



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS AgPd Y NiPd PARA SU  
USO COMO ELECTROCATALIZADORES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE  
DE ETANOL DIRECTO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. ALEJANDRO ALAN SANTOVEÑA URIBE

TUTOR PRINCIPAL DE TESIS:

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

MIEMBROS DEL COMITE TUTOR:

DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS  
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM.

DRA. JANET LEDESMA GARCÍA  
FACULTAD DE INGENIERÍA, UAQ.

JURIQUILLA, QUERÉTARO; FEBRERO DE 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

OF. PCeIM/580/20

**M. en C. ALEJANDRO ALAN SANTOVEÑA URIBE.**  
**P R E S E N T E**

De acuerdo a su solicitud para presentar su examen de grado de Doctor, correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "Estudio de nanopartículas bimetálicas AgPd y NiPd para su uso como electrocatalizadores en celdas de combustible de etanol directo", le informo que el Comité Académico, en su sesión del 25 de noviembre de 2020, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION	RECIBI OFICIO Y TESIS FIRMA Y FECHA
Presidente	Dra. Miriam Rocío Estévez González	Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.	
Primer Vocal	Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz	Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.	
Segundo Vocal	Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.	
Tercer Vocal	Dr. Daniel Bahena Uribe	CINVESTAV-Zac.	
Secretario	Dr. Marco Antonio Espinosa Medina	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.	

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este jurado será de seis meses.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente

Cd. Universitaria, Cd. Mx., a 27 de noviembre de 2020.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS.  
 COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado.



A mi familia, amigos y colegas.



## Agradecimientos

A mis tutores: el Dr. Ramiro Pérez Campos y la Dra. Janet Ledesma García. Especialmente al Dr. Rodrigo Alonso Esparza, excelente tutor, guía y amigo.

A mis compañeros de trabajo y mentores en igual medida: Álvaro de Jesús Ruiz Baltazar, María Guadalupe Ferreira, José Antonio Maya, Alejandra Lázaro, Daniel Bahena y muchos, muchos otros. A mis alumnos y aprendices, que apoyaron activamente en la obtención de resultados importantes.

Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Zacatenco por el uso del microscopio electrónico de transmisión.

A todo el personal técnico y administrativo del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA).

Al personal de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro Campus Aeropuerto por su invaluable apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT.

A mi familia, mi madre y hermano.

A Mirielle, mi compañera inseparable y a mis amigos que estuvieron presentes.

Por último, a mi padre por todas y cada una de las enseñanzas.





## INDICE DE CONTENIDO.

---

RESUMEN. ....	10
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN. ....	12
1.1 JUSTIFICACIÓN. ....	12
1.2 OBJETIVOS. ....	12
1.2.1 <i>Objetivo General.</i> ....	12
1.2.2 <i>Objetivos particulares.</i> ....	13
1.3 HIPÓTESIS. ....	14
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA. ....	15
2.1 LA CELDA DE COMBUSTIBLE. ....	16
2.1.1 <i>Celdas de combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC).</i> ....	17
2.1.2 <i>Celdas de combustible de Alcohol Directo (DAFC).</i> ....	21
2.2 ELECTROCATALIZADORES. ....	27
2.2.1 <i>Soporte para catalizador.</i> ....	28
2.2.2 <i>Catalizadores base Platino.</i> ....	29
2.2.3 <i>El Paladio como catalizador.</i> ....	30
2.3 SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES. ....	33
2.3.1 <i>Nucleación y Crecimiento.</i> ....	36
2.3.2 <i>MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA.</i> ....	39
2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA. ....	43
2.4.1 <i>Fluorescencia de Rayos X (XRF).</i> ....	43



2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	44
2.4.3 Microscopía Electrónica.....	46
2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	50
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....	53
3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	53
3.1.1 Síntesis de Nanopartículas bimetálicas de Ag-Pd.....	54
3.1.2 Síntesis de Nanopartículas bimetálicas de Ni-Pd.....	56
3.1.3 Limpieza y conservación de Nanopartículas bimetálicas.....	58
3.1.4 Soporte de Nanopartículas bimetálicas sobre Carbón Vulcan.....	59
3.1.5 Elaboración de tinta electrocatalítica.....	60
3.2 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	61
3.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	61
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	61
3.2.3 Microscopía Electrónica.....	63
3.3 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	65
3.3.1 Voltamperometría Cíclica (VC).....	65
3.3.2 Voltamperometría Lineal (LSV).....	67
3.4 SIMULACIÓN TEÓRICA.....	68
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	69
4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE AG-PD.....	69
4.1.1 Caracterización fisicoquímica.....	69
4.1.2 Caracterización electroquímica.....	77
4.1.3 Simulación Teórica.....	85



---

4.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NI-PD.....	88
4.2.1 Caracterización fisicoquímica.....	89
4.2.2. Caracterización electroquímica.....	91
CONCLUSIONES.....	101
BIBLIOGRAFÍA.....	103
ANEXO A. MATERIAL DE DIVULGACION.....	114



---

## INDICE DE FIGURAS.

---

Figura 1. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible PEMFC .....	18
Figura 2. Arreglo de una PEMFC .....	19
Figura 3. Esquema de un MEA.....	20
Figura 4. Clasificación de las celdas de combustible.....	21
Figura 5. Soporte de partículas en carbón. ....	29
Figura 6. Comparativa en celdas de combustible con catalizadores base Pt.....	30
Figura 7. Tendencias en la actividad de reducción de Oxígeno como función de la energía de enlace. ....	31
Figura 8. Mecanismo de derrame de Hidrógeno.....	32
Figura 9. Máxima densidad de potencia (MPD) en DEFC con catalizadores base Pd .....	33
Figura 10. Modelo de LaMer de nucleación para un sistema monodisperso, donde la region (I) es la zona de saturación, la región (II) es de nucleación y la región (III) de crecimiento.....	37
Figura 11. a) Icosaedro con 20 facetas {111}. b) Cuboctaedro con 6 facetas {100} y 8 facetas {111}. c) Octaedro con 8 facetas {111}. ....	41
Figura 12. a) Esquema de funcionamiento de XRF y b) ejemplo de espectro resultante....	44



Figura 13. Fenómeno de Difracción de Rayos-X (Ley de Bragg).....	45
Figura 14. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM) .....	47
Figura 15. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) .....	48
Figura 16. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido y transmisión .....	49
Figura 17. Voltametría de barrido triangular para n ciclos.....	50
Figura 18. Voltamperograma de barrido lineal (LSV) .....	51
Figura 19. Voltamperograma Cíclico (VC).....	52
Figura 20. Diagrama de dispositivo para síntesis del polirol con control de temperatura.....	53
Figura 21. Dispositivo para síntesis del polirol con control de temperatura .....	54
Figura 22. Solución con nanopartículas antes y después de la limpieza. ....	59
Figura 23. Soporte de nanopartículas sobre carbón vulcan. ....	60
Figura 24. Espectrómetro S2 PICOFOX Bruker. ....	61
Figura 25. Carga de muestras para DRX.....	62
Figura 26. Difractómetro Rigaku Ultima IV. ....	62
Figura 27. Microscopio SEM/STEM Hitachi SU8230.....	63
Figura 28. Rejillas de Cu cargadas con nanopartículas.....	64
Figura 29. Microscopio electrónico TEM/STEM Jeol JEM--ARM200F.....	65



Figura 30. Deposición de tinta electroquímica sobre electrodo de trabajo. ....	65
Figura 31. Dispositivo en media celda de 3 electrodos para análisis electroquímicos. ....	66
Figura 32. Potenciostato-Galvanostato Biologic VSP. ....	67
Figura 33. Regulador y disco rotatorio Pine. ....	68
Figura 34. Difractogramas DRX del sistema Ag-Pd.....	70
Figura 35. Difractogramas simulados del sistema Ag-Pd .....	72
Figura 36. Imágenes de HR-SEM con contraste de alto ángulo para $Ag_2Pd_1/C$ en a) magnificación media y b) alta magnificación. c) Gráfica de distribución de tamaño de partículas. d) Espectro EDS.....	73
Figura 37. a) Imagen de HAADF-STEM de una nanopartícula de $Ag_2Pd_1/C$ , b) barrido lineal y mapeo elemental EDS para c) Ag, d) Pd y e) superposición de Ag y Pd. ....	74
Figura 38. a) Imagen HAADF-STEM e b) imagen BF-STEM de alta resolución con su correspondiente FFT para una partícula de $Ag_2Pd_1/C$ , c) patrón simulado de difracción de electrones .....	75
Figura 39. Perfiles electroquímicos de Ag/C (línea negra) y Pd/C (línea verde) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.....	78
Figura 40. Perfiles electroquímicos de las aleaciones $Ag_3Pd_1/C$ (línea magenta), $Ag_2Pd_1/C$ (línea roja) y $Ag_1Pd_1/C$ (línea azul) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s. ....	79



Figura 41. Curvas LSVs medidas a diferentes velocidades rotacionales en electrolito KOH (0.3M) y O<sub>2</sub> saturado para: a) Ag/C, b) Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>/C, c) Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>/C, d) Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C y e) Pd/C y f) comparativa de todos los electrocatalizadores a 1600 rpm..... 82

Figura 42. Gráficas de K-L, su correspondiente regresión lineal y el valor de pendiente (slope) de los diferentes electrocatalizadores. .... 84

Figura 43. Cambios estructurales y energía de coherencia de los modelos simulados inicialmente con estructura cuboctaédrica, para Ag, Pd y Ag/Pd con diferentes relaciones atómicas. .... 86

Figura 44. Mapas iso-superficiales de deformación electrónica para a) Ag pura, b) Pd puro, c) Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>, d) Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub> y e) Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>..... 87

Figura 45. Nanopartícula de Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub> propuesta. .... 87

Figura 46. Patrones experimentales de difracción de rayos X para el sistema Ni-Pd..... 89

Figura 47. Patrones simulados de difracción de rayos X con presencia de Ni(OH)<sub>2</sub>..... 90

Figura 48. Perfiles electroquímicos de Ni/C (línea verde) y Pd/C (línea naranja) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s..... 91

Figura 49. Perfiles electroquímicos de Ni<sub>3</sub>@Pd<sub>1</sub>/C (línea azul) y Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>3</sub>/C (línea magenta) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s. .... 92

Figura 50. Perfiles electroquímicos de Ni<sub>2</sub>@Pd<sub>1</sub>/C (línea roja), Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>1</sub>/C (línea negra) y Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>2</sub>/C (línea verde) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s... 93



---

Figura 51. ROE de Ni/C (línea roja) y Pd/C (línea negra) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 20mV/s. ....	94
Figura 52. Estudio de ROE de Ni <sub>3</sub> @Pd <sub>1</sub> /C (scan rate=20mV/s) .....	95
Figura 53. Estudio de ROE de Ni <sub>2</sub> @Pd <sub>1</sub> /C (scan rate=20mV/s) .....	96
Figura 54. Estudio de ROE de Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>1</sub> /C (scan rate=20mV/s) .....	97
Figura 55. Estudio de ROE de Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>2</sub> /C (scan rate=20mV/s) .....	99
Figura 56. Estudio de ROE de Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>3</sub> /C (scan rate=20mV/s) .....	100



---

## INDICE DE TABLAS.

---

Tabla 1. Rutas de reacción de RRO en electrolitos acuosos.....	26
Tabla 2. Ejemplos de nanomateriales metálicos obtenidos mediante síntesis del poliol <sup>40</sup> ...	40
Tabla 3. Estructura, parámetros de red y Powder Diffraction File (PDF) de metales nobles .....	43
Tabla 4. Relaciones de volúmenes para síntesis de Ag-Pd.....	56
Tabla 5. Relaciones de volúmenes para síntesis de Ni-Pd .....	58
Tabla 6. Composición bimetálica obtenida mediante FRX. ....	76
Tabla 7. Composición bimetálica del sistema Ni-Pd. ....	88



---

## RESUMEN.

---

Los catalizadores de Pt/C son ampliamente utilizados debido a su alta actividad electrocatalítica en celdas de combustible, sin embargo, es necesario desarrollar nuevos nanomateriales que sobrepasen las cualidades del Pt y eliminen sus dos principales desventajas: los elevados costos de extracción y producción inherente a la escasez del metal noble, y la degradación ocasionada debido a especies carbonosas. Adicionalmente, al mejorar la eficiencia de oxidación del combustible y la reducción de oxígeno, se puede aminorar el fenómeno de crossover en la membrana, importante causal de la disminución del rendimiento y la producción energética en celdas de combustible de etanol directo (DEFC).

Por lo que, en esta tesis, se presenta la metodología para el estudio de nanopartículas bimetalicas de Ag-Pd y Ni-Pd para su potencial uso como electrocatalizadores para celdas de combustible de etanol directo en electrolito alcalino. Como parte del estudio se expondrán las técnicas utilizadas para la obtención de las partículas mediante síntesis, su caracterización estructural mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y resultados de las pruebas electroquímicas realizadas para la medición de su eficiencia y comportamiento electrocatalítico, sustentando resultados de simulación teórica mediante la Teoría del funcional de la densidad.

Con esta metodología aplicada al sistema Ag-Pd en sus diferentes relaciones, se asegura la obtención de nanopartículas tipo aleación predominantemente icosaédrica, altamente cristalinas y con gran homogeneidad en su tamaño ( $10.17 \pm 0.14\text{nm}$ ). Además, se comprueba que la relación  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1$  es electroquímicamente más activa al obtenerse 3.57 electrones transferidos de 4 disponibles para el Pd puro y asegurando un costo menor de metal precioso.



Respecto al sistema Ni-Pd, se observa una buena cristalinidad del Pd y una casi imperceptible difracción del hidróxido de Níquel presente en la aleación, y resaltando la actividad electroquímica superficial de las mismas siendo el electrocatalizador más eficiente la muestra de Ni<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub> con una densidad de corriente de hasta 7.5 mA/cm<sup>2</sup>, 3 veces mayor que el promedio de las otras relaciones (2.5 mA/cm<sup>2</sup>) aún con poca presencia de etanol en el electrolito alcalino (0.5 M etanol- 2M KOH).



---

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

---

### 1.1 JUSTIFICACIÓN.

Esta tesis presenta un trabajo de investigación para la obtención del grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales realizada en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM) Campus Juriquilla en la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro. La importancia de la investigación radica en el diseño y caracterización de nuevos electrocatalizadores nanoestructurados base Pd mediante novedosas modificaciones en las técnicas de síntesis y análisis existentes, y así, la obtención de una tinta catódica y otra anódica que cuenten con el mayor desempeño electrocatalítico posible para una celda de combustible de etanol directo. Además, es destacable la búsqueda de la mejoría en los procesos y materiales, con un menor costo de producción, mínimo impacto ambiental y teniendo siempre en cuenta la reducción de la dependencia mundial en catalizadores base Pt para este tipo de celdas, mismas que pueden ayudar en la producción de energía sostenible y la reducción de la huella de carbono a nivel global.

### 1.2 OBJETIVOS.

#### 1.2.1 Objetivo General.

El objetivo general de este trabajo es sintetizar nanopartículas bimetálicas Ag-Pd y Ni-Pd con estructura tipo aleación para su uso como electro-catalizadores en celdas de combustible, con un tamaño, morfología y estructura controlada. Estudiar el efecto de la composición atómica en la morfología, la estructura y la actividad electrocatalítica.



### 1.2.2 Objetivos particulares.

1. Sintetizar nanopartículas bimetálicas de los sistemas Ag-Pd y Ni-Pd con diferentes concentraciones en arreglos estructurales tipo aleación, por el método del poli-ol, con la finalidad de obtener un tamaño y composición uniforme, así como con una geometría preferencial icosaédrica.
2. Caracterizar las nanopartículas monometálicas de Ag y Ni y bimetálicas Ag-Pd y Ni-Pd por medio de Fluorescencia de Rayos X (XRF) para la determinación de la composición atómica porcentual de cada muestra.
3. Caracterizar las nanopartículas monometálicas de Ag y Ni y bimetálicas Ag-Pd y Ni-Pd mediante difracción de rayos X con haces divergentes o paralelos para conocer su composición y estructura cristalina, hacer un análisis de refinamiento de estructura para determinar los parámetros de la aleación.
4. Caracterizar las nanopartículas monometálicas Ag y Ni y bimetálicas Ag-Pd y Ni-Pd por medio de microscopía electrónica de barrido de alta resolución, para determinar su tamaño, morfología y composición atómica.
5. Caracterizar las nanopartículas bimetálicas por medio de microscopía electrónica de transmisión y de transmisión/barrido con aberración esférica corregida, usando adicionalmente las técnicas de espectroscopía de dispersión de energía.
6. Soportar las nanopartículas bimetálicas de forma homogénea sobre Carbón Vulcan. Determinar mediante técnicas gravimétricas la cantidad de nanopartículas soportadas para realizar los cálculos de eficiencia catalítica.
7. Caracterizar electroquímicamente las nanopartículas soportadas mediante voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría lineal (LSV) para determinar la oxidación



de etanol (ROE) de las nanopartículas de NiPd, así como estudiar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de las nanopartículas de AgPd, ambas en medio electrolítico alcalino.

### **1.3 HIPÓTESIS.**

Para determinar la eficiencia de un catalizador de una celda de combustible de tipo alcalino se ha demostrado un incremento en la actividad catalítica con el uso de nanopartículas (NPs) con base Pd. Al ser aleadas con otros elementos se puede mejorar el comportamiento oxidante en el ánodo y reductivo en el cátodo de la celda. Se estima una notable mejoría en la actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de etanol (ROE) usando las NPs de Ni-Pd, del mismo modo, empleando NPs de Ag-Pd para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Ambos sistemas se estudian con diferentes relaciones porcentuales de sus metales constituyentes para encontrar el mejor comportamiento catalítico posible.

La relación directa entre el tamaño de la partícula y su eficiencia estará justificada para tamaños pequeños entre 5 y 20 nm.

La familia de planos cristalinos {111} se ha demostrado ser más eficiente por su mayor densidad atómica, por lo que la forma geométrica ideal es el icosaedro. Se busca que las NPs tengan esta forma o, en su defecto, aquella forma que contenga la mayor cantidad de planos {111}.



---

## CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

---

Motivado por la creciente preocupación mundial sobre el cambio climático, a partir del año 2000 se presentó un auge a nivel internacional en investigación y uso de energías renovables como la energía solar, eólica, geotérmica, y entre muchas otras, la producción de energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas en celdas de combustible. Éstas representan una opción viable al emitir una mínima concentración de gases de invernadero. Sin embargo, el aspecto más crítico es del desarrollo del conjunto membrana-electrodo (MEA) donde la fabricación de nuevos catalizadores ayude a alcanzar una alta eficiencia energética a bajo costo (<14 \$/kW, según el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América DOE, como objetivo para el año 2020), con tiempos de operación no inferiores a 5000 horas y bajas temperaturas de trabajo ( $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ).<sup>1</sup>

Actualmente se investiga el uso de nanopartículas con base Pt, ya sea tipo núcleo-coraza (core-shell), o aleaciones con otros materiales como níquel, cobalto, rutenio, entre otros<sup>2</sup>. También se siguen estudiando los efectos de la sustitución del Pt por otros elementos, ya sean metales nobles o materiales de transición, con composiciones bimetálicas y multimetálicas<sup>3</sup>. El uso reciente del Pd como catalizador en celdas de combustible se ha extendido ya que posee propiedades únicas de almacenamiento de grandes cantidades de hidruro de Pd a temperatura y presión ambiental que puede ser liberado posteriormente. Otra propiedad importante es la adsorción de gases, especialmente de  $\text{H}_2$  (hasta 900 veces su volumen a temperatura ambiente) por lo que es utilizado ampliamente en la detección y purificación de hidrógeno molecular<sup>4</sup>. Finalmente al comparar los precios comerciales del Au (1200 USD/Oz) y Pt (1000 USD/Oz) contra el Pd (800 USD/Oz), la Ag (18 USD/Oz) y el Ni (5



USD/Lb), encontramos en los tres últimas opciones económicamente viables para la fabricación de catalizadores a precios competitivos.<sup>5</sup>

## **2.1 LA CELDA DE COMBUSTIBLE.**

También llamada Pila o Célula de Combustible es un dispositivo electroquímico para generación de energía eléctrica a partir de un proceso continuo y directo de óxido-reducción. El combustible es alimentado hacia un electrodo poroso negativo llamado Ánodo donde se efectúa la oxidación, del mismo modo que el agente oxidante se reduce al ser conducido hacia el electrodo positivo o Cátodo. Los electrodos proveen de una superficie porosa que permite llevar a cabo las reacciones y a su vez, conducir iones dentro la interfaz gas-electrolito-electrodo.

El electrolito actúa simultáneamente como aislante eléctrico, como separador de las reacciones anódicas y catódicas, y como conductor iónico entre electrodos.

Dentro de la interfaz, normalmente se agregan agentes catalizadores que aceleran el lento proceso exotérmico generado de manera natural y espontánea.

Gracias a la diferencia de potencial presente entre ambos electrodos, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo y los electrones emitidos en el ánodo circulan hacia el cátodo generando una corriente eléctrica aprovechable en el circuito eléctrico, mientras que los protones cruzan directamente la membrana electrolítica.<sup>6</sup>

La eficiencia del dispositivo se ve afectada por la saturación de la estructura porosa del electrodo si le llega una cantidad excesiva de analito (combustible en electrolito), restringiendo el paso de fases gaseosas hacia los sitios de reacción. La degradación, la



corrosión o el mal desempeño de los componentes también disminuyen la vida útil y el funcionamiento de la celda.

Cabe aclarar que existen gran variedad de celdas de combustible, y una amplia clasificación de las mismas. En general, se distinguen por la tecnología (electrolito) que utilizan, como las de ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC) o alcalina (AFC), cada una utilizando hidrógeno gaseoso como combustible. Y otro tipo de celdas que pueden utilizar hidrógeno u otros combustibles líquidos es la celda de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC)<sup>7</sup>.

### **2.1.1 Celdas de combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC).**

Las Celdas de Combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC) son un tipo de celdas de combustible diseñadas para aplicaciones de transporte y dispositivos portátiles. Sus características más distintivas son la baja temperatura de operación (50-120°C, la cual no debe ser rebasada debido a la degradación del polímero fluorosulfónico ácido u otro polímero similar) y su membrana polimérica de intercambio iónico que funciona como electrolito.<sup>8</sup> La membrana debe tener un nivel adecuado de hidratación para no evaporar el agua más rápido de lo que se produce. Este tipo de celdas tienen gran resistencia al fenómeno denominado “cruce de gas” (gas crossover) donde el combustible pasa directamente de un electrodo al otro, además, tienen la capacidad de operar con grandes densidades de corriente. En el caso de las celdas de intercambio protónico ( $H^+$ ) que utilizan electrolito ácido como medio de transporte, es necesario un combustible rico en hidrógeno y contenidos de CO inferiores a 20 ppm, pues se genera un fenómeno llamado “envenenamiento” del catalizador debido a especies carbonosas como CO y  $CO_2$ .<sup>9</sup> En la **Figura 1** se muestra un esquema básico del funcionamiento de una PEMFC en medio ácido.

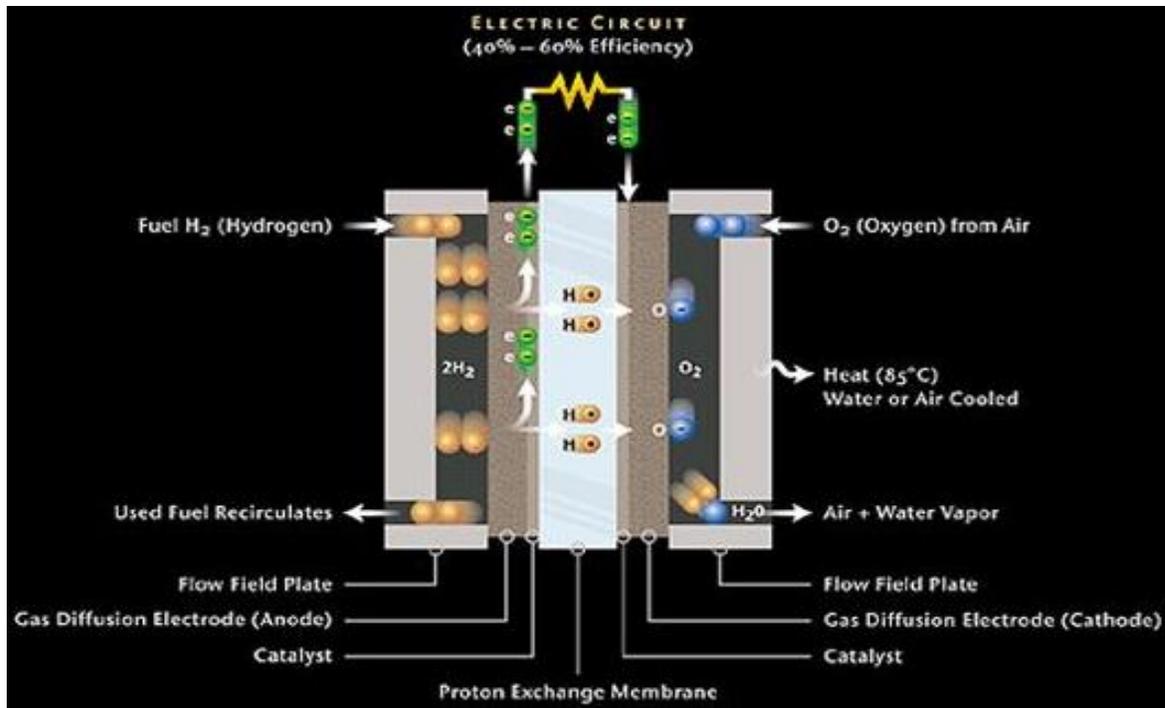


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible PEMFC

Un fenómeno similar sucede en celdas de combustible de intercambio aniónico ( $OH^-$ ) que utilizan medio electrolítico alcalino. Es de remarcar que los subproductos (calor y agua) no son nocivos para el medio ambiente, siendo una excelente opción para la generación de energía, ayudando a la reducción de la dependencia de combustibles fósiles y disminución de gases de invernadero.

Entre los componentes principales de una celda tipo PEMFC (**Figura 2**) se encuentran:

- *Placas bipolares (Bipolar Plates)*: Actúan como colectores de electrones generados en el ánodo y transportados hacia el cátodo.

- *Placas difusoras de gas (GDL – Gass Diffusion Layer)*: facilitan el acceso de los gases de una forma homogénea y controlada. Para asegurar la conductividad entre el colector de electrones y el catalizador, la GDL está construida con una base de papel de carbón. Favorece

la distribución homogénea de gases y la evacuación de productos, ya sea en fase líquida o gaseosa. Se suele impregnar con politetrafluoroetileno, que al ser hidrofóbico evita el encharcamiento.

- *Juntas (Gaskets)*: Aseguran la estanqueidad y ajustan la compresión del sistema.

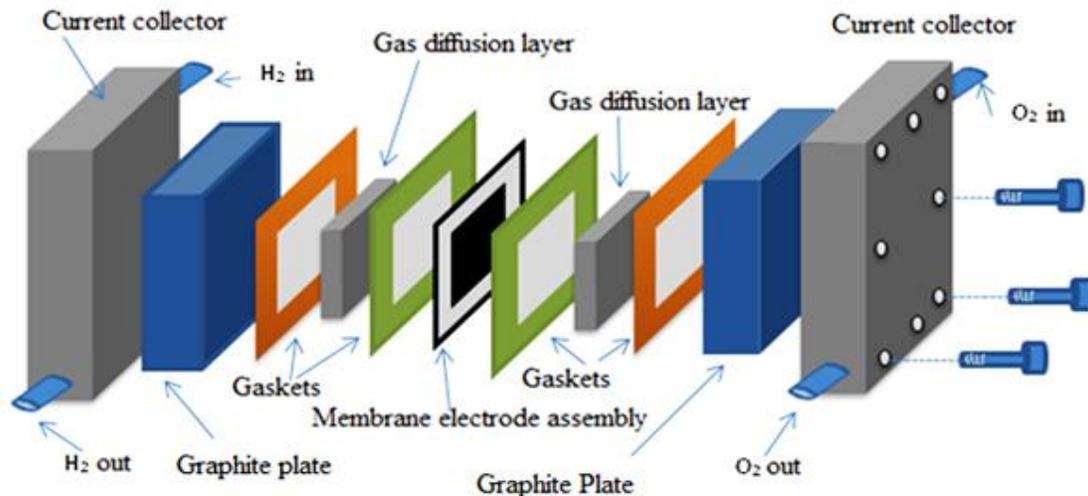


Figura 2. Arreglo de una PEMFC

- *Ensamble o Conjunto Membrana-Electrodo (MEA)*: conjunto de capas superpuestas responsable del funcionamiento electrocatalítico de una PEMFC. Consta de dos capas principales: la Membrana Electrolítica Polimérica (PEM) y los Electrodo, a su vez formados por subcapas de electrocatalizadores, usualmente constituidas por catalizadores de base Pt soportado sobre carbón (Pt/C), y la capa difusora de gas (GDL) la cual permite el acceso uniforme de gases combustibles y oxidantes hacia los electrodos (**Figura 3**).<sup>10</sup>

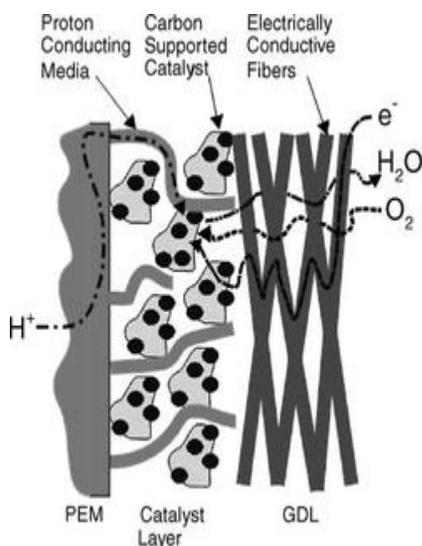


Figura 3. Esquema de un MEA

Para operar correctamente debe cumplir con tres funciones básicas:

1. La membrana debe conducir iones de Hidrógeno o cationes, pero debe descartar los electrones para evitar un efecto de corto circuito de la celda.
2. No debe permitir el paso de cualquier gas al otro lado de la celda (gas crossover).
3. Debe soportar el ambiente reductor del cátodo, así como el ambiente oxidante del ánodo.<sup>11</sup>

Esta membrana semipermeable puede estar constituida solamente por polímeros o materiales compósitos embebidos en una matriz polimérica. Para celdas de intercambio protónico, la más popular cuenta con un ionómero llamado NAFION® (polímero de ácido perfluorosulfónico hidratado), fabricado por la empresa DuPont, que entre sus características principales destaca la excelente estabilidad térmica y mecánica, alta conductividad de cationes, resistencia al ataque químico y alta selectividad y permeabilidad al agua.<sup>12</sup> Sus aplicaciones no se limitan a celdas de combustible, también se utiliza en electrólisis del agua, tratamientos térmicos de metales, baterías, sensores, como liberador de fármacos, etc. En el

caso de las celdas de intercambio aniónico aún se están investigando diferentes polímeros que puedan resultar tan eficientes como el Nafion en sus contrapartes para medio ácido.<sup>13</sup>

Es importante la correcta humidificación de la membrana, ya que, si la cantidad de agua es insuficiente, disminuye la conductividad iónica y la adherencia de la membrana al electrodo. Si es excesiva, los gases reactantes pueden ser diluidos y los electrodos pueden inundarse.<sup>6</sup>

Existe una interfase triple entre el combustible, el catalizador y la membrana polimérica, por lo que regularmente antes de prensar las partículas de catalizador sobre la membrana, se agrega una cantidad bien calculada de aglutinante ionomérico (p. ej. el Nafion líquido), asegurando la conductividad iónica y el correcto transporte de gases.

