



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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS
AuPd PARA SU USO COMO ELECTROCATALIZADORES EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ROXANA GUTIÉRREZ SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO
UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

JURIQUILLA, QUERÉTARO; AGOSTO DE 2020



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 mis padres

*Nuestros primeros esfuerzos son puramente instintivas incitaciones
de una vívida e indisciplinada imaginación.*

*Pero esos impulsos tempranos, aunque no son inmediatamente productivos,
son del momento más grande y podrían darle forma a nuestros mismos destinos.*

Nikola Tesla

Agradecimientos

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por abrirme sus puertas y permitirme hacer uso de sus instalaciones para la realización de este proyecto.

A mi director de tesis, el Dr. Rodrigo A. Esparza Muñoz por su confianza al admitirme en su grupo de investigación, por su tiempo, ayuda, apoyo y comprensión.

A los miembros de mi comité tutor, el Dr. Ramiro Pérez Campos y al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por su ayuda y orientación.

A la M. en I. Alicia del Real López por todas sus enseñanzas, por la ayuda brindada y por sus acertados comentarios y aportaciones al proyecto.

A la Dra. Cristy Leonor Azanza Ricardo por su apoyo en el refinamiento estructural del patrón de difracción.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) por el apoyo brindado para la caracterización y análisis de las muestras obtenidas.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN113317 “Estudio de nanopartículas bimetálicas M-Pd (M = Pt, Au, Ag y Ni) para su aplicación como electro-catalizadores en celdas de combustible” del cual se elabora este proyecto.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico otorgado para realizar de mis estudios de posgrado dentro del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNCP).

Resumen

Hoy en día existe un gran problema con las membranas de intercambio de protones (PEM) ya que todavía existe una cierta dependencia en tecnología basada en el platino(Pt) como el catalizador más utilizado para celdas de combustible. Por lo tanto, reducir las cargas de Pt en la capa de catalizador se ha ido convirtiendo en uno de los problemas más importantes que se deben resolver y es esencial investigar alternativas, como el diseño de nanopartículas metálicas con estructura núcleo-coraza para proporcionar reducciones en costos, efectos sinérgicos para mejorar la tolerancia al monóxido de carbono (CO) de Pt a altas temperaturas y por lo tanto, aumentar la actividad y la eficiencia de la celda de combustible.

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas bimetálicas AuPd a través del proceso de poliol, un método químico reconocido para la preparación de nanopartículas metálicas, con tamaño, forma y composición a la medida. Cuando la carga de Pt se reduce en la superficie, la resistencia al envenenamiento de CO de los intermediarios aumenta y el área de superficie activa también aumenta, por lo tanto, la actividad catalítica, la eficiencia y la estabilidad hacia la oxidación de metanol de la celda de combustible, en comparación con los electrocatalizadores comerciales.

Índice general

Lista de tablas	XV
1. Introducción	13
1.1. Antecedentes	14
1.2. Planteamiento del problema	18
1.2.1. Justificación	19
1.2.2. Hipótesis	19
1.3. Objetivos	19
1.3.1. Objetivo general	19
1.3.2. Objetivos específicos	19
2. Marco teórico	21
2.1. Dispositivo electroquímico	21
2.1.1. Electrolizador	23
2.1.2. Clasificación de las celdas	23
2.1.3. Celdas de combustible	24
Contexto Histórico	25

Clasificación de las celdas de combustible	26
Celda de combustible de metanol directo	33
2.2. Electrodo de una celda de combustible	34
2.2.1. Generalidades	34
2.2.2. Electrodo de platino	34
2.2.3. Electrocatalizador y material de soporte	35
2.3. Nanopartículas metálicas	36
2.3.1. Nanopartículas bimetalicas	40
2.3.2. Nanopartículas bimetalicas AuPd	41
2.4. Síntesis de nanopartículas	43
2.4.1. Métodos de síntesis	45
2.4.2. Métodos químicos de síntesis	46
Método del poliol	46
2.5. Ensayos de caracterización	51
2.5.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	51
2.5.2. Microscopía electronica de barrido	52
2.5.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X	54
2.5.4. Difracción de rayos-X	54
2.5.5. Fluorescencia de rayos-X	59
2.5.6. Voltamperometría cíclica	60
3. Desarrollo experimental	65
3.1. Reactivos	65

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
3.2. Síntesis de nanopartículas a través del método del Poliol	67
3.3. Proceso de lavado de nanopartículas	72
3.4. Caracterización de nanopartículas	73
3.5. Caracterización de las nanopartículas bimetálicas Au@Pd dispersadas en carbón Vulcan	78
3.5.1. Fluorescencia de Rayos-X por dispersión de energía	78
3.5.2. Voltamperometria cíclica	80
4. Resultados: análisis y discusión	83
4.1. Nanopartículas de Au con semilla de plata (Arreglo 1)	83
4.1.1. UV-Vis de nanopartículas de Au con semilla de plata	85
4.2. Nanopartículas de Au con semilla de plata (Arreglo 2)	86
4.2.1. UV-Vis de nanopartículas de Au con semilla de plata	86
4.2.2. SEM de nanopartículas de Au con semilla de plata	87
4.3. Nanopartículas de Au@Pd con semilla de plata(Arreglo 2)	89
4.4. Nanopartículas de Au sin semilla de plata (Arreglo 3)	90
4.4.1. UV-Vis de las nanopartículas de Au sin semilla de plata	90
4.4.2. SEM de las nanopartículas de Au sin semilla de plata	95
4.4.3. DRX de las nanopartículas de Au sin semilla de plata	97
4.5. Nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata (Arreglo 3)	98
4.5.1. SEM de nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata	98
4.5.2. EDS de nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata	100
4.5.3. DRX de nanopartículas de Au@Pd sin semillas de plata	101

4.6. Nanopartículas de Au@Pd soportadas en carbón Vulcan	103
4.6.1. Voltamperometría cíclica en medio alcalino	105
5. Conclusiones	107
Bibliografía	108

Índice de figuras

1.1. Presentación general de las ventajas del proceso del poliol [1]	16
2.1. Arreglo básico de una celda electroquímica	21
2.2. Celda de combustible creada por William Grove	25
2.3. Arreglo de una Celda de Combustible de 3 capas, Hidrógeno-Oxígeno	32
2.4. Representación gráfica del método de impregnación	35
2.5. Modelo estructural de una nanopartícula de oro	36
2.6. Estructura Cubica Centrada en las Caras	37
2.7. Formas geométricas de nanopartículas octaédricas truncadas [2].	38
2.8. Morfologías comunes de nanopartículas metálicas monocristalinas [3].	39
2.9. Imagen esquemática del decaedro e icosaedro [3].	39
2.10. Estructuras de nanopartículas bimetálicas [4].	40
2.11. Modelos geométrico de una aleación de dos metales (A,B) y núcleo coraza en forma octaédrica	42
2.12. Gráfica de la concentración atómica contra el tiempo, que ilustra la generación de átomos, la nucleación y el crecimiento posterior.	43
2.13. Nucleación y crecimiento cinética de nanopartículas metálicas [3].	45
2.14. Esquema general de un espectrofotometro	51

2.15. Celda de medición utilizada en espectroscopia UV-Vis.	52
2.16. Fenómeno de Difracción de Rayos-X (Ley de Bragg)	56
2.17. Efecto del tamaño de cristalita fino en las curvas de difracción (a) cristal imperfecto (b)cristal perfecto	57
2.18. Diagrama de la celda utilizada en Voltamperometria	61
2.19. (a)Cambio del potencial en función del tiempo (b)Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.	62
2.20. Voltamperograma con cambio en la velocidad de barrido.	63
3.1. Balanza analítica Sartorius B1210s	66
3.2. Foto de los precursores preparados de Ag, Au y Pd (respectivamente de izquierda a derecha) en viales de 30 mL.	68
3.3. Diagrama del arreglo experimental 1	68
3.4. Bomba de infusión KDS100	69
3.5. Diagrama del arreglo experimental 2	70
3.6. Foto de los precursores preparados de Au, Pd (respectivamente de izquierda a derecha) en viales de 3 mL.	70
3.7. Diagrama del arreglo experimental 3	71
3.8. Ejemplo de Imagen para lavado de nanoparticulas mediante cetrifugación	72
3.9. Espectrofotómetro METASH UV-5100B	73
3.10. Difractómetro Rigaku Ultima IV	74
3.11. Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230	75
3.12. Preparación de una muestra para SEM	76
3.13. Detectores utilizados en el Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230	76

3.14. Generador de ultrasonidos Dr. Hielscher UP200HT (0,1 - 2000 mL)	78
3.15. Espectrómetro de Fluorescencia S2 PUMA	79
3.16. Fotografías del equipo utilizado para preparar la pastilla	79
3.17. Pastilla hecha con polvo de NP soportadas en carbón vulcan	80
3.18. Fotografías de los viales en la preparación de la tinta	80
3.19. Equipo de voltamperometria cíclica	81
3.20. Configuración de la celda electroquímica	81
3.21. Electrodo utilizado en la celda electrolítica	81
3.22. Pulido del electrodo de trabajo	82
3.23. Electrodo de carbón vitreo, modificado con NP AuPd/C y tapa para el secado	82
4.1. Fotografía de las soluciones de semillas de Ag	83
4.2. Espectros de absorción de las síntesis de semilla de plata	84
4.3. Soluciones de nanopartículas de Au crecidas mediante semilla de Ag	84
4.4. Espectros de absorción de la semilla de Ag y las NP de Au (con semilla de plata)	85
4.5. Soluciones de nanopartículas de Au (Arreglo 2)	86
4.6. Espectros de absorción de NP de Au sin semilla de plata	86
4.7. Imágenes de microscopía electrónica de NP de Au sintetizadas en el arreglo 2	88
4.8. Imagen de microscopía electrónica de NP bimetálicas de AuPd (con semilla de Ag)	89
4.9. Soluciones de nanopartículas de Au (Arreglo 3)	90
4.10. Espectros de absorción de las síntesis de NP de Au	91
4.11. Soluciones de las síntesis #2 y #3	92

4.12. Espectros de absorción de las síntesis #2 y #3 de NP de Au	92
4.13. Deconvolución del espectro de absorción de la muestra#2 de NP de Au	93
4.14. Deconvolución del espectro de absorción de la muestra#2 de NP de Au	93
4.15. Imágenes SEM de las nanopartículas de oro de las muestras #2 y #3.	95
4.16. Imágenes SEM de las nanopartículas de oro sintetizadas por el método de poliol que muestran diferentes morfologías poliédrica(muestra #2)	95
4.17. Distribución de tamaño de las nanopartículas de Au de acuerdo con las imágenes obtenidas mediante SEM.	96
4.18. Patrón de difracción de DRX de las nanopartículas de oro sintetizadas con estructura cúbica centrada en la cara (FCC)	97
4.19. Ajuste del tamaño de partícula por la ecuación de Sherrer para la muestra de NP de Au (#2)	98
4.20. Imágenes de SEM de las nanopartículas Au@Pd	99
4.21. Espectro de EDS de NP AuPd	100
4.22. Mapeo EDS de NP AuPd, a)Au, b)Pd y c)Au+Pd	101
4.23. Patrón de difracción de rayos-X con su refinamiento Rietveld correspondiente	102
4.24. Micrografías de las nanopartículas AuPd soportadas en carbón	104
4.25. FRX de nanopartículas de Au@Pd soportadas en carbón Vulcan	104
4.26. Perfil en medio alcalino(0.3M KOH) del electrocatalizador de NP AuPd	105
4.27. Voltamperograma de nanopartículas AuPd de metanol en medio alcalino . . .	106

Índice de cuadros

2.1. Principales tipos de celdas de combustible y sus características. ^a Las ventajas que son derivadas de las altas temperaturas son mejor conductividad y mayor eficiencia, probabilidad de usar catalizadores mas baratos que el platino y flexibilidad para usar otro tipo de combustibles(incluso hidrocarburos)	28
2.2. Constantes físicas de algunos polioles, agua y etanol	48
2.3. Condiciones de síntesis para nanopartículas de algunos metales nobles preparadas en polioles	50

Capítulo 1

Introducción

La creciente contaminación ambiental y la disminución de las reservas de combustibles fósiles representan un gran problema para la obtención de energía. En la búsqueda de mantener un equilibrio con el medio ambiente, así como mantener el suministro del alto consumo de energía mundial, ha estimulado la investigación del uso de energías renovables, a través de nuevas tecnologías limpias y eficientes.

Las fuentes renovables de energía tales como: solar, de las mareas, eólica, de biomasa, hidráulica, hidrógeno, geotérmico, hidroeléctrico, celdas de combustible, etc; forman parte de una alternativa para la obtención de energía, así como el desarrollo sustentable de la sociedad. Lamentablemente el desarrollo y la implementación de estas energías alternativas se han visto frenadas debido a dificultades tecnológicas y económicas por sus altos costos. Las celdas de combustible presentan un futuro prometedor para el suministro energético a cualquier escala, tanto en aplicaciones móviles como estacionarias.

Las celdas de combustible no son una invención nueva, ya que en el año de 1939 el físico británico Sir William R. Grove, fabricó la primera celda de combustible, usando hidrógeno y oxígeno sobre electrodos de platino.

Desde hace algunos años, existe un gran interés en las celdas de combustible directo (DFCs, por sus siglas del inglés *Direct Fuel Cells*), particularmente en el área de la celda de combustible de membrana electrolito polimérico (PEM, por sus siglas del inglés *Polymer Electrolyte Membrane*), ya que utilizan combustible líquido ó líquido en forma de vapor directamente como combustible, sin ningún paso de re-formación. Los líquidos más comunes para las DFCs son el metanol, el etanol, el ácido fórmico, etc. Estos combustibles líquidos

son más fáciles de almacenar, transportar y rellenar.

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas del inglés *Direct Methanol Fuel Cell*) son una subcategoría de las celdas tipo PEM, son tecnologías prometedoras de energía verde, particularmente en autos híbridos y fuentes eléctricas portátiles debido a que muestran una reducción de la emisión de contaminantes, alta densidad de energía y una alta eficiencia.

Ya que los electrocatalizadores con una eficiencia notable, representan la parte más crítica de las DMFC o en general de las DFC's, en la catalización de reacciones de conversión de energía, como la oxidación de metanol y la reducción de oxígeno, es un tema bastante estudiado. Se han realizado numerosas investigaciones con el objetivo de controlar el diseño y la fabricación de nanopartículas con distintas morfologías y estructuras, especialmente con estructuras núcleo-coraza (Core-Shell) como electrocatalizadores altamente activos. El interés particular en este tipo de estructuras proviene del hecho de que la morfología de las estructuras núcleo-coraza ofrece diversos atributos, tales mejores propiedades físicas y químicas, características estructuralmente distintas sobre sus contrapartes de un solo elemento.

Las nanopartículas bimetálicas muestran una gran oportunidad para el diseño de electrocatalizadores más eficientes y menos costosos para ser utilizados en celdas de combustible.

El presente trabajo está dividido en 6 capítulos los cuales podemos separar en 2 partes, la primera contiene algunos antecedentes, definiciones, conceptos generales y un modelo teórico, la segunda parte muestra la metodología y los resultados obtenidos, así como las discusiones y conclusiones.

1.1. Antecedentes

La nanotecnología es la ciencia, ingeniería y tecnología a escala nanométrica, la cual es de longitud alrededor de 1 a 100 nanómetros. Un nanómetro es una billonesima parte de un metro o $10^{-9}m$ y la abreviación de nanómetro es *nm*. La materia a nivel nanoescala puede comportarse de manera diferente que el material en bulto como, por ejemplo, el punto de fusión, el color, la resistencia, la reactividad química, entre otras características.

La nanotecnología consiste en la ingeniería de miniaturizar objetos con el fin de fabri-

car nuevos dispositivos funcionales en la escala nanométrica. Este concepto revolucionario se extendió a partir de las famosas conferencias universitarias del Prof. Richard Feynman, recopilados bajo el título: "There's plenty of room at the bottom" [5].

La palabra o término nanomaterial se refiere a materiales a nanoescala o materiales que contienen estructuras a nanoescala internamente o en sus superficies. Estos pueden incluir objetos de escala nanométrica diseñados (o hechos por el hombre) como nanopartículas, nanotubos o nanopelículas, así como nanopartículas naturales como cenizas volcánicas, rocío marino y humo. Dependiendo de la forma, la aplicación o los componentes de los materiales se pueden llamar con una variedad de nombres, incluyendo nanopartículas (NP), nanotubos, nanopelículas, nanoesferas, nanocables, nanoarcillas, nanopolímeros, entre otros.

La preparación de nanopartículas metálicas se puede llevar a cabo a través de dos estrategias básicas, *de arriba hacia abajo* y *de abajo hacia arriba*. El primer termino se refiere a la trituración mecánica del material usando algún proceso de molienda. En la segunda estrategia las estructuras se construyen mediante procesos químicos.

Los métodos de abajo hacia arriba se basan en principios fisicoquímicos de auto organización molecular o atómica, produciendo estructuras específicas, más complejas y mejor controladas. Las técnicas de fase líquida ascendentes, son atractivas por ser versátiles y fáciles de usar; además permiten un control fino de la estructura, la naturaleza química y la morfología de las partículas [6]. Dentro de la diversidad de métodos que se utiliza para sintetizar NP en solución, sólo unos pocos, como el proceso del poliol puede ser fácilmente escalable y de esta manera, puede ser llevado a una producción en masa dentro de la industria.

Después de aproximadamente tres décadas de desarrollo del proceso del poliol ahora es ampliamente reconocido y practicado como un método químico único para la preparación de una gran variedad de NP que pueden usarse en importantes campos tecnológicos.

Históricamente la expresión *proceso del poliol* fue restringido a síntesis en las cuales el poliol actúa como disolvente y como agente reductor, sin ningún agente reductor adicional. Existen numerosas investigaciones donde se llevan a cabo síntesis de NP a base de metales nobles, metales de transición, metales ferromagnéticos, así como partículas multimetálicas que incluyen estructuras intermetálicas, aleaciones y núcleo-coraza.

El termino **método del poliol** fue utilizado por primera vez a finales de los años 80 por Fiévet, Lagier y Figlarz [7–10] para designar una ruta de síntesis en fase líquida para obtener metales finamente divididos de sus óxidos, hidróxidos o sales en polioles. En este proceso, el compuesto orgánico líquido, un poliol, que incluye 1,2-dioles y éter glicoles, actúa tanto como disolvente del precursor sólido como agente reductor. Además de su capacidad reductora obviamente interesante, el medio poliol ofrece diversas ventajas como (ver Fig. 1.1): (i) su alto punto de ebullición permite la síntesis a temperaturas relativamente altas, asegurando que se obtengan materiales bien cristalizados, (ii) la reducción del medio protege las partículas metálicas preparadas de la oxidación, siempre que estas permanezcan en el medio, (iii) su capacidad para coordinar los precursores metálicos y la superficie de la partícula, minimizando la coalescencia y (iv) la alta viscosidad del medio favorece un régimen controlado por difusión [11] para el crecimiento de partículas, lo que resulta en estructuras y morfologías controladas.

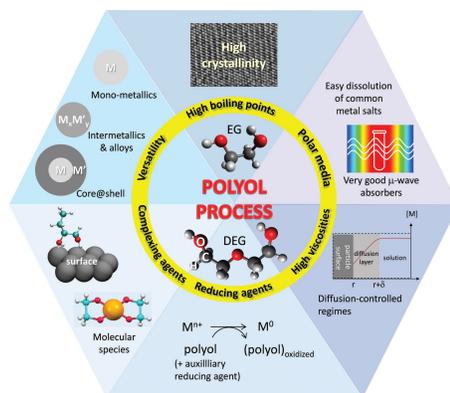


Figura 1.1: Presentación general de las ventajas del proceso del poliol [1]

En el trabajo pionero de Fiévet, Lagier y Figlarz, se descubrió que los polioles reducen los iones de metales nobles, como el cobre y también de más metales electropositivos, como el cobalto (Co) o el níquel (Ni), al estado de valencia cero. Las propiedades excepcionales de los polioles atrajeron rápidamente a la industria de síntesis de metales. De hecho, se descubrió que el proceso de poliol es particularmente adecuado, ya que produce materiales cristalinos sin un tratamiento térmico posterior, lo que limita el consumo de energía y permite un control fino del tamaño de las NP, así como su forma y la dispersión del tamaño. Ya a principios de los años 90, la compañía Eurotungstene sintetizó partículas de Co y Ni a gran escala en polioles para la producción de carburos cementados [12–14]. Desde entonces, han sido ampliamente utilizados en la industria, por ejemplo, Cabot utiliza el procedimiento para la producción de NP de Au, Cu y Ni ya como una patente.

En 2007, SEMCO desarrolló NP de Ag estabilizadas con polímeros para tintas de plata a base de agua, para ser utilizadas en impresoras para la inyección de tinta [15]. Hoy en día, las NP de metal fabricadas con el proceso del poliol, cuentan con una amplia gama de composiciones químicas y morfologías, abarcan una multitud de aplicaciones funcionales y contribuyen a facilitar la integración y la miniaturización. Por lo tanto, los materiales metálicos fabricados con poliol son candidatos confiables para diversas aplicaciones, como tintas y recubrimientos protectores funcionales inteligentes (biofouling [16]), catálisis, celdas de combustible, sensores, microelectrónica, etc.

1.2. Planteamiento del problema

La contaminación ambiental y la disminución de reservas combustibles fósiles, representan un problema para la obtención de energía. En la búsqueda de mantener un equilibrio con el medio ambiente se ha recurrido al uso de energías renovables mediante nuevas tecnologías para la obtención de energía eléctrica. Las celdas de combustible de metanol directo ofrecen una reducción en la emisión de contaminantes y una alta eficiencia para la producción de energía. La eficiencia de una celda de combustible recae en el diseño de un buen electrocatalizador.

Las NP metálicas para su aplicación como electrocatalizadores ofrecen una mayor área de superficie activa, mejorando su actividad catalítica. Las NP de platino(Pt) representan el electrocatalizador mas eficiente por su alta actividad catalitica en las reacciones de oxidación y reducción en las celdas de combustible. Debido a su alto costo y a su fácil envenenamiento por CO es necesario construir una nanopartícula de dos o más elementos que al unirse presenten mejores propiedades electrónicas, una habilidad para promover la oxidación del CO sobre los sitios de Pt, aumentar su durabilidad y disminuir el costo del electrocatalizador.

1.2.1. Justificación

Las nanopartículas metálicas presentan mejores propiedades que el material en bulto, por lo que es recomendable elaborar un electrocatalizador a base de nanopartículas metálicas. El platino es por excelencia el mejor electrocatalizador, pero debido a la disminución en sus reservas y a sus altos costos se requiere disminuir o remplazar este elemento para la construcción de electrocatalizadores.

1.2.2. Hipótesis

Las nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza tienden a tener una mayor actividad catalítica a diferencia de las nanopartículas monometálicas, por lo que ofrecen una gran oportunidad para el diseño de electrocatalizadores más eficientes y menos costosos para ser utilizados en celdas de combustible.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas Au@Pd mediante el método del Poliol, así como su caracterización, para ser utilizadas como electrocatalizadores en celdas de combustible de metanol directo.

1.3.2. Objetivos específicos

- I. Sintetizar nanopartículas bimetálicas Au@Pd en un arreglo estructural núcleo-coraza de un tamaño y morfología uniforme utilizando el método del poliol.
- II. Caracterizar las nanopartículas bimetálicas mediante distintas técnicas analíticas como espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), para así poder conocer su tamaño, estructura, morfología y composición.

- III. Dispersar de manera uniforme las nanopartículas bimetálicas Au@Pd, en un soporte carbón Vulcan a través del método de impregnación para su posterior caracterización como electrocatalizador.
- IV. Caracterizar el electrocatalizador utilizando fluorescencia de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y transmisión-barrido en campo claro (TEM-STEM) para conocer su porcentaje de las NP depositadas sobre el carbón vulcan así como observar la dispersión e incorporación de las nanopartículas en el carbón vulcan.
- V. Medir la actividad catalítica del electrocatalizador para reducción de metanol mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC).

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Dispositivo electroquímico

Un dispositivo electroquímico, es aquel en el que ocurren reacciones químicas directamente en presencia de energía eléctrica como fuente de energía de entrada o como energía de salida. Este dispositivo contiene electrolizadores, baterías y celdas de combustible. Las baterías y celdas de combustible son celdas electroquímicas a la inversa, conocidas como celdas galvánicas que producen electricidad directamente a partir del contenido de energía química del combustible.

