas es considerablemente mas sencilla y eficiente como mencionamos anteriormente. Esto se debe al tipo de reductor en la reacción: en el caso del método del Poliol, se utiliza Etilenglicol que es mas difícil de remover, y en el caso de la Reducción Química se utiliza agua desionizada. Era de esperar que una mejor limpieza resultara en un mejor soporte sobre carbon Vulcan, un mejor depósito sobre el electrodo de trabajo y por tanto, una mejor señal en los voltamperogramas.

Es importante señalar que, al analizar los perfiles catalíticos de las NP's bajo las mismas condiciones de síntesis mediante reducción química, limpieza, soporte en Vulcan, adición de Nafión, carga en el electrodo, medio electrolítico ácido y condiciones del experimento, las partículas de Ag-Pd comparadas con las de Au-Pd resultaron ser mas eficientes como se observa en la Fig. 3.23.

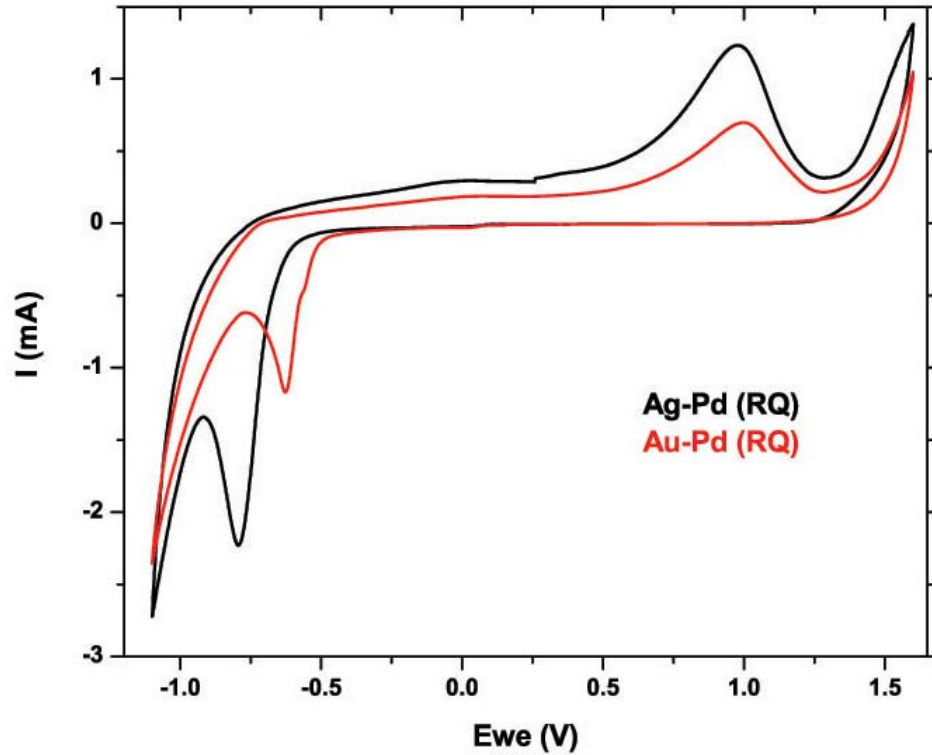


Fig. 3.23 Voltamperometría Cíclica de Sistemas Ag-Pd (RQ) y Au-Pd (RQ).

3.6.2 Método del Poliol.

En la Fig. 3.24 se observan los perfiles del comportamiento electrocatalítico de los sistemas de NP's para medio alcalino y ácido. Los voltamperogramas arrojan un comportamiento débil en la reacción Redox.

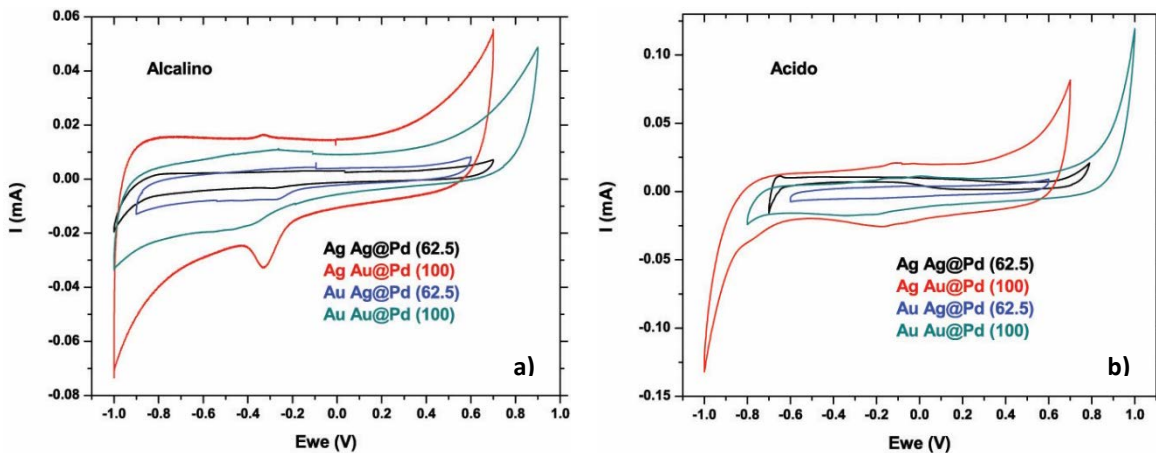
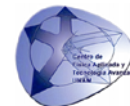