### 2.1.2 Celdas de combustible de Alcohol Directo (DAFC).

Dentro de las PEMFC se encuentran subclasificaciones de las mismas, ya sea por el medio electrolítico que utilicen (ácidas o alcalinas) o por el combustible que oxiden, que puede ser gaseoso (hidrógeno) o de líquido directo (DLFC). Dentro de éstas últimas, se incluyen las celdas de alcohol directo (DAFC) como las de metanol (DMFC), etanol (DEFC), o glicerol<sup>14</sup>. En el diagrama de la **Figura 4** se muestra una clasificación general de las celdas de combustible.

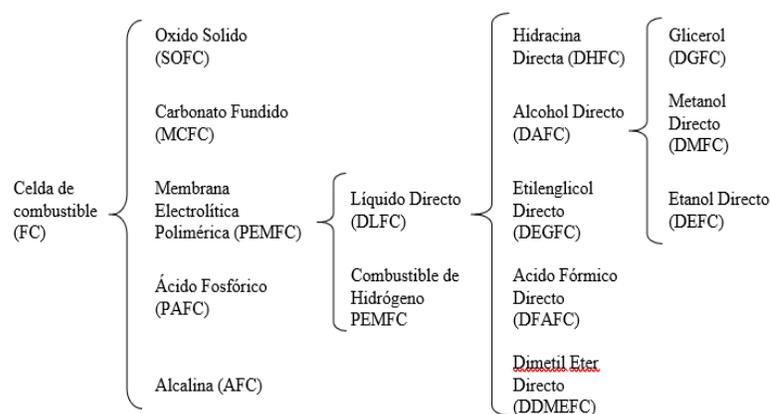


Figura 4. Clasificación de las celdas de combustible.



### 2.1.2.1 Celdas de combustible de etanol directo (DEFC).

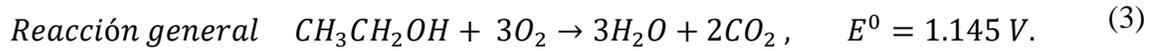
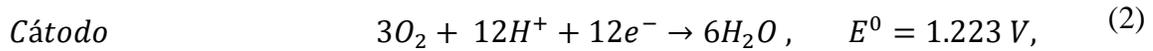
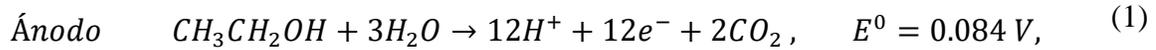
Como habíamos mencionado anteriormente, un problema común en las celdas de combustible con MEA es el “cruce de gas”, donde una pequeña cantidad de combustible migra a través del electrolito sin producir corriente en la celda. Para reducirlo se optimizan algunos aspectos como hacer más eficiente el catalizador del ánodo (cuidando una relación de costo-beneficio razonable), controlar la alimentación de combustible decrementando su concentración para evitar su exceso o hacer más gruesa la membrana electrolítica.<sup>15</sup>

Sin embargo, en las celdas de combustible de etanol directo (DEFC) se ve una disminución del cruce de gas y una mejoría en el desempeño del cátodo debido a la menor permeabilidad de la membrana de Nafion y lenta cinética de oxidación. Algunas causas del aumento del cruce de gas en celdas DEFC, son las elevadas temperaturas, aumento de densidad de corriente y concentración de combustible, por lo que hay que tener cuidado en el diseño de la celda<sup>16</sup>.

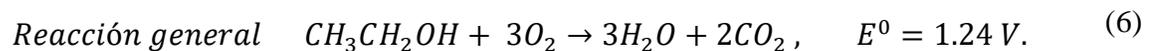
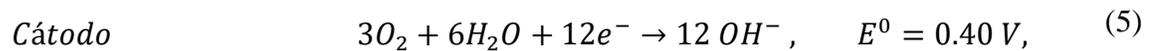
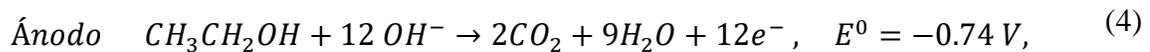
Entre las ventajas del uso de etanol sobre el metanol en la industria se encuentra la mayor cantidad de producción de electrones, la menor toxicidad del combustible, la facilidad de obtención del combustible mediante biomasa, maíz, azúcar de caña, trigo, entre otros; y la cadena de suministro ya disponible en el mundo<sup>17</sup>.

### 2.1.2.2 Mecanismos de Reacción en DEFC.

Los mecanismos y rutas de reacción dependen del medio electrolítico utilizado en la celda. Para celdas del tipo DEFC en medio ácido son<sup>2</sup>:



Del mismo modo, se presentan a continuación los mecanismos generales de reacción para celdas de combustible de etanol directo en medio alcalino (ADEFC):

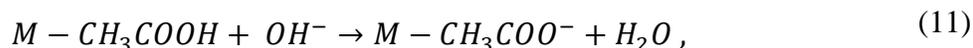
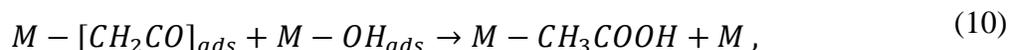
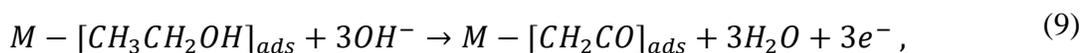
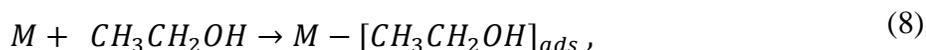
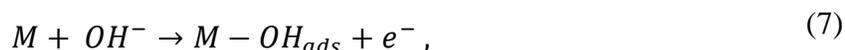


Al comparar las ecuaciones 3 y 6 se observa una pequeña contribución adicional en el potencial eléctrico aprovechable para la generación de energía eléctrica (alrededor de 100mV) ocurriendo reacciones mucho más rápidas que en las celdas del tipo ácido. Otra ventaja de este tipo celdas es la inhibición del efecto cross-over del etanol ya que el flujo de iones se realiza en la dirección opuesta al flujo de protones de las celdas ácidas. Sin embargo, al quedar claro que los iones  $\text{OH}^-$  son los responsables del transporte, se presentan problemas de carbonización del electrolito, por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  generado se combina con el  $\text{OH}^-$  dando lugar a la especie carbonosa  $\text{CO}_3^{2-}$  que puede formar sales precipitadas que bloquean los sitios catalíticos y modifican el pH del electrolito, disminuyendo así la eficiencia de la celda



con el tiempo. El principal problema de las celdas alcalinas es la estabilidad físico-química de la membrana de intercambio aniónico (AEM), la cual disminuye su eficiencia con el uso continuo<sup>18</sup>.

El mecanismo de electro-oxidación de etanol (ROE) en medio alcalino sobre metales nobles aún no está bien claro, sin embargo, se ha propuesto con base en los productos de reacción mediante espectroscopía FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) del modo siguiente<sup>19</sup>:

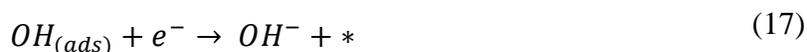
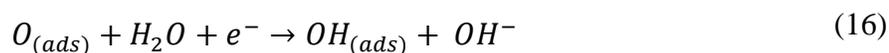
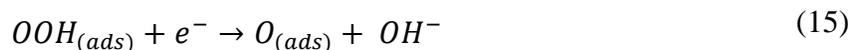
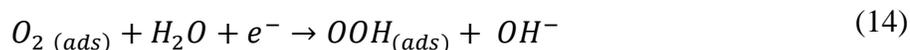


De la reacción anterior, es importante observar que el intermediario etoxi es removido por los iones hidroxilos para formar acetato y en este punto cabe señalar que al ser estudiado el efecto de la concentración del etanol y el electrolito (KOH), una mayor concentración de etanol aumenta la densidad de corriente en potenciales bajos sugiriendo una aceleración del etoxi adsorbido en la superficie metálica, pero en potenciales mayores, la mayor concentración de etanol disminuye la respuesta de corriente debido a la falta de iones conductores.



En celdas del tipo DAEF la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) es la limitante en el proceso completo de oxido-reducción de la celda. La RRO ocurre en el cátodo mediante dos rutas principales: la primera es descrita como la reducción de 4 electrones desde  $O_2$  a  $OH^-$  y la segunda, como la reducción de 2 electrones desde  $O_2$  a  $O_2H^-$ , siendo más compleja y con mayor cantidad de pasos intermedios dependiendo si los mecanismos son asociativos o disociativos como se muestra a continuación<sup>20</sup>:

- a) Mecanismo Asociativo, comenzando con la adsorción asociativa de  $O_2$  en el sitio disponible de la superficie del catalizador (\*)



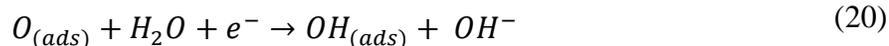
Por esta ruta, el  $O_2$  acepta un total de 4  $e^-$  producidos a partir de 4 iones  $OH^-$ . Por otro lado, si el subproducto  $OOH_{(ads)}$  acepta solo un electrón, la desorción puede ocurrir en donde los iones peróxido se formen y dejen libre el sitio catalítico finalizando la cadena de reacción y, por tanto, la RRO de 2  $e^-$ , como se describe a continuación:



- b) Mecanismo Disociativo en donde, al no ocurrir las ecuaciones (13) a (15), se simplifica la reacción ya que el  $O_2$  adsorbido en los sitios activos disponibles se



disocia en dos  $O_{(ads)}$ . Al igual que en el mecanismo anterior se consumen 4 electrones para completar la RRO:



En la **Tabla 1** se presenta un resumen de las rutas de reacción descritas anteriormente junto con sus potenciales termodinámicos<sup>20</sup>:

**Tabla 1. Rutas de reacción de RRO en electrolitos acuosos**

Electrolito	Ruta de Reacción	Potencial de Reacción (V vs. NHE)
Alcalino	Ruta de 4 electrones:	
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$	+ 0.401
	Ruta del peróxido:	
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH_2^- + OH^-$	- 0.065
	$OH_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	+ 0.867
O bien		Descomposición
Ácido	Ruta de 4 electrones:	
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1.229
	Ruta del peróxido:	
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+ 0.67
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1.77
O bien		Descomposición



Resulta claro que la disminución del sobrepotencial y las mejoras en la cinética de reacción involucran evitar la producción de  $\text{HO}_2^-$  en medio alcalino (y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el caso del medio ácido) para una mejor generación por la ruta de 4 electrones. Por supuesto, la naturaleza del electrocatalizador puede mejorar los mecanismos de reacción para una mayor producción de electrones.

## **2.2 ELECTROCATALIZADORES.**

La síntesis y caracterización de nanopartículas con un tamaño, forma y composición uniformemente controlados son la clave para el desarrollo de catalizadores avanzados que pueden ser empleados en diversas reacciones químicas. Las nanopartículas bimetálicas y multimetálicas han tenido gran interés en recientes años debido a sus inusuales propiedades físicas y químicas, mismas que han demostrado tener un enorme potencial en un sinnúmero de aplicaciones, desde procesos catalíticos, en la industria de transformación, la medición, pasando por componentes electrónicos, entre muchas otras.

La presencia de un segundo o tercer metal en una nanopartícula modifica las interacciones físicas y químicas entre sus átomos, promoviendo cambios en la superficie, en su estructura, reactividad y en muchas otras propiedades. Para el diseño óptimo de electrocatalizadores nanométricos, principalmente los utilizados en celdas de combustible, es importante conocer tanto la eficiencia como la estabilidad estructural de la nanopartícula, por lo que se busca una configuración específica que pueda exhibir propiedades distintivas que mejoren el funcionamiento para el cual fueron diseñadas.



### 2.2.1 Soporte para catalizador.

Los recientes avances en nanotecnología han permitido estudiar varios tipos de materiales nano-estructurados de carbono, como los nanotubos (CNT)<sup>21</sup>, nanofibras (CNF)<sup>22</sup>, el carbono mesoporoso ordenado (OMC)<sup>23</sup> y óxido de grafeno (GO)<sup>24</sup> para ser utilizados como soportes de las fases activas de los electrocatalizadores. Todos cuentan con buena conductividad eléctrica y buenas propiedades termomecánicas aunque, por el momento, resultan de costosa elaboración. Si el objetivo de los estudios es hacer de las celdas de combustible un recurso económicamente viable para la obtención de energía, todos los materiales, incluyendo el soporte a utilizar, debe ser de un material poroso, asequible, liviano, abundante y de fácil extracción o elaboración, que además cuente con una elevada conductividad térmica y buena estabilidad química, como el negro de carbón (black carbon) u otro tipo de carbón activado<sup>25</sup>.

Aunque se ha estudiado el efecto de soportar el catalizador en muchos tipos de carbón black, una característica importante del soporte es que debe tolerar la corrosión presente a potenciales cercanos al Voc (Voltaje de Circuito Abierto) de la monocelda siendo de un valor entre 0.9 a 1.0 Volts. Mientras más alto sea el Voc más rápido se oxida y, aunado a la presencia de metales nobles, puede acelerar la corrosión del carbón. Este fenómeno dio lugar al uso de carbones más “grafitizados conduciendo a otro problema: la reducción del área superficial donde se pueden alojar las NPs (**Figura 5**). Se ha optado por el uso de un tipo de carbón que ofrece una elevada resistencia a la corrosión y al mismo tiempo una buena superficie de anclaje, como el carbón Vulcan<sup>®</sup> XC-72 de Cabot Corporation.

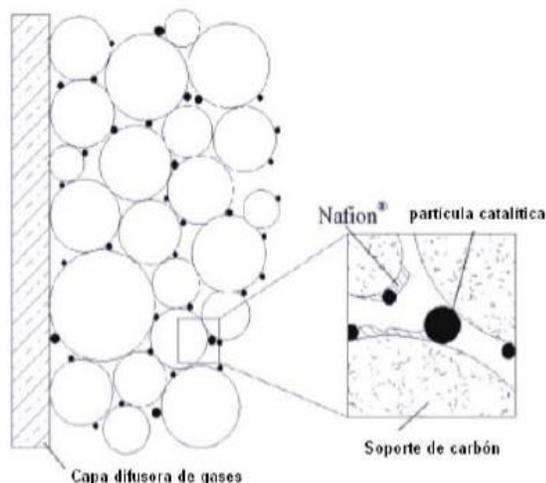


Figura 5. Soporte de partículas en carbón.

### 2.2.2 Catalizadores base Platino.

Los catalizadores basados en Platino (Pt) son ampliamente utilizados en este tipo de celdas, tanto para las reacciones oxidativas como para la reducción de oxígeno<sup>26</sup>. El Pt como metal puro cuenta entre sus características más importantes la más alta capacidad catalítica, estabilidad y selectividad, continuando con la facilidad del sellado, montaje y manejo por las características sólidas del electrolito, además de no presentar corrosión derivado del uso de ácidos y bases<sup>27</sup>.

Entre las desventajas del uso del Pt como catalizador se encuentran un alto costo de producción, así como su facilidad de envenenamiento (poisoning) debido a especies carbonosas adsorbidas en su superficie, especialmente el monóxido de carbono (CO)<sup>28</sup>. Existen dos formas de disminuir este efecto: mantener las especies fuera del sistema o alejar el metal catalizador con otros elementos. Actualmente se estudian las aleaciones con uno o varios metales, la deposición de capas de Pt encima o debajo de otro metal, la aleación tipo

núcleo-coraza (core-shell) y la variante donde el Pt mantiene la estructura de la aleación después de remover el otro metal.<sup>3</sup>

Se han estudiado una extensa variedad de catalizadores con base Pt, ya sea monometálico, bimetalico o multimetalico, como Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Cr/C Pt-Fe/C, Pt-Ir/C, Pt-Mn/C, Pt-Mo/C, Pt-Ni/C, Pt-Pd/C, Pt-Rh/C, Pt-Ru/C, Pt-V/C, Pt-Ru-Al<sub>4</sub>, Pt-Ru-Mo/C, Pt-Ru-Cr/C, Pt-Ru-Ir/C, Pt-Ru-Mn/C, Pt-Ru-Nb/C, Pt-Ru-Ni/C, Pt-Ru-Pd/C, Pt-Ru-Ro/C, Pt-Ru-V/C, Pt-Ru-Zr/C<sup>29</sup>. A continuación, algunas comparativas de su uso en celdas (**Figura 6**).

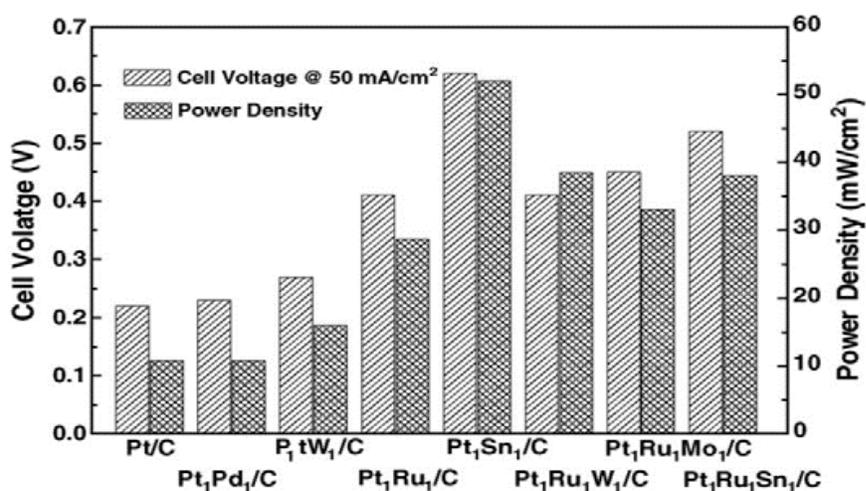


Figura 6. Comparativa en celdas de combustible con catalizadores base Pt

### 2.2.3 El Paladio como catalizador.

El Paladio (Pd), comparado con el Pt, es menos utilizado como catalizador en celdas de combustible, pero puede desempeñar un papel clave tanto en el lado de oxidación de combustible, siendo buen catalizador en la purificación, almacenaje y detección de hidrógeno, como en la reducción de oxígeno del lado catódico<sup>30</sup> (**Figura 7**). En menor medida, el Pd también es susceptible de envenenamiento por CO producido en medio de la

reacción de oxidación de moléculas orgánicas simples y también de otras moléculas como el  $\text{H}_2\text{S}$  en procesos de purificación de hidrógeno<sup>31</sup>.

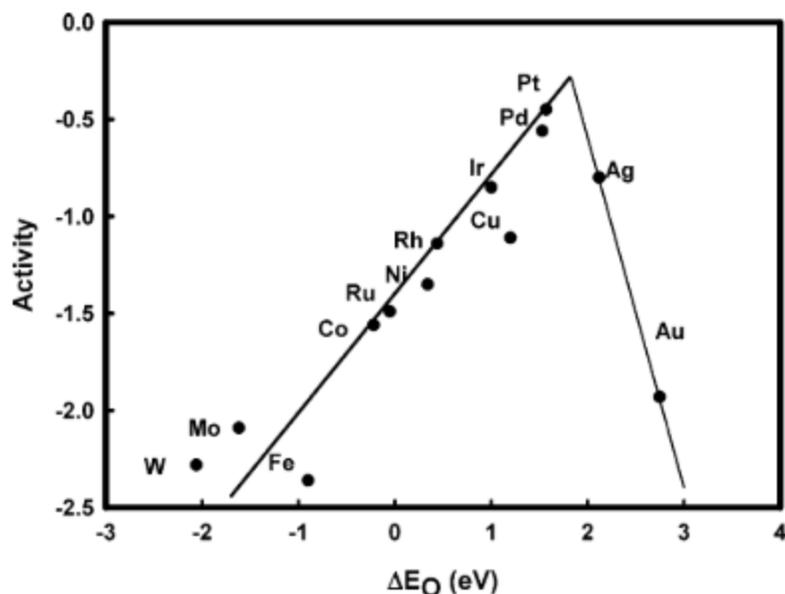
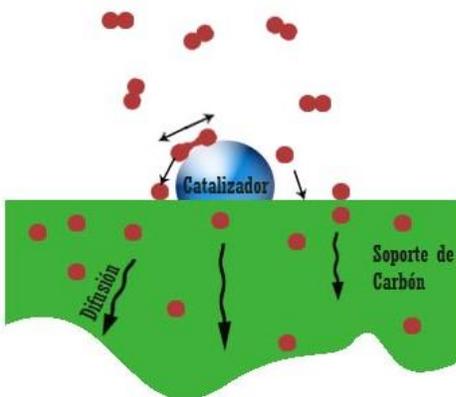


Figura 7. Tendencias en la actividad de reducción de Oxígeno como función de la energía de enlace.

Al igual que en el caso del Pt, las aleaciones ayudan a mejorar el desempeño del catalizador comparándose con uno formado por metal puro. Un ejemplo ocurre para la aleación PdAg (la cual es la más utilizada en la industria de la extracción de hidrógeno) donde la red cristalina está pre-expandida por los átomos de plata, permitiendo que la red se encuentre menos propensa a la fragilización por adsorción de hidrógeno (Hydrogen Embrittlement), principal agente causante de fracturas en la membrana purificadora<sup>32</sup>. Se ha encontrado que el valor óptimo de permeabilidad de hidrógeno se presenta cuando la relación de plata es de 23% wt.

Otro ejemplo se observa en la comparativa del Pd puro que muestra propiedades críticas para almacenamiento de hidrógeno, como su relativa ligereza, su rápida cinética de adsorción, fácil activación, baja temperatura de disociación (descomposición), propiedades

termodinámicas afines, estabilidad para largos ciclos de uso y buena reversibilidad; en contraparte se encuentran propiedades adversas como su alto costo por ser metal precioso y poseer baja densidad gravimétrica para almacenar hidrógeno<sup>4</sup>. De ahí que sea utilizado como un catalizador que facilita a otros metales con baja cinética de hidrogenación y deshidrogenación a reducir el tiempo de formación de hidruros (por ejemplo,  $MgH_2$ ). Otro material prometedor para el almacenamiento de hidrógeno es el carbón, siendo ligero y barato, con buena reversibilidad y rápida cinética de adsorción<sup>33</sup>. La diferencia con los hidruros metálicos reside en la acumulación de moléculas de hidrógeno (no disociado) en su superficie microporosa, y ya que por sí solo no puede adsorber grandes cantidades de hidrógeno a temperaturas y presiones ambientales, se puede apoyar de un catalizador metálico. El proceso completo se le denomina “mecanismo de derrame de hidrógeno” (hydrogen spillover mechanism), donde el catalizador disocia la molécula de hidrógeno, luego los protones viajan hacia el soporte de carbón y se difunden en él<sup>34</sup> (**Figura 8**).



**Figura 8. Mecanismo de derrame de Hidrógeno.**

En general, el fenómeno de “derrame” sucede en todo tipo de celdas de membrana electrolítica polimérica, describiendo el transporte ya sea de oxígeno o de iones hidroxilo. Específicamente se observa en celdas de combustible del tipo AEM-DEFC, donde los

aniones son transportados por el electrolito acuoso a través del soporte y la membrana<sup>35</sup>. Es bien sabido que, al reducir el tamaño del catalizador a niveles nanométricos, se aumenta la frecuencia de contacto superficial entre el metal de transición y el combustible, por lo que la eficiencia en la celda de combustible aumenta de manera considerable<sup>36</sup>.

En la actualidad se ha demostrado que las aleaciones con Pd presentan buen desempeño en celdas tipo DAFC con combustibles como etanol y metanol.<sup>4</sup> Existen diversos estudios sobre el uso de partículas con base de Pd como electrocatalizadores para celdas de combustible. Por mencionar algunas de ellas: Pd puro, Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-Sn-ZrO<sub>2</sub>, Pd-Au, Pd-Ag, AgPd-Pt. En la **Figura 9** se muestran ejemplos de catalizadores base Pd para celdas alcalinas de etanol directo y, en mW/cm<sup>2</sup>, su producción comparativa de energía eléctrica<sup>2</sup>.

Table 2 – Several model of alkaline direct ethanol fuel cell with maximum power density (MPD), of some Pt-free [1].					
Fuel	Anode	Cathode	Electrolyte	Temperature (°C)	MPD mW cm <sup>-2</sup>
Ethanol + KOH	Pd-(Ni-Zn)/C	Fe-Co HYPERMEC™	A-006, Tokuyama	20	58
				80	170
Ethanol + KOH	RuV/C	Co-TMPP/C	PBI	80	90 air
					110 O <sub>2</sub>
Ethanol (1 M) + KOH (1 M)	Pd <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> /C	Fe-Co HYPERMEC™	A201, Tokuyama	60	44
Ethanol (3 M) + KOH (5 M)				60	90
Ethanol + KOH	Ni-Fe-Co HYPERMEC™	Fe-Co HYPERMEC™	A201, Tokuyama	40	60
Methanol + KOH	Pd/MWCNT	Fe-Co HYPERMEC™	A-006, Tokuyama	20-22	7
Ethanol + KOH					18
EG + KOH					5
Ethanol + NaOH	PdNi/C	Pt/C	Nafion 117	60	240 [2]
Ethanol + NaOH	PdNi/C	Pt/C	Nafion 211	60	360 [49]

**Figura 9.** Máxima densidad de potencia (MPD) en DEFC con catalizadores base Pd

### 2.3 SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES.

Existen diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas dependiendo su naturaleza o composición químicas y se clasifican, generalmente, en dos grupos: si la formación de las nanopartículas viene desde un elemento más grande (bulk) mediante una conminución de “arriba hacia abajo” o “top-down” como pueden ser la molienda mecánica, fotolitografía,



litografía por haz de electrones, anodización, entre otros<sup>37</sup>; o si la formación del material se lleva a cabo mediante la unión átomo por átomo para la obtención de un elemento más grande desde “abajo hacia arriba” o “bottom-up”, por ejemplo, el método hidrotermal, deposición química de vapor, descomposición térmica y ablación laser, templado, combustión, método por fase gaseosa, por radiación de microondas, método sol-gel convencional y método solvo-termal, en donde podemos clasificar el método del poliol por utilizar solventes distintos al agua<sup>38</sup>.

Desde que F. Fievet, J.P. Lagier y M. Figlarz en 1989 establecieron las bases para implementar la síntesis del poliol<sup>39</sup> definiéndose como aquella que utiliza alcoholes polihídricos multivalentes (etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, butanediol, propanediol, pentanediol, etc.) como principal reductor y medio de solución, la técnica ha sido ampliamente utilizada debido al buen control de crecimiento y al poco nivel de aglomeración que ofrece mediante la simple modificación de los parámetros de precipitación, como la concentración del metal precursor y el agente reductor, el tiempo y temperatura de reacción o la viscosidad del medio.

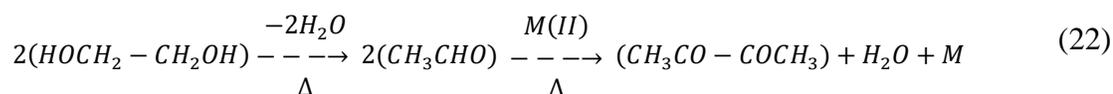
La síntesis del poliol se ha utilizado para la obtención de partículas metálicas, óxidos, calcogenuros y hasta elementos no metálicos<sup>40</sup>. Debido a la basta diversidad de tipos de polioles, el método se vuelve flexible y adaptable a las necesidades específicas de la investigación, por principio, el punto de ebullición, la viscosidad y la polaridad aumentan en forma directa en relación al peso molecular del poliol utilizado. La mayor ventaja se encuentra en que los polioles pueden ser considerados como solventes “parecidos al agua” pero con mayor punto de ebullición, ya que son un poco menos polares, pero con buenos efectos quelantes que ayudan al control de crecimiento de las partículas como estabilizadores



coloidales<sup>41</sup>. Otra ventaja importante es que el alto punto de ebullición permite llegar a temperaturas superiores a los 300°C sin necesidad de elevar la presión o utilizar autoclaves y, bajo esas condiciones, regularmente se pueden obtener fases altamente cristalinas directamente desde una fase líquida<sup>42</sup>. Por último, podemos mencionar que los polioles son amigables con el medio ambiente (comparados con otros solventes) puesto que tienen un nivel bajo a moderado de toxicidad y una alta biodegradabilidad.<sup>40</sup>

Para entender la síntesis de polioles, debemos partir de las condiciones experimentales, en las que los compuestos metálicos inorgánicos en forma de polvo (mediana o altamente solubles) son disueltos en un poliol líquido como etilenglicol, dietilenglicol o la mezcla de ambos, para que la suspensión pueda ser agitada y calentada hasta una temperatura cercana al punto de ebullición del solvente. En general, el poliol actúa al inicio como un buen solvente gracias a su alta constante dieléctrica y posteriormente funciona como agente reductor donde ocurren la nucleación y el crecimiento. Después de cierto tiempo, el precursor se reduce completamente a pequeñas partículas metálicas suspendidas en un medio junto con otros residuos de la reacción.

La reacción general de reducción de un compuesto metálico por el método del poliol comienza con la deshidratación del etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), seguida de una doble oxidación de acetaldehído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) para formar el metal reducido (M), además de diacetilo (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) y agua<sup>39</sup>:





Para el diseño y síntesis de NPs metálicas, el método del poliol resulta ser una buena opción ya que provee un buen control del tamaño, forma, composición y una cristalinidad bien definida<sup>43</sup>.

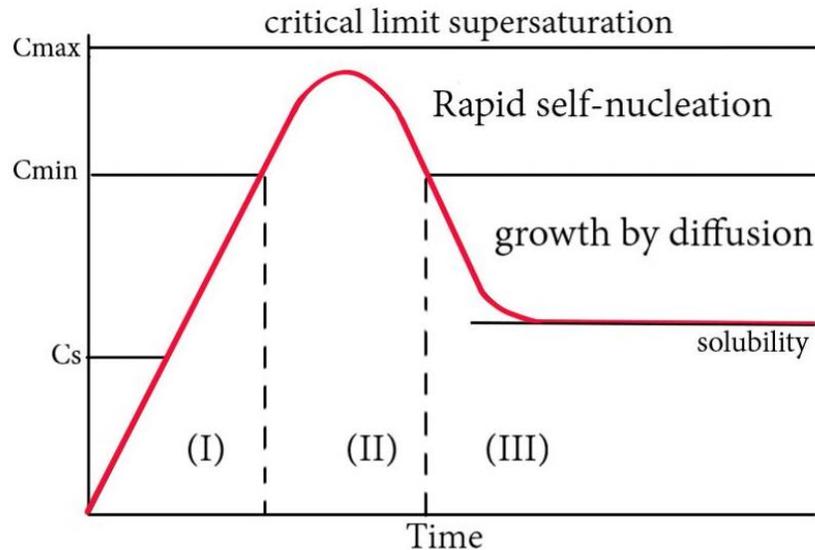
### 2.3.1 Nucleación y Crecimiento.

Para poder elaborar un estudio preciso de la actividad electrocatalítica de un material siempre se busca mayor homogeneidad en el tamaño, la forma y la estructura de las nanopartículas (llamado “sistema homodisperso”), por lo que es preciso conocer el proceso de la nucleación homogénea y de la heterogénea.

Se sabe que la precipitación de un precursor sólido desde una solución sobresaturada ocurre en dos pasos: la nucleación y el crecimiento. La nucleación homogénea ocurre en el instante en que pequeñas partículas metálicas se forman, de manera espontánea, desde la solución sin la necesidad de impurezas que la promuevan. Posterior a la nucleación, las partículas continúan su crecimiento hasta el agotamiento total del material precursor disuelto. Para obtener partículas monodispersas es importante que los procesos de nucleación y crecimiento estén totalmente separados como lo expresa el Modelo de LaMer<sup>44</sup>.