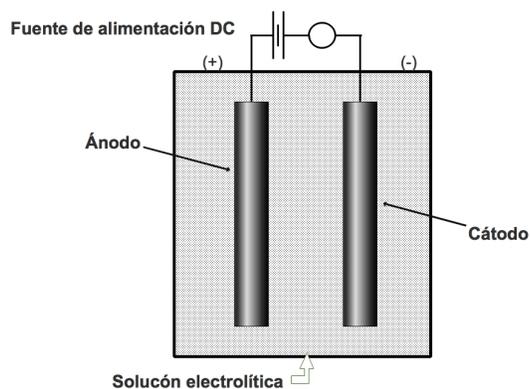


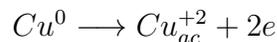
Figura 2.1: Arreglo básico de una celda electroquímica

La figura 2.1 muestra un dispositivo que consiste de dos conductores electrónicos, denominados electrodos, los cuales se encuentran inmersos en un líquido conductor iónico llamado solución electrolítica o electrolito. Los electrodos son generalmente sólidos hechos de metales, materiales a base de carbono o semiconductores. Por fuera, los electrodos se encuentran conectados a un circuito eléctrico externo o fuente de alimentación de corriente continua (abreviada en español CC ó CD por su influencia del inglés DC de *Direct Current*). Al momento de establecer un voltaje eléctrico, se producen reacciones electroquímicas en cada interfaz electrodo-electrolito, produciendo o consumiendo especies de carga eléctrica como iones y electrones. El proceso de transferencia de carga que ocurre entre el electrodo y el electrolito dan como resultado un flujo de electrones a través del circuito externo y el movimiento de los iones del electrolito de un electrodo a otro [17].

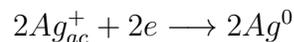
La diferencia de potencial entre dos electrodos actúa como una fuerza electromotriz para el transporte de los iones cargados negativamente, llamados aniones hacia el ánodo y el transporte de iones cargados positivamente, llamados cationes hacia el cátodo.

En las interfaces del electrodo-electrolito, los iones se transforman mediante la captura o liberación de electrones. Estas reacciones en los electrodos se caracterizan como reacción de oxidación y reacción de reducción. En una reacción de oxidación, se manifiesta una pérdida o liberación de los electrones de las especies reactivas, y dado que en todo proceso hay una tendencia al equilibrio, en una reacción de reducción, las especies reactivas captan o aceptan electrones, presentándose de manera simultánea con la oxidación.

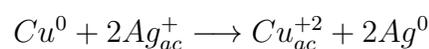
A cada una de las dos reacciones mencionadas se les denomina media reacción (o media celda) por ejemplo:



sería la media reacción de oxidación, tanto que



sería la media reacción de reducción. Ya que las dos reacciones se realizan de manera simultánea la reacción completa de oxidación-reducción u óxido-reducción, es la suma de ambas, es decir:



2.1.1. Electrolizador

Un electrolizador es un dispositivo que utiliza un proceso electroquímico conocido como electrólisis. En un proceso de electrólisis, el enlace químico en un compuesto químico líquido se cambia y descompone en sus componentes con la aplicación de corriente externa. Por ejemplo, el agua puede descomponerse en sus elementos constituyentes hidrógeno y oxígeno mediante el proceso de electrólisis. Por lo tanto, la electrólisis es un proceso en el cual la energía eléctrica se convierte en energía química [17].

El compuesto químico líquido en un electrolizador se conoce como un electrolito, que se descompone con la aplicación de un voltaje de DC externo entre los dos electrodos que están en contacto con el electrolito. Como requisito para que ocurra la electrólisis, el voltaje aplicado o el voltaje de la celda tiene que ser al menos mayor que un voltaje umbral de descomposición asociado con el material electrolítico. Por ejemplo, en la electrólisis del agua pura, el hidrógeno y el oxígeno se producen cuando una corriente eléctrica pasa a través del agua con la aplicación de un voltaje de DC mayor que el voltaje de descomposición del agua (un voltaje teórico de 1.23 V).

Posee un ánodo y cátodo y un electrolito. En el ánodo el agua se oxida, quedando oxígeno, protones y electrones libres ($H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$). En el cátodo el protón se reduce a hidrógeno al combinarse con los electrones libres que fueron suministrados por la fuente de alimentación ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).

2.1.2. Clasificación de las celdas

Las celdas que proporcionan energía eléctrica, se pueden clasificar de distintas maneras, en términos generales, se pueden clasificar en tres grandes categorías que a continuación se mencionan.

- I. **Celdas primarias.** Estas se constituyen con materiales de alta energía que reaccionan químicamente y producen energía eléctrica. La reacción de la celda no es reversible y cuando los materiales se consumen, el dispositivo debe ser desechado. Ejemplos típicos de celdas primarias son las pilas de linterna comunes y las celdas de cinc-mercurio usadas en cámaras fotográficas, relojes, aparatos auditivos, relojes de pulsera y otros artículos familiares.

- II. **Celdas secundarias.** Estos dispositivos son reversibles. Después de proporcionar energía, los materiales de alta energía pueden reconstituirse imponiendo una corriente desde una fuente energética exterior en la dirección inversa. La reacción de la celda se invierte y el dispositivo se recarga. El ejemplo más importante de una celda secundaria, es la batería de plomo para almacenamiento utilizada en los automóviles. Otros ejemplos de celdas secundarias, son la celda Edison y las celdas recargables de níquel-cadmio usadas en calculadoras y linternas.
- III. **Celdas de combustible.** La celda de combustible, al igual que la celda primaria, utiliza materiales de alta energía para producir potencia. Difiere de la celda primaria en que se diseña para que acepte una alimentación continua del «combustible». Los combustibles son materiales que consideramos casi siempre inflamables, como hidrógeno, carbono e hidrocarburos. Se espera poder llegar a usar carbón no lavado y petróleo.

nota 2.1.1: Terminología electroquímica

Una vez descrita una celda, puede medirse su potencial y decidir cuál es el electrodo positivo (placa positiva) y cuál el negativo (placa negativa). Nada de lo que ocurra después lo cambiará. Además, la oxidación *siempre* ocurre en el ánodo y la reducción *siempre* ocurre en el cátodo. El hecho de que un electrodo sea un cátodo o un ánodo depende de la dirección del flujo de corriente.

2.1.3. Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, de operación continua, que convierte energía química de un combustible, directamente en energía eléctrica mediante la combinación de un átomo de oxígeno con dos átomos de hidrógeno produciendo agua, electricidad y energía térmica.

Se diferencia de una batería en el sentido en el que no contiene todos los reactivos necesarios como se almacenaron inicialmente. Cuando se requiere electricidad, el combustible y el oxidante se alimentan a la celda de forma continua y los productos de reacción también se eliminan continuamente de forma simultánea. Su funcionamiento produce bajo impacto ambiental: sin vibración, sin ruidos, sin combustión, sin emisiones de gases de efecto invernadero y sin emisiones de partículas dependiendo de la tecnología.

Contexto Histórico

La primera celda de combustible fue inventada por Sir William Rober Grove y Christian Friedrich en 1839, a través de su descubrimiento del proceso de electrólisis inversa (fig. 2.2). Grove desarrolló la primera celda, que consistía en dos electrodos de platino contenido en vidrio, sumergidos en un electrolito de ácido sulfúrico diluido. El ánodo del tubo de vidrio y los electrodos del cátodo se suministraron con reactivos de hidrógeno y oxígeno. Los electrodos estaban conectados a un circuito eléctrico externo para la generación de electricidad.

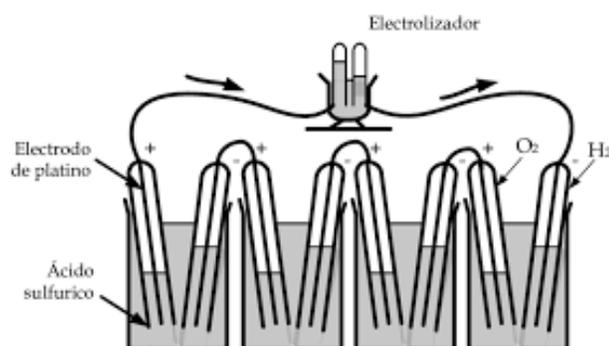


Figura 2.2: Celda de combustible creada por William Grove

Michael Fraday, Alessandro Volta y Humpry Davy fueron considerados los fundadores de la electroquímica. La electroquímica es la rama de la ciencia que estudia la transformación de energía eléctrica a partir de energía química de las reacciones como lo es en una batería o celda galvánica, y en dirección opuesta.

Es interesante resaltar que la invención de la celda electroquímica por Alessandro Volta en 1800 es, de hecho, una reinención. Excavaciones arqueológicas recientes en Oriente Próximo han descubierto lo que parece ser una celda electroquímica basada en electrodos de hierro y cobre. El dispositivo data de entre 300 a.C y 300 d.C. Hay cierta evidencia de que ya por el 2500 a.C los egipcios conocían la forma de galvanoplastear objetos.

Clasificación de las celdas de combustible

♠ Por el tipo de electrolito

Comúnmente las celdas de combustible son clasificadas en base a su electrolito, de acuerdo a esto pueden ser divididas en 5 grupos principales:

- ▶ Celda de combustible Alcalina (*Alkaline Fuel Cells* , AFC)
- ▶ Celda de combustible de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*, PAFC)
- ▶ Celda de combustible de Electrolito Polimérico (*Solid Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, PEMFC)
- ▶ Celda de combustible de Carbonatos Fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MAFC)
- ▶ Celda de combustible de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC)

Las características principales de cada una de las celdas de combustible mencionadas se muestran en la tabla 2.1.

Todas estas celdas de combustible funcionan de la misma manera, en el ánodo un combustible produce electrones libres, en el cátodo el oxígeno se reduce a especies de óxido. Dependiendo del electrolito, los iones de protones o de óxido se transportan a través del electrolito conductor de iones pero con aislamiento electrónico para combinarse con óxido o protones para generar agua y energía eléctrica.

Es importante que el electrolito solo permita el transporte de iones y no los electrones, si esto sucede habrá una pérdida de rendimiento.

♠ Por la temperatura de operación

Las celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo al rango de temperatura de operación (Tabla 2.1):

- ▲ Temperatura alta
- ▲ Temperatura intermedia
- ▲ Temperatura baja

Las celdas de combustible de baja temperatura operan entre $60^{\circ}C - 120^{\circ}C$ tal como las AFC y las PEMFC, las celdas de combustible intermedias operan a temperaturas por debajo de los $220^{\circ}C$ y finalmente, las de alta temperatura operan en un rango de $600^{\circ}C - 1000^{\circ}C$. Estas últimas son atractivas porque no necesitan catalizadores costosos de metales preciosos y se pueden adaptar a una amplia gama de combustibles, aunado a que produce gases a alta temperatura necesitando equipos extras de gasificación o algún otro para una gestión térmica del sistema en general.

♠ Por el tipo de combustible

Además, estas se pueden clasificar por el tipo de combustible (reductor) y de comburente (oxidante), por ejemplo: a) reactivos gaseosos, como hidrógeno, oxígeno, aire o amonio; b) combustibles líquidos, como alcoholes, hidracina o hidrocarburos; c) combustibles sólidos, como carbono o hidruros.

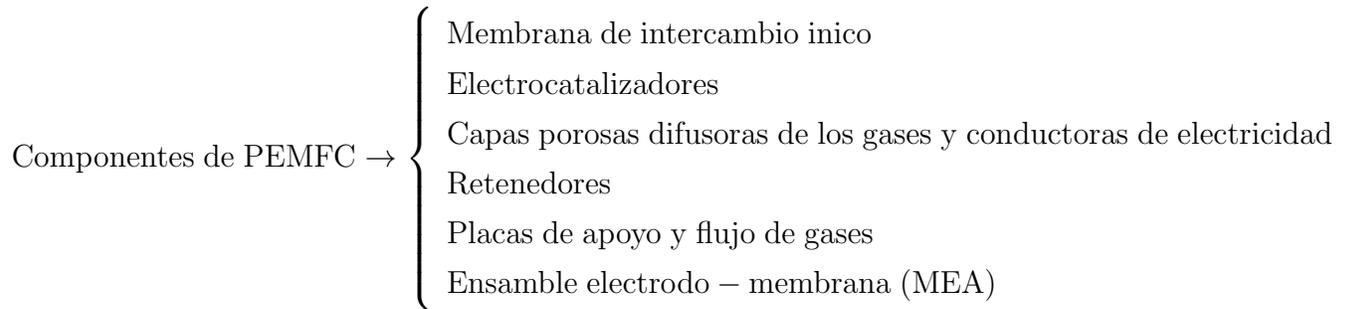
Tabla 2.1: Principales tipos de celdas de combustible y sus características.

^a Las ventajas que son derivadas de las altas temperaturas son mejor conductividad y mayor eficiencia, probabilidad de usar catalizadores mas baratos que el platino y flexibilidad para usar otro tipo de combustibles(incluso hidrocarburos)

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura de operación	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	KOH	60-120°C	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica	Es caro remover el CO ₂ de los vapores del combustible y del aire	Espaciales y militares
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	160-220°C	Utilidad eléctrica para el transporte	Eficiencia de hasta un 85% , posibilidad de usar H ₂ impuro como combustible	Requiere catalizador de Pt, corriente y potencia baja, tamaño grande y muy pesadas
Poliméricas (PEMFC)	Polimero sólido (Nafion)	60-10°C	Baja temperatura, arranque rápido, electrolito sólido	Requiere catalizadores caros por su baja temperatura	Transporte, equipos portátiles, electricidad
Oxidos sólidos (SOFC)	(Zr, Y)O ₂	800-1000°C	Ventajas derivadas de la temperatura alta ^a , electrolito sólido	La temperatura alta aumenta la corrosión y ruptura de los componentes de la celda	Utilidad eléctrica
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos, Li, Na, K	600-1000°C	Ventajas derivadas de la temperatura alta ^a	La temperatura alta aumenta la corrosión y ruptura de los componentes de la celda	Utilidad eléctrica

Celdas de combustible de Electrolito Polimérico

Los componentes principales de una PEMFC son:



■ Membrana de intercambio iónico

Fabricada de un material polimérico, conocido comercialmente como Nafion, por ejemplo, cuando se hidrata permite la conducción de protones (iones H^+) en su interior, que también actúa como un aislante eléctrico y separador de gases combustibles y oxidantes.

Estas características son fundamentales para el funcionamiento de la celda de combustible, en caso de que en la membrana polimérica se presentara conductividad eléctrica, los electrones migrarían por ella, en lugar de por el circuito externo, causando un cortocircuito en la celda.

Nafion

Es fácil entender el funcionamiento del Nafion. Las soluciones ácidas (ácido diluido en agua) son buenos conductores de iones H^+ . Sin embargo, un líquido no puede separar dos volúmenes de gas sin generar nuevos problemas de ingeniería. Para superar estas barreras tecnológicas, se creó un material híbrido, un tipo de soporte insoluble que contiene en su interior grupos ácidos que forman núcleos pequeños de solución ácida que mantiene la característica conductora de iones H^+ y, al mismo tiempo proporciona una barrera física para la separación de los gases combustible y oxidante.

- **Electrocatalizadores (electrodos)**

Debido a la baja temperatura de funcionamiento de la celda PEM (menos de 100°C), es necesario usar metales nobles (platino, rutenio, etc. reducidos a NP) como catalizadores para lograr alcanzar corrientes eléctricas elevadas.

Por definición, un catalizador es cualquier sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumidos en ella. En la celda de combustible, el hidrógeno que llega al ánodo (electrodo negativo) necesita ser adsorbido en la superficie del electrodo (en este proceso, ellos tienen su enlace roto, separando el protón del electrón), los protones generados pueden migrar a través de la membrana, llegar al otro lado y combinarse con el oxígeno, para formar agua como subproducto.

En caso de que no hubiese un catalizador, el enlace de hidrógeno sería difícil de romper y una menor cantidad de protones sería generada en el mismo intervalo de tiempo. En consecuencia, se produciría una corriente eléctrica mucho más pequeña (pues la corriente eléctrica es una medida directa de la velocidad de las reacciones químicas implicadas que la generan).

- **Capas porosas difusoras de los gases y conductoras de electricidad**

El electrodo es esencialmente una delgada capa catalítica (aplicada por aerografía, por ejemplo) que necesita ser apoyada por alguna estructura. Esta estructura es la capa de difusión de gases que, además de soporte mecánico, actúa también en la distribución homogénea de los gases en la capa catalítica. De esta manera ella garantiza el suministro de combustible y oxidante a todos los puntos catalíticos.

Es una parte importante, ya que la distribución homogénea de los gases es fundamental para todas las áreas catalíticas que participan de las reacciones químicas. En el actual estado del arte, ella se compone de una tela de carbono parcialmente teflonada para evitar que se empape y obstruya los poros con agua, dificultando el paso del gas. Esta capa también es responsable por la conducción de electrones, que se originan en la ruptura del enlace de hidrógeno en los sitios catalíticos, y son drenados por ella.

- **Retenedores**

Su función básica es la de evitar la fuga de gases reactivos hacia el medio ambiente y separar las placas de apoyo que, en caso de que entren en contacto, ocasionarían un cortocircuito.

- **Placas de apoyo y flujo de gases**

Su función principal es hacer una primera distribución de gas a lo largo de la capa de difusión. Poseen serpentines mecanizados en sus caras, con el fin de maximizar la distribución de los gases y la eliminación del agua generada en el proceso de unión del combustible con el oxidante. También son responsables de mantener las capas juntas, prensadas entre ellas. Estas piezas, a pesar de ser de forma sencilla, son un desafío de ingeniería de materiales y procesos de fabricación.

- **Ensamble electrodo-membrana(MEA)**

Se denomina MEA *Membrane-Electrode Assembly* al conjunto de capas superpuestas responsables del funcionamiento electrocatalítico de la celda. Consta de dos capas principales: la Membrana de Intercambio Protónico (PEM) y de los electrodos a su vez formados por la capa catalítica, generalmente por catalizadores a base de platino soportados sobre carbón.

Clasificación de las PEMFC

Las celdas de combustible de electrolito polimérico se pueden subdividir en tres grupos generales:

- ▼ Celdas de Combustible de Hidrógeno (*Hydrogen Fuel Cells*, HFC)
- ▼ Celdas de Combustible de Metanol Directo (*Direct Methanol Fuel Cells*, DMFC)
- ▼ Celdas de Combustible de Etanol Directo (*Direct Ethanol Fuel Cells*, DEFC)

Probablemente la celda de combustible más famosa hasta ahora sea la **celda de hidrógeno-oxígeno** (fig.2.3), que se utiliza en vehículos espaciales. Los electrodos constan de pantallas porosas de titanio cubiertas con una capa de un catalizador de platino, el electrolito es una resina de intercambio iónico que se mezcla con un material plástico que tiene la forma de una placa delgada.

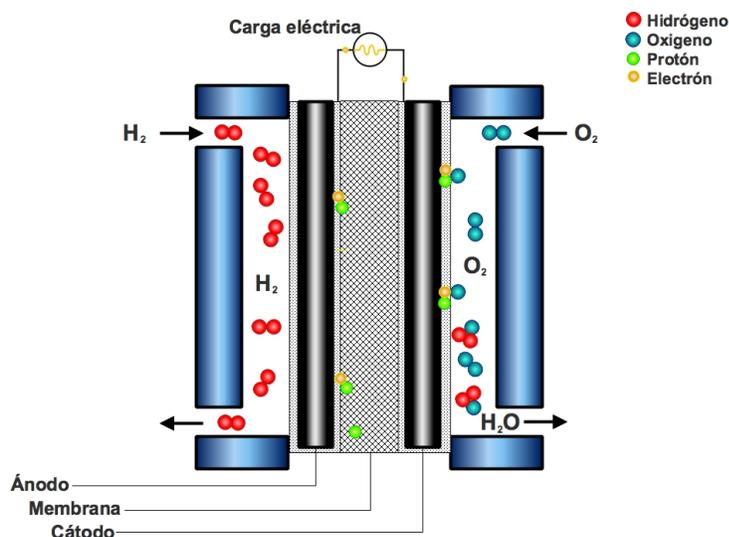


Figura 2.3: Arreglo de una Celda de Combustible de 3 capas, Hidrógeno-Oxígeno

El hidrógeno puro es el combustible ideal para las celdas de combustible, pero su uso no es favorable debido al costo de la obtención y principalmente, debido a dificultades de almacenamiento, transporte y manipulación de esta sustancia.

Si se utiliza al hidrógeno como combustible, el sistema de conversión de electricidad usada por la celda de combustible funciona en electrólisis inversa, la combinación de átomos de hidrógeno a átomos de oxígeno formando agua en este proceso. Esta característica permite el uso de una amplia gama de especies químicas compuestas fundamentalmente por hidrógeno, a ejemplo del gas de hidrógeno, pasando por hidrocarburos de origen mineral, gasolina, por ejemplo, hasta hidrocarburos de origen vegetal, como por ejemplo el etanol, metanol, entre otros.

Como alternativa, se estudia la re-formación de metanol o del etanol, en esta tecnología el hidrógeno se separa del alcohol en el momento de ser utilizado en la celda. Esta tecnología tiene algunas ventajas en comparación con el uso de hidrógeno puro, como un costo más bajo y es más compatible con la actual infraestructura de distribución de combustibles.

Celda de combustible de metanol directo

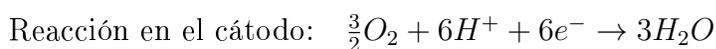
Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son una sub-categoría de las celdas poliméricas tipo PEMFC (o de intercambio protónico)

Reciben el nombre de DMFC ya que utilizan metanol como combustible en lugar de hidrógeno. Es similar al diseño y las estructuras de las PEMFC, ya que incluyen una membrana de electrolito de polímero sólido conductor de protones, con dos electrodos recubiertos de catalizador.

El metanol existe como un líquido en el rango de temperatura de -97 a 64°C a presión atmosférica, puede almacenarse, transportarse y puede usarse en forma líquida similar a otros combustibles líquidos como la gasolina y el diesel; esto hace que las DMFC sean compactas y adecuadas para aplicaciones portátiles como un sustituto de batería en computadoras portátiles. Una desventaja importante de DMFC es su baja eficiencia en comparación con otros tipos de celdas de combustible. Los desafíos adicionales para el diseño de DMFC incluyen la corrosividad y la naturaleza venenosa del combustible de metanol.

La operación básica implica el suministro de una mezcla de metanol y agua en el lado del ánodo, donde el hidrógeno se separa de la mezcla y se transforma en protones (H^+) y electrones (e^-) con la presencia de un catalizador. El oxígeno y el carbono también reaccionan para formar dióxido de carbono (CO_2) en el ánodo. Los electrones viajan a través de los electrodos y el circuito de alimentación externo hacia el cátodo. Los iones de protones se transportan a través de la membrana electrolítica y se combinan con oxígeno y los electrones que regresan para formar agua en el cátodo.

Las reacciones son las siguientes:



Si bien la densidad energética del metanol es mucho menor que la del hidrógeno, es más sencillo de transportar y almacenar por mantenerse líquido a temperatura ambiente. Comparados con otros combustibles líquidos, su mayor octanaje y mejor coeficiente de compresión lo hace competitivo. Al ser una sustancia y no una mezcla, tiene una combustión más limpia, no emite óxidos de azufre o nitrógeno, los cuales también contribuyen a la contaminación ambiental.

2.2. Electrodos de una celda de combustible

2.2.1. Generalidades

La electrorreducción de O_2 a H_2O sigue siendo un reto para el diseño de electrodos para las celdas de combustible que utilizan el oxígeno molecular como reactivo reducible.

Un electrodo poroso asegura el acceso a los gases y el combustible, facilitando las reacciones químicas. Para construir un electrodo se necesita un electrocatalizador y la capa difusora de gases. Existe una capa triple entre el combustible, el catalizador y la membrana polimérica, por lo que antes de prensar las nanopartículas de catalizador sobre la membrana, se agrega una cantidad de aglutinante ionomérico (Nafión líquido) asegurando la conductividad iónica y el correcto transporte de gases.

Los metales de transición forman buenos catalizadores homogéneos y heterogéneos, por ejemplo el níquel como el platino son utilizados para la hidrogenación de alquenos. Esto es porque son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia de ello formar nuevos compuestos proveyendo una ruta de reacción alternativa como una energía de activación más baja.