Fig. 3.24 Voltamperogramas de NP's sintetizadas por el método del Poliol en a) Medio Alcalino y b) Medio Ácido



3.6.3 Método del Polirol con control de temperatura (Olei/Olei).

Se probaron, para voltamperometría cíclica, las NP's tanto en medio alcalino como en medio ácido (Fig. 3.25) y se observa en ambos casos un mejor comportamiento electrocatalítico en las NP's sintetizadas por éste método.

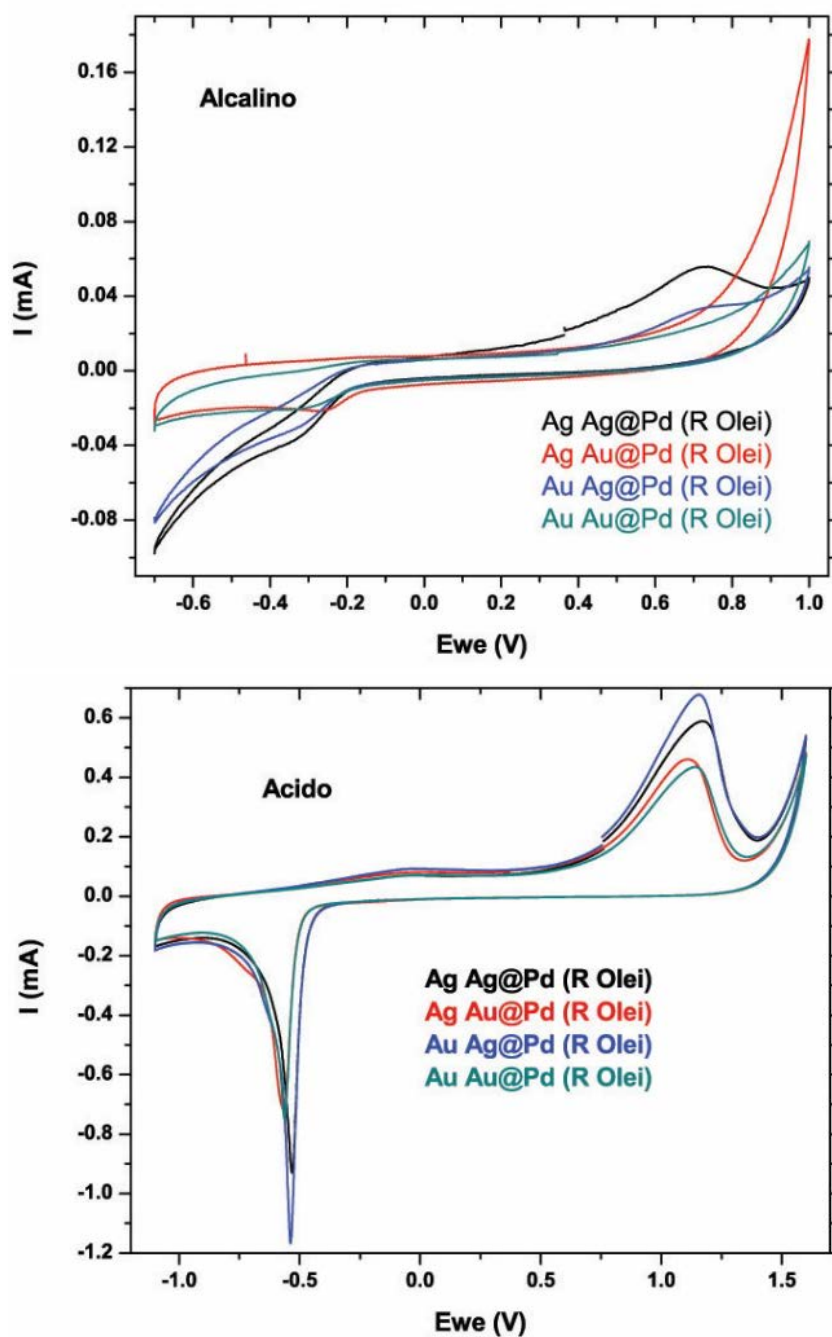
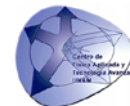


Fig. 3.25 CV de sistemas de NP's en medio Alcalino y Ácido.



