



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

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Pt-M (M= Au, Pd)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

AMÉRICA LIBERTAD HIGAREDA ALVEAR

TUTOR PRINCIPAL:

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

COMITÉ TUTOR:

DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

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

JURIQUILLA, QUERÉTARO, DICIEMBRE 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.



DEDICATORIA

A mis papás, Francisco Higareda Fuentes y Elena Alvear Gutiérrez por su apoyo y motivación en todo momento.

A mi hermano, Víctor Manuel Higareda Alvear por su ejemplo de seguir estudiando.



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, quien fue mi asesor principal de tesis durante mis estudios de maestría y doctorado, gracias por su apoyo y orientación para el desarrollo de este proyecto y en mi formación académica, también por su motivación e inspiración para avanzar en el área de la investigación y por su ayuda en el análisis de las técnicas de caracterización estructural.

Al Dr. Ramiro Pérez Campos, quien fue parte de mi comité tutor durante la maestría y doctorado, agradezco sus observaciones puntuales que me ayudaron a soportar los resultados de la investigación.

Parte de mi comité tutor durante la maestría y doctorado, el Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por sus valiosos comentarios para fortalecer el trabajo de investigación, así como en mi desarrollo académico.

Al Dr. Daniel Bahena Uribe por su apoyo en la caracterización de las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión y al Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE) del Cinvestav, Zacatenco.

Al Dr. Carlos Alberto Rodríguez Proenza por su ayuda en la simulación por dinámica molecular de las nanopartículas bimetálicas de PtPd.

Agradezco a la Dra. Miriam Rocío Estevez González y al Laboratorio de Biomateriales Aplicados por proporcionarme reactivos, materiales y el uso de equipos durante el desarrollo experimental.



Al Dr. José Luis López Miranda por su aportación en el análisis de la caracterización por espectroscopía de UV-Vis del sistema AuPt.

Agradezco a mis sinodales por su tiempo en la revisión de esta tesis: Dra. Miriam Roció Estevez González, Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, Dr. Juan Francisco Pérez Robles, Dr. Marco Antonio Espinosa Medina y Dr. Daniel Bahena Uribe.

Un agradecimiento especial para Concepción Arellano Andrade por siempre estar al pendiente de los procesos administrativos durante todo el Posgrado.

A los estudiantes de estancias de investigación, Pablo Guerrero Pozas y Luis Esteban Colombo Olvera de la Universidad Tecnológica de Querétaro (UTEQ), que me apoyaron durante las pruebas electroquímicas del sistema PtPd.

Agradezco a los estudiantes de la Facultad de Ingeniería Física de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), Ania Fernanda Basilio Nava y Daniel Alvaradejo Silva, quienes me ayudaron con el análisis de datos de la simulación por dinámica molecular.

A los proyectos, PAPIIT-DGAPA IN113317 "Estudio de nanopartículas bimetálicas M-Pd (M = Pt, Au, Ag y Ni) para su aplicación como electro-catalizadores en celdas de combustible" (2017-2019) y PAPIIT-DGAPA IN105821 "Estudio de nanopartículas bimetálicas base Pd para la electro-oxidación de diferentes alcoholes para su aplicación en celdas de combustible" (2021-2023), de los cuales se elabora esta tesis.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) de CFATA-UNAM. En particular, al Laboratorio de Difracción de rayos-X y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido por su servicio brindado para la caracterización de los materiales.



Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA-UNAM) donde realicé mis estudios de maestría y doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de maestría y doctorado.

Agradezco al Programa de Apoyo para Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo para la compra de material, reactivos y actividades fuera de CFATA durante el Posgrado.



ÍNDICE

Resumen	9
Capítulo I: Introducción	11
Justificación.....	16
Hipótesis	16
Objetivos	17
General.....	17
Particulares.....	17
Capítulo II: Fundamentos teóricos	19
2.1. Celdas de combustible alcalinas de alcohol directo	19
2.1.1. Principio general de funcionamiento	19
2.1.2. Limitaciones del electrodo de Pt para la oxidación de alcoholes	22
2.1.3. Mecanismo de la reacción de oxidación para un electrodo de Pt	24
2.1.3.1. Oxidación de metanol	24
2.1.3.2. Oxidación de etanol	26
2.1.4. Electrodo anódico basado en Pt	29
2.1.4.1. Incorporación de Pd.....	29
2.2. Electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de alcohol directo.....	35
2.2.1. Preparación de electrocatalizadores	35
2.2.2. Descriptores y efecto sinérgico para la reacción de oxidación de alcoholes	37
2.2.2.1. Fuerza de unión de hidrógeno, oxofilicidad y medio electrolítico	37
2.2.2.2. Efecto de tensión, electrónico y ensamble	42
2.3. Nanopartículas metálicas con propiedades catalíticas	47
2.3.1. Síntesis y características de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza	47
2.3.2. Reducción química en medio orgánico: Método del Poliol.....	50



2.3.3. Modelos y factores involucrados en la síntesis controlada de nanopartículas	51
2.3.3.1. Teorías de nucleación y crecimiento	51
2.3.3.2. Estabilización de nanopartículas y pasivación de planos de superficie	54
2.3.3.3. Control termodinámico vs cinético	55
2.3.4. Crecimiento controlado de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza	58
2.3.4.1. Modos de crecimiento y evolución de la coraza.....	58
2.3.4.2. Desafíos en la deposición del metal de la coraza	61
Capítulo III: Metodología	63
3.1. Desarrollo experimental	63
3.1.1. Metodología general	63
3.1.2. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas	66
3.1.2.1 Síntesis de nanopartículas	66
3.1.2.2 Limpieza de nanopartículas	68
3.1.2.3 Caracterización estructural de nanopartículas.....	69
3.1.3. Preparación y caracterización de electrocatalizadores	71
3.1.3.1. Método de impregnación.....	71
3.1.3.2. Caracterización de electrocatalizadores	72
3.1.4. Evaluación electroquímica de electrocatalizadores	73
3.1.4.1. Preparación del electrodo de trabajo.....	73
3.1.4.2. Pruebas electroquímicas	74
3.1.5. Simulación por dinámica molecular	76
Capítulo IV: Resultados y discusión	77
4.1. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas	77
4.1.1. Sistema AuPt	79
4.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	79
4.1.1.2. Espectroscopía de UV-Vis	82
4.1.1.3. Difracción de rayos-X	85
4.1.1.4. Microscopía electrónica de transmisión	88



4.1.2. Sistema PtPd y PdPt	97
4.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido.....	97
4.1.2.2. Difracción de rayos-X	100
4.2. Preparación y caracterización de electrocatalizadores.....	106
4.2.1. Sistema AuPt, PtPd y PdPt.....	107
4.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	107
4.2.1.2. Análisis termogravimétrico/espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X y fluorescencia de rayos-X.....	108
4.3. Evaluación electroquímica de electrocatalizadores	111
4.3.1. Sistema AuPt, PtPd y PdPt.....	113
4.3.1.1. Perfil electroquímico.....	113
4.3.1.2. Oxidación de metanol	126
4.3.2. Sistema PtPd y PdPt	131
4.3.2.1. Oxidación de etanol	131
4.3.2.2. Efecto de la concentración de alcohol en la reacción de oxidación	134
4.3.2.3. Estabilidad y pérdida de actividad catalítica	139
4.3.2.4. Análisis de adsorción y desorción de CO.....	143
4.4. Simulación por dinámica molecular	148
4.5. Análisis de las propiedades catalíticas del electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C	155
Capítulo V: Conclusiones y perspectivas	160
5.1. Conclusiones	160
5.2. Perspectivas	166
Referencias	167



RESUMEN

Los electrocatalizadores utilizados en celdas de combustible (FCs) que operan a baja temperatura representan hasta el 45% del costo total de la celda¹ y son parte del ensamble membrana-electrodo, componente clave para aumentar el rendimiento de las FCs. Por lo tanto, el diseño de nuevos electrocatalizadores eficientes es un gran reto, requiere de una investigación multidisciplinaria para comprender detalladamente los factores y fenómenos involucrados en las reacciones electroquímicas de la superficie del material catalítico.

En el *capítulo I* se plantea las razones que llevaron al desarrollo de esta investigación, estableciendo los objetivos y el alcance con el fin de mejorar el desempeño catalítico del Pt, a través de un diseño racional de electrocatalizadores bimetálicos, utilizando Au y Pd como segundo componente en la síntesis de nanopartículas bimetálicas (BNPs). Grandes esfuerzos se han realizado y se tienen avances considerables en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos, ahora representan los fundamentos teóricos, que son estudiados en el *capítulo II*, junto con limitaciones que aún faltan por superar para mejorar simultáneamente la actividad catalítica, estabilidad y durabilidad de los materiales.

Después, en el *capítulo III* se describe detalladamente el desarrollo experimental, desde la síntesis de las BNPs y su caracterización estructural hasta su evaluación electroquímica para la oxidación de alcoholes. En el *capítulo IV* se confirma a través de técnicas de caracterización, la obtención de BNPs homogéneas con estructura núcleo-coraza, presentando características adecuadas y controladas en cuanto a su tamaño, morfología y composición elemental, las cuales fueron soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 mostrando buena dispersión tanto de las BNPs así como del material de soporte, factores que influyen en las propiedades de oxidación-reducción de la superficie de los electrocatalizadores, controlando su desempeño catalítico para la oxidación de metanol y etanol en medio alcalino, el cual fue evaluado utilizando técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.



Además, se realizó un análisis de simulación por dinámica molecular para analizar fenómenos de difusión atómica, estabilidad termodinámica y reestructuración de las BNPs de PtPd con el fin de verificar los resultados experimentales y buscar una mejor comprensión sobre los cambios en el ordenamiento atómico que experimentan las BNPs durante su aplicación práctica.

Finalmente, en el *capítulo V* se describen las conclusiones de la investigación que demuestran un alto potencial de los electrocatalizadores de PtPd/C para su posible aplicación como materiales anódicos en celdas de combustible alcalinas de alcohol directo. Sin embargo, aún quedan aspectos por comprender para optimizar el diseño de electrocatalizadores, por lo que en las perspectivas se sugieren algunas ideas para futuras investigaciones.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los más grandes desafíos a nivel mundial es el desarrollo de un sistema de energía sostenible que no comprometa a nuestro medio ambiente. La mayor parte de la generación de energía proviene de fuentes de combustibles fósiles como son carbón, gas natural y petróleo. En las últimas décadas, se ha observado una rápida disminución de reservas de combustibles fósiles, que cada vez están menos disponibles, limitando su suministro para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad debido a un incremento exponencial en el consumo de energía, además de los graves efectos que provocan las emisiones de los gases de combustión en la contaminación ambiental y en nuestra salud. Por lo tanto, existe un gran impulso para ampliar nuestras fuentes de energía y así reducir nuestra dependencia a los combustibles fósiles. Para abordar estos desafíos, se han explorado diferentes alternativas, entre las cuales, las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFCs) son la opción más prometedora debido a su alta eficiencia y densidad de corriente, operan a bajas temperaturas y son amigables con el medio ambiente.

La tecnología de las celdas de combustible (FCs) data desde 1839 cuando Sir William Grove demostró que la energía química del hidrógeno y oxígeno se podía convertir directamente en energía eléctrica. Por lo tanto, las FCs convierten directamente la energía química de un combustible y del oxígeno (o aire) en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas, donde se involucra la transferencia de electrones y de iones, teniendo como subproductos la generación de calor y agua.



Además, logra mayores eficiencias comparadas con el motor de combustión, las FCs podrían alcanzar una eficiencia total por cogeneración (electricidad y producción de calor) del 90%, mientras que el motor de combustión tiene una eficiencia total de hasta 40%.²

El uso de combustibles líquidos, como los alcoholes y la eliminación de los reformadores voluminosos y costosos,^{2,3} utilizados para obtener un gas rico en hidrógeno, fue la motivación para la investigación y desarrollo de las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs), permitiendo su uso para aplicaciones móviles y de transporte. Metanol y etanol son los dos combustibles más estudiados para DAFCs.^{4,5} El metanol se puede producir de forma económica a través de un proceso químico a gran escala y su oxidación procede a través de una vía más fácil en comparación con el mecanismo complejo del rompimiento del enlace C-C involucrado en la oxidación completa del etanol. Sin embargo, el etanol tiene una densidad de energía volumétrica más alta y una menor toxicidad en comparación con el metanol y se ha considerado un combustible renovable porque se puede producir a partir de la fermentación de la biomasa.⁵

Antes de expandir las DAFCs a nivel comercial se tienen que resolver grandes inconvenientes, principalmente en el diseño del ensamble membrana-electrodo (MEA), elemento clave en el rendimiento y vida útil de la FC,⁶ que consiste de una membrana de electrolito polimérico y una capa catalítica en los extremos correspondiente al ánodo y al cátodo. Típicamente, la capa catalítica se compone de nanopartículas (NPs) de platino (Pt) soportadas sobre un material de carbono con alta área de superficie, una red de ionómero y la formación de mesoporos y macroporos.⁶ Pero a pesar de la alta actividad catalítica del Pt, presenta baja tolerancia a especies envenenadoras intermediarias (principalmente CO) que se forman durante la oxidación del alcohol y son fuertemente adsorbidas en la superficie del electrocatalizador disminuyendo significativamente su eficiencia, el cual es uno de los principales retos a superar.



Otros inconvenientes son la oxidación compleja e incompleta de los alcoholes y el cruce del alcohol, en particular metanol, a través de la membrana polimérica que conducen a bajas eficiencias del combustible. También, es necesario mejorar las propiedades del material de soporte ante su corrosión, mejorar el diseño de las membranas poliméricas para evitar su degradación y facilitar su accesibilidad y costo. Éstos y otros desafíos siguen siendo el foco de investigación activa en el área de las FCs.

La cinética de las reacciones electroquímicas son considerablemente lentas, por lo que se requieren altas cargas de fase activa en los electrodos. Aunque el mecanismo de reacción aún no está del todo claro para condiciones alcalinas, las reacciones electroquímicas son más favorables permitiendo reducir la cantidad másica de los electrocatalizadores y se reconoce que son más sensibles a la estructura de la superficie del electrocatalizador que en condiciones ácidas. También, se ha reportado que la ruptura del enlace C-C en la oxidación de etanol es más probable en condiciones alcalinas que en medio ácido, debido que las especies OH^- fácilmente aceptan un protón que permite la deshidrogenación del etanol.² Por lo que recientemente, las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) y las celdas de combustible de etanol directo (DEFCs) en medio alcalino han atraído mucho la atención.⁷

La posibilidad de utilizar una membrana de intercambio aniónico (AEM) en una celda alcalina fue vista por primera vez por Agel *et al.* en el 2000² pero el difícil acceso a AEMs confiables, estables y económicamente competitivas,^{8,9} además del suministro relativamente fácil de las membranas de intercambio catiónico, especialmente Nafion,⁹ detuvo durante años la investigación en celdas de combustible alcalinas de alcohol directo (DAAFCs). Actualmente, hay AEMs que son competitivas con las membranas de Nafion en términos de estabilidad térmica y química, así como en el costo por unidad de superficie pero las membranas de intercambio catiónico aún son superiores en términos de conductividad iónica.⁹



El desarrollo de nuevos materiales anódicos para DAAFCs con mayor eficiencia catalítica que el Pt/C ha sido y sigue siendo de gran interés, se está explorando la posibilidad de combinar el Pt con otro metal a escala nanométrica, reduciendo así su contenido, a la vez que sus propiedades catalíticas mejoran debido a efectos sinérgicos que se originan por la interacción de ambos metales, resultando en un mejor desempeño catalítico que implica alta actividad catalítica, mejor durabilidad, estabilidad y selectividad que sus contrapartes monometálicas. Una estrategia es incorporar elementos oxofílicos, entre ellos oro (Au) y paladio (Pd).

En particular, Pd muestra gran actividad para la oxidación de alcoholes en medio alcalino, esto en soluciones acuosas de NaOH y KOH,^{10,11} y se considera un competidor fuerte para sustituir o mejorar significativamente la actividad catalítica de Pt/C. Motivo por el cual se retoma el interés en el desarrollo de AEMs eficientes y comercialmente disponibles y junto con el progreso en la nanotecnología para el desarrollo de nuevas estructuras catalíticas, la situación ha cambiado y los trabajos de investigación sobre ánodos basados en Pd para DAAFCs se han incrementado.⁹

La síntesis de NPs es otro aspecto clave en el éxito de los electrocatalizadores, ha sido mostrado en la literatura que varios factores incluyendo el tamaño de partícula, morfología, composición química, interacción metal-soporte e interacción metal-reactivo/solvente pueden tener una influencia significativa sobre las propiedades catalíticas de las NPs metálicas.¹² Por lo tanto, un control preciso de estos parámetros es determinante para el diseño racional de electrocatalizadores altamente eficientes. Además, los recientes desarrollos en métodos de síntesis bien controlados junto con herramientas avanzadas de caracterización han permitido ajustar el tamaño, morfología, estructura, entre otros parámetros para la optimización de los materiales. Esto es, NPs monodispersas se han establecido como modelos de sistemas para comprender las relaciones de estructura-propiedades a nanoescala y además muestran gran potencial para aplicaciones nanotecnológicas avanzadas.¹³



En consecuencia, para aumentar la eficiencia y la vida útil de las DAAFCs y hacerlas económicamente accesibles, se necesita mejorar tanto las propiedades de las AEMs y su disponibilidad, así como desarrollar electrocatalizadores más eficientes que el Pt/C, esto incluye el desarrollo de materiales de soporte y la síntesis controlada de NPs, esto último es el enfoque de esta investigación.

El desarrollo de esta investigación se enfoca en el diseño racional de electrocatalizadores eficientes de Pt-M (M= Au, Pd), considerando que la uniformidad en las NPs es requisito para potencializar sus propiedades catalíticas y que los efectos sinérgicos de las nanopartículas bimetálicas (BNPs) son sensibles a la composición elemental, así como una adecuada selección de los elementos que constituyen principalmente el núcleo y la coraza, factores que influyen grandemente en la eficiencia de los electrocatalizadores, tanto para presentar alta actividad catalítica, así como para mejorar la estabilidad y tolerancia al CO con respecto al Pt/C para la oxidación de alcoholes en medio alcalino. El adecuado control en la síntesis de BNPs y en la preparación de los electrocatalizadores, permitió contribuir con el superior desempeño catalítico de los electrocatalizadores de PtPd/C, mostrando la posibilidad de su aplicación como materiales anódicos para DAAFCs.



JUSTIFICACIÓN

En la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Pt-M (M= Au, Pd) con estructura núcleo-coraza es necesario tener un buen control en el tamaño y morfología para poder correlacionar sus propiedades catalíticas con la composición elemental, la cual se controla durante la síntesis variando la relación molar de los precursores metálicos. Además, se logra una mejor utilización del metal que se encuentra en la coraza al disminuir la cantidad de fase activa que se refleja en mejores y nuevas propiedades catalíticas debido a efectos sinérgicos por la interacción de ambos metales. Mostrando la importancia de un diseño racional de electrocatalizadores anódicos para incrementar la eficiencia de las celdas de combustible alcalinas de alcohol directo.

HIPÓTESIS

El método de crecimiento mediante semilla seguido de reducción sucesiva en medio orgánico permitirá sintetizar nanopartículas bimetálicas homogéneas de Pt-M (M= Au, Pd) con estructura núcleo-coraza y mediante el control de la composición elemental será posible desarrollar electrocatalizadores más eficientes que el Pt/C para su posible aplicación en celdas de combustible alcalinas de alcohol directo.



OBJETIVOS

General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas homogéneas de Pt-M (M= Au, Pd) con estructura núcleo-coraza para el diseño de electrocatalizadores más eficientes que el Pt/C para la oxidación de alcoholes.

Particulares

- Sintetizar por reducción química en medio orgánico nanopartículas bimetálicas homogéneas de AuPt, PtPd y PdPt con estructura núcleo-coraza y diferente composición elemental.
- Utilizar técnicas de caracterización como difracción de rayos-X y microscopía electrónica, para verificar que las nanopartículas sintetizadas presentan un buen control en su tamaño, morfología, estructura y composición elemental.
- Preparar electrocatalizadores con buena dispersión de las nanopartículas sobre carbón Vulcan XC-72 y determinar su composición.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores a través de técnicas electroquímicas para la oxidación de metanol y etanol en medio alcalino.



- Analizar la dependencia de la composición elemental de las nanopartículas bimetálicas en el mejoramiento de la actividad catalítica.
- Evaluar procesos de adsorción competitivos por el aumento en la concentración del alcohol y su efecto en la actividad catalítica.
- Estudiar la estabilidad y tolerancia al monóxido de carbono de los electrocatalizadores durante la reacción de oxidación de metanol y etanol.
- Analizar y comprender el mejoramiento de las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores bimetálicos con respecto al electrocatalizador comercial de Pt/C y su potencial para su posible aplicación práctica como materiales anódicos para celdas de combustible alcalinas de alcohol directo.
- Analizar la evolución en el ordenamiento atómico, estabilidad termodinámica y reestructuración de las nanopartículas bimetálicas durante procesos de calentamiento y enfriamiento a través de simulación por dinámica molecular.



Capítulo II

Fundamentos teóricos

2.1. Celdas de combustible alcalinas de alcohol directo

2.1.1. Principio general de funcionamiento

La creciente demanda energética, la contaminación ambiental y el rápido agotamiento de las fuentes de energía convencionales son problemas a nivel mundial que han impulsado el desarrollo de las celdas de combustible (FCs) por su capacidad de convertir la energía química del combustible directamente en energía eléctrica con alta eficiencia y un mínimo de emisiones contaminantes.

Entre los diferentes tipos de FCs con el mismo principio en su funcionamiento, se encuentran las FCs de baja temperatura que necesitan electrocatalizadores basados en metales nobles, por ejemplo platino (Pt), para favorecer las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los electrodos. Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFCs) alimentadas con hidrógeno y las celdas de combustible de líquido directo (DLFCs) son las fuentes de energía más prometedoras para aplicaciones portátiles, automotrices o estacionarias. En comparación con las celdas de hidrógeno, las DLFCs poseen ventajas en términos de almacenamiento del combustible, transporte, seguridad y una simple configuración de la celda. Un tipo de combustible líquido son los alcoholes, de ahí surge la clasificación de las celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs). El alcohol más estudiado es metanol pero su toxicidad ha motivado a investigar otros tipos de alcoholes, donde el etanol ha atraído particular atención. Sin embargo, a pesar de muchos años de investigación en estas tecnologías, aún quedan limitaciones por superar.⁸

El funcionamiento general de una DAFC en medio alcalino se representa en la figura 1, una solución de alcohol es alimentada del lado del ánodo por medio de los canales de flujo de la capa bipolar que distribuyen homogéneamente la solución a través de una capa difusora porosa, la cual facilita la distribución del combustible para llegar eficientemente a la capa catalítica donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del alcohol a través de un mecanismo disociativo que involucra reacciones paralelas y competitivas de transferencia de electrones, dando lugar a un flujo de electrones que salen de la celda por un circuito externo generando corriente eléctrica por una diferencia de potencial.

Por el lado del ánodo, el oxígeno o aire es alimentado a través de los canales de flujo de la capa bipolar, atraviesa la capa difusora y se distribuye uniformemente sobre la capa catalítica donde acepta electrones que llegan del circuito externo, entonces se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno, generando iones hidroxilos (OH^-) que fluyen hacia el ánodo. Durante el proceso como subproductos se genera agua y calor.

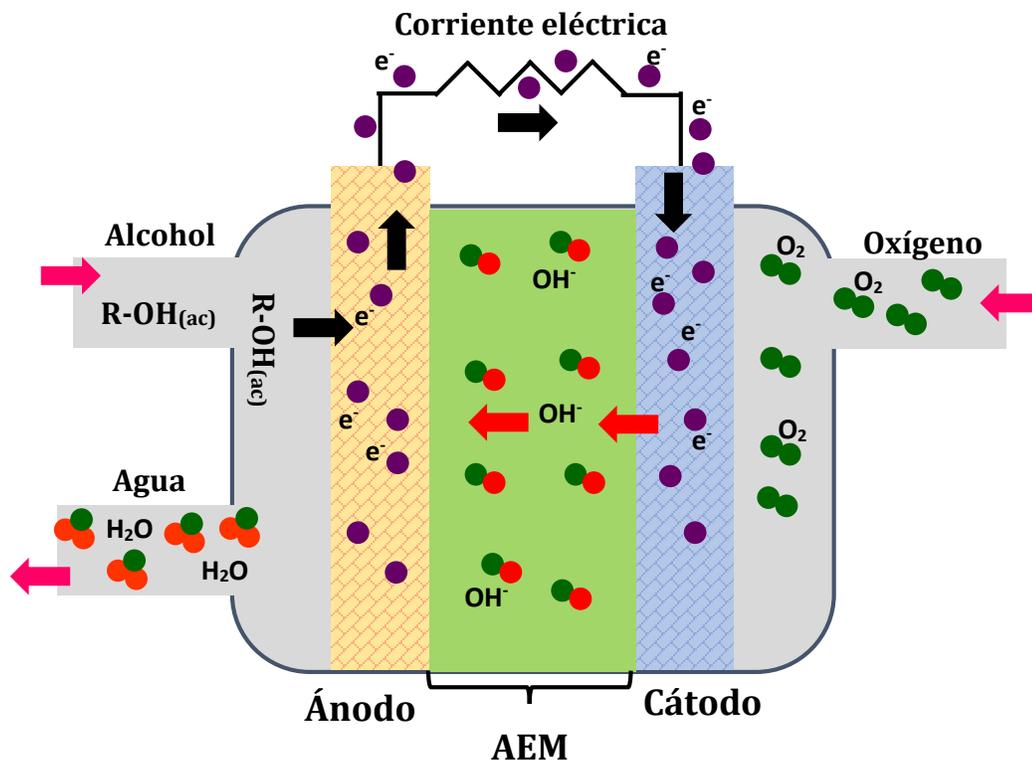
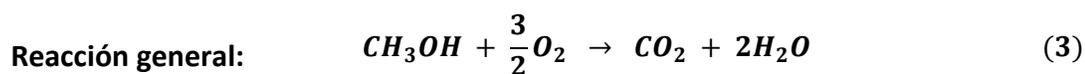
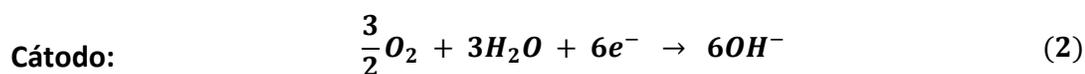


Figura 1. Esquema general de una monocelda de combustible alcalina de alcohol directo.

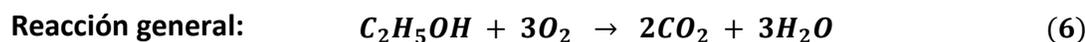
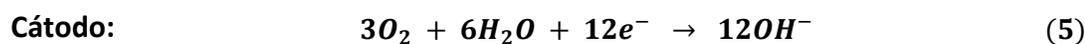


Por lo tanto, se tiene una clasificación de las DAFCs que se centra en el tipo de membrana debido a la naturaleza de la corriente iónica. En medio alcalino, como se presentó en la figura 1, los iones que se transportan son OH^- en una dirección opuesta a las celdas de combustible tipo PEM para condiciones ácidas, por lo que se utiliza una membrana de intercambio aniónico (AEM). El papel de la AEM es proporcionar un camino conductor para la migración de iones OH^- y prevenir el cruce del combustible líquido y del oxidante. Además, resistir las condiciones de operación de la celda para optimizar su vida útil.⁸

A continuación se muestran las reacciones electroquímicas que tienen lugar en cada electrodo y la reacción general para una celda de combustible alcalina de alcohol directo (DAAFC), utilizando metanol como combustible.



Y para una DAAFC, utilizando etanol como combustible.





2.1.2. Limitaciones del electrodo de Pt para la oxidación de alcoholes

La oxidación catalítica de alcoholes está siendo investigada, principalmente utilizando electrocatalizadores basados en metales del grupo de Pt (PGM), incluye Pt, Ru, Pd, Rh e Ir. Donde, el Pt es uno de los metales predeterminados para catalizar muchas reacciones por su alta actividad catalítica y no es la excepción para las reacciones que suceden en una FC. Sin embargo, las limitaciones en la actividad catalítica de Pt surgen del hecho que, aunque es un adecuado electrocatalizador para la adsorción y recombinación de intermediarios de hidrógeno, presenta muy baja eficiencia para la disociación del agua.⁷

Se ha demostrado que la reactividad depende tanto de la naturaleza y estructura del electrodo como de la estructura molecular del alcohol,¹⁴ por lo que un conocimiento detallado del mecanismo de reacción es primordial para mejorar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores y disminuir el contenido de PGM para aplicaciones prácticas en FCs.

Los alcoholes tienen dos sitios activos, el grupo OH y el carbono α , primer átomo de carbono unido al grupo funcional, pueden adsorberse sobre la superficie del electrocatalizador a través de cualquiera de estos dos sitios rompiendo el enlace O-H o C-H para formar especies intermediarias adsorbidas, que se considera el primer paso en la oxidación de alcoholes.¹⁵ Consecutivamente, la reacción de oxidación del alcohol puede seguir dos rutas distintas, como se muestra en la figura 2. Un camino involucra la deshidrogenación directa para formar CO_{ads} que puede oxidarse a CO_2 (mecanismo C_1)¹⁶ y otro camino donde no se produce la ruptura del enlace C-C, se tiene una serie de especies intermediarias no adsorbidas que forman productos de oxidación parcial,^{9,15} principalmente aldehídos y ácidos carboxílicos (mecanismo C_2)¹⁶. Incluso para metanol con un solo átomo de carbono, estas dos rutas son posibles.⁹

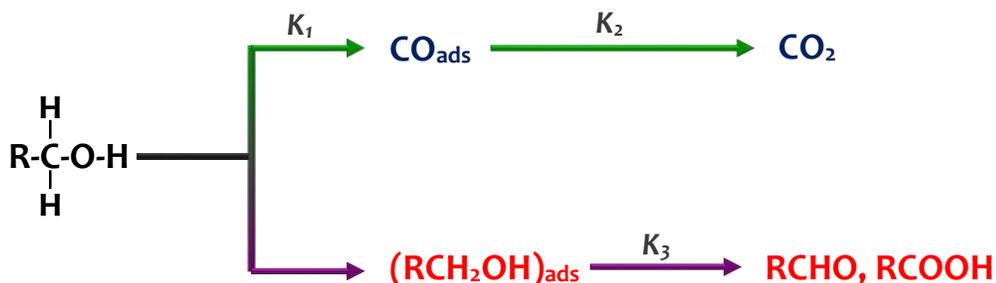


Figura 2. Esquema general del mecanismo dual para la reacción de oxidación de alcoholes.¹⁵

La oxidación de alcoholes, incluso para el más simple que es metanol, es una reacción compleja que implica la transferencia de múltiples electrones y varios pasos con la formación de intermediarios adsorbidos, por lo que generalmente es una reacción lenta sobre Pt. La oxidación completa del alcohol, a excepción del metanol que presenta mayor selectividad para una oxidación a CO_2 , es poco probable de observarse a temperatura ambiente y con el incremento en el número de carbonos en la cadena del alcohol, la reactividad disminuye, debido a la dificultad para romper el enlace C-C.