El diagrama de LaMer parte de una solución donde va aumentando la concentración de especies metálicas hasta llegar a un punto de saturación mínimo ( $C_{min}$ ). A partir de ese punto, la reacción de reducción se lleva a cabo en un tiempo muy corto alcanzando un punto crítico de supersaturación ( $C_{max}$ ), llevando espontáneamente a la nucleación y una disminución de soluto por debajo del nivel crítico de saturación. A partir de ese punto, y ya contando con una gran cantidad de núcleos formados, comienza la etapa de crecimiento. Mientras existan especies metálicas en la solución que puedan adherirse a los núcleos, ya

sean iones libres, átomos u otros núcleos, las nanopartículas seguirán creciendo, siendo importante el control de esa reacción para obtener partículas uniformes<sup>45</sup> (**Figura 10**).



**Figura 10. Modelo de LaMer de nucleación para un sistema monodisperso, donde la region (I) es la zona de saturación, la región (II) es de nucleación y la región (III) de crecimiento.**

Para obtener un buen control de tamaño promedio de partículas, al inicio debemos provocar una nucleación suficientemente rápida, seguida de un crecimiento constante y paulatino, tan solo añadiendo la cantidad de soluto necesaria por debajo del nivel crítico de nucleación para evitar aglomeraciones y nuevas nucleaciones no deseadas.

Mediante la variación de algunos parámetros podemos modificar el tamaño final de partícula, como ejemplo se encuentra la disminución de tamaño promedio cuando la solución está a mayor temperatura. Se puede atribuir a que una alta temperatura promueve la nucleación de un mayor número de partículas, dejando muy por debajo la concentración de soluto para hacerlas crecer<sup>46</sup>.



Otro parámetro a variar es la concentración inicial de soluto/poliol, donde se observan mayores tamaños de partícula mientras más grande sea esta relación. Se puede atribuir a que el número de núcleos formados durante el proceso de nucleación rápida se mantiene independiente de la cantidad de material inicial añadida al sistema.

Importante también es darle tiempo suficiente para llevarse a cabo a la reacción y consumir todo el material precursor.<sup>39</sup>

En el caso especial de los metales nobles, la reacción carece de la formación de fases metálicas intermedias, por lo que, además de reaccionar a una temperatura menor a la de ebullición del polioliol, también se tiene que tener especial cuidado en evitar la coalescencia (coagulación) de las partículas mediante el uso de un protector o inhibidor polimérico natural o sintético llamado “surfactante”, que puede ser el mismo polioliol (como en el caso de los materiales ferromagnéticos), el ácido oleico, oleilamina, PVP (polivinil-pirrolidona), etc.<sup>47</sup>

Otra forma de elaborar partículas con un alto control de forma y tamaño es mediante la nucleación heterogénea, que es llevada a cabo bajo los mismos principios mencionados anteriormente, con la diferencia de evitar la nucleación rápida y separarla bien del proceso de crecimiento. Esto es logrado a través de la “inseminación o *seeding*”, donde se parte de pequeños núcleos formados en un proceso independiente, para luego agregar pequeñas cantidades de soluto (alícuotas) y promover un crecimiento muy lento y controlado.

Resulta claro que, antes de provocar la nucleación homogénea, se pueden generar núcleos de manera heterogénea mediante la adición de partículas de un material diferente al que deseamos crecer, o bien, crearlos *in situ* agregando algún precursor metálico de fácil nucleación. En esta última metodología se tiene que tener cuidado de no agregar materiales



incompatibles entre sí ya que se pueden obtener núcleos de diferente material y combinaciones no deseadas. También se deben cuidar la correcta cantidad y velocidad de adición de precursor, de modo que no sea tan baja como para hacer “competir” la nucleación homogénea y la heterogénea, y no tan alta como para provocar la coagulación los núcleos o la formación de nuevos núcleos que puedan afectar la forma final de las nanopartículas metálicas.<sup>39</sup>

### **2.3.2 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA.**

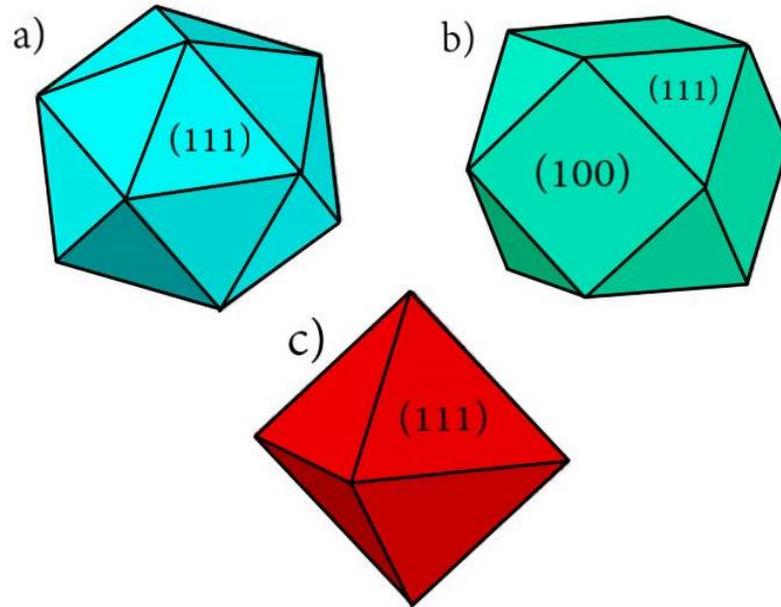
Mucho se ha hablado sobre la forma que adquieren las nanopartículas obtenidas mediante diversos métodos de síntesis con diversos surfactantes, reductores y precursores. Específicamente con la síntesis del poliol se pueden obtener desde nanotubos, nanocables, bastones, partículas esféricas, cubo-octaedros, icosaedros, decaedros, y muchas más formas a partir de un mismo material tan solo variando ligeramente los parámetros antes mencionados. Algunos materiales crecen en formas preferenciales debido a su estructura cristalina y propiedades superficiales e intrínsecas del material. Tan solo algunos ejemplos de morfologías de materiales metálicos obtenidos mediante la síntesis del poliol se muestran en la **Tabla 2** elaborada por H. Dong, Y.-C. Chen y C. Feldmann, en 2015<sup>40</sup>:

Tabla 2. Ejemplos de nanomateriales metálicos obtenidos mediante síntesis del polirol<sup>40</sup>

Metal	Particle size (nm)	Shape	Polyol
Fe	10–150	Spheres	EG
FeCo	30	Spheres	EG
Co	20 × 50–275	Rods	BD
Ni	15	Spheres	Castor oil (natural polyol)
	11 × 75	Rods	
Ru	2–6	Spheres	EG, PDO, BD
Ru	1.4–7.4	Spheres	EG, DEG, TrEG <sup>a</sup>
Rh	2–50	Various	EG, DEG, TrEG, TEG <sup>a</sup>
Rh	11	Tripods	EG
Rh	6.5 (edge length)	Polyhedra	EG
	6.5 (edge length)	Cubes	
Pd	5–15 (edge length)	Bipyramids	EG
Pd	2 (diameter)	Wires	Various
Pd	16	Icosahedra	DEG
PdNi	9–11 (edge length)	Cubes	PD
PdCo	4–7	Spheres	EG
PdRh	3	Dendrites	EG
PdCu	3.5–5.8	Spheres	EG
PdAg	5.5	Spheres	EG
PdBi	100 (edge length)	Crystals	EG
Pt	10–15 (diameter)	Branches	PDO
Pt	20–30	Flowers	EG
PtFe <sub>3</sub>	3.3	Spheres	EG
Pt <sub>3</sub> Co	2.3	Spheres	EG
PtNi	4–5	Spheres	EG
PtRh	6–11	Spheres	BD
PtRu	1–5	Spheres	EG
PtZn	3–5	Spheres	EG
PtSn	2–5	Spheres	EG
PtPdBi	3–5 (diameter)	Wires	EG
Cu	2	Spheres	EG
Ag	18–32	Cubes	EG, DEG
Ag	5–150	Spheres	EG, PDO, BD, PD
Ag	60 (diameter)	Wires	EG
AuCu	Various	Core-shell	EG
AuAg	30 × 80	Rods	EG
AuAg	43–54	Core-shell	DEG
Sn	5–10	Spheres	DEG
Sb	50	Spheres	PD
	30 (diameter)	Wires	
Bi	30–50	Spheres	PDO
Bi <sub>3</sub> Ir	40–60	Spheres	EG
Bi <sub>2</sub> Ir	50	Spheres	EG
BiRh	60 × 20	Plates	EG

Además del material catalítico, el tamaño, la forma, la orientación cristalográfica y la cantidad de átomos superficiales de las nanopartículas modifican directamente las propiedades fisicoquímicas de la nanopartícula, aumentando o disminuyendo la capacidad catalítica que es de especial interés<sup>48</sup>. Las superficies cristalográficas {111} y {100} de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) presentan diferencias en densidad atómica, en la estructura electrónica, en los enlaces y finalmente, en su reactividad química. Se ha encontrado en diversos estudios que las superficies de la familia de planos {111} presentan

una mayor actividad catalítica comparada con otras superficies de menor indexación (y por tanto menor factor de empaquetamiento) como aquellas pertenecientes a los sistemas cúbicos de las familias  $\{100\}$  o  $\{111\}$  observadas en octaedros o cuboctaedros<sup>49</sup> (**Figura 11**).



**Figura 11.** a) Icosaedro con 20 facetas  $\{111\}$ . b) Cuboctaedro con 6 facetas  $\{100\}$  y 8 facetas  $\{111\}$ . c) Octaedro con 8 facetas  $\{111\}$ .

En las estructuras cúbicas centradas en las caras (FCC), típicas de los metales nobles, las maclas de baja energía de enlace y una energía superficial anisotrópica son las principales características que debe tener un material para promover la formación de nanopartículas multimacladas (MTP's) como la decaédrica o icosaédrica<sup>50</sup>. Ambas morfologías comparten características como estar compuestas por subunidades tetraédricas iguales unidas entre caras adyacentes (planos de la macla), encerrando entre ellas un ángulo aproximado de  $2\pi/5$  y compartiendo uno o cinco ejes de simetría.

Existe especial interés en los icosaedros que puede llegar a formar el Pd<sup>51</sup>. Un cristal icosaédrico está compuesto de 20 subunidades tetraédricas con 30 maclas miméticas,

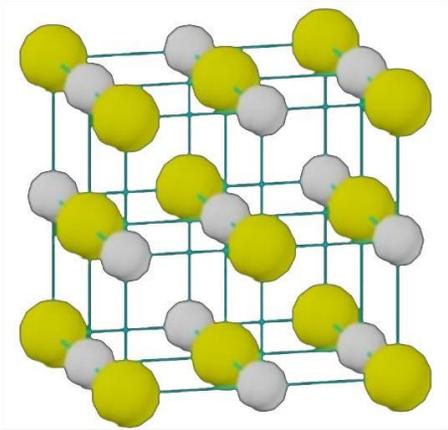


resultando en una superficie delimitada exclusivamente por 20 caras triangulares  $\{111\}$  y 6 ejes cinco de simetría<sup>52</sup>.

Para tener un buen control de forma y tamaño se pueden utilizar varias técnicas, por ejemplo, la antes mencionada “nucleación heterogénea” a partir de semillas. También es posible controlar mediante la variación de la temperatura, pues se ha visto que una reducción brusca en un baño de hielo (templado o “quenching”) genera partículas icosaédricas en la formación de Pd<sup>53</sup>. Otro ejemplo se establece en la mayoría de los reportes donde se utiliza una temperatura de síntesis ligeramente mayor a la ideal de 160 °C, provocando una reducción en la cinética de reacción y permitiendo un mejor acomodo de átomos en los espacios libres<sup>54</sup>. Lo mismo sucede con la adición lenta de precursor que permite a los átomos adheridos a esquinas y filos (sitios con mayor energía) migrar hacia las caras  $\{111\}$  mediante difusión superficial<sup>53</sup>. También la adición de ácidos incrementa la concentración de protones que disminuyen el pH de la solución, afectando el potencial de reducción del precursor y por tanto su velocidad de reacción, traduciéndolo en un mejor control y aumento del número de icosaedros obtenidos. Este último punto se observó como contraparte a la adición de sustancias alcalinas como KOH o NaOH que aceleran la reacción del sistema.<sup>53</sup>

Por último, debemos recordar que los metales como Pd, Pt, Ag y Ni presentan la estructura de un sistema cristalino del tipo FCC, específicamente del grupo espacial de las halitas (como lo es el cloruro de sodio NaCl). Debido a la proximidad de su número atómico y cercanía de los grupos de la tabla periódica, los elementos en su estado puro tienen celdas unitarias con parámetros de red muy cercanos (**Tabla 3**).

Tabla 3. Estructura, parámetros de red y Powder Diffraction File (PDF) de metales nobles

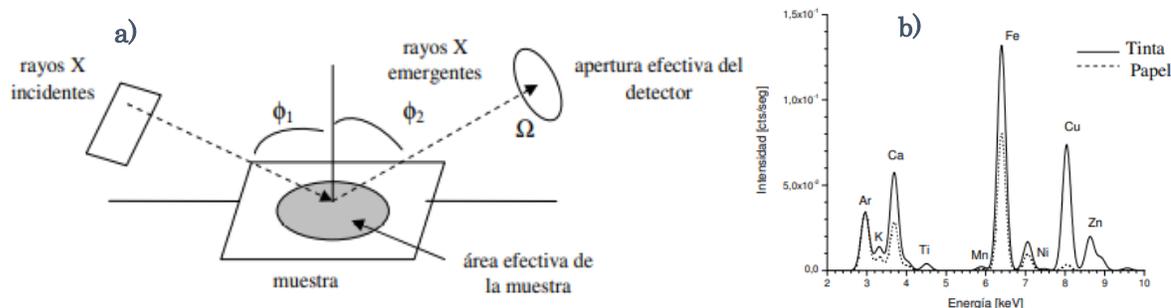
Estructura	Elementos	Parámetro de red $a_0$ [Å]	PDF#
	Ag	4.086	04-0783
	Ni	3.523	04-0850
	Pd	3.890	46-1043
	Pt	3.923	04-0802
	Ag-Pd	3.976	03-7261
	Ni-Pd	3.760	65-9444

## 2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

### 2.4.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF).

El fenómeno de fluorescencia de rayos X es utilizado para realizar un análisis químico y elemental mediante la emisión de rayos gamma o rayos X secundarios característicos. Al ser excitado el material con un haz suficientemente energético para desprender los electrones de los orbitales atómicos internos, se obliga a los electrones de orbitales externos a caer en los huecos dejados por los electrones desprendidos y, en esa transición electrónica, se pierde energía mediante la emisión fotónica, resultando ser equivalente a la diferencia energética entre ambos orbitales. La energía de radiación emitida (fluorescencia) es recolectada, identificada y clasificada al ser característica de cada material analizado (**Figura 12-a**).

Los fotones fluorescentes emitidos desde la muestra ionizan la superficie del detector, transformándolos en señales eléctricas (voltajes) con una amplitud directamente proporcional a la energía incidente, y así obteniendo un espectro que muestra picos correspondientes a las líneas de emisión características y, bajo el pico, un área proporcional a las cuentas de fotones que viajan hacia el detector<sup>55</sup> (**Figura 12-b**).



**Figura 12. a) Esquema de funcionamiento de XRF y b) ejemplo de espectro resultante**

#### 2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, se presenta el fenómeno de difracción como resultado de la dispersión e interferencia entre sí mismos en el espacio ordenado de un sólido cristalino, puesto que las distancias entre planos de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Å) y las redes tridimensionales periódicas actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos. Cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único del sólido ordenado de acuerdo con la ley de Bragg<sup>56</sup>:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (23)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación emitida,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo entre el rayo incidente el plano de dispersión<sup>57</sup> (**Figura 13**).

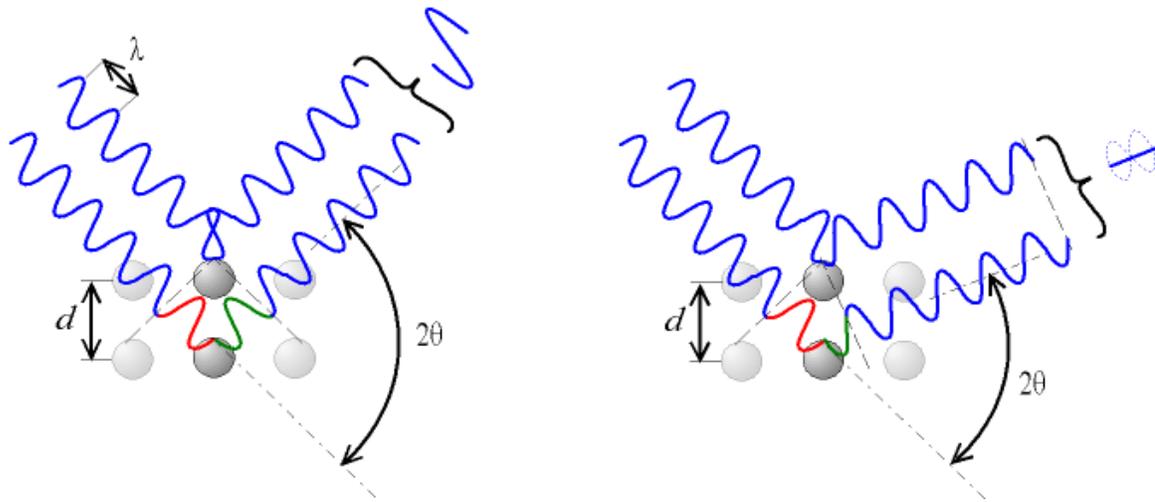


Figura 13. Fenómeno de Difracción de Rayos-X (Ley de Bragg).

Se puede determinar la composición de varias sustancias y/o fases microcristalinas presentes en un sólido (comúnmente policristalino) mediante una correcta identificación de cada difractograma característico mediante el método convencional de polvos. La técnica de polvos permite calcular el tamaño medio de cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer<sup>58</sup>:

$$d = K \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (24)$$

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

Las deformaciones del material, los defectos cristalinos, la alineación del difractómetro, la fuente de rayos X, la limpieza de la muestra y muchos factores afectan la calidad del



resultado, en especial el efecto del corrimiento de posición de la línea de difracción ( $\theta$ ) debido a la sustitución de átomos de diferente tamaño en la red cristalina original.<sup>59</sup>

### 2.4.3 Microscopía Electrónica.

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de NPs mediante el uso de un haz de electrones (con longitudes de onda pequeñas) y lentes electromagnéticas que lo enfocan. Comparada con la microscopía óptica, se pueden obtener imágenes a nivel nanométrico en escalas de grises, que permiten observar estructuras cristalinas de los materiales analizados. Existen 2 tipos principales de microscopios electrónicos, barrido y transmisión.

#### *a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):*

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

Un cañón con filamento de tungsteno acelera un haz de electrones con una energía de 5 a 30 kV en un diámetro efectivo de 0.1 a 10 $\mu$ m, pasando a través de las lentes condensadoras para reducir el haz al diámetro apropiado de la imagen. La muestra, generalmente conductora y pegada a una platina móvil de aluminio o cobre mediante cinta conductora, se coloca en la cámara. Luego los detectores crean una imagen amplificada a partir de la captación electrones secundarios (colisiones inelásticas con baja energía), retrodispersados (reflejados), rayos X y catoluminiscencia. Finalmente cuenta con dispositivos de observación y circuitos de alimentación (**Figura 14**).<sup>60,61</sup>

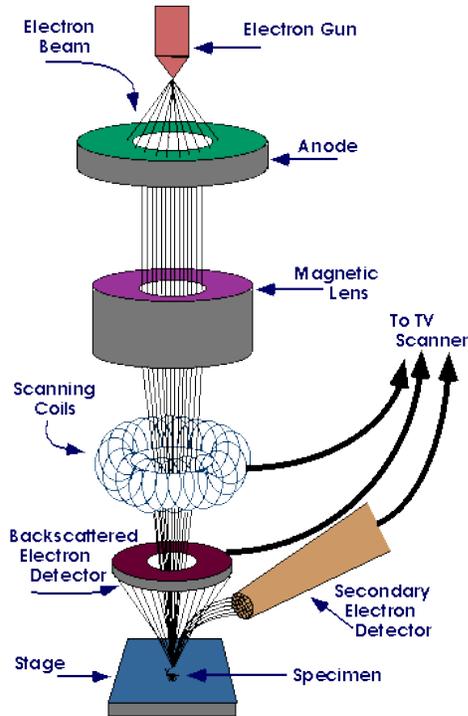


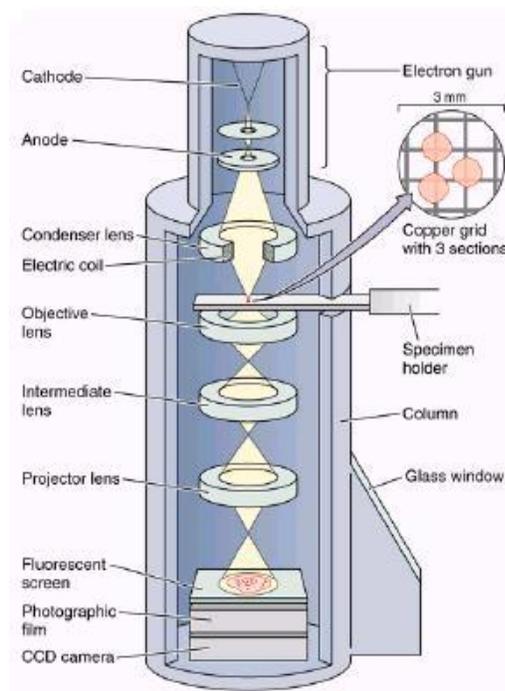
Figura 14. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

***b) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):***

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

El cañón de electrones con un filamento termoiónico (Tungsteno o Hexaboruro de Lantano) o de emisión de campo, se encuentra en una columna vertical que acelera los electrones con voltajes desde los 40 kV hasta los 1000 kV, viajando en alto vacío y pasando por las lentes condensadoras y atravesando la muestra hasta la pantalla. Cuando la muestra es irradiada, suceden dos tipos de procesos: elásticos (electrones incidentes dispersados sin pérdida de energía) e inelásticos (electrones incidentes que ceden parte de su energía a los electrones del material)<sup>62</sup>.

Cuenta además con sistemas de enfriamiento debido al calor generado por las bombas de vacío y las condensadoras. Igualmente cuenta con dispositivos de observación, como la pantalla fluorescente, monitor, placas fotográficas y cámaras. Las muestras deben ser suficientemente delgadas para ser atravesadas por el haz y ser transparentes a los electrones. La transparencia se relaciona directamente con el número atómico de los elementos presentes en la muestra. Pueden colocarse películas delgadas o polvos sobre rejillas de cobre, níquel o silicio (**Figura 15**).



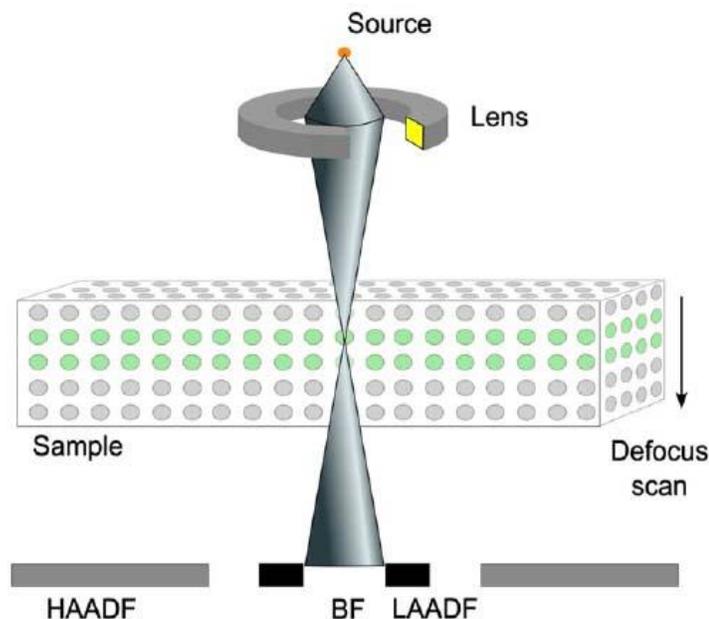
**Figura 15. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)**

La imagen puede ser afectada por el fenómeno de aberración esférica debido a que los electrones inciden paralelos al eje óptico y se desvían hacia un foco diferente. También es afectada por las variaciones de energía del electrón y la corriente del lente (aberración cromática) y el astigmatismo producido por la asimetría rotacional del lente objetivo<sup>61</sup>. Cuando se producen imágenes a partir de electrones difractados se les llaman “de campo

oscuro” (DF-TEM). Cuando se producen a partir de electrones directos sin interacción, se les llama “de campo claro”(BF-TEM).<sup>62</sup>

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

Es una técnica combinada de las anteriores llamada microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM), con la ventaja de la disminución del daño por radiación al utilizar un haz móvil sobre la muestra. La diferencia radica en que el haz se enfoca en un solo punto y barre toda la muestra. De la misma forma que en microscopía de transmisión, deben colocarse muestras delgadas que puedan ser atravesadas por el haz para detectar electrones secundarios, retrodispersados, directos, y rayos X. Con las señales se pueden realizar análisis como el mapeo mediante rayos X dispersivos (EDX), imagen anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), que permite formar imágenes con un contraste relacionado al número atómico (imagen de contraste Z), y bajo ángulo (LAADF) que muestra contraste por difracción o la diferencia de grosor del espécimen<sup>65</sup> (**Figura 16**).



**Figura 16. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido y transmisión**

#### d) Simulación en QSTEM

Con el objetivo de comprender mejor los resultados de la Microscopía, se utilizó el software de simulación QSTEM capaz de otorgar imágenes de super-células de gran tamaño y realizar cálculos TEM y CBED utilizando un algoritmo multicapa<sup>66</sup>. Se pueden simular imágenes para diferentes orientaciones de eje de zona, así como calcular exactamente los factores de dispersión atómica de alto ángulo y realizar la simulación cuantitativa que muestra dislocaciones e interfaces presentes en la nanopartícula.

### 2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Para obtener el comportamiento electroquímico de una muestra, sobre un electrodo estacionario sin agitación, se aplica un voltaje inicial  $E_i$  hasta llegar a un potencial de inversión  $E_\lambda$  y de regreso hasta el voltaje inicial  $E_f$ . Como resultado se obtiene una señal triangular durante un número deseado de  $n$  ciclos a lo largo del tiempo  $t$ <sup>67</sup>(Figura 17).

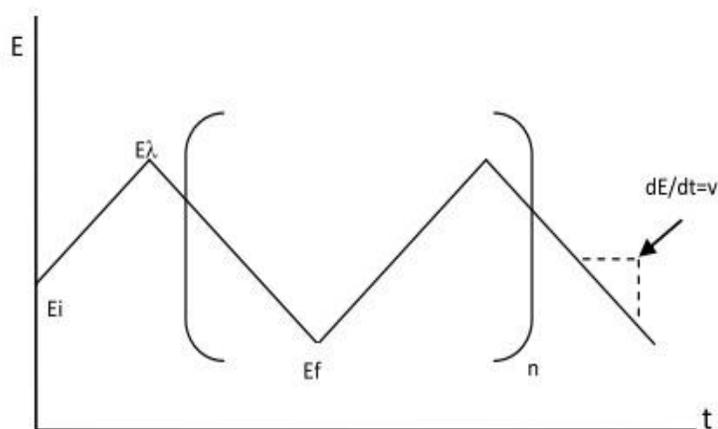
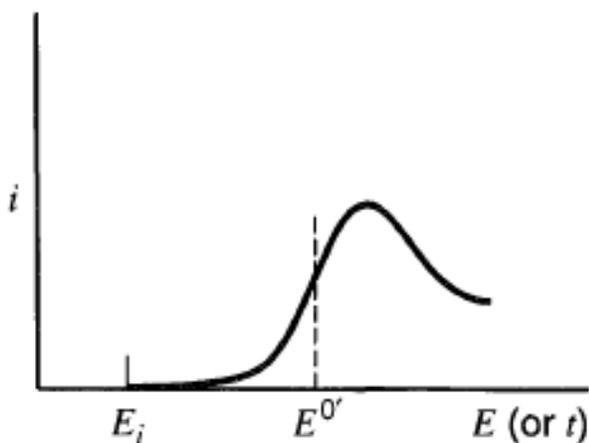


Figura 17. Voltametría de barrido triangular para  $n$  ciclos.

Sin embargo, resulta complicado medir el comportamiento electrocatalítico de una muestra solamente con el estudio del potencial como función del tiempo, especialmente si se están

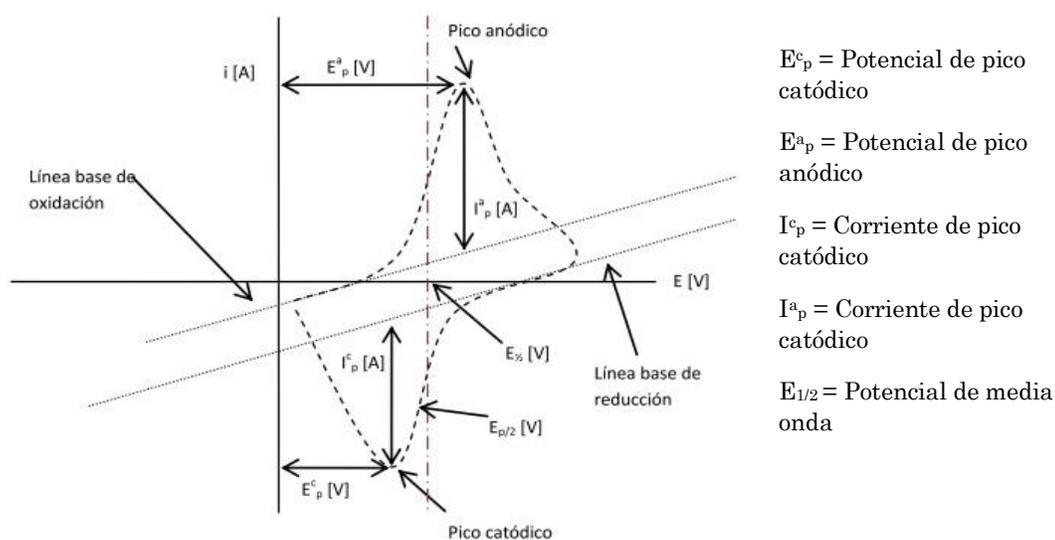
obteniendo potenciales en intervalos muy cortos, por lo que una cronoamperometría lineal de barrido de potencial que pueda relacionar la corriente y el potencial en intervalos de tiempo fijos, resulta más conveniente. Esta técnica recibe el nombre común de voltamperometría de barrido lineal (LSV) y se basa en obtener la corriente de una celda de combustible de electrodo fijo al presentar pequeños corrimientos de voltaje (hacia potenciales positivos en el caso de reacciones oxidativas y hacia potenciales negativos para reacciones reductivas) hasta llegar a un máximo de polarización de la concentración, donde dejan de suceder las reacciones del analito<sup>68</sup> (**Figura 18**).



**Figura 18.** Voltamperograma de barrido lineal (LSV)

A la respuesta obtenida al medir la corriente contra el potencial asociado durante varios ciclos de barridos directos y reversos, es conocido como voltamperograma cíclico<sup>69</sup> (**Figura 19**).