2.2.2. Electrodos de platino

El electrocatalizador más utilizado es el platino nanoestructurado, soportado en carbono nanoparticulado con grandes superficies por miligramo de catalizador. Sin embargo, este tipo de electrocatalizador presenta desventajas de un alto costo y una pérdida gradual de la actividad catalítica a medida que disminuye el área de superficie de las partículas de platino activas debido a la sinterización, disolución, desplazamiento físico y/o adsorción de impurezas [18].

En la actualidad el platino parece ser el mejor catalizador, pero aún así todavía no es tan bueno que se desearía. La velocidad de reacción anódica, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, la oxidación del hidrógeno en la superficie del platino, es relativamente rápida. Sin embargo, sería mejor utilizar algo menos costoso que el platino como catalizador.

La búsqueda de electrocatalizadores superiores se han centrado en poner otros materiales diferentes al platino con actividad electrocatalítica para la reducción de reducción de oxígeno.

2.2.3. Electrocatalizador y material de soporte

Los electrocatalizadores determinan la eficiencia de una celda de combustible [19]. Actualmente los electrocatalizadores están formados por NP metálicas, estas NP pueden estar soportadas o no. El soporte da estabilidad a las NP, además de que les puede conferir propiedades específicas.

Actualmente, el electrocatalizador más efectivo son las NP de Platino (Pt) altamente dispersas, soportadas sobre materiales de carbón [20]. Al utilizar NP se obtiene una mayor área de superficie activa y se disminuye la cantidad de metal empleado.

Las NP pueden ser soportadas o no, el soporte da estabilidad a las NP, además de que les puede conferir propiedades específicas.

El material de soporte ayuda a tener una mayor área superficial para dispersar las partículas de metal, una alta conductividad eléctrica para crear caminos para el flujo de electrones y facilitar la transferencia electrónica durante las reacciones electroquímicas. Los materiales más usados para las aplicaciones catalíticas son el carbón negro, el carbón activado, el grafito, el carbón vulcan XC-72 y XC-72R.

Para la preparación de los electrocatalizadores usualmente se hace por el método de impregnación (fig.2.4) ya que es un método simple donde el material de soporte puede ser incluido antes o después de la síntesis de NP. Se mezcla el material de soporte con las NP previamente sintetizadas, bajo agitación constante y la duración de impregnación dependerá de la carga del metal y del material de soporte.

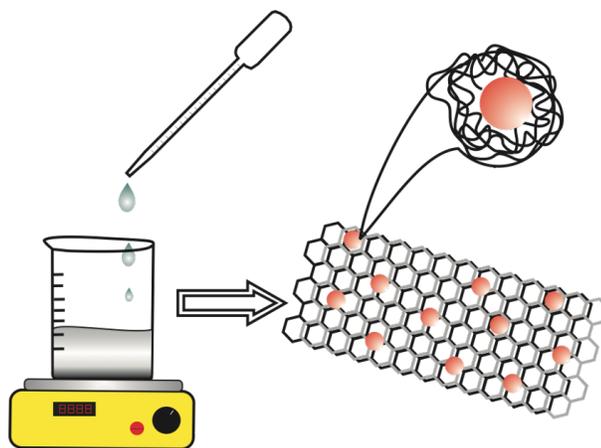


Figura 2.4: Representación gráfica del método de impregnación

2.3. Nanopartículas metálicas

Los metales representan más de dos tercios de los elementos en la tabla periódica. La mayoría de los metales cristalizan en la misma estructura cúbica compacta (CCP), una red cúbica centrada en la cara (FCC) que permite una fácil caracterización. Los metales también poseen una gama de propiedades fascinantes, y muchos metales se han aplicado en catálisis, electrónicos y almacenamiento de información, entre otros. Significativamente, la mayoría de estas aplicaciones requieren el uso de metales en un estado finamente dividido, preferiblemente en forma de nanocristales con propiedades controladas con precisión [21].

Las propiedades de las NP metálicas están determinadas por un conjunto de parámetros físicos que incluye el tamaño, forma, composición, estructura, cristalinidad y superficie química. El éxito de estas dependerá del control de estos parámetros a través de los métodos y condiciones de síntesis [3].

Una estructura representativa de una nanopartícula sintetizada por métodos químicos se muestra en la figura 2.5; comprende tres partes que son: los átomos internos del metal con una estructura cristalina compacta (átomos centrales), las capas exteriores expuestas en la superficie (átomos superficiales) y la superficie de protección que evita la aglomeración de partículas. Los átomos centrales determinan la cristalinidad de la estructura. La geometría de los átomos de la superficie es diferente a los átomos centrales y las formas de las caras y bordes dominan su actividad catalítica [22].

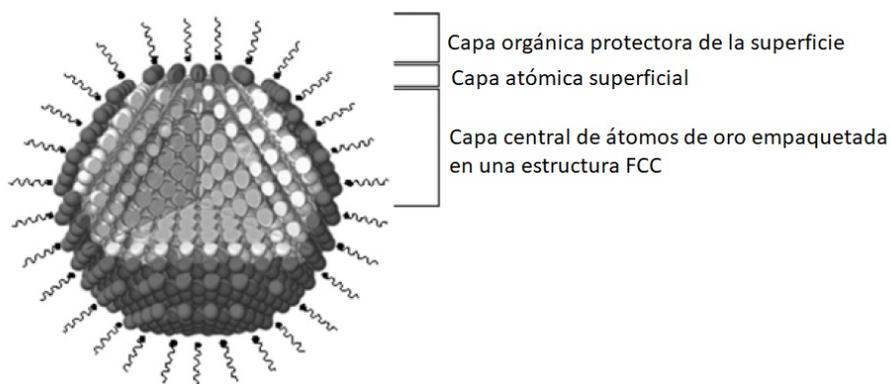


Figura 2.5: Modelo estructural de una nanopartícula de oro

Debido a que el área superficial de las NP es mayor que su volumen, éstas tienen un exceso de energía libre de superficie con respecto a la energía de formación del cristal, lo que las hace termodinámicamente inestables [23].

Las consideraciones de energía de superficie son importantes para el entendimiento y predicción de la morfología de las NP. La energía de superficie, definida como la energía libre en exceso por unidad de área para una cara cristalográfica específica, determina en gran medida el crecimiento de las caras y cristales.

Los metales nobles, los cuales adoptan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés *Face Centered Cubic*), tienen diferentes energías de superficie para diferentes planos cristalográficos. Ésta anisotropía resulta en morfologías estables donde la energía libre es minimizada por las partículas unidas por planos de bajo índice que presentan mayor empaquetamiento [3].

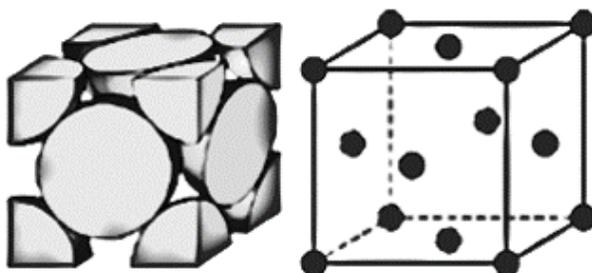


Figura 2.6: Estructura Cubica Centrada en las Caras

Para la estructura cúbica centrada en la cara, la densidad de energía superficial es diferente en varios planos cristalográficos de bajo índice, generalmente en la secuencia de $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$. Para mantener una estructura estable con mínima energía libre, las semillas de un solo cristal tienden a estar delimitadas por los planos mas estables $\{111\}$ y los planos subestables $\{100\}$ [21, 24].

Cuando se introduce alguna técnica de síntesis para alterar la proporción de las tasas de crecimiento a lo largo de las orientaciones $< 111 >$ y $< 100 >$, se pueden fabricar varias NP octaédricas truncadas como se muestra en la fig.2.7.

La nanopartícula octaédrica truncada es una estructura altamente simétrica encerrada por seis $\{100\}$ y ocho $\{111\}$ superficies cristalográficas. En geometría, dos parámetros son suficientes para describir una nanopartícula octaédrica truncada, h_1 es la distancia entre dos superficies paralelas $\{111\}$, y h_0 es la que está entre dos superficies paralelas $\{100\}$. Con una relación de h_1/h_0 que varía de $\frac{\sqrt{3}}{3}$ a $\sqrt{3}$, la nanopartícula octaédrica truncada evoluciona de un octaedro a un cubo [21].

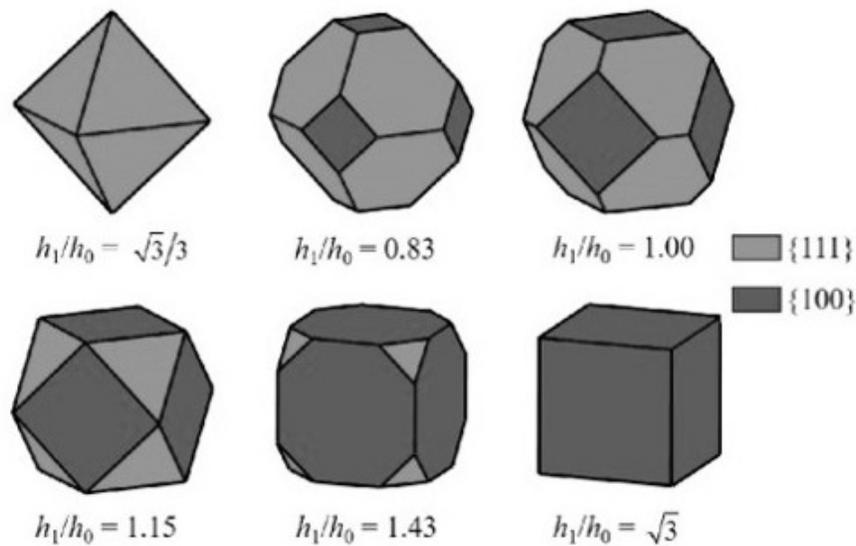


Figura 2.7: Formas geométricas de nanopartículas octaédricas truncadas [2].

Para las partículas monocristalinas compuestas de solo un dominio cristalino, la forma predicha por el equilibrio termodinámico es octaedro truncado, compuesto de planos $\{111\}$ y $\{100\}$. En la práctica, sin embargo, consideraciones cinéticas, como tiempo de reacción, concentración de reactivos y estabilizador influyen en la determinación de la morfología y se pueden obtener formas como cubo, cubo truncado, cuboctaedro, octaedro, tetraedro.

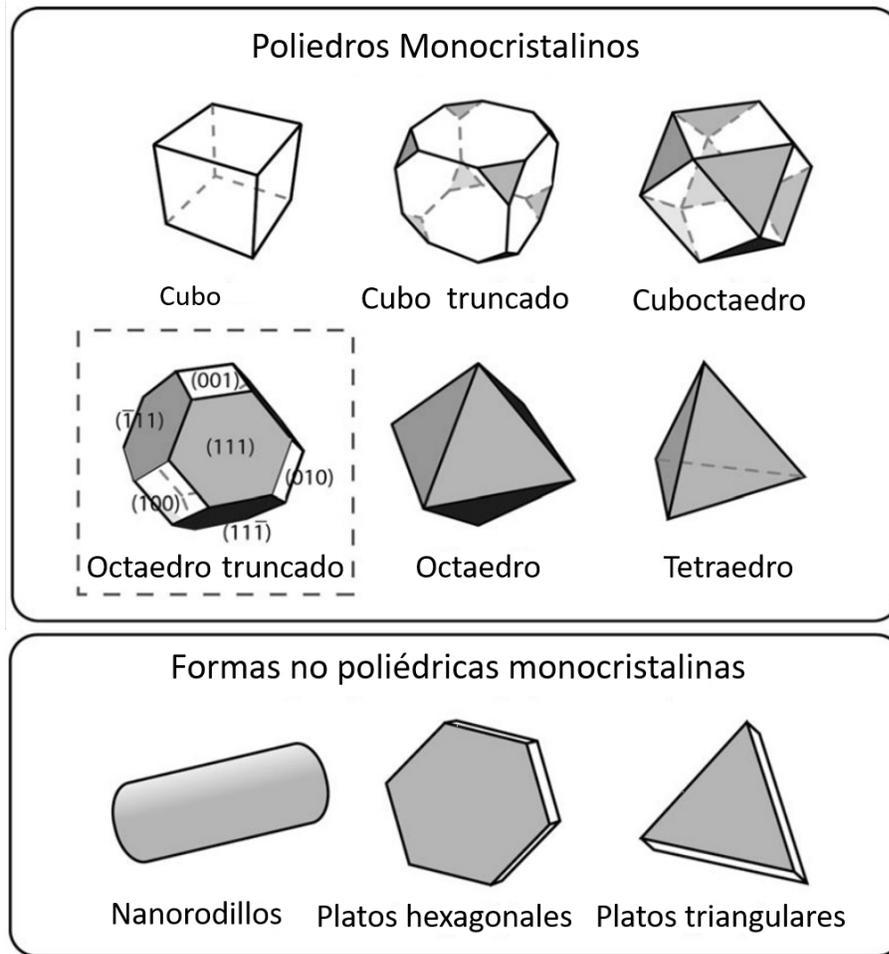


Figura 2.8: Morfologías comunes de nanopartículas metálicas monocristalinas [3].

En la figura 2.8, se observa en la parte superior formas poliédricas con simetrías octaédricas, donde cada forma se puede transformar en otra por truncamiento de sus esquinas. Las formas no poliédricas (parte inferior) se componen principalmente de estructuras anisotrópicas con relaciones de aspecto pequeñas o grandes estructuras en forma de placa.

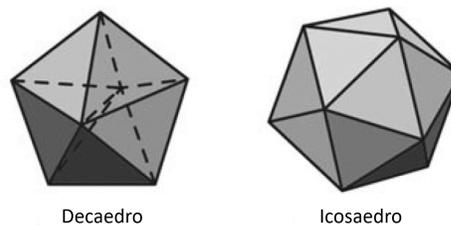


Figura 2.9: Imagen esquemática del decaedro e icosaedro [3].

Las NP usualmente son poliedros en lugar de esferas perfectas. Una forma más comúnmente observada para partículas coloidales de metales nobles es el decaedro e icosaedro, ambos son formas en equilibrio (fig. 2.9). Un icosaedro es una forma rodeada por 20 caras tetraédricas con 12 vértices y 30 bordes. Un decaedro es una forma de equilibrio unida completamente por caras triangulares (111) y puede ser considerados como cinco tetraedros compartiendo un borde en común a lo largo de un eje quintuple.

2.3.1. Nanopartículas bimetálicas

Las NP bimetálicas son aquellas compuestas de dos elementos metálicos diferentes, muestran nuevas propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas o fotocatalíticas que las NP monometálicas. Las NP bimetálicas presentan una combinación de propiedades de los metales individuales, pero también nuevas propiedades debido a una sinergia entre los dos metales.

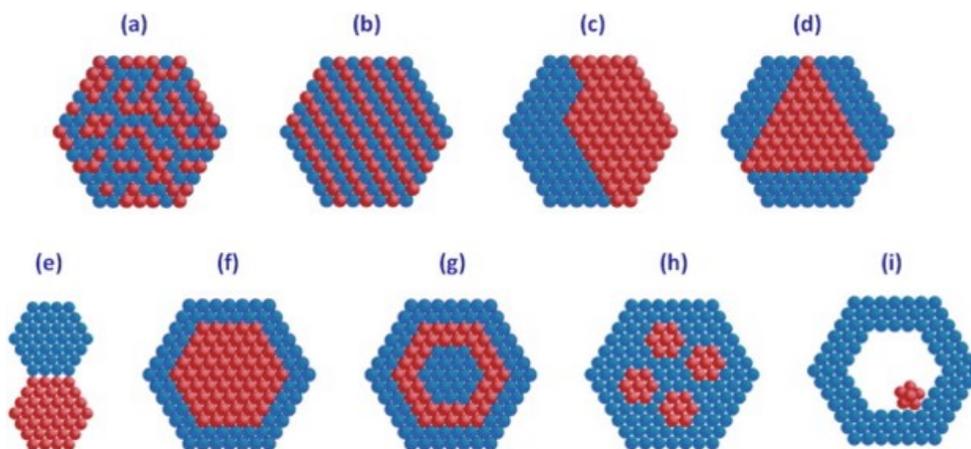


Figura 2.10: Estructuras de nanopartículas bimetálicas [4].

La figura 2.10 muestra en: (a) aleaciones mixtas; (b) aleaciones aleatorias; (c) subgrupos con dos interfaces (d) subgrupos con tres interfaces; (e) subgrupos con un pequeño número de enlaces A-B; (f) nanopartículas núcleo-coraza; (g) nanopartículas multicapa núcleo-coraza; (h) núcleo pequeño múltiple recubierto con coraza única, (i) núcleo móvil dentro de coraza hueca.

La síntesis y caracterización de NP bimetálicas con un tamaño, forma, estructura y composición bien controladas son la palabra clave para el desarrollo de catalizadores avanzados ya que estos parámetros determinaran las propiedades de estas NP.

2.3.2. Nanopartículas bimetálicas AuPd

En especial las NP bimetálicas con estructura tipo núcleo-coraza o aleación han despertado un gran interés debido a sus altas actividades catalíticas y su estabilidad sobre las NP monometálicas [25–28]

Si bien el platino (Pt) es considerado el catalizador más efectivo, tanto para la oxidación de hidrógeno como para la reducción del oxígeno en una celda de combustible, aún existen problemas tal como la reacción de reducción de oxígeno la cual esta limitada por el cátodo, la deshidrogenación gradual de metanol produce intermediarios de reacción similares al CO que no pueden eliminarse de manera efectiva a bajas temperaturas, su acumulación genera la pérdida gradual de la actividad catalítica. El alto costo de este metal hace aún más difícil la obtención de las NP de platino para los electrocatalizadores, por lo que es necesario mejorar o igualar la actividad de un catalizador basado en Pt diseñando su morfología y/o composición.

Las NP de Pd y Pt se consideran catalizadores eficientes utilizando solo una pequeña cantidad. Más importante aún, una estructura de aleación entre metales nobles proporciona el efecto catalítico de mejora [29].

Existen varias estrategias comunes para mejorar el rendimiento de los electrocatalizadores basados en NP bimetálicas en reacciones de celdas de combustible, como el uso de diferentes métodos de preparación de las NP, [30–32] nuevos soportes de carbono, [33,34] y la adición de un tercer o incluso un cuarto metal de aleación [35,36] como promotor, e incluso la preparación del electrocatalizador con NP bimetálicas soportadas en carbón, con estructura núcleo coraza.

Las propiedades del oro como catalizador sólo se muestran en partículas muy pequeñas. Este requisito no es simplemente aumentar la superficie de oro disponible, sino que, al disminuir el tamaño, aumenta la fracción de átomos de la superficie. Esto afecta distintas propiedades físicas, como la temperatura de fusión, pero también se crean más átomos de bajo número de coordinación en las esquinas y bordes de las partículas, y estos a menudo se consideran importantes para la catálisis [22].

El oro es un metal muy activo para la oxidación de CO sobre óxidos metálicos, lo que podría ser adecuado para disminuir el efecto del envenenamiento por CO de la superficie de Pt. Los nanocristales de oro han sido ampliamente estudiados debido a su alta estabilidad química y térmica, su dispersión característica de resonancia de plasmón superficial intensa

y la facilidad de la síntesis [37].

Por otro lado, las NP de Pd se han estudiado como un modelo para la clarificación de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de las nanopartículas metálicas. La concentración de hidrógeno y la presión de equilibrio para la formación de hidruro de Pd disminuyen con la disminución en el tamaño de partícula. Además, en comparación con el Pd en bulto, los átomos de hidrógeno están fuertemente atrapados dentro de las nanopartículas de Pd debido a la formación de enlaces Pd-H estables [38].

Recientemente, se ha reconocido la capacidad del oro, y particularmente de su aleación con paladio, para catalizar la síntesis de H_2O_2 [39,40]. El agregar uno o mas elementos a una NP puede cambiar la estructura electronica para ajustar la intensidad de absorción de las moléculas reactivas o puede proporcionar efectos bifuncionales para la catálisis [29].

Las NP de AuPd ofrecen nuevas propiedades debido a la sinergia de las características, de ambos elementos en escala nanométrica. De este modo se han sintetizado un rango de nanoestructuras con el objetivo de controlar sus propiedades de reactividad y estabilidad. La NP bimetalicas núcleo-coraza (fig. 2.11) se consideran como estructuras muy prometedoras para su uso en donde sus propiedades plasmonicas únicas son sensibles. Un núcleo de Au presenta una intensa señal plasmonica y una corteza de Pd aportaría reactividad molecular y estabilidad química en contra de la oxidación.

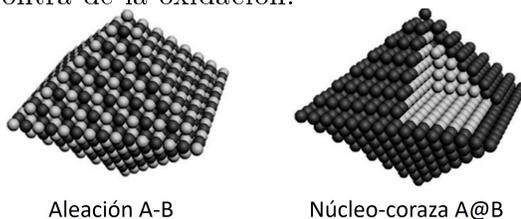


Figura 2.11: Modelos geométrico de una aleación de dos metales (A,B) y núcleo coraza en forma octaédrica

No obstante, la capacidad para obtener estas estructuras, es imprecisa por el potencial de reducción relativamente alto del Au. Habitualmente se obtienen NP cuasi núcleo-coraza con imperfecciones tales como espacios, agujeros en la corteza, aleación entre el Au y el Pd o incluso la eliminación completa del núcleo. Se ha demostrado que esta configuración puede implicar una mayor resistencia a la oxidación.

2.4. Síntesis de nanopartículas

El siguiente apartado tiene como propósito, fabricar de un modo preciso NP y NP bimetálicas de forma controlada. Este estudio permitirá establecer las condiciones de trabajo que proporcionen las NP deseadas.

La síntesis de nanopartículas con un distribución de tamaño angosta ha sido de interés científico y tecnológico desde la producción de soles de oro de Faraday en 1857 [41].

Las propiedades intrínsecas de las NP metálicas son determinadas principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura. En teoría cualquiera de estos parámetros puede ser controlados para poder obtener las características deseadas.

Para la preparación de NP monodispersas, la etapa de nucleación debe separarse de la etapa de crecimiento para evitar la nucleación y el crecimiento secundarios simultáneos. LaMer *et al.* propuso el concepto de "nucleación en ráfaga", donde se generaron simultáneamente muchos núcleos, y aplicó su concepto para sintetizar una serie de nanopartículas monodispersas a través de un evento de nucleación temporalmente discreto seguido de un crecimiento controlado en los núcleos existentes. [42]

Es necesario inducir un solo evento de nucleación en el paso de nucleación y para evitar la nucleación adicional durante el paso de crecimiento para preparar nanopartículas altamente uniformes [43].

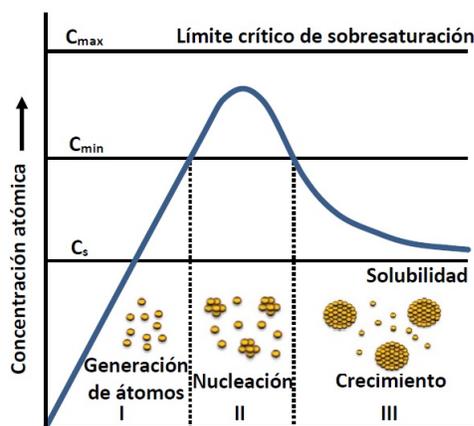


Figura 2.12: Gráfica de la concentración atómica contra el tiempo, que ilustra la generación de átomos, la nucleación y el crecimiento posterior.

Hay dos técnicas principales para separar la nucleación y el crecimiento. El crecimiento “mediado por semillas”, utiliza semillas de nanocristales preformados, seguido de un crecimiento lento en su superficie. La concentración de precursores se mantiene a un nivel bajo durante el crecimiento, para evitar la nucleación homogénea. Este método también es útil para generar nanocristales núcleo-coraza, mediante la introducción de más componentes [44] o para generar estructuras anisotrópicas, como los nanorodillo mediante la adición de tensioactivos reguladores de la superficie.

La segunda es la llamada “inyección en caliente”, que se introdujo originalmente en la síntesis de NP semiconductoras [45]. Este método es la inyección rápida de una alta concentración de la solución precursora en una solución de surfactante caliente, lo que conduce a una formación rápida y concomitante de núcleos; la tasa de nucleación disminuye rápidamente justo después del proceso de nucleación, y el crecimiento ocurre en la superficie de la semilla [46].