El gran reto es encontrar electrocatalizadores multifuncionales, esto para activar simultáneamente los pasos principales de la reacción, es decir, el rompimiento de los enlaces C-H con la adsorción y oxidación del hidrógeno, la ruptura del enlace C-C, la eliminación de los intermediarios fuertemente adsorbidos (especies de envenenamiento C_1 o C_n) de los sitios activos del electrodo a bajos sobrepotenciales, principalmente el CO que al adsorberse disminuye significativamente el acceso del alcohol, conduciendo a una caída significativa en la actividad catalítica.¹⁷ Así también, la activación de moléculas de agua a bajos potenciales para oxidar aún más los residuos adsorbidos por la deshidrogenación del alcohol, que en conjunto definen la capacidad del electrocatalizador para llevar a cabo una reacción de oxidación con alta eficiencia,¹⁵ de los cuales, el alto sobrepotencial requerido para la oxidación del alcohol y la desactivación del electrocatalizador debido al envenenamiento por CO_{ads} son los principales obstáculos de la reacción.

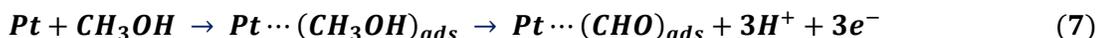


2.1.3. Mecanismo de la reacción de oxidación para un electrodo de Pt

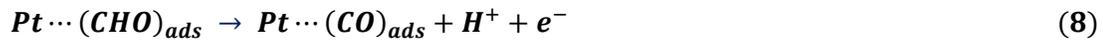
2.1.3.1. Oxidación de metanol

El metanol es la molécula de alcohol más simple compuesta solamente de un carbono y consecuentemente exhibe alta selectividad hacia la formación de CO₂ durante la reacción de oxidación en comparación con otros alcoholes.¹⁷ La reacción de oxidación global involucra la transferencia de seis electrones y ha sido ampliamente estudiada por varios años, por lo que el mecanismo de reacción está bien establecido. Se sabe que sobre un electrodo de Pt ocurre a través de diferentes pasos, que involucran varias especies intermediarias adsorbidas, por lo que es un mecanismo relativamente complejo. Además de CO₂ como producto principal, se han detectado algunas cantidades de productos secundarios como formaldehído o ácido fórmico por espectroscopía de reflectancia IR y cromatografía de líquidos o gases.

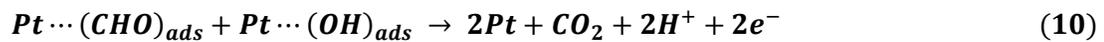
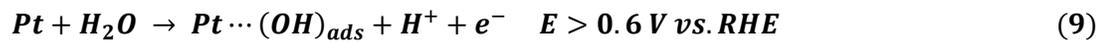
En el mecanismo para la reacción de oxidación, primero el metanol (CH₃OH) es adsorbido disociativamente en la superficie del electrodo, lo que conduce a la ruptura de los enlaces C-H y O-H. Se puede tener como producto secundario formaldehído (HCHO) o continuar la disociación de metanol para finalmente tener la especie formil (CHO_{ads}) como se resume en la reacción 7.



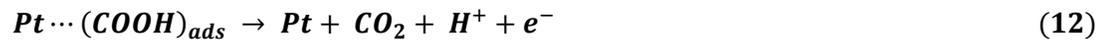
Sobre un electrocatalizador de Pt puro la disociación de CHO_{ads} forma rápidamente CO_{ads} (reacción 8), incluso a bajos potenciales. Por lo tanto, la cobertura de CO_{ads} es alta, puede alcanzar hasta un 90% de modo que la mayoría de los sitios activos están bloqueados, esto explica los fenómenos de envenenamiento que suceden en un electrodo de Pt, provocando un bajo rendimiento del electrocatalizador, debido al potencial relativamente alto que se necesita para oxidar CO a CO₂.



Así también, la desorción y oxidación de CHO_{ads} puede seguir diferentes vías a través de reacciones competitivas. Un camino alternativo a la formación espontánea de especies CO_{ads} (reacción 8) es la oxidación de CHO_{ads} , solo a potenciales en los que especies oxigenadas (OH_{ads}) están presentes en la superficie del electrocatalizador, estas especies provienen de la disociación del agua (reacción 9) para un electrocatalizador de Pt son necesarios potenciales mayores a 0.5-0.6 V vs. RHE para alcanzar una oxidación completa a CO_2 , (reacción 10).



También, se ha observado una reacción paralela hacia la adsorción de formiato ($COOH_{ads}$), que después lleva a la formación de CO_2 por medio de las reacciones 11 y 12.



Por otro lado, el CO_{ads} puede oxidarse a través de la reacción 13, seguido de la reacción 12 u oxidarse a través de la reacción 14 para alcanzar la oxidación completa a CO_2 .





La clave para lograr una alta eficiencia de los electrocatalizadores está en el paso determinante de la velocidad de reacción (rds), que parece ser la formación de especies intermediarias CHO_{ads} ,³ ya que su cinética de desorción y/o oxidación en los diferentes productos controla el mecanismo de reacción, lo que lleva a una oxidación completa del metanol. La estrategia será favorecer la adsorción de esta especie y evitar la formación de CO_{ads} , ya sea bloqueando sitios vecinos de Pt u oxidarlo a potenciales más bajos para lo cual se necesita la presencia de especies oxigenadas, que pueden ser proporcionadas solamente por la disociación del agua en la superficie del electrocatalizador. Por lo tanto, se están estudiando electrodos de Pt modificados, desarrollando electrocatalizadores de Pt-M (M= Ru, Mo, Sn, Fe, Ni, Pd, Au, etc.), donde el metal agregado es capaz de disociar el agua a potenciales más bajos que el Pt.¹⁴ Así, la composición racional de Pt con múltiples metales puede dar como resultado actividades catalíticas mejoradas en comparación con los metales individuales. Por lo tanto, la promoción de interacciones heteroatómicas a través de la combinación de metales es importante en la optimización del rendimiento catalítico y durabilidad.¹⁷

2.1.3.2. Oxidación de etanol

El etanol está ganando gran atención, se considera un combustible limpio para aplicaciones automotrices. Debido a que su combustión genera bajas emisiones de sustancias tóxicas, se podrían utilizar las mismas instalaciones para la gasolina, reduciendo la inversión en infraestructura. Presenta propiedades notables en comparación con otras moléculas como el metanol, ácido fórmico y glicerol, por ejemplo, alta densidad de energía teórica (8 kW), buena eficiencia teórica para la FC (97%), alta transferencia de electrones teórica por molécula (12 e⁻) y baja toxicidad. Además, debido a su carácter líquido puede almacenarse y transportarse fácilmente.¹⁸ Así como, una fácil producción a gran escala directamente de la fermentación de la biomasa,¹⁹ lo que mitiga el aumento de CO₂ atmosférico.



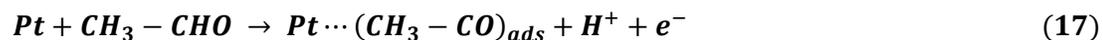
Debido a que es el alcohol más pequeño con un enlace C-C puede servir como modelo para la oxidación de compuestos con mayor número carbonos. Sin embargo, el éxito del etanol/bioetanol como combustible tiene varios desafíos, entre ellos, la mejora en la ruptura de los enlaces C-C, C-H y O-H para aumentar el número de electrones transferidos, la determinación de la naturaleza de los intermediarios adsorbidos para evitar la saturación de los sitios activos y la modulación de las características de los electrolitos como el pH y la naturaleza anionica,¹⁸ lo que lleva al desarrollo de nuevos electrocatalizadores con mayor actividad catalítica y estabilidad que el Pt/C.

Resultados de voltamperometría complementados con diferentes análisis cromatográficos y espectroscópicos han permitido proponer un mecanismo detallado de la oxidación de etanol para electrodos basados en Pt. El mecanismo implica reacciones de oxidación paralelas y consecutivas, donde los pasos de adsorción juegan un papel clave.¹⁴ Se puede dividir en tres rutas que conducen a la formación de acetaldehído o ácido acético y otra hacia la formación de CO₂. Sin embargo, en cada ruta la activación del agua a bajos potenciales es necesaria para lograr tanto la oxidación de CO_{ads} a CO₂ y el acoplamiento de C-O que transforma el grupo acilo (R-CO) en ácido acético.⁹

El primer paso es la adsorción disociativa de etanol que conduce a la formación de acetaldehído (CH₃-CHO) de acuerdo con las siguientes reacciones.

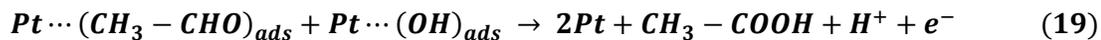


Acetaldehído puede ser adsorbido (reacción 17), lo que lleva a especies acetyl adsorbidas (CH₃-CO_{ads}). Sin romper el enlace C-C, una oxidación adicional (reacción 18) puede ocurrir por la interacción con OH_{ads} formando ácido acético (CH₃-COOH).



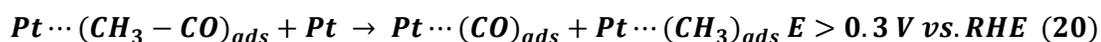


Por otro lado, acetaldehído puede ser también oxidado directamente a ácido acético como sigue.



En cualquiera de las dos rutas (reacción 18 o 19) para completar la oxidación a ácido acético se necesitan átomos de oxígeno adicionales que son proporcionados por las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de Pt, pero a potenciales mayores a 0.5-0.6 V vs. RHE (reacción 9).

Sin embargo, espectroscopía de reflectancia IR ha demostrado que Pt es capaz de romper el enlace C-C, dejando especies de CO_{ads} (reacción 20) a potenciales anódicos relativamente bajos de 0.3 V vs. RHE, lo que conduce a la formación de CH₄ (reacción 21), resultado de la reacción con hidrógeno (H_{ads}), que proviene de la activación de moléculas de agua (reacción 9).



A potenciales superiores de 0.6 V vs. RHE, la adsorción disociativa del agua ocurre sobre Pt, proporcionando especies OH_{ads}, entonces la oxidación de especies adsorbidas de CO_{ads} tiene lugar a través de la reacción 22.





En este mecanismo, las especies acetyl adsorbidas ($\text{CH}_3\text{-CO}_{\text{ads}}$) juegan un papel clave, su posterior oxidación con el rompimiento del enlace C-C para lograr una oxidación completa a CO_2 , permite un mayor número de electrones transferidos.¹⁸ Sin embargo, se necesita activar moléculas de agua a potenciales más bajos para aumentar la actividad del electrocatalizador y la selectividad hacia la formación de ácido acético o CO_2 .

La generación de especies envenenadoras (principalmente CO) y subproductos de reacción (acetaldehído y ácido acético) disminuyen la densidad energética útil del combustible y también la densidad de potencia de la FC, presentando densidades de corriente de oxidación menores que las obtenidas durante la oxidación de metanol o hidrógeno, por lo que se necesita mejorar la cinética de oxidación de etanol a través del desarrollo de nuevos electrocatalizadores capaces de romper el enlace C-C a bajas temperaturas y oxidar el CO_{ads} a potenciales más bajos para disminuir el sobrepotencial de oxidación. Por lo tanto, la modificación de Pt con otros metales es necesaria para mejorar sus propiedades catalíticas.

2.1.4. Electrodo anódico basado en Pt

2.1.4.1. Incorporación de Pd

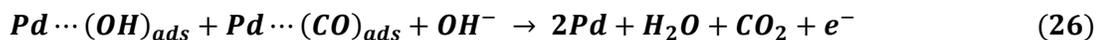
Se están realizando esfuerzos notables para diseñar nuevas estructuras catalíticas para ánodos en DAFCs con menor cantidad de Pt y sobre todo que puedan oxidar alcoholes con una cinética rápida y altos rendimientos. En este enfoque, el paladio (Pd) está emergiendo como un reemplazo atractivo para el Pt o bien para su optimización. La característica de interés de los electrocatalizadores basados en Pd se origina por el hecho de que pueden ser altamente activos para la oxidación de una gran variedad de moléculas orgánicas⁹ y su resistencia al envenenamiento por intermediarios.^{19,20}



Además, Pd presenta varias características deseadas para la síntesis de nanopartículas bimetálicas (BNPs) con Pt para una estructura núcleo-coraza, ya que comparten una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y una constante de red casi idéntica, presentando un desajuste de red de solamente 0.77%, lo que permite un crecimiento epitaxial capa por capa de la coraza, dando lugar a espesores controlados de la coraza.

Hay muy pocos estudios del mecanismo de oxidación de metanol en medio alcalino para electrocatalizadores basados en Pd. Solo se ha informado de estudios analíticos *ex situ* de los productos en el compartimento anódico. En particular, se ha detectado carbonato y formiato (HCOO) que después es transformado a carbonato. En vista de estos estudios es razonable pensar que la oxidación de metanol sobre Pd procede a través de la misma generación de intermediarios que en el caso de Pt.⁹

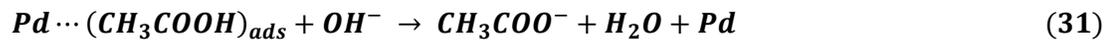
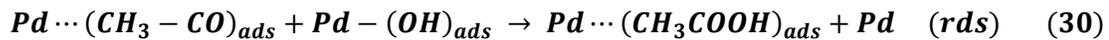
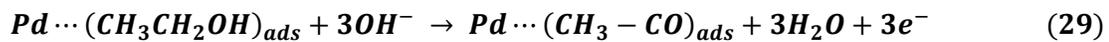
El mecanismo propuesto para la oxidación de metanol sobre Pd es el siguiente.¹⁷



Se reconoce que la generación de Pd-OH_{ads} es la etapa inicial de la reacción de oxidación en superficies de Pd,^{17,20,21} por lo que un mayor número de especies OH_{ads} reacciona con CO_{ads}, lo que resulta en un excelente rendimiento catalítico y tolerancia a las especies intermediarias envenenadoras por la superficie activa del Pd. Además, los iones OH⁻ quimisorbidos pueden formar óxidos de Pd con un mayor estado de oxidación,¹⁷ por ejemplo óxidos de Pd (IV).



Para el caso de etanol, el mecanismo de oxidación sobre un electrodo de disco de Pd ha sido recientemente investigado por Zhao *et al.* a través de voltamperometría cíclica (VC) y sigue las reacciones 27 a 31. Los estudios de VC sugieren que el rds es la remoción de grupos acetyl adsorbidos ($\text{CH}_3\text{-CO}_{\text{ads}}$) por la interacción con especies OH_{ads} (reacción 30), mientras que la adsorción disociativa de etanol procede rápidamente. También se sugiere que el acetaldehído es un intermediario activo a lo largo de la oxidación de etanol en Pd, pero su pico de oxidación no se observó en ningún experimento de VC.⁹



Se ha comparado la actividad catalítica para la oxidación de etanol en medio alcalino, mostrando que Pd es superior a Pt por dos razones principales; una naturaleza superior oxofílica que promueve la adsorción de grupos OH^- y la naturaleza relativamente inerte para romper el enlace C-C, en consecuencia Pd es más estable y menos susceptible al envenenamiento por CO, debido a una oxidación directa de etanol a acetato.²⁰

A primera vista, una oxidación completa del etanol sería favorable, permitiría en principio, una mejor explotación y utilización del contenido energético del combustible, mientras que la oxidación incompleta es un inconveniente, ya que solo se obtienen 4 de los 12 electrones teóricos. Sin embargo, la cinética para una oxidación completa es muy lenta, resultando en altos sobrepotenciales anódicos y la necesidad de altas cargas de electrocatalizadores costosos.



La oxidación parcial del etanol a acetato es mucho más rápida y ocurre a altas densidades de corriente, incluso a sobrepotenciales razonablemente bajos. Por lo tanto, la ventaja de una mejor estabilidad junto con una cinética rápida y el bajo sobrepotencial pueden superar los problemas asociados con la oxidación incompleta. Además, el descubrimiento de que el ion acetato se puede convertir en etanol de forma renovable mediante electroreducción, cerrando así el ciclo de producción/transformación de combustible, ofrece un fundamento más fuerte a favor del uso de electrocatalizadores basados en Pd para ánodos en celdas de combustible de etanol directo (DEFCs).²⁰

Generalmente, el papel de Pd independiente del material de soporte es asociado con su característica oxofílica que facilita la adsorción de OH⁻, deshidrogenación del alcohol y oxidación de CO_{ads},¹⁷ esto nos ayuda a comprender el papel electroquímico de los electrocatalizadores que contienen Pd. La inclusión de Pd origina un efecto sinérgico que altera la estructura electrónica de la superficie de las BNPs para aumentar la actividad catalítica hacia la oxidación de alcoholes. Donde Pd sirve como un modificador electrónico para reducir el efecto de envenenamiento por CO en Pt¹⁷ y desempeña un papel promotor en la disociación del agua, mejorando la velocidad de formación de intermediarios de H_{ads} sobre la superficie del metal.

Incrementar el pH de ácido a alcalino no parece afectar el rendimiento de la oxidación de metanol, etanol y etilenglicol sobre electrocatalizadores de Pt, al menos en lo que respecta en la selectividad del producto. Al contrario, Pd exhibe un notable rendimiento catalítico en medio alcalino en comparación con Pt por su mayor oxofilicidad.¹⁷ Por lo tanto, electrocatalizadores basados en Pd son solamente activos en medio alcalino.^{9,17} La oxidación de metanol si presenta una oxidación completa a carbonato vía CO_{ads} como intermediario. En cambio, debido a su baja tendencia para romper el enlace C-C, Pd no puede promover la oxidación completa de alcoholes de más de dos carbonos a CO₂, estas moléculas principalmente se oxidan al ácido carboxílico correspondiente.



No se ha detectado acetaldehído como subproducto, pero si se han encontrado trazas de carbonato en diferentes grados de alcalinidad.⁹ Se ha reportado que en medio alcalino, la oxidación de etanol procede bastante rápido y conduce a una oxidación completa a CO₂, lo que genera un enfoque prometedor para las DEFCs.² Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) fue la primera técnica que reveló que en condiciones alcalinas el rompimiento del enlace C-C es más eficiente que en medio ácido para la reacción de oxidación de etanol. Rao *et al.*, demostraron que la eficiencia de CO₂ fue alrededor del 55% a 0.8 V vs. RHE a 60 °C en medio alcalino en comparación con solo el 2% para medio ácido. Este hecho fue confirmado por Cremers *et al.*, quienes reportaron que la cinética de oxidación de etanol en medio alcalino fue mayor que en medio ácido bajo las mismas condiciones.²

Así también, resultados de VC y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) han mostrado que sobre Pd la ruptura del enlace C-C del etanol ocurre solamente a concentraciones bajas del electrolito alcalino y también sugieren que la oxidación completa a CO₂ en un medio moderadamente alcalino se lleva a cabo sin la intervención de CO_{ads} o a través de una oxidación rápida de CO_{ads} débilmente adsorbido por las especies abundantes de OH_{ads}. Aunque, la detección de CO es particularmente difícil en electrolitos alcalinos incluso para metanol por la baja cobertura de CO.⁹

Cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT) en clusters de Pd han mostrado que la continua deshidrogenación de etanol es difícil en medio ácido debido a la escasez de especies OH_{ads} en la superficie para remover instantáneamente el hidrógeno. Mientras que suficientes moléculas de etanol y OH⁻ pueden ser adsorbidas en medio alcalino, resultando en una oxidación continua.³ Aunque una concentración elevada de grupos OH⁻ es importante para promover la reacción de oxidación sobre Pd, cuando la concentración es demasiado alta, la cobertura de OH_{ads} en la superficie del electrocatalizador puede desfavorecer la adsorción del alcohol.⁹



Por lo que se requiere un equilibrio en las concentraciones del alcohol y OH^- para una alta actividad de oxidación, la prevalencia de cualquiera de las dos especies en la superficie del electrocatalizador puede dificultar la adsorción necesaria de ambas especies. Por lo tanto, el pH tiene un efecto significativo, no solo sobre la cinética de reacción sino también sobre las propiedades de equilibrio tanto de la solución como de la superficie del electrocatalizador.² Se tiene que considerar que durante la oxidación de los alcoholes en medio alcalino, las especies OH^- se consumen, lo que altera el pH local en la superficie del electrodo, disminuyendo la cinética de reacción.²

Basado en las investigaciones reportadas hasta ahora, Pd es el competidor más fuerte para los electrocatalizadores de Pt. Es un excelente electrocatalizador para la oxidación de etanol en medio alcalino, a bajos potenciales puede romper el enlace C-C para formar CO_2 , sin embargo, la selectividad es pobre debido a reacciones competitivas para la formación de acetato y otros subproductos, que empeora a altos potenciales.^{2,22} Se ha mostrado que al combinar Pd con Pt en una relación estequiométrica específica se pueden mejorar propiedades particulares comparadas con los metales puros. Básicamente, el papel de Pd es proporcionar sitios activos para la unión superficial de OH^- en la interfase electrocatalizador/electrolito, debido a su naturaleza oxofílica y el medio alcalino. Mientras que el Pt es activo para la quimisorción disociativa del alcohol y la unión de las especies de hidrógeno, pero sin las especies OH_{ads} , las especies intermediarias adsorbidas en la superficie de Pt no podrían oxidarse a gran velocidad y bajos potenciales. Sin embargo, debido a efectos sinérgicos, el Pd también se ve afectado, reduciendo la cobertura por especies oxigenadas a un potencial dado y permitiendo la regeneración de OH_{ads} activos.

Por lo tanto, asignar a una aleación únicamente el efecto bifuncional no descarta la posibilidad de la modificación del sitio activo y por el otro lado, aun en ausencia de aleación el mecanismo bifuncional puede estar presente por la difusión de las especies adsorbidas.



2.2. Electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de alcohol directo

2.2.1. Preparación de electrocatalizadores

Los electrocatalizadores son el factor clave para mejorar la eficiencia en aplicaciones de FCs, consisten de nanopartículas (NPs) metálicas inmovilizadas en la superficie de un material de soporte. Presentan la propiedad de cambiar la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación a través de interacciones específicas entre el electrocatalizador y los reactivos/intermediarios para su transformación a productos, por lo tanto las características de la superficie juegan un papel importante.

Electrocatalisis heterogénea es un proceso químico que ocurre en la interfase sólido-líquido de un electrocatalizador, principalmente la actividad catalítica está determinada por los sitios catalíticos disponibles en la superficie y por sus estructuras electrónicas,¹ lo que se puede expresar como la velocidad de conversión de reactivos o formación de productos. Una alta actividad catalítica sigue el principio de Sabatier, que establece que la velocidad óptima de reacción se logra equilibrando la fuerza de adsorción de modo que las moléculas se unan con la fuerza necesaria para reaccionar rápidamente, pero también se desadsorban lo suficientemente rápido para regenerar los sitios activos de la superficie.²³

El tamaño de las NPs es frecuentemente un requerimiento necesario, pero no suficiente para asegurar alta actividad catalítica o para combinar alta actividad con durabilidad, selectividad y estabilidad.⁹ Hay muchos otros factores a tener en cuenta, principalmente la composición elemental, morfología, estructura, dispersión de las NPs, la composición de la superficie, la naturaleza del material de soporte, las condiciones de reacción, que en conjunto determinan el desempeño catalítico de las nanoestructuras.^{9,19}



Por lo tanto, un control preciso de estos parámetros es determinante para el diseño racional de electrocatalizadores eficientes y estables para FCs.

NPs de metales nobles son comúnmente usadas como el componente activo de los electrocatalizadores pero debido a su alto costo, abundancia limitada y fácil pérdida de actividad catalítica bajo las condiciones de operación, deben ser usadas en cantidades bajas y ser protegidas de ambientes extremos.²⁴ Por lo tanto, reducir la cantidad de la fase activa sin comprometer su actividad catalítica, incluso mejorar su rendimiento es un gran reto. Al soportar las NPs mejora su estabilidad, aumenta el área de superficie activa y disminuye la cantidad de metal empleado.

Generalmente, hay dos métodos para preparar electrocatalizadores, crecimiento *in situ* o por impregnación. Ambos métodos tienen características propias y algunos inconvenientes. En el crecimiento *in situ*, se combina el material de soporte con la solución del precursor metálico antes de la reducción de los iones metálicos, es el método más adecuado para preparar electrocatalizadores monometálicos² pero la morfología de las NPs no se puede controlar adecuadamente y su distribución no suele ser uniforme.¹⁹ En el método por impregnación, primero se sintetizan las NPs preferentemente en un solvente orgánico en presencia de un surfactante adecuado y después se adicionan al material de soporte.² Generalmente, el surfactante o estabilizante es difícil de remover y dará como resultado una disminución en la actividad catalítica por el bloqueo de sitios activos.¹⁹ Sin embargo, este enfoque es el más adecuado para la preparación de sistemas multimetálicos con composición uniforme.²

El material de soporte es un componente significativo para la actividad catalítica y durabilidad de los electrocatalizadores.² Los principales requerimientos de un soporte adecuado son, grandes áreas de superficie para una buena dispersión de las NPs, buena conductividad eléctrica para crear canales de flujo de electrones y facilitar su transferencia durante las reacciones electroquímicas y buena estabilidad térmica.



Así también, adecuada porosidad para permitir un buen flujo y difusión de reactivos y subproductos y una alta estabilidad bajo las condiciones de operación de las FCs. Por lo tanto, las interacciones del material de soporte con las NPs afectan grandemente el rendimiento de los electrocatalizadores.²⁵

El carbón negro reúnen la mayoría de estas características pero presenta baja estabilidad para la corrosión, especialmente en medio ácido a altos potenciales y altas temperaturas (> 90 °C), por lo tanto conduce a su degradación² afectando la vida útil del electrocatalizador y de la FC, pero la gran disponibilidad y el bajo costo hacen que el carbón negro, en particular el carbón Vulcan, sigan siendo los materiales de soporte más comunes.⁹

Se ha demostrado que las propiedades de la superficie del material de soporte juegan un papel crítico en el rendimiento del electrocatalizador, debido a que las interacciones interfaciales pueden disminuir la aglomeración de las NPs, lo que conduce a un mejor rendimiento catalítico y mayor utilización del electrocatalizador. Por ejemplo, el dopaje químico o la modificación de los materiales de carbón con heteroátomos, entre ellos, nitrógeno o azufre, da como resultado la modulación electrónica de la red carbonosa, modificando las propiedades electrocatalíticas,¹⁷ por lo tanto, el tratamiento químico debe realizarse antes de cargar las NPs al soporte.²⁶

2.2.2. Descriptores y efecto sinérgico para la reacción de oxidación de alcoholes

2.2.2.1. Fuerza de unión de hidrógeno, oxofilicidad y medio electrolítico

El hidrógeno es el portador clave de energía para los dispositivos electroquímicos de generación y almacenamiento de energía eléctrica.



La reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y su reacción inversa, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en ambientes acuosos son reacciones elementales, debido que las leyes básicas de electrocatálisis han sido desarrolladas y verificadas estudiando estas dos reacciones.²⁷ Por lo tanto, la identificación de un descriptor sobre la actividad catalítica es necesaria para el diseño racional de electrocatalizadores.