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas para determinar la capacidad catalítica de las especies, estudiar el mecanismo de reacción y sus parámetros termodinámicos, determinando rápidamente el comportamiento de las reducciones-oxidaciones (redox)<sup>68</sup>.



**Figura 19. Voltamperograma Cíclico (VC)**

Mediante esta técnica se pueden determinar mecanismos de reacción al comprobar la formación de pares redox, mediante la inversión del potencial al momento de electrolizar la especie analizada. Cada especie tiene un comportamiento único, por lo que se pueden someter a estudio varios analitos al mismo tiempo.<sup>70</sup>

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.

### 3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para evitar nueva nucleación y promover un crecimiento homogéneo de los núcleos y las corazas, en la reducción por el método del polirol se aseguró un buen control de temperatura ( $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) del aceite de silicón con un contenedor termoaislante y cuidando no sobrepasar los  $197.3^{\circ}\text{C}$  (punto de ebullición del Etilenglicol). También se colocó un condensador con agua circulante que evita la pérdida de masa. Finalmente, la adición de precursores y surfactante se realizó mediante una inyección lenta y controlada de  $50\mu\text{l}/\text{min}$ . (**Figuras 20 y 21**).

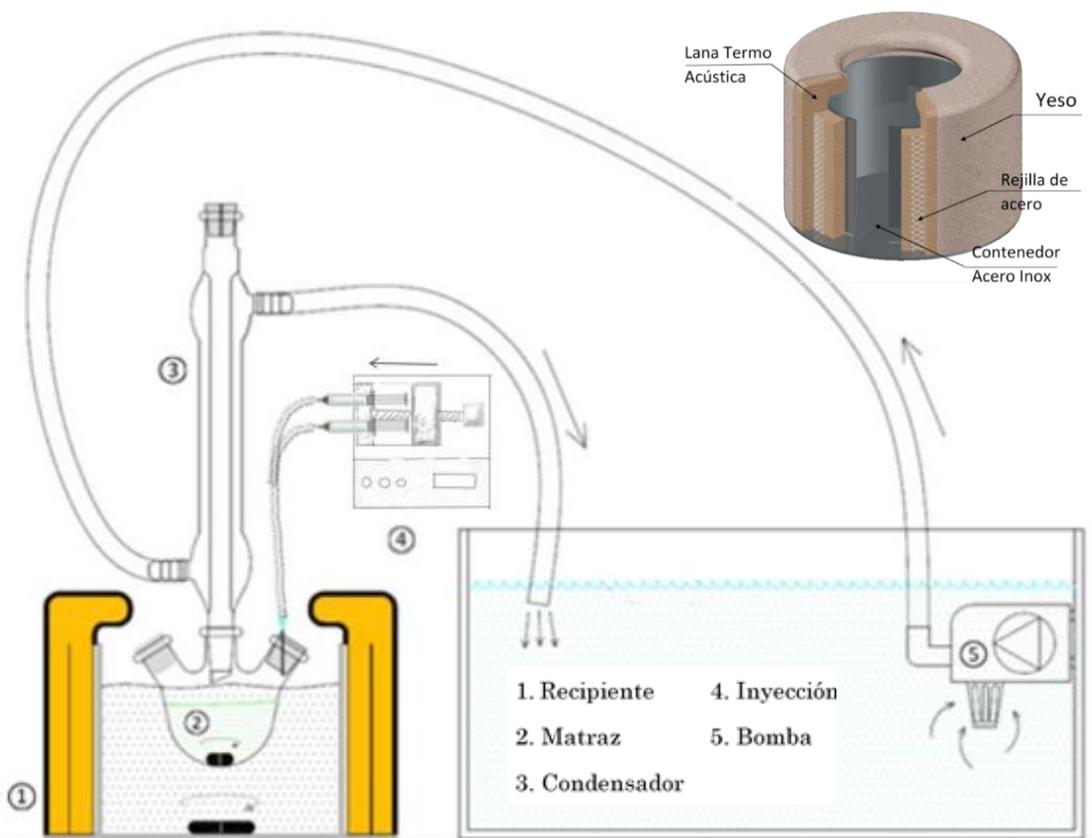


Figura 20. Diagrama de dispositivo para síntesis del polirol con control de temperatura

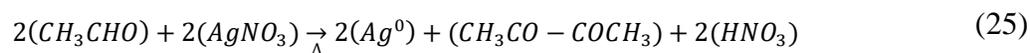


**Figura 21. Dispositivo para síntesis del polirol con control de temperatura**

Para ambos sistemas (AgPd y NiPd) las relaciones fueron 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 y 0:1. Conforme se modifica la cantidad de volumen (ml) y la molaridad de las soluciones precursoras inyectadas al sistema, se puede estimar una relación aproximada de cada elemento presente en la nanopartícula.

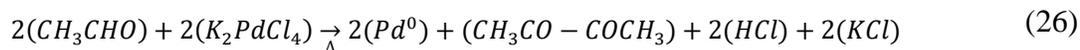
### **3.1.1 Síntesis de Nanopartículas bimetálicas de Ag-Pd.**

Se proponen a continuación las reacciones de reducción del precursor de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) que produce adicionalmente ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).





Por otro lado, la reacción propuesta para el tetrapaladato de potasio ( $K_2PdCl_4$ ) cuenta con subproductos como ácido clorhídrico (HCl) y cloruro de potasio (KCl):



Los precursores utilizados para la síntesis fueron: Nitrato de Plata ( $AgNO_3$  ACS reactivo,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), Tetracloropaladato de Potasio (II) ( $K_2PdCl_4$  98% Aldrich), Polivinilpirrolidona (PVP40 Sigma-Aldrich) como surfactante, Etilenglicol (EG,  $HOCH_2CH_2OH$  anhidro, 99.8%, Sigma-Aldrich) como principal reductor y solvente.

Para la preparación del sistema Ag-Pd, en todas las relaciones molares mencionadas anteriormente, se llevó a cabo una primera síntesis de inseminación *in situ* (seeding) con semillas de Ag para luego reducir en dos pasos: a) Crecimiento de núcleos de Ag y b) Recubrimiento con Pd. Entre procesos y al final de la síntesis, se mantuvo la solución en las mismas condiciones de temperatura, presión y agitación durante 1 hora para asegurar el consumo total de precursor.

Para las semillas, 8 ml de EG fueron precalentados, a  $180^\circ C \pm 2^\circ C$  y presión ambiental, en el matraz redondo de 3 bocas con agitador magnético para asegurar una temperatura homogénea del líquido. En agitación media, 2 ml de  $AgNO_3$  (25 mM) en EG y otros 2 ml de PVP (50 mM) en EG fueron añadidos a un ritmo de 50  $\mu l/min$  hasta terminar ambos volúmenes de precursor y surfactante. Para el proceso de crecimiento y recubrimiento, al mismo ritmo se agregaron los precursores y surfactantes variando los volúmenes proporcionalmente a las relaciones buscadas (**Tabla 4**)



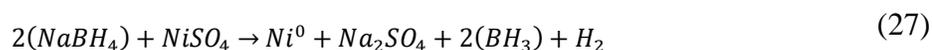
**Tabla 4. Relaciones de volúmenes para síntesis de Ag-Pd**

Relación Ag -Pd	Crecimiento de núcleos		Recubrimiento de núcleos	
	AgNO <sub>3</sub> (50mM)	PVP (100 mM)	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (50 mM)	PVP (100 mM)
Ag	4 ml	4 ml	-	-
Ag3:Pd1	3 ml	3 ml	1 ml	1 ml
Ag2:Pd1	2.66 ml	2.66 ml	1.33 ml	1.33 ml
Ag1:Pd1	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Ag1:Pd2	1.33 ml	1.33 ml	2.66 ml	2.66 ml
Ag1:Pd3	1 ml	1 ml	3 ml	3 ml
Pd	-	-	4 ml	4 ml

Después de dejar la solución en agitación y temperatura constantes durante un tiempo adecuado de consumo de material precursor, la solución a 180°C ±2°C fue vertida completamente dentro de un tubo de ensayo de plástico resistente al choque térmico y embebido en hielo común solo para garantizar una caída brusca de la temperatura de la solución. Este procedimiento de templado modifica las propiedades estructurales de las nanopartículas ya sintetizadas.

### 3.1.2 Síntesis de Nanopartículas bimetálicas de Ni-Pd.

Experimentalmente se observó que el EG no reduce el sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>) por lo que ahora se propone una reducción con Boro-Hidruro de Sodio (NaBH<sub>4</sub>). Se obtienen sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidruro de boro (BH<sub>3</sub>) e hidrógeno molecular liberado (H<sub>2</sub>) como subproductos de reacción.





En esta síntesis se utilizaron: Sulfato de Niquel ( $\text{NiSO}_4$  anhidro, 99.99%, Sigma-Aldrich), Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4 \geq 98.0\%$ , Sigma-Aldrich) además de los ya mencionados  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , PVP40 y EG.

A diferencia del sistema Ag-Pd, no fue posible la reducción del  $\text{NiSO}_4$  con EG, además de no ser viable el proceso de inseminación con partículas de Ni por lo que se eligió un proceso mixto de síntesis mediante dos pasos: a) Nucleación y crecimiento de Ni mediante la reducción con  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y b) Recubrimiento con Pd mediante reducción por método del poliol. De igual forma que en el sistema Ag-Pd, entre procesos y al final de la síntesis se mantuvo la solución a temperatura, presión y agitación constantes durante 1 hora.

A temperatura y presión ambiental, en un matraz redondo de 3 bocas con agitación media se agregaron 4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y un volumen variado de  $\text{NiSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en la tabla 5, para la elaboración de las distintas relaciones. A la solución de agua con precursor metálico se le adicionaron, a un ritmo de 50  $\mu\text{l}/\text{min}$ , el mismo volumen de reductor  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y de surfactante PVP en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para el posterior recubrimiento con Pd, se sumergió el mismo matraz en el aceite de silicón y se adicionaron 4 ml de EG a la solución, luego se calentó el aceite hasta una temperatura estable de  $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . Teniendo la solución a temperatura y presión constantes, se procede a inyectar el mismo volumen de precursor  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  en EG y surfactante PVP en EG como se muestra en la **Tabla 5**, a un ritmo de 50  $\mu\text{l}/\text{min}$  y se deja reposar una vez finalizados los volúmenes.



**Tabla 5. Relaciones de volúmenes para síntesis de Ni-Pd**

Relación Ni -Pd	Nucleación y Crecimiento		Recubrimiento de núcleos	
	NiSO <sub>4</sub> (50mM) en H <sub>2</sub> O	PVP (100 mM) en H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (50 mM) en EG	PVP (100 mM) en EG
Ni	4 ml	4 ml	-	-
Ni3:Pd1	3 ml	3 ml	1 ml	1 ml
Ni2:Pd1	2.66 ml	2.66 ml	1.33 ml	1.33 ml
Ni1:Pd1	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Ni1:Pd2	1.33 ml	1.33 ml	2.66 ml	2.66 ml
Ni1:Pd3	1 ml	1 ml	3 ml	3 ml
Pd	-	-	4 ml	4 ml

De forma similar en la anterior síntesis, se realizó un proceso de templado a la solución obtenida del matraz para mejorar las propiedades morfológicas de las nanopartículas.

### **3.1.3 Limpieza y conservación de Nanopartículas bimetálicas.**

La limpieza de las nanopartículas se realizó con 4-5 baños ultrasónicos de isopropanol intercalado con agua desionizada, seguidos cada uno de 10 minutos de centrifugación a 1500 rpm y retirando, en cada ciclo, el solvente superficial. Este proceso se lleva a cabo hasta observar dos fases bien definidas: una de material sedimentado para su recuperación y, sobre ella, solvente completamente transparente. Finalmente, la totalidad del material recuperado se mantiene disuelto en 1.5 ml de alcohol isopropílico para su conservación por hasta 6 meses que duran estables (**Figura 22**).



**Figura 22. Solución con nanopartículas antes y después de la limpieza.**

### **3.1.4 Soporte de Nanopartículas bimetálicas sobre Carbón Vulcan.**

Se soportaron las nanopartículas sintetizadas sobre carbón Vulcan XC-72 (Cabot Corporation), previamente funcionalizado mediante un tratamiento oxidativo para modificar la química de la superficie, creando grupos hidroxilo donde se alojarían las mismas y afectando directamente las propiedades morfológicas y la textura del carbón. La funcionalización se llevó a cabo calentando el carbón en un horno a 300 °C durante 2 horas<sup>71</sup>. Por cada 1 mg de carbón Vulcan XC-72 funcionalizado se agregaron 150  $\mu$ l de la solución de nanopartículas en isopropanol (Ag-Pd o Ni-Pd) y otros 100  $\mu$ l de alcohol isopropílico para asegurar la carga estandarizada del 20% en peso de fase metálica. La solución finalmente se dejó en agitación ultrasónica durante 2 horas hasta que el alcohol se evaporó por completo dejando una solución sólida de nanopartículas sobre carbón (AgPd/C o NiPd/C) al fondo del recipiente (**Figura 23**).



Figura 23. Soporte de nanopartículas sobre carbón vulcan.

### 3.1.5 Elaboración de tinta electrocatalítica.

Para el estudio electroquímico de todas las relaciones de nanopartículas obtenidas se debe elaborar una tinta electrocatalítica que será depositada en los electrodos de trabajo. Siendo estudiado en medio electrolítico alcalino de Hidróxido de Potasio (KOH 0.3M), por cada 1 mg seco de AgPd/C o NiPd/C se agregaron 50  $\mu$ l de isopropanol y 7  $\mu$ l de Nafion 117 Liquido117 (~5%, Sigma-Aldrich) como aglomerante. Por último, la solución se deja en agitación ultrasónica por 20 minutos, cuidando que no se evapore.

## 3.2 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

### 3.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).

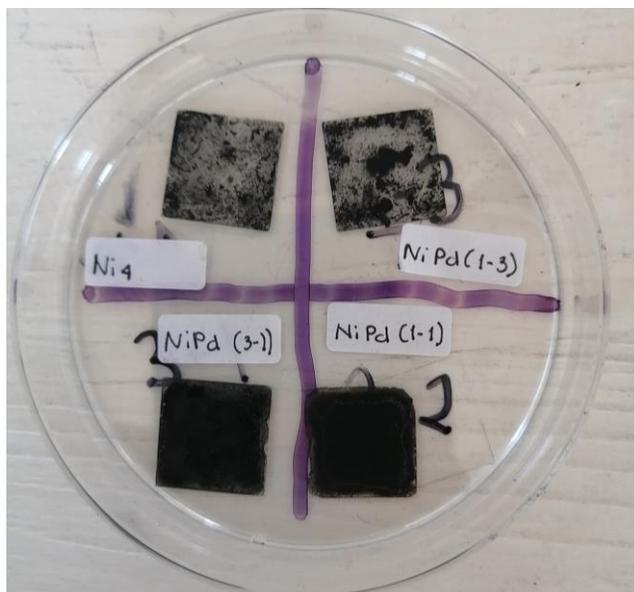
Se solicitó un análisis de fluorescencia de rayos X, llevado a cabo en el espectrómetro marca Bruker modelo S2 PICOFOX de la Facultad de Ingeniería en la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), Campus Aeropuerto (**Figura 24**). Las muestras en isopropanol fueron secadas en horno para la obtención de al menos 1 gramo en polvo. Se utilizó una radiación de excitación de Mo K $\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ , a un voltaje de 50 kV y una corriente de 398  $\mu\text{A}$  durante 200 segundos.



**Figura 24. Espectrómetro S2 PICOFOX Bruker.**

### 3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

Para la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) con geometrías de haces paralelos y divergentes, se colocaron varias gotas de la solución de nanopartículas limpias y conservadas en isopropanol sobre un cubreobjetos de vidrio de 1.5 x 1.5 cm. El cubreobjetos es calentado en un horno a 50 °C para facilitar la evaporación del alcohol a medida que se van agregando más gotas de la solución hasta formar una película delgada y seca que puede ser posteriormente recuperada (**Figura 25**).



**Figura 25. Carga de muestras para DRX.**

El difractómetro utilizado fue un Rigaku Ultima IV del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) del CFATA, equipado con un generador de Rayos X con potencia máxima de 3 kW, voltaje de 20-60 kV y corriente de salida 2-60 mA, usando en los experimentos una radiación de Cu  $K\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , un escaneo de  $0.05^\circ/\text{paso}$  y una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$  entre los  $30^\circ$  y los  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) a temperatura ambiente (**Figura 26**). Para la identificación de las fases cristalinas en DRX se utilizaron los programas JADE y Match para Windows.



**Figura 26. Difractómetro Rigaku Ultima IV.**

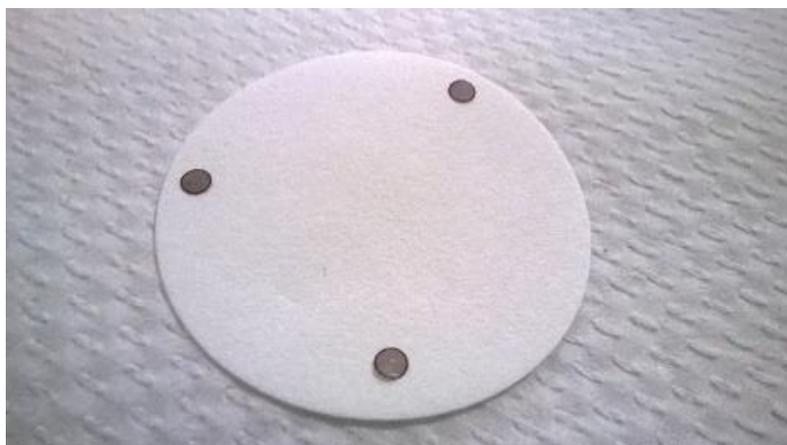
### 3.2.3 Microscopía Electrónica.

En cuanto a microscopía electrónica de barrido (SEM) se colocó, sobre un pedazo de cinta adherente de cobre previamente pegada al portamuestras de aluminio del microscopio, una pequeña cantidad de muestra sólida de nanopartículas sobre carbón Vulcan. Para la obtención del tamaño y distribución de las nanopartículas, se obtuvieron las imágenes utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM/STEM) de emisión de campo de cátodo frío (CFE) modelo SU8230 Hitachi perteneciente al LaNCaM-CFATA (**Figura 27**). Cuenta con una resolución de 0.8 nm, con un voltaje de 30kV y está equipado con detectores de electrones retrodispersados (BSE), secundarios (SE), transmitidos (BF-STEM, DF-STEM) y un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) Bruker XFlash 6/60, con la cual se obtuvieron los mapeos y escaneos lineales. Mediante la recolección de electrones retrodispersados se obtuvieron imágenes de alto contraste entre la fase metálica y el soporte de carbón Vulcan. Estas imágenes posteriormente fueron convertidas de escala de grises a RGB.



**Figura 27. Microscopio SEM/STEM Hitachi SU8230.**

Para la caracterización mediante microscopía STEM se empleó el mismo microscopio electrónico Hitachi, para esto se colocó una gota de solución de nanopartículas extremadamente diluidas en isopropanol sobre una rejilla de Cu de 200-300 mallas con película de carbón fino y espesor de 3-4 nm, a temperatura ambiente (**Figura 28**).



**Figura 28.** Rejillas de Cu cargadas con nanopartículas.

Se realizaron estudios mediante las técnicas de campo claro y oscuro (BF-STEM y DF-STEM) además de análisis mediante mapeo y escaneo lineal de energía dispersiva de rayos X (EDS). Para observar el contraste por número atómico y la dispersión, se hizo uso de las técnicas de microscopía anular de alto ángulo en campo oscuro (HAADF-STEM). Estos estudios se realizaron con el Microscopio Electrónico de Transmisión/Barrido con Corrector de Aberración Esférica (Cs) en el sistema de iluminación, modelo ARM200F marca JEOL del Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del CINVESTAV unidad Zacatenco (**Figura 29**). El microscopio cuenta con una resolución de 0.08 nm, a 200 kV y está equipado con un detector (EDX) y Espectroscopía Electrónica de Pérdida de Energía (EELS). En el caso del procesamiento de imágenes de Microscopía se utilizó el Digital Micrograph y el ImageJ.



Figura 29. Microscopio electrónico TEM/STEM Jeol JEM--ARM200F.

### 3.3 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

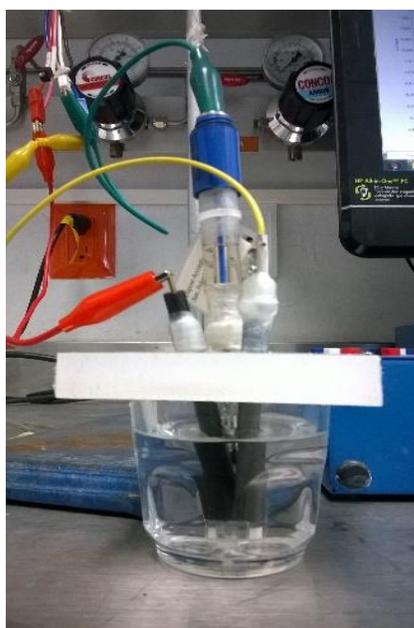
#### 3.3.1 Voltamperometría Cíclica (VC).

Con una micropipeta de punta fina se depositaron 10  $\mu\text{l}$  de cada tinta, en 5 alícuotas de 2  $\mu\text{l}$ , sobre el electrodo de trabajo (WE) marca Basi, con filamento de carbón vítreo (conductor)  $\varnothing = 3 \text{ mm}$  de diámetro y recubierto con cuerpo de plástico resistente a los solventes (teflón). Entre alícuotas se dejó secar la tinta para formar una capa delgada y uniforme de material electrocatalítico (**Figura 30**).



Figura 30. Deposición de tinta electroquímica sobre electrodo de trabajo.

Para la obtención del perfil electroquímico y de la reacción de oxidación de etanol (ROE), en un recipiente se burbujearon 15 ml del electrolito alcalino KOH (0.3M) con  $N_2$  gaseoso para desoxigenarlo. Con la ayuda de una tapa horadada en 3 puntos se fijaron el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y un contra-electrodo de grafito; al retirar o insertar cualquiera de ellos se deben remover contaminantes enjuagando con agua destilada la parte que entrará en contacto con el electrolito (**Figura 31**). La velocidad de barrido fue de 50 mV/s para la obtención de perfiles y de 20 mV/s para ROE a diferentes concentraciones.



**Figura 31. Dispositivo en media celda de 3 electrodos para análisis electroquímicos.**

Una vez nitrogenado el electrolito, se colocan los electrodos dentro del líquido con sus puntas a la misma altura y procurando situarlas lo más cercanas posibles. Finalmente son conectados al Potenciostato-Galvanostato modelo VSP marca Biologic (**Figura 32**) según la configuración típica de media celda de tres electrodos.



**Figura 32. Potenciostato-Galvanostato Biologic VSP.**

### **3.3.2 Voltamperometría Lineal (LSV).**

Para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la configuración de media celda se modificó del modo siguiente: a) en lugar de desoxigenar el electrolito, en todo momento del estudio se burbujea con oxígeno buscando un medio rico en  $O_2$ , y b) se usó un electrodo de trabajo giratorio de  $\varnothing = 5$  mm, al cual se agregaron esta vez 15  $\mu$ l de tinta. El sistema cuenta con un regulador de velocidad desde 0 hasta 1600 rpm y la velocidad de barrido usada fue de 20 mV/s.

El electrodo de referencia usado para medio alcalino fue de Oxido de Mercurio (Hg/HgO) marca Radiometer o bien, de Calomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). El contra-electrodo, al ser una barra de grafito, no tiene especificación. El electrodo de disco rotatorio y el regulador de velocidad utilizados fueron de la marca Pine de la Facultad de Ingeniería de la UAQ (**Figura 33**). Para el análisis electroquímico se utilizó el software EC-Lab para Windows v10.23

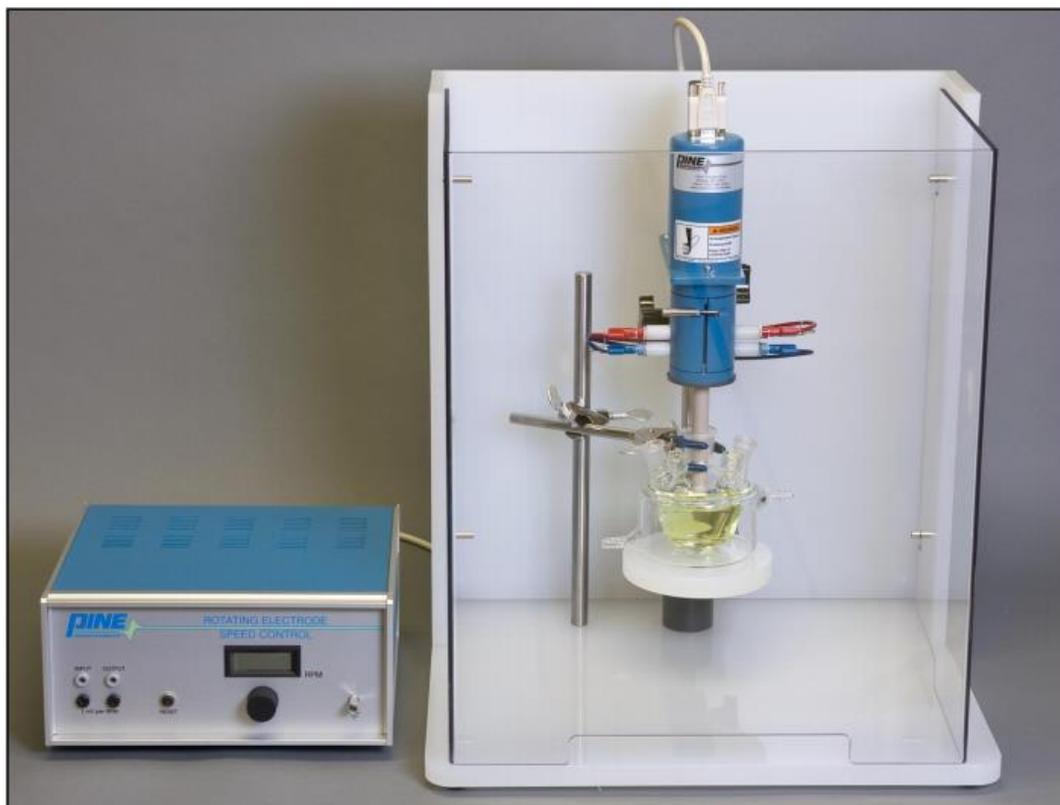


Figura 33. Regulador y disco rotatorio Pine.

### 3.4 SIMULACIÓN TEÓRICA.

El cálculo de la energía mínima teórica de las nanopartículas, tanto de metal puro como de los diferentes sistemas bimetálicos, se realizó en modelos de 55 átomos partiendo desde una estructura cuboctaedral y usando el método de optimización geométrica basada en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En el caso de la Ag-Pd se usó la Aproximación Generalizada del Gradiente (GGA) con el funcional de Perdew-Wang (PW91) y tolerancia de campo consistente de  $1 \times 10^{-6}$  au. Los modelos de las aleaciones bimetálicas fueron generados al azar en diferentes concentraciones estequiométricas de Ag y Pd.



---

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

---

Se presentan los resultados de caracterización obtenidos mediante las técnicas previamente descritas, así como el análisis de los mismos para las diferentes relaciones de los sistemas Ag-Pd, específicamente diseñado para la reacción de reducción de oxígeno RRO, y los sistemas de Ni-Pd demostrando ser eficiente en la reacción de oxidación de etanol (ROE). Todos los resultados fueron evaluados y verificados por triplicado, excluyendo los resultados que se observaron anómalos, defectuosos o de muestras contaminadas.

### **4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ag-Pd.**

Se realizó la síntesis del poliol de las diferentes relaciones del sistema Ag-Pd: Ag monometálica, Ag<sub>3</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ag<sub>2</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ag<sub>1</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ag<sub>1</sub>:Pd<sub>2</sub>, Ag<sub>1</sub>:Pd<sub>3</sub> y Pd monometálico. Se contó con control de temperatura a 180 °C ±2 °C, agitación media tanto de la solución como del aceite de silicón y recirculación de vapores. Se inició con el procedimiento de inseminación (seeding) y con inyección controlada de reactivos de 50µl/min. Al finalizar el tiempo de síntesis, la solución se sometió a un procedimiento de enfriamiento rápido (templado), limpieza con solventes y centrifugación. Para la caracterización electroquímica se realizó la elaboración de las tintas electrocatalíticas.

#### **4.1.1 Caracterización fisicoquímica.**

Para realizar un correcto análisis y caracterización fisicoquímica, así como su posterior comprobación con los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas, es importante la determinación de la estructura cristalina de las muestras.

Las propiedades cristalográficas de las nanopartículas bimetálicas del sistema Ag-Pd se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX) partiendo del análisis de patrones de

difracción para metales puros. En la **Figura 34** se muestran los patrones de difracción desde la Ag en la parte inferior, las aleaciones con las diferentes relaciones, hasta el Pd en la parte superior. En el patrón de difracción de Ag se observan tres reflexiones alrededor de  $2\theta = 38.11^\circ$ ,  $44.27^\circ$  y  $64.42^\circ$ ; los cuales pueden ser indexados con los planos cristalinos respectivos (111), (200) y (220) de la estructura centrada en las caras (fcc) correspondiente a la tarjeta JCPDF 89-3722 (línea negra punteada). Del mismo modo, el patrón correspondiente al Pd muestra las reflexiones de esos mismos planos en los ángulos  $2\theta = 40.11^\circ$ ,  $46.65^\circ$  y  $68.12^\circ$  como se muestra en la tarjeta JCPDF 46-1043 (línea roja punteada). Conforme la relación de cantidad de Pd aumenta en las composiciones AgPd, los patrones muestran un corrimiento gradual de los picos hacia ángulos mayores, esto debido a que el Pd tiene un parámetro de red menor que la Ag. La alta definición de los picos correspondientes a reflexiones intermedias depende claramente de la composición y relación entre los metales<sup>72</sup>, indicando la formación de una solución sólida con naturaleza estructural del tipo aleación.