En la nucleación homogénea, la formación de semillas procede de acuerdo con el modelo LaMer (fig. 2.13), donde se produce la reducción de iones metálicos para generar una composición crítica de especies atómicas en solución. Por encima de esta concentración crítica, la nucleación da como resultado un agotamiento rápido de los reactivos, de modo que todo el crecimiento posterior se produce en los núcleos preexistentes. Mientras la concentración de reactivos se mantenga por debajo del nivel crítico. Esto es particularmente importante para el control de la forma: para obtener un rendimiento de nanocristales altamente monodisperso en la forma, la nucleación debe ocurrir rápida e instantáneamente.

En otras palabras, solo puede ocurrir un único evento de nucleación. Si se permite que la nucleación continúe durante un período prolongado, los reactivos se agotan de manera desigual de la solución, lo que conduce a variaciones en la tasa de crecimiento de las partículas de semillas formadas en diferentes tiempos de reacción. La nucleación rápida generalmente se logra mediante la acumulación lenta de la concentración de iones metálicos en solución a través de inyecciones en serie de los materiales precursores hasta que se produce la nucleación [3].

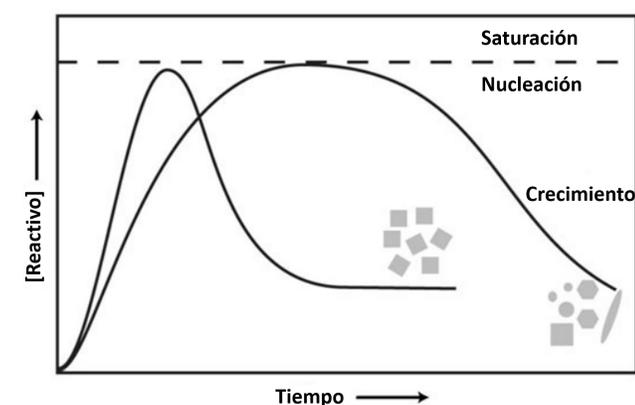


Figura 2.13: Nucleación y crecimiento cinética de nanopartículas metálicas [3].

El modelo de nucleación de La Mer, donde se requiere una concentración de reactivo crítico para la nucleación de partículas. Las dispersiones de nanopartículas homogéneas se ven favorecidas por un único evento de nucleación rápida [3].

2.4.1. Métodos de síntesis

Existen distintos métodos para la preparación de nanopartículas con un tamaño y forma específico. Su preparación se puede clasificar en tres categorías: métodos físicos, métodos químicos y método de síntesis verde.

Un método físico consiste en la división de sólidos másicos, en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados, entre otros.

El método de fisicoquímica verde es una técnica ecológica de síntesis, hace uso de extractos de plantas que favorecen la formación y estabilización de NP. Permite sintetizar las NP metálicas de manera controlada, reduciendo la temperatura del proceso.

Los métodos químicos se basan en reducir los iones metálicos de los precursores a átomos en presencia de estabilizadores, seguido de un crecimiento controlado de la partícula. Este método es el más conveniente para la obtención de NP uniformes y pequeñas.

2.4.2. Métodos químicos de síntesis

Se han realizado desarrollos sobresalientes en la elaboración de nanomateriales con tamaños y formas bien controlados. Además de la naturaleza química y la calidad cristalina, la morfología de estos sólidos de tamaño nanométrico es un factor importante que gobierna sus propiedades fisicoquímicas.

Diversos métodos de preparación se basan en el uso de agentes reductores de medios a fuertes, tales como alcoholes, iones citrato, hidrazina, borohidruro de sodio o electrones solvatados generados por irradiación de rayos gamma, para reducir el precursor metálico, generalmente una sal metálica disponible en el mercado. Si estos agentes reductores se diluyen en un disolvente de bajo punto de ebullición, generalmente es difícil obtener partículas bien cristalizadas, y se necesitan tratamientos térmicos posteriores.

En los últimos años el método del poliol ha sido desarrollado para preparar polvos finos de metales diversos: cobalto, níquel, plomo, plata, oro, cobre, oro, paladio y algunas aleaciones de estos metales [9,10].

Método del poliol

El proceso del poliol es ahora reconocido como un método blando y único para la preparación de NP. Este ofrece muchas ventajas tal como bajo costo, facilidad de uso y algo muy importante, escalabilidad ya probada para aplicaciones industriales. Entre las diferentes clases de nanopartículas inorgánicas que se pueden preparar en polioles líquidos, los metales fueron los primeros reportados. El potencial de este método también se muestra claramente para la preparación de aleaciones, intermetálicos y nanoestructuras núcleo-coraza, con una gran diversidad de composiciones y arquitecturas.

A través del proceso del poliol se han podido generar NP de un solo elemento, NP de aleación de dos o tres elementos, con estequiometría controlada y NP con estructura tipo núcleo-coraza.

La estabilización es generada por moléculas orgánicas como Polivinilpirrolidona (PVP) que son absorbidas sobre la superficie de las NP a través de muchos enlaces débiles en vez de formar pocos enlaces fuertes [23]. El estabilizador debe ser suficientemente móvil para permitir que más átomos se adicionen, ayudando a controlar el crecimiento de las partículas

para lograr una distribución de tamaño monodispersa y suficientemente estable para prevenir la aglomeración de estas.

Algunas propiedades fisicoquímicas de los polioles

En el “ proceso de poliol ”, poliol se refiere a un diol, principalmente un 1,2-diol, como el etilenglicol y sus derivados, di-, tri-, tetra- y así sucesivamente hasta poli (etilenglicol), abreviados como EG, DEG, TEG, TTEG y PEG, respectivamente, y también a diferentes isómeros de propanodiol, butanodiol, pentanodiol, etc.

Los compuestos que tienen más de dos grupos hidroxilo, tales como glicerol (GLY), pentaeritritol y carbohidratos, también se consideran como polioles.

La presencia de varios grupos OH en los polioles confiere altos puntos de ebullición (p.e.) y viscosidades. Esto también les da propiedades interesantes, como las propiedades de reducción y coordinación, que contribuyen en gran medida a la síntesis de NP, en términos de control de su tamaño y forma.

El alto punto de ebullición de los polioles (tabla 2.2) permite que las síntesis se realicen a temperaturas tan altas como 328.1° C sin el uso de autoclaves. A menudo, la síntesis a tan alta temperatura conduce directamente a nanomateriales cristalinos, sin polvo posterior al sellado.

La presencia de grupos OH proporciona propiedades de coordinación de polioles, que son activos principales: (i) para compensar su polaridad más baja, expresada por el parámetro empírico de solvente E_T^N , en el rango de 0.664 - 0.790 (tabla 2.2), en comparación con el agua ($E_T^N = 1$), convirtiéndolos en disolventes equivalentes en agua en los que se pueden disolver tanto los precursores de sales metálicas simples como los compuestos polares, (ii) controlar la nucleación, el crecimiento y la aglomeración de partículas, ya que los polioles pueden adsorberse en la superficie de las partículas, especialmente en los óxidos, proporcionando excelente estabilización coloidal.

El etilenglicol(EG) es el glicol mas utilizado en síntesis de NP, el aspecto fundamental de esta síntesis (como los iones metálicos se reducen con EG) sigue siendo poco conocido.

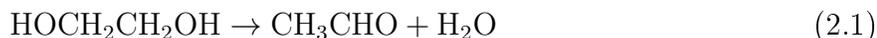
Como resultado, todavía no está claro por qué los cambios sutiles en las condiciones de reacción hacen que los átomos de metal se nucleen y crezcan en nanoestructuras de diferentes formas.

Tabla 2.2: Constantes físicas de algunos polioles, agua y etanol

Nombre (acrónimo)	M_M [g/mol]	P.e. [°C]	Viscosidad [mPa·s]	Momento Dipolar μ^b (D)	Constante dieléctrica ϵ^c	Polaridad solvente empírica E_T^{Nd}
Agua	18.01	100	0.89	1.85	80.1	1.00
Etanol	46.06	79	1.07	1.69	25.30	0.65
Etilenglicol(EG)	62.06	197	16.10	2.28	41.40	0.79
1,2-Propilenglicol(1,2-PD)	76.09	187	40.40	2.27	27.50	0.72
1,2-Butanodiol(1,2-BD)	90.12	190	38.00	3.35	22.40	0.67
Glicerol(GL)	92.12	290	934.00	2.56	46.50	0.81
Dietilenglicol(DEG)	106.12	245	30.20	2.30	31.80	0.71
Trietilenglicol(TEG)	150.17	285	49.00	5.58	23.70	0.68
Tetraetilenglicol(TTEG)	194.23	328	44.90	5.84	20.40	0.66

Calentar EG en aire genera el glicocoladehído reductor (GA) y que la cinética de esta reacción de oxidación puede manipularse de forma controlable. Estos resultados proporcionan una visión crítica de por qué la síntesis de polioliol ha tenido tanto éxito en la generación de nanoestructuras metálicas con formas bien definidas y controlables [47].

Fievet y col. estudiaron el mecanismo de reducción de polioliol, con un enfoque en precursores de hidróxido de cobalto y níquel [48]. Sobre la base de la detección de diacetil después de la reacción a 197 °C, ellos propusieron acetaldehído como un posible reductor.



Si bien no se discutió en su documento, la producción de acetaldehído probablemente fue promovida por los aniones de hidróxido de los precursores metálicos y por lo tanto, no puede explicar el poder reductor general de EG en la mayoría de las condiciones de reacción [49]. Además, este mecanismo no explica las siguientes observaciones: (i) no se detectó diacetilo a 150 °C, pero todavía se produce la reducción de muchos precursores metálicos y (ii) la velocidad de reducción depende en gran medida de la atmósfera de reacción. Por lo tanto,

deben existir vías alternativas. Por ejemplo, calentar EG en el aire puede generar GA, un reductor para muchos iones metálicos.



Dado que EG es un reductor más débil que GA, cuando ambos están presentes en cantidades significativas (es decir, a 150 °C bajo aire), GA será el reductor primario. Si GA es el reductor primario, su concentración siempre debe ser mayor o igual que la del precursor metálico reducido. Con el reductor primario identificado, se hace posible evaluar su papel en la generación de nanoestructuras de formas específicas. Según lo establecido, las formas de los productos finales están determinadas por la velocidad a la que los átomos metálicos se agregan a los grupos metálicos (conjuntos fluxionales) para formar semillas (no fluxionales), las estructuras de estas semillas iniciales (gemelas frente a un solo cristal), la velocidad a la que el metal los átomos se suman a las caras de las semillas y la selectividad de unión de los agentes de protección. Aún así, para lograr una estructura exclusiva, las especies iónicas a menudo deben agregarse a una síntesis de poliol.

En conclusión, el GA se forma al calentar EG en el aire, para convertirse en un reductor dominante para las síntesis de poliol de nanoestructuras metálicas. Al identificar GA como un reductor y comprender las condiciones que influyen en su producción (es decir, temperatura, atmósfera y configuración experimental, aditivos, impurezas de EG), se obtiene una visión crítica de cómo la cinética de esta reacción de oxidación podría manipularse de manera controlable para producir nanoestructuras metálicas con diferentes formas.

Este conocimiento también puede mejorar la reproducibilidad y la escalabilidad de las síntesis de poliol de nanocristales metálicos. El GA es probablemente el principal reductor en las síntesis de poliol, para algunos metales nobles cuando la temperatura de reacción está entre 140 y 160 °C. A temperaturas más bajas, el EG como reductor se vuelve más significativo. Esta información puede resultar invaluable para los experimentadores que intentan determinar las condiciones óptimas para la síntesis de poliol de diferentes nanocristales metálicos. La siguiente tabla muestra los datos más relevantes de la síntesis de NP de distintos elementos metálicos (Au, Pd y Pt), utilizando en su mayoría EG como poliol.

Tabla 2.3: Condiciones de síntesis para nanopartículas de algunos metales nobles preparadas en polioles

Elemento(s)	Poliol	Precursor	Aditivos	T(°C)	Tamaño	Ref.
Au	EG	PVP	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	120-150	0.4 – 0.24 μm	[50]
Au	EG	PVP	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	155	100-300 μm	[51]
Au	EG	NaOH	HAu	120-150	75 μm	[52]
Au	DEG	PVP		B.p.	50-100 nm	[53]
Pd	EG	PVP	[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	100	10nm	[54]
Pd	EG	PVP	Na ₂ [PdCl ₄]	110	8-10nm	[55]
Pd	Glicerol	PVP/H ₂ O	Na ₂ [PdCl ₄]	100	57-68 nm	[56]
Pt	EG	PVP	-	160	3-5nm	[57]
Pt	EG	PVP/AgNO ₃	-	B.p.	9-10 nm	[58]

2.5. Ensayos de caracterización

A continuación, se explican los conceptos relacionados a las técnicas de caracterización. La caracterización de un material nos permite conocer e identificar sus distintas propiedades físicas y químicas de forma cuantitativa o cualitativa. Se utilizan técnicas de caracterización tal como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), las cuales utilizan el carácter ondulatorio de los electrones. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y la Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) se pueden utilizar para analizar la estructura cristalina y la composición de los objetos. La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura y la composición. Para la resonancia de plasmones superficiales, la espectroscopia UV-visible proporciona información valiosa sobre la forma, el tamaño, la distancia entre partículas y la agregación de nanopartículas.

2.5.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia UV-Visible utiliza la 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 absorbancia o transmitancia de soluciones que poseen una longitud determinada. Normalmente la concentración se relaciona de forma lineal con la absorbancia de acuerdo a la ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (2.4)$$

donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, I_0 es la potencia radiante que incide 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 absorbente.

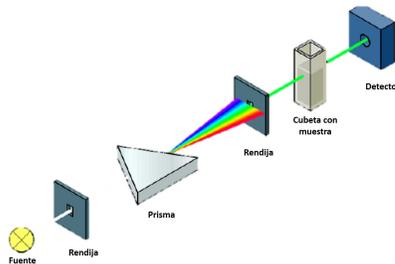


Figura 2.14: Esquema general de un espectrofotómetro

Al incidir sobre una NP metálica con una luz de una determinada longitud de onda, se puede producir un acople entre la frecuencia de la radiación incidente y la frecuencia de oscilación del plasma de la partícula. Esto es lo que se conoce como una resonancia plasmónica localizada.

La absorbancia y la transmitancia de una solución deben medirse en una celda transparente (figura 2.15), 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 solvente.



Figura 2.15: Celda de medición utilizada en espectroscopia UV-Vis.

2.5.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica se define como un campo especializado de la ciencia que emplea el microscopio electrónico como su herramienta de estudio [59]. Un microscopio electrónico es aquel que hace uso de electrones en lugar de fotones para que exista la formación de una imagen del objeto que se desea observar; además el poder de resolución es mucho mayor con respecto a la de los microscopio ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña en comparación que la de la luz visible por lo que generalmente son utilizados para observar muestras que no pueden ser observadas por el microscopio óptico [59,60]. Las imágenes que se forman siempre se obtienen en escala de grises, pero pueden ser coloreadas artificialmente para acentuar algunos detalles. En lugar de utilizar lentes de vidrio este tipo de microscopios utilizan lentes electromagnéticas para enfocar un haz de electrones sobre la muestra [60].

Se conocen principalmente dos tipos de microscopios electrónicos, ambos se inventaron y desarrollaron prácticamente al mismo tiempo, pero tienen usos completamente diferentes; uno es el microscopio electrónico de transmisión y el otro el microscopio electrónico de barrido [59,60].

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), desarrollado por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1933 cuando demostró que se podía recoger los electrones secundarios emitidos por la superficie de una muestra bombardeada por un haz de electrones; pero no fue hasta el año de 1965 que se comercializó dicho instrumento por medio de la empresa Stereoscan [61].

El microscopio electrónico de barrido permite generar imágenes de una superficie, con una alta resolución y con una apariencia de tres dimensiones, además permite realizar microanálisis para determinar la presencia cualitativa o cuantitativa de elementos dentro de la muestra [59,60].

Un microscopio electrónico de barrido está formado por los siguientes componentes básicos:

- ♣ Óptica electrónica: Se constituye por un cañón de electrones que produce un haz de energía entre 5 y 30 kV con un diámetro efectivo entre $0.1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$ y las lentes electromagnéticas. El cañón genera y acelera los electrones (formado por un cátodo de filamento de tungsteno, un electrodo regulador y un ánodo), posteriormente las lentes electromagnéticas, también llamadas lentes condensadoras, reducen el diámetro del haz de manera que en la superficie de la muestra se presenta un diámetro apropiado para el aumento de la imagen.
- ♣ Cámara espécimen: permite colocar las muestras a analizar; la platina permite realizar movimientos perpendiculares al haz y adicionalmente puede girar inclinándose en diferentes direcciones.
- ♣ Circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y producción de barrido: El generador de barrido permite la sincronía entre el barrido de la superficie de la muestra y del monitor de observación.
- ♣ Detectores de electrones: Los detectores más comunes son los de electrones secundarios, electrones retrodispersados, los transmitidos por la cara opuesta a la superficie irradiada, los de rayos X emitidos y los de catoluminiscencia.

- ♣ Dispositivos para observación y registro de las imágenes: Se refiere al monitor donde se visualiza la imagen ampliada.

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de la profundidad de foco, del ruido de la imagen y de la resolución. La profundidad del foco corresponde a la distancia a lo largo del eje óptico en el cual la muestra puede ser movida sin sufrir deformación en cuanto a nitidez de la imagen, mientras que la resolución corresponde a la distancia máxima en que dos objetos separados en la realidad pueden ser vistos separados en el microscopio.

En la microscopia electrónica de barrido, un cañón de electrones produce un haz con energía que va desde cientos de eV hasta decenas de keV .

2.5.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X

La técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) a través del detector Bruker XFlash-6/60 acoplado al microscopio electrónico Hitachi SU8230.

Las muestras utilizadas para la caracterización morfológica, fueron las mismas que se utilizaron para realizar el estudio de análisis elemental ya que se pueden realizar de forma simultánea. Las diferentes interacciones de los electrones incidentes con la muestra producen diferentes señales. Los electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los electrones secundarios y provienen de una mayor profundidad, por lo tanto, muestran información de la composición de la muestra, donde la intensidad está relacionada con el número atómico de las especies que constituyen la muestra.

2.5.4. Difracción de rayos-X

Cuando se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre un cristal, se produce una dispersión de la radiación que distribuye la intensidad $I(\theta)$ de la forma:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2[N_1\psi_1(\theta, \lambda)] \sin^2[N_2\psi_2(\theta, \lambda)] \sin^2[N_3\psi_3(\theta, \lambda)]}{\sin^2[\psi_1(\theta, \lambda)] \sin^2[\psi_2(\theta, \lambda)] \sin^2[\psi_3(\theta, \lambda)]} \quad (2.5)$$

donde:

- Los subíndices refieren a las direcciones determinadas por los vectores base \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la red de Bravais correspondiente.
- θ es la mitad del ángulo de difracción, formado entre las direcciones de los haces incidente y el dispersado.
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente.
- N_1 , N_2 y N_3 representan la cantidad total de nodos en cada una de las direcciones de los vectores unitarios.

Cada una de las funciones del tipo $f(\theta) = \sin[N\psi(\theta)]/\sin[\psi(\theta)]$ tiene valores significativos en los máximos principales, pues en los cristales reales los N_i son muy grandes. En cambio, los máximos secundarios, tienen magnitudes que constituyen una fracción muy pequeña en comparación con máximos principales. La ubicación de los máximos de intensidad es descrita por la **ley de Bragg**:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

El coeficiente n es conocido como el orden de reflexión. El valor n es tomado como q en todos los cálculos, porque magnitudes ($n \geq 1$) pueden ser representadas como ($n = 1$), tomando un conjunto de planos cristalográficos con índices de Miller múltiplos de n :

$$d_{hkl} = nd_{nh,nk,nl} \quad (2.7)$$

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \Rightarrow 2d_{nh,nk,nl}\sin_{nh,nk,nl}(\theta) = \lambda \quad (2.8)$$

El análisis de difracción de rayos X se estudia comúnmente con un arreglo geométrico simple, esbozando la ley de Bragg.

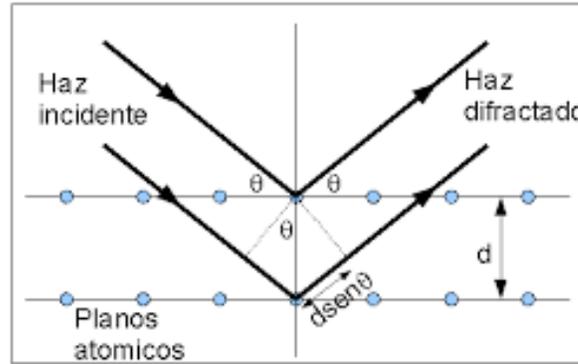


Figura 2.16: Fenómeno de Difracción de Rayos-X (Ley de Bragg)

Por último se asume que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con esta propiedad, podemos calcular la distancia d o distancia interplanar con la ecuación general. Ecuación general para sistemas cúbicos, tetraédricos y ortorrómbicos.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.9)$$

En la derivación se asume un cristal perfecto y un rayo incidente compuesto de radiación monocromática perfectamente alineada, con condiciones ideales. Estas no existen, así que se debe determinar el efecto de condiciones reales en el experimento de DRX.

La manera en que la interferencia destructiva se produce en todas direcciones excepto en la dirección del rayo difractado, es importante porque con esta propiedad se estima el tamaño de pequeños cristales. Sólo los cristales infinitos son realmente perfectos y aquellos de tamaño pequeño deben ser considerados como imperfecciones.

La curva de intensidad difractada contra 2θ debe tener la forma de la figura 2.17(a) en contraste con 2.17(b), el cual ilustra el caso hipotético de difracción que ocurre solo en el ángulo de Bragg exacto.

El ancho de la curva de difracción aumenta a medida que disminuye el grosor del cristal, porque el rango angular $(2\theta_1 - 2\theta_2)$ aumenta a medida que m disminuye.

El ancho B generalmente se mide en radianes, a una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima, y esta medida de ancho a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en ingles *Full Width at Half Maximum*). B es un ancho angular en términos de 2θ y no un ancho linea. Una medida aproximada de B es la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los que la intensidad es cero, lo que equivale a asumir que la línea de difracción tiene forma triangular. Entonces,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (2.10)$$

Las ecuaciones de diferencia de trayectoria para estos dos ángulos son similares, pero están relacionadas con el grosor completo del cristal:

$$2t \sin\theta_1 = (m + 1)\lambda$$

$$2t \sin\theta_2 = (m - 1)\lambda$$

por resta,

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

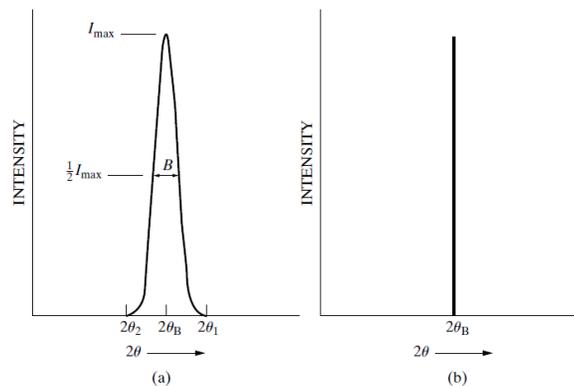


Figura 2.17: Efecto del tamaño de cristalita fino en las curvas de difracción (a) cristal imperfecto (b) cristal perfecto

Pero θ_1 y θ_2 son ambos casi iguales a θ_B , entonces

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$$

y

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

Por lo tanto

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.11)$$

Un tratamiento más exacto del problema da

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.12)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación de Scherrer. Se utiliza para estimar el tamaño de cristalita a partir del ancho medido de los picos de sus curvas de difracción. Utilizar el valor de 0.9 o 1 depende de la (s) forma (s) de los cristalitos que se supone que están en la muestra.

Los rayos incidentes no paralelos, en realidad existen en cualquier experimento de difracción real, ya que el "haz perfectamente paralelo" es una idealización. Cualquier haz real de rayos X contiene rayos divergentes y convergentes, así como rayos paralelos, por lo que el fenómeno de difracción en ángulos que no satisface exactamente la ley de Bragg realmente tiene lugar.

Para la interpretación de la difracción de rayos x en polvos, dada la naturaleza del experimento podemos obtener la siguiente información:

- Composición de la fase de un material, así como análisis cualitativos y cuantitativos
- Los índices de Bragg, las intensidades observadas integradas y parámetros precisos de la red.
- Distribución de la celda unitaria, estructura cristalina.