A la fecha, un gran número de métodos experimentales y teóricos han sido aplicados para explicar el mecanismo de reacción de HOR/HER en electrolitos ácidos.²⁷ Es generalmente aceptado que la densidad de corriente se correlaciona con la energía de quimisorción del hidrógeno sobre superficies metálicas por una gráfica tipo volcano, indicando que una óptima energía de unión de hidrógeno (HBE) como describe el principio de Sabatier (no muy fuerte y no muy débil) genera un alto desempeño catalítico.²⁸ Sugiriendo que la actividad catalítica puede ser ajustada modificando HBE del electrocatalizador, por lo tanto, puede ser usada como una herramienta para el diseño de electrocatalizadores en medio ácido. Las velocidades más altas se han observado en PGM, donde el Pt presenta una interacción adecuada con el hidrógeno.²⁷

En cambio, se tiene una menor comprensión de HOR/HER en condiciones alcalinas. Tradicionalmente, la cinética de velocidad en diferentes superficies metálicas también se ha relacionado con variaciones en HBE. Aunque esta suposición es termodinámicamente viable, sigue habiendo algunas cuestiones sin aclarar, por ejemplo, por qué las reacciones en medio alcalino son más sensibles a la estructura de la superficie de los electrocatalizadores que en medio ácido.²⁷ Además, la rápida cinética de HOR sobre Pt en medio ácido resulta en bajas pérdidas de eficiencia en el ánodo en comparación con la reducción de oxígeno que es una reacción lenta. En medio alcalino, se ha encontrado que la actividad de Pt para HOR es la barrera cinética para aumentar el rendimiento de la celda de combustible²⁸⁻³⁰ y consecuentemente se requiere mayor carga de Pt/C.²⁸

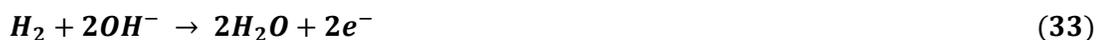


Sheng *et al.* entre otros estudios han reportado que la cinética de HOR es al menos dos órdenes de magnitud menor en electrolitos alcalinos que en ácidos.^{29,30,31} Durst *et al.*, encontraron por VC que los valores de HBE en ácidos fuertes son más pequeños que en bases fuertes, por lo tanto, atribuyeron la cinética lenta de HOR/HER en medio alcalino por una fuerte HBE.³¹ Una posibilidad de este hecho, es la carga negativa sobre superficies de Pt en los potenciales correspondientes a la adsorción de hidrógeno (H_{ads}) que impide el acceso de los iones OH^- de la solución, requeridos para completar el proceso de oxidación.²⁹

Mientras que en medio ácido el producto para la reacción anódica son protones hidratados (reacción 32), por lo tanto, la cinética de reacción se rige principalmente por la energía de adsorción del hidrógeno.³²



El producto en medio alcalino es agua (reacción 33), donde especies OH^- están involucradas.^{27,29} Entonces, la cinética de HOR depende de la fuerza de HBE y/o de los procesos que proporcionan especies OH^- .³²



Una propuesta es que las especies OH^- no participan directamente en la reacción a través de su adsorción, si no que la alcalinidad (OH^- en la fase de solución) cambia la HBE y en consecuencia influye en la actividad de HOR/HER, aunque se han utilizado varios aniones pero su efecto aún no está del todo claro.³¹ Por lo que, surgió un gran debate sobre el mecanismo de reacción en medio alcalino, del cual un mecanismo bifuncional fue propuesto, que involucra la participación de especies hidroxilos adsorbidas (OH_{ads}) en la oxidación de H_2 . Estudios posteriores propusieron dos factores claves involucrados en la modificación de la actividad catalítica de HOR, estos son HBE y oxofilicidad (reactividad de las especies oxigenadas de la superficie),³³ donde los sitios más oxofílicos son los defectos o un metal con propiedades oxofílicas.²⁷



En medio ácido, el mecanismo de HBE puede explicar la variación de la actividad catalítica al alterar la reactividad de las especies de hidrógeno en diferentes superficies monometálicas.^{33,34} En una superficie bimetálica, HBE está directamente relacionada con la posición del pico de H_{upd} (E_{pico}) en una curva de VC, donde la mejora en la actividad catalítica es atribuida a un debilitamiento inducido por el segundo metal. Por ejemplo, en una aleación PtRu se refleja en la posición del pico de desorción de hidrógeno hacia potenciales más negativos. Sin embargo, puede haber un traslape de picos y no se tiene la certeza de que el pico corresponda a la superficie de Pt y no de Ru.³⁴

En condiciones alcalinas, la superficie del electrocatalizador adsorbe hidrógeno y suministra especies oxigenadas al hidrógeno adsorbido por medio de un mecanismo bifuncional,³³ de acuerdo a las siguientes reacciones.²⁹



Markovic *et al.*, pioneros en los estudios fundamentales de HOR, propusieron que la cinética de reacción en medio alcalino está limitada por el paso de Volmer (desorción de hidrógeno).^{30,34,35} El efecto beneficioso de un metal oxofílico para facilitar esta reacción se ha interpretado como una actividad bifuncional, donde M_1 es un sitio activo con alta afinidad para adsorber hidrógeno y M_2 es un sitio activo oxofílico que une grupos OH^- reversiblemente.²⁹ Por lo tanto, se puede impulsar la reacción de oxidación promoviendo el paso de Volmer al cambiar la reactividad de las especies oxigenadas mediante la modificación metálica de Pt,³³ visto desde otro enfoque se supera la barrera cinética asociada con superficies de Pt con carga negativa.²⁹



En consecuencia, un gráfico tipo volcano tridimensional fue propuesto donde la velocidad de HOR está determinada conjuntamente por la unión del intermediario de hidrógeno, así como de OH_{ads} en la superficie.³⁴ Es decir, se requiere un balance entre los sitios activos para la adsorción/disociación de H_2 (HBE óptima) y para la adsorción de especies OH^- , que consecuentemente reaccionan con los intermedios de hidrógeno que se adsorben en sitios de superficie más nobles, logrando comprender por qué el Pt puro no proporciona la actividad catalítica requerida para un buen desempeño de la FC, ya que el Pt no tiene tendencia a formar especies OH_{ads} a partir de OH^-_{ac} o del agua a bajos potenciales.

Estos principios pueden ser aplicados a la oxidación de alcoholes usando electrocatalizadores bimetálicos. De forma general, para materiales con energías cercas a la energía óptima de adsorción de hidrógeno como el Pt, la reactividad de la superficie se puede mejorar modificando los sitios activos para una adsorción disociativa más eficiente de moléculas de agua, donde un metal oxofílico proporcionará sitios activos para la disociación del agua y el Pt facilitará la adsorción de hidrógeno atómico. Se ha demostrado el papel de tales especies OH_{ads} para facilitar la eliminación oxidativa de CO_{ads} de un sitio de Pt, asistida por una especie de oxígeno superficial formada en un sitio adyacente oxofílico,²⁹ que significativamente resulta en una mayor actividad catalítica en medio alcalino con respecto al Pt puro. La modificación de la superficie de NPs mejora su actividad catalítica a través de un efecto que va más allá de un cambio en HEB, se tiene un cambio en la reactividad de las especies oxigenadas de la superficie con las especies de hidrógeno adsorbidas.³³ El efecto sinérgico afecta la reactividad de cada uno de los componentes del electrocatalizador, cambiando las propiedades de los elementos puros, destacando la importancia de combinar dos metales adecuadamente.

El mecanismo bifuncional ha sido examinado con herramientas teóricas y experimentales, concluyendo que la rápida difusión superficial de CO_{ads} sobre átomos de Pt es una característica importante para mejorar la velocidad de reacción.



También es probable una velocidad de difusión superficial significativa de las especies H_{ads} , considerando la baja energía de activación para la difusión de hidrógeno.²⁹ Por lo tanto, la falta de una mezcla, es decir, una aleación no es un requisito para lograr una actividad bifuncional. El efecto bifuncional no se limita a las regiones donde existe aleación, ya que las especies H_{ads} y OH_{ads} cercanas pueden interactuar mediante difusión superficial.

2.2.2.2. Efecto de tensión, electrónico y ensamble

Los tres principales efectos considerados en el ajuste de las propiedades de la superficie son, el efecto de tensión, electrónico (ligando) y ensamble (geométrico),³⁶ los cuales modifican la posición del centro de banda- d (ϵ_d) y consecuentemente las energías de adsorción cambian,³⁷ lo que influye en la reactividad catalítica de la superficie.¹ A medida que ϵ_d desciende, aparece un estado anti-enlace por debajo del nivel de Fermi, llenando los estados electrónicos del orbital, que debilita los enlaces, haciendo que los adsorbatos se unan con menos fuerza. Se tiene un efecto opuesto cuando la posición de ϵ_d se desplaza hacia arriba.

Las superficies que se unen fuertemente a los adsorbatos pueden mejorar la cinética de los pasos de ruptura de enlaces, mientras que las superficies que se unen débilmente pueden mejorar la cinética para la formación de enlaces. En los casos donde ϵ_d cambia a una posición moderada, la unión de los adsorbatos en la superficie también se modera, resultando un equilibrio entre la cinética de ruptura y formación de enlaces, lo que muestra actividades catalíticas óptimas.¹ En el mundo nano estos efectos son más pronunciados debido a una mayor proporción de átomos de superficie con respecto al volumen³⁷ y en BNPs con estructura núcleo-coraza las propiedades catalíticas dependen de las características de la coraza que son afectadas por el núcleo.

El efecto de tensión pueden originarse por factores intrínsecos como el tamaño, la morfología, presencia de maclas, o por factores extrínsecos debido a interacciones entre interfaces heterogéneas.³⁷ En la estructura núcleo-coraza se origina por las diferentes reactividades de los átomos superficiales debido a un desajuste de red originado por la diferencia en los parámetros de red entre los átomos de la superficie y el núcleo que a su vez cambia las propiedades de adsorción.³⁶ Como se muestra en la figura 3, un esfuerzo de compresión se origina por la deposición de un metal sobre un núcleo con un radio atómico menor. Al contrario, un esfuerzo de expansión surge cuando el metal de la coraza es de un radio menor que el metal del núcleo.

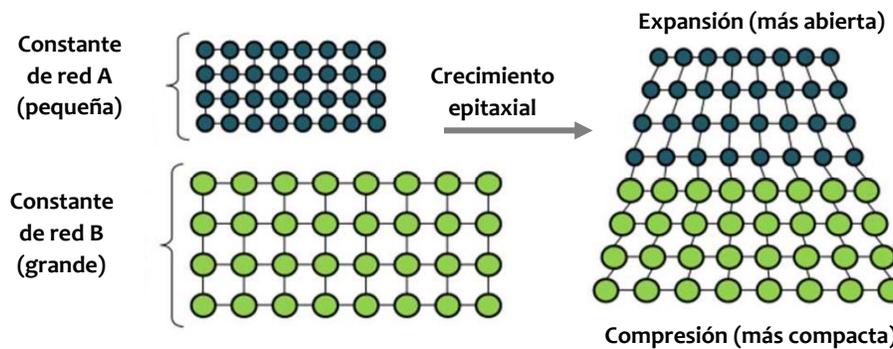


Figura 3. Esfuerzo de tensión para una estructura núcleo-coraza.²³

En general, un esfuerzo de expansión provoca una reducción en el traslape de orbitales, estrechando la banda-*d* y desplazando hacia arriba ϵ_d (adsorción fuerte). Mientras que un esfuerzo de compresión aumenta el traslape de orbitales, ensanchando la banda-*d* y desplazando hacia abajo ϵ_d (adsorción débil).²³ Este efecto puede ser medido por los cambios en la distancia atómica de los materiales. Por ejemplo, la distancia atómica de Pt es comprimida si átomos de Pt son depositados sobre sustratos de Ru o Pd, mientras que su distancia atómica es expandida, si átomos de Pt son depositados sobre sustratos de Au.¹

Los efectos de compresión juegan un papel dominante en la mejora de la actividad catalítica. Sin embargo, se ha medido la cobertura media de CO_{ads} en superficies de Pt (111), reportando una cobertura menor para ambos efectos de tensión.



Una superficie comprimida causa el debilitamiento de la unión de CO en la superficie y para el efecto de expansión, el incremento en la cobertura de la formación de óxidos repele la adsorción de CO.³⁷

La deformación de la red superficial es un factor importante para lograr actividades catalíticas óptimas, depende de la reacción específica y se puede controlar a través de ajustar los componentes del núcleo y la coraza, así como su espesor.^{1,23} Sin embargo, es importante considerar las múltiples fuentes de tensión involucradas simultáneamente en la mayoría de las NPs multimetálicas, que resulta un desafío separar el efecto ligando y el efecto ensamble de los esfuerzos de tensión.²³

Además, este efecto es sensible al espesor de la coraza, especialmente en NPs pequeñas, donde el impacto de la tensión puede observarse desde la monocapa superior hasta varias capas alrededor de la interfase, siendo el efecto más fuerte en espesores de 2 a 3 capas atómicas, aunque la estabilidad aun es controversial, debido a que fuertes esfuerzos de tensión pueden provocar graves distorsiones de la red¹ y menos significativo para estructuras con un desajuste de red menor y un gran número de monocapas. Así también, la reestructuración de las NPs puede modificar el efecto de tensión y puede haber algunas excepciones en la predicción de la actividad catalítica con el desplazamiento de ϵ_d , por lo que se ha sugerido que la energía de unión de los intermediarios puede ser un mejor método para predecir la actividad catalítica.²³

En la estructura núcleo-coraza, el efecto electrónico o efecto ligando se origina por la presencia de átomos metálicos centrales alrededor de átomos de la coraza, que cambia el entorno electrónico de los átomos, dando lugar a la modificación de la estructura electrónica de la capa superior, lo que conduce a cambios en las propiedades químicas. Combinar elementos con propiedades de adsorción fuerte y débil puede producir un electrocatalizador con una energía de unión óptima. Por ejemplo, Au es un componente de unión débil y Pd, Rh y Pt son metales característicos de unión fuerte.³⁶



El efecto electrónico incluye la transferencia de carga resultante de las diferentes electronegatividades y el traslape del orbital originado por la hibridación.¹ Por ejemplo, en el caso de Pd@Pt, la electronegatividad de Pt es mayor que Pd, causando una transferencia de carga de Pd a Pt, que subsecuentemente conduce al llenado de bandas-*d* más altas, aumentando la energía de Fermi y descendiendo el ϵ_d . Alternativamente, también puede ser atribuido al traslape del orbital por las interacciones entre Pt y Pd, que facilita la redistribución de carga a través de la hibridación de los estados de cada átomo, ensanchando la banda-*d* y provocando un desplazamiento descendente de ϵ_d , el cual consecuentemente, debilita la unión de los adsorbatos. Generalmente, se utiliza la transferencia de carga entre la superficie y el sustrato para proporcionar una explicación simple de los efectos electrónicos pero en muchos casos, la dirección es diferente, tal es el caso de BNPs de Pt@Pd, la dirección de la transferencia de carga es de Pt a Pd y no al revés, como se predice por sus electronegatividades.¹

El efecto electrónico también disminuye con el incremento en el número de capas de la coraza y son de hecho más sensibles al espesor de la coraza que los efectos de tensión. Por ejemplo, Deng *et al.*, reportaron que para BNPs de Au@Pt el efecto ligando desaparece por completo después de 3-4 capas, pero el efecto de tensión todavía estaba presente cuando se comparó la energía de unión del Pt puro con 5 capas de Pt sobre Au.¹ Como es de esperarse, el efecto electrónico cambia las energías de adsorción de especies intermediarias para aumentar la velocidad de reacción.

El segundo metal puede modificar las características electrónicas de Pt alterando la densidad electrónica de estados de la banda-*d* y el nivel de energía de Fermi. Esta modificación electrónica desestabiliza la interacción entre la superficie de Pt y moléculas de CO, como consecuencia debilita el enlace Pt-CO o podría inhibir por completo la generación de CO durante la oxidación de alcoholes.¹⁷



El efecto ensamble describe a nivel local el cambio en las propiedades de la superficie de un conjunto de átomos que ha sufrido modificaciones en su composición química, está directamente relacionado con los componentes del sitio activo^{1,36} y la importancia del arreglo geométrico para la unión de los adsorbatos en la superficie. Este efecto se presenta siempre que sea necesario más de un átomo activo para el proceso de adsorción. Por ejemplo, es aceptado que se necesitan de tres a cuatro átomos para acomodar la molécula de metanol.³⁸

Suele ser difícil distinguir este efecto del efecto electrónico para ilustrar su diferencia, Liu y Nørskov desarrollaron un modelo racional para los sitios de unión de CO en superficies de AuPd/Pd (111) relacionando las energías de adsorción con las propiedades de los sitios catalíticos. Reportaron que existen claras diferencias para la adsorción de CO en un sitio triple con proporciones variables de átomos de Au y Pd. Por lo tanto, el efecto ensamble está relacionado con la naturaleza del conjunto de átomos metálicos a los que se unen los adsorbatos. En cuanto a los sitios de adsorción con la misma composición, las energías de adsorción aún pueden variar, debido a que los átomos a los que se unen los adsorbatos poseen un entorno diferente, este efecto relacionado con la naturaleza de los átomos alrededor de los sitios activos, puede denominarse efecto electrónico.

De acuerdo a estudios previos, el efecto ensamble ocurre con la presencia de heteroátomos en la superficie de la coraza, lo que significa que estos efectos están principalmente presentes en electrocatalizadores núcleo-coraza con corazas tipo aleación. En cuanto a los electrocatalizadores con estructura $M_1@M_2$, todos los átomos de M_1 están en la subsuperficie y no tienen contacto directo con las especies adsorbidas, por lo tanto, la actividad de la coraza se ve afectada principalmente por los efectos de tensión y electrónico.

Sin embargo, es muy probable que el mejoramiento en el desempeño catalítico se origine por una combinación de todos los efectos que funcionan sinérgicamente.²³



2.3. Nanopartículas metálicas con propiedades catalíticas

2.3.1. Síntesis y características de nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza

Desde hace varias décadas, las NPs metálicas, partículas con un tamaño menor a 100 nm,¹³ han recibido considerable atención por sus propiedades físicas y químicas superiores e incluso únicas que el material en bulto. Se han estudiado para una amplia variedad de aplicaciones con un enfoque multidisciplinario. Específicamente, por sus propiedades catalíticas se utilizan en aplicaciones ambientales y en dispositivos relacionados con la generación y almacenamiento de energía, por ejemplo, electrocatalizadores para FCs.

Combinar metales es una forma de ajustar las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, la manipulación de la composición química y configuración atómica, también como el tamaño, estructura y morfología son importantes.³⁹ Es bien conocido que las características de los nanomateriales influyen en las propiedades de la superficie, tanto en la actividad catalítica como en la selectividad.²⁶ En consecuencia, es indispensable diseñar métodos eficientes para la síntesis controlada de NPs, ya que directamente determinan el potencial para la aplicación práctica de los materiales resultantes,¹ y representan el modelo ideal para comprender el ajuste de las propiedades y su optimización, que solo puede ser posible cuando las NPs son monodispersas y las relaciones estructura-propiedades pueden ser estudiadas.¹³

La mayoría de las técnicas físicas (top-down) para la síntesis de NPs, implican subdividir el material en bulto a tamaños nanométricos. Aún son muy costosas y requieren un mayor desarrollo para obtener NPs bien definidas y controladas de manera reproducible y en grandes cantidades, los cuales son requerimientos para aplicaciones en electrocatálisis. Además en el proceso, como lo es molienda mecánica, se puede generar algún tipo de contaminación.^{40,41}



En cambio, los métodos químicos en solución (bottom-up) se basan en la reducción de los iones metálicos de los precursores a átomos, pueden producir NPs con buen rendimiento y en cantidades mucho mayores.^{41,42} Hay que reconocer que se tiene un satisfactorio progreso en las rutas de síntesis en solución, se pueden obtener diferentes estructuras, morfologías y tamaños de forma controlada, variando ligeramente las condiciones experimentales,¹⁴ por lo que es posible correlacionar las características de las NPs con sus propiedades catalíticas.²⁶

BNPs tipo aleación y núcleo-coraza han sido utilizadas para aplicaciones en FCs, específicamente se han estudiado las BNPs con estructura núcleo-coraza como materiales multifuncionales debido a sus propiedades físicas y químicas superiores comparadas con sus contrapartes monometálicas, ya que ofrecen nuevas interfases activas y un potente efecto sinérgico entre el núcleo y la coraza. Sin embargo, su síntesis precisa y controlada por reducción química de sus precursores metálicos es más difícil que la preparación de una aleación.^{43,44} Un gran reto es depositar una monocapa o varias capas sobre el metal del núcleo en un modo de crecimiento epitaxial homogéneo y capa por capa en comparación del sobrecrecimiento no homogéneo y aleatorio excesivo de islas o grupos. Los desafíos son, la formación de una aleación aleatoria, grandes desajustes de red que se producen entre el núcleo y la coraza, efecto de los potenciales de reducción estándar de los precursores metálicos, así como el fenómeno de fusión del núcleo y/o coraza.⁴⁴

Diferentes metales nobles pueden ser usados como componentes para el núcleo y para la coraza de acuerdo a diferentes propósitos. Cuando el metal noble de interés se utiliza como material para la coraza, éste forma la fase activa, por lo que se logra reducir la carga del metal noble optimizando su utilización, así como la actividad catalítica y selectividad pueden ser en gran medida mejoradas debido al aumento en el área de superficie y a la interacción entre el núcleo y la coraza, por lo tanto, el enfoque de monocapas es de gran interés.



Por otro lado, cuando el metal noble de interés constituye el núcleo, probablemente la estabilidad pueda ser mejorada debido a la protección conferida por el material de la coraza.²⁴ Sin embargo, hay que considerar la evolución de las BNPs frente a las condiciones de operación. Una disolución preferencial puede ocurrir, modificando la naturaleza de las BNPs, consecuentemente, un cambio en las propiedades del electrocatalizador, también es posible una modificación en el tamaño y en la estructura cristalográfica.¹⁴ Estos problemas de envejecimiento se deben considerar en un diseño razonable de BNPs núcleo-coraza para aplicaciones específicas.

Uno de los métodos más conocidos para sintetizar BNPs núcleo-coraza es el método de crecimiento mediante semilla, se basa en un proceso de dos pasos, donde se pueden utilizar diversas estrategias para la formación de la coraza, entre ellas, rutas de reacción que involucran la reducción de metales (reducción sucesiva), reemplazamiento galvánico, precipitación, el método de Stober (sol-gel) o descomposición térmica.⁴⁰ El éxito de la síntesis depende principalmente de la calidad de la semilla y el control del crecimiento sobre la superficie de la semilla. Este método tiene la ventaja frente al enfoque de nucleación/crecimiento de poder controlar no solamente el tamaño, si no también la estructura, morfología¹³ y el espesor de la coraza.

Otro método es el de solo un paso, es más fácil y económico pero se tiene que considerar los potenciales de reducción estándar de las sales metálicas del núcleo y de la coraza, debido que la fuerza impulsora es creada por la gran diferencia entre sus potenciales de reducción, así como sus concentraciones.¹ El desarrollo de otros métodos está limitado como resultado del complejo proceso que es la obtención de una estructura núcleo-coraza controlada.



2.3.2. Reducción química en medio orgánico: Método del Poliol

El proceso de reducción química en solución, que puede ser en medio acuoso u orgánico, se basa en la transferencia de electrones del agente reductor a los iones metálicos para generar átomos y a través de un proceso de nucleación y crecimiento se obtienen las NPs. El método del poliol es una de las rutas de síntesis en solución más utilizadas para lograr un crecimiento homogéneo de las NPs metálicas, gracias a su simplicidad y flexibilidad de ajustar las condiciones de síntesis. Se pueden obtener BNPs homogéneas con estructura núcleo-coraza, aplicando el enfoque de crecimiento mediante semilla a través de una nucleación heterogénea.

Este método produce NPs en alcoholes multivalentes de alto punto de ebullición, los polioles que son compuestos orgánicos con múltiples grupos hidroxilo como etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), 1,2-propilenglicol y 1-5-pentanodiol, se utilizan como disolvente y agente reductor debido a la formación de especies intermediarias reactivas para la reducción de los precursores metálicos. También, algunas veces funcionan como estabilizador por sus propiedades para formar complejos que se adsorben en la superficie de las NPs en crecimiento para prevenir la aglomeración.⁴⁵ Una de las ventajas de los polioles es su capacidad de disolución similar al agua, por lo que pueden disolver sales solubles en agua como haluros, nitratos y sulfatos junto con su poder reductor dependiente de temperaturas mucho más altas que el punto de ebullición del agua.^{41,46}

De forma general, una solución del poliol, EG y DEG que son los más utilizados, es calentada con el fin de reducir la barrera energética para la reducción del precursor metálico.⁴⁷ A través del enfoque de inyección en caliente (hot injection),⁴⁸ se adiciona la solución de la sal metálica a la solución de poliol bajo agitación y a reflujo, generando un nivel muy alto de sobresaturación de átomos metálicos que induce inmediatamente la nucleación.



Además, la solución contiene un agente surfactante, polivinilpirrolidona (PVP) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que son frecuentemente usados para evitar la aglomeración y proporcionar la pasivación de la superficie permitiendo el crecimiento homogéneo de las NPs, adoptando las diferentes morfologías.

Numerosos estudios han confirmado la síntesis de NPs con parámetros controlados en cuanto al tamaño, forma y estabilidad, así como un alto rendimiento y baja contaminación, utilizando el método del poliol.⁴⁷ Además, el estudio de los mecanismos de crecimiento para las NPs han permitido optimizar el proceso y obtener diferentes estructuras de BNPs.

2.3.3. Modelos y factores involucrados en la síntesis controlada de nanopartículas

2.3.3.1. Teorías de nucleación y crecimiento

La síntesis en solución de NPs comienza con la nucleación, formación de pequeños clusters o semillas con una cristalinidad bien definida y estructura estable. Una vez que las semillas se forman, si son monocristalinas pueden crecer adoptando la forma predicha por el equilibrio termodinámico de octaedro truncado, sin embargo, también se pueden obtener cubos, tetraedros, octaedros y/o cuboctaedros,^{41,49} basándose en la pasivación de caras cristalinas particulares, las condiciones de síntesis y el surfactante utilizado. Las semillas monocristalinas frecuentemente forman estructuras multimacladas para reducir la energía superficial total y luego crecen en una geometría en equilibrio icosaedral o decahedral.⁴¹

Los principios fundamentales para explicar los procesos de nucleación y crecimiento se basan en la teoría clásica de nucleación, aunque presenta limitaciones al considerar que el núcleo es una esfera perfecta con una energía superficial constante.



También considera que el modo de crecimiento ocurre con la adición de un monómero (precursor atómico) a la vez y que la nucleación presenta una cinética de estado estacionario. Cuando es todo lo contrario, la nucleación es un proceso dinámico que implica la evolución de las energías superficiales, formas irregulares, defectos e impurezas.⁴⁰

La teoría clásica de nucleación se basa en consideraciones termodinámicas, se requiere superar una barrera energética para la formación de núcleos a partir de monómeros. El proceso puede tomar dos rutas competitivas, nucleación homogénea para generar núcleos/semillas de acuerdo con la teoría de LaMer y nucleación heterogénea para la deposición de monómeros en la superficie de semillas existentes. La energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea (ΔG_{homo}) se expresa en términos de energía libre por unidad de volumen (ΔG_v) y de energía superficial (ΔG_s). De acuerdo a la expresión 37, ΔG_{homo} presenta un máximo cuando la contribución de ΔG_v es negativa y la de ΔG_s positiva para un tamaño de radio crítico (r_{crit}), tamaño mínimo en el cual la partícula es estable y puede permanecer sin ser redisuelta.

$$\Delta G_{\text{homo}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + \Delta G_s \quad (37)$$

La nucleación heterogénea depende de la capacidad de humectación de la superficie de la partícula, por lo tanto del ángulo de contacto en la interfase de la superficie de la partícula con el monómero y ΔG_{homo} . La expresión 38 demuestra que la barrera energética para la nucleación heterogénea es más favorable que para la nucleación homogénea debido a que el ángulo de contacto es entre 0 y 1. La deposición de monómeros sobre semillas es fácil, requiere menos monómero y puede ser llevada a cabo a bajas temperaturas y condiciones de síntesis moderadas.

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \Delta G_{\text{homo}} \quad (38)$$

Para explicar la formación de NPs homogéneas con una distribución de tamaño estrecha, los principios básicos de la teoría clásica de nucleación fueron expandidos por LaMer y Dinegar en los años 1950's, introduciendo el concepto de nucleación instantánea (burst) que es una de las teorías más aceptadas a pesar de sus limitaciones. Como se muestra en la figura 4, el proceso inicia con la adición de monómero, (I) que incrementa rápidamente la concentración de átomos metálicos hasta un nivel crítico de sobresaturación $[M]_s$, el cual es suficientemente alto para superar la barrera de activación para la nucleación homogénea, una vez alcanzado ese nivel de sobresaturación y cuando la concentración de monómero incrementa hasta un nivel $[M]_{min}$, (II) tiene lugar la nucleación instantánea, donde los átomos se agregan en pequeños núcleos con un r_{crit} , esta etapa consume rápidamente los átomos, disminuyendo su concentración por debajo de los límites de la autonucleación, lo que detiene la formación de núcleos en una estructura interna definida, (III) permitiendo así, el crecimiento de la partícula por nucleación heterogénea a través de la difusión de los átomos restantes hacia la superficie de los núcleos.⁵⁰

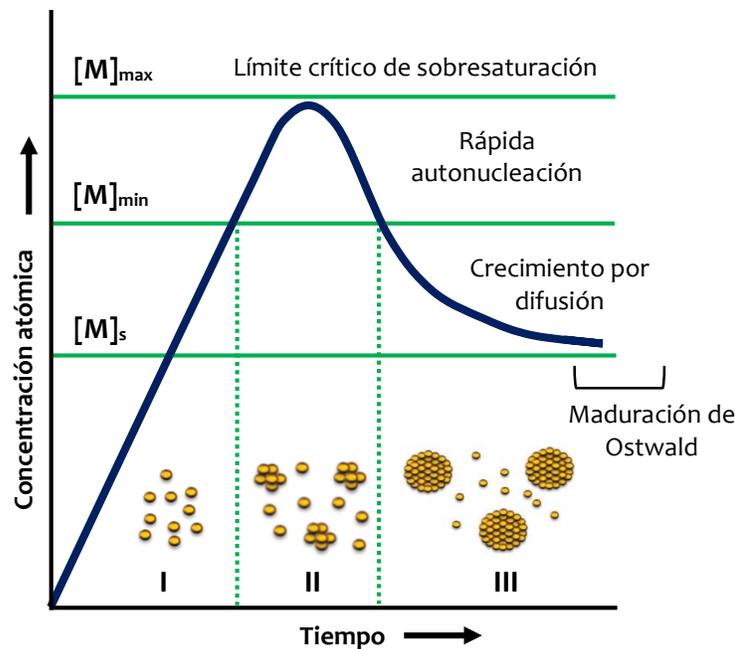


Figura 4. Mecanismo para la nucleación instantánea y crecimiento de nanopartículas.^{40,50}



Este modelo separa la nucleación homogénea de la heterogénea para ajustar el tamaño de las NPs. Sin embargo, no predice la evolución del tamaño y su distribución. Después de la nucleación instantánea, el crecimiento de las NPs también puede ocurrir a través de una agregación/aglomeración de los núcleos o maduración de Ostwald, en el cual las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas que se disuelven y precipitan en la superficie de las NPs más grandes.⁵¹

2.3.3.2. Estabilización de nanopartículas y pasivación de planos de superficie

En general, las NPs son inestables debido a la alta energía de la superficie y al efecto de las fuerzas electrostáticas de van der Waals o magnéticas, tienden a atraerse entre sí a distancias cortas y coalescer o aglomerarse, afectando su distribución de tamaño, por lo tanto se requiere de una estabilización que puede ser electrostática o estérica.

En la estabilización electrostática, la doble capa eléctrica formada por aniones y cationes que existen en la superficie de carga de las NPs evita la coalescencia por la repulsión de fuerzas de Coulomb. La fuerza total entre una partícula coloidal es la suma de las fuerzas de van der Waals (atractiva) y la doble capa eléctrica (repulsiva). La interacción entre dos partículas estabilizadas electrostáticamente presenta un máximo que se interpreta como la barrera de energía a superar para que dos partículas choquen y se agreguen. Ya que las fuerzas electrostáticas dependen de la concentración iónica, el incremento en el tamaño de la partícula incrementa la barrera energética, presentando mejor estabilidad para NPs grandes.

Por otro lado, la repulsión estérica se logra mediante la adsorción de agentes protectores como polímeros o tensioactivos en la superficie de las NPs. A medida que las NPs estabilizadas se acercan entre sí, la densidad de las moléculas adsorbidas en la interfase partícula/partícula aumenta, provocando una disminución en la entropía.