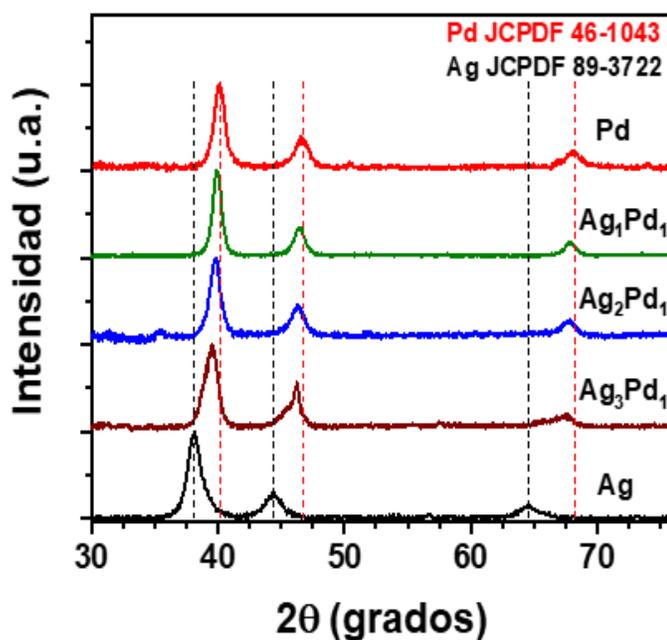


Figura 34. Difractogramas DRX del sistema Ag-Pd



En los sistemas bimetálicos, los pequeños cambios en el parámetro de red pueden estar relacionados con la formación de fases aleadas, por lo tanto, es importante la determinación precisa del espaciamiento en la red formada por los pequeños cristales<sup>73</sup>. A partir de los patrones de difracción, la composición bimetálica se puede calcular a partir de la aproximación propuesta por Vegard<sup>74,75</sup> :

$$x_{Ag} = \left[ \frac{a - a_0}{a_s - a_0} \right] \cdot x_s \quad (28)$$

donde  $a$  es el parámetro de red experimental de las nanopartículas bimetálicas de Ag-Pd,  $a_s$  es el parámetro de red teórico de la aleación Ag-Pd (0.39766 nm, JCPDF 03-7261),  $a_0$  es el parámetro teórico correspondiente al Pd (0.389019 nm) y  $x_s$  es la fracción atómica de la Ag (0.75 para Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>, 0.66 para Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub> y 0.50 para Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>). Las composiciones atómicas calculadas a partir de los DRX fueron: Ag<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>, Ag<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub> y Ag<sub>46</sub>Pd<sub>54</sub> los cuales son comparados con los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

Realizada una simulación de patrones de difracción de los sistemas monometálicos Ag y Pd junto a sus combinaciones: Ag-Pd siendo una aleación heterogénea (línea azul) y AgPd siendo homogénea (línea verde) (**Figura 35**), resulta difícil encontrar diferencias a bajos ángulos correspondientes a los primeros picos de difracción relacionados a los planos (111) y (200), sin embargo, en altos ángulos para los picos de difracción característicos de los planos (220) y (311), se puede resaltar las diferencias y hacer una comparación con los patrones de difracción experimentales, resultando muy similares a los de una aleación homogénea.

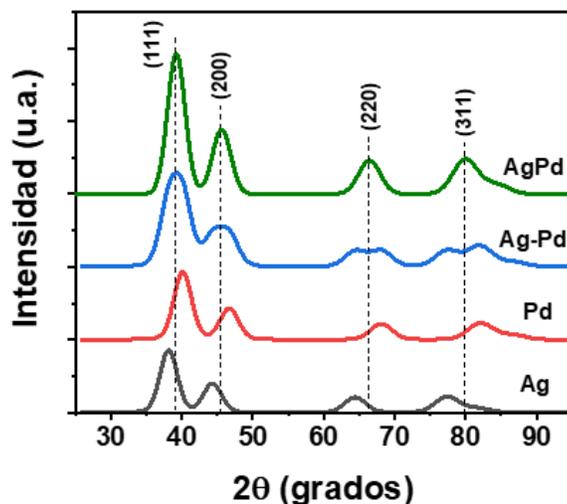
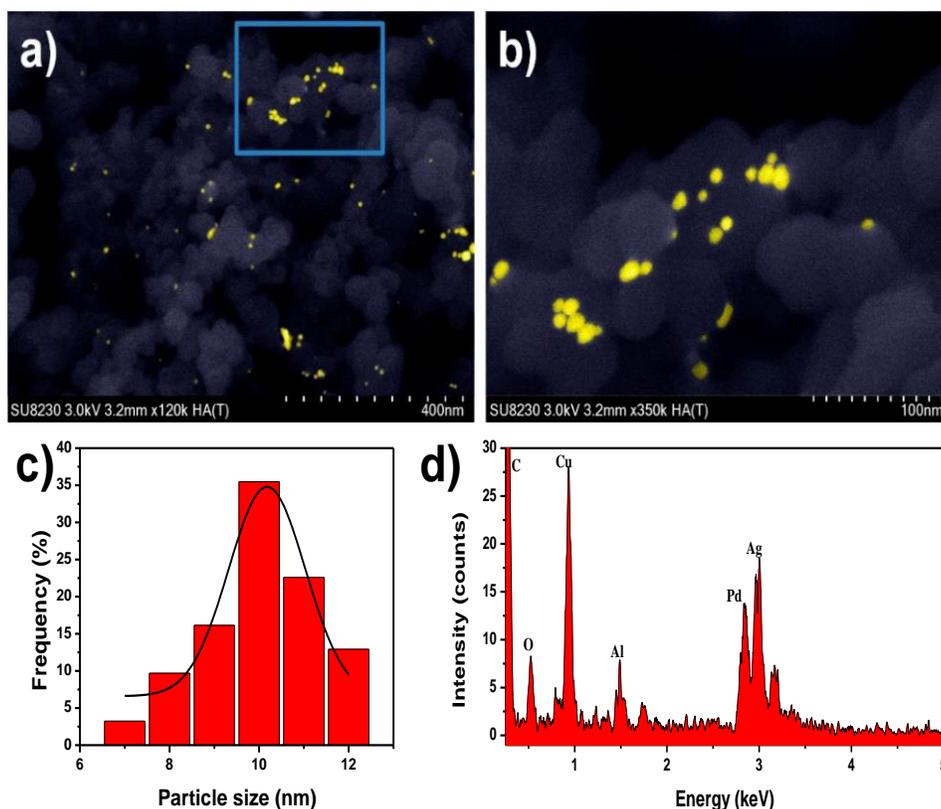


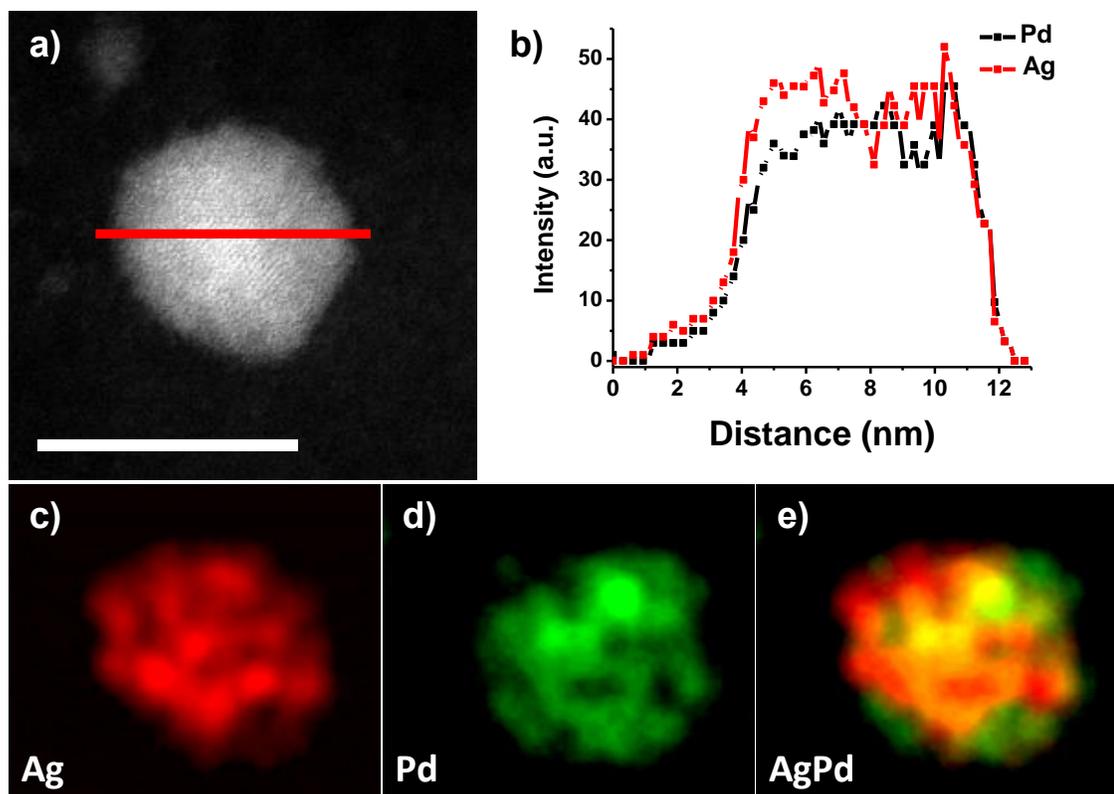
Figura 35. Difractogramas simulados del sistema Ag-Pd

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron imágenes de electrones retrodispersados para realizar un análisis de distribución en una muestra de  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$ . Fue llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM) donde se observan nanopartículas esféricas con un diámetro promedio pequeño (8 a 13 nm) y una distribución bastante estrecha en el tamaño de partícula. Gracias al control de temperatura del proceso de síntesis, a la limpieza y la carga correcta de material sobre el carbón Vulcan, se obtuvieron partículas dispersas de una manera homogénea (**Figuras 36a** y **36b**). Debido a la naturaleza de los elementos presentes Ag, Pd y C, se observa una gran diferencia en contraste entre el soporte de carbón y la nanopartícula bimetálica, no siendo así entre sus elementos metálicos, puesto que la Ag y el Pd difieren en un solo número atómico. La **Figura 36c** muestra una gráfica de distribución de tamaño de partícula, la cual se acota en un estrecho rango de  $10.17 \pm 0.14$  nm. Utilizando EDS se confirmó la distribución elemental entre átomos de Ag y el Pd. Como se muestra en la **Figura 36d**, las señales de ambos metales fueron detectadas principalmente a partir de las nanopartículas. De la rejilla y el portamuestras se obtuvieron las señales correspondientes al Cu, C, Al y O.



**Figura 36.** Imágenes de HR-SEM con contraste de alto ángulo para  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$  en a) magnificación media y b) alta magnificación. c) Gráfica de distribución de tamaño de partículas. d) Espectro EDS

Mediante microscopía STEM fueron caracterizadas la morfología y distribución de las nanopartículas bimetálicas de AgPd. La **Figura 37a** muestra la imagen de HAADF-STEM donde se realizó un barrido lineal (line-scan) EDS-STEM a una partícula aislada, en la **Figura 37b** se ilustra su correspondiente perfil mostrando claramente una composición casi homogénea de átomos de Ag y Pd. Del mismo modo, un mapeo elemental con EDS-STEM muestran las contribuciones de Ag (en rojo) y de Pd (en verde), así como una superposición de ambas que confirma la mezcla homogénea de ambos elementos formando una estructura aleada (**Figuras 37c-e**). Es interesante apreciar la existencia de algunas regiones con mayor cantidad ya sea de Ag o Pd, muy característico en soluciones sólidas desordenadas.



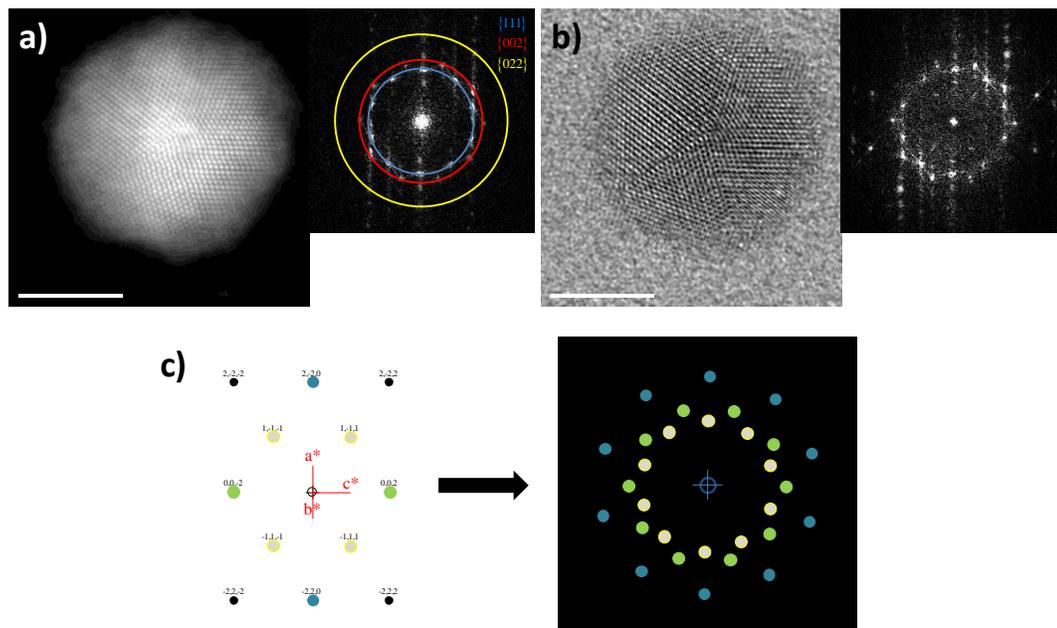
**Figura 37.** a) Imagen de HAADF-STEM de una nanopartícula de  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$ , b) barrido lineal y mapeo elemental EDS para c) Ag, d) Pd y e) superposición de Ag y Pd.

Mediante microscopía STEM con aberración esférica corregida también fue confirmada la microestructura de las nanopartículas. Imágenes representativas de alta resolución en campo oscuro HAADF-STEM y campo claro BF-STEM con su respectiva transformada rápida de Fourier (FFT) de una sola partícula se muestran en las **Figuras 38a** y **38b**, respectivamente. Como se observa, la nanopartícula cuenta con la estructura multimaclada correspondiente a un icosaedro orientado cerca del eje de simetría 5 a lo largo de la dirección  $z$ . Es bien sabido que se pueden obtener imágenes de alta resolución y contraste  $Z$  usando HAADF-STEM con aberración esférica corregida<sup>76</sup>. Como se mencionó previamente, el contraste en este tipo de imágenes se asocia al número atómico  $Z$  de los elementos presentes en la muestra<sup>77</sup>, sin embargo, la diferencia entre la Ag ( $Z_{\text{Ag}} = 47$ ) y el Pd ( $Z_{\text{Pd}} = 46$ ) solamente es de uno por lo

que resulta muy complicado distinguir alguna diferencia en contraste. Analizando estas imágenes, la homogeneidad de contraste puede ser asociada a la estructura tipo aleación donde los átomos cuentan con una distribución aleatoria.

Las reflexiones obtenidas de la FFT son, en este caso, aquellas marcadas con un círculo azul donde 0.2269, 0.2215, 0.2248, 0.2295 y 0.2239 nm corresponden a la familia de planos [111] de la AgPd ( $d_{111} = 0.2296$  nm), y las mediciones del círculo rojo 0.2014, 0.2026, 0.193, 0.1959 y 0.1951 nm corresponden a la familia [200] del mismo sistema ( $d_{200} = 0.1988$  nm).

La **Figura 38c (izquierda)** muestra un patrón simulado de difracción de electrones para la estructura fcc de la Ag en el eje de zona [110], donde se puede observar las diferentes familias de planos y su identificación a colores. En la misma figura (**derecha**) se simuló un esquema a partir de cinco superposiciones de patrones, posteriormente girados, para generar el eje de simetría 5. La superposición del patrón simulado se basó en la FFT de la imagen HAADF-STEM para una mejor aproximación de la nanopartícula icosaédrica simulada.



**Figura 38. a) Imagen HAADF-STEM e b) imagen BF-STEM de alta resolución con su correspondiente FFT para una partícula de  $Ag_2Pd_1/C$ , c) patrón simulado de difracción de electrones**



Se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) para comprobar el porcentaje de cada elemento presente en las distintas relaciones del sistema Ag-Pd. Este estudio permitió descartar aquellas relaciones que, por el mismo proceso de reducción de síntesis, redundaron en alguna clasificación del tipo  $Ag_xPd_x$  tal como se observa en la **Tabla 6**. Las relaciones 3:1, 2:1 y 1:1 solamente redujeron cierta cantidad de Ag dejando núcleos estables donde luego se depositó el Pd para formar las aleaciones. También se observa una pequeña cantidad de semilla de Ag en la muestra de Pd puro.

Más adelante, estos resultados de FRX resultarán útiles para la normalización de los perfiles electroquímicos de cada muestra, donde la intensidad en la señal experimental obtenida (densidad de corriente) será modificada proporcionalmente al porcentaje obtenido mediante esta técnica.

**Tabla 6. Composición bimetálica obtenida mediante FRX.**

Síntesis Ag -Pd	Cuentas		Cuentas totales	%Ag	%Pd	Relación bimetálica
	Ag	Pd				
Ag	144800	0	144800	100	-	Ag
Ag3:Pd1	699300	239300	938600	75	25	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub>
Ag2:Pd1	97400	38800	136200	72	28	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub>
Ag1:Pd1	33770	11850	45620	74	26	Ag <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub>
Ag1:Pd2	87100	43160	130260	67	33	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub>
Ag1:Pd3	2262	1814	4076	55	45	Ag <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub>
Pd	33590	152700	186290	18	82	Pd

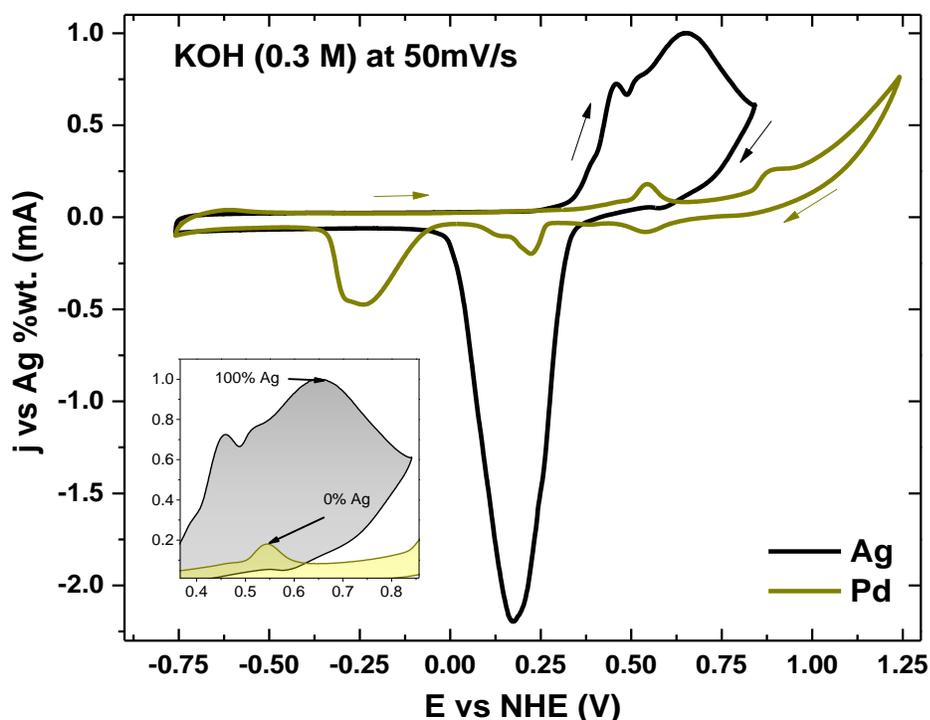


#### 4.1.2 Caracterización electroquímica.

La actividad electrocatalítica de una muestra metálica soportada sobre carbón se obtiene a partir del estudio de su perfil voltamperométrico, procedimiento ampliamente utilizado para la determinación de las especies activas en presencia de un electrolito, y su posterior análisis de reacción para la cual el material fue diseñado. El sistema AgPd en sus diferentes relaciones se sintetizaron específicamente para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo de una celda de combustible de etanol directo.

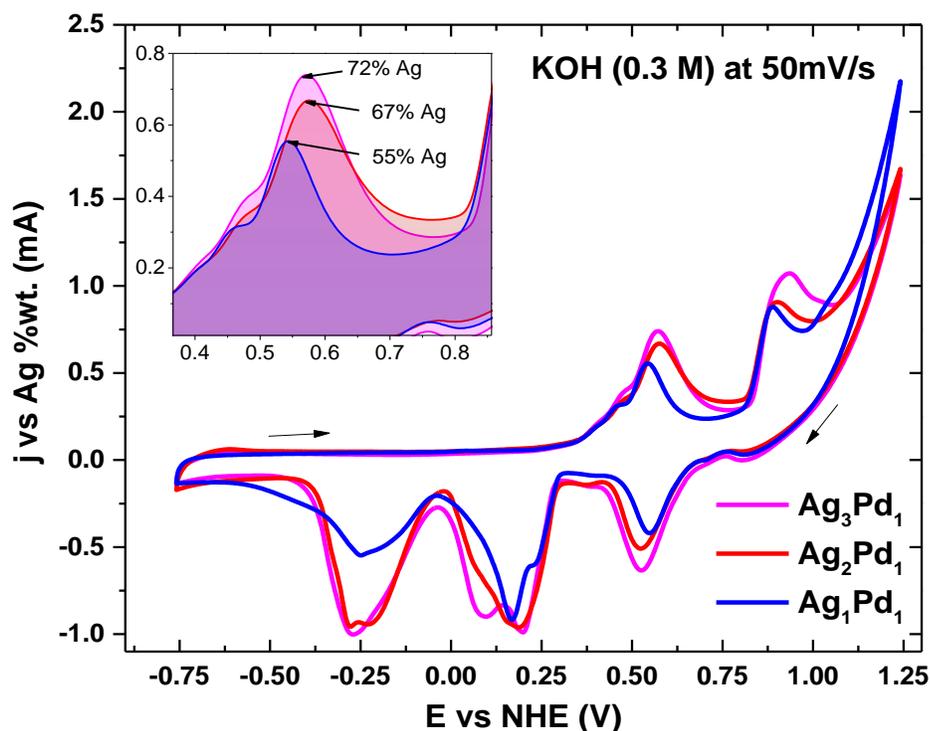
La obtención de los perfiles electroquímicos se llevó a cabo usando la técnica de voltamperometría cíclica (VC) en las distintas muestras de tintas del sistema AgPd/C. La **Figura 39** muestra los perfiles típicos en el 10<sup>o</sup> ciclo del estudio donde la respuesta de corriente ya se encuentra estable luego de 9 barridos, tanto directos como inversos, removiendo impurezas y limpiando la superficie del catalizador. Las muestras de Ag/C, Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>/C, Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>/C, Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C y Pd/C se analizaron con un electrolito KOH (0.3 M) a una velocidad de barrido de 50 mV/s y se presentan con la densidad de corriente normalizada respecto a la cantidad de Ag obtenida de cada muestra. Para la normalización, con el objetivo de obtener una cuantificación independiente de la cantidad de material electroactivo depositado sobre el electrodo de trabajo, la corriente experimental (en miliamperios) se relacionó con la cantidad de un solo elemento presente en cada muestra. Así se reduce la variación de la corriente promovida por las diferencias en la cantidad de catalizador depositado, y por lo tanto en la superficie electroactiva, ya que resulta directamente proporcional a la respuesta electroquímica (a mayor área electroactiva, mayor corriente). Gráficamente, se eligió un solo pico representativo para todas las muestras (pico de AgPd alrededor de 0.6 V vs NHE en barrido directo) y se multiplicó la corriente del perfil por un factor inversamente proporcional al porcentaje de Ag obtenido mediante FRX.

En los perfiles, los picos de corriente (mA) de la Ag y Pd puros son fácilmente identificables en barrido directo o catódico (forward) e inverso o anódico (backward). El perfil electroquímico de la Ag/C (**Figura 39**, línea negra) muestra un pico a 0.65 vs. NHE (Electrodo Normal de Hidrógeno) en barrido directo que se relaciona con la formación de óxidos, así como la corriente de pico catódico ubicada en 0.17 V vs NHE en barrido inverso, debido a la reducción de los mismos. Estas mediciones electroquímicas concuerdan con las observadas en reportes previos sobre nanopartículas de Ag<sup>78</sup>. El perfil de la muestra de Pd/C (línea verde) muestra un pico de corriente anódico en -0.55 V vs NHE que puede ser atribuible a la transformación del Pd superficial en el óxido Pd (II). El pico de corriente catódico localizado cerca a los -0.25 V vs NHE, se puede asociar a la reducción del Pd(II) también conocida como la reformación del Pd<sup>79</sup>.



**Figura 39.** Perfiles electroquímicos de Ag/C (línea negra) y Pd/C (línea verde) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.

Adicionalmente, la respuesta en corriente de la superficie de los catalizadores aleados cambia en la medida que se aumenta la cantidad de Pd, y es posible observar otras señales similares en las diferentes relaciones de Ag-Pd (líneas magenta, roja y azul): un pico intenso aparece en 0.85 V vs NHE en barrido directo debido a la formación de óxidos, y otro pico en barrido inverso cerca de 0.55 V vs NHE, atribuible a la reducción simultánea de óxidos de Pd y Ag (**Figura 40**).



**Figura 40.** Perfiles electroquímicos de las aleaciones  $\text{Ag}_3\text{Pd}_1/\text{C}$  (línea magenta),  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$  (línea roja) y  $\text{Ag}_1\text{Pd}_1/\text{C}$  (línea azul) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.

Para el estudio de la RRO, se corrieron voltamperogramas de barrido lineal (LSV) de cada tinta electrocatalítica depositada sobre el carbón vitreo del electrodo de disco rotatorio (RDE). Esta técnica permite estudiar los efectos de la concentración del oxígeno en un medio electrolítico dentro de la cinética de la RRO, que con el simple aumento en la velocidad de rotación del electrodo, se establecen las condiciones del transporte de masa en estado



estacionario<sup>80</sup>. La técnica también determina la solubilidad y el coeficiente de difusión del oxígeno en un electrolito<sup>81</sup>, que junto a la molaridad del último, resultarán necesarias para el posterior cálculo del número de electrones transferidos de cada muestra.

A partir de cada perfil electroquímico, el resultado de la RRO fue normalizado mediante el cálculo de la carga en mC, obtenido a partir del producto del área bajo la curva de la corriente  $I$  (mA) por el tiempo  $t$  (s), en el pico de reducción de Pd ubicado en -0.25 V vs NHE del barrido inverso, elegido por ser el material más activo en la superficie de la partícula. Para la obtención de una corriente normalizada  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>), el área calculada  $A_{Pd}$  fue inicialmente obtenida con la relación entre la carga calculada del Pd  $Q_{Pd}$  (μC) y el área superficial electroquímicamente activa  $ECSA_{Pd} = 405 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  como se muestra en la Ecuación 29, y luego ajustada ( $A_{AD}$ ) contra el peso porcentual del Pd  $X_{Pd}$  [wt%] (Ecuación 30). Finalmente, la densidad de corriente se obtuvo mediante la relación entre la corriente experimental obtenida  $I_{EXP}$  (mA) y el área ajustada (Ecuación 31).

$$A_{Pd} = \frac{Q_{Pd}}{ECSA_{Pd}} \quad (29)$$

$$A_{AD} = A_{Pd} * X_{Pd}[\text{wt}\%] \quad (30)$$

$$J = \frac{I_{EXP}}{A_{AD}} \quad (31)$$

Todos los electrocatalizadores mostraron incrementos de densidad de corriente catódica bien definidos en la región mixta de control de cinética-difusión, desde 0.1 hasta -0.1 V vs NHE, donde se puede calcular el intercambio de la densidad de corriente y el coeficiente de electrones transferidos. A potenciales más positivos, se ubica una región estrecha de



potencial común donde no existe una dependencia de la velocidad de giro sino de la pura cinética de transferencia de electrones. A potenciales más negativos, se encuentra la región controlada por procesos de difusión-convección, donde la corriente limitante se vuelve mucho mayor que la de transferencia de electrones y aumenta conforme la velocidad de giro  $\omega$  lo hace<sup>80</sup> como se muestra en las **Figura 41a-e**, enfocándose en aquellas velocidades que tengan raíz exacta, desde 100, 225, 400, 625, 900, 1225 hasta 1600 rpm para facilitar el cálculo posterior. La meseta extendida sobre un amplio rango de potencial es más clara en muestras con mayor contenido de Pd, indicando que el valor límite de corriente no se ve afectado por la región de control mixto de la reacción primaria<sup>82</sup>.

En la **Figura 41a** se observa la muestra correspondiente la Ag/C pura, siendo bien conocida por ser buena catalizadora en la RRO<sup>83</sup>. Sin embargo, tiene una gran variación tanto en la corriente limitante como en la región cinética de transferencia de electrones, además de ser la muestra con menor densidad de corriente y un importante corrimiento de la región mixta hacia potenciales negativos. Agregando una cantidad de Pd en la muestra Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>/C (**Figura 41b**) se estabilizaron las lecturas en la región de transferencia de electrones conforme sube la velocidad de giro y se observa un incremento gradual de la densidad corriente limitante, que aún sigue siendo muy baja por la similitud con la muestra de Ag pura. La **Figura 41c**, correspondiente a la muestra Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>/C se observan un corrimiento importante de la zona de transferencia de electrones hacia potenciales positivos y una buena densidad de corriente, convirtiendo esta muestra en candidata a la mejor capacidad catalítica hasta el momento, puesto que el número de electrones trasferidos obtenidos más adelante dependerá de ambos criterios. Aumentando otro poco la cantidad de Pd en la muestra Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C (**Figura 41d**), se observa un retroceso de la región mixta hacia potenciales negativos, pero con un incremento en la densidad de corriente que deberá ser comparado con la muestra anterior. En la **Figura**

41e se realizó el estudio en la muestra de Pd/C que tiene una relación ideal entre la transferencia electrónica y la densidad de corriente limitante. Finalmente, una comparación entre todos los electrocatalizadores a 1600 rpm se ilustra en la **Figura 41f**, donde la presencia de Pd incrementó la densidad de corriente comparada con la muestra de Ag/C.