2.5.5. Fluorescencia de rayos-X

La fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés *X-ray fluorescence spectrometer*) es una técnica espectroscópica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una gran variedad de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos. También se utiliza para determinar espesor y la composición de capas y recubrimientos. Se utiliza para determinar la presencia de elementos con número atómico mayor a 9 de manera semi-cuantitativa o cualitativa.

En XRF la irradiación por un haz de rayos X primario procedente de un tubo de rayos-X, provoca la emisión de rayos X fluorescentes con energías discretas, características de los elementos presentes en la muestra. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

La tecnología que se utiliza para la separación (dispersión), la identificación y la medición de la intensidad del espectro de fluorescencia de rayos x de una muestra de lugar a dos tipos principales de espectrómetro: sistemas de dispersión de longitud de onda (**WDXRF**, por sus siglas en inglés *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) y de dispersión de energía (**EDXRF**, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*).

La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación incidente o primaria X expulsa electrones de las capas internas del átomo. Luego, los electrones de

las capas más externas ocupan los lugares vacíos, y el exceso de energía resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica de cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos involucrados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada con cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de la radiación en función de la energía.

2.5.6. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroquímicas que se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos de reducción-oxidación (redox).

En los sistemas electroquímicos, nos interesan los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfaz entre las fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). Los materiales de electrodo típicos incluyen metales sólidos (Ej., Ru, Pt, Au), metales líquidos (Hg, amalgamas), carbono (grafito) y semiconductores (óxido de indio-estaño, Si), la carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de electrones. En la fase electrolítica, la carga es transportada por el movimiento de iones. Los electrolitos más utilizados son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, como H^+ , Na^+ , Cl^- , ya sea en agua o en un disolvente no acuoso.

En una celda electroquímica, el sistema solvente/electrolito debe tener una resistencia suficientemente baja (es decir, suficientemente conductiva) para el experimento de electroquímica. Los electrolitos menos convencionales incluyen sales fundidas (Ej., Eutéctico fundido de NaCl-KCl) y polímeros iónicamente conductores (Ej., Nafión, óxido de polietileno-LiClO₄).

Se puede medir una diferencia en el potencial eléctrico entre los electrodos en una celda electroquímica. Este potencial de celda es medido en voltios (V), donde $1 V = 1 \text{ Joule} / \text{Coulomb} [J/C]$, es una medida de la energía disponible para impulsar la carga externamente entre los electrodos. Es una manifestación de las diferencias recogidas en el potencial eléctrico entre todas las diversas fases en la celda.

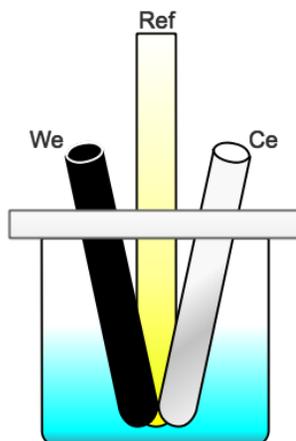


Figura 2.18: Diagrama de la celda utilizada en Voltamperometria

En un experimento electroquímico típico, un electrodo de trabajo (We) y un electrodo de referencia (Ref) se sumergen en una solución (como se presenta en la figura 2.18), y la diferencia de potencial entre los electrodos varía mediante una fuente de alimentación externa. Esta variación en el potencial (E), puede producir un flujo de corriente en el circuito externo, porque los electrones cruzan las interfaces *electrodo/solución* a medida que ocurren las reacciones.

El número de electrones que cruzan una interfaz está relacionado estequiométricamente con el alcance de la reacción química (es decir, con las cantidades de reactivo consumido y producto generado). El número de electrones se mide en términos de la carga total Q , pasada en el circuito. La carga se expresa en unidades de Coulombs [C], donde 1 C es equivalente a 6.24×10^{18} electrones.

La relación entre la carga y la cantidad de producto formado está dada por la *ley de Faraday*; es decir, el paso de 96,485.4 C causa 1 equivalente de reacción (por ejemplo, el consumo de 1 mol de reactivo o producción de 1 mol de producto en una reacción de un electrón). La corriente i , es la velocidad de flujo de Coulombs (o electrones), donde una corriente de 1 amperio [A] es equivalente a 1 C/s. Cuando se traza la corriente en función del potencial, se obtiene una curva de potencial de corriente (i vs E). Tales curvas pueden ser bastante informativas sobre la naturaleza de la solución y los electrodos y sobre las reacciones que ocurren en las interfaces.

En experimentos electroquímicos, el interés recae en una de las reacciones del electrodo. Para la medición se debe usar una celda completa con dos electrodos, pero en la práctica es común utilizar un electrodo de referencia como la otra mitad de la celda, el electrodo de referencia debe ser sencillo de preparar, mantener y que tenga un potencial estable, por lo

que la solución saturada debe ser de una sal insoluble del ion. Los electrodos de referencia pueden ser de calomel saturado ($E = +0.242 \text{ V}$), sulfato de cobre-cobre(II) ($E = -0.314 \text{ V}$) y cloruro de plata ($E = 0.225 \text{ V}$), entre otros.

Si sobre un electrodo estacionario se aplica un voltaje inicial hasta llegar a un potencial de inversión y de regreso hasta el voltaje inicial, se obtiene una señal triangular, como se observa en la figura 2.19. Los intervalos de potencial se eligen de acuerdo a los valores en donde suceden las reacciones de reducción y oxidación.

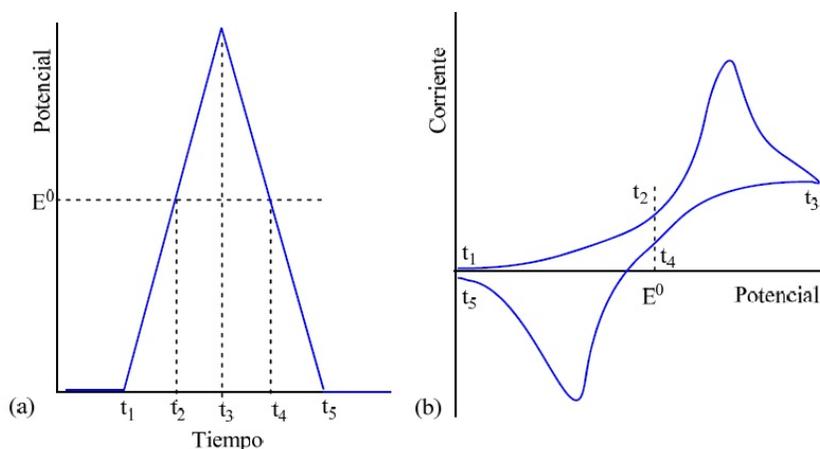


Figura 2.19: (a) Cambio del potencial en función del tiempo (b) Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.

Para interpretar un voltamperograma, la posición marcada en t_3 se encuentra el máximo, al desplazarse a la derecha se reduce el potencial. En la figura de la derecha nos encontramos en el final de la figura, aquí se desplazara de derecha a izquierda, la forma indica que prácticamente no hay nada de la especie que se necesita para la reducción (Ox) y sin embargo si existe una gran concentración del producto generado en aquella reacción (Red).

El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_F , luego el sentido del barrido se invierte y vuelve a su valor original E_0 . Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

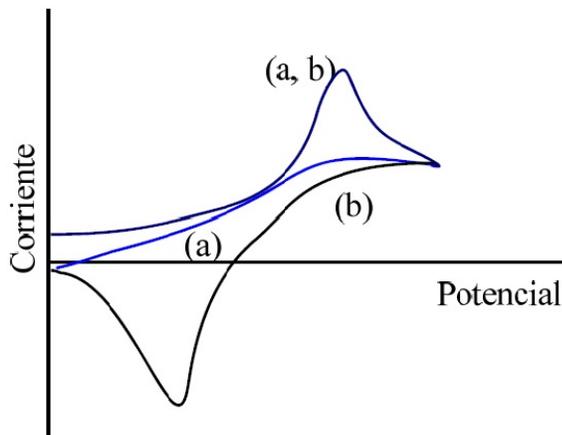


Figura 2.20: Voltamperograma con cambio en la velocidad de barrido.

Cuando un paso irreversible tiene tiempo para producirse en un mecanismo de reacción, el voltamperograma cíclico puede no mostrar el pico inverso de oxidación o de reducción como en la figura 2.20(a). Sin embargo, si la velocidad de barrido aumenta, el paso inverso quizás pueda aparecer antes que el paso irreversible tenga tiempo de intervenir, y se obtiene un voltamperograma reversible “típico” como muestra la figura 2.20(b). A velocidades rápidas de barrido (fig.2.20(b)), la segunda reacción no tiene tiempo para ocurrir antes de que comience la oxidación del intermedio durante el barrido inverso. Pero cuando el barrido es lento (fig.2.20(a)) la segunda reacción sí tiene tiempo para ocurrir llegando a obtenerse el producto. Como éste no puede oxidarse, la curva resultante no muestra el pico de oxidación en la segunda mitad del ciclo. Su forma es resultado de la irreversibilidad del proceso [62].

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describen los equipos utilizados para la caracterización de las nanopartículas, en las instalaciones del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, así como el método experimental que se llevo a cabo para la obtención de resultados que se analizan e interpretan en el capítulo siguiente.

3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados para el desarrollo de este trabajo se enlistan a continuación:

Nombre	Formula	PM(g/mol)	Marca
Nitrato de plata	$AgNO_3$	169.87	Sigma-Aldrich
Ácido tetracloroáurico trihidratado	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	393.83	Sigma-Aldrich
Tetracloropaladato de potasio	Cl_4K_2Pd	326.43	Sigma-Aldrich
Etilenglicol (EG)	$C_2H_6O_2$	68.10	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP)	$(C_6H_9NO)_x$	-	Sigma-Aldrich
Metanol	CH_4O	32.04	Sigma-Aldrich
Nafion-117	$C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$	-	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Potasio	KOH	56.11	Sigma-Aldrich

Todos los pesajes se realizaron en una balanza analítica modelo Sartorius B1210s con una capacidad máxima de 210 g. la altura de la cámara es de 20 cm, la balanza se encuentra sobre una mesa anti-vibraciones.



Figura 3.1: Balanza analítica Sartorius B1210s

3.2. Síntesis de nanopartículas a través del método del Polioli

En resumen, con el método de síntesis del polioli se tiene una sal metálica que es dispersada en un polioli líquido en este caso etilenglicol. Después de agitarse y calentarse durante cierto tiempo se completa la reducción del compuesto, obteniendo NP del metal en cuestión.

Arreglo 1: NP de Au con semillas de Ag

El procedimiento de crecimiento mediante semilla es una técnica popular que ayuda al control de la distribución de tamaños (típicamente 10-15 %) en el rango de 5-40 nm, mientras que los tamaños pueden manipularse variando la porción de semilla a sal del metal [63,64]. Las semillas de NP sirven como centros de nucleación para crecer NP hasta el tamaño deseado [65]. Disminuyendo así la probabilidad de la nucleación secundaria.

La forma de la semilla y las facetas expuestas específicas correspondientes, tienen una gran influencia en la nucleación y el crecimiento del metal depositado y, por lo tanto, determina las propiedades estructurales y catalíticas de las nanoestructuras resultantes [28].

Para la síntesis de la semilla de plata por el método del polioli, se tiene la siguiente reacción: el etilenglicol se descompone en acetaldehído y agua. El nitrato de plata ($AgNO_3$) reacciona con el acetaldehído, resultando plata reducida, diacetilo y ácido clorhídrico



Para la estabilización de las partículas en el medio, se hace uso de un agente dispersante, en este caso polivinilpirrolidona (PVP) para proteger las nanopartículas de plata de una aglomeración.



Figura 3.2: Foto de los precursores preparados de Ag, Au y Pd (respectivamente de izquierda a derecha) en viales de 30 mL.

Arreglo experimental

Dentro del matraz de tres bocas se colocan 10 mL de etilenglicol, el cual se inserta dentro del reactor en el que se ha puesto a calentar previamente aceite de silicona a 160°C , el reactor se encuentra en aislamiento térmico, en un condensador metálico, inoxidable, diamagnético para no interferir con la agitación de la parrilla y para evitar la pérdida de calor se encuentra recubierto con una capa a base de lana termo-acústica, rejilla de acero y yeso en el exterior. El yeso ayuda a la manipulación del contenedor aun cuando el interior se encuentre a altas temperaturas. La solución se agita vigorosamente en el reactor, el calentamiento de la solución se lleva a una temperatura entre $150\text{-}160^{\circ}\text{C}$.

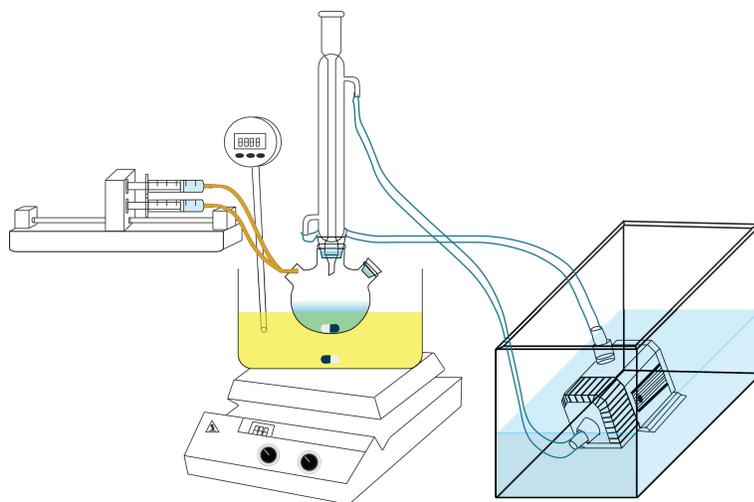


Figura 3.3: Diagrama del arreglo experimental 1

Aunado al sistema se encuentra un sistema de recirculación de agua mediante una bomba eléctrica y un condensador acoplado a una boca de matraz, mientras las otras dos bocas se mantienen selladas para evitar pérdidas de masa. Dentro del contenedor se agrega aceite de silicona para un calentamiento más homogéneo y duradero (fig.3.3).



Figura 3.4: Bomba de infusión KDS100

Las soluciones de PVP y plata se colocan dentro de jeringas de 5 mL, se ponen sobre la base de la bomba inyectora se comienza a agregar simultáneamente ambas soluciones de 0.05 mL en 0.05 mL hasta terminar. La inyección del precursor y el estabilizante se lleva a cabo usando una bomba de infusión (fig.3.4) a una velocidad constante. Después de 60 minutos de reflujo, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente.

Para obtener las NP de oro, en el mismo arreglo experimental se agregan 10 mL de EG, una vez que alcanza los 160 °C se agrega 0.5 mL de semilla de plata, 5 minutos después se agregan las soluciones de PVP y oro con ayuda de la bomba de infusión, después de agregarse todo el contenido de las jeringas se deja en el reactor durante una hora para después retirarse y dejar enfriar a temperatura ambiente.

Arreglo 2: NP de Au sin semillas de Ag

Para las primeras síntesis de los núcleos de oro (con el arreglo 2) se utilizó el primer sistema descrito anteriormente en la síntesis de semilla de plata.

En la síntesis de NP de oro del arreglo 2, en un matraz Erlenmeyer de 25 mL con una barra magnética, se colocan 10 mL de PVP (50 mM), sobre una parrilla de agitación y calentamiento, para llevar a 160 °C (fig.3.5), en constante agitación. Con ayuda de un termómetro de alcohol se verifica la temperatura de la solución.

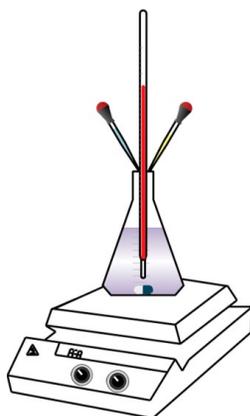


Figura 3.5: Diagrama del arreglo experimental 2

En un vial de vidrio, se prepara 3 mL de precursor de oro a 50 mM en EG (fig.3.6). Para esto, se agregan 59.10 mg de sal de oro ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) a 3 mL de EG.



Figura 3.6: Foto de los precursores preparados de Au, Pd (respectivamente de izquierda a derecha) en viales de 3 mL.

Cuando la solución puesta en el matraz alcanza los 160 °C, se agrega el precursor de Au con ayuda de la micropipeta. Después de un tiempo determinado la solución se deja enfriar bajo condiciones normales de presión y temperatura.

Arreglo 3: NP de Au sin semillas de Ag

Para esta última síntesis con el arreglo 3 se llevo a cabo el mismo desarrollo que el descrito en el arreglo 2, solo que esta vez, el enfriamiento fue de manera abrupta, pasando de 160 °C a 20 °C, con ayuda de un cristizador lleno de agua.

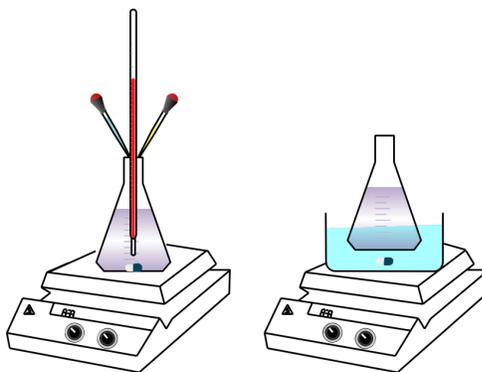


Figura 3.7: Diagrama del arreglo experimental 3

Una vez alcanzada la temperatura de 160 °C, se agregan 50 μL del precursor de oro con ayuda de una micropipeta. Después de 1 minuto se retira de la parrilla y se lleva a enfriar sumergiendo el matraz en agua (20 °C) para enfriar rápidamente la solución.

Nanopartículas AuPd

En un vial de vidrio, se prepara 3 mL de precursor de paladio a 50 mM en EG(fig.3.6). Agregando 48.90 mg de sal de paladio ($\text{Cl}_4\text{K}_2\text{Pd}$).

Para la síntesis de las NP bimetalicas con el sistema AuPd, es necesario realizar el mismo procedimiento que para las NP monometalicas de oro, el proceso debe ser de manera consecutiva e inmediata, ya que de no ser así las NP de oro creceran hasta tamaños no deseados del orden de micras. En el matraz Erlenmeyer de 25 mL se agregan 10 mL de PVP a 50 mM en EG, sobre la parrilla de agitación y calentamiento, para calentar a 160 °C (fig.3.7). Una vez alcanzada la temperatura se agrega 100 μL del precursor de oro, después de 1 minuto se adicionan 100 μL del precursor de paladio con ayuda de una micropipeta, la solución se torna de un color café. Se deja la reacción por 1 minuto y se retira llevándolo a enfriar en agua (10 °C).

3.3. Proceso de lavado de nanopartículas

Es necesario contar con superficies limpias ya que posteriormente, ya que al funcionalizar las NP como electrocatalizadores esta limpieza será un paso crucial, para la evaluación de sus propiedades catalíticas. Por ejemplo: los picos de adsorción/desorción de hidrógeno en las pruebas electroquímicas, son solamente observados para un electrocatalizador de Pt muy puro y limpio. Si este fuera modificado con aditivos, los picos podrían cambiar o no aparecer. Por lo tanto, los picos de hidrógeno pueden ser usados para estimar cualitativamente la limpieza del electrocatalizador [66].

Las soluciones de NP requieren varios ciclos de lavado con acetona grado industrial, por lo que en viales se coloca en proporciones 1:2 de NP y acetona, se lleva al sonicador por 5 minutos y se centrifuga a 5000 rev/min (fig.3.8) durante 5 minutos, hasta obtener un precipitado color negro, se retira el liquido sobrenadante y se repite el proceso. El precipitado se re-dispersa en alcohol isopropilico.



Figura 3.8: Ejemplo de Imagen para lavado de nanoparticulas mediante cetrifugación

Si se requiere que las NP estén en polvo, se seca la solución en un vidrio de reloj a 40 °C hasta evaporar todo el alcohol y se raspa con una espátula hasta obtener el polvo.

3.4. Caracterización de nanopartículas

- UV-Vis Las NP de Au Y Ag presentan picos de resonancia del plasmón dependiendo de sus formas y tamaños. Las mediciones se realizan en el espectrofotómetro de UV-Vis de la marca METASH UV-5100B (fig. 3.9) con un rango de longitud de onda de 100 - 900 nm.



Figura 3.9: Espectrofotómetro METASH UV-5100B

En esta prueba no es necesario lavar la muestra, una vez hecha la síntesis se deja reposar por 12 horas la solución, (de esta manera las mediciones de todas las soluciones obtenidas se hacen bajo las mismas condiciones) pasado este tiempo, se dispersan las nanopartículas por medio del equipo de ultrasonido durante 15 minutos. En una celda para UV-Vis de 2.0 mL, se agrega 0.1 mL de la solución y 1.0 mL de EG, obteniendo una solución diluida en una relación de 1:10 y finalmente se debe homogeneizar el medio.

- DRX Mediante la técnica de espectroscopia difracción de rayos X se puede obtener la composición elemental de la muestra.



Figura 3.10: Difractómetro Rigaku Ultima IV

Los patrones de DRX se registran en el Difractómetro marca Rigaku Ultima IV, con radiación de CuK_{α} (40 kV; 15 mA; 1.55405 Å) las mediciones se realizaron en geometría de Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ con escaneos de 30° a 80° a temperatura ambiente.

Para la preparación de la muestra se requiere retirar la mayor cantidad de parte orgánica de la muestra para obtener un espectro mas limpio, por lo que para esta prueba se requieren realizar el proceso de lavado y secado de NP.

☛ SEM

Mediante SEM se realiza una observación de tamaño y morfología de las NP, se utiliza un Microscopio electrónico de barrido de emisión de cátodo frío Hitachi SU8230, con ultra alto vacío, voltaje de aceleración variable (0.4 a 30 keV), con una resolución máxima de 0.4 nm a 30 keV y de 0.9 nm a 1 keV.



Figura 3.11: Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230

Se utiliza un voltaje de aceleración de 3 keV, a una distancia de trabajo de 3 a 4 mm. De manera adicional se tomaron las micrografías utilizando el modo de transmisión por campo claro (BF-STEM, por sus siglas en inglés *Bright Field Scanning Transmission Electron Microscopy*). Cuenta con detectores de electrones secundarios (SE(U), SE(L)) y dos detectores de electrones retrodispersados (HA-BSE(T), LA-BSE(U)), estos pueden trabajar en modo combinados, siendo así un microscopio de alta resolución (HR-SEM), esto se ve reflejado en que las muestras no requieran preparación adicional para poder ser observadas pero deben ser sólidas y sin humedad.

La muestra se prepara utilizando una solución de NP diluidas en 2-isopropanol, dejando caer una pequeña gota sobre un portamuestras de aluminio, al que previamente se le coloca una tinta conductora de carbono que se utiliza como soporte.

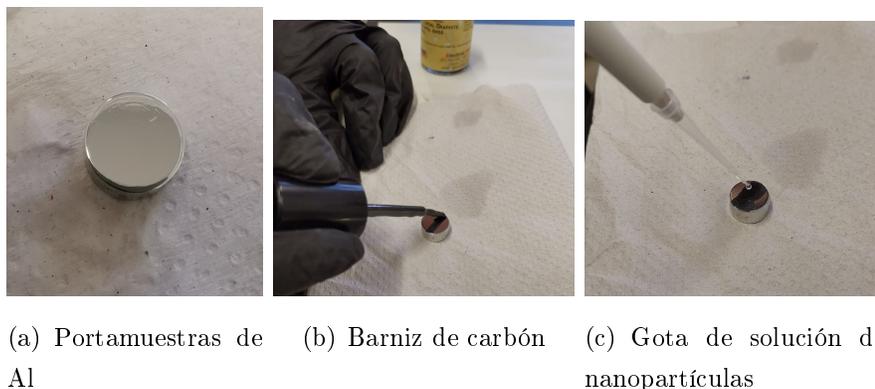


Figura 3.12: Preparación de una muestra para SEM

El microscopio Hitachi SU8230 de emisión de cátodo frío, cuenta con diferentes detectores en distintas posiciones como ya se menciona. Los electrones secundarios (SE) que son emitidos de la superficie de la muestra y proporcionan información topográfica pueden ser detectados con el detector upper(U) o con el detector lower (L). Los electrones retrodispersados (BSE) de alto ángulo (HA) son colectados por el detector top(T) y los de bajo ángulo (LA) con el detector (U), los cuales proporcionan información principalmente sobre la composición de la muestra (fig 3.13).