La interacción depende principalmente de la concentración de tensoactivo adsorbido en la superficie de las NPs, la longitud de su cadena y la temperatura. Los agentes protectores se unirán preferentemente a planos de superficie específicos, reducirán la energía superficial, evitarán una mayor deposición de monómeros sobre esos planos y como resultado, conducirán a la estabilización de NPs con formas particulares. En consecuencia, la forma que adoptan las NPs puede entenderse desde una perspectiva cinética relacionada con la tasa de crecimiento de los planos de superficie.

La fuerza de interacción entre el agente protector y la superficie de los núcleos puede tener un efecto profundo en el proceso de nucleación y crecimiento. En una solución coloidal, el estabilizador debe ser suficientemente móvil,⁵² es decir, puede adsorberse y desprenderse dinámicamente de la superficie de las NPs, lo que conduce a un proceso competitivo frente a la deposición del monómero. Por tanto, la afinidad entre el grupo de la cabeza del tensoactivo y la superficie de la nanopartícula determina la velocidad de deposición del monómero. Se requiere una interacción fuerte para detener el crecimiento, pero al mismo tiempo se necesita una interacción débil para facilitar la nucleación instantánea y un mayor crecimiento. Por lo tanto, el tipo de agente protector y su concentración deben elegirse cuidadosamente ya que permiten controlar el tamaño y la distribución de las partículas, así como la forma.

2.3.3.3. Control termodinámico vs cinético

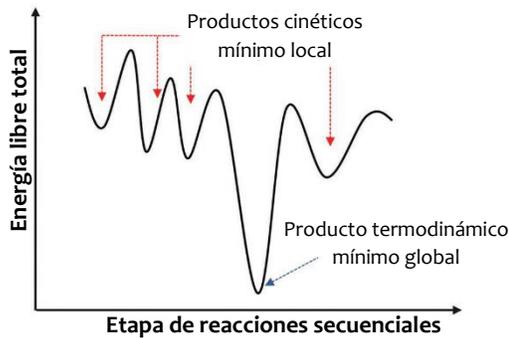
Factores termodinámicos como cinéticos juegan un papel importante en el control de las NPs, tanto en su forma, tamaño y estructura. Los productos termodinámicos corresponden solo al estado final y a los productos intermedios que pueden aparecer durante el proceso de reacción, mientras que la cinética se refiere al proceso y a las rutas de reacción que conducen a mínimos intermedios, por lo tanto, a productos cinéticos intermedios.



Las estructuras de NPs sintetizadas bajo control termodinámico corresponden a una energía libre de Gibbs mínima total (figura 5.a). Se presenta un mínimo en la suma de las energías libres de superficie y volumen, los defectos internos y las energías de deformación. Un producto termodinámico se verá favorecido a altas temperaturas de acuerdo a la ecuación de Arrhenius y/o envejecimiento de la suspensión coloidal durante un período prolongado para aumentar la movilidad de los átomos superficiales y así equilibrar la energía superficial de los planos de superficie. Por el contrario, las estructuras controladas cinéticamente se formarán a bajas temperaturas y se desviarán de la forma termodinámica estable. Por lo que más de un producto cinético puede existir como resultado de NPs con diferentes formas y tamaños correspondientes a diferentes energías cinéticas mínima local (figura 5.a). Sin embargo, las formas y estructuras obtenidas bajo control termodinámico, también pueden evolucionar a medida que se modifican las condiciones experimentales, tales como la temperatura, presión y el entorno.

Después de la nucleación y el crecimiento, los átomos inicialmente depositados en la superficie de los núcleos deberían migrar a sitios específicos para reducir la energía libre total de la superficie. Sin embargo, la difusión de la superficie puede ser demasiado lenta y por lo tanto, las NPs en crecimiento quedaran atrapadas en un estado termodinámicamente menos favorable correspondiente a los mínimos locales relacionados con la formación de productos cinéticos. En consecuencia, la estructura del producto cinético estará determinada por la interacción entre la velocidad de deposición de los átomos (V_{dep}) y su difusión superficial (V_{diff}). Como se observa en la figura 5.b, cuando $V_{dep} / V_{diff} \ll 1$, los átomos depositados tienden a difundirse rápidamente a través de la superficie de la semilla para conducir a un modo de crecimiento favorecido por la termodinámica. Por el contrario, cuando $V_{dep} / V_{diff} \gg 1$, se puede ignorar la difusión superficial y se producirá un crecimiento excesivo en sitios específicos. Cuando V_{dep} / V_{diff} es ligeramente inferior a 1, el equilibrio entre la deposición y la difusión superficial conducirá a un crecimiento uniforme, es decir, una estructura núcleo-coraza.

a)



b)

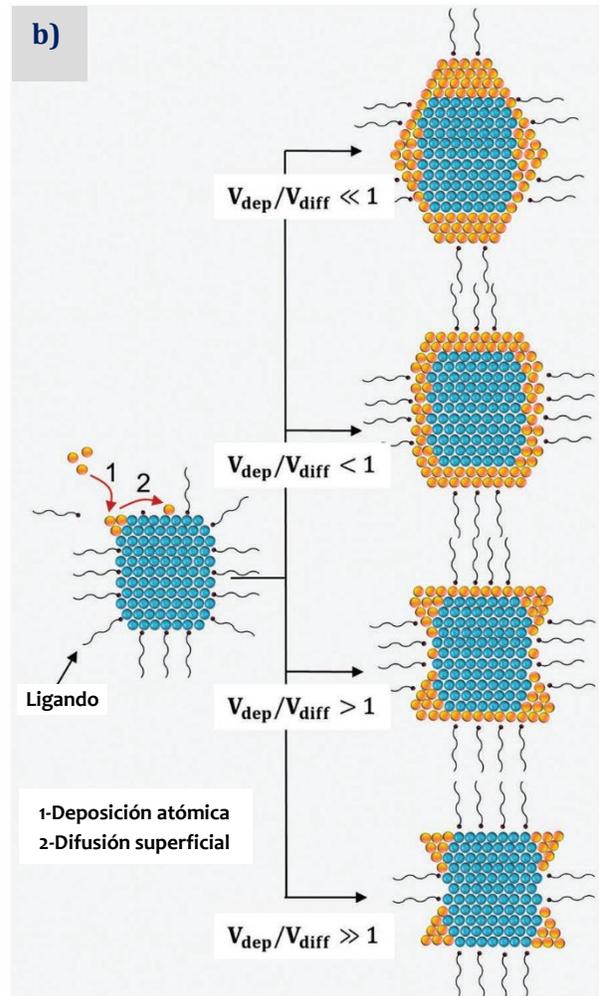


Figura 5. (a) Posibles productos en función de la energía libre total a través de una serie de reacciones secuenciales y **(b)** evolución de una semilla en función de la velocidad de deposición atómica y difusión superficial.⁴⁰

Experimentalmente, tanto la difusión como la deposición pueden modificarse para controlar la reacción termodinámicamente ($V_{dep} / V_{diff} < 1$) o cinéticamente ($V_{dep} / V_{diff} > 1$). Suponiendo una síntesis de NPs con estructura núcleo-coraza, la velocidad de deposición del precursor metálico en la superficie del núcleo está directamente relacionada con la velocidad de reducción de los precursores metálicos, la cual puede controlarse variando la concentración del precursor, la temperatura de reacción, la fuerza del agente reductor y el tipo de ligando de coordinación que también afecta el potencial de reducción estándar.



En cuanto a la velocidad de difusión superficial, ya que implica el movimiento de los átomos en la superficie de los núcleos a través de un mecanismo de salto y salto, principalmente es controlada por la temperatura y la barrera de energía potencial para la difusión, que involucra la fuerza de enlace de los átomos y la superficie, la energía total de superficie de los planos cristalográficos y su accesibilidad. Por lo tanto, experimentalmente la difusión superficial es controlada por la temperatura.

2.3.4. Crecimiento controlado de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza

2.3.4.1. Modos de crecimiento y evolución de la coraza

Las estructuras núcleo-coraza tienen el potencial de crear nuevos materiales con múltiples propiedades mejoradas resultantes de la interacción de la coraza con el núcleo. Sin embargo, el crecimiento de una coraza uniforme no es fácil, depende de varios parámetros, entre ellos, la diferencia en el potencial de reducción estándar entre el precursor metálico de la coraza y el núcleo, el tipo de agente protector que estabiliza la superficie del núcleo, los planos superficiales del núcleo, su reactividad y energía superficial, la energía interfacial entre la coraza en crecimiento y el núcleo y la velocidad de reacción en la superficie del núcleo. Además de la cantidad de semillas suspendidas en la solución de crecimiento, si la concentración es muy baja, habrá regiones en la solución donde los átomos del segundo metal no puedan alcanzar ninguna semilla por difusión y viceversa si es muy alta, entonces no todos los núcleos estarán recubiertos.

La coraza no se forma instantáneamente, sino progresivamente a partir de la deposición de átomos en la superficie del núcleo que eventualmente emerge como una coraza. Este proceso es controlado por parámetros cinéticos y termodinámicos.



En general, el modo de deposición está determinado por las energías superficiales de la interfase, es decir, la capa depositada con la solución, el núcleo con la solución y la capa depositada con el núcleo. Dependiendo de la diferencia entre estas energías superficiales, generalmente se observan tres modos de crecimiento, los cuales se representan en la figura 6.a. (I) El proceso de Frank-van der Merwe o capa por capa, donde los átomos depositados “mojan” la superficie de la semilla, resultando en un crecimiento epitaxial, (II) el crecimiento de Volmer-Weber, donde la ausencia de humectación conduce a islas 3D que crecen en la superficie de la semilla y (III) el crecimiento de Stranski–Krastanov o modo mixto. Cabe señalar que estos modos de crecimiento corresponden puramente a equilibrios termodinámicos y pueden observarse formas cinéticas alternativas y en el caso de anisotropía en la orientación de la red y desajuste, se deben considerar factores adicionales que incluyen energía de deformación, desajuste y dislocación.⁴⁰

Después de la deposición inicial y por arriba de tres capas de átomos depositadas, la influencia de las propiedades humectantes del núcleo sobre la coraza de crecimiento puede considerarse insignificante, por lo tanto, podría iniciar un crecimiento de modo mixto. La difusión de los átomos también juega un papel importante en el crecimiento de una capa uniforme, se puede facilitar aumentando la temperatura o disminuyendo la velocidad de adición o concentración de monómero para reaccionar en la superficie del núcleo.

La interfase núcleo-coraza de las NPs puede permanecer segregada o formar una aleación (figura 6.b) al calentarse y en particular, durante su aplicación como electrocatalizadores para FCs, debido a las condiciones a las que están expuestas como el potencial y el pH de las soluciones electrolíticas. Las aleaciones son representadas por una mezcla de los dos metales completamente al azar. Por el contrario, un intermetálico es un sistema con un orden atómico de largo alcance y una estequiometría bien definida. Ambas estructuras pueden formarse potencialmente a medida que el material evoluciona durante los ciclos de reacción y esto puede conducir a diferentes propiedades dependiendo de su reestructuración a una forma termodinámicamente más estable.^{23,40}

Esto podría significar que las estructuras más activas no son sintetizadas directamente, sino que surgen debido al entorno químico de diferentes condiciones de catálisis.

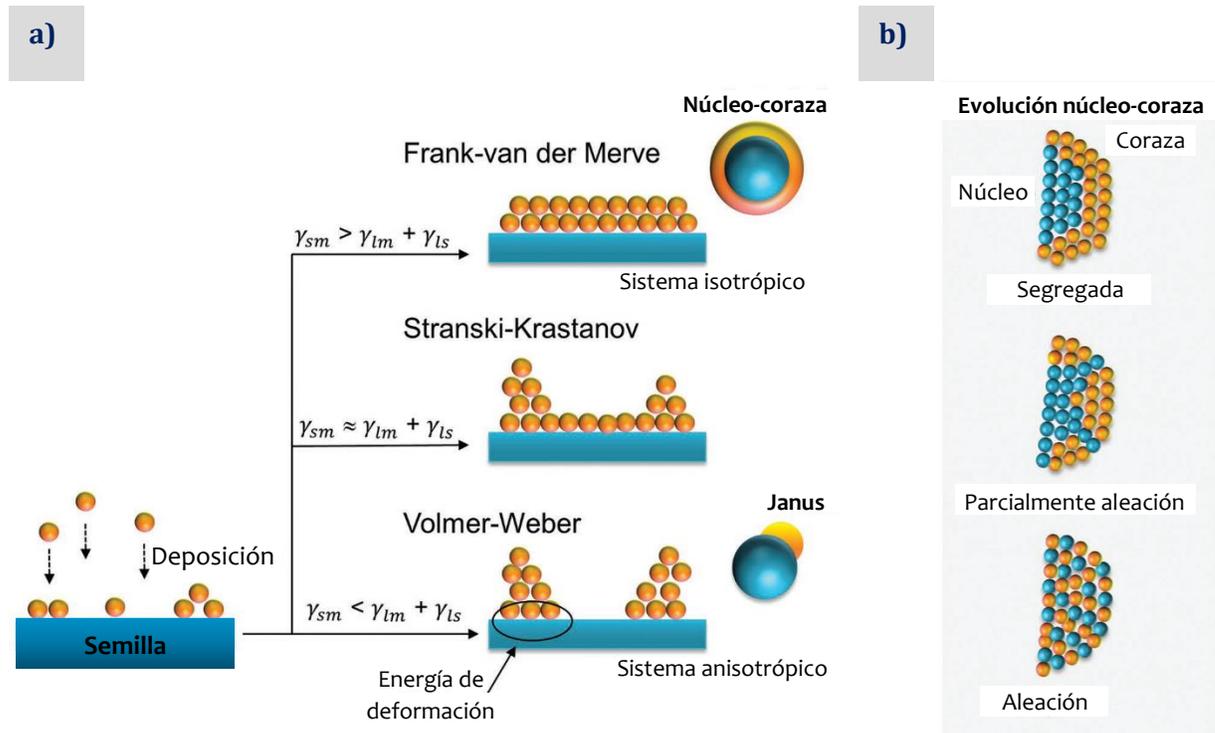


Figura 6. (a) Tres posibles modos de crecimiento a través de la deposición de átomos en la superficie de una semilla y **(b)** evolución de la estructura de la interfase núcleo-coraza bajo diferentes condiciones de tratamiento, incluido el calor.⁴⁰

Un parámetro importante que controla los cambios de composición y la reestructuración en las NPs metálicas es la energía de segregación del metal. La energía de segregación se correlaciona con propiedades fundamentales como el tamaño atómico, la energía cohesiva, la presión de vapor y la energía superficial. Se descubrió que el tamaño atómico y la energía cohesiva son más útiles para predecir preferencias, donde los átomos más pequeños con mayor energía cohesiva casi siempre tienen preferencia por el núcleo. Aunque estas preferencias en las estructuras núcleo-coraza son buenas para una primera estimación, estas propiedades pueden cambiar debido a ambientes químicos.²³



2.3.4.2. Desafíos en la deposición del metal de la coraza

Hasta cierto punto, el desajuste de la red también se puede utilizar para predecir el tipo de modo de crecimiento. El porcentaje de desajuste de red (LM) viene dado por la ecuación 39.

$$LM\% = \frac{a_n - a_c}{a_n} \times 100 \quad (39)$$

Donde a_n y a_c corresponden a las constantes de red del núcleo y del metal de la coraza, respectivamente. Generalmente se considera un desajuste de red inferior al 5% para un crecimiento epitaxial. Un desajuste de red considerable, conduce a grandes esfuerzos, por lo tanto aumenta la energía interfacial. Sin embargo, aún se pueden formar monocapas, por ejemplo, adicionando agentes protectores que pueden unirse a ambos materiales.

Uno de los desafíos asociados con el crecimiento de una coraza es evitar la nucleación homogénea, es decir, la formación de NPs adicionales no deseadas a partir del material que se deposita en los núcleos. Esto puede ocurrir si la concentración de monómero excede el límite de sobresaturación hacia una nucleación homogénea. Por lo tanto, el desafío consiste en mantener la concentración del monómero entre el límite de nucleación heterogénea y homogénea. Esto se puede lograr ajustando la velocidad de reacción (V_r) del monómero en la superficie de los núcleos, por lo tanto, dependerá de la concentración del precursor $[M^{n+}]$. Experimentalmente, la cinética de reacción puede controlarse adicionando en intervalos de tiempo (τ) una concentración de monómero $[M]_0$, suficientemente alta para permitir la nucleación heterogénea pero por debajo del nivel de sobresaturación necesario para la nucleación homogénea, esto es, mantener la cantidad de monómero adicionado entre $[M]_{low}$ y $[M]_{up}$ como se muestra en la figura 7, para lo cual la adición del precursor puede ser de forma manual a través de alícuotas o mecánicamente usando una bomba de jeringa.

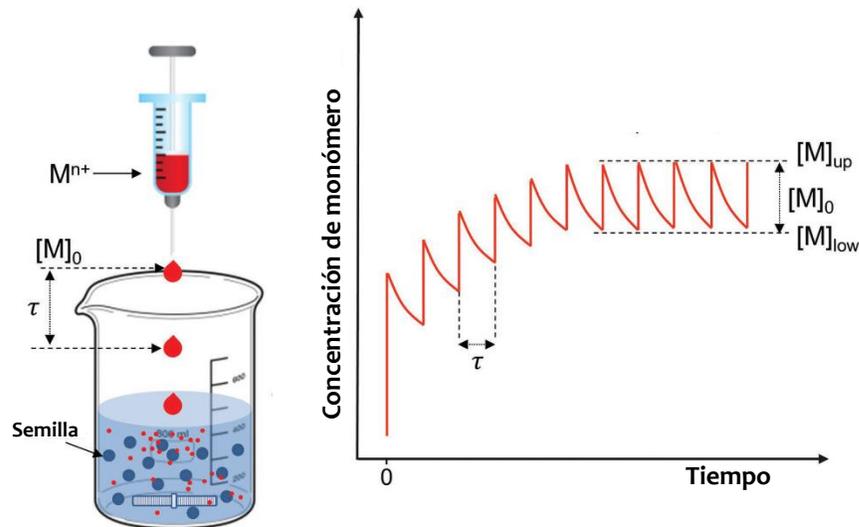


Figura 7. Adición controlada por goteo del precursor $[M^{n+}]$ a reducir en la superficie de las semillas y gráfica de la concentración del monómero en la solución en función del tiempo de reacción.⁴⁰

El potencial de reducción estándar de los precursores metálicos puede ser usado para determinar la probabilidad de que se produzca la reducción y conduzca a la formación de BNPs tipo aleación o núcleo-coraza. Sin embargo, está fuertemente influenciado por el tipo de agente protector utilizado (iones, tensioactivos o polímeros), una fuerte interacción con la sal metálica reduce su potencial estándar, dificultando su reducción. También, agentes protectores que se adsorban fuertemente a superficies específicas, obstaculizaran la deposición de átomos a favor de un crecimiento anisotrópico con la preservación de las facetas pasivadas. Esta estrategia también se ha utilizado para facilitar la deposición en planos específicos y el crecimiento a través de una reacción de remplazamiento galvánico para la síntesis de nanocristales huecos.



Capítulo III

Metodología

3.1. Desarrollo experimental

3.1.1. Metodología general

Nanopartículas bimetálicas (BNPs) fueron sintetizadas con el propósito de estudiar sus propiedades catalíticas y su posible aplicación como electrocatalizadores para celdas de combustible alcalinas de alcohol directo (DAAFCs). Para lograr el objetivo se diseñó una metodología experimental dividida en tres etapas, la cual se muestra en la figura 8. Además, se realizó un análisis por dinámica molecular para estudiar la evolución en el ordenamiento atómico de la superficie y cambios en la estructura cristalina de las BNPs a través de un proceso de calentamiento y enfriamiento.

Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas. Se utilizó el método de reducción química en medio orgánico o comúnmente llamado método del Polioliol, su característica principal es el uso de etilenglicol (EG) como solvente y agente reductor, así como temperaturas relativamente elevadas. El enfoque de síntesis fue el crecimiento mediante semilla y reducción sucesiva. De forma general, la ruta de síntesis implica la generación de semillas de Ag que fueron utilizadas para sintetizar los núcleos y seguido de la reducción del segundo metal se obtuvieron las BNPs. Se ajustó la composición elemental de las BNPs, seleccionando la concentración de los núcleos e incrementando la cantidad volumétrica del segundo precursor.

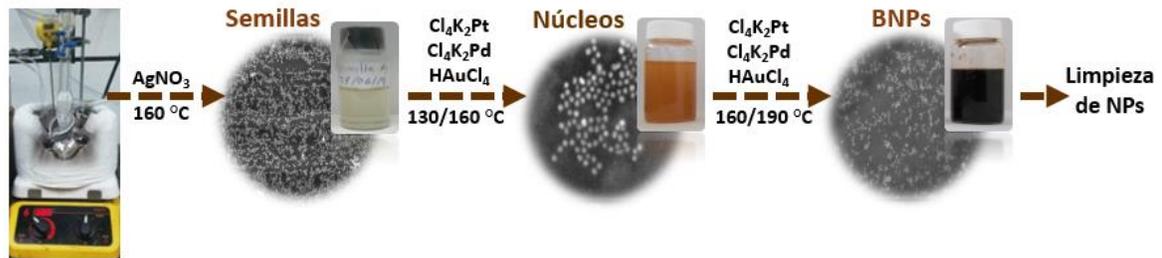


Diversas técnicas de caracterización fueron aplicadas para determinar el tamaño, morfología, dispersión, características cristalinas y estructurales, así como la composición elemental, entre las cuales destacan, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) y espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis).

Preparación y caracterización de electrocatalizadores. Se llevó a cabo a través de un proceso de impregnación. Las nanopartículas (NPs) lavadas y dispersas en alcohol isopropílico, se adicionaron al carbón Vulcan XC-72 que funciona como material de soporte, la mezcla se mantuvo en agitación y después de un proceso de secado se obtuvo el electrocatalizador. Se realizaron cálculos estequiométricos para preparar los electrocatalizadores con una composición de 20 %wt de fase metálica y se caracterizaron por SEM para conocer características de la superficie y la determinación de su composición se realizó por fluorescencia de rayos-X (FRX) o un análisis termogravimétrico junto con espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS).

Evaluación electroquímica de electrocatalizadores. Los electrocatalizadores fueron probados para la reacción de oxidación de metanol y etanol en medio alcalino. Se elaboró una tinta catalítica con el electrocatalizador, alcohol isopropílico y Nafion®117 que se depositó sobre el electrodo de trabajo, el cual se integró a una media celda de tres electrodos conectada a un potenciostato/galvanostato BioLogic, que nos permite realizar diferentes pruebas electroquímicas para analizar el desempeño catalítico del material. Las propiedades oxido-reducción de la superficie y la actividad catalítica fueron evaluadas por voltamperometría cíclica (VC); por cronoamperometría (CA) se analizó la estabilidad y pérdida de actividad catalítica y la tolerancia al CO fue estudiada a través de VC en conjunto con CA.

Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas



Preparación y caracterización de electrocatalizadores



Evaluación electroquímica de electrocatalizadores

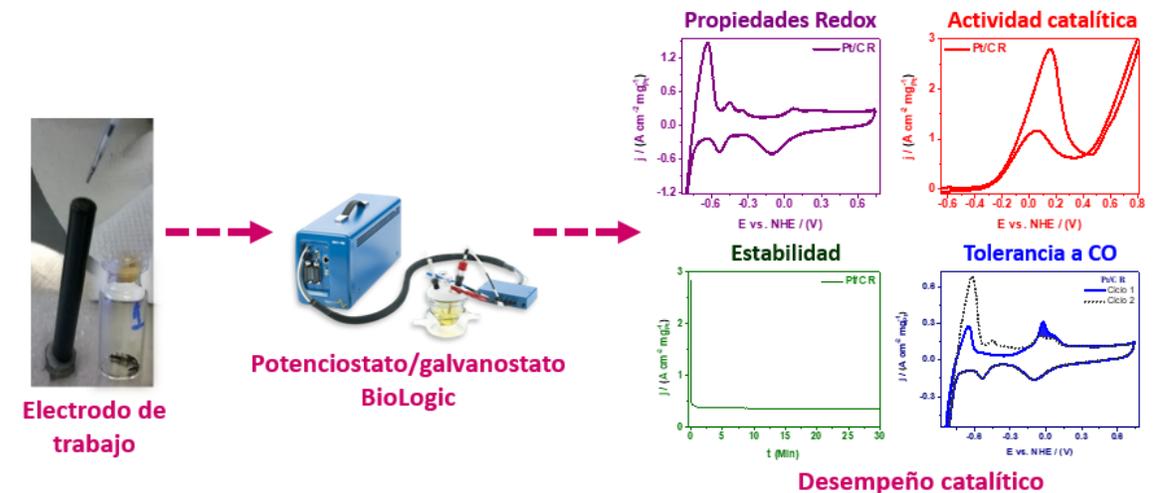


Figura 8. Esquema general del desarrollo experimental para el diseño y evaluación de electrocatalizadores.



Simulación por dinámica molecular. Se realizó un análisis de los fenómenos de difusión atómica y restructuración para BNPs de PtPd a través de un proceso de calentamiento y enfriamiento para explorar la estabilidad y modificaciones morfológicas con el fin de investigar posibles cambios de los electrocatalizadores en aplicaciones prácticas y así poder desarrollar nuevos materiales.

3.1.2. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas

3.1.2.1 Síntesis de nanopartículas

Reactivos. Nitrato de plata (AgNO_3), tetracloroplatinato de potasio (II) (K_2PtCl_4 , 99.99%), tetracloropaladato de potasio (II) (K_2PdCl_4 , 98%), ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%) como precursores metálicos. Polivinilpirrolidona (PVP, MW: 40K) como surfactante y etilenglicol (EG, 99.8%) como reductor y solvente para la preparación de soluciones de precursores metálicos y de PVP. Todos los reactivos fueron de Sigma-Aldrich y usados sin ninguna purificación. Toda la cristalería fue lavada antes y después de su uso con detergente líquido y se enjuagó con agua desionizada y purificada mediante un sistema Milli-Q ($15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), acetona y alcohol isopropílico grado industrial.

Equipo de síntesis. Se utilizó una parrilla Thermo Scientific con regulador de temperatura y agitación. Un contenedor de acero austenítico, cubierto de fibra de vidrio, lana de vidrio y yeso para evitar pérdidas de calor, que contiene aceite de silicona como medio de calentamiento. En su interior se colocó un matraz bola con una barra magnética en donde se adiciona el EG, los precursores metálicos y el PVP. La temperatura se monitorio usando un termómetro de alcohol Brannan (-10 a 260 °C, 76 mm inmersión) y/o un termómetro digital.



Semilla de Ag. 5 mL de EG se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido, se adicionó 2 mL de PVP (50 mM) y 1 mL de precursor de Ag (20 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos. Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación.

Nanopartículas de Au. 5 mL de EG junto con 0.5 mL de semilla de Ag sintetizada anteriormente se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido, se adicionó 2 mL de PVP (50 mM) y 1 mL de precursor de Au (50 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos. Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación.

Nanopartículas de Pt. 5 mL de EG junto con 0.5 mL de semilla de Ag sintetizada anteriormente se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido, se adicionó 2 mL de PVP (50 mM) y 1 mL de precursor de Pt (50 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos. Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación.

Nanopartículas de Pd. 5 mL de EG junto con 0.5 mL de semilla de Ag sintetizada anteriormente se calentaron a 130 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido, se adicionó 1 mL de PVP (50 mM) y 1 mL de precursor de Pd (25 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos. Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación.

Nanopartículas bimetálicas de AuPt. 8.5 mL de NPs de Au obtenidas en la síntesis anterior se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido se adicionó 2 mL de PVP (50 mM) y 1 mL de precursor de Pt (50 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos para BNPs de AuPt (1:1).



Las relaciones molares Au:Pt de 1:2 y 1:3 se sintetizaron adicionando 2, y 3 mL de precursor de Pt (50 mM), respectivamente, y el doble de PVP (50 mM). Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación. Después, la temperatura se incrementó a 190 °C por 15 minutos bajo agitación.

Nanopartículas bimetálicas de PtPd. 8.5 mL de NPs de Pt obtenidas en la síntesis anterior se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido se adicionó 1 mL de PVP (50 mM) y 0.5 mL de precursor de Pd (50 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos para BNPs de PtPd (1:0.5). Las relaciones molares Pt:Pd de 1:1, 1:1.5 y 1:3 se sintetizaron adicionando 1, 1.5 y 3 mL de precursor de Pd (50 mM), respectivamente, y el doble de PVP (50 mM). Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación. Después, la temperatura se incrementó a 190 °C por 15 minutos bajo agitación.

Nanopartículas bimetálicas de PdPt. 7.5 mL de NPs de Pd obtenidas en la síntesis anterior se calentaron a 160 °C bajo agitación de 8000 rpm. Seguido se adicionó 0.5 mL de PVP (50 mM) y 0.25 mL de precursor de Pt (50 mM) en 10 alícuotas cada 2.5 minutos para las BNPs de PdPt (1:0.5). Las relaciones molares Pd:Pt de 1:1, 1:1.5 y 1:3 se sintetizaron adicionando 0.5, 0.75 y 1.5 mL de precursor de Pt (50 mM), respectivamente, y el doble de PVP (50 mM). Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo por una hora bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación. Después, la temperatura se incrementó a 190 °C por 15 minutos bajo agitación.

3.1.2.2 Limpieza de nanopartículas

Las propiedades electroquímicas son altamente sensibles a pequeñas trazas de especies químicas. Por lo tanto, la remoción de residuos de síntesis, especialmente el surfactante, es esencial para evaluar adecuadamente las propiedades catalíticas de las NPs.



El volumen obtenido en cada síntesis de NPs se dispersó utilizando un homogeneizador ultrasónico UP200Ht de Hielscher (200W, 26kHz) por 5 segundos a una amplitud del 50%. Un volumen adecuado de NPs ya dispersas se separó en un tubo eppendorf o microtubo y se le adicionó un volumen triple de acetona. Después, se centrifugó a 5000 rpm por 3 minutos y el sobrenadante fue retirado. Seguido, se adicionó una cantidad mínima de alcohol isopropílico (≈ 0.5 mL) y se dispersó en un baño de ultrasonido KENDAL (160W, 50Hz) durante 8 minutos. Se adicionó nuevamente acetona y los ciclos de limpieza se repitieron dos veces más. Finalmente, las NPs quedaron dispersas en alcohol isopropílico, para lo cual se mantuvieron en un baño de ultrasonido por 16 minutos.