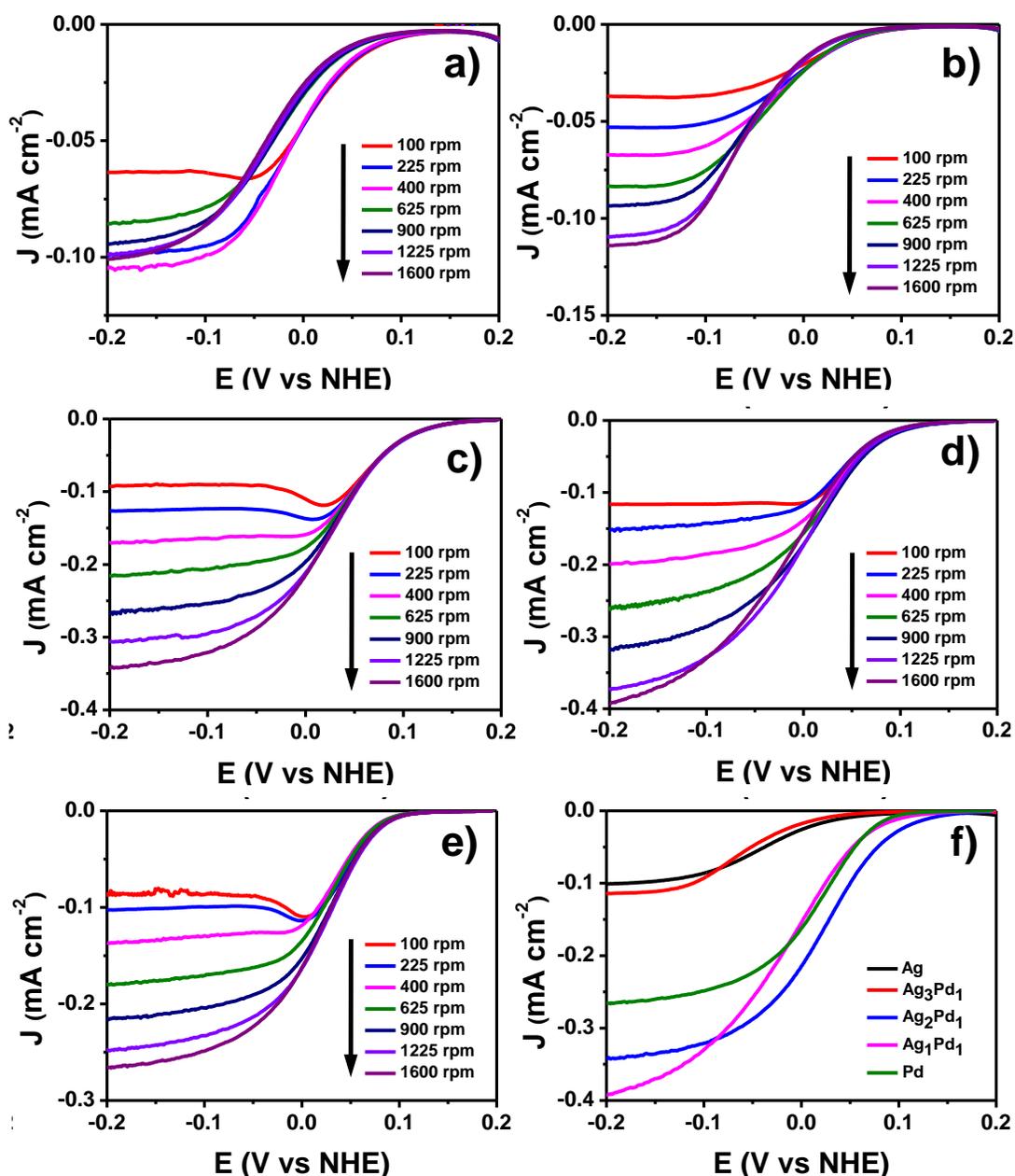


Figura 41. Curvas LSVs medidas a diferentes velocidades rotacionales en electrolito KOH (0.3M) y O<sub>2</sub> saturado para: a) Ag/C, b) Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>/C, c) Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>/C, d) Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C y e) Pd/C y f) comparativa de todos los electrocatalizadores a 1600 rpm



El orden que muestran los electrocatalizadores al medir la corriente limitante es el siguiente:  $\text{Ag}_1\text{Pd}_1 > \text{Ag}_2\text{Pd}_1 > \text{Pd} > \text{Ag}_3\text{Pd}_1 > \text{Ag}$ . El potencial de inicio de la RRO para Ag,  $\text{Ag}_3\text{Pd}_1$ ,  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1$ ,  $\text{Ag}_1\text{Pd}_1$  y Pd fue de 0.08, 0.09, 0.17, 0.14 y 0.11 V vs NHE, respectivamente. Los cambios hacia potencial positivo del electrocatalizador  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$  indican una mejoría del comportamiento catalítico. Adicionalmente, desde el punto de vista del potencial de media onda (valor único a cada especie, comprendido gráficamente entre la corriente de inicio de RRO y la corriente limitante), el catalizador  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$  se puede considerar mejor que los demás debido a la gran cantidad de sitios catalíticos activos y/o la mayor actividad catalítica de cada sitio activo<sup>84</sup>. Cuando el contenido de Ag es fuertemente incrementado en la nanopartícula bimetálica (como en el caso de  $\text{Ag}_3\text{Pd}_1/\text{C}$ ) la actividad del electrocatalizador en la RRO no puede incrementarse más, siendo consistentes los resultados obtenidos con el análisis de los perfiles electroquímicos.

El número de electrones transferidos  $n$ , en un proceso de RRO, es un parámetro importante para determinar la eficiencia del electrocatalizador, que puede ser calculado mediante la ecuación de Koutecký-Levich (K-L)<sup>85</sup>. Al graficar la corriente límite inversa ( $\text{mA}^{-1}$ ) contra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación  $\omega^{-1/2}$  (rad/s) el comportamiento resulta ser teóricamente lineal en la mayoría de los casos, excepto en aquellos que no pueden ajustarse.

La fórmula de K-L (Ecuación 32):

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{B_L \omega^{1/2}} \quad (32)$$

$$B_L = 0.62nFAD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \quad (33)$$

donde  $i_m$  (mA) corresponde a la medición experimental de la corriente,  $i_k$  (mA) es la corriente debida a la cinética de las reacciones electroquímicas, la corriente de transporte de masa es igual al producto de la constante de Levich  $B_L$  y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación  $\omega$  (rad/s). Las constantes utilizadas para este estudio fueron:  $F = 96,485,332.12$  (mC/mol), el área del electrodo de disco rotatorio  $A = 0.1963$  (cm<sup>2</sup>), el coeficiente de difusión del oxígeno  $D_{O_2} = 1.85 \times 10^{-5}$  (cm<sup>2</sup>/s), la viscosidad cinemática del electrolito  $\nu = 1.008 \times 10^{-6}$  (cm<sup>2</sup>/s) y la concentración de oxígeno  $C_{O_2} = 1.21 \times 10^{-6}$  (mol/cm<sup>3</sup>)<sup>75</sup>.

El número de electrones transferidos  $n$  se puede calcular con la pendiente de la recta formada al aplicar una regresión lineal de cada gráfica con los puntos experimentales, y ser calculado con la fórmula de K-L, exceptuando aquellas muestras donde no se pudo obtener una buena regresión lineal, como es el caso de la muestra de Ag/C. En cada una de las muestras se discriminó el primer dato recolectado (100 rpm), en función de evitar la única singularidad irregular de la regresión, para obtener un resultado más preciso y cercano al mecanismo de transferencia real (Figura 42).

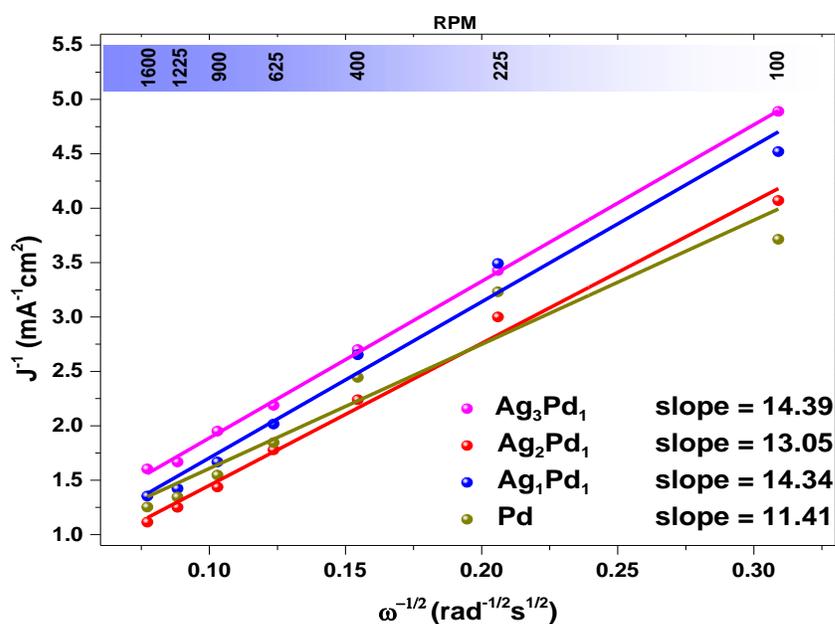


Figura 42. Gráficas de K-L, su correspondiente regresión lineal y el valor de pendiente (slope) de los diferentes electrocatalizadores.



Los valores finalmente obtenidos fueron:  $n = 3.24 e^-$  para  $Ag_3Pd_1/C$ ,  $n = 3.57 e^-$  para  $Ag_2Pd_1/C$ , and  $n = 3.25 e^-$  para  $Ag_1Pd_1/C$ , y un valor típico de  $n = 4.08 e^-$  para  $Pd/C$ , probando que el comportamiento mostrado por los electrocatalizadores son referidos al mecanismo de transferencia de 4 electrones revisado en la Tabla 1 de la sección 2.1.2.

Estos resultados concuerdan con otros presentes en trabajos previos, donde se reportan  $3.6e^-$  transferidos para una muestra de  $Ag_2Pd/C$ <sup>86</sup>, siendo sobrepasado solamente por nanopartículas que cuentan con 4 veces mayor cantidad de Ag vs Pd, por ejemplo una muestra de  $Ag_9Pd/C$ <sup>87</sup>. Sin embargo, desde el punto de vista de las curvas de polarización de la RRO (**Figura 41**), la muestra de  $Ag_2Pd_1/C$  muestra un corrimiento hacia potenciales positivos tanto de inicio como de media onda. Esto sugiere una mejoría en el desempeño catalítico debido a la presencia sinérgica de ambos elementos.

#### 4.1.3 Simulación Teórica.

Para entender los efectos de la energía en la formación de las nanopartículas bimetálicas de AgPd se realizó una optimización de la geometría de modelos. La **Figura 43** muestra las configuraciones inicial y final de los modelos propuestos. No se alcanza a apreciar transformación alguna del metal puro (Ag y Pd), manteniendo la estructura cuboctaédrica (CO) de un cristal fcc. Sin embargo, cuando ambos elementos están aleados, la configuración final más estable resulta ser del tipo icosaédrica (Ih) coincidiendo con la estructura experimental obtenida. Simulaciones de mecánica molecular (MD) de nanoaleaciones de Au-Ag han reportado transformación martensítica desde la morfología CO hasta la Ih antes de fundirse en aleaciones ricas en Ag<sup>88</sup>. Del mismo modo, simulaciones MD acerca de la colisión entre agrupaciones (clusters) de Ag y Pd mostraron que dos tercios de los átomos superficiales de Ag fueron rápidamente reorganizados hacia estructuras Ih, y los átomos de Pd fueron desplazados hacia posiciones específicas<sup>89</sup>.

Estructura	Inicial	Final	Energía de Coherencia (eV)
Ag			0.00
Pd			0.00
Ag1Pd1-CO			-9.13824
Ag2Pd1-CO			-9.25293
Ag3Pd1-CO			-8.66038

**Figura 43.** Cambios estructurales y energía de coherencia de los modelos simulados inicialmente con estructura cuboctaédrica, para Ag, Pd y Ag/Pd con diferentes relaciones atómicas.

Adicionalmente, fue considerada la energía de coherencia que relaciona la contribución de cada tipo de átomo, y su energía de formación correspondiente de los clusters puramente metálicos. De los valores de energía de coherencia, la estructura más estable es la de Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>, seguida por Ag<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub> y finalmente la de Ag<sub>3</sub>Pd<sub>1</sub>. La deformación en la densidad electrónica de los modelos fue evaluada usando el método DFT, calculado como la diferencia entre la densidad total del cluster y la de los átomos aislados<sup>90</sup>. Los mapas iso-superficiales de las deformaciones de densidad para Ag, Pd, y Ag/Pd en sus diferentes relaciones atómicas, con un iso-valor de 0.02 electrones/Å<sup>3</sup>, son mostrados en la **Figura 44**. Es notable la deformación

uniforme de la densidad de electrones en la Ag metálica, mientras que una gran deformación se observa alrededor de los átomos de Pd.

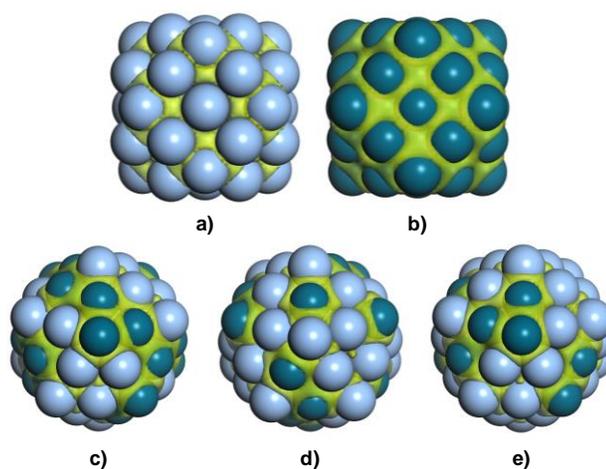


Figura 44. Mapas iso-superficiales de deformación electrónica para a) Ag pura, b) Pd puro, c)  $\text{Ag}_1\text{Pd}_1$ , d)  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1$  y e)  $\text{Ag}_3\text{Pd}_1$ .

Tanto la caracterización fisicoquímica como electroquímica, comprueban que la estructura y forma finales de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1$  son icosaédricas, con una configuración tipo aleación homogénea (**Figura 45**), y un tamaño promedio aproximado de 10nm.

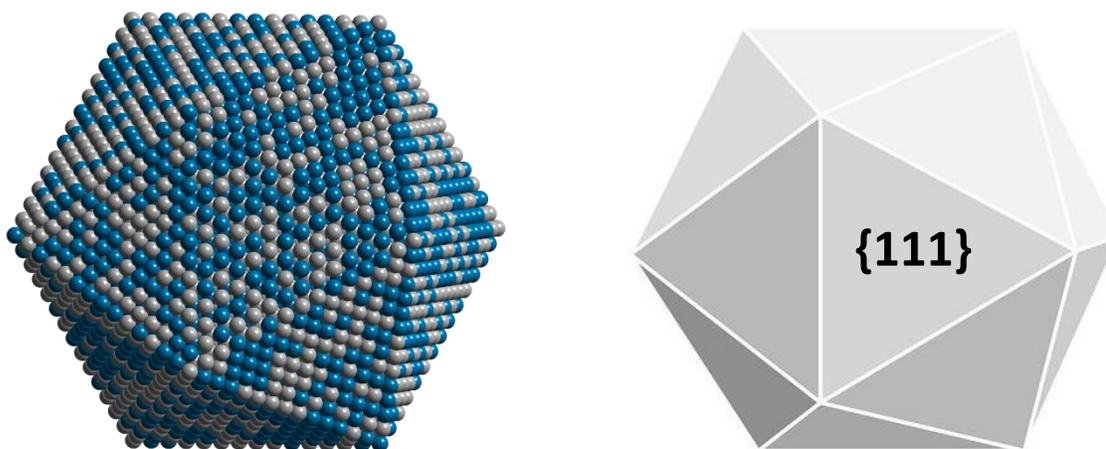


Figura 45. Nanopartícula de  $\text{Ag}_1\text{Pd}_1$  propuesta.



## 4.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni-Pd.

Para la síntesis del poliol de las diferentes relaciones del sistema Ni-Pd: Ni monometálico, Ni<sub>3</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ni<sub>2</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ni<sub>1</sub>:Pd<sub>1</sub>, Ni<sub>1</sub>:Pd<sub>2</sub>, Ni<sub>1</sub>:Pd<sub>3</sub> y Pd monometálico. Solo para la síntesis del precursor de Ni se utilizó la reducción química con NaBH<sub>4</sub> a temperatura ambiente con H<sub>2</sub>O como solvente. Inmediatamente terminada la síntesis del Ni, se elevó la temperatura del recipiente a 180 °C ±2 °C, con agitación media tanto de la solución como del aceite de silicón, con recirculación de vapores e inyección controlada de reactivos a 50µl/min. Igualmente, la solución se sometió a un procedimiento de templado, limpieza con solventes y centrifugación. También, para la caracterización electroquímica, se realizó la elaboración de las tintas electrocatalíticas.

Suponiendo que la síntesis de las nanopartículas bimetálicas se comporta de una manera lineal, existe una correspondencia directa entre la cantidad suministrada de precursores de Ni y Pd con los resultados experimentales, siendo muy aproximada la relación elemental de las diferentes muestras del sistema como se muestra en la **Tabla 7**:

**Tabla 7. Composición bimetálica del sistema Ni-Pd.**

Síntesis Ni -Pd	%Ag	%Pd	Relación bimetálica
Ni	100	-	Ag
Ni <sub>3</sub> :Pd <sub>1</sub>	75	25	Ni <sub>3</sub> @Pd <sub>1</sub>
Ni <sub>2</sub> :Pd <sub>1</sub>	67	33	Ni <sub>2</sub> @Pd <sub>1</sub>
Ni <sub>1</sub> :Pd <sub>1</sub>	50	50	Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>1</sub>
Ni <sub>1</sub> :Pd <sub>2</sub>	33	67	Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>2</sub>
Ni <sub>1</sub> :Pd <sub>3</sub>	25	75	Ni <sub>1</sub> @Pd <sub>3</sub>
Pd	-	100	Pd

#### 4.2.1 Caracterización fisicoquímica.

Para la determinación de la estructura cristalina, un análisis mediante difracción de rayos X (DRX) fue realizado a cada muestra. En los difractogramas se muestra claramente la presencia del Pd, sin embargo, se aprecia la nula difracción del Ni metálico en todas las muestras, inclusive aquellas que contienen una mayoría de este elemento, comprobándose con resultados similares en la gran mayoría de la literatura dedicada a esta aleación<sup>91</sup>. No es posible siquiera distinguir corrimientos de los picos de difracción principales ni en altos ángulos, por lo que se deduce que el Ni debe encontrarse en una composición diferente a la del metal puro, ya sea en forma de óxidos o hidróxidos debido a su afinidad superficial y reactividad<sup>92,93</sup> (**Figura 46**).

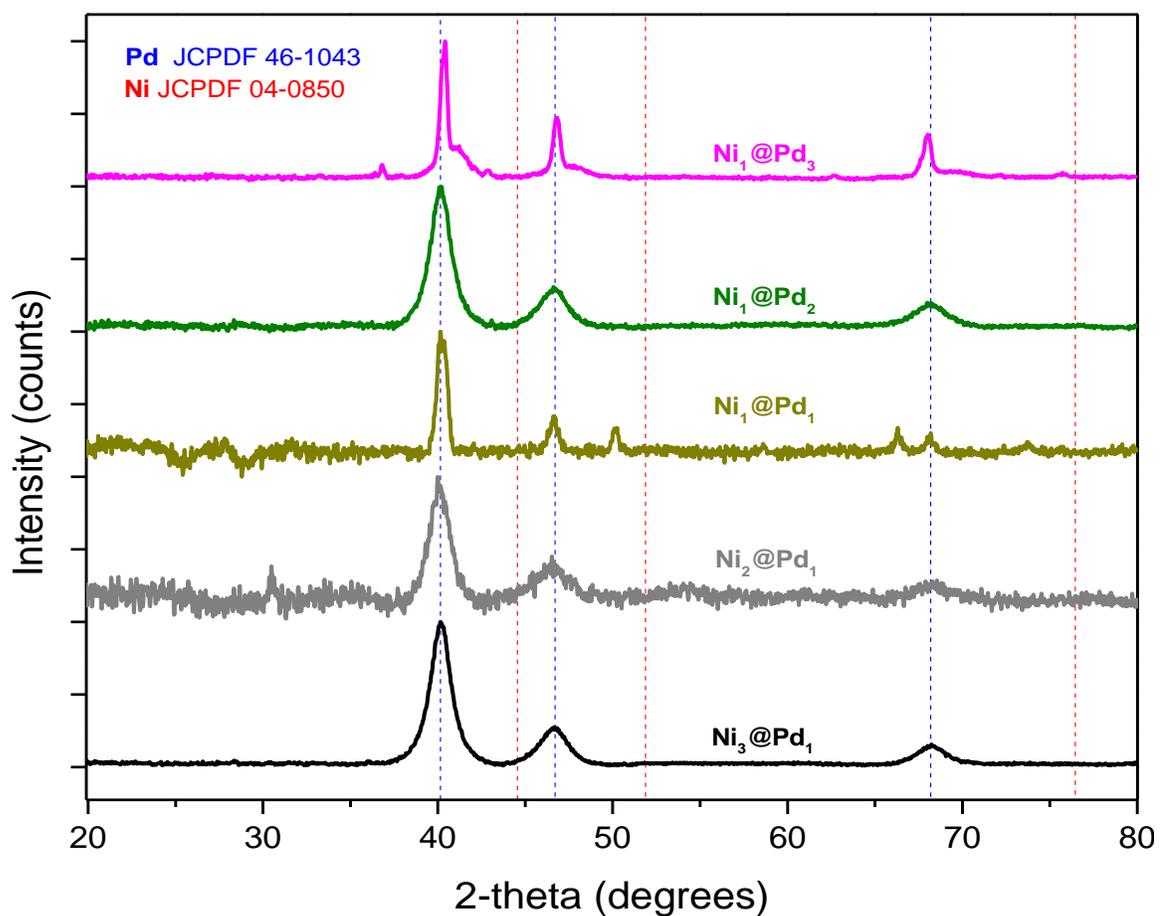
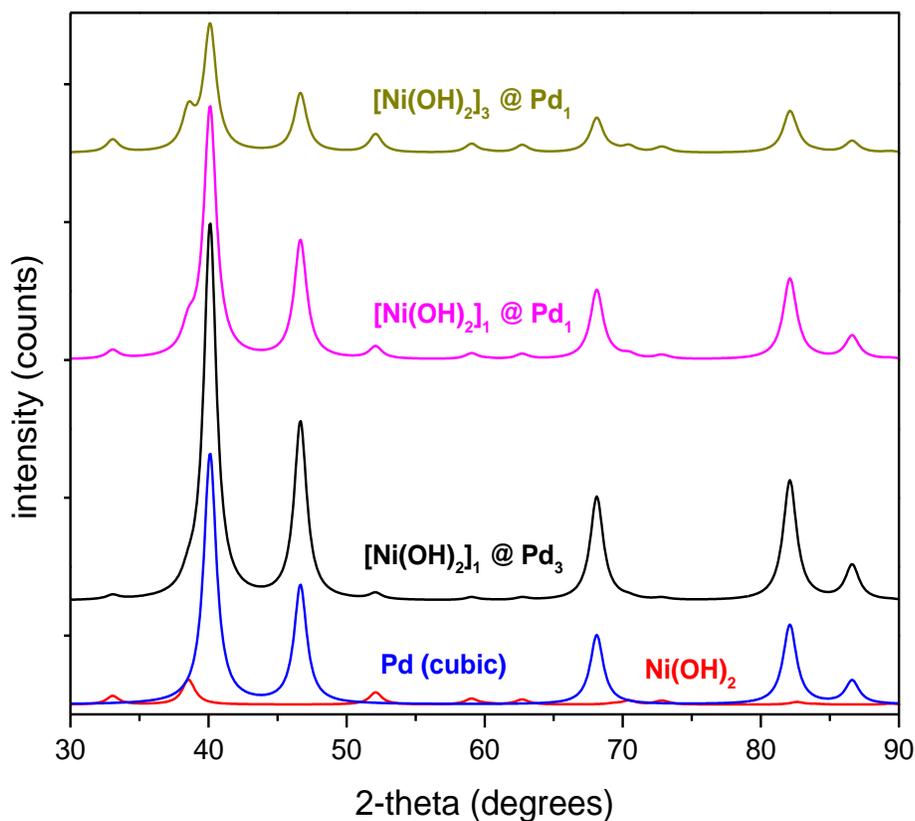


Figura 46. Patrones experimentales de difracción de rayos X para el sistema Ni-Pd

Para la verificación de los resultados obtenidos mediante DRX se realizó una simulación de los patrones de difracción por medio del programa CrystalDiffract. Estos resultados de simulación obedecen al factor de dispersión atómico que, siendo diferente para cada material, modifica el valor del factor de estructura como una parte importante de la ecuación de intensidad del pico de difracción<sup>94</sup>, resultando considerablemente menor la intensidad de pico de Ni(OH)<sub>2</sub> al ser comparada con la del Pd metálico. Posteriormente, los resultados de perfiles electroquímicos confirman esta información.

Inmediatamente se puede concluir que el Ni está presente dentro de la nanopartícula, no en forma metálica, sino como Ni(OH)<sub>2</sub>, volviéndolo prácticamente indistinguible del Pd metálico (**Figura 47**).



**Figura 47.** Patrones simulados de difracción de rayos X con presencia de Ni(OH)<sub>2</sub>

#### 4.2.2. Caracterización electroquímica.

Se realizaron estudios de los perfiles electroquímicos de cada muestra mediante VC para observar las especies electroactivas presentes, si se presenta algún pico de oxidación o reducción que pueda ser atribuible a una aleación o como una solución sólida heterogénea en sus distintas fases. Se pueden observar los picos representativos de oxidación y reducción del Ni y el Pd por separado: alrededor de 0.67 V vs NHE en barrido directo y 0.40 V vs NHE en barrido inverso para el Ni, y una señal típica de Pd cercana a -0.25 V vs NHE en barrido inverso (Figura 48). A diferencia del sistema Ag-Pd, no se presentan picos adicionales (asociados a las interfaces metálicas) de aquellos mostrados por las nanopartículas monometálicas de Ni y Pd puros, por lo que se puede inferir que el sistema forma un núcleo de Ni(OH)<sub>2</sub> y una coraza de Pd que le otorga estabilidad a la nanopartícula misma impidiendo la formación de NiOx (puesto que tampoco aparecen en los difractogramas)<sup>95,96</sup>.

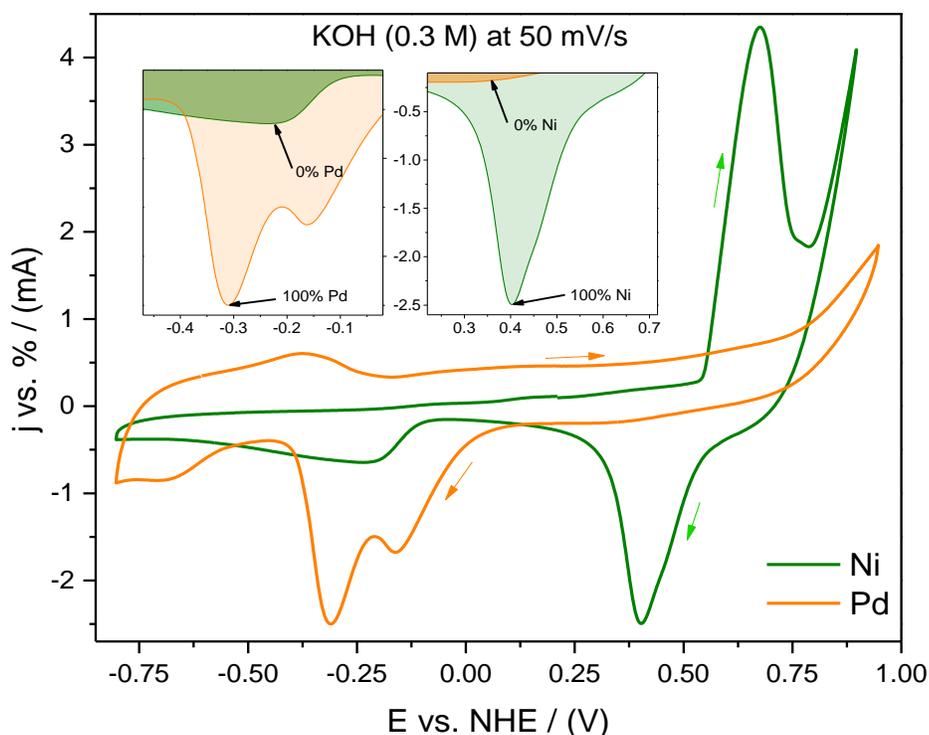
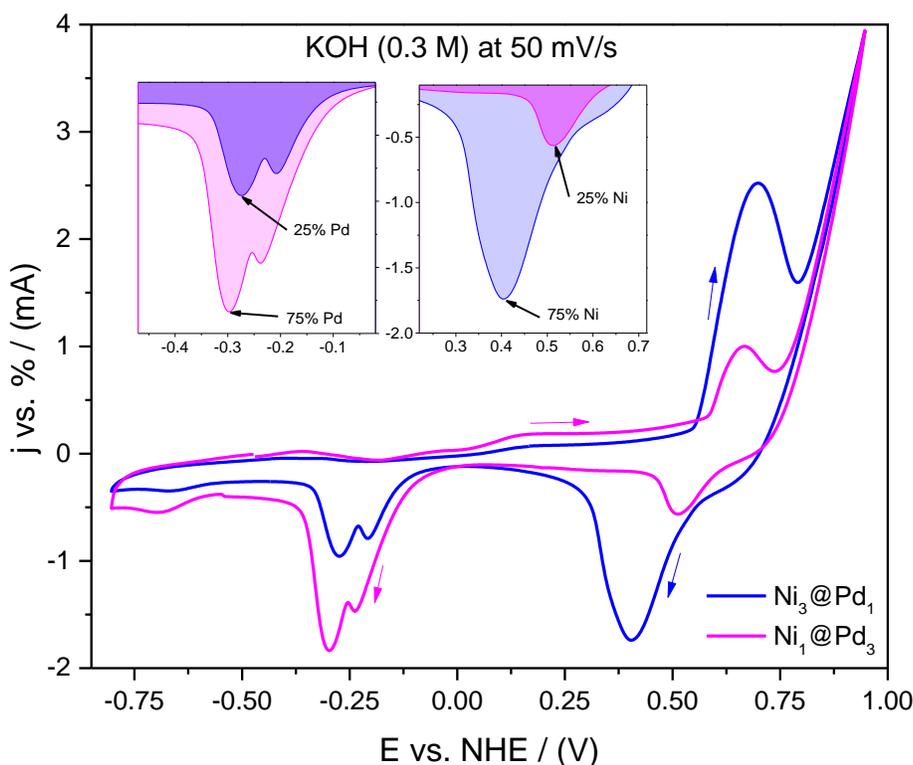


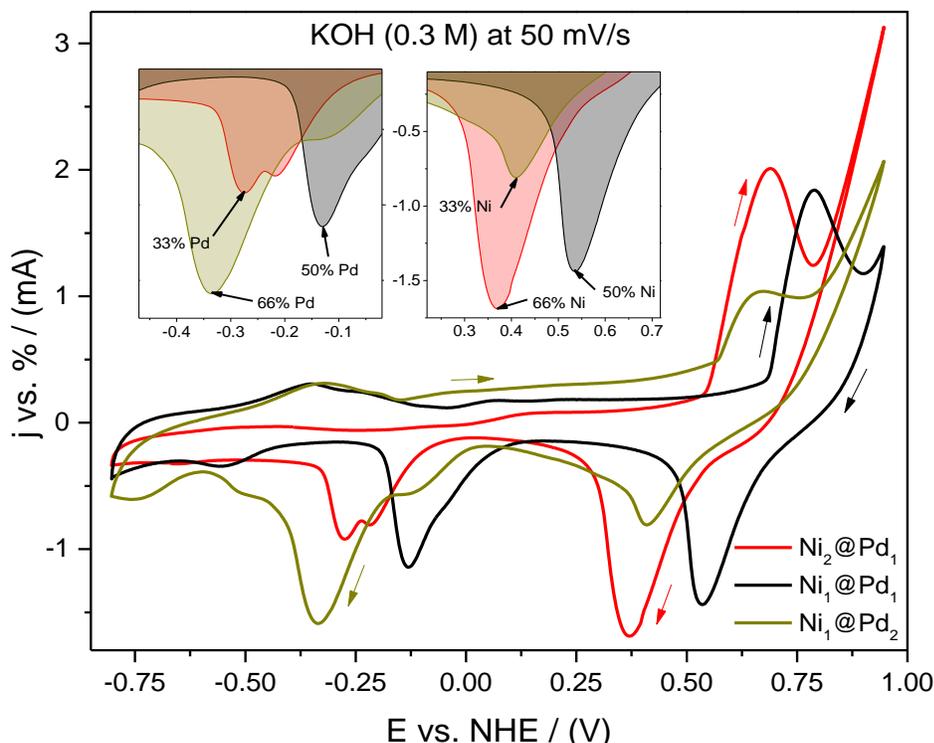
Figura 48. Perfiles electroquímicos de Ni/C (línea verde) y Pd/C (línea naranja) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.

Cabe aclarar que al normalizar la densidad de corriente de cada perfil contra el porcentaje teórico de cantidad de algún elemento, se puede observar una relación directa entre el aumento de la señal de la corriente característica a un elemento y la consecuente disminución del otro, por ejemplo: el caso de la muestra con el 100% de Ni/C y 0% de Pd, así como su contraparte de 100% Pd/C y una señal nula de Ni (**gráfico insertado en Figura 48**). En el caso de la muestra de Ni<sub>3</sub>@Pd<sub>1</sub>/C se muestra la corriente relativa al porcentaje en peso de 75% de Níquel y 25% de Paladio y su contraparte de Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>3</sub>/C ahora con 25% Níquel y 75% de Paladio (**Figura 49**).