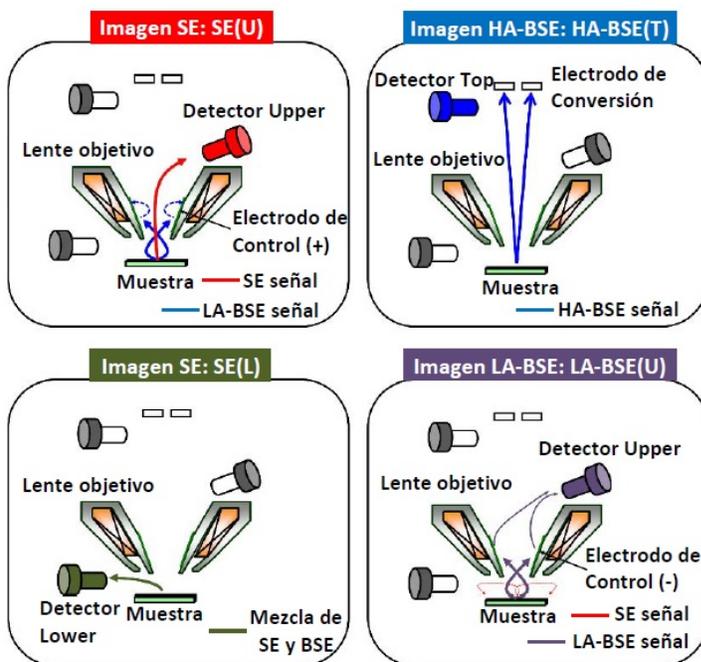


Figura 3.13: Detectores utilizados en el Microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230

• EDS

El análisis de la distribución elemental se lleva a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo frío Hitachi SU8230 (CFE SEM), de manera simultánea al obtener las micrografías de SEM, el voltaje de aceleración 30 keV. El detector utilizado para los análisis de EDS es un Bruker XFlash 6-60.

Con el detector top del microscopio Hitachi SU8230, los electrones retrodispersados de alto ángulo pueden ser detectados, además se tiene la ventaja de obtener la imagen de SEM generada por electrones secundarios de manera simultánea.

3.5. Caracterización de las nanopartículas bimetálicas Au@Pd dispersadas en carbón Vulcan

Para la preparación de catalizadores de nanoestructura Au-Pd con soporte de carbono, primero se requiere una suspensión de 50 miligramos de carbón (Vulcan XC72R) en 4 mL de alcohol isopropílico, se sonica durante 5 segundos en el generador de ultrasonidos modelo: UP200HT (fig.3.14), para después adicionar 10 mg de NP AuPd (lavadas y secas). Se vuelve a sonicar durante 5 segundos a una potencia del 100 %



Figura 3.14: Generador de ultrasonidos Dr. Hielscher UP200HT (0,1 - 2000 mL)

La suspensión preparada anteriormente se debe secar en un vidrio de reloj a 40 °C , hasta lograr obtener un polvo.

3.5.1. Fluorescencia de Rayos-X por dispersión de energía

El equipo de Espectrómetro de Fluorescencia S2 PUMA, utiliza una técnica rápida y no destructiva. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0.1 %.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS AU@PD DISPERSADAS E

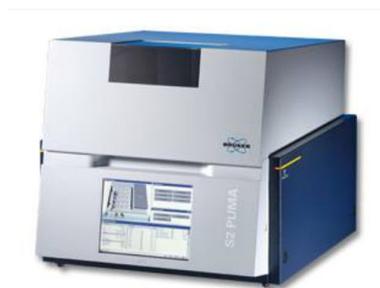


Figura 3.15: Espectrómetro de Fluorescencia S2 PUMA

Los resultados de una prueba de fluorescencia de Rayos-X se ven mejorados con la preparación de la muestra, se requiere preparar una pastilla con las NP soportadas. Para esto se pesaron 60 mg de las NP soportadas en carbón Vulcan y se colocaron en el compartimento de la pastilladora manual de la marca Spectra-Tech Inc mostrada en la figura 3.16.



Figura 3.16: Fotografías del equipo utilizado para preparar la pastilla

La máquina manual prensa de un solo golpe, con 60 mg de material en polvo se obtuvo una pastilla del material granulado con 0.7 cm de diámetro, mostrada en la figura 3.17.



Figura 3.17: Pastilla hecha con polvo de NP soportadas en carbón vulcan

3.5.2. Voltamperometria cíclica

Se requiere de 1 mg de las NP bimetálicas soportadas en carbón, 75 μL de alcohol isopropílico y 7 μL de Nafion [®]Líquido, se coloca en un vial pequeño (fig.3.18) y se sonica durante 10 minutos hasta lograr homogeneizar.



Figura 3.18: Fotografías de los viales en la preparación de la tinta

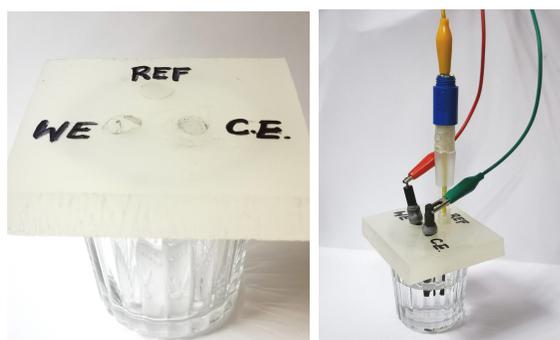
Los estudios electroquímicos se llevan a cabo en una celda de 3 *electrodos*, en el potenciostato modelo VVSP de Biologic (Fig.3.19). El análisis se hace mediante el programa EC-Lab.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS AU@PD DISPERSADAS E



Figura 3.19: Equipo de voltamperometria cíclica

La celda tiene una tapa horadada en 3 puntos, donde se fija el electrodo de trabajo (WE), el contra electrodo (CE) y el electrodo de referencia (REF) como muestra la figura 3.20.



(a) Tapa horadada

(b) Celda

Figura 3.20: Configuración de la celda electroquímica

Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo, uno de oxido de mercurio Hg/HgO como electrodo de referencia y finalmente un electrodo de carbón vitreo BASi ($\theta = 3$ mm) como electrodo de trabajo (fig. 3.21).



Figura 3.21: Electrodos utilizados en la celda electrolítica

Para voltamperometria cíclica en medio alcalino, se requiere de 50 mL del medio, para este caso es hidroxido de potasio a 0.3 M. La solución alcalina debe ser nitrogenada durante 10 minutos para desoxigenarla antes de ser utilizada.

De igual manera, es importante remover cualquier impureza del electrodo de trabajo antes de agregar la tinta electroquímica, por lo que es necesario pulir de manera cuidadosa la superficie del electrodo de carbón vitreo a superficie espejo con un poco de alumina ($0.3 \mu\text{m}$) y agua destilada sobre un paño en forma de ochos.



Figura 3.22: Pulido del electrodo de trabajo

Una vez limpio el electrodo de trabajo, la tinta catalítica se deposita sobre el electrodo de trabajo de carbón vitreo, se deben colocar pequeñas gotas de la tinta catalítica con ayuda de una micropipeta, intentando cubrir de manera uniforme toda el área (0.07068 cm^2), cada gota se deja secar a condiciones normales de presión y temperatura durante 15 minutos, se debe tener cuidado que no se contamine de polvo o pelusa.



Figura 3.23: Electrodo de carbón vitreo, modificado con NP AuPd/C y tapa para el secado

Al retirar o insertar cualquier electrodo durante la medición, es recomendable remover impurezas enjuagando con agua destilada la parte que entra en contacto con el medio.

Capítulo 4

Resultados: análisis y discusión

4.1. Nanopartículas de Au con semilla de plata (Arreglo 1)

Se comenzó con nanopartículas (NP) de Au crecidas a partir de semillas de plata (Ag), para poder tener un control de la cantidad de NP formadas con un tamaño y morfología uniforme. Por lo que mediante arreglo experimental 1, se obtuvieron soluciones de semilla de plata, con tono amarillo claro (fig. 4.1).



Figura 4.1: Fotografía de las soluciones de semillas de Ag

A estas soluciones se les realizó un análisis por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), sabiendo que el pico de absorción del plasmón de la plata se encuentra en un rango de longitud de onda entre 400-500 nm. Los espectros de absorción de la síntesis 1 y 2 son mostrados en la figura 4.2 y éstos muestran máximos en 430 y 446 nm. respectivamente, la anchura del pico se asocia con la amplia dispersión de tamaño.

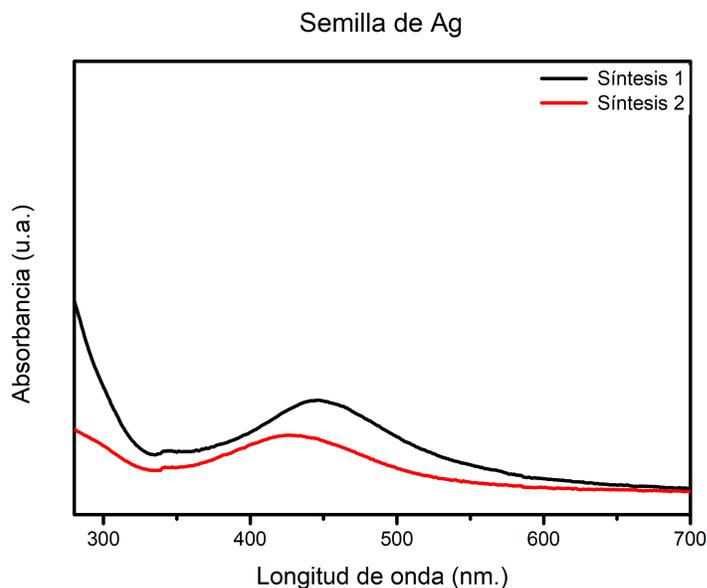


Figura 4.2: Espectros de absorción de las síntesis de semilla de plata

Para estas síntesis se decidió variar la velocidad de inyección ya que se sabe que una velocidad lenta de inyección resulta en partículas grandes de plata con una distribución más amplia de tamaño y forma. Se cree que una velocidad de inyección más lenta induce a un largo periodo de nucleación [63]. Este dato podría verificarse más adelante haciendo un refinamiento del difractograma obtenido a través de difracción de rayos-X.

Haciendo uso de las semillas de plata sintetizadas previamente, se realizó la síntesis de NP de Au a través del crecimiento mediante semilla.



Figura 4.3: Soluciones de nanopartículas de Au crecidas mediante semilla de Ag

Se obtuvieron soluciones con un color amarillo con distintas tonalidades a simple vista (fig. 4.3). Este color nos llevó a suponer dos situaciones, *I*) que la reducción del precursor no se ha llevado a cabo completamente *II*) que las partículas de oro eran demasiado grandes como

para ser consideradas como un nanomaterial, por lo que se les realizó la caracterización a través del espectrofotómetro de UV-Vis para comprobar alguna de las situaciones planteadas.

4.1.1. UV-Vis de nanopartículas de Au con semilla de plata

Los espectros de absorbancia de las muestras de núcleos de oro (fig. 4.4) muestra una banda a una longitud de onda de 324 nm la cual en los espectros anteriores no se tenía identificada y que no corresponden a las nanopartículas sintetizadas (Ag y Au), los núcleos de Au deben mostrar un máximo de absorción a una longitud de onda en un rango de entre 500-600 nm. La absorbancia de la semilla de Ag graficada, es la correspondiente a la semilla utilizada para la síntesis de Au donde se observa el máximo de absorción en su longitud correspondiente (400-500 nm). Por lo que con las condiciones experimentales utilizadas la síntesis de las nanopartículas de Au no fue lograda dado que no hay evidencia en el espectro de UV-vis.

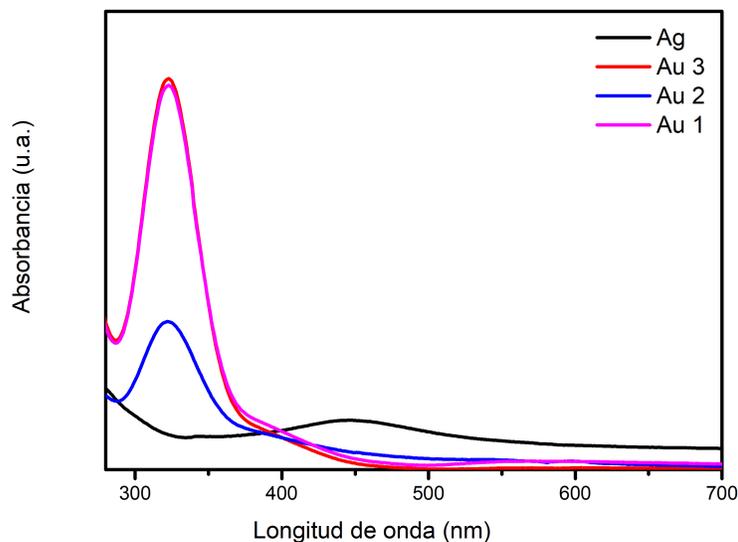


Figura 4.4: Espectros de absorción de la semilla de Ag y las NP de Au (con semilla de plata)

Debido a estos resultados se decidió cambiar el arreglo experimental para que pudiéramos monitorear la reacción paso a paso, para de esta manera poder visualizar de manera más clara si durante la síntesis se presentaba algún cambio en la coloración o algún otro efecto visible.

4.2. Nanopartículas de Au con semilla de plata (Arreglo 2)

Con ayuda del arreglo experimental 2 se realizaron las siguientes síntesis de NP de oro, utilizando el crecimiento mediante semilla, es decir con una semilla de plata previamente sintetizada, lo que resultó en soluciones con varias tonalidades que van desde el morado hasta el dorado.



Figura 4.5: Soluciones de nanopartículas de Au (Arreglo 2)

4.2.1. UV-Vis de nanopartículas de Au con semilla de plata

A las soluciones obtenidas, se les realizó la caracterización a través del espectrofotómetro de UV-Vis, recordando que el pico de absorbancia del plasmón de oro, se encuentra alrededor de los 500 y 600 nm. Cabe mencionar que la numeración mostrada en la gráfica 4.6, no corresponde con el orden mostrado en la fotografía 4.5, anteriormente mostrada.

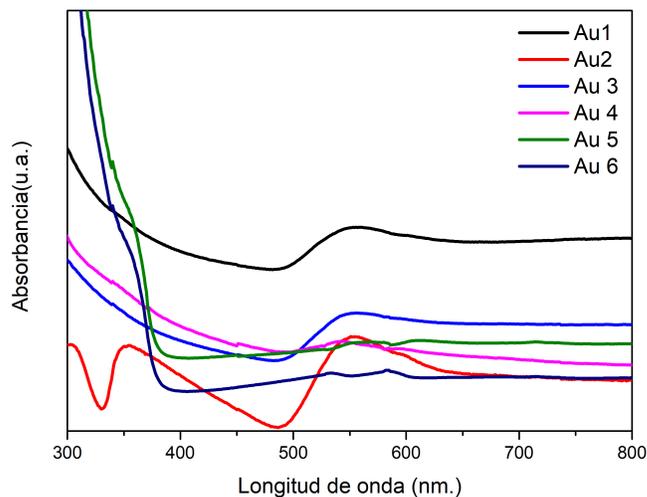


Figura 4.6: Espectros de absorción de NP de Au sin semilla de plata

Los espectros de absorbancia de las muestras de NP de oro (Fig.4.6), mostraron una banda a una longitud de onda, que recae en un rango de 540 nm y 550 nm, encontrándose dentro del rango del plasmón del Au. El pico de absorbancia de la Ag ya no se observa en la gráfica, indicando que la semilla se encuentra recubierta por NP de oro.

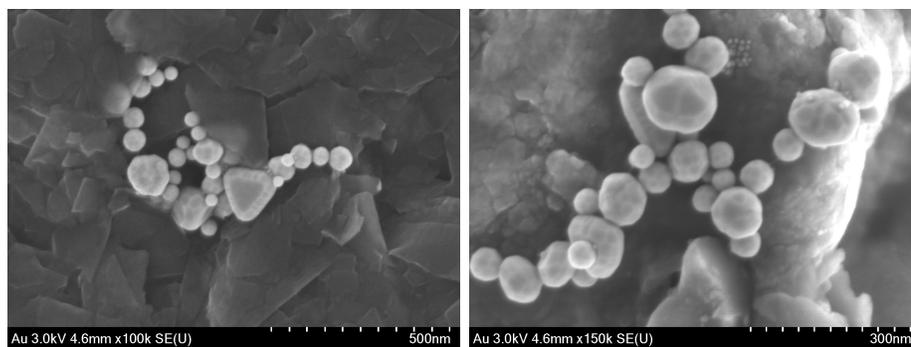
La cantidad de precursor de Au cambió en cada una de las síntesis, en busca de un incremento y mejor definición del pico de absorción, podemos decir que el aumento de los valores de la absorbancia concuerda con el aumento de la cantidad de precursor metálico añadido, por lo que hay mayor concentración de núcleos de Au formados.

El ancho de los picos va desde 500 hasta 650 nm, pero existe un cambio en la línea base de estos espectros, que se observa después del pico máximo de absorbancia indicando una continua excitación del plasmón en la región ultravioleta. El ancho pico nos indica que existe una dispersión de tamaño amplia en la muestra, esto se puede corroborar posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las soluciones que presentan un tono dorado tendían a precipitar, por lo que a simple vista se concluyó que contenían partículas demasiado grandes de oro y al visualizar sus espectros de Uv-Vis no se observa la formación del pico de plasmón.

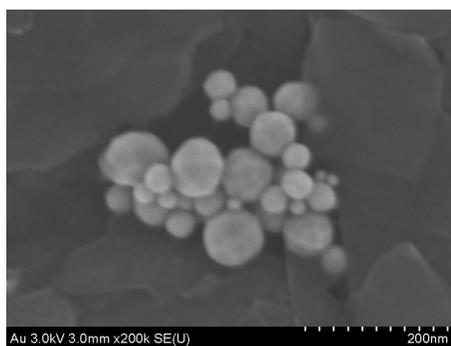
4.2.2. SEM de nanopartículas de Au con semilla de plata

Las soluciones obtenidas en el arreglo 2, realizadas por el método del poliol a través del crecimiento mediante semilla de Ag, arrojan NP con una dispersión de tamaño amplia, en un rango de 10-100 nm (fig.4.7), el crecimiento no uniforme podría deberse a que el estabilizador no actuó de manera adecuada. La morfología obtenida no es uniforme y el tamaño de la partícula es excesivo para los fines que se requiere. Las formas poliédricas formadas van desde decaedros, tetraedros truncados, octaedros truncados, octaedros doble-truncados.



(a) NP Au x100k

(b) NP Au x150k



(c) NP Au x200k

Figura 4.7: Imágenes de microscopía electrónica de NP de Au sintetizadas en el arreglo 2

4.3. Nanopartículas de Au@Pd con semilla de plata (Arreglo 2)

Al agregar el precursor de Pd a la síntesis del Au, las NP de Pd se depositaron sobre la superficie de la NP de Au, el crecimiento de la NP de Pd fue uniforme alrededor de las NP de Au. Punto interesante es que las NP de Pd tuvieron un tamaño uniforme (alrededor de 10 nm) y no mostraron aglomeración.

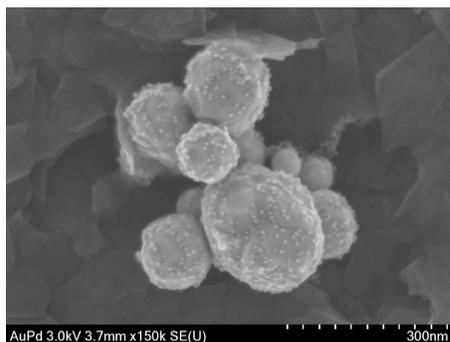


Figura 4.8: Imagen de microscopía electrónica de NP bimetalicas de AuPd (con semilla de Ag)

El tamaño de las NP bimetalicas obtenidas mostraron una dispersión de tamaño no homogénea, por lo que se decidió cambiar las condiciones de la síntesis para lograr obtener NP con una dispersión de tamaño menor a 50 nm.

4.4. Nanopartículas de Au sin semilla de plata (Arreglo 3)

Se realizaron síntesis bajo el arreglo 3, en el que ya no se utilizó la semilla de plata además el enfriamiento de la solución se hizo de manera repentina.

El resultado fueron soluciones con tonos violeta y azul como lo muestra la figura 4.9. Si numeramos las muestras del 1 al 5 de izquierda a derecha, la muestra # 1 mostró partículas doradas que se precipitaron con el paso del tiempo, esto fue debido a que durante el experimento, al momento de enfriar, la solución se dejó de agitar y las NP se aglomeraron. Las otras soluciones mostraron un comportamiento más uniforme dado que no se apreció que las nanopartículas precipitaran.



Figura 4.9: Soluciones de nanopartículas de Au (Arreglo 3)

4.4.1. UV-Vis de las nanopartículas de Au sin semilla de plata

Se realizó la caracterización a través de la técnica de espectroscopia UV-Vis a las soluciones anteriormente mostradas, recordando que el pico de absorción del plasmón de oro, se encuentra alrededor de los 500 y 600 nm, los resultados son mostrados en la fig. 4.10. La muestra #1 indica una continua excitación del plasmón de oro y sin la presencia de algún máximo de absorción definido.

En la muestra #2 se observa un pico de absorción bien definido, con un máximo en 550 nm y un pequeño hombro en 625 nm, un análisis más profundo de este espectro se realizará a continuación.

Para la muestra #3 se visualiza un pico de absorción bien definido, con una caída pronunciada, aunque el pico es un poco más ancho indicando una dispersión tamaño grande,

vale la pena analizar con más profundidad ya que se observa la superposición de dos picos con máximos en 555 nm y 610 nm.

Los espectros de las muestras #4 y #5 presentaron un comportamiento parecido, aún cuando las condiciones de síntesis fueron distintas. La cantidad de estabilizante, así como cantidad de precursor añadida, fue el doble para la muestra #5 en referencia con la muestra #4, la gráfica indica una dispersión de tamaño más amplia para la muestra #5 identificado por el ancho del máximo de absorción, además en ambos espectros no se pierde excitación en el infrarrojo, por lo que esto podría ser un indicativo de la presencia de grandes aglomerados dentro de la muestra, lo cual no es deseable para la aplicación final.

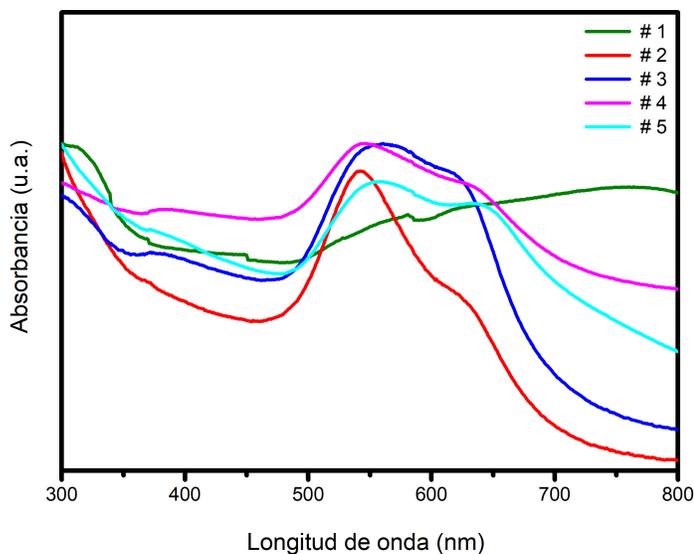


Figura 4.10: Espectros de absorción de las síntesis de NP de Au

De las muestras obtenidas se decidió realizar un análisis más detallado de las muestras #2 y #3 (fig. 4.11). La primera observación viene dada por el color de las soluciones, se ha reportado que la tonalidad de la solución es un indicativo del tamaño de la NP, yendo de tonalidades rosas hasta morados al ir incrementando el tamaño de la NP. La muestra #2 de color violeta y la #3 en tono púrpura, indicaría que en la muestra #3 las NP son más grandes que las de la muestra #2, [4].

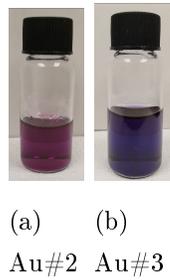


Figura 4.11: Soluciones de las síntesis #2 y #3

Los resultados de UV-Vis de las muestras #2 y #3 reafirman la aseveración que desde el color obtenido en la síntesis, se puede indagar de forma cualitativa el tamaño de la NP obtenida en la síntesis. En el espectro, el pico de absorción de la muestra #3 es más ancho que el de la muestra #2, indicando un tamaño de NP más grande, además de una dispersión de tamaño amplia.