3.1.2.3 Caracterización estructural de nanopartículas

Microscopía electrónica de barrido (SEM). 100 μ L de NPs fueron lavadas y dispersadas en 2 mL de alcohol isopropílico, siguiendo el método de limpieza de nanopartículas. Después, sobre una oblea de silicio o una rejilla de cobre (Θ 3 mm), se colocó una gota de las NPs, se esperó a que seicara a temperatura ambiente y seguido la muestra se colocó sobre una parrilla a 60 °C por 45 minutos. Las micrografías fueron adquiridas en un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes.

Se utilizó el programa ImageJ, un paquete de acceso libre para el procesamiento y manipulación de imágenes con el cual se calculó el tamaño de las NPs analizando las imágenes de SEM y considerando una forma esférica. Los valores obtenidos para el diámetro se analizaron en un histograma, ajustándolos a una distribución gaussiana, que permitió conocer el tamaño promedio y su distribución de tamaño (desviación estándar).



Espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis). En una celda para UV-Vis de 2 mL se adicionó 100 μL de NPs dispersas junto con 1.5 mL de EG. Seguido, la celda para UV-Vis se homogenizó manualmente. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro de UV-Vis, Metash UV6000 y para el análisis de la cuarta derivada se utilizó el programa OriginPro.

Difracción de rayos-X (DRX). Se utilizaron 3 mL de NPs y se siguió el método de limpieza de nanopartículas. Al final, las NPs quedaron dispersas en 0.70 mL de alcohol isopropílico. Se colocó un cubreobjetos sobre una parrilla a 60 °C y en el centro del cubreobjetos se depositaron 100 μL de NPs con ayuda de una micropipeta, se esperó a que se secase y se depositó otra alícuota, así hasta terminar los 0.70 mL de NPs.

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro de rayos-X Rigaku Ultima IV en un rango 2θ de 10 a 80/90 grados, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y fueron identificados utilizando la base de datos de ICDD (International Center for Diffraction Data). Para la simulación de los patrones de DRX se utilizó el programa CrystalDiffract y para el refinamiento Rietveld y la cuantificación de fases el programa de acceso libre Profex.

Microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM). La preparación de la muestra es la misma que para SEM, solo que la gota de NPs se deposita sobre una rejilla de cobre (Θ 3 mm). El análisis de la muestra se realizó en el microscopio electrónico de transmisión/barrido con corrector de aberración esférica en el sistema de iluminación y un voltaje de aceleración de 200 keV, Jeol ARM-200F del Cinvestav, Zacatenco. Se obtuvieron imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y campo claro (BF-STEM) utilizando una longitud de cámara de 80 mm y un ángulo de 50-180 mrad.

El cálculo del tamaño y distribución de tamaño para las NPs se realizó con las imágenes de HAADF-STEM utilizando el programa ImageJ de forma similar que en la caracterización por SEM. Los modelos propuestos de las NPs fueron elaborados con el programa Generator R2009B, el cual es de acceso libre escrito en lenguaje Matlab.



Para la simulación de las imágenes de HAADF-STEM se utilizó el programa Q-STEM, el cual está diseñado para hacer simulaciones HAADF/ADF/ABF-STEM, pero también ofrece la posibilidad de hacer cálculos de TEM y CBED, utilizando el algoritmo de multicapas, en el que es posible obtener imágenes para diferentes orientaciones de ejes de zona, y no solo para cristales simples, puede calcular de manera exacta los factores de dispersión atómica a alto ángulo, realizar simulación de tipo cuantitativo y simulaciones de imágenes STEM de grandes súper-células (por ejemplo, dislocaciones, interfases) junto con las condiciones ópticas del microscopio electrónico. Para el análisis por espectroscopía dispersiva de rayos-X (STEM-EDS) se utilizó el detector Oxford.

3.1.3. Preparación y caracterización de electrocatalizadores

3.1.3.1. Método de impregnación

Se determinó por cálculos estequiométricos el volumen de NPs necesario para preparar electrocatalizadores con 20 %wt de fase metálica. En la tabla 1 se muestra el volumen de NPs que fueron lavadas siguiendo el método de limpieza de nanopartículas.

Las NPs ya lavadas y dispersas en alcohol isopropílico fueron adicionadas en un vial con 32 mg de carbón Vulcan XC-72. Después, la mezcla se dispersó utilizando el homogeneizador ultrasónico UP200Ht de Hielscher (200W, 26kHz) a una amplitud del 50% por 5 segundos. Finalmente, el vial se colocó sobre una parrilla a 60 °C para secar los electrocatalizadores, cabe señalar que mientras se mantenían en el proceso de secado, la suspensión se homogeneizó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos.



Tabla 1. Cantidades volumétricas de las soluciones coloidales de nanopartículas para la preparación de electrocatalizadores con 20 %wt de fase metálica.

Relación molar/NPs	PtPd (mL)	PdPt (mL)	AuPt (mL)
1:0.5	8.05	16.18	
1:1	7.63	11.94	5.87
1:1.5	7.33	9.77	4.94*
1:3	6.80	6.94	4.47
Pt	8.71	---	---
Pd	---	28.19	---
Au	---	---	8.63

*Relación molar Au:Pt de 1:2

3.1.3.2. Caracterización de electrocatalizadores

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Una pequeña cantidad de electrocatalizador se colocó sobre un portaobjetos de aluminio, el cual se barnizó con tinta de carbón. La muestra fue analizada en el microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes.

Fluorescencia de rayos-X (FRX). En un portamuestras se colocó la cantidad obtenida de electrocatalizador, previamente pesada, la cual se analizó en un espectrómetro de fluorescencia, Bruker PUMA S2.

Análisis termogravimétrico (TGA). Se depositaron 5 mg de electrocatalizador en un crisol de alúmina y fue calentado hasta 950 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un TGA/DSC-2 simultáneo de METTLER TOLEDO.



Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS). La preparación de la muestra es la misma que para SEM, se depositó una pequeña cantidad de material en un portaobjetos de aluminio y para su análisis se utilizó el detector Bruker XFlash 6-60 del microscopio HITACHI SU8230.

3.1.4. Evaluación electroquímica de electrocatalizadores

3.1.4.1. Preparación del electrodo de trabajo

Reactivos. Hidróxido de potasio (KOH, $\geq 85\%$), metanol (CH_3OH , 99.8%), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5%), alcohol isopropílico ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99.5%), Nafion[®]117 solución de resina perfluorada (5 %wt) y agua desionizada (Milli-Q, 15 M Ω cm) como solvente para la preparación de soluciones y para enjuagar los electrodos antes de cada medición electroquímica.

Materiales y equipo. Potenciostato/Galvanostato de Biologic y una media celda electroquímica de tres electrodos, incluye una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Hg|HgO para medio alcalino y un electrodo de trabajo de carbón vitrio BASÍ (Θ 3 mm). Se utilizaron 50 mL de solución de KOH a 0.3 M como electrolito soporte para la obtención de los perfiles electroquímicos y para evaluar la reacción de oxidación un volumen variable de metanol/etanol fue adicionado dependiendo de la concentración de alcohol a estudiar. Antes de comenzar cualquier prueba electroquímica, la solución se burbujeo con nitrógeno gas por 15 minutos para remover el oxígeno de la solución y todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Preparación de la tinta catalítica y del electrodo de trabajo. En un vial se colocó 1 mg de electrocatalizador, 70 μL de alcohol isopropílico y 7 μL de Nafion[®]117, seguido la mezcla se sonicó en un baño de ultrasonido por 16 minutos.



6 μL de la tinta catalítica, dividida en dos alícuotas, fueron depositadas sobre el electrodo de trabajo, para lo cual se esperó que la primera capa se secase a temperatura ambiente para poder depositar la segunda alícuota.

3.1.4.2. Pruebas electroquímicas

Perfil electroquímico. Las propiedades de oxidación-reducción de la superficie del electrocatalizador fueron evaluadas por VC a una velocidad de barrido de 50 mV/s durante 10 ciclos, utilizando una solución de KOH a 0.3 M como electrolito soporte. Las pruebas se realizaron por triplicado para comprobar el comportamiento electroquímico de los materiales.

Oxidación de metanol y etanol. A través de la técnica de VC y después de realizar ciclos de perfil electroquímico, la oxidación de metanol y etanol se evaluó a una velocidad de barrido de 20 mV/s por 5 ciclos en medio alcalino, utilizando una solución de KOH a 0.3 M como electrolito soporte. Para determinar la actividad catalítica, se usó una concentración de alcohol de 1.0 M. Se realizaron 5 repeticiones con diferente tinta catalítica y se reportó el valor promedio de la densidad de corriente. Para el análisis a diferentes concentraciones de alcohol, la concentración se incrementó en el siguiente orden 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 M, utilizando el mismo electrodo preparado hasta finalizar la prueba, solo se cambió para cada tipo de alcohol.

Estabilidad y pérdida de actividad catalítica. Se estudió para metanol y etanol por CA durante la oxidación del alcohol a una concentración de 1.0 M por 30 minutos. Primero, el electrocatalizador se activó a través de 10 ciclos de perfil electroquímico y se evaluó por VC para la oxidación del alcohol a una velocidad de 20 mV/s por 5 ciclos. El último ciclo se utilizó para determinar el potencial de medio pico, obtenido del pico principal de oxidación, valor que fue utilizado para la prueba.



La tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo se cambió para cada tipo de alcohol y la prueba se realizó dos veces para comprobar la repetibilidad en el comportamiento electroquímico.

Análisis de adsorción y desorción de CO. La generación de CO y su adsorción se evaluó por VC y CA. Primero, la superficie del electrocatalizador fue activada durante 10 ciclos de VC en una solución de KOH a 0.3 M como electrolito soporte. Seguido, se realizó la medición de CA para el valor de potencial de medio pico por 1 hora en una solución de metanol a 1.0 M y finalmente se realizaron dos ciclos de VC en una solución fresca de KOH a 0.3 M. La prueba se realizó dos veces para comprobar la repetibilidad en el comportamiento electroquímico.

En la presentación de los resultados, la escala para el potencial, que es frecuentemente usada en las curvas de VC, es la escala del electrodo normal de hidrógeno (NHE), por lo que los valores del potencial del electrodo de referencia (Hg|HgO) fueron ajustados ($E(\text{NHE}) = E(\text{Hg}|\text{HgO}) + 0.14 \text{ V}$).⁵³ Un tratamiento electroquímico antes de las mediciones fue aplicado, con el fin de obtener superficies limpias y condiciones reproducibles,⁵⁴ así como observar la estabilidad del sistema,^{53,55} para lo cual se realizaron 10 ciclos de perfil electroquímico en la solución de electrolito soporte.⁵⁴ Por lo tanto, el último ciclo fue utilizado para el análisis de los resultados y la densidad de corriente se normalizó con respecto a la actividad másica considerando el contenido de fase activa (metal de la coraza).



3.1.5. Simulación por dinámica molecular

Los sistemas iniciales utilizados para el desarrollo de las simulaciones fueron geometrías cuboctaedrales. La metodología utilizada está basada en la reportada por Carlos Alberto Rodríguez Proenza,⁵⁶ para lo cual se generaron estructuras de Pd-Pt con 923 átomos en una relación atómica (1:1). Los átomos de Pd como de Pt fueron distribuidos de manera aleatoria formando una estructura del tipo aleación (solución sólida). Las estructuras fueron simuladas usando el código del simulador paralelo masivo atómico/molecular a gran escala (LAMMPS).⁵⁷ El análisis para describir la interacción entre los átomos se realizó utilizando el potencial de Gupta parametrizado por Cleri y Rosato.⁵⁸

Para estudiar los cambios estructurales y la evolución térmica, las estructuras fueron sometidas a procesos de calentamiento y enfriamiento entre 300 K y 1600 K con un incremento en la temperatura de 5 K, bajo los formalismos del ensamble canónico NVT y la utilización del termostato de Nosé-Hoover para garantizar condiciones de temperatura constante.⁵⁹ Con los resultados obtenidos, se usó el algoritmo llamado “cone” para identificar con precisión los átomos de la superficie en las estructuras de acuerdo con sus posiciones geométricas⁶⁰ y determinar la segregación de los átomos de Pd o Pt.

Se utilizó el programa OVITO para la visualización y el análisis de los datos de salida generados en dinámica molecular.⁶¹ Además, se utilizó el modificador Ackland-Jones⁶² implementado en el OVITO para identificar estructuras cristalinas comunes y así poder analizar los cambios estructurales de los modelos propuestos.



Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas

Se inició con la síntesis de nanopartículas (NPs) monometálicas de Au, Pt y Pd, aplicando el enfoque de nucleación heterogénea usando semillas de Ag con el fin de obtener NPs homogéneas. El método se escaló por un factor de 10 para contar con la cantidad suficiente de núcleos para posteriores síntesis, comprobando que a ese nivel de escalamiento, la uniformidad de las NPs no se ve afectada. Seguido de una reducción del precursor de Pd o Pt se obtuvieron las respectivas nanopartículas bimetálicas (BNPs) de AuPt, PtPd y PdPt con diferente composición elemental.

La ruta de síntesis por reducción sucesiva nos da la posibilidad de formar BNPs con estructura núcleo-coraza. Específicamente, los átomos del segundo metal se depositan sobre los núcleos ya formados y difunden hacia otras caras cristalinas. Para lograr un crecimiento epitaxial o capa por capa, la velocidad de deposición debe ser menor que la velocidad de difusión ($V_{dep} < V_{dif}$), por lo que es necesario realizar la síntesis a una temperatura relativamente alta, mayor a 150 °C. En la presente metodología se usaron temperaturas de 160 °C y 190 °C para el crecimiento de la coraza con el fin de proporcionar la energía suficiente para que los átomos difundan más rápido a otras superficies⁶³ y controlando la cantidad y/o concentración del precursor metálico para la coraza, resulta en la formación de una capa suave y conformacional con espesores controlados.



Las técnicas de caracterización que se presentan a continuación fueron de gran valor para determinar el tamaño, dispersión y grado de agregación/aglomeración, morfología y composición elemental, así también características estructurales con el propósito de verificar que las BNPs presentan una estructura núcleo-coraza y un buen control en sus parámetros. Características necesarias para preparar electrocatalizadores con la posibilidad de correlacionar adecuadamente la composición elemental de las BNPs con su desempeño catalítico para la oxidación de alcoholes.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) es una poderosa herramienta muy práctica y versátil, permite obtener micrografías de las NPs para comprobar que la metodología y condiciones de síntesis fueron adecuadas para obtener BNPs homogéneas.

Microscopía electrónica de transmisión/barrido de alta resolución (HR-STEM) permite conocer con mayor exactitud las características de las NPs en cuanto a su distribución de tamaño, morfología, estructura y dispersión. Además por su alta resolución se logran observar defectos cristalinos, así como el ordenamiento de los átomos por contraste Z, resultado de la diferencia en el número atómico de los componentes y a través de la transformada rápida de Fourier (FTT), la orientación de las NPs y parámetros estructurales pueden ser verificados o bien por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (STEM-EDS) se puede realizar un análisis puntual, lineal o un mapeo de la distribución de los elementos metálicos para confirmar la estructura.

El análisis por difracción de rayos-X (DRX) es una técnica de caracterización importante en el área de materiales ya que permite conocer información de la estructura cristalográfica de la muestra, como las fases cristalinas presentes, tamaño de cristalita, composición elemental, tipo de estructura, entre otros datos, con la ventaja que es una técnica no destructiva y analiza el volumen total de la muestra, lo que resulta en una alta y confiable información estadística.



Espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis) es interesante cuando alguno o los componentes de las BNPs presentan propiedades ópticas que pueden ser observadas en el rango visible, mostrando una banda de absorción característica, resultado de la resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR).

4.1.1. Sistema AuPt

4.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido

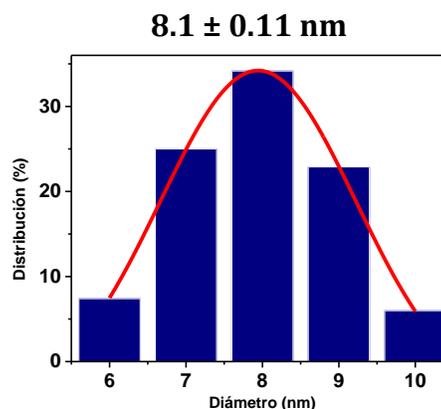
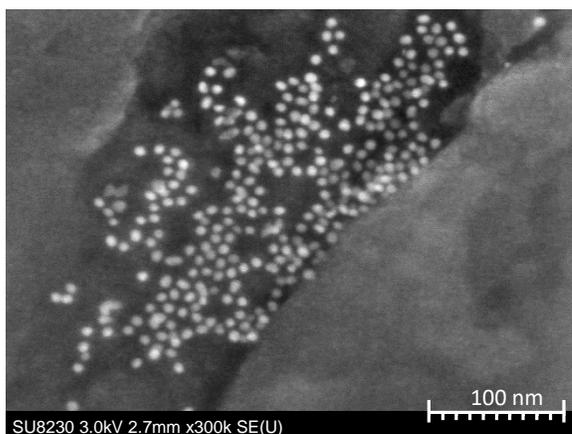
Las imágenes de SEM de las NPs de Au y BNPs de AuPt (1:1, 1:2 y 1:3) se muestran en la figura 9.a, b, c y d, respectivamente, junto con su correspondiente gráfica de distribución de tamaño. Las imágenes de SEM fueron adquiridas utilizando un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes (3.0 kV), para las NPs de Au con la señal de electrones secundarios capturados en el detector upper, SE(U), y para las BNPs de AuPt con la señal de electrones retrodispersados de bajo ángulo capturados con el detector upper, LAO(U), a magnificaciones similares (x80k - x110k) y una altura de trabajo de 2.6 o 2.7 mm para una fácil comparación entre las diferentes relaciones molares.

Las NPs de Au presentadas en la figura 9.a muestran buena dispersión, no se observa agregación ni aglomeración y exhiben una forma esférica, de acuerdo a su gráfica de distribución de tamaño, presentan un tamaño uniforme de 8.1 ± 0.11 nm. Por lo tanto, el buen control en sus características las hace adecuadas para utilizarlas como núcleos en la síntesis de BNPs de AuPt.

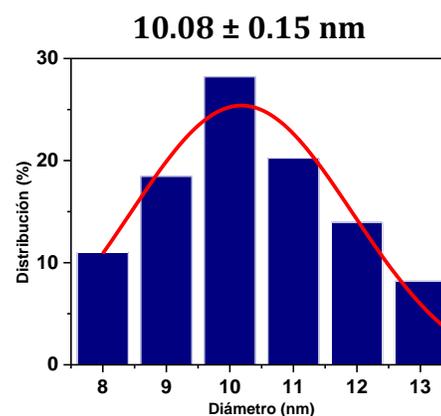
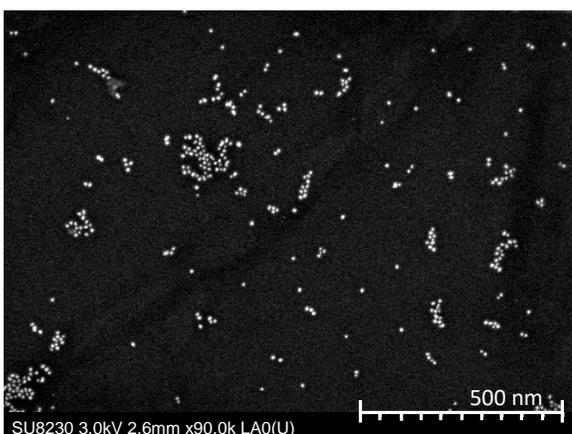
Las figuras 9.b, c y d corresponden a BNPs de AuPt con relación molar de 1:1, 1:2 y 1:3, respectivamente. En las imágenes de SEM se puede observar que las BNPs de AuPt conservaron las características uniformes de los núcleos de Au.

Similarmente no presentan agregación, aunque se observa un poco de aglomeración, pero a través de homogenización ultrasónica se logra romper eficientemente las zonas aglomeradas. Así mismo, las BNPs de AuPt conservaron la forma esférica y tamaños controlados, que incrementan conforme aumenta la cantidad de Pt, como puede observarse por su correspondiente gráfica de distribución de tamaño. Se presentan tamaños de 10.08 ± 0.15 nm, 11.21 ± 0.11 nm y 12.83 ± 0.13 nm para las relaciones molares de 1:1, 1:2 y 1:3, respectivamente. Suponiendo una estructura núcleo-coraza, se relacionan con un incremento de 1.98 nm, 3.11 nm y 4.73 nm con respecto a los núcleos de Au, aproximadamente corresponden a 3, 5 y 8 capas de Pt alrededor de los núcleos de Au.

a) NPs Au

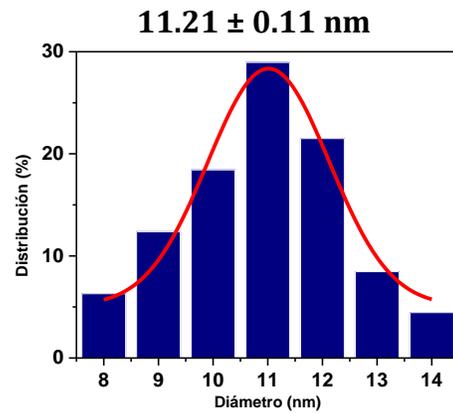
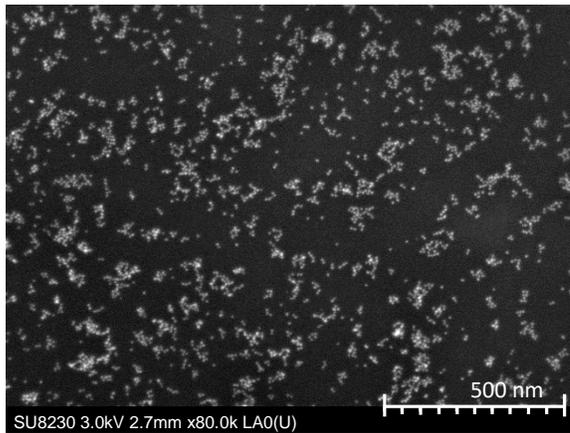


b) BNPs AuPt (1:1)



(Continuación)

c) BNPs AuPt (1:2)



d) BNPs AuPt (1:3)

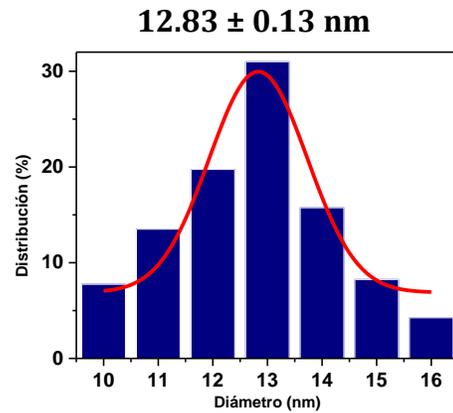
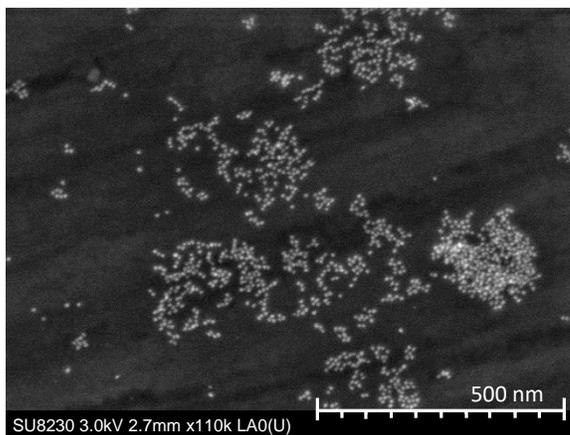


Figura 9. Imágenes de SEM y su gráfica de distribución de tamaño de (a) núcleos de Au utilizados en la síntesis de BNPs de AuPt con relación molar de (b) 1:1, (c) 1:2 y (d) 1:3. Las imágenes de las BNPs fueron obtenidas bajo condiciones similares para su comparación.



4.1.1.2. Espectroscopía de UV-Vis

Las propiedades ópticas de las NPs monometálicas son determinadas por el tamaño, la morfología y su concentración.^{64,65} Además, las soluciones coloidales de NPs presentan un color diferente tanto al material en bulto como a los átomos individuales, tal es el caso del Au. Este efecto óptico es originado por la oscilación colectiva de los electrones de conducción libre inducida por un campo electromagnético en interacción⁶⁴ y se le conoce como resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR).

Una fotografía de las soluciones coloidales del sistema AuPt se muestra en la figura 10.a, iniciando con las NPs de Au, seguido de las BNPs de AuPt en orden creciente con la composición elemental de Pt y finalmente las NPs de Pt, las cuales fueron preparadas a la misma dilución. Se observa un color claro para las NPs de Au, el cual cambia a café claro que progresivamente se va oscureciendo con el aumento en la cantidad de Pt, hasta llegar a café oscuro característico de NPs monometálicas de Pt,^{66,67} lo que muestra el efecto de la cantidad de Pt depositada sobre los núcleos de Au.

Los espectros de absorción de UV-Vis para las NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt con diferente composición elemental se muestran en la figura 10.b. Se tiene una respuesta óptica característica de las NPs de Au debido al efecto de LSPR, observando una banda de absorción con un máximo a 518 nm, que está de acuerdo con NPs de Au para un tamaño menor a 10 nm,⁶⁴ y es consistente con el tamaño medido por SEM. Después de la reducción sucesiva del precursor de Pt, las BNPs de AuPt presentaron un incremento en el tamaño como fue analizado por SEM y ahora es confirmado por los espectros de absorción, debido al desplazamiento del pico de LSPR hacia el rojo con el aumento en el diámetro de las NPs, que está de acuerdo con lo reportado.⁶⁴ Los espectros de absorción para las BNPs de AuPt presentan un pico de LSPR en 525 nm.



Específicamente, se observa una disminución significativa en la intensidad y ensanchamiento de la banda de absorción para las BNPs de AuPt (1:1) y para las siguientes relaciones molares de 1:2 y 1:3, la banda de absorción disminuye aún más, hasta su completa eliminación que se asemeja al espectro de absorción de las NPs de Pt.

Sin embargo, pueden existir bandas sin resolver o traslapadas, por lo que un método de análisis numérico, basado en mejorar la resolución del espectro disminuyendo matemáticamente el ancho de las bandas individuales puede ser aplicado y es la diferenciación matemática,⁶⁸ que utiliza derivadas de mayor orden con respecto a la longitud de onda para obtener un análisis cualitativo y/o cuantitativo. Una buena resolución puede ser lograda con la segunda y cuarta derivada en términos de detectar claramente picos negativos y positivos, que pueden usarse para estimar el número de bandas superpuestas así como sus posiciones. Un orden más alto de la derivada proporciona una resolución más alta pero pueden aparecer picos falsos,⁶⁹ entonces su interpretación depende del conocimiento sobre el caso de estudio.

Los espectros de absorción de las BNPs de AuPt (1:1, 1:2 y 1:3) fueron normalizados y se calculó la derivada de cuarto orden, logrando identificar con mayor resolución bandas de absorbancia débiles. En la figura 10.c se muestra una banda positiva con un máximo a 525 nm para cada relación molar, correspondiente al pico de LSPR de las NPs de Au. Este análisis proporciona evidencia y está de acuerdo con lo reportado, que siempre que la capa de Pt sea delgada, la propiedad de LSPR de los núcleos de Au que se encuentran por debajo de las capas de Pt se conserva.⁷⁰

De acuerdo a la información del análisis anterior se sugiere que los núcleos de Au están cubiertos por capas de Pt que desplazan el pico de LSPR a valores de longitud de onda más altos debido al crecimiento de la nanopartícula y los diferentes espesores de la coraza afectan la intensidad y resolución de la banda de absorbancia. Por lo tanto, una estructura núcleo-coraza es sugerida y está de acuerdo con estudios previos.^{65,71}

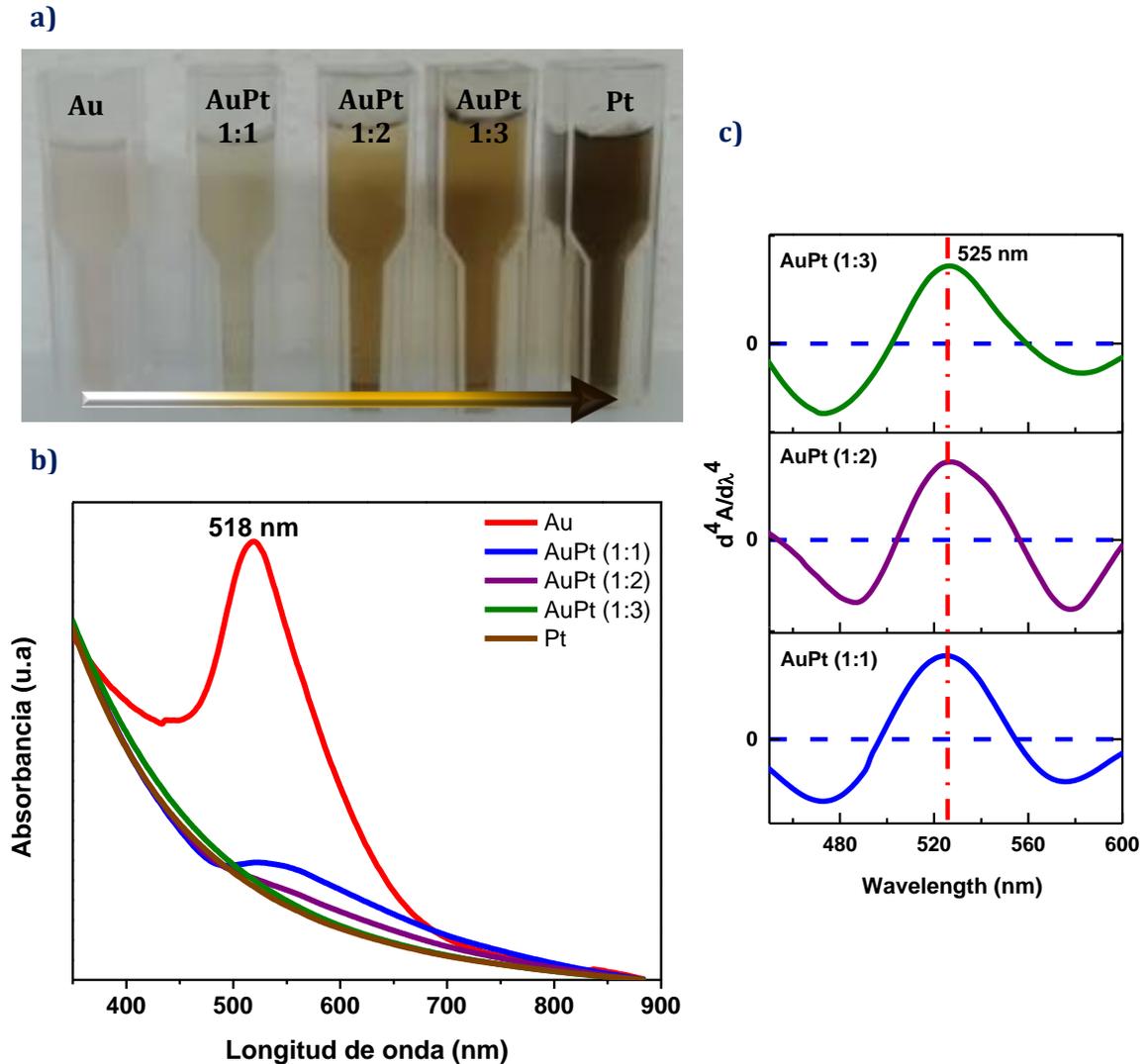


Figura 10. Análisis de las propiedades ópticas para nanopartículas de Au, Pt y bimetalicas de AuPt con diferente composición elemental, **(a)** fotografía de las soluciones coloidales a la misma dilución, **(b)** espectros de absorción de UV-Vis y **(c)** espectros de absorción de la cuarta derivada.