Es importante señalar que las partículas de Ag@Pd, independientemente de las semillas utilizadas, presentan mejores propiedades catalíticas que sus homólogas de Au@Pd y, además, las NP's con semillas de diferente elemento que su núcleo también fueron más eficientes (es el caso de Ag Au@Pd y Au Ag@Pd).

Al comparar el método tradicional contra el Método con Control de Temperatura (Fig. 3.26) se justifica el desuso de las NP's sintetizadas por el método tradicional. No existió una diferencia notable al variar las concentraciones molares del núcleo (62.5 mM vs. 100 mM), por lo que se puede justificar el uso de una sola concentración (62.5 mM) en los métodos de síntesis con control de temperatura.

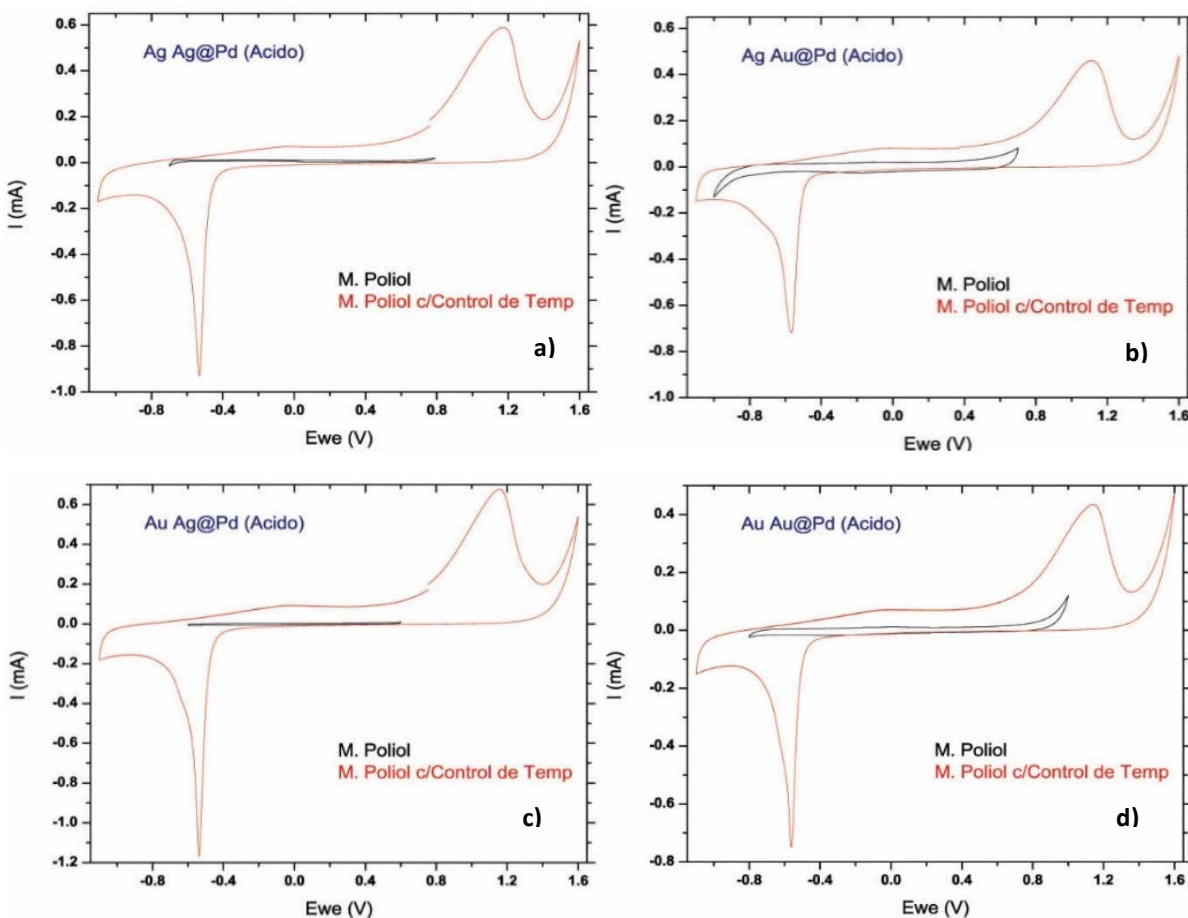
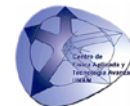