La superposición de picos mostradas en los espectros, resulta ser interesante ya que suelen aparecer debido a diferentes morfologías presentes en la muestra. El espectro de las NP de Au de la muestra #2 indican una morfología predominante en una longitud de onda de 573 nm, teniendo una morfología de partículas en forma de decaedros y tetraedros para la longitud de onda en 615 nm como lo indica Daeha, et. al. [67].

Para la muestra #3 existirán dos morfologías predominantes, ubicadas en los máximos a 543 y 620 nm, el primero relacionado a decaedros y la segunda a octaedros. Las morfologías se encuentran indicadas en la figura 4.12.

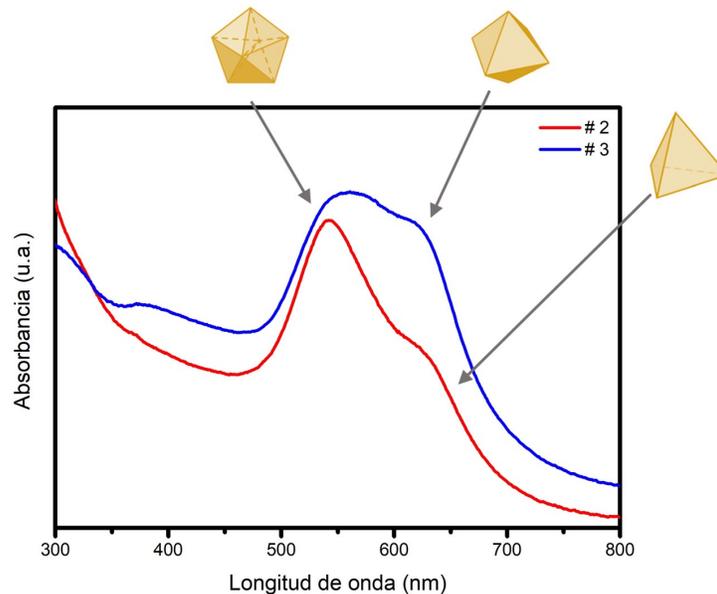


Figura 4.12: Espectros de absorción de las síntesis #2 y #3 de NP de Au

A ambos espectros de UV-Vis se les realizó una deconvolución por separado, para conocer la contribución de cada uno de los tamaños de las partículas en la forma del pico total.

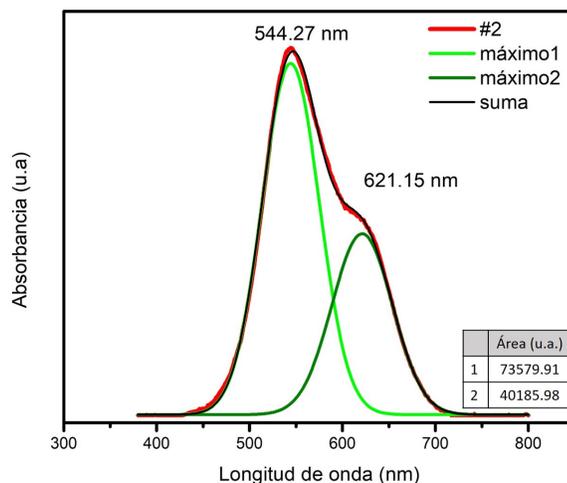


Figura 4.13: Deconvolución del espectro de absorción de la muestra #2 de NP de Au

Los máximos de la deconvolución se encuentran en 544.27 nm, el cual se relaciona con decaedros y en 621.15 nm con tetraedros (fig.4.13). El área total bajo la curva, de la suma es de 113765.82(u.a.), por lo que los decaedros representan un 64.7 % y un 35.3 % son tetraedros, lo cual se relaciona con el porcentaje de composición de la muestra.

Los máximos de la deconvolución se encuentran en 547.88 nm, el cual se relaciona con decaedros y en 620.30 nm con octaedros (fig.4.14).

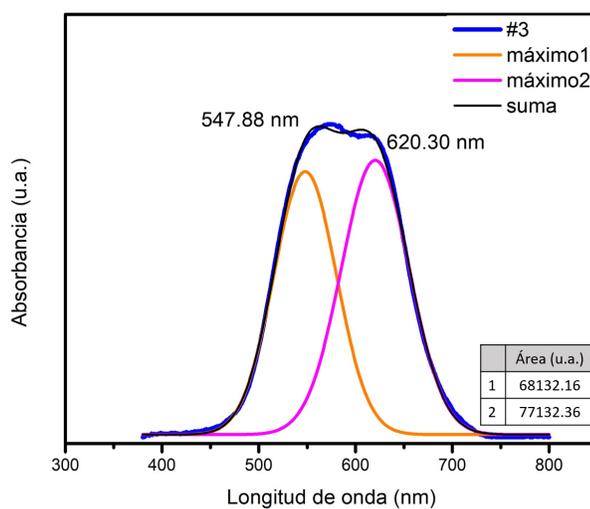


Figura 4.14: Deconvolución del espectro de absorción de la muestra #2 de NP de Au

El área total bajo la curva, de la suma calculada es de 145263 (u.a.), por lo que los decaedros representan un 46.9 % y un 53.1 % son octaedros.

4.4.2. SEM de las nanopartículas de Au sin semilla de plata

Las muestras #2 y #3 fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), los resultados corroboraron las afirmaciones de los espectros de UV-Vis, mostrando una gran variedad de morfologías, la muestra #2 obtuvo en su mayoría decaedros y tetraedros, con una distribución de tamaño bastante uniforme (fig. 4.15), mientras que la muestra #3 indicó un crecimiento preferencial a estructuras en forma de decaedros y octaedros, tal como se predijo en el estudio de UV-Vis.

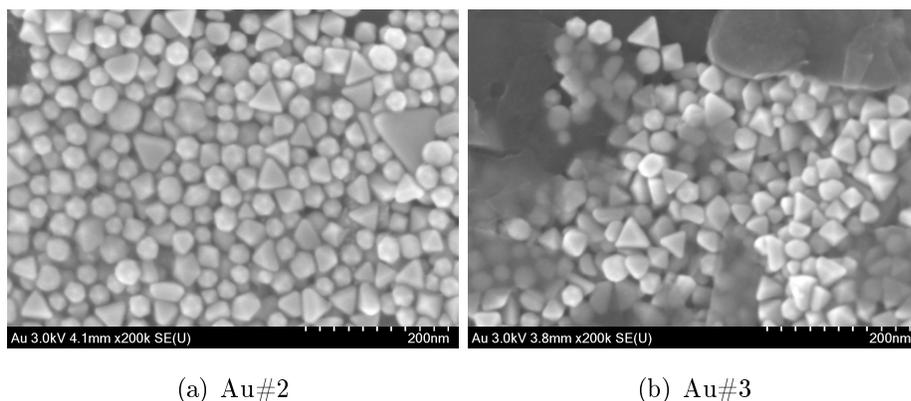


Figura 4.15: Imágenes SEM de las nanopartículas de oro de las muestras #2 y #3.

Para los fines deseados se optó por el uso de la muestra #2, se tomaron micrografías de distintas zonas de la muestra para observar su homogeneidad. Las imágenes de microscopía electrónica revelaron que las nanopartículas metálicas presentan diversas formas como octaedro, tetraedro, decaedro e icosaedro (fig. 4.16).

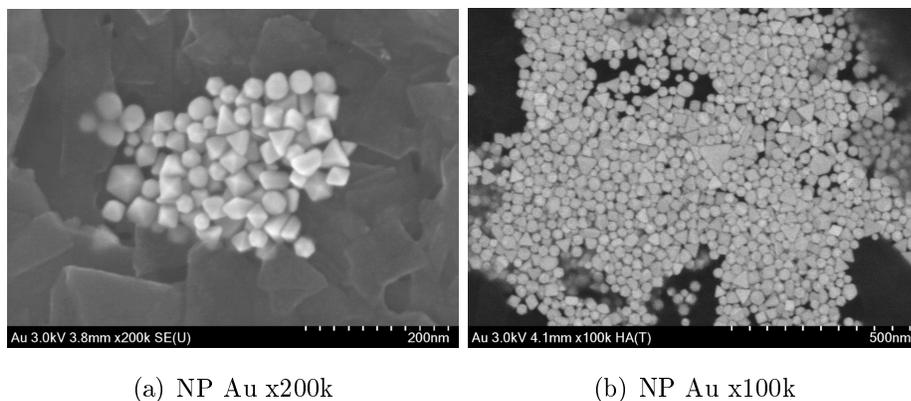


Figura 4.16: Imágenes SEM de las nanopartículas de oro sintetizadas por el método de poliol que muestran diferentes morfologías poliédrica(muestra #2)

Las imágenes de SEM fueron analizadas con el programa *Magnification 1.8*, obteniendo una distribución de tamaño, el cual fue graficado en un histograma (fig. 4.17). Al analizarlo y ajustarlo se obtuvo una distribución normal (distribución de Gauss), obteniendo el tamaño promedio, así como su desviación estándar. Se analizó el tamaño de al menos 200 datos, con un tamaño promedio de 26.82 ± 5.36 nm.

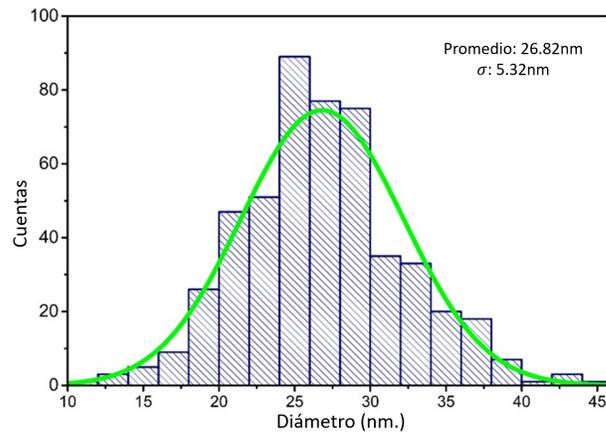


Figura 4.17: Distribución de tamaño de las nanopartículas de Au de acuerdo con las imágenes obtenidas mediante SEM.

4.4.3. DRX de las nanopartículas de Au sin semilla de plata

El patrón de difracción de rayos X (DRX) de las NP de Au muestra los picos de difracción en $2\theta = (38.18, 44.39, 64.57 \text{ y } 77.54)$, mismos que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente (fig. 4.18), dichos planos se indexaron de acuerdo a la tarjeta *PDF#04-0784 Au* con parámetro de red $a = 4.063 \text{ \AA}$. Como se puede observar en el patrón de DRX, hay una orientación preferencial de los planos (111), esto debido a las morfologías obtenidas descritas anteriormente.

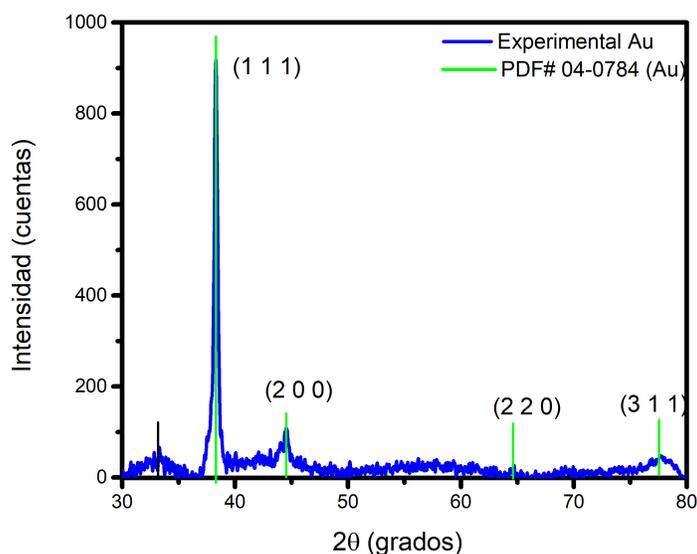


Figura 4.18: Patrón de difracción de DRX de las nanopartículas de oro sintetizadas con estructura cúbica centrada en la cara (FCC)

Haciendo uso de la ecuación de Sherrer, $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B}$ y la longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. Se calculó el tamaño de cristalita usando la reflexión correspondiente al plano (111), con lo que da un tamaño de 25 nm, con una corrección a 27 nm (fig. 4.19). Dicho valor es muy cercano al obtenido por medio del análisis de las micrografías de SEM (26.82 nm), lo que nos indica que podemos considerar a cada cristalito como una nanopartícula de Au.

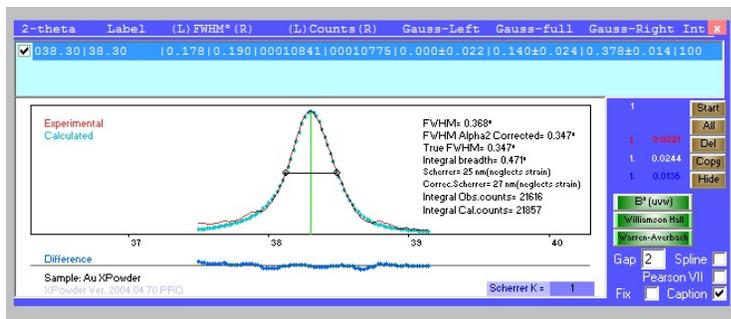


Figura 4.19: Ajuste del tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer para la muestra de NP de Au (#2)

4.5. Nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata (Arreglo 3)

Las síntesis de NP AuPd se llevaron a cabo mediante el arreglo experimental 3, recreando las NP de oro a las que se les añadió el paladio. El análisis de las muestras se decidió comenzar con la técnica de SEM para observar el comportamiento del paladio.

4.5.1. SEM de nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata

Las NP bimetálicas obtenidas fueron lavadas con varios ciclos en acetona, posteriormente se dispersaron con ayuda de la punta ultrasónica en un poco de alcohol isopropílico y solo una gota de la solución fue colocada en un portamuestras de silicio.

La fig.4.20 muestra las imágenes de SEM obtenidas de manera simultánea con los distintos detectores con lo que cuenta el microscopio, esto con la finalidad de obtener mayor información sobre la morfología, composición y distribución de las NP. La fig. 4.20a) muestra la imagen de SEM obtenida mediante el detector de electrones secundarios (SE), donde podemos apreciar las distintas morfologías poliédricas de las nanopartículas de Au. Así mismo se aprecia que las nanopartículas de Pd con un tamaño aproximado de 10 nm, se encuentran decorando las nanopartículas de Au. La fig. 4.20b) muestra una imagen de electrones retrodispersos a alto ángulo (HA), donde el contraste es relacionado con el número atómico de los elementos o fases presentes en la muestra. Como era de esperarse, las nanopartículas de Au muestran una mayor brillantez en comparación con las pequeñas nanopartículas de Pd.

Utilizando el software del microscopio, el posible sumar señales para una mejor visualización de las morfologías y fases presentes en la muestra. La fig. 4.20c) muestra la suma de las imágenes SE y HA, donde se observa con mayor claridad que las nanopartículas con formas poliédricas de mayor tamaño tienen un mayor contraste en comparación con las nanopartículas más pequeñas que están relacionadas con el Pd. Finalmente, cambiando la imagen anterior que está en escala de grises a una imagen del tipo RG (red/green), se visualiza con mejor detalle como las nanopartículas de Pd están decorando las nanopartículas de Au.

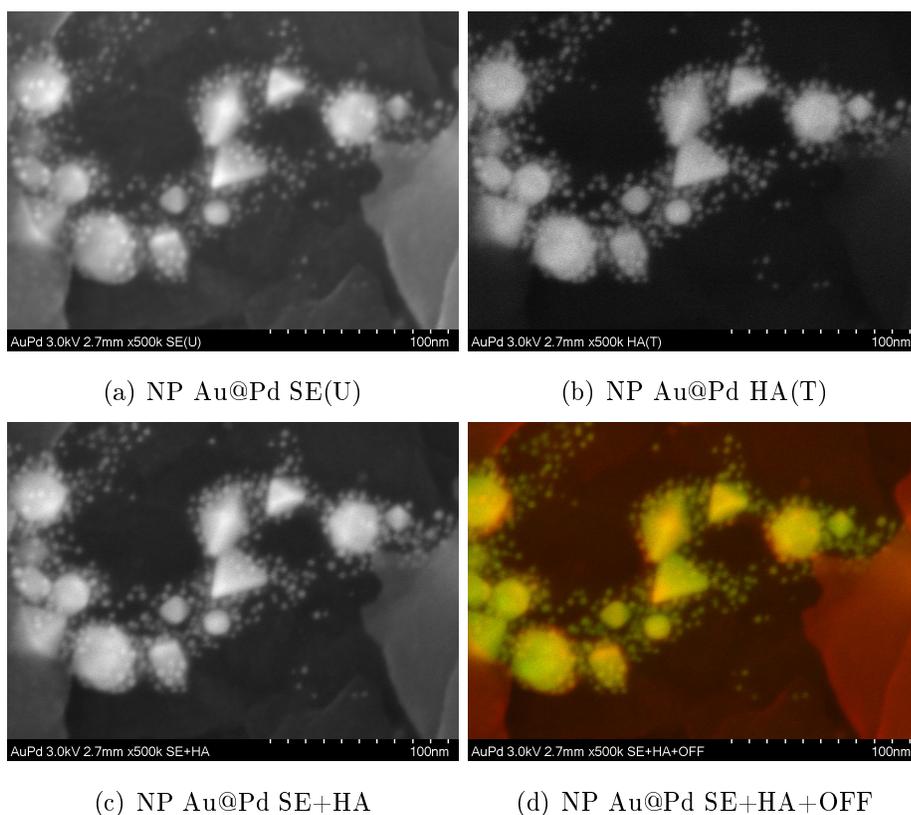


Figura 4.20: Imágenes de SEM de las nanopartículas Au@Pd

4.5.2. EDS de nanopartículas de Au@Pd sin semilla de plata

Mediante el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) instalado en el microscopio electrónico de barrido, se puede determinar los elementos presentes en la muestra. La fig. 4.25 muestra el espectro de EDS de las nanopartículas de Au@Pd, donde se observan a ambos elementos presentes en la muestra (Au y Pd), además se muestra un pico muy intenso correspondiente al aluminio (Al) el cual es debido al portamuestras utilizado en la caracterización. Cabe mencionar que como la muestra fue lavada en varios ciclos con acetona, se eliminaron fases secundarias no deseadas o contaminantes, los cuales pueden tener un efecto negativo al momento de medir su comportamiento electroquímico.

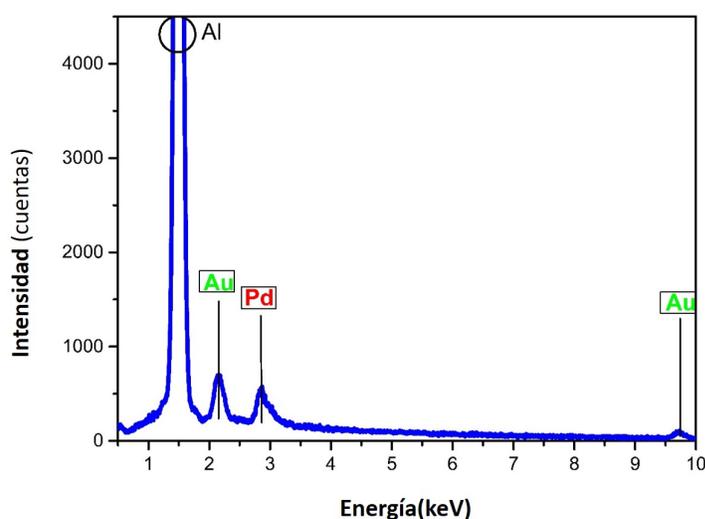


Figura 4.21: Espectro de EDS de NP AuPd

La figura 4.22 muestra el mapeo de ambos elementos, con la que se demuestra la presencia de oro y paladio. En el mapeo se logra observar una acumulación de Pd en el centro de la muestra, el oro se observa un poco mas disperso en toda la muestra.

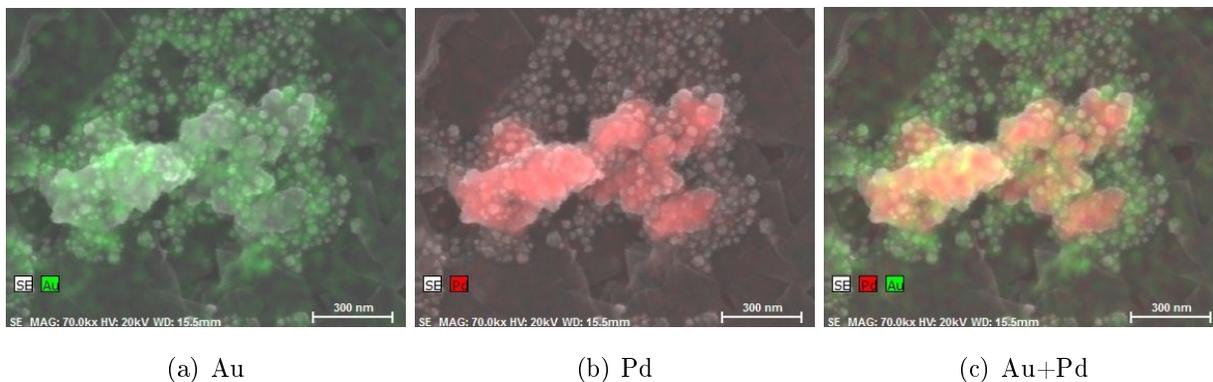


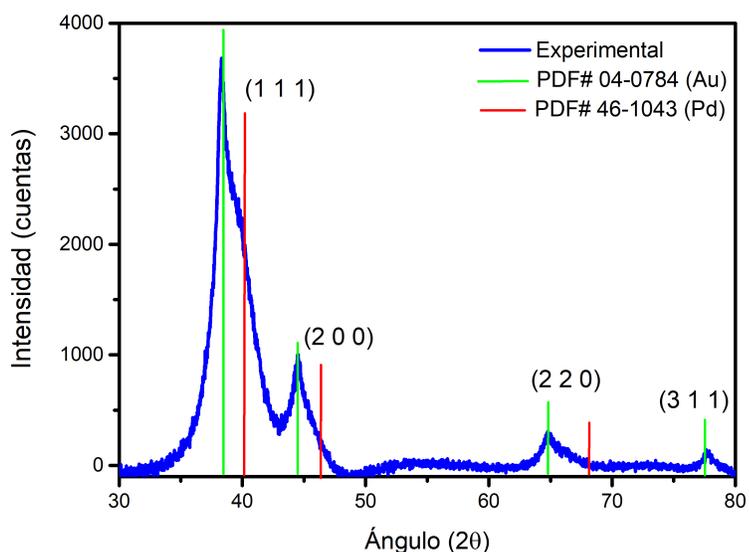
Figura 4.22: Mapeo EDS de NP AuPd, a)Au, b)Pd y c)Au+Pd

4.5.3. DRX de nanopartículas de Au@Pd sin semillas de plata

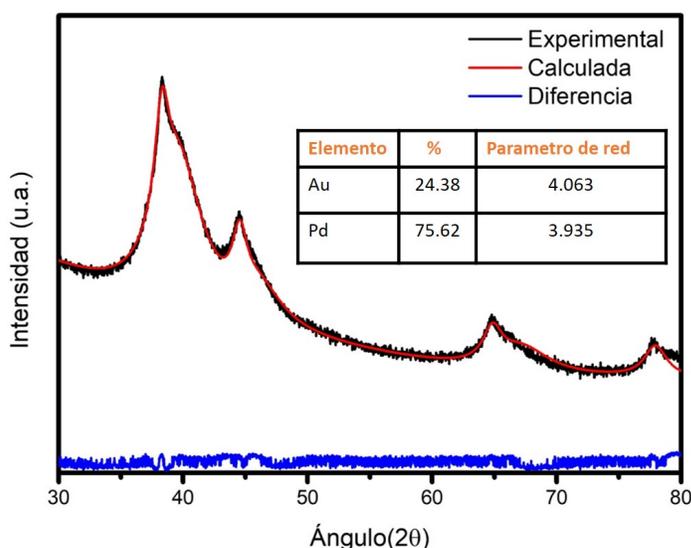
La figura 4.23 muestra el patrón de difracción de las nanopartículas AuPd. Se comparó con *Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS)* del Au puro (PDF #04 – 0784) y para el Pd (PDF #46 – 1043). Los picos característicos del Au y Pd se observan en el patrón de difracción, mismos que son identificados (con color verde) para el Au en $2\theta = (38.18, 44.39, 64.57 \text{ y } 77.54)$ y (en color rojo) para el Pd, apareciendo en $2\theta = 40.11, 46.66, 68.12, \text{ y } 82.10$ los cuales son atribuidos a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) respectivamente, con estructura FCC para ambos casos. El parámetro de red del Au $a = 4.063 \text{ \AA}$ y para el paladio $a = 3.935 \text{ \AA}$.