4.1.1.3. Difracción de rayos-X

Los patrones de DRX para las NPs de Au y BNPs de AuPt con relación molar (1:1, 1:2 y 1:3) se presentan en la figura 11, los cuales fueron adquiridos en un difractómetro de rayos-X Rigaku Ultima IV, usando la técnica de haz paralelo en un rango de 2θ de 10 a 80 grados y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

El Au con un parámetro de red (a_0) de 0.4078 nm y estructura cubica centrada en las caras (FCC) presenta reflexiones en 2θ localizadas por una línea roja punteada a 38.18° , 44.39° , 64.57° y 77.54° (JCPDS 04-0784), correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. Los patrones de DRX de las BNPs de AuPt para todas las composiciones elementales presentan reflexiones adicionales a la fase cristalina de Au, las cuales fueron asociadas a la fase cristalina de Pt, el cual con un a_0 de 0.3923 nm y estructura FCC muestra reflexiones en 2θ a 39.76° , 46.24° y 67.45° (JCPDS 04-0802), identificadas por líneas de color negro, que están relacionadas a los planos cristalográficos (111), (200) y (220), respectivamente.

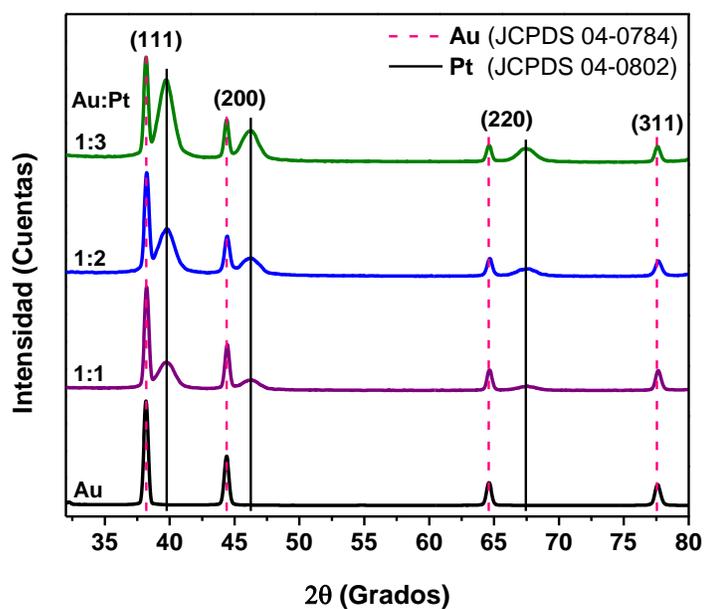


Figura 11. Patrón de DRX experimental para nanopartículas de Au y bimetálicas de AuPt con diferente composición elemental.



La clara identificación de ambas fases cristalinas fue posible debido a una diferencia moderada entre los parámetros de red de los metales, correspondiente a 3.80%, así como al tipo de estructura de las BNPs de AuPt, que se comprobó al comparar un patrón de DRX calculado para la suma de la fase cristalina de Au con la de Pt (Au + Pt) en una relación atómica (1:1) con el patrón experimental de las BNPs de AuPt para la misma composición elemental. En la figura 12.a. se puede observar que el patrón de DRX experimental se ajusta bastante bien al calculado y no muestra algún corrimiento en las reflexiones, lo que sugiere que se tiene una estructura núcleo-coraza en comparación con una estructura tipo aleación que presentaría solo a una fase cristalina, la cual se desliza entre los valores de 2θ correspondientes al Au y Pt dependiendo de su composición elemental.^{72,73}

El Au y Pt tienen números atómicos similares por lo que la intensidad en las reflexiones se ve afectada principalmente por la composición elemental de las BNPs y el ancho de los picos por el tamaño de cristalita. La figura 12.b muestra en detalle la reflexión (111) de los patrones de DRX experimentales para las BNPs de AuPt con diferente composición elemental. En comparación con la reflexión del Au, las reflexiones correspondientes al Pt son más anchas, indicando un tamaño de cristalita menor para el Pt y muestran menor intensidad que incrementa en relación a la cantidad de Pt, mostrando diferentes espesores de la coraza. Mientras que el tamaño de cristalita para el Au se mantiene con las diferentes composiciones elementales, que está de acuerdo con la ruta de síntesis, donde se utilizó la misma solución coloidal de NPs de Au y solo se ajustó la cantidad de precursor de Pt. Por lo tanto, se logró una estructura núcleo-coraza al depositar capas de Pt sobre núcleos de Au, controlando uniformemente el espesor de la coraza a través del método de crecimiento mediante semilla como también se ha demostrado en otros reportes.⁷⁴

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales y permite realizar la cuantificación de las fases cristalinas, entre otros análisis.

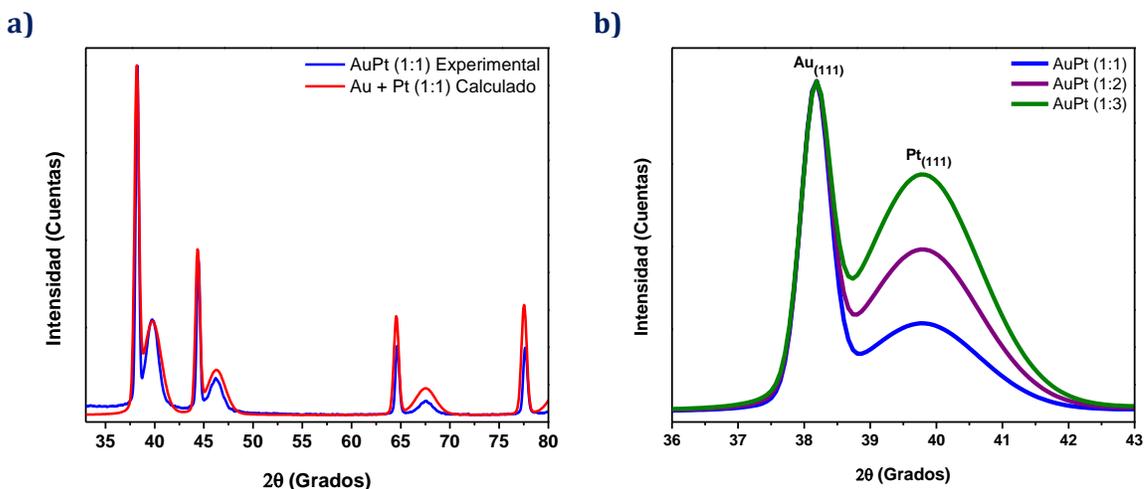


Figura 12. (a) Comparación entre el patrón de DRX experimental y calculado para BNPs de AuPt (1:1) y **(b)** reflexión (111) de las BNPs de AuPt con diferente composición elemental.

El método consiste en ajustar un patrón de DRX calculado que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales con un patrón de DRX experimental, utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre ambos.⁷⁵ Debido que las BNPs de AuPt presentan una separación de fases cristalinas, este método se puede aplicar para determinar la composición elemental de las BNPs de AuPt.

En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis cuantitativo, los cuales presentan un poco de variación con respecto a la relación molar teórica, probablemente debido a las condiciones de síntesis, entre ellas, diferencias en la velocidad de nucleación y crecimiento de los metales puros, errores de medición y/o rendimiento de la reacción.

Tabla 2. Análisis cuantitativo para las BNPs de AuPt con diferente composición elemental.

BNPs AuPt	Au (%wt)	Pt (%wt)
1:1	55.25	44.75
1:2	37.72	62.28
1:3	24.43	75.57



4.1.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

Se realizó un análisis estructural para las NPs de Au y BNPs de AuPt, utilizando el microscopio electrónico de transmisión/barrido con corrector de aberración esférica, Jeol ARM-200F del Cinvestav, Zacatenco. Las imágenes de HR-STEM de la figura 13.a y b fueron obtenidas con la técnica de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y campo claro (BF-STEM), respectivamente. En las imágenes se muestra una nanopartícula de Au, claramente se observa su naturaleza cristalina por la periodicidad de sus planos cristalinos, orientada en la dirección [100] y con tamaño similar al obtenido por SEM.

Las NPs metálicas por su carácter cristalino presentan una estructura de planos periódicos que sí cumplen la condición de Bragg difractaran de forma coherente. Calcular la transformada rápida de Fourier (FFT) de una imagen de STEM, representa la red en el espacio recíproco y es una construcción geométrica; un conjunto de planos cristalográficos (hkl) paralelos entre si están representados por un solo punto ubicado a una distancia $1/d_{hkl}$ del origen de la red.⁷⁶ Resulta en una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central, la cual puede analizarse como un patrón de difracción de electrones, proporcionando información sobre la orientación, distancias interplanares y defectos cristalográficos presentes en el material. En la figura 13.c se presenta la FFT para la misma nanopartícula, comprobando su orientación. Además, las reflexiones fueron indexadas y se midieron las distancias interplanares, relacionándolas a los planos cristalográficos correspondientes de una estructura FCC. En la tabla de la figura 13.d se comparan las distancias interplanares experimentales con las distancias interplanares de Au (JCPDS 04-0784), las cuales presentan un buen ajuste con la estructura de Au.

En la misma FFT aparecen unas reflexiones, seleccionadas por los círculos azules, que no pertenecen a la estructura del Au. Las NPs analizadas estaban soportadas sobre carbón Vulcan XC-72. Así que, lo más probable es que correspondan a la estructura del material de soporte.

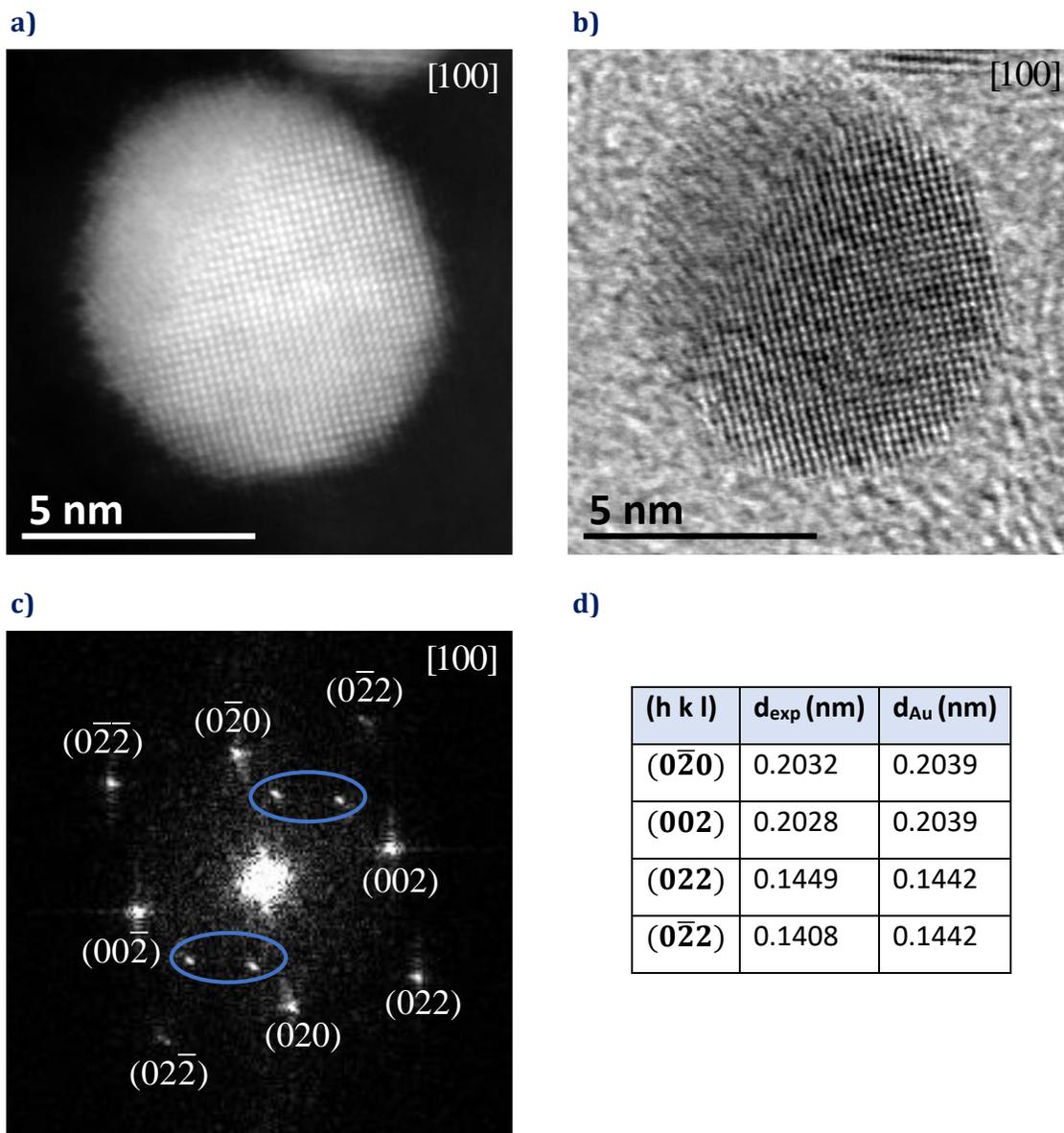


Figura 13. Análisis estructural de una nanopartícula de Au orientada en la dirección [100], mostrando una imagen de (a) HAADF-STEM, (b) BF-STEM, (c) FFT y (d) datos estructurales.

La imagen de HAADF-STEM de la figura 13.a fue filtrada, se seleccionaron los planos cristalográficos que pertenecen a la estructura de la nanopartícula y se obtuvo su imagen (figura 14.a), así también se generó la imagen de las reflexiones restantes (figura 14.b). Además, se midieron las distancias interplanares de los planos restantes, resultando en 0.2962 nm y 0.241 nm, correspondientes al carbón Vulcan XC-72.

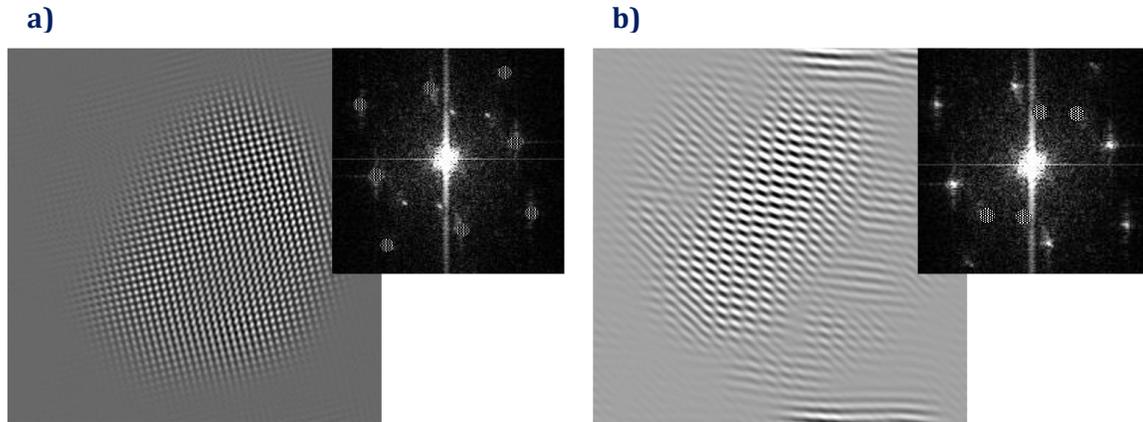


Figura 14. Análisis de la figura 13.a. FFT y su imagen filtrada para **(a)** planos cristalográficos de la nanopartícula de Au y **(b)** planos cristalográficos restantes.

El tamaño de las BNPs de AuPt (1:1) se verificó analizando varias imágenes de STEM. En la figura 15 se muestran imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM a bajas magnificaciones, así como la gráfica de su distribución de tamaño. Se observan BNPs de AuPt (1:1) con buena dispersión, sin aglomeraciones ni agregaciones, un tamaño controlado de 10.05 ± 0.62 nm, similar al medido por SEM, que indica una distribución de tamaño estrecha y la síntesis de BNPs de AuPt monodispersas.

En la figura 16.a se muestra una imagen de HAADF-STEM de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:3) orientada en la dirección [100]. Al igual que los núcleos de Au, las BNPs de AuPt (1:3) presentan naturaleza cristalina con forma esférica y una suave superficie, indicando un crecimiento epitaxial con la deposición de Pt. La característica de las imágenes de HAADF-STEM para BNPs es la presencia de diferentes intensidades (contraste Z), relacionadas con el número atómico de sus correspondientes componentes metálicos. Sin embargo, la imagen presentada no revela alguna diferencia de contraste, dado que los números atómicos de Au y Pt son muy similares ($Z_{Au}=79$ y $Z_{Pt}=78$). Por lo que se realizó una simulación de imágenes de HAADF-STEM para una mejor comprensión de este efecto, comparando los resultados para una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) con su contraparte de Au y Pt con la misma escala de intensidad, las cuales se muestran en la figura 17 y efectivamente las fases metálicas no se logran distinguir.

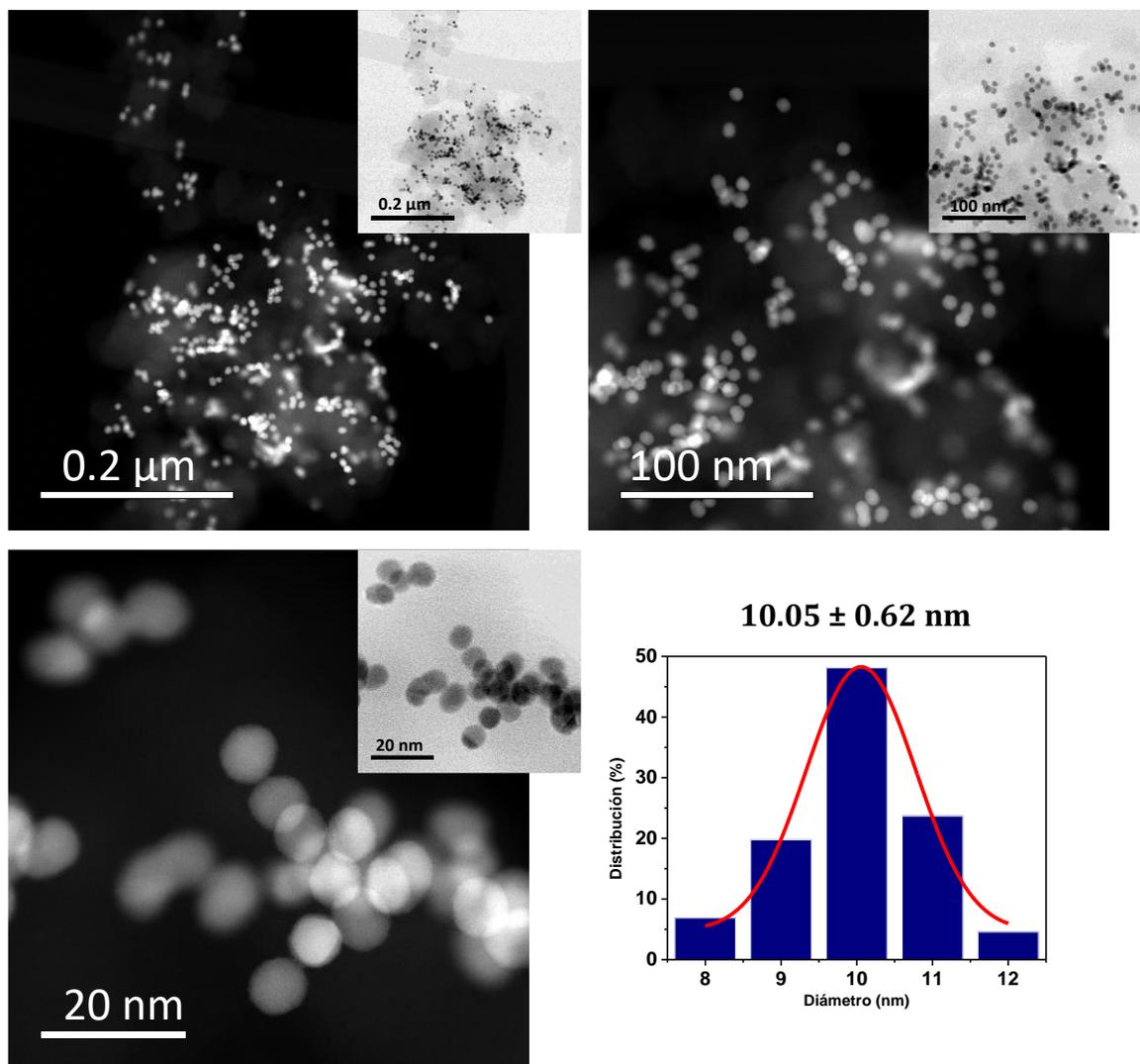


Figura 15. Análisis del tamaño y dispersión de las BNPs de AuPt (1:1) a través de imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM a bajas magnificaciones y su gráfica de distribución de tamaño.

En la figura 16.b se muestra la FFT con las reflexiones indexadas para los correspondientes planos cristalográficos de una estructura FCC, comprobando la orientación de la nanopartícula bimetálica. También, se puede observar un alargamiento en los puntos. Específicamente, en la figura 16.c se muestra a detalle el plano (220), donde se aprecia que son dos puntos muy próximos entre sí. Las distancias interplanares se midieron, obteniendo un valor de 0.142 nm y 0.135 nm asociados a la estructura FCC de Au y Pt, respectivamente.

Comprobando que las BNPs de AuPt presentan una superposición de estructuras cristalinas (Au + Pt) como fue mostrado por los patrones de DRX y se observa en el patrón de difracción de electrones simulado de la figura 16.d.

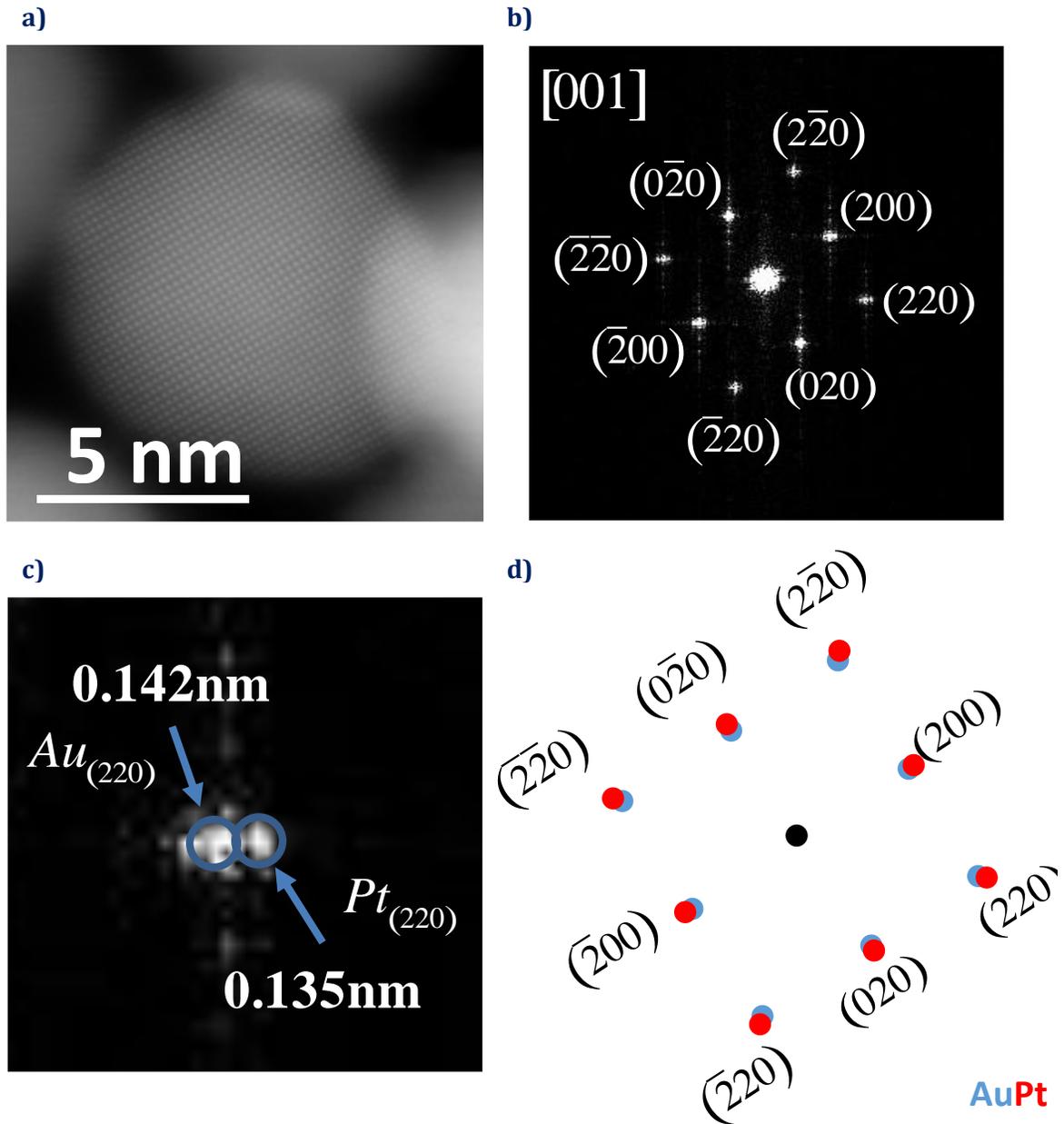


Figura 16. Análisis estructural de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:3) orientada en la dirección [100], mostrando una imagen de (a) HAADF-STEM, (b) FFT, (c) detalle del plano cristalográfico (220) con sus distancias interplanares y (d) el patrón de difracción de electrones simulado para una estructura bimetálica de Au (puntos rojos) y Pt (puntos azules).

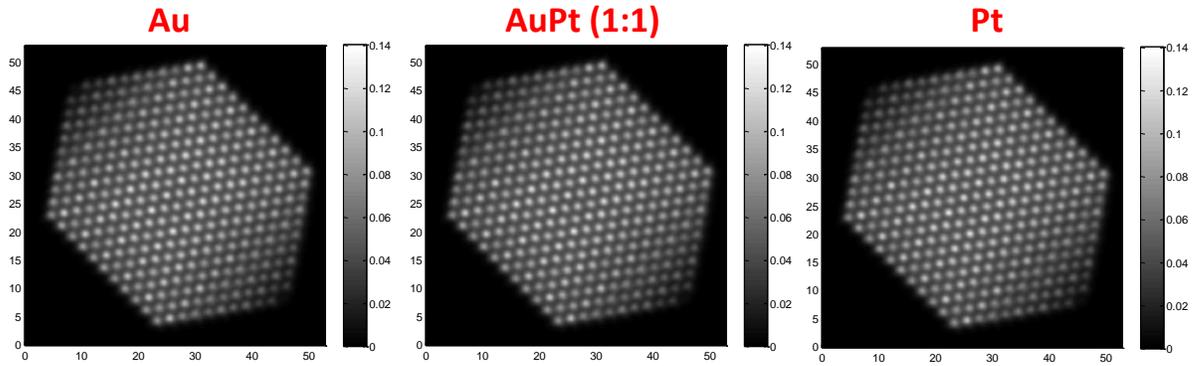
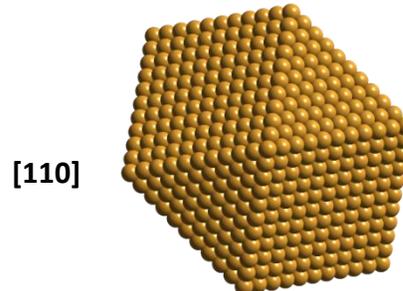
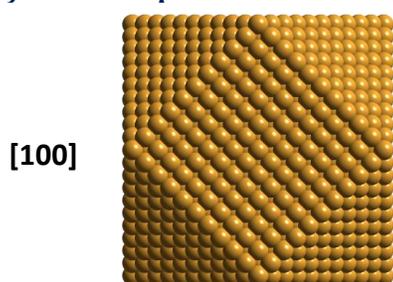


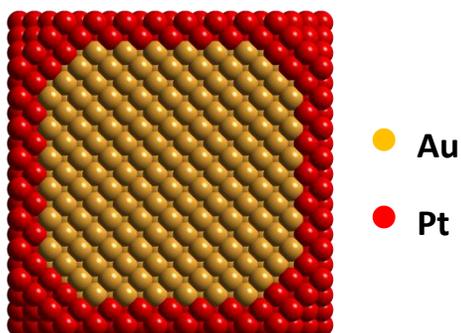
Figura 17. Imágenes simuladas de HAADF-STEM para nanopartículas con morfología cuboctaedral de Au, AuPt (1:1) núcleo-coraza y Pt.