**Figura 49.** Perfiles electroquímicos de Ni<sub>3</sub>@Pd<sub>1</sub>/C (línea azul) y Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>3</sub>/C (línea magenta) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.

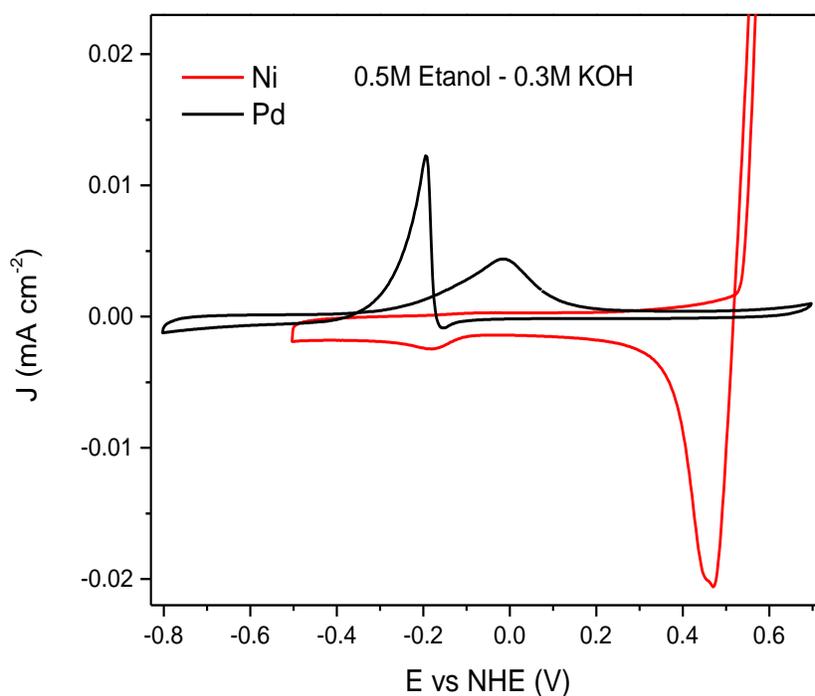
Los últimos tres perfiles correspondientes a las muestras de Ni<sub>2</sub>@Pd<sub>1</sub>/C, Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>1</sub>/C y Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>2</sub>/C, por ser tan cercanas sus relaciones porcentuales, se presentan en la **Figura 50** con su normalización respectiva al porcentaje de los elementos presentes.



**Figura 50.** Perfiles electroquímicos de  $\text{Ni}_2@\text{Pd}_1/\text{C}$  (línea roja),  $\text{Ni}_1@\text{Pd}_1/\text{C}$  (línea negra) y  $\text{Ni}_1@\text{Pd}_2/\text{C}$  (línea verde) en  $\text{KOH}$  (0.3M) con una velocidad de barrido de 50mV/s.

Una vez obtenidos los perfiles, se elaboró el estudio de oxidación de etanol (ROE) en todas las muestras, donde se realizaron barridos directos e inversos mostrando las dos oxidaciones del alcohol para diferentes concentraciones de electrolito y combustible. Las concentraciones utilizadas fueron:  $\text{KOH}$  0.3M con etanol 0.1M, 0.5M, 1M, 2M y 3M; y  $\text{KOH}$  2M con etanol 0.5M, 2M y 3M. En las figuras siguientes se puede observar la evolución de los resultados de oxidación conforme fueron analizados, realizando una limpieza de 10 ciclos con  $\text{KOH}$  0.3M fresco entre cada voltamperometría, garantizando la desorción de moléculas y especies carbonosas en la superficie del electrodo de trabajo. Los resultados de EOR fueron graficados después de ser normalizados con el mismo procedimiento previamente descrito para la Ag-Pd.

En la **Figura 51** se observa la nula capacidad oxidante del Ni/C y la del Pd/C con una respuesta pequeña en densidad de corriente, notando el primer pico de oxidación (barrido directo) siendo más pequeño que el de barrido inverso, indicando una pobre oxidación del etanol.



**Figura 51.** ROE de Ni/C (línea roja) y Pd/C (línea negra) en KOH (0.3M) con una velocidad de barrido de 20mV/s.

Al iniciar con una alta cantidad de Ni contra Pd podemos notar una mejor respuesta en densidad de corriente con respecto a sus contrapartes monometálicas. La **Figura 52** muestra el comportamiento de la muestra Ni<sub>3</sub>@Pd<sub>1</sub>/C. Se inició con una pequeña cantidad de etanol en electrolito (KOH 0.3M + Etanol 0.1M) para observar la respuesta del material catalítico y se fue incrementando la cantidad de combustible a 0.5M, 1M, 2M y 3M en la misma concentración de KOH, es un hecho resaltable que en todas las muestras se obtuviera un comportamiento predecible hasta la concentración de 2M y, al aumentar la cantidad de etanol

a 3M, el electrolito no es capaz de transportar todos los iones  $\text{OH}^-$ , saturando la superficie del electrodo y reduciendo la densidad de corriente, que en otras palabras, desaprovecha todo el combustible excedente. Inmediatamente, se analizó la oxidación del etanol con una mayor concentración de electrolito (KOH 2M) y se probaron las muestras ahora con Etanol al 0.5M, 2M y 3M, observando una reactivación de la superficie del electrodo de trabajo, además de una mejora generalizada en la densidad de corriente.

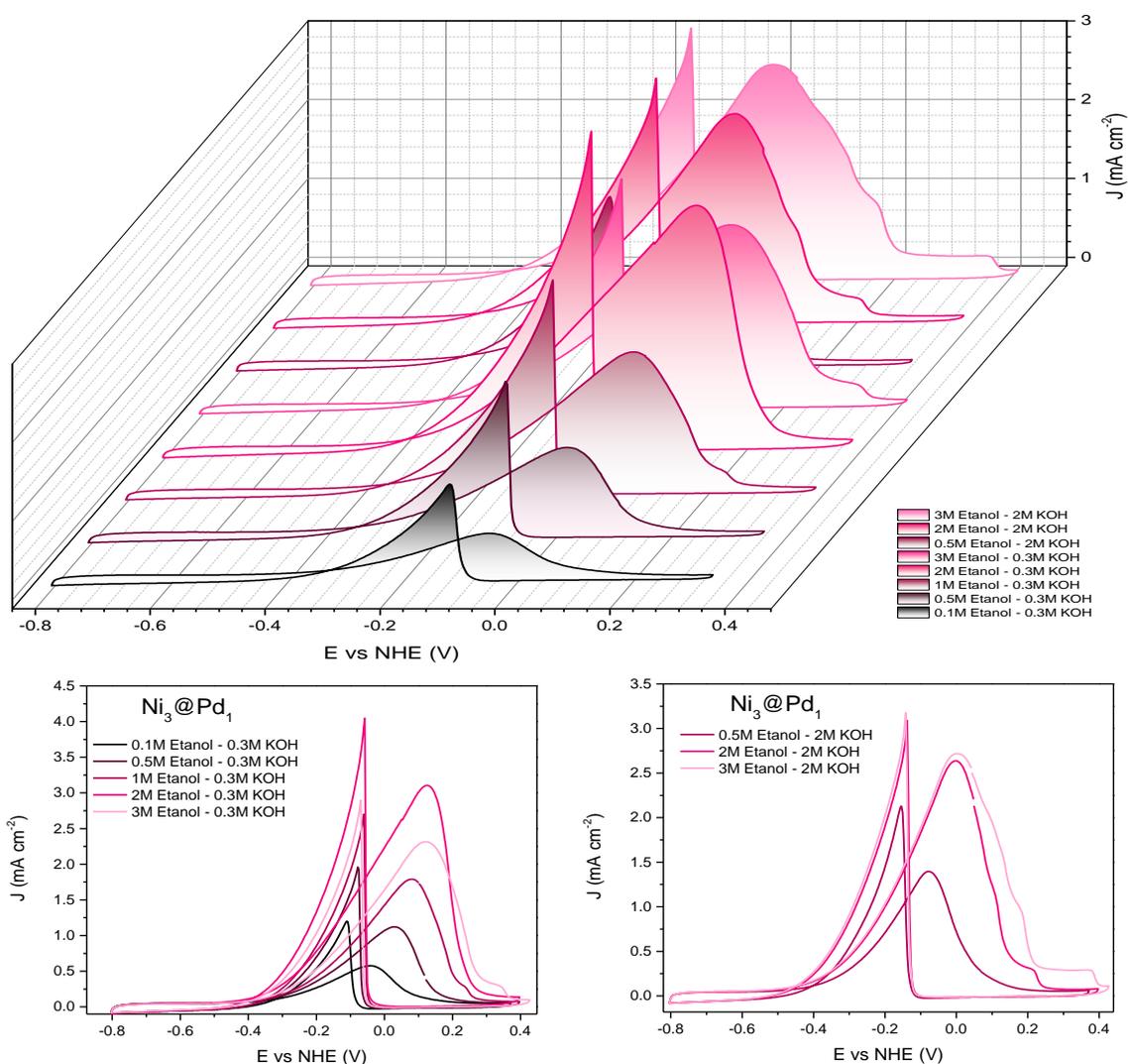


Figura 52. Estudio de ROE de  $\text{Ni}_3@Pd_1/C$  (scan rate=20mV/s)

Realizando una comparación de las densidades de corriente correspondientes a las alturas de los picos de oxidación, tanto de barrido directo como de inverso, y sabiendo que la mayor densidad de corriente del pico anódico en barrido directo denota una mejor actividad electrocatalítica para ROE, el primer indicio de mejoría del comportamiento relacionado a la cantidad de Ni vs Pd se observa en la muestra  $\text{Ni}_2@\text{Pd}_1/\text{C}$  para  $\text{KOH}$  0.3M + Etanol 2M, aunque nuevamente regresa a su comportamiento habitual al aumentar el combustible y/o electrolito (**Figura 53**).

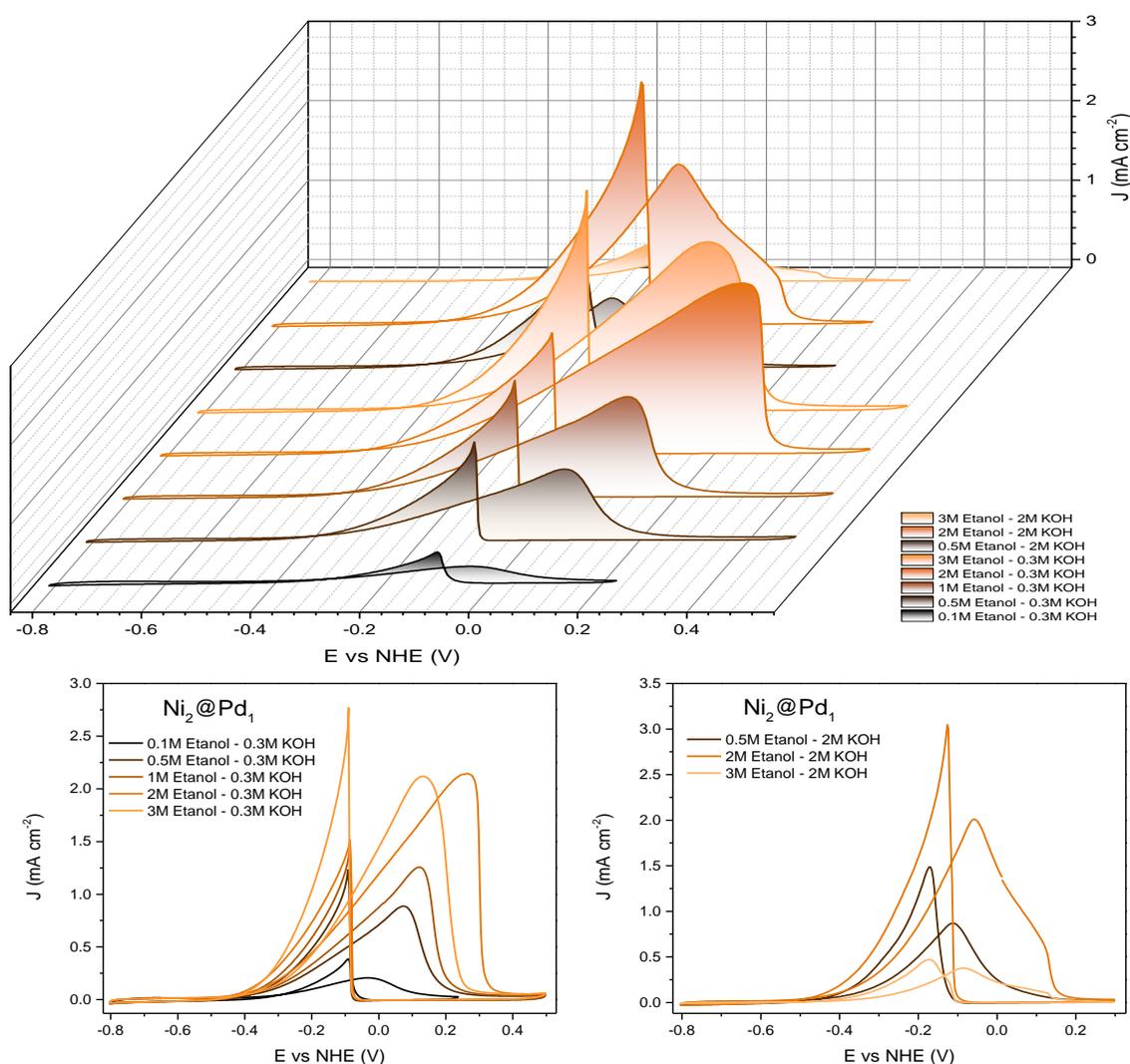
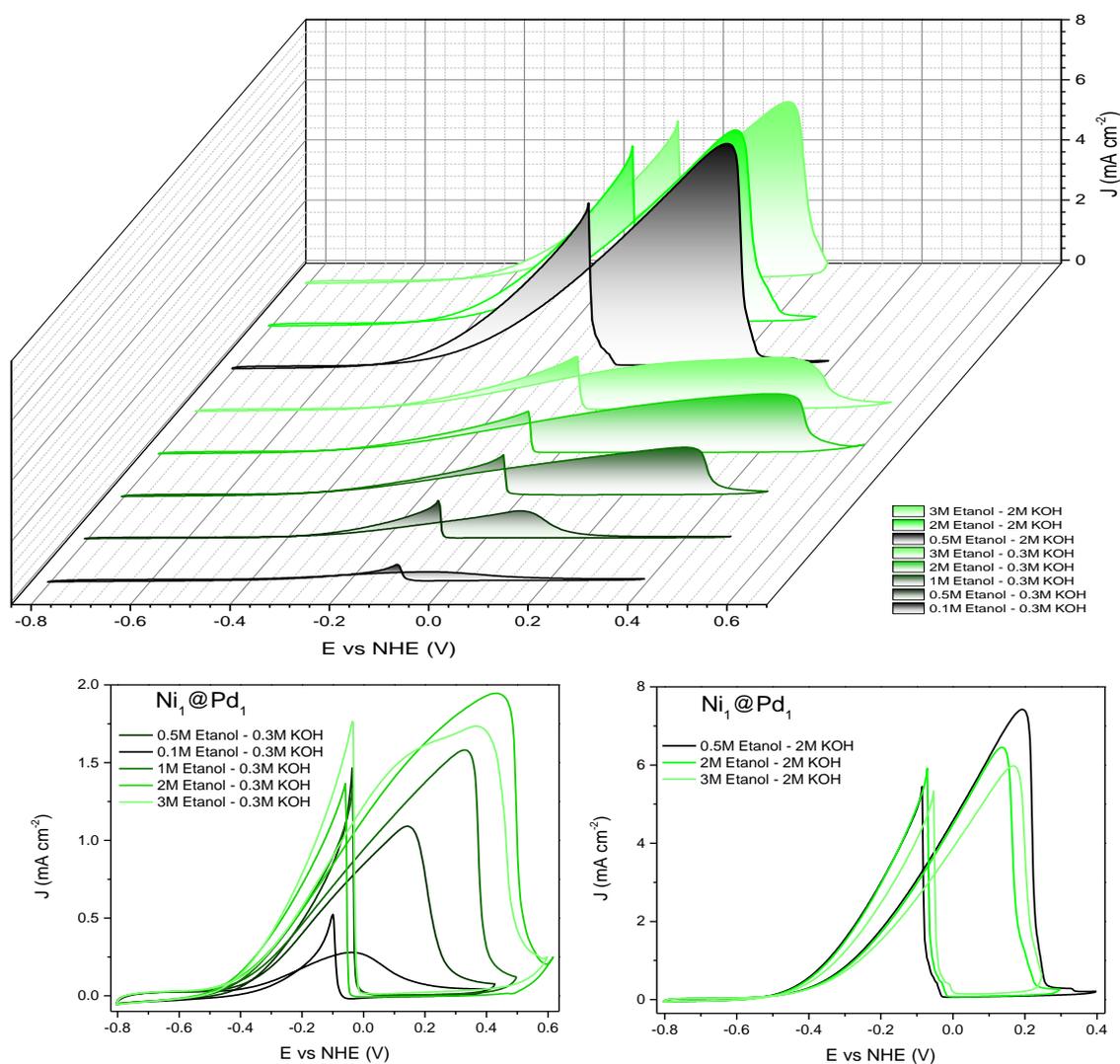


Figura 53. Estudio de ROE de  $\text{Ni}_2@\text{Pd}_1/\text{C}$  (scan rate=20mV/s)

Continuando con el aumento de la cantidad de Pd, en la siguiente muestra de  $Ni_1@Pd_1/C$  (**Figura 54**) se observa el mayor aumento de densidad de corriente respecto a todas las demás. Además, muestra un importante incremento de la actividad electrocatalítica para mayores concentraciones de KOH 2M y su conocida disminución al aumentar la cantidad de Etanol al 2M y 3M, se puede notar el gran corrimiento del pico máximo hacia potenciales más positivos del primer pico de oxidación, indicando una gran mejoría en la actividad electrocatalítica.



**Figura 54.** Estudio de ROE de  $Ni_1@Pd_1/C$  (scan rate=20mV/s)



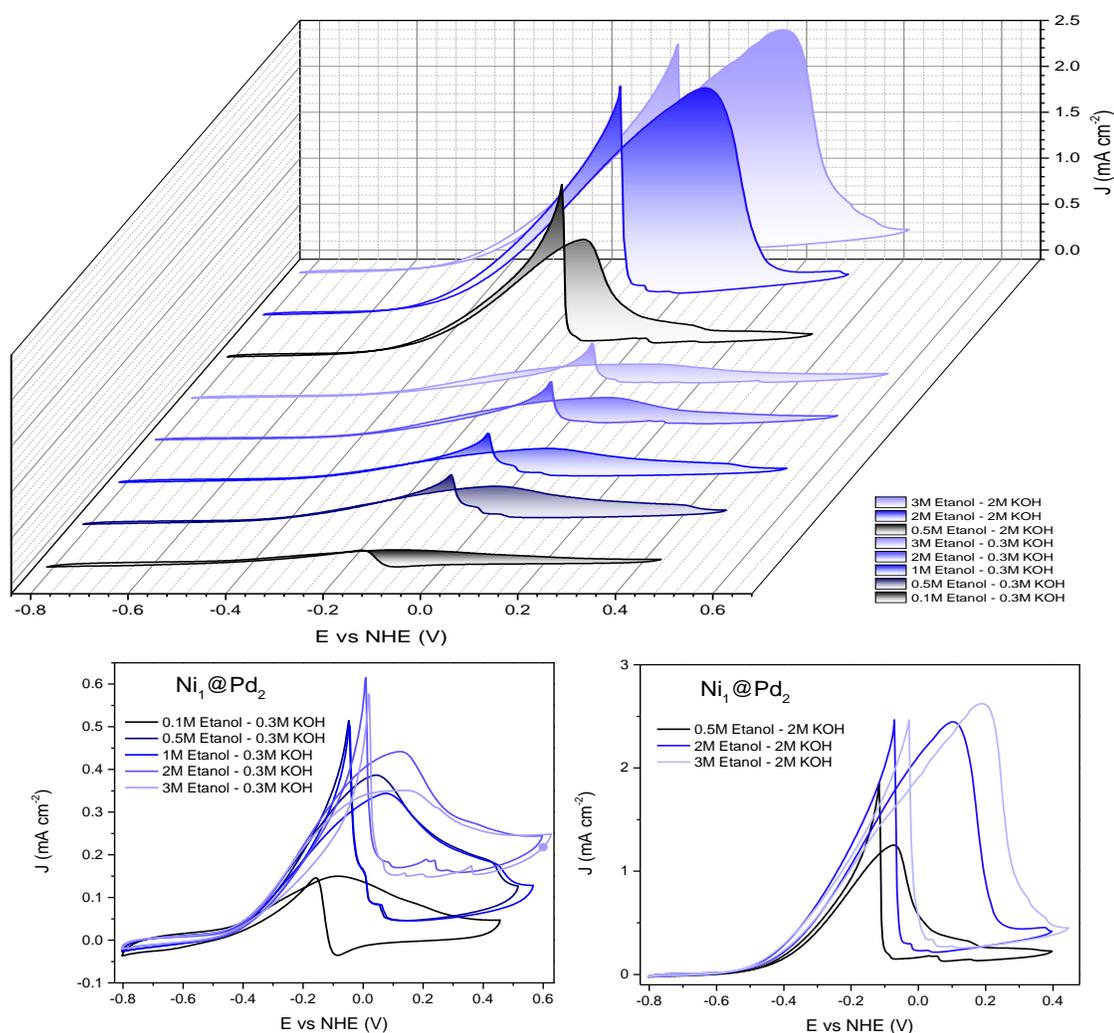
Este corrimiento, y posterior caída brusca de la densidad de corriente, puede ser ocasionada por la contaminación (envenenamiento) de la superficie del electrocatalizador, pero también puede asociarse a una buena oxidación parcial del combustible que genera un aumento de especies carbonosas adsorbidas a la superficie y su consecuente bloqueo de sitios activos, de hecho, es bien conocida la dificultad que presentan los catalizadores base Pd al romper los enlaces C-C del etanol, ya que para oxidarlo completamente hasta  $\text{CO}_2$  primero es transformado en acetato, un subproducto difícil de remover en celdas de combustible que afecta la estructura cristalina del Pd en planos (100) y especialmente a los planos (111)<sup>97</sup>.

También en este corrimiento se observa la dificultad del transporte de iones ocasionado por una gran cantidad de combustible oxidado contra una pequeña cantidad de electrolito.

Finalmente, al ser aumentada la cantidad de electrolito, se observa una notable mejoría en la densidad de corriente, una buena oxidación en la diferencia entre alturas de los picos de oxidación y una restitución en el desplazamiento del primer pico de oxidación hacia potenciales más negativos, aun cuando la cantidad de etanol es muy pequeña (0.5M) con respecto a la gran cantidad de KOH 2M.

En este punto es importante observar que la presencia de Ni en la superficie de la nanopartícula de NiPd, ayuda tanto a la disminución de la barrera de reacción para dividir el enlace C-C como en la prevención de formación de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (el ácido acético es otro subproducto de reacción de la oxidación de etanol), pero aumenta el acoplamiento de las moléculas con enlace C-O. Se resalta que un 44% de Ni superficial con respecto a Pd es ideal para obtener el mismo valor de barrera de reacción tanto para el acoplamiento del enlace C-O en la formación de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , como en la división del enlace C-C<sup>98</sup>.

Se presentan las gráficas de ROE para los sistemas  $\text{Ni}_1@Pd_2/C$  (**Figura 55**) y  $\text{Ni}_1@Pd_3/C$  (**Figura 56**), observándose una disminución considerable en la densidad de corriente y resaltando que los primeros picos de oxidación son, regularmente, más pequeños que los de barrido inverso, acercándose al comportamiento normal del Pd/C de la **Figura 51**. A pesar de mostrar buenos comportamientos oxidantes, ambas muestras requieren una gran cantidad de combustible y electrolito para ser eficientes, sin llegar a superar el rendimiento electrocatalítico de su homólogo  $\text{Ni}_1@Pd_1/C$ .



**Figura 55. Estudio de ROE de  $\text{Ni}_1@Pd_2/C$  (scan rate=20mV/s)**

Un estudio DFT sugiere que la cantidad óptima para la supresión de la formación de ácido acético es del 77% de Ni superficial respecto a Pd, sin embargo resulta problemática la relación al estudiar la estabilidad del nanocatalizador<sup>98</sup>.

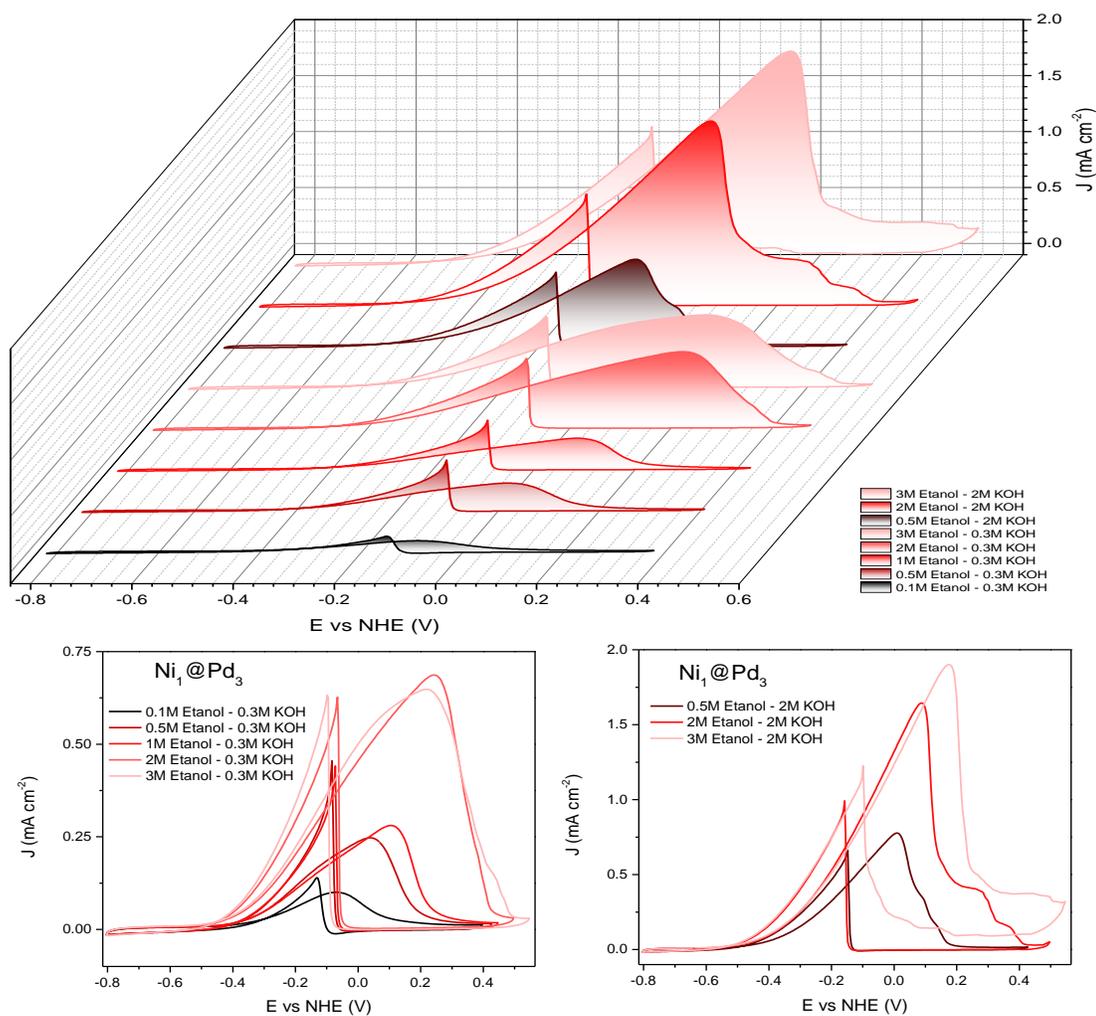


Figura 56. Estudio de ROE de  $\text{Ni}_1@Pd_3/C$  (scan rate=20mV/s)



---

## CONCLUSIONES.

---

- En la presente tesis fueron sintetizadas nanopartículas de Ag-Pd mediante un método modificado simple, poco contaminante y altamente eficiente de reducción solvo-termal (poliol). Se obtuvo una dispersión homogénea de tamaño de nanopartícula de 10.17 nm correspondiente a la relación  $Ag_2Pd_1/C$ .
- Los análisis de HAADF-STEM, DRX y los análisis electroquímicos sugieren la formación de una estructura tipo aleación de AgPd. Las nanopartículas bimetálicas presentan, principalmente, una morfología icosaédrica que maximiza la actividad electrocatalítica por contar solamente con planos (111) altamente reactivos.
- Se ha demostrado que la relación  $Ag_2Pd_1/C$  muestra una mejor actividad catalítica para RRO a temperatura ambiente, comparada con las muestras monometálicas de Ag/C y Pd/C.
- El procesamiento de las gráficas obtenidas mediante la fórmula de Koutecký-Levich indican la reducción directa de  $O_2$  en  $H_2O$  por la vía de transferencia de  $4 e^-$  en un medio alcalino, alcanzando la notable cantidad de hasta  $3.57 e^-$  transferidos en la relación  $Ag_2Pd_1/C$ , generando un impacto directo en el costo de elaboración del electrocatalizador al disminuir la cantidad de Pd.
- El análisis teórico mediante DFT revela que la estructura electrónica es afectada principalmente por la distribución elemental, infiriendo que la estructura más estable se presenta en la muestra  $Ag_2Pd_1/C$ . Adicionalmente, el análisis de deformación de la densidad electrónica mostró densidades de electrones altamente deformadas a lo largo de los átomos de Pd y comprobando la transformación hacia la estructura icosaédrica.



- Por lo tanto, las nanopartículas bimetálicas de AgPd pueden tener un gran potencial como electrocatalizadores catódicos altamente eficientes para celdas de combustible de etanol directo.
- Se realizó la síntesis del sistema Ni-Pd/C mediante una combinación de métodos de reducción ( $\text{NaBH}_4$  para Ni y Polirol para la formación de la coraza de Pd).
- La caracterización fisicoquímica del sistema NiPd mediante DRX muestra la existencia de la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en vez de ser puramente Ni metálico, pero altamente cristalino por la presencia del Pd.
- Este sistema muestra una buena oxidación de etanol especialmente en la relación  $\text{Ni}_1@\text{Pd}_1/\text{C}$ , que, comparado con las demás relaciones, presenta una buena densidad de corriente incluso en presencia de poco etanol, un corrimiento hacia potenciales negativos y una buena relación entre picos de oxidación, convirtiéndola en una excelente candidata como electrocatalizador anódico en celdas de combustible de etanol directo.
- Para una celda tipo DEFC en medio alcalino, es posible la aplicación de tintas electrocatalíticas en ambos lados de la MEA, por el lado anódico para oxidar el combustible se puede utilizar el electrocatalizador de  $\text{Ni}_1@\text{Pd}_1/\text{C}$  y del lado catódico para reducir el  $\text{O}_2$  es posible el uso de la tinta de  $\text{Ag}_2\text{Pd}_1/\text{C}$ , ambas sintetizadas y caracterizadas en este trabajo y con resultados prometedores.
- Por situaciones de epidemiología global, fue escaso el tiempo para la realización de mayores pruebas de estabilidad, microscopía, simulación y alguna otras que complementarían el trabajo aquí descrito, por lo que se sugiere completar el análisis del sistema NiPd.