Si los picos de difracción de los NP de AuPd se desplazaran ligeramente cayendo entre los de los dos metales puros, se confirmaría la formación de una aleación [68].

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que ayuda a determinar con mayor precisión el parámetro de red, tamaño de la cristalita, cuantificación de fases, entre otras. Este método consiste en ajustar un modelo teórico al patrón de difracción experimental utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos.



(a) Patrones de difracción de DRX de las NP AuPd



(b) Refinamiento del patrón de difracción de las NP AuPd

Figura 4.23: Patrón de difracción de rayos-X con su refinamiento Rietveld correspondiente

Se realizó un refinamiento de la estructura (fig.4.23(b)), mediante el método de Rietveld utilizando el programa TOPAS® de Bruker, que es un programa que por medio de bases de datos creadas con los resultados de difracción de rayos X y tablas cristalográficas, generan simulaciones de los difractogramas, que deben ser comparados con los experimentales para obtener los mejores resultados posibles en la calidad de las mezclas. El refinamiento de los parámetros en TOPAS® se realiza simultáneamente, ya que utiliza un método muy robusto.

Los datos del instrumento se calculan a través de funciones para cada pieza del difractor no solo el perfil basado en la realidad física, sino también la determinación sin estándar de los parámetros de la microestructura como el tamaño de cristalita y la microdeformación.

4.6. Nanopartículas de Au@Pd soportadas en carbón Vulcan

Antes de realizar las pruebas electroquímicas, las nanopartículas de Au@Pd fueron soportadas en carbón Vulcan. Para verificar que las nanopartículas estuvieran bien dispersas sobre el carbón de soporte y que no formaran aglomerados, se caracterizaron mediante SEM. Para esto la muestra fue colocada en un portamuestras es de silicio, esta decisión se tomó tomada debido a que con anterioridad la muestra era colocada sobre una tinta conductora de carbón, pero ahora que las NP bimetalicas se encuentran soportadas en carbón Vulcan, es necesario cambiar la preparación de la muestra, de otra manera se observaría una superposición del carbón de la tinta conductora con el carbón Vulcan.

La fig.4.24 muestra un conjunto de imágenes de SEM de las nanopartículas soportadas en diferentes zonas de la muestra. En las imágenes obtenidas se observa que las NP se encuentran impregnadas en el carbón Vulcan, pero la cantidad de NP observada en la muestra es relativamente pequeña. Las imágenes de electrones retrodispersados (HA) proporcionan información de la composición debido al contraste de fases, se observa que los electrocatalizadores no presentan aglomeración de NP bimetalicas y si muestran una buena dispersión sobre el material de soporte. Incluso se puede observar de las imágenes compuestas por la suma de las señales SE+HA en formato de imagen RG, que las nanopartículas después de ser soportadas en el carbón conservan su característica de ser nanopartículas de Au decoradas con Pd.

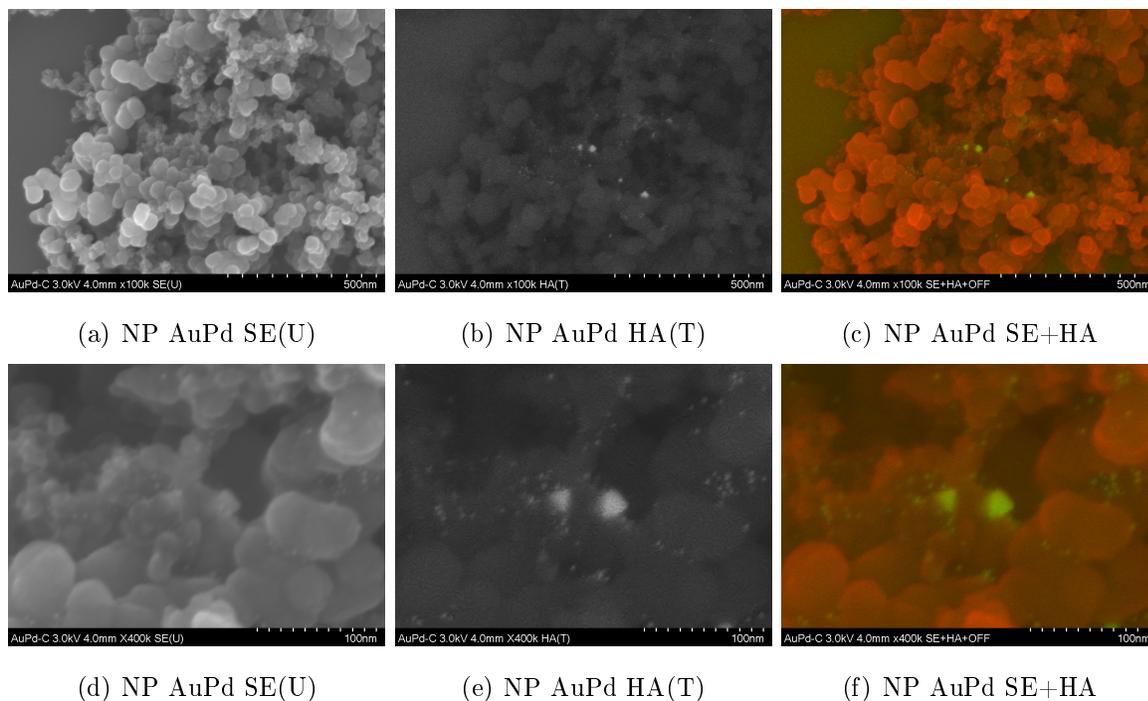


Figura 4.24: Micrografías de las nanopartículas AuPd soportadas en carbón

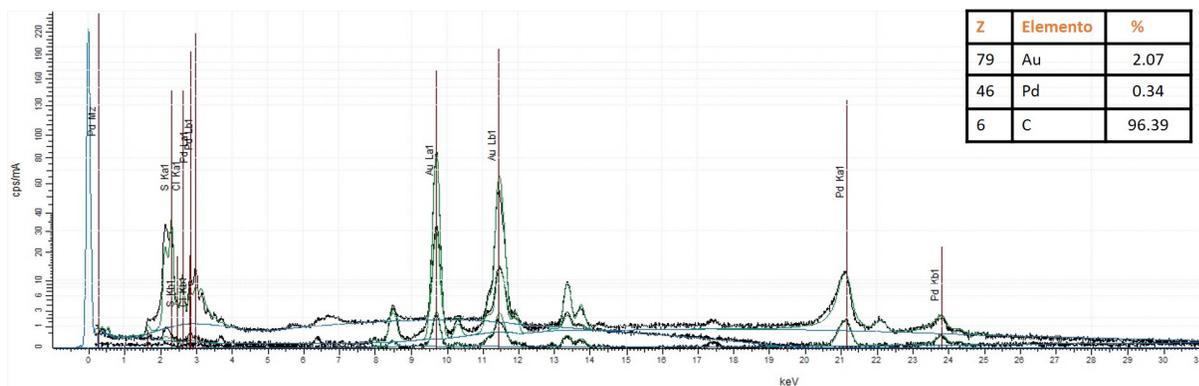


Figura 4.25: FRX de nanopartículas de Au@Pd soportadas en carbón Vulcan

4.6.1. Voltamperometría cíclica en medio alcalino

Para obtener la capacidad que tiene el electrocatalizador para la oxidación de moléculas orgánicas en términos de cinética de reacción, reacciones secundarias, durabilidad, entre otros, se realizan pruebas de voltametría cíclica. Las reacciones de oxidación/reducción son específicas para cada elemento.

Se probó en medio alcalino, todas las pruebas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos. Las soluciones alcalinas fueron preparadas y purgadas con nitrógeno.

La figura 4.26 muestra el perfil para medio alcalino (0.3M KOH) obtenido a una velocidad de barrido de 20 mV/s del electrocatalizador de AuPd

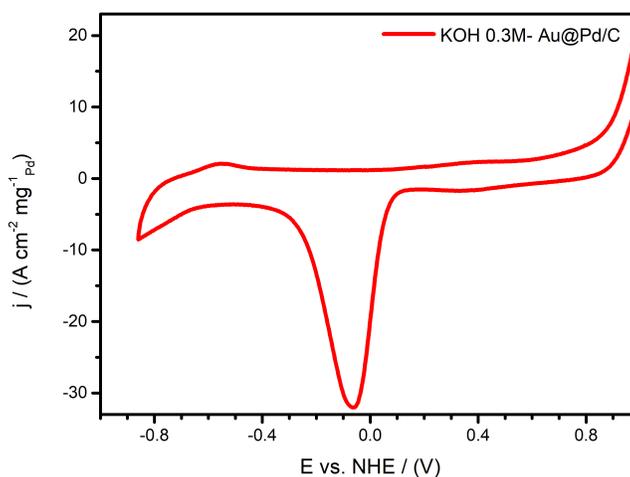


Figura 4.26: Perfil en medio alcalino(0.3M KOH) del electrocatalizador de NP AuPd

Durante el barrido del potencial hacia adelante, se muestra la zona de desorción de protones, localizada en un rango de potencial de -0.7 a -0.5

La zona de formación de óxidos de Pd está ubicada en el siguiente máximo en un rango de potencial de 0.2 a 0.6

Durante en barrido de regreso, se observa el pico asociado a la reducción de óxidos.

La figura 4.27 muestra los voltamperogramas de la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3M KOH), obtenido a una velocidad de barrido de 50 mV/s del electrodo sin NP y con NP decoradas.

Durante el barrido del potencial hacia adelante, se muestra la zona de oxidación de metanol en un rango entre 0.1 y 0.5. Durante el barrido de regreso se observa el máximo asociado a la reducción de metanol entre -0.3 y 0.1, así que al modificar el electrodo con las NP decoradas se muestran los máximos que pueden relacionarse con la oxidación de los intermediarios, dando pie a que este material puede ser utilizado en celdas de combustible de metanol directo.

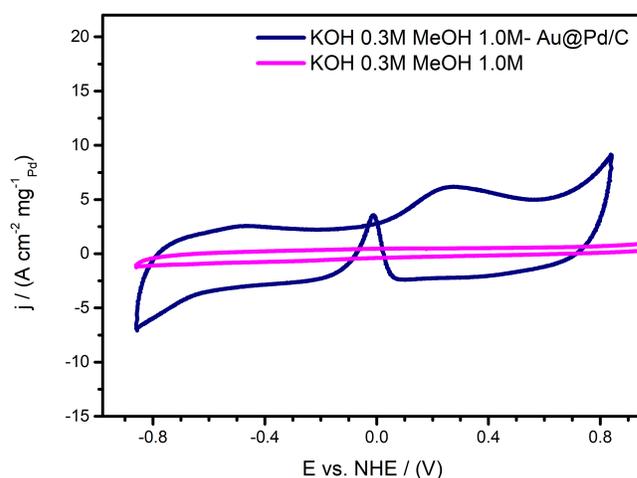


Figura 4.27: Voltamperograma de nanopartículas AuPd de metanol en medio alcalino

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se tiene la síntesis de NP de AuPd mediante el método del poliol. En el diseño de síntesis con el sistema de re-circulación mostraba ser una síntesis más controlada y automatizada pero no se logró sintetizar NP de Au. La cantidad de precursor de Au fue demasiada, tanto que no logro reducirse de forma adecuada. Esto no se lograba observar ya que el arreglo experimental no permite visualizar fácilmente si existe algún cambio en la solución.

Un arreglo experimental mas sencillo con una disminución de precursor y agregando un paso adicional de cuenching se puede obtener cristales con una morfología muy bien definida y un tamaño de cristal muy homogéneo lo cual es de gran importancia para poder realizar la electrocatalisis ya que se tiene un área superficial activa bastante homogénea. El uso de una semilla de plata ya no fue necesario para la síntesis de oro, la síntesis mostró un mejor comportamiento al no haber un paso previo en el proceso.

Al agregar el paladio la superficie del Au ayuda a su deposición, mostrando estructura tipo núcleo coraza, aunque la cantidad de NP formadas de Pd no logra cubrir por completo la superficie del oro. La difracción de rayos x muestra ambos elementos presentes, habiendo un exceso de Pd, por lo que los picos de difracción del Au y del Pd se logran entrecruzar, lo cual se confirma a través del análisis elemental EDS.

Las NP bimetálicas sintetizadas en el arreglo 3 fueron soportadas en carbón Vulcan XC-72 por impregnación, además fueron dispersadas con mayor facilidad y menor tiempo al utilizar la punta ultrasonica, lo que deja a las NP bien dispersas en el carbón.

Al agregar el paladio la superficie del Au ayuda a su deposición, mostrando estructura tipo núcleo coraza, aunque la cantidad de NP formadas de Pd no logra cubrir por completo la superficie del oro.

Los resultados de voltamperometria indican comportamientos y resultados favorables debido a que se presentan cambios notables al momento de utilizar las NP en la oxidación e metanol, dando hincapié a que puedan ser utilizados en celdas combustible de metanol directo.

Bibliografía

- [1] Fernand Fiévet, S Ammar Merah, et al. The polyol process a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. pages 5187–5233, 2018.
- [2] L Yang, J Feng, Y Ding, JJ Bian, and GF Wang. An analytical description for the elastic compression of metallic polyhedral nanoparticles. pages 0851131–0851137, 2016.
- [3] Andrea R Tao, Susan Habas, and Peidong Yang. Shape control of colloidal metal nanocrystals. pages 310–325, 2008.
- [4] Adriana ZaleskaMedynska, Martyna Marchelek, Magdalena Diak, and Ewelina Grabowska. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. pages 80–107, 2016.
- [5] Richard P Feynman. There is plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23:22–36, 1960.
- [6] Brian L Cushing, Vladimir L Kolesnichenko, and Charles J ÓConnor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. pages 3893–3946, 2004.
- [7] Fernand Fiévet, Jean Pierre Lagier, Brian Beaudouin, and Michel Figlarz. Reactivity of solids. pages 555–556, 1985.
- [8] Fernand Fiévet, Jean Pierre Lagier, and Michel Figlarz. Cobalt metallurgy and uses. pages 185–197, 1986.
- [9] Fernand Fiévet, Jean Pierre Lagier, and Michel Figlarz. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. pages 29–34, 1989.

- [10] Fernand Fiévet, Jean Pierre Lagier, et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. pages 198–205, 1989.
- [11] Thanh-Dinh Nguyen. From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. 2013.
- [12] Fernand Fiévet and Jean Pierre Lagier. Un nouveau procede dobtention de poudres de cobalt microniques et submicroniques. pages 247–248, 1988.
- [13] Fernand Fiévet, Jean-Pierre Lagier, and Michel Figlarz. Physical properties of cobaltous oxide prepared at low temperature. pages 1265–1266, 1973.
- [14] Fernand Fiévet and Jean Pierre Lagier. A new route for the preparation of micronic and submicronic metal particles. pages 154–154, 1988.
- [15] Kwi Jong Lee, Young Il Lee, In Keun Shim, Byung Ho Jun, Hye Jin Cho, and Jae Woo Joung. Large-scale synthesis of polymer-stabilized silver nanoparticles. pages 1189–1192, 2007.
- [16] James Chapman, Emma Weir, and Fiona Regan. Period four metal nanoparticles on the inhibition of biofouling. pages 208–216, 2010.
- [17] Shripad Revankar and Pradip Majumdar. *Fuel Cells Principles, design and analysis*, chapter 1. CRC Press, 2 edition, 2014.
- [18] Fred C Anson, Chunnian Shi, and Beat Steiger. Novel multinuclear catalysts for the electroreduction of dioxygen directly to water. pages 437–444, 1997.
- [19] Yao Tong, Jun Pu, Haiyan Wang, Shubo Wang, Chang Liu, and Zhenghua Wang. Agpt core shell nanocomposites for enhanced methanol oxidation. pages 66–71, 2014.
- [20] Verinica Celorrio Maria Jesus Lazaro et al. *Study and Application of carbon black vulcan XC 72R in polymeric electrolyte fuel cells*, chapter 2. Nova Science Publishers, Inc, 2011.
- [21] Younan Xia, Yujie Xiong, Byungkwon Lim, and Sara E Skrabalak. Shape controlled synthesis of metal nanocrystals simple chemistry meets complex physics. pages 60–103, 2009.
- [22] Catherine Louis and Oliver Pluchery. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, chapter 5. Imperial College Press, 2012.

- [23] Jurgen Barthermes Bruce D. Alexander et al. *Metal nanoclusters: Synthesis and strategies for their size control*, chapter 2. 2008.
- [24] Zhong Lin Wang. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. pages 1153–1175, 2000.
- [25] Vojislav R Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N Ross, Christopher A Lucas, and Nenad M Marković. Improved oxygen reduction activity on pt₃ni (111) via increased surface site availability. pages 493–497, 2007.
- [26] Byungkwon Lim, Majiong Jiang, Pedro HC Camargo, Eun Chul Cho, Jing Tao, Xianmao Lu, Yimei Zhu, and Younan Xia. Pd-pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. pages 1302–1305, 2009.
- [27] J Greeley, IEL Stephens, AS Bondarenko, Tobias Peter Johansson, Heine Anton Hansen, TF Jaramillo, Jan Rossmeisl, INJK Chorkendorff, and Jens Kehlet Nørskov. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. page 552, 2009.
- [28] Yena Kim, Jong Wook Hong, Young Wook Lee, Minjung Kim, Dongheun Kim, Wan Soo Yun, and Sang Woo Han. Synthesis of aupt heteronanostructures with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction. pages 10197–10201, 2010.
- [29] Yu-Jia Deng, Na Tian, Zhi-You Zhou, Rui Huang, Zi-Li Liu, Jing Xiao, and Shi-Gang Sun. Alloy tetrahedral pd-pt catalysts: enhancing significantly the catalytic activity by synergy effect of high-index facets and electronic structure. pages 1157–1161, 2012.
- [30] Xin Zhang and KwongYu Chan. Water in oil microemulsion synthesis of platinum ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. pages 451–459, 2003.
- [31] TC Deivaraj and Jim Yang Lee. Preparation of carbon supported pt_{ru} nanoparticles for direct methanol fuel cell applications, a comparative study. pages 43–49, 2005.
- [32] Shuangyin Wang, Noel Kristian, Sanping Jiang, and Xin Wang. Controlled synthesis of dendritic au@pt core-shell nanomaterials for use as an effective fuel cell electrocatalyst. pages 2–9, 2008.
- [33] Kyung-Won Park, Yung-Eun Sung, Sangjin Han, Youngkwang Yun, and Taeghwan Hyeon. Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil supported pt_{ru} alloy electrocatalysts. pages 939–944, 2004.

- [34] Yoshio Takasu, Tomoyuki Kawaguchi, W Sugimoto, and Y Murakami. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly dispersed ptru particles as catalysts for methanol oxidation. pages 3861–3868, 2003.
- [35] Kyung-Won Park, Jong-Ho Choi, Seol-Ah Lee, Chanho Pak, Hyuck Chang, and Yung-Eun Sung. Ptruhrni nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. pages 236–242, 2004.
- [36] KyungWon Park, JongHo Choi, KwangSoon Ahn, and YungEun Sung. Ptru alloy and ptruwo3 nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation fabricated by a sputtering deposition method. pages 5989–5994, 2004.
- [37] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. pages 293–346, 2004.
- [38] Guangqin Li, Hirokazu Kobayashi, Shun Dekura, et al. Shape dependent hydrogen-storage properties in pd nanocrystals. pages 10222–10225, 2014.
- [39] Graham J Hutchings. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. pages 1148–1164, 2008.
- [40] Andrew A Herzing, Christopher J Kiely, Albert F Carley, et al. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for co oxidation. pages 1331–1335, 2008.
- [41] Anon. *Worl Gold Council*, chapter CatGoldNews. London, 2005.
- [42] Victor K LaMer and Robert H Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. pages 4847–4854, 1950.
- [43] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghwan Hyeon. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. pages 4630–4660, 2007.
- [44] Heng Yu, Patrick C Gibbons, KF Kelton, and William E Buhro. Heterogeneous seeded growth: a potentially general synthesis of monodisperse metallic nanoparticles. pages 9198–9199, 2001.
- [45] Charles B Murray, David J Norris, and Mounqi G Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde sulfur, selenium, tellurium semiconductor nanocrystallites. pages 8706–8715, 1993.

- [46] Nikhil R Jana and Xiaogang Peng. Single-phase and gran scale routes toward nearly monodisperse au and other noble metal nanocrystals. pages 14280–14281, 2003.
- [47] Sara E Skrabalak, Benjamin J Wiley, Munho Kim, Eric V Formo, and Younan Xia. On the polyol synthesis of silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent. pages 2077–2081, 2008.
- [48] Blin B, Fernand Fiévet, and Michel Figlarz. Duplicative oxidation of ethylene glycol in a new procedure for preparing metal powders. 1989.
- [49] Kuangsen Sung. A theoretical study on catalyzed ethen-1,1-diol-acetic acid tautomerizations. pages 105–117, 1999.
- [50] Pierre Yves Silvert and Kamar Tekaiia Elhsisser. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. pages 53–60, 1995.
- [51] Jong-Hee Lee, Kai Kamada, Naoya Enomoto, and Junichi Hojo. Polyhedral gold nanoplate high fraction synthesis of two-dimensional nanoparticles through rapid heating process. pages 2638–2645, 2008.
- [52] Pradnya Nalawade, Tulsi Mukherjee, and Sudhir Kapoor. High-yield synthesis of multis-piked gold nanoparticles characterization and catalytic reactions. pages 336–340, 2012.
- [53] Zhenhai Xiong, Yang Liu, and Huai Sun. Electrostatic and covalent contributions in the coordination bonds of transition metal complexes. pages 2469–2476, 2008.
- [54] Francois Bonet, V Delmas, Pierre Yves Silvert, et al. Synthesis of monodisperse au, pt, pd, ru and ir nanoparticles in ethylene glycol. pages 1277–1284, 1999.
- [55] Yujie Xiong, Jingyi Chen, Benjamin Wiley, Younan Xia, Shaul Aloni, and Yadong Yin. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of pd nanoparticles with uniform shape and size. pages 7332–7333, 2005.
- [56] Young Woo Lee, Sang Beom Han, A Ra Ko, Hyun Su Kim, and Kyung Won Park. Glycerol-mediated synthesis of pd nanostructures with dominant 111 facets for enhanced electrocatalytic activity. pages 137–140, 2011.
- [57] Thurston Herricks, Jingyi Chen, and Younan Xia. Polyol synthesis of platinum nanoparticles. control morphology with sodium nitrate. pages 2367–2371, 2004.

- [58] Hyunjoon Song, Franklin Kim, Stephen Connor, Gabor A Somorjai, and Peidong Yang. Pt nanocrystals. shape control and langmuir-blodgett monolayer formation. pages 188–193, 2004.
- [59] John J Bozzola and Lonnie D Russell. *Electron Microscopy*, chapter 1, pages 2–15. Jones and Bartlett, 2 edition, 1999.
- [60] Gerard J Tortora, Berdell R Funke, and Christine L Case. *Introducción a la microbiología*, chapter 2, pages 55–76. Médica Panamericana, 9 edition, 2007.
- [61] David C Joy, Savile Bradbury, and Brian J Ford. Electron microscope. *Encyclopedia Britannica*, 2014.
- [62] Allen J Bard and Larry R Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, Inc., 2001.
- [63] Dongjo Kim, Sunho Jeong, and Jooho Moon. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. pages 4019–4024, 2006.
- [64] Nikhil R Jana, Latha Gearheart, and Catherine J Murphy. Seeding growth for size control of 5- 40 nm diameter gold nanoparticles. pages 6782–6786, 2001.
- [65] Nikhil R Jana, Latha Gearheart, and Catherine J Murphy. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. pages 2313–2322, 2001.
- [66] JiuJun Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer Science and Business Media, 2008.
- [67] Daeha Seo, Ji Chan Park, and Hyunjoon Song. Polyhedral gold nanocrystals with o h symmetry: From octahedra to cubes. pages 14863–14870, 2006.
- [68] Jia Chai, Fenghua Li, Yuwei Hu, Qixian Zhang, Dongxue Han, and Li Niu. Hollow flower-like aupd alloy nanoparticles: One step synthesis, self-assembly on ionic liquid-functionalized graphene, and electrooxidation of formic acid. pages 17922–17929, 2011.