La información estructural obtenida por STEM permitió sugerir la morfología para las NPs de Au y BNPs de AuPt. Los modelos propuestos corresponden a una geometría cuboctaedral, los cuales se muestran en la figura 18.a para las NPs de Au en la dirección [100] y [110] y en la figura 18.b se presenta un corte en la dirección [100] para las BNPs de AuPt con átomos de Au (amarillo) en el centro y átomos de Pt (rojo) en la coraza. El modelo fue simulado para una nanopartícula de 3.71 nm con un total de 3871 átomos, de los cuales 2057 son de Au y el resto de Pt, aproximadamente corresponde a una relación Au:Pt de 1:1. Así también, en la figura 18.c se muestra una imagen de HAADF-STEM y BF-STEM de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) en la dirección [110], que confirma la morfología propuesta.

a) Modelo para las NPs de Au



b) Modelo para las BNPs de AuPt



Corte en la dirección [100]

c) Nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1)

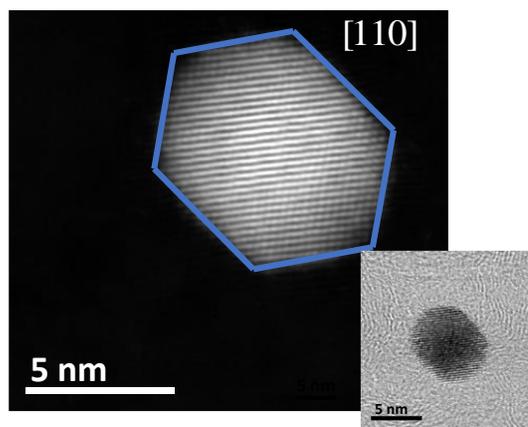


Figura 18. Modelos simulados para nanopartículas con morfología cubo-octaédrica de (a) Au en la dirección [100] y [110], (b) corte en la dirección [100] para AuPt e (d) imagen de HAADF-STEM y BF-STEM de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1).

Se comprobó la estructura núcleo-coraza para las BNPs de AuPt a través de un análisis de STEM-EDS. La figura 19.a y b corresponden a una imagen de HAADF-STEM de una nanopartícula de AuPt (1:1) y su correspondiente análisis lineal, se observa que el Au se encuentra principalmente en el centro y el Pt se distribuye a lo largo de toda la nanopartícula. La distribución del Au y Pt para una relación molar de 1:1 está de acuerdo con reportes previos para una estructura núcleo-coraza.^{77,78} Sin embargo, se realizó el mismo análisis y además un mapeo para una nanopartícula bimetálica de AuPt con la cantidad elemental más alta de Pt para soportar que el Pt se encuentra principalmente en la coraza.

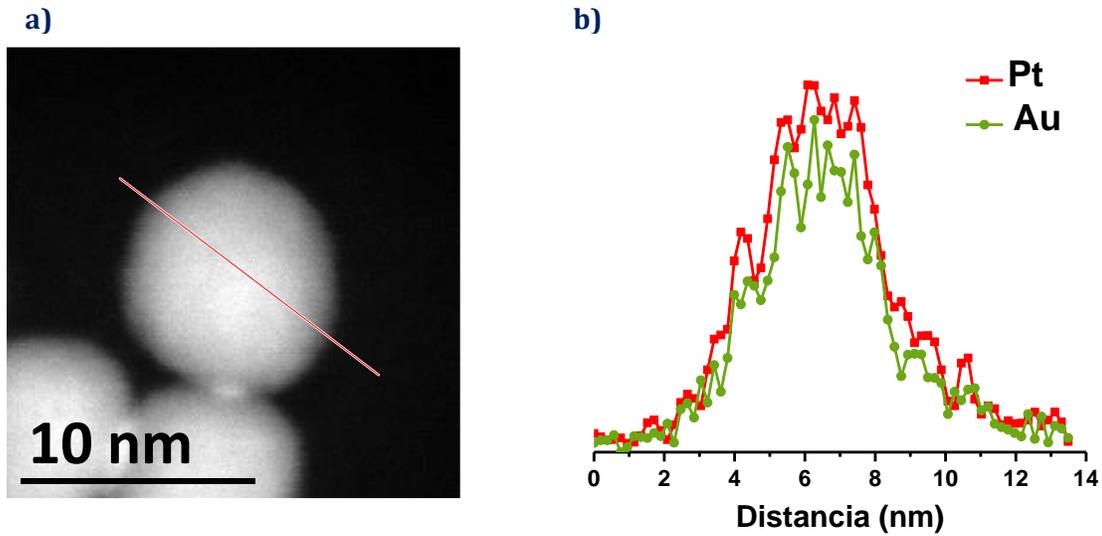


Figura 19. Distribución elemental de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1), **(a)** imagen de HAADF-STEM y **(b)** gráfica de la distribución de Au y Pt a lo largo de la nanopartícula.

En la figura 20.a y b se muestra la imagen de HAADF-STEM y su correspondiente análisis lineal para una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:3), donde el Pt se encuentra en mayor cantidad que el Au, logrando identificar con claridad la distribución de los elementos, el Au se encuentra en el centro y los átomos de Pt en los extremos, es decir rodean al núcleo de Au.

Esta distribución se verificó en la figura 20.c, que muestra un mapeo de la misma nanopartícula, la región de color verde corresponde al Au que efectivamente se limita a la región central y la zona de color rojo pertenece a los átomos de Pt que principalmente se distribuyen en la coraza, también se muestran las imágenes individuales para el Au y Pt comprobando que su distribución elemental pertenece a una estructura núcleo-coraza.

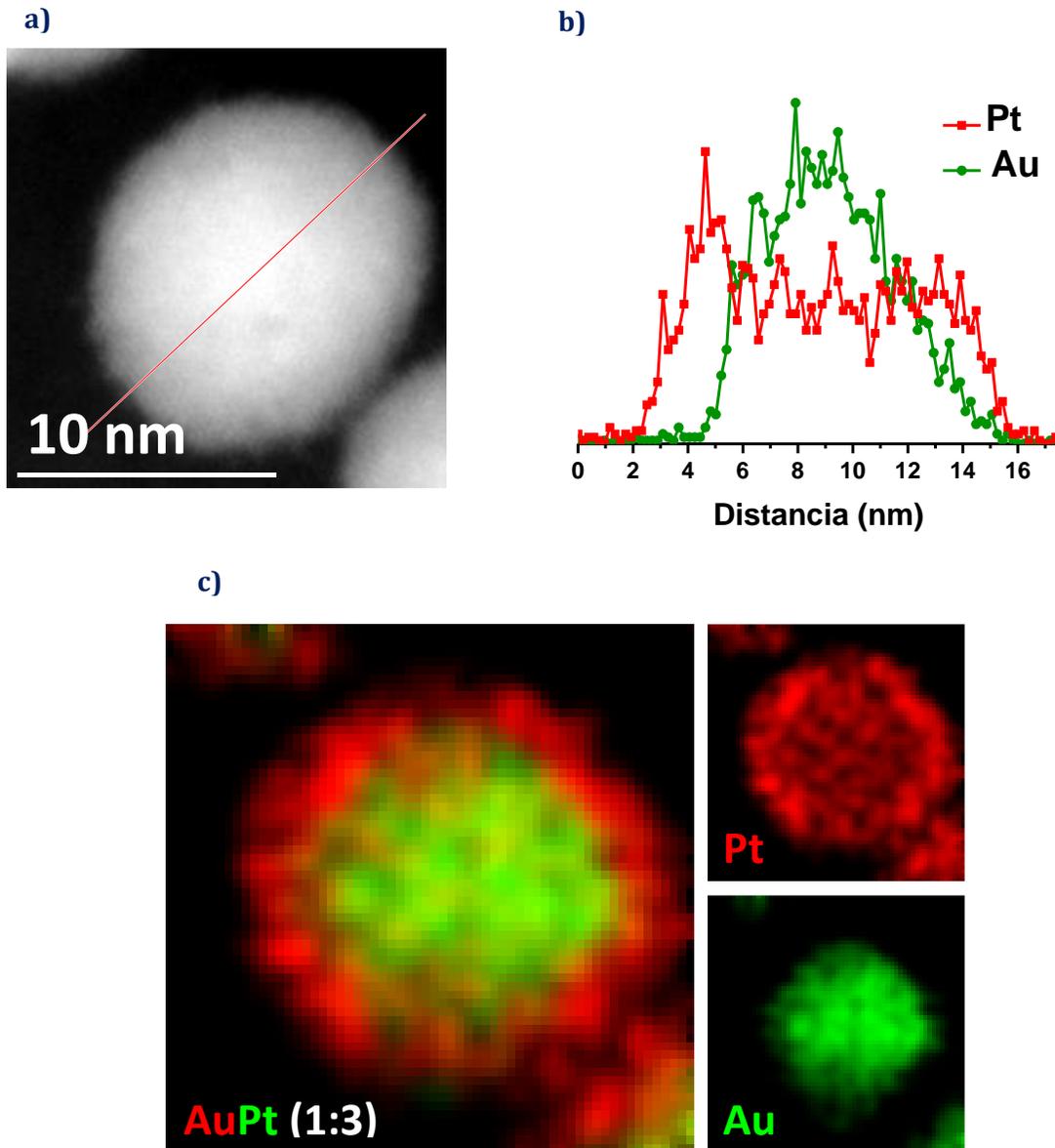


Figura 20. Distribución elemental de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:3), (a) imagen de HAADF-STEM, (b) gráfica de la distribución de Au y Pt a lo largo de la nanopartícula y (c) imágenes de un mapeo correspondiente a la misma nanopartícula.

Integrando los resultados de las técnicas de caracterización aplicadas para determinar las características estructurales del sistema AuPt, se demuestra que efectivamente a través de un método de crecimiento mediante semilla seguido de reducción sucesiva, se obtuvieron BNPs de AuPt sin agregaciones y tamaños controlados.



Las BNPs de AuPt presentan morfología cuboetaedral que se mantiene después de la deposición de los átomos de Pt, debido a un modo de crecimiento epitaxial, formando una estructura núcleo-coraza con espesores uniformes y controlados de acuerdo a la composición elemental. Por lo tanto, cumplen con las características requeridas para la preparación de electrocatalizadores y el estudio del efecto de la composición elemental sobre la actividad catalítica.

4.1.2. Sistema PtPd y PdPt

4.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de SEM tanto para el sistema PtPd y PdPt fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes (3.0 kV), con la señal de electrones retrodispersados de bajo ángulo o con la señal de electrones secundarios capturados con el detector upper, LAO(U) o SE(U), respectivamente. Para las BNPs se buscó trabajar en condiciones similares en cuanto a las magnificaciones (x100k) y alturas de trabajo entre 3.4 a 3.7 mm para una fácil comparación entre ambos sistemas y sus composiciones elementales.

La imagen de SEM de las NPs de Pt y su gráfica de distribución de tamaño se muestran en la figura 21.a, las cuales presentan un tamaño uniforme de 7.00 ± 0.94 nm, se observan NPs de forma esférica que están muy bien dispersas, por lo que no se presenta agregación, características adecuadas para usarlas como núcleos. La única observación es que antes de su uso es necesario realizar una dispersión ultrasónica para romper las zonas que presentan un poco de aglomeración.



En las figuras 21.b, c y d se muestran BNPs de PtPd con relación molar de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5, respectivamente. El buen control en sus características se sigue manteniendo con la deposición de Pd. Se observa una forma esférica, similar a las NPs de Pt con un incremento gradual en el tamaño de 7.85 ± 0.66 nm y 10.57 ± 1.04 nm como se observa en su gráfica de distribución de tamaño para las BNPs de PtPd (1:0.5 y 1:1), que está de acuerdo con el aumento en la cantidad de Pd. En la figura 21.e se presentan las BNPs de PtPd (1:3), se observan ligeras variaciones en la forma y muestran mayor dispersión en el tamaño (12.71 ± 1.86 nm) como lo indica su gráfica de distribución de tamaño, posiblemente se debe a un cambio en el modo de crecimiento debido a una disminución del efecto de los núcleos de Pt sobre una mayor cantidad de átomos de Pd depositados. Además, el modo de crecimiento es similar a las NPs de Pd sintetizadas bajo las mismas condiciones (precursor de Pd a 50 mM y temperatura de 160 °C) presentadas en la figura 21.f, las cuales más adelante fueron modificadas para obtener NPs con mejor control en la forma y tamaño.

Las modificaciones para las condiciones de síntesis de NPs de Pd, consistió en disminuir la concentración del precursor de Pd de 50 mM a 25 mM y cambios en la temperatura para lo cual, la reacción se llevó a 160 °C, 130 °C o 100 °C, logrando obtener NPs homogéneas a una temperatura de 130 °C, las cuales se muestran en la figura 22.a. Se observan NPs de Pd con mejor control en la forma con respecto a las condiciones iniciales. De acuerdo a su gráfica de distribución de tamaño, presentan un tamaño de 7.08 ± 1.03 nm, similar a los núcleos de Pt. Además, se tiene alta dispersión y no se observan aglomeraciones ni agregaciones. Por lo tanto, fueron utilizadas como núcleos en la síntesis de BNPs de PdPt con relación molar de 1:0.5, 1:1, 1:1.5 y 1:3.

Solo por comparación con el sistema PdPt, en las figuras 22.b y c se muestran imágenes de SEM para las BNPs de PdPt con relación molar de 1:0.5 y 1:1, respectivamente. Se puede observar un buen control en el tamaño y forma que se sigue conservando con respecto a los núcleos de Pd. Similarmente al sistema PtPd es necesario una homogenización ultrasónica para lograr una adecuada dispersión de las NPs.

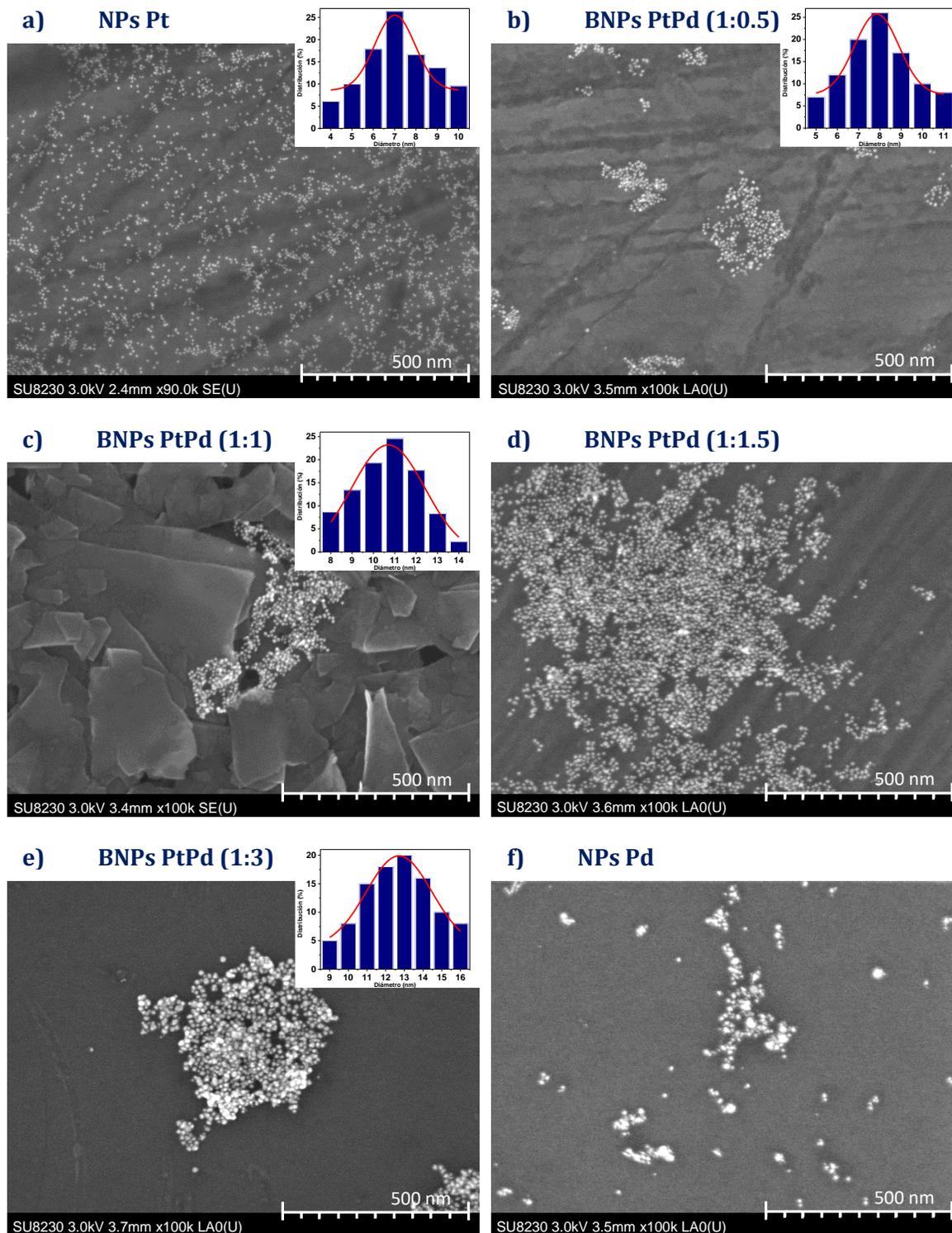


Figura 21. Imágenes de SEM de (a) núcleos de Pt utilizados en la síntesis de BNPs de PtPd con relación molar de (b) 1:0.5, (c) 1:1, (d) 1:1.5, (e) 1:3 y (f) NPs de Pd. Las imágenes fueron obtenidas bajo condiciones similares para su comparación.

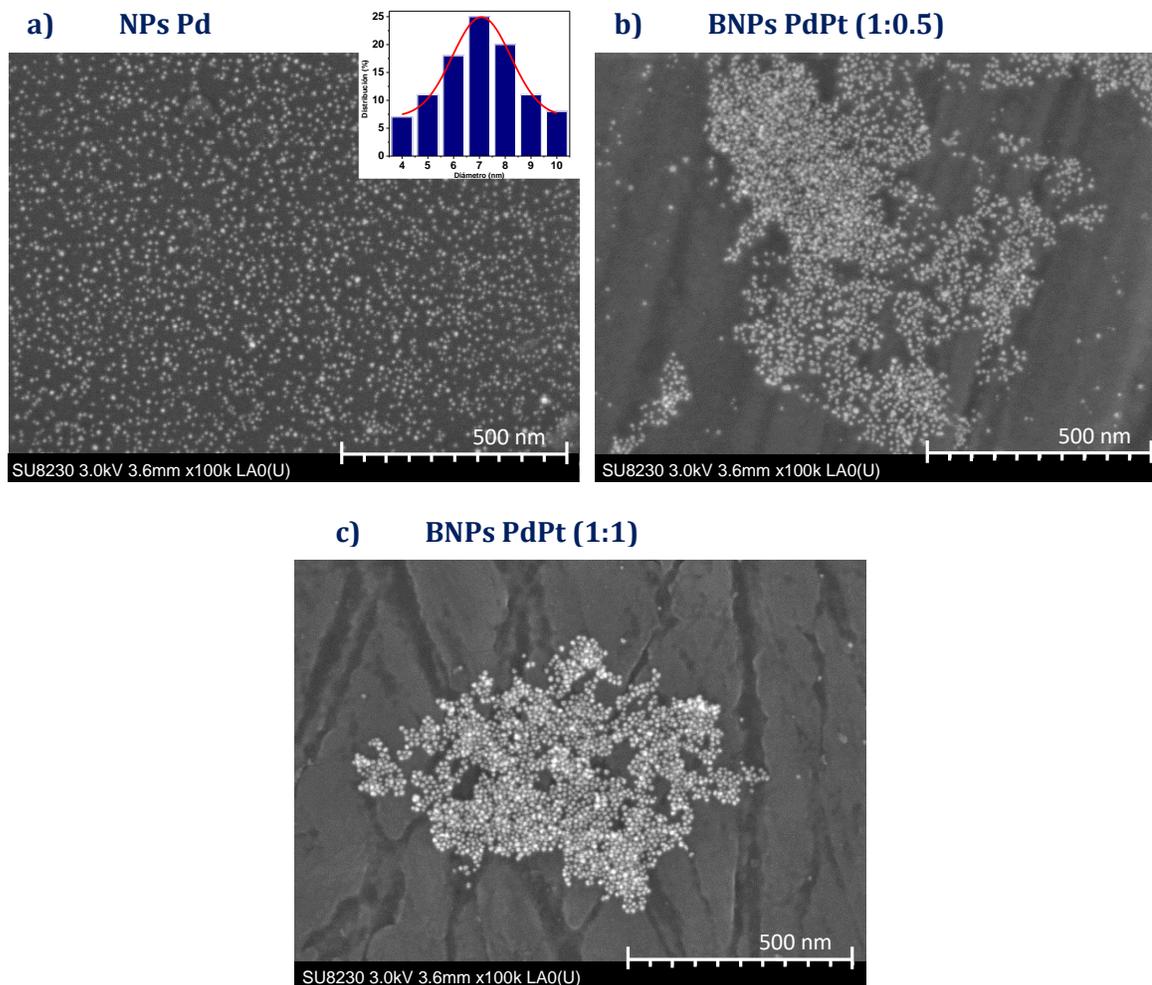


Figura 22. Imágenes de SEM de (a) núcleos de Pd utilizados en la síntesis de BNPs de PdPt con relación molar de (b) 1:0.5 y (c) 1:1. Las imágenes fueron obtenidas bajo condiciones similares para su comparación.

4.1.2.2. Difracción de rayos-X

Los patrones de DRX fueron adquiridos en un difractor de rayos-X Rigaku Ultima IV, usando la técnica para polvos en un rango de 2θ de 10 a 90 grados y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), los cuales se muestran en la figura 23 para las NPs de Pt y BNPs de PtPd con relación molar de 1:0.5, 1:1, 1:1.5 y 1:3.

Cuando se comparan los patrones de DRX de las BNPs de PtPd se encuentra que todas las relaciones molares presentan reflexiones en las mismas posiciones, las cuales fueron indexadas para una estructura FCC con planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), correspondientes a una fase cristalina de Pt, identificados con una línea negra, localizada en 2θ a 39.76° , 46.24° , 67.45° , 81.28° y 85.71° (JCPDS 04-0802), respectivamente.

Es difícil observar la fase de Pd, los valores de 2θ para los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), localizados con una línea naranja punteada se ubican en 2θ a 40.11° , 46.65° , 68.12° , 82.10° y 86.61° (JCPDS 46-1043), respectivamente. Valores muy similares a los datos del Pt, debido a una mínima diferencia entre los parámetros de red, los cuales son de 0.3890 nm para Pd y 0.3923 nm para Pt. Aun a ángulos mayores donde se tendría una mayor diferencia se complica, ya que el pico es menos intenso y más ancho por el tamaño nanométrico de las partículas.

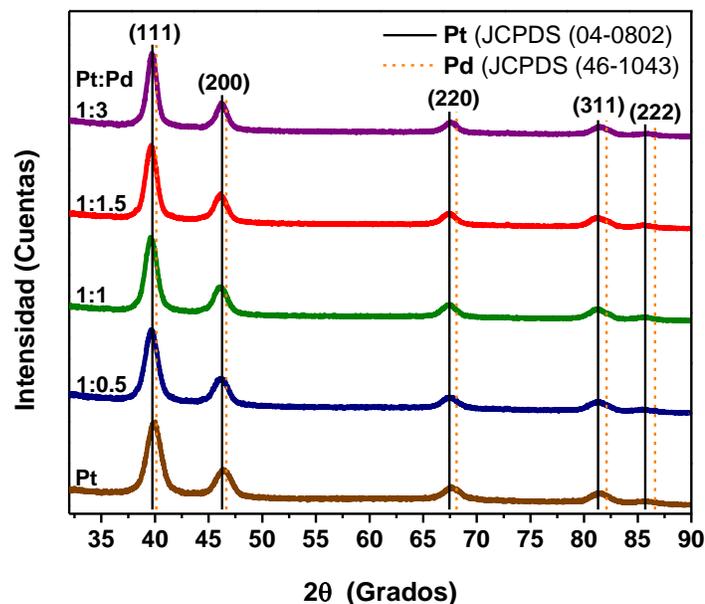


Figura 23. Patrón de DRX experimental para nanopartículas de Pt y bimetálicas de PtPd con diferente composición elemental.



Durante un análisis de DRX para materiales bimetálicos, los rayos-X interactúan con la muestra y son difractados por los electrones de cada átomo. La fuerza con la que los rayos-X son difractados es proporcional al número de electrones o número atómico (Z) del átomo, se le conoce como factor de dispersión atómico y en un patrón de DRX se refleja en la intensidad de las reflexiones.⁷⁹ Metales pesados como Pt ($Z_{Pt}=78$) dispersarán más fuertemente los rayos-X en comparación con el Pd ($Z_{Pd}=46$). Entonces, la intensidad de las reflexiones en las BNPs de PtPd se basa principalmente en la naturaleza de sus componentes, es decir, las reflexiones de Pt serán de mayor intensidad que las de Pd, incluso en composiciones con mayor cantidad de Pd.

Para verificar lo anterior en la figura 24.a se muestran patrones de DRX simulados tanto para el Pd como para el Pt con relación molar de 1:1 y 1:3. En el patrón de DRX simulado para la relación molar de 1:1, claramente se observan reflexiones de Pt con mayor intensidad, por lo que las reflexiones de Pd se traslapan. Consecuentemente, cuando ambas señales se suman la contribución de la fase cristalina de Pd no se distingue y es lo que se observa en los patrones de DRX experimentales. En el segundo caso, para la relación molar de 1:3 aunque presenta mayor cantidad de Pd, debido al factor de dispersión atómico del Pt, las reflexiones de Pt son ligeramente más intensas. Observando un ligero ensanchamiento en el pico cuando se suma la contribución de ambos metales, lo cual es mostrado en la figura 24.b para la reflexión (111) y es consistente con lo reportado en otros estudios.⁵ Además, al sumar ambas señales se formaría un pequeño hombro en el pico, que se puede observar en la figura 24.c, donde se superpone el patrón de DRX experimental de las BNPs de PtPd (1:3). Por lo tanto, este análisis proporciona evidencia de que las BNPs de PtPd están compuestas de ambos metales.

Cuando se tienen BNPs de PtPd con estructura tipo aleación (JCPDS 65-6418), observaríamos una sola fase que se desplaza entre los valores de 2θ de Pt y Pd,⁸⁰ el desplazamiento está relacionado con la composición elemental de las BNPs.⁸¹

En cambio para una estructura núcleo-coraza, se presentan reflexiones de ambas fases y no existe ningún corrimiento de pico.

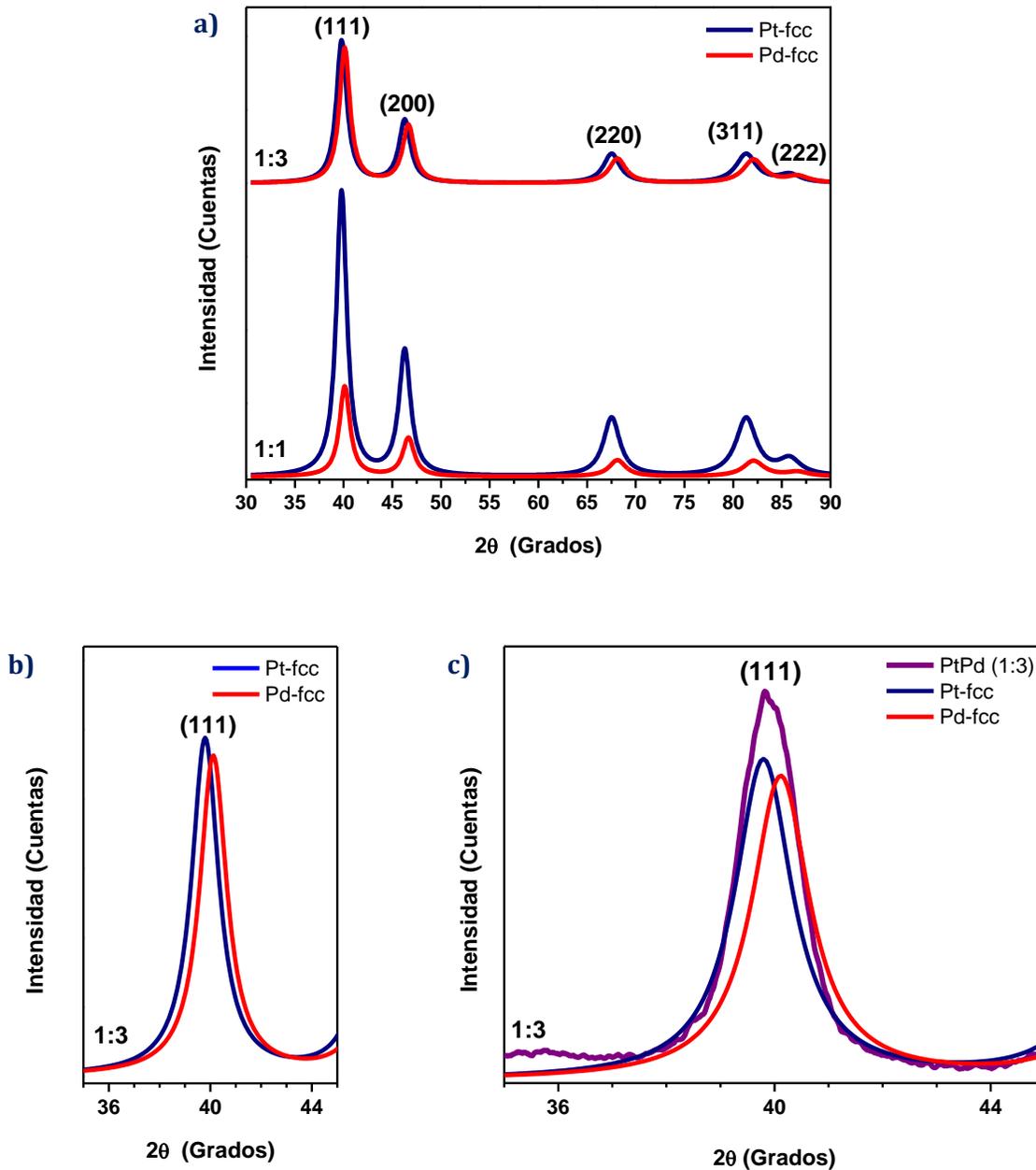


Figura 24. (a) Patrón de DRX simulado para una mezcla Pt + Pd con relación molar de 1:1 y 1:3, **(b)** detalle de la reflexión (111) para la mezcla Pt + Pd con relación molar de 1:3 y **(c)** superposición de la reflexión (111) experimental a la contribución simulada de Pt + Pd para BNPs de PtPd (1:3).