Fig. 3.26 CV de Síntesis por el método de Poliol vs. Síntesis por el método de Poliol con control de temperatura, en medio Ácido de: a) Ag Ag@Pd, b) Ag Au@Pd, c) Au Ag@Pd y d) Au Au@Pd



3.6.4 Método del Poliol con control de temperatura (PVP).

Al analizar los perfiles de los sistemas de NP's se observó una pequeña mejoría en el comportamiento, tanto del sistema Ag Au@Pd (R PVP) como del de Au Ag@Pd (R PVP) con respecto a la síntesis con Oleilamina/Ac. Oleico. (en medio ácido) como se muestra en la Fig. 3.27. De igual forma se mostró un mejor desempeño de las partículas de Au Ag@Pd comparadas con las de Ag Au@Pd.

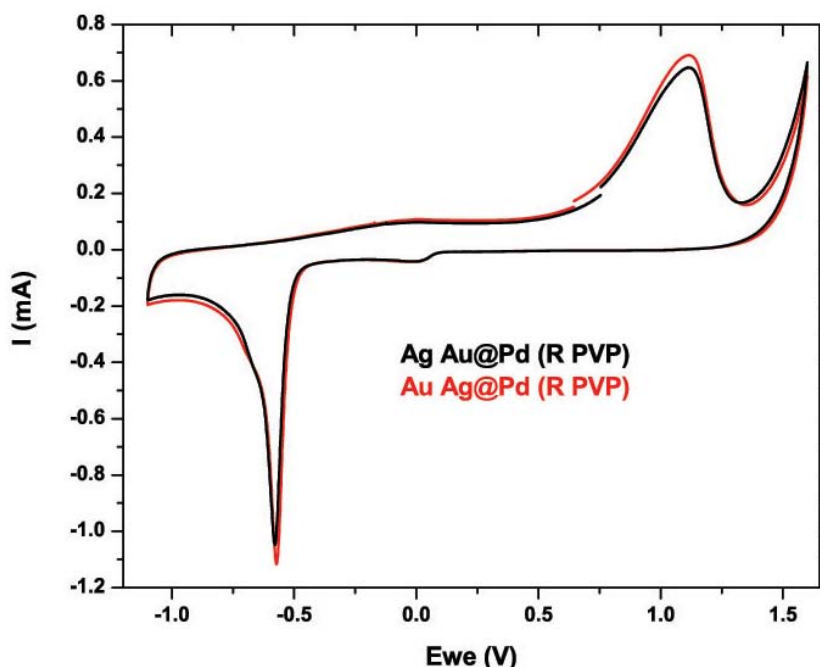


Fig. 3.27 Voltamperograma de partículas elaboradas mediante síntesis con control de temperatura y PVP como surfactante en medio ácido.

Una vez analizados los resultados anteriores, tanto de caracterización física como electroquímica, se eligieron las NP's sintetizadas por este método como objeto de estudio para la oxidación de los combustibles; Metanol y Etanol. El objetivo es la determinación del mejor comportamiento posible para su aplicación en celdas de combustible altamente eficientes.

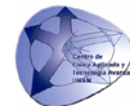
3.6.4.1 Oxidación de Metanol en medio ácido.

3.6.4.2 Oxidación de Metanol en medio alcalino.



3.6.4.3 Oxidación de Etanol en medio ácido.

3.6.4.4 Oxidación de Etanol en medio alcalino.



4. Conclusiones

1. Está claro decir que las NP's de Ag@Pd y Au@Pd funcionan como catalizadores para celdas de etanol y metanol directo, y mediante perfiles de voltametría cíclica se observa que tienen mejor comportamiento catalítico que sus estándares de Pt/C y Pd/C. Además, se observa que las partículas de Ag@Pd funcionan tan bien como las de Au@Pd con la notable diferencia de la reducción del costo de producción de los metales preciosos hasta en un 75%.
2. Las semillas de elementos diferentes a partir de las cuales nuclea la partícula, transfieren propiedades estructurales que afectan de manera positiva el comportamiento catalítico de las mismas.
3. El sistema de recirculación y control de temperatura resulta un sistema de síntesis óptima para el método del Poliol, con variaciones de tan solo un grado y pérdidas mínimas. El crecimiento de las NP's puede mejorar hasta las 10 veces el tiempo de crecimiento, o llevar el crecimiento de manera muy controlada.
4. Las NP's sintetizadas por el método del Poliol resultaron más eficientes y controladas que en la síntesis por el método Coloidal.