---

## BIBLIOGRAFÍA.

---

1. Borup, R. V . B . 1 Fuel Cell-Performance and Durability ( FC-PAD ) Consortium Overview. **2**, 1–8 (2016).
2. Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S. & Daud, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 9438–9453 (2013).
3. Holton, O. T. & Stevenson, J. W. The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. *Platin. Met. Rev.* **57**, 259–271 (2013).
4. Adams, B. D. & Chen, A. The role of palladium in a hydrogen economy. *Mater. Today* **14**, 282–289 (2011).
5. Secretaría de Economía de Mexico. Precio Platino. *Precio Internacional Oro* (2017). Available at: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales.html>.
6. Kunusch, C., Puleston, P. & Mayosky, M. *PEM fuel cell systems. Advances in Industrial Control* (Springer, 2012). doi:10.1007/978-1-4471-2431-3\_2
7. Fuel Cell Energy, I. Types of fuel cells. (2013). Available at: <http://www.fuelcellenergy.com/why-fuelcell-energy/types-of-fuel-cells/>.
8. Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H. & Zhang, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **169**, 221–238 (2007).
9. Amphlett, J. C. *et al.* The effect of Carbon Monoxide contamination on Anode Efficiency in PEM Fuel Cells. *Energy Convers. Eng. Conf. 1997. IECEC-97., Proc. 32nd Intersoc.* 1477–1482 (1997). doi:10.1109/IECEC.1997.660236



10. Barbir, F. *Fuel Cell Applications. PEM Fuel Cells* (Academic Press, 2013).  
doi:10.1016/b978-0-12-387710-9.00010-2
11. Litster, S. & McLean, G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources* **130**, 61–76 (2004).
12. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy* **35**, (Elsevier Ltd, 2010).
13. Couture, G., Alaaeddine, A., Boschet, F. & Ameduri, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1521–1557 (2011).
14. Samimi, F. & Rahimpour, M. R. *Direct Methanol Fuel Cell. Methanol: Science and Engineering* (Elsevier B.V., 2018). doi:10.1016/B978-0-444-63903-5.00014-5
15. Moseley, P. T. *Fuel Cell Systems Explained. Journal of Power Sources* **93**, (2001).
16. Chu, Y. H. & Shul, Y. G. Alcohol crossover behavior in direct alcohol fuel cells (DAFCs) system. *Fuel Cells* **12**, 109–115 (2012).
17. Gonzalez, E. R. & Antolini, E. Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells | Direct Ethanol Fuel Cells: Catalysts. *Encycl. Electrochem. Power Sources* 402–411 (2009).  
doi:10.1016/B978-044452745-5.00914-X
18. Mustain, W. E., Chatenet, M., Page, M. & Kim, Y. S. Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **13**, 2805–2838 (2020).
19. Almeida, T. dos S. & De Andrade, A. R. *New Trends in Direct Ethanol Fuel Cells. New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel*



- Cells* (Elsevier B.V., 2013). doi:10.1016/B978-0-444-53880-2.00020-X
20. Li, Y. *et al.* Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochem. Energy Rev.* **2**, 518–538 (2019).
  21. Zhang, H. J., Li, H., Li, X., Zhao, B. & Yang, J. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon nanotubes with different surface functional groups in acid and alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16964–16975 (2014).
  22. Sebastián, D. *et al.* Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9934–9942 (2010).
  23. Fierro, J. L. G. Celdas de combustible J.L.G<sup>a</sup> Fierro Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid. 1–4
  24. Lagarteira, T. *et al.* The role of Pt loading on reduced graphene oxide support in the polyol synthesis of catalysts for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 20594–20604 (2020).
  25. Rodríguez-Reinoso, F. & Sepúlveda-Escribano, A. Carbon as Catalyst Support. *Carbon Mater. Catal.* 131–155 (2008). doi:10.1002/9780470403709.ch4
  26. Zhang, C., Shen, X., Pan, Y. & Peng, Z. A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Front. Energy* **11**, 268–285 (2017).
  27. Ren, X. *et al.* Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 15–30 (2019).
  28. Lee, Y. W., Cha, S., Park, K. W., Sohn, J. I. & Kim, J. M. High performance



- electrocatalysts based on Pt nanoarchitecture for fuel cell applications. *J. Nanomater.* **2015**, (2015).
29. Mehta, V. & Cooper, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J. Power Sources* **114**, 32–53 (2003).
  30. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
  31. Gabitto, J. & Tsouris, C. Sulfur Poisoning of Metal Membranes for Hydrogen Separation. *Int. Rev. Chem. Eng.* **1**, 394–411 (2009).
  32. Psarras, P., Anderson, R., Gómez-Gualdrón, D. A. & Wilcox, J. Material Consequences of Hydrogen Dissolution in Palladium Alloys Observed from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **123**, 22158–22171 (2019).
  33. Ströbel, R. *et al.* Hydrogen adsorption on carbon materials. *J. Power Sources* **84**, 221–224 (1999).
  34. Prins, R. Hydrogen spillover. Facts and fiction. *Chem. Rev.* **112**, 2714–2738 (2012).
  35. Zhao, T. S., Li, Y. S. & Shen, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. *Front. Energy Power Eng. China* **4**, 443–458 (2010).
  36. Ozoemena, K. I. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. *RSC Adv.* **6**, 89523–89550 (2016).
  37. Dhand, C. *et al.* Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. *RSC Adv.* **5**, 105003–105037 (2015).



38. Khan, F. A. *Applications of nanomaterials in human health*. (Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020). doi:10.1007/978-981-15-4802-4
39. Fievet, F., Lagier, J. P. & Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull.* **14**, 29–34 (1989).
40. Dong, H., Chen, Y. C. & Feldmann, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* **17**, 4107–4132 (2015).
41. Arulmani, S., Anandan, S. & Ashokkumar, M. *Introduction to advanced nanomaterials. Nanomaterials for Green Energy* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-813731-4.00001-1
42. Fievet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 5187–5233 (2018).
43. Eid, K., Wang, H. & Wang, L. *Nanoarchitectonic Metals. Supra-materials Nanoarchitectonics* (Elsevier Inc., 2017). doi:10.1016/B978-0-323-37829-1.00006-7
44. Pound, G. M. & Mer, V. K. L. Kinetics of Crystalline Nucleus Formation in Supercooled Liquid Tin. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2323–2332 (1952).
45. Chen, Y. *et al.* Design and synthesis of magnetic nanoparticles for biomedical diagnostics. *Quant. Imaging Med. Surg.* **8**, 957–970 (2018).
46. Pileni, M. P. Reverse micelles as microreactors. *J. Phys. Chem.* **97**, 6961–6973 (1993).



47. Brayner, R., Coradin, T. & Fiévet, F. Preface. in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective* (ed. Fiévet, F.) v–vi (Springer-Verlag, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-4213-3
48. Wang, C., Daimon, H., Onodera, T., Koda, T. & Sun, S. A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3588–3591 (2008).
49. Wu, J. *et al.* Icosahedral platinum alloy nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11880–11883 (2012).
50. Hofmeister, H. Fivefold twinned nanoparticles. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 431–452 (2004).
51. Pénisson, J. M. & Renou, A. Structure of an icosahedral palladium particle. *J. Cryst. Growth* **102**, 585–591 (1990).
52. Esparza, R. Estudio de Materiales Nanoestructurados para su Aplicación en una Celda de Combustible del tipo PEM. (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2007).
53. Lv, T. *et al.* Controlled synthesis of nanosized palladium icosahedra and their catalytic activity towards formic-acid oxidation. *ChemSusChem* **6**, 1923–1930 (2013).
54. Long, N. V. *et al.* Controlled synthesis and properties of palladium nanoparticles. *J. Exp. Nanosci.* **7**, 426–439 (2012).
55. Valentinuzzi, M. C. Analisis Por Fluorescencia De Rayos X : Implementacion De Guias De Haces En Reflexion Total. *FaMAF-UNC* (Universidad Nacional de



Córdoba, 2008).

56. Schlenker, M. & Baruchel, J. *X-Ray Diffraction Topography. Handbook of Microscopy Set: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry 1*, (Pergamon Press, 2008).
57. Bragg, L. De. Ley de Bragg. 1–4 (1915). Available at: [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Ley\\_de\\_Bragg&oldid=86119234](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Ley_de_Bragg&oldid=86119234).
58. Equation, S. Scherrer Equation. in *Nanotechnology - Toxicological Issues and Environmental Safety 2–3* (Springer, 1953).
59. Warren, B. E. *X-Ray Diffraction*. (Dover Publication, Inc., 1990).
60. Allen, T. D. & Goldberg, M. W. Scanning Electron Microscopy in Cell Biology. in *Encyclopedia of Cell Biology 2*, 14–21 (Elsevier Ltd., 2016).
61. Marassi, R. & Nobili, F. *Measurement Methods / Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009). doi:10.1016/B978-044452745-5.00071-X
62. Wang, Z. L. *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*. (Springer Science & Business Media, LLC, 1995). doi:10.1007/978-1-4899-1579-5
63. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. (Springer Science & Business Media, 2009). doi:10.1007/978-0-387-76501-3
64. Barber, D. J. *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. Optica Acta: International Journal of Optics 31*, (Springer, 1984).



65. Pennycook, S. J. & Nellist, P. D. *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. (Springer, 2011).
66. Han, K. & Yu-Zhang, K. Transmission electron microscopy study of metallic multilayers. *Scr. Mater.* **50**, 781–786 (2004).
67. Parker, V. D. Chapter 3 Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. *Compr. Chem. Kinet.* **26**, 145–202 (1986).
68. Bard, A. J. & L., F. L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc, 2001).
69. P.S., J. & Sutrave, D. S. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *Int. J. ChemTech Res.* **11**, 77–88 (2018).
70. Reyes, Alejandro Baeza, A. G. *Principios de electroquímica analítica. Principios de Electroquímica Analítica* (2011).
71. Corti, H. R. & Gonzalez, E. R. *Direct alcohol fuel cells: Materials, performance, durability and applications*. **9789400777**, (Springer Science+Business Media, 2014).
72. Santoveña, A. *et al.* Characterization Microstructural and Electrochemical of AgPd Alloy Bimetallic Nanoparticles. in *MRS Advances* **2**, 2857–2863 (2017).
73. Tsen, S. C. Y., Crozier, P. A. & Liu, J. Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles. *Ultramicroscopy* **98**, 63–72 (2003).
74. Jacob, K. T., Raj, S. & Rannesh, L. Vegard's law: A fundamental relation or an approximation? *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.* **98**, 776–779 (2007).
75. Vargas-Ordaz, M. *et al.* Synthesis of PtAg bimetallic material as a multi-fuel tolerant



- electrocatalyst and spectroelectrochemical analysis of its capability to perform the oxygen reduction. *Mater. Today Energy* **14**, (2019).
76. Varela, M. *et al.* Materials characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope. *Annu. Rev. Mater. Res.* **35**, 539–569 (2005).
77. Pennycook, S. J. Structure determination through Z-contrast microscopy. *Adv. Imaging Electron Phys.* **123**, 173–206 (2002).
78. Poletti Papi, M. A., Caetano, F. R., Bergamini, M. F. & Marcolino-Junior, L. H. Facile synthesis of a silver nanoparticles/polypyrrole nanocomposite for non-enzymatic glucose determination. *Mater. Sci. Eng. C* **75**, 88–94 (2017).
79. Hu, C. C. & Wen, T. C. Voltammetric investigation of palladium oxides-I: Their formation/reduction in NaOH. *Electrochim. Acta* **40**, 495–503 (1995).
80. Du, C., Tan, Q., Yin, G. & Zhang, J. *Rotating Disk Electrode Method. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts* (Elsevier B.V., 2014). doi:10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7
81. Xing, W. *et al.* *Oxygen Solubility, Diffusion Coefficient, and Solution Viscosity. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts* (Elsevier B.V., 2014). doi:10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X
82. Ponce-De-León, C., Low, C. T. J., Kear, G. & Walsh, F. C. Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry. *J. Appl. Electrochem.* **37**, 1261–1270 (2007).
83. Demarconnay, L., Coutanceau, C. & Léger, J. M. Electroreduction of dioxygen (ORR)



- in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts - Effect of the presence of methanol. *Electrochim. Acta* **49**, 4513–4521 (2004).
84. Vo Doan, T. T. *et al.* Theoretical Modelling and Facile Synthesis of a Highly Active Boron-Doped Palladium Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie* **128**, 6956–6961 (2016).
85. Kim, J. & Bard, A. J. Application of the Koutecký-Levich Method to the Analysis of Steady State Voltammograms with Ultramicroelectrodes. *Anal. Chem.* **88**, 1742–1747 (2016).
86. Slanac, D. A., Hardin, W. G., Johnston, K. P. & Stevenson, K. J. Atomic ensemble and electronic effects in Ag-rich AgPd nanoalloy catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9812–9819 (2012).
87. Qiu, X. *et al.* One-pot synthesis of Ag-rich AgPd alloy nanostructures and their enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction. *J. Energy Chem.* **28**, 111–117 (2019).
88. Gould, A. L., Logsdail, A. J. & Catlow, C. R. A. Influence of Composition and Chemical Arrangement on the Kinetic Stability of 147-Atom Au-Ag Bimetallic Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **119**, 23685–23697 (2015).
89. Kim, H. Y., Kim, H. G., Ryu, J. H. & Lee, H. M. Preferential segregation of Pd atoms in the Ag-Pd bimetallic cluster: Density functional theory and molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. B* **75**, 1–4 (2007).
90. Goldberg, A. & Yarovsky, I. Density functional theory study of hydrogen adsorption on Al<sub>12</sub> cages. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–10 (2007).



91. Wang, J. *et al.* Dopamine-assisted synthesis of rGO@NiPd@NC sandwich structure for highly efficient hydrogen evolution reaction. *J. Solid State Electrochem.* **24**, 137–144 (2020).
92. Shang, N. *et al.* Synergetic catalysis of Ni–Pd nanoparticles supported on biomass-derived carbon spheres for hydrogen production from ammonia borane at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 5733–5740 (2017).
93. Xi, P. *et al.* Facile synthesis of Pd-based bimetallic nanocrystals and their application as catalysts for methanol oxidation reaction. *Nanoscale* **5**, 6124–6130 (2013).
94. Speakman, S. A. Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis. *Mater. Sci.* **20** (1902).
95. Shviro, M., Polani, S., Dunin-Borkowski, R. E. & Zitoun, D. Bifunctional Electrocatalysis on Pd-Ni Core–Shell Nanoparticles for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Medium. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1–8 (2018).
96. Alsabet, M., Grdeń, M. & Jerkiewicz, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 3: Formation of  $\beta$ -NiOOH in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. *Electrocatalysis* **6**, 60–71 (2014).
97. Wu, Z. P. *et al.* Poisonous Species in Complete Ethanol Oxidation Reaction on Palladium Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **123**, 20853–20868 (2019).
98. Miao, B., Wu, Z. P., Zhang, M., Chen, Y. & Wang, L. Role of Ni in Bimetallic PdNi Catalysts for Ethanol Oxidation Reaction. *J. Phys. Chem. C* **122**, 22448–22459 (2018).

Artículos científicos relacionados a esta tesis:

Electrocatalysis  
<https://doi.org/10.1007/s12678-020-00613-y>

ORIGINAL RESEARCH



## Synthesis and Characterization of AgPd Bimetallic Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction

A. Santoveña-Uribe<sup>1</sup> · J. Maya-Comejo<sup>2</sup> · D. Bahena<sup>3</sup> · J. Ledesma<sup>4</sup> · R. Pérez<sup>5</sup> · R. Esparza<sup>2</sup>

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

### Abstract

The synthesis of AgPd bimetallic nanoparticles was carried out by a simple polyol method in order to obtain an improved control of the morphology and the particle size. The nanoparticles were characterized using aberration-corrected scanning/transmission electron microscopy (STEM). Also, parallel beam X-ray diffraction analysis was carried out to evaluate the crystallographic structure. High-angle annular dark field (HAADF)-STEM images of the AgPd bimetallic nanoparticles were obtained. The contrast of the images shows that the nanoparticles have an alloy structure with an average size of 10.17 nm and icosahedral morphology. Electrochemical characterization was carried out to analyze the catalytic behavior of the bimetallic nanoparticles. Ag<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>/C bimetallic nanoparticles showed a better catalytic activity towards oxygen reduction reaction than Ag/C at room temperature. Furthermore, simulations based on DFT method have been used to describe the crystalline structure of nanoparticles, revealing that the electronic structure is significantly affected by the elemental distribution.

**Keywords** AgPd · Bimetallic nanoparticles · Electron microscopy · X-ray diffraction · Oxygen reduction reaction

### Introduction

In direct ethanol fuel cells (DEFCs), ethanol is electro-oxidation at the anode to obtain, in best cases, CO<sub>2</sub> and water as waste. Ethanol is produced from various materials such as

wood, agricultural (sugar cane, wheat, corn, or even straw), biomass through fermentation process, and forest residues [1]. The energy produced from DEFC is theoretically higher than the pioneer direct methanol fuel cell (DMFC). The complete oxidation of ethanol produced 8.0 kW h<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> compared to the complete oxidation of methanol only producing 6.1 kW h<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> [2]. Typically, there are two types of DEFCs that can be divided in terms of the employed membrane: proton exchange membrane DEFCs (PEM-DEFCs) for acidic media and anion exchange membrane DEFCs (AEM-DEFCs) for alkaline media [3]. The performance of both DEFCs is limited by the kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) more than the ethanol oxidation reaction (EOR), but in the AEM-DEFCs, both reactions result to be faster [4, 5], besides non-precious metal as electrocatalysts can be used to reduce the cost of the FCs.

There is a great interest to investigate effective strategies for preparing catalysts as good as Pt, exhibiting superior electro-catalytic performance [6]. In recent years, in order to reduce the loading of Pt as electrocatalysts for FCs, intensive studies have focused on low-Pt or non-Pt electrocatalysts [7]. The combination of different metals as bimetallic nanoparticles offers a wide range of new enhanced properties as electrocatalysts in FCs [8]. Bimetallic nanoparticles are very interesting materials due to their notable catalytic behavior in

 R. Esparza  
resparza@fata.unam.mx

<sup>1</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, 76230 Santiago de Querétaro, Qro., Mexico

<sup>2</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, 76230 Santiago de Querétaro, Qro., Mexico

<sup>3</sup> Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE), Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508 Col. San Pedro Zacatenco, 07360 México, D.F., Mexico

<sup>4</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario Cerro de las Campanas, 76010 Santiago de Querétaro, Qro., Mexico

<sup>5</sup> Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Av. Universidad s/n, 62210 Cuernavaca, Mor., Mexico

Published online: 20 June 2020



MRS Advances © 2017 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2017.561

## Characterization Microstructural and Electrochemical of AgPd Alloy Bimetallic Nanoparticles

A. Santoveña<sup>1</sup>, C. Rodríguez-Proenza<sup>1</sup>, J.A. Maya-Cornejo<sup>1</sup>, A. Ruiz-Baltazar<sup>2</sup>,  
D. Bahena<sup>3</sup>, J. Ledesma<sup>4</sup>, R. Pérez<sup>1</sup> and R. Esparza<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Querétaro, Querétaro 76230, México.

<sup>2</sup>CONACYT, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Querétaro, Querétaro 76230, México

<sup>3</sup>Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE), Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN., Av. Instituto Politécnico Nacional 2508 Col. San Pedro Zacatenco, México D.F., 07360, México.

<sup>4</sup>División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010, Qro., México

\*Email: [resparza@fata.unam.mx](mailto:resparza@fata.unam.mx)

### ABSTRACT

Bimetallic nanoparticles are of special interest for their potential applications to fuel cells, among the bimetallic systems, AuPd bimetallic nanoparticles have received great interest as they can be widely used as effective catalysts for various electrochemical reactions. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles were synthesized by polyol method using silver nitrate and potassium tetrachloropalladate(II) in ethylene glycol as the reducing agent at 160 °C. Structural, compositional and electrochemical characterizations of synthesized bimetallic nanoparticles were investigated. High-angle annular dark field scanning/transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images and parallel beam X-ray diffraction (XRD) of the bimetallic nanoparticles were obtained. XRD and the contrast of the HAADF-STEM images show that the bimetallic nanoparticles have an alloy structure. Cyclic voltammetry was carried out in order to confirm the electrochemical responses of the AgPd/C electrocatalysts for methanol oxidation. Thanks to the narrow size distribution of the AgPd alloy bimetallic nanoparticles (9.15 nm) the supported AgPd/C electrocatalysts have high catalytic activity toward methanol electro-oxidation.

### INTRODUCTION

Bimetallic nanoparticles systems are very interesting materials due to their notable properties in comparison to the monometallic systems [1]. The combination of different metals and different particle sizes offer a wide range of possible applications in different fields as catalysis, optoelectronics, biology, medicine and electronics [2], [3]. In this sense bimetallic nanoparticles with alloy nanostructure are of great significance because of the modification of properties observed, compared with their counterpart monometallic, not only due to size effects, but also as a result of the combination of different metals [1]. Because the properties of

## Materials Research Express



## PAPER

## A photocatalytic and electrochemical study of gold nanoparticles synthesized by a green approach

## OPEN ACCESS

## RECEIVED

29 October 2019

## REVISED

5 December 2019

## ACCEPTED FOR PUBLICATION

13 December 2019

## PUBLISHED

6 January 2020

R Herrero-Calvillo<sup>1</sup>, A Santoveña-Urbe<sup>2</sup>, R Esparza<sup>2</sup> and G Rosas<sup>1</sup> <sup>1</sup> Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, edificio U, Ciudad Universitaria, C.P. 58030, Morelia, Michoacán, México<sup>2</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro, Qro., MéxicoE-mail: [grtrejo@umich.mx](mailto:grtrejo@umich.mx)**Keywords:** green synthesis, gold nanoparticles, gold nanotriangles, catalytic activity, electrochemistry, structural characterization

Original content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 licence.

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

**Abstract**

Quasi-spherical gold nanoparticles mixed with a controlled amount of gold nano triangles were obtained through a green chemical method using leaf extract of *Loeselia mexicana*. Moreover, the influence of the extract and HAuCl<sub>4</sub> solution concentration in the morphology of the nanoparticles was studied. The nanoparticle preparation was performed by varying the concentration of the extract and precursor salt. The catalytic activity of the as-prepared nanoparticles was studied by the reduction of methylene blue, rhodamine B, and gentian violet organic dyes. Also, cyclic voltammetry profiles were obtained in order to analyze the electrochemical response of the nanoparticles. The morphology and structural characterization were analyzed by UV-vis, SEM, TEM, FTIR, and XRD. The SEM analysis reveals gold nanoparticles with spherical and triangular morphologies. The UV-vis spectra revealed that the extract concentration influenced the morphology and amount of the obtained gold nanoparticles. The XRD and TEM analysis showed that gold nanoparticles presented a face-centered cubic lattice structure. The cyclic voltammetry analysis confirms a high-sensitivity electrochemical response and stability corresponding to the gold nano triangles. Finally, the presence of gold nano triangles shapes influenced the efficiency of the degradation of the dyes due to their high specific surface area.

**1. Introduction**

Nano materials have recently become of great interest due to the wide variety of technological applications related to their different properties compared to bulk materials [1–3]. Noble metal nanoparticles, such as gold, silver, palladium, have a wide variety of applications [4, 5]. Among them, gold nanoparticles (AuNPs) stand out due to their attractive chemical and optical properties, which make them suitable for applications in catalysis [6, 7].

Chemical reduction methods are effective ways to obtain metallic nanoparticles with different shapes. They employ reducing reagents and stabilizers, such as sodium borohydride and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), respectively [8–11]. However, their reaction byproducts are sometimes considered harmful to the environment and health [12–14]. Therefore, obtaining new synthesis methods with low environmental impact continues to be a challenge for the researchers [15].

In recent years, researchers have used biological systems such as plants and fungi for the production of nanomaterials [16–19]. For example, extracts of medicinal plants can be used as both stabilizing and reducing agents for the preparation of metallic nanoparticles [20]. The green method is simple, economical, and can be used on a large scale [21].

Green synthesis employing extracts of medicinal plants has been used to control the obtained nanoparticles shapes, which determines their optical and catalytic properties [22]. Controlling the morphology during the biosynthesis process is essential to achieve consistent properties. Recently, AuNPs have been widely studied in electrochemistry due to their physico-chemical properties [23–25]. The morphology of the AuNPs directly

Article

# Atomic Surface Segregation and Structural Characterization of PdPt Bimetallic Nanoparticles

Carlos A. Rodríguez-Proenza <sup>1</sup>, Juan P. Palomares-Báez <sup>2,\*</sup>, Marco A. Chávez-Rojó <sup>2</sup>, Amado E. García-Ruiz <sup>3</sup>, Cristy L. Azanza-Ricardo <sup>4</sup>, Alan Santoveña-Uribe <sup>1</sup>, Gabriel Luna-Bárceñas <sup>5</sup>, José L. Rodríguez-López <sup>6,\*</sup> and Rodrigo Esparza <sup>4,\*</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Santiago de Querétaro 76230, Qro., Mexico; carlosalbertorodriguezproenza@gmail.com (C.A.R.-P.); alansantoveña@hotmail.com (A.S.-U.)

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito Universitario s/n, Campus II, Chihuahua 31125, Chih., Mexico; mchavezrojo@gmail.com

<sup>3</sup> UPIICSA-COFAA, Instituto Politécnico Nacional, Te 950, Col. Granjas-México, Iztacalco, México 08400, D. F., Mexico; amado.garcia@gmail.com

<sup>4</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Querétaro 76230, Qro., Mexico; cristy\_azanza@fata.unam.mx

<sup>5</sup> Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), Unidad Querétaro, Fracc. Real de Juriquilla, Santiago de Querétaro 76230, Qro., Mexico; glurascf@yahoo.com

<sup>6</sup> Departamento de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí 78216, SLP, Mexico

\* Correspondence: ppalomares@ua.ch.mx (J.P.P.-B.); jlrdz@ipicyte.du.mx (J.L.R.-L.); resparza@fata.unam.mx (R.E.); Tel: +52-695-110-0315 (J.P.P.-B.); +52-444-834-2000 (J.L.R.-L.); +52-442-321-4865 (R.E.)

Received: 21 August 2018; Accepted: 13 September 2018; Published: 2 October 2018



**Abstract:** Bimetallic nanoparticles are of interest since they lead to many interesting electrical, chemical, catalytic, and optical properties. They are particularly important in the field of catalysis since they show superior catalytic properties than their monometallic counterparts. The structures of bimetallic nanoparticles depend mainly on the synthesis conditions and the miscibility of the two components. In this work, PdPt alloyed-bimetallic nanoparticles (NPs) were synthesized through the polyol method, and characterized using spherical aberration (Cs) corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). High-angle annular dark-field (HAADF)-STEM images of bimetallic nanoparticles were obtained. The contrast of images shows that nanoparticles have an alloy structure with an average size of 8.2 nm. Together with the characterization of nanoparticles, a systematic molecular dynamics simulations study focused on the structural stability and atomic surface segregation trends in 923-atom PdPt alloyed-bimetallic NPs was carried out.

**Keywords:** bimetallic nanoparticles; electron microscopy; molecular dynamics simulation; PdPt alloys; nanostructures

## 1. Introduction

Bimetallic nanoparticles are of wide interest since they show physical and chemical properties that are distinct from those of their monometallic counterparts, and they present a combination of the properties associated with the two metals and create synergistic effects, which signifies the whole being greater than the sum of its parts [1]. Bimetallic nanoparticles have emerged as a new class of catalysts mainly in energy issue, with potential applications in advanced energy conversion and storage (ECS)

## Study of PtPd Bimetallic Nanoparticles for Fuel Cell Applications

Rodrigo Esparza<sup>a</sup>, Alan Santoveña<sup>a</sup>, Alvaro Ruiz-Baltazar<sup>b</sup>, Alvaro Angeles-Pascual<sup>c</sup>,  
Daniel Bahena<sup>d</sup>, Jose Maya-Cornejo<sup>d</sup>, Janet Ledesma-García<sup>d</sup>, Ramiro Pérez<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro, Qro., México

<sup>b</sup> CONACYT, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Santiago de Querétaro, Qro., México

<sup>c</sup> Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica - LANE, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional - CINVESTAV, México D.F., México

<sup>d</sup> División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro., México

Received: December 07, 2016; Revised: March 28, 2017; Accepted: April 9, 2017

Bimetallic nanoparticles are of special interest for their potential applications for fuel cells, mainly for portable power applications. Among the bimetallic systems, Pt-Pd bimetallic nanoparticles have received great interest as they can be widely used as effective catalysts for various electrochemical reactions. In this work, Pt-Pd alloy bimetallic nanoparticles were synthesized through a chemical reduction method. The nanoparticles were characterized using aberration-corrected scanning/transmission electron microscopy (STEM). Also, parallel beam X-Ray diffraction analysis was carried out to evaluate the crystallographic structure. High-angle annular dark field (HAADF)-STEM images of the Pt-Pd bimetallic nanoparticles were obtained. The contrast of the images shows that the nanoparticles have an alloy structure with an average size of 7.15 nm. To understand the properties of the bimetallic nanoparticles, it is necessary to know the distribution of the elements in the nanostructure. We have used a semi-quantitative method to analyze the HAADF-STEM images, which allowed us to measure the total intensity of the scattered electrons for each atomic column. HAADF-STEM images of the Pt-Pd bimetallic nanoparticles were compared directly with image simulations, good agreement between simulation and experimental images was found. Cyclic voltammetry studies were carried out to analyze the electrochemical behavior of the bimetallic nanoparticles.

**Keywords:** Nanoparticles, Pt-Pd, Scanning/transmission electron microscopy, Aberration corrected, Cyclic voltammetry

### 1. Introduction

In recent years, there has been much interest in improving the physicochemical properties of multimetallic nanoparticles. Bimetallic nanoparticles (NPs) are of interest since they lead to many interesting electrical, chemical, catalytic, and optical properties<sup>1</sup>. They are particularly important in the field of catalysis since they show superior catalytic properties than their monometallic counterparts<sup>2,3</sup>. The structure of bimetallic NPs depends mainly on the synthesis conditions and the miscibility of the two components<sup>4</sup>. The main structures of bimetallic NPs are core-shell, mixed alloys, Janus and multishell alloys configurations. Core-shell configuration consists of a shell of one type of atom surrounding a core of another, although there may be some mixing between the shells. This configuration is common to a large variety of systems<sup>5-7</sup>. Mixed alloys configuration may be either ordered or random. In many cases random mixed configuration is often called alloyed nanoparticles.

Multishell alloys configuration may present layered or onion-like alternating -A-B-A- shells<sup>8,9</sup>. However, one of the most important challenges nowadays is to know the distribution of the elements and the atomic positions in the above-mentioned configurations. Therefore, the structural characterization of the bimetallic NPs is fundamental for understanding their catalytic properties.

Pt is the most used catalytic metal in the fuel cells, mainly in direct ethanol fuel cells<sup>10</sup>, however one of the problems of the Pt catalyst is the poisoning by carbon monoxide<sup>11</sup>. A solution to enhancement the electrocatalytic properties is to mix the Pt with other elements or deposited on different supports<sup>12</sup>. Among Pt-based catalysts, Pt-Pd is one of the most attractive bimetallic systems due to its application as electrocatalyst in fuel cells<sup>13-15</sup> and various applications including hydrogenation<sup>16-17</sup> and oxidation of organic compounds<sup>18</sup>.

Several studies have been carried out about the synthesis and electrocatalytic properties of the Pt-Pd bimetallic NPs<sup>19-22</sup>; these bimetallic NPs can be produced generally

\* e-mail: [resparza@fita.unam.mx](mailto:resparza@fita.unam.mx)