Aunque, para el sistema PtPd es complicado identificar la estructura núcleo-coraza, debido a una mínima diferencia entre los parámetros de red (desajuste de red de 0.77%) y el efecto del factor de dispersión atómico como ya fue analizado. Entonces para indagar en la estructura de las BNPs de PtPd en las figuras 25.a y b se compara el patrón de DRX simulado para una mezcla Pt + Pd con el de una estructura tipo aleación y con el experimental para una relación molar de 1:1 y 1:3, respectivamente. En los patrones de DRX para una mezcla Pt + Pd independientemente de la composición elemental, las reflexiones de cada fase se localizan en sus correspondientes valores de 2θ , que son usados como referencia para el análisis, líneas de color negro corresponden al Pt y las punteadas de color naranja al Pd. Para la estructura tipo aleación, efectivamente las reflexiones se desplazan y se localizan entre los valores de 2θ de Pt y Pd, en este caso las reflexiones de la aleación PtPd (1:3) presentan valores de 2θ más altos con respecto a la aleación PtPd (1:1), que puede apreciarse con claridad a ángulos mayores. Como se comprobó anteriormente, ambas fases cristalinas están presentes en las BNPs de PtPd y los patrones de DRX experimentales no muestran algún corrimiento en las reflexiones, las cuales se centran en los valores de 2θ para el Pt. Además, las características de los patrones de DRX simulados están de acuerdo con las composiciones elementales de las BNPs. Por lo tanto, se presenta evidencia para sugerir que los átomos de Pd se depositaron sobre núcleos presintetizados de Pt, formando una estructura núcleo-coraza.

Es importante señalar que para el sistema PdPt, las intensidades de las reflexiones también estarían relacionadas con el factor de dispersión atómico. Considerando que el Pt difracta más fuertemente los rayos-X que el Pd, presentando picos con mayor intensidad al grado que las reflexiones de Pd se traslapan y no logran observarse. Además, ambos sistemas presentan tamaños y relaciones molares similares. Se podría concluir que, los patrones de DRX para las BNPs de PdPt tendrían las mismas características en apariencia y forma que los del sistema PtPd,⁵ por lo que no se muestran.

Sin embargo, diferencias notables fueron evidentes por voltamperometría cíclica, soportando que las propiedades de la superficie son diferentes para cada sistema y están relacionadas con el metal que constituye la coraza.

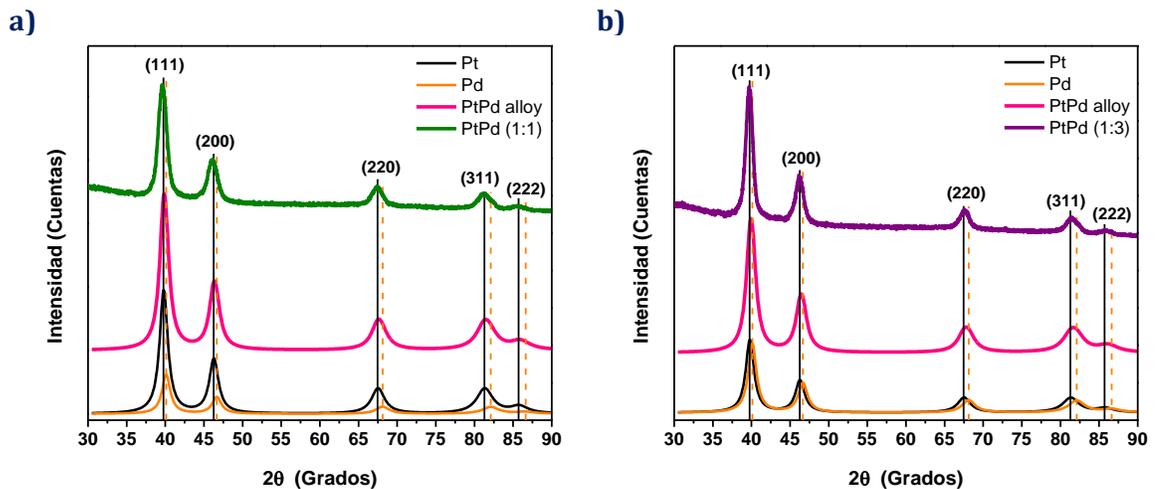


Figura 25. Comparación entre el patrón de DRX experimental y el de una estructura tipo aleación con el simulado para una mezcla Pt + Pd con relación molar de **(a)** 1:1 y **(b)** 1:3.

Se puede deducir por el análisis de las imágenes de SEM de los sistemas PtPd y PdPt junto con los patrones de DRX para el sistema PtPd que, la ruta de síntesis con enfoque de crecimiento mediante semilla y reducción sucesiva logró obtener BNPs con características controladas en cuanto a tamaño, forma y sin agregaciones con una alta posibilidad hacia la formación de una estructura núcleo-coraza. De forma general, el crecimiento de una coraza sobre un núcleo puede ser clasificado como epitaxial y no epitaxial. En el caso de las BNPs de PtPd y PdPt, los dos metales, Pt y Pd tienen la misma estructura cristalina (FCC) con similares parámetros de red y potenciales de reducción estándar. Por lo que, la posibilidad de una reacción por desplazamiento galvánico es mínima, en cambio se favorece la deposición de capas del segundo metal sobre los núcleos, reteniendo y protegiendo la estructura cristalina uniforme de las NPs iniciales, donde el espesor de la coraza puede ser precisamente controlado por la cantidad de precursor adicionado.



Entonces, la diferencia entre los sistemas PtPd y PdPt se centra en el material que constituye principalmente la coraza y en su relación molar. Por lo tanto, son adecuadas para preparar electrocatalizadores y confiables para realizar una correlación entre ambos sistemas y la composición elemental con su desempeño catalítico.

4.2. Preparación y caracterización de electrocatalizadores

Se utilizó el método de impregnación para soportar las NPs previamente lavadas sobre carbón Vulcan XC-72 a fin de obtener electrocatalizadores con una composición calculada de 20 %wt de fase metálica. Sin embargo, pueden existir varios desafíos durante el proceso, relacionados con la composición de los materiales y la modificación de las características de las NPs. Además, durante el proceso se pueden formar aglomerados,⁸² por lo que, la dispersión no solamente de las NPs, también de los agregados de partículas del material de soporte juegan un papel importante en el rendimiento catalítico de los electrocatalizadores.

Las partículas primarias de carbón (~20-40 nm) se organizan en grandes agregados (100-300 nm), los cuales tienden a agruparse para formar aglomerados (1-10 μm), cuando la suspensión de NPs con el material de soporte se seca, el alcohol isopropílico donde estaban las NPs lavadas se elimina, dejando mesoporos (2–20 nm) dentro de los agregados y mesoporos y macroporos (> 20 nm) dentro y entre los aglomerados. Por lo que, una buena preparación de los electrocatalizadores se basa en romper los aglomerados de agregados de NPs/soporte.

Se ha reportado⁶ que los agregados permanecen altamente aglomerados con una sonicación pobre, lo que implica que un gran número de NPs quedan atrapadas entre el material de soporte. Mientras que una sonicación excesiva, esto es, a una alta potencia por un periodo de tiempo extenso, logra dispersar los agregados pero afecta a las NPs.



Resultando no solo en un gasto innecesario de tiempo y energía, sino que es agresiva y puede provocar una mayor aglomeración de NPs y/o desprenderlas del material de soporte. En ambos casos, se tienen NPs que no pueden participar durante las reacciones electroquímicas, ya que no son accesibles electrónicamente, lo que disminuye la utilización de los sitios activos. Un método eficaz es la combinación de una sonicación breve con una punta ultrasónica junto con una dispersión en un baño de ultrasonido.

En la presente metodología, la suspensión del material catalítico fue dispersada con ayuda de un homogeneizador ultrasónico UP200Ht de Hielscher (200W, 26kHz) a una amplitud del 50% por 5 segundos y durante el proceso de secado la homogenización continuó por medio de un baño de ultrasonido durante 15 minutos.

4.2.1. Sistema AuPt, PtPd y PdPt

4.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido

En las figuras 26.a, b y c se presentan imágenes de SEM obtenidas en un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes (3.0 kV) para los sistemas AuPt, PtPd y PdPt, respectivamente. Con el fin de mostrar que el método de impregnación fue eficaz y no afectó la uniformidad de las NPs, imágenes de BNPs para los tres sistemas en una relación molar de 1:1, que fueron adquiridas con la señal de electrones retrodispersados de bajo ángulo capturados con el detector upper, LAO(U), se comparan con las correspondientes imágenes de los electrocatalizadores, obtenidas simultáneamente con la señal de electrones secundarios capturados con el detector upper, SE(U), que proporciona información de la superficie del electrocatalizador junto con la señal de electrones retrodispersados capturados con el detector top, HA(T), que permite identificar con más claridad la fase metálica (BNPs) del material de soporte por medio de un contraste de fases.



De acuerdo al análisis de SEM realizado anteriormente, las BNPs para los tres sistemas mostraron características controladas, pero algunas zonas presentaron un poco de aglomeración como se sigue observando en las imágenes de las BNPs de AuPt, PtPd y PdPt de la figura 26 (lado izquierdo). Sin embargo, cuando las BNPs fueron soportadas, estas se distribuyeron uniformemente sobre el material de soporte, además no se observan BNPs sueltas.

Así también, se formaron varios huecos (mesoporos y macroporos), algunos ejemplos se marcaron con círculos rojos sobre las imágenes de SEM de los electrocatalizadores de la figura 26 (lado derecho), indicando una buena dispersión de los agregados de partículas de carbón y con respecto a las características de las BNPs, éstas no presentaron cambios en su uniformidad, se sigue manteniendo un buen control en el tamaño y forma después de soportarlas sobre el carbón Vulcan XC-72.

4.2.1.2. Análisis termogravimétrico/espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X y fluorescencia de rayos-X

Un reto en la preparación de los electrocatalizadores es ajustar su composición a los cálculos realizados, ya que generalmente es menor, debido principalmente a pérdidas del material durante los ciclos de limpieza y su manipulación. La composición de los electrocatalizadores se verificó por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) junto con espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS) para el sistema AuPt o bien por fluorescencia de rayos-X (FRX) para los sistemas PtPd y PdPt. Así también por TGA se analizó la composición del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt/C R), el cual fue utilizado como referencia en las pruebas electroquímicas.

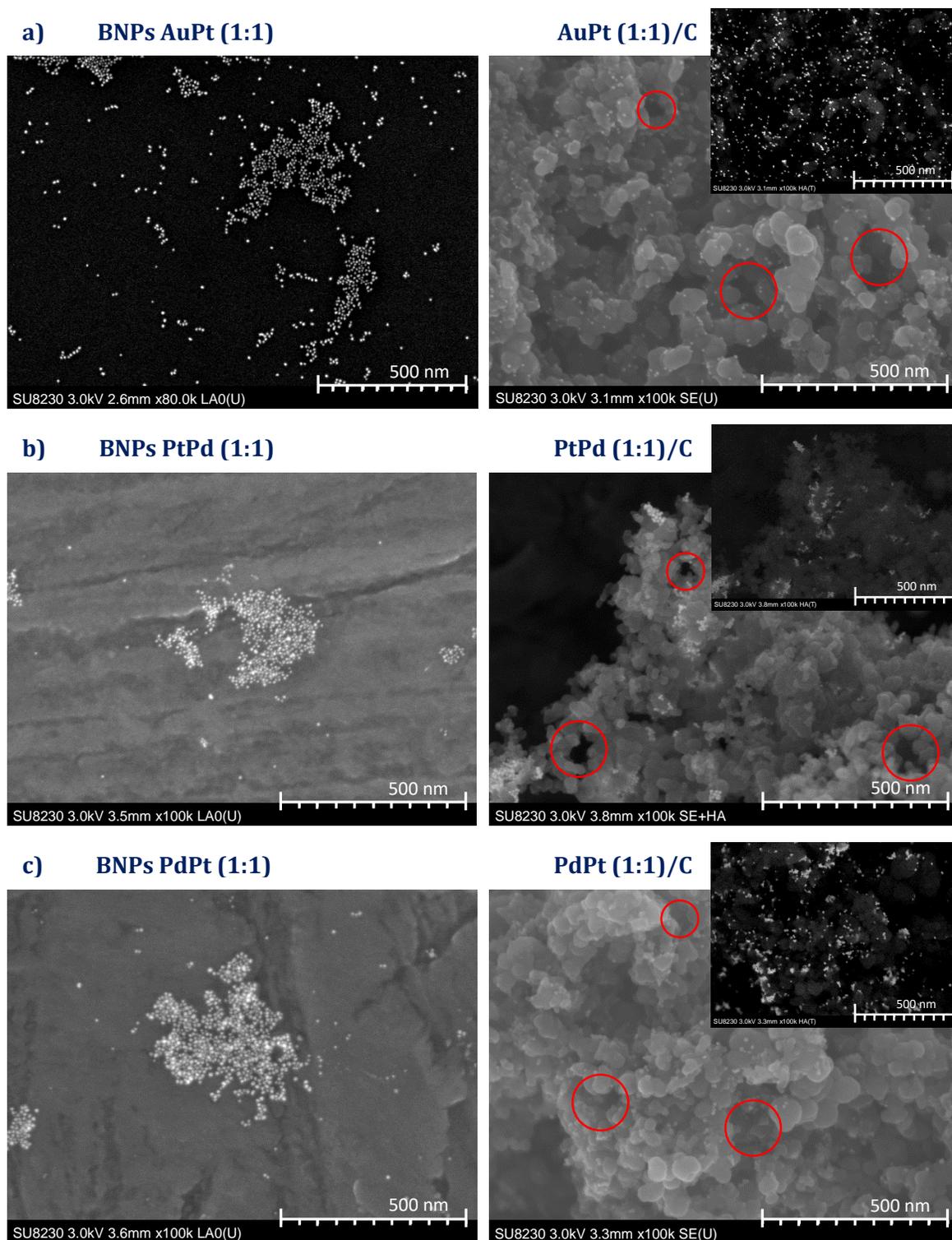


Figura 26. Imágenes de SEM de BNPs antes (izquierda) y después (derecha) de soportarlas sobre carbón Vulcan XC-72 para (a) AuPt, (b) PtPd y (c) PdPt con relación molar (1:1).



Los resultados se presentan en la tabla 3, los cuales muestran que la cantidad de Pt incrementa de acuerdo a la relación molar para el sistema AuPt y PdPt. Caso contrario, la cantidad de Pt disminuye para el sistema PtPd, lo que también está de acuerdo con la relación molar sintetizada. En cuanto a la composición del estándar de Pt, si se observaron variaciones con respecto al cálculo del 20 %wt de fase metálica.

Tabla 3. Composición de los electrocatalizadores del sistema AuPt, PtPd, PdPt y el comercial de Pt/C, incluye el contenido del material de soporte, fase metálica y composición elemental.

Sistema	Relación molar	Carbón Vulcan XC-72 (%wt)	Fase metálica (%wt)	Pt (%wt)	Au o Pd (%wt)
AuPt	1:1	75.8	24.20	10.59	13.60
	1:2	82.1	17.90	11.51	7.38
	1:3	81.0	19.00	13.92	5.07
PtPd	Pt/C	90.60	9.40	9.40	---
	1:0.5	89.09	10.91	9.17	1.74
	1:1	91.25	8.75	6.24	2.51
	1:1.5	91.23	8.77	5.62	3.14
	1:3	92.39	7.61	3.57	4.04
PdPt	Pd/C	85.13	14.87	---	14.87
	1:0.5	84.92	15.08	9.44	5.64
	1:1	84.52	15.48	9.85	5.63
	1:1.5	84.21	15.79	11.58	4.22
	1:3	84.13	15.87	14.29	1.58
Pt/C R		68.8	31.20	31.20	---



Los resultados de esta sección indican que el proceso de homogenización ultrasónica logró formar una adecuada superficie catalítica, es decir, se prepararon electrocatalizadores con una buena dispersión de los agregados de partículas de carbón, sin desprendimiento ni aglomeración de las BNPs, las cuales siguen manteniendo su uniformidad, características de gran valor a la hora de preparar la tinta catalítica. Se espera la formación de una red adecuada de ionómero, creando suficientes fronteras de tres fases (electrocatalizador/ionómero/reactivos), que considerablemente influye en la cinética de reacción, actividad catalítica másica y en el rendimiento general de los materiales.⁶

También, se mostró la importancia de verificar la composición de los electrocatalizadores, que permitirá más adelante calcular y normalizar las densidades de corriente, consecuentemente realizar un análisis adecuado de la actividad catalítica másica en función de la utilización de la fase activa por considerar la cantidad del metal que constituye la coraza.

4.3. Evaluación electroquímica de electrocatalizadores

Electrocatalizadores de AuPt/C, PtPd/C y PdPt/C fueron preparados con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas para la oxidación de alcoholes en comparación con el electrocatalizador comercial de Pt/C. La preparación adecuada y controlada de los materiales es la clave para un buen análisis, implica contar con un método flexible y óptimo para la síntesis de BNPs homogéneas y con características bien definidas para su estudio. Así como un método eficiente para anclar uniformemente las NPs sobre agregados de carbón altamente dispersos. Estos requisitos ya fueron verificados mediante las técnicas de caracterización presentadas en las secciones anteriores para los tres sistemas, por lo que se continuó con la evaluación catalítica de los materiales a través de técnicas electroquímicas.



Un aspecto importante para obtener resultados confiables es la formulación, procesamiento y deposición de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo. Condiciones que deben ajustarse para lograr propiedades requeridas a fin de formar una capa catalítica adherente, uniforme y continua. Debido al gran impacto de la viscosidad de la tinta, la interacción de los agregados de NPs/soporte con el ionómero y su distribución, la utilización del electrocatalizador y los sitios activos sobre el rendimiento de los materiales.⁶

Similarmente a la preparación de los electrocatalizadores, se requiere una adecuada homogenización ultrasónica para lograr una distribución y espesor uniforme del ionómero sobre el electrocatalizador y así optimizar las fronteras de tres fases, formando suficientes y accesibles canales de flujo para la interacción con los reactivos y especies iónicas. Debido a la buena preparación de los electrocatalizadores, solo se requirió de una homogenización por medio de un baño ultrasónico para que la tinta se dispersara uniformemente sin presentar precipitados o grumos, la cual se depositó sobre el electrodo de trabajo en dos pequeñas alícuotas de 3 μL .

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una media celda electroquímica de tres electrodos. La técnica más ampliamente usada es voltamperometría cíclica (VC), suele ser de las primeras pruebas en electrocatálisis, ya que proporciona información sobre la termodinámica y cinética de las reacciones de transferencia de electrones,⁸³ mediante la medición de la corriente (respuesta del electrodo de trabajo) en función de un barrido de potencial que se selecciona de acuerdo a los procesos de interés. En esta prueba, el potencial en el electrodo de trabajo cambia linealmente con el tiempo a una velocidad definida. Un barrido positivo y negativo forman un ciclo, entre un valor de potencial inicial (E_1) y un valor de potencial límite (E_2) con respecto al electrodo de referencia, que determinan la ventana de potencial, este recorrido puede realizarse por única vez o durante varios ciclos. Otra prueba relevante es cronoamperometría (CA), donde el electrodo de trabajo se mantiene a un valor constante de potencial con respecto al electrodo de referencia, mientras que la corriente se monitorea durante un cierto periodo de tiempo.



4.3.1. Sistema AuPt, PtPd y PdPt

4.3.1.1. Perfil electroquímico

Los procesos de oxidación-reducción relacionados con las especies químicas presentes y formadas en la superficie de los electrocatalizadores fueron investigados por VC, usando una solución acuosa de electrolito soporte de KOH a 0.3 M, previamente burbujeada con nitrógeno gas para eliminar el oxígeno disuelto de la solución. La obtención de los perfiles electroquímicos se realizó a una velocidad de barrido de 50 mV/s para una ventana de potencial de -0.85 a 0.75 V (vs. NHE), iniciando en el potencial de circuito abierto (VOC) hacia un barrido positivo. De acuerdo con la caracterización estructural, se obtuvieron BNPs con estructura núcleo-coraza, donde el Pt se encuentra principalmente en la coraza para los sistemas AuPt y PdPt y para el sistema PtPd, el Pd es el material principal de la coraza. Por lo tanto, la fase activa de las BNPs es Pt o Pd, lo que lleva a un análisis inicial sobre las propiedades de la superficie para los electrocatalizadores de Pt/C y Pd/C.

En la figura 27 se muestra el perfil electroquímico del electrocatalizador de Pt/C junto con las reacciones de los procesos de oxidación-reducción.^{83,84,85} Se pueden distinguir varias regiones que fueron identificadas con las letras A, B, C y D. La zona del hidrógeno (H) se localiza en el rango de potencial de -0.80 a -0.30 V (vs. NHE), incluye la región A con tres picos correspondientes a la desorción de hidrógeno (H_{des}) y dos picos en la región D que se relacionan con la adsorción de hidrógeno a subpotencial (H_{upd}), habilidad única que presentan los metales del grupo de Pt (PGM) para la deposición de hidrógeno a sobrepotenciales positivos con respecto al potencial de inicio para la reacción de evolución de hidrógeno (HER),⁸⁶ también conocida como el desprendimiento de hidrógeno ($H_2 \uparrow$) que tiene lugar a potenciales mayores a -0.85 V (vs. NHE). Es importante mencionar que señales de H_{upd} y H_{des} bien desarrolladas y claras de identificar indican una superficie de Pt limpia,⁸⁷ lo cual sugiere que el método de limpieza de NPs fue adecuado para remover el surfactante y residuos orgánicos generados durante la síntesis.

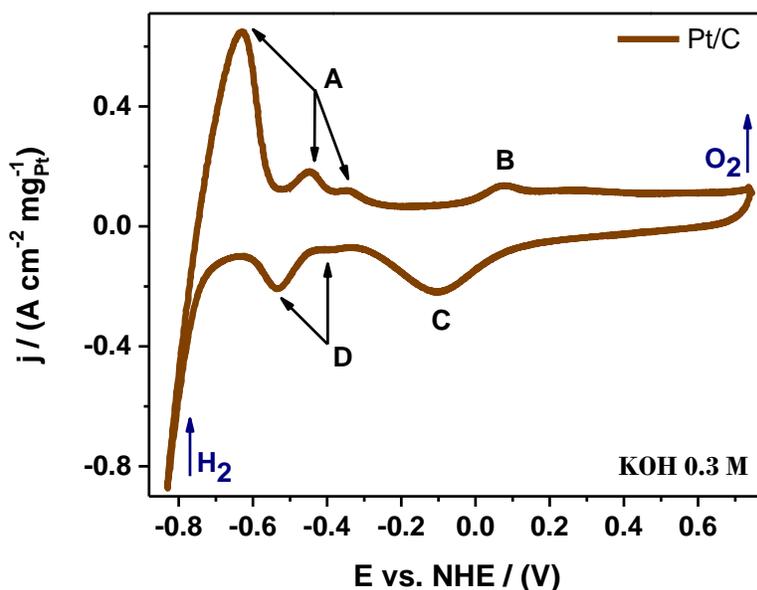


Se sabe que la región de adsorción/desorción de hidrógeno refleja la presencia de planos cristalinos en la superficie de las NPs, como los planos (110), (111), (100) para materiales con una red cristalina cubica centrada en las caras (FCC), así como los efectos de bordes, esquinas y terrazas.⁸⁸ El pico de $H_{\text{upd/des}}$ a un potencial más negativo corresponde al hidrógeno débilmente adsorbido, relacionado con una superficie monocristalina de Pt(110) y el pico de $H_{\text{upd/des}}$ a un potencial más positivo corresponde al hidrógeno fuertemente unido, relacionado con una superficie monocristalina de Pt(100).^{89,90} Mientras que el pico de H_{des} ubicado en un potencial intermedio, se relaciona a la adsorción de hidrógeno con una energía moderada,⁸⁷ asociado a los bordes atómicos.⁹¹ Particularmente, H_{upd} en las caras cristalinas (111) da un fondo bastante plano superpuesto con las señales de las superficies (110) y (100).⁸⁸

Durante el barrido de potencial positivo (anódico) en el rango de -0.30 a -0.01 V (vs. NHE) solo se observa el flujo de corriente necesario para cargar la doble capa electroquímica (no ocurren procesos faradaicos).⁸³ Pasando la zona de la doble capa, se presenta un aumento en la corriente y se observa un pico relacionado con la formación de óxidos de Pt (PtO_x), identificado con la letra B a un potencial de 0.07 V (vs. NHE). Si el potencial límite aumenta más allá de este proceso, se observa el desprendimiento de oxígeno ($\text{O}_2 \uparrow$) a través de la reacción de evolución de oxígeno (OER) por arriba de 0.75 V (vs. NHE).

Cuando se invierte la dirección del barrido hacia un barrido de potencial negativo (catódico), se presenta la reducción de la cobertura de óxidos de Pt (PtO_{red}), observando un pico característico, identificado con la letra C a un potencial de -0.10 V (vs. NHE). Como se puede notar el pico de PtO_{red} ocurre a potenciales más negativos en comparación con la formación de PtO_x .⁸³ Por lo tanto, es un proceso no reversible, que depende de la naturaleza del compuesto superficial formado y luego reducido.²¹ Esto es, con la interacción de especies que contienen oxígeno se forma una red 3D de óxidos en la superficie metálica, su composición química y estructura depende de las condiciones de oxidación.

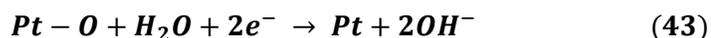
Cuando la reducción de los óxidos tiene lugar, es la red 3D de óxidos la que interactúa, muy diferente a un proceso típico de oxidación-reducción donde especies oxidadas y reducidas están presentes en el electrolito. Entonces, el metal y el óxido metálico tienen diferentes composiciones químicas, estructuras tridimensionales y propiedades electrónicas, en consecuencia propiedades únicas se manifiestan a través de distintos potenciales de formación y reducción de óxido.²¹



B. Formación de óxidos.



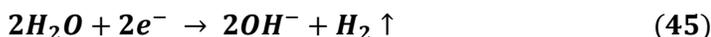
C. Reducción de óxidos.



D. Adsorción de hidrógeno.



HER.



OER.

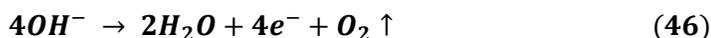


Figura 27. Perfil electroquímico en medio alcalino del electrocatalizador de Pt/C con sus correspondientes reacciones de oxidación-reducción.



En la figura 28 se muestra el perfil electroquímico del electrocatalizador de Pd/C, así como las reacciones para sus correspondientes procesos de oxidación-reducción⁹² que fueron etiquetados con las letras A*, B*, C*, C** y D*. Se omitieron las reacciones de OER y HER, ya que fueron descritas en el perfil de Pt/C.

Pd es un metal noble único, una diferencia con el resto de los PGM es su capacidad para absorber hidrógeno (H_{abs}),²¹ por lo que en condiciones electroquímicas es capaz de adsorber y absorber hidrógeno.^{86,92} Durante el barrido anódico, dos procesos electroquímicos ocurren en la región A*, localizada desde un potencial de -0.80 hasta -0.35 V (vs. NHE). El primer pico involucra la oxidación de hidrógeno, es decir, su desadsorción y desadsorción (H_{des}).⁹² La adsorción de especies OH^- (OH_{ads}), que conducen a la formación de hidroxilo metálico sobre la superficie de Pd ($Pd-OH_{ads}$) se asocia con el segundo pico debido que OH_{ads} comienza a un potencial más negativo que el inicio de la formación de óxidos de Pd y se superpone parcialmente con la región de H_{des} ,⁹² este traslape es más evidente en electrolitos alcalinos que en ácidos.²¹ Estos dos procesos, OH_{ads} y la formación de especies oxidadas juegan un papel importante en la actividad catalítica para la oxidación de alcoholes y se puede analizar cualitativamente a través del pico de reducción de óxidos como se discutirá más adelante.

Hasta aquí, claramente se observan notables diferencias con respecto a una superficie de Pt, que están relacionadas con la participación de la absorción de agua/ OH^- en las etapas iniciales a la formación de óxidos,⁹² debido a una mayor tendencia del Pd para formar una superficie de especies oxigenadas (oxofilicidad).⁹³ Sin embargo, el mecanismo para la formación de capas de óxido sigue sin estar claro, se ha aceptado ampliamente que los iones OH^- primero se adsorben⁹² (región A*) y posteriormente $Pd-OH_{ads}$ sufre una oxidación adicional.²¹ El pico B* localizado a -0.11 V (vs. NHE) se relaciona con la cobertura de óxidos de paladio (II) (PdO), pero también se ha reportado la formación de óxidos en un estado de oxidación mayor (Pd^{4+})²¹ a potenciales más positivos.^{92,94,95}



Continuando con el barrido de potencial positivo, el desprendimiento de oxígeno ($O_2 \uparrow$) tiene lugar a potenciales mayores a 0.75 V (vs. NHE).

En el barrido de potencial catódico, se observa un pico bien definido, identificado con la letra C* en -0.17 V (vs. NHE), donde tienen lugar los procesos de reducción de óxidos (PdO_{red}), de acuerdo a lo reportado corresponde a la reducción de óxidos de Pd (II) formados durante el barrido anódico. Similarmente al Pt, la formación y reducción de óxidos es un proceso no reversible. En el rango de potencial de -0.55 a -0.80 V (vs. NHE) ocurre la absorción de hidrógeno, solo en NPs con una superficie densamente cubierta por H_{upd} , es decir, primero el hidrógeno tiene que ser adsorbido. Frecuentemente, solo se distingue una señal para ambos procesos (H_{upd} y H_{abs}) pero bajo condiciones electroquímicas adecuadas, la separación de las señales asignadas para H_{upd} , H_{abs} y HER pueden ser visibles.⁹⁶ Por lo tanto, el primer pico de la región D* corresponde al H_{upd} , el segundo pico al H_{abs} y el ciclo finaliza con el desprendimiento de hidrógeno ($H_2 \uparrow$) a un potencial por arriba de -0.85 V (vs. NHE).

Reportes previos documentaron que nanomateriales de Pd muestran mayor carga de hidrógeno (H_{upd} y H_{abs}) que el material en bulto⁸⁶ y tanto la nanoestructuración como el efecto de una superficie de H_{upd} parecen ser necesarios para una fácil absorción de hidrógeno sobre Pd.⁹⁶ Adicionalmente, NPs de Pd con morfología octahedral mostraron una clara identificación de H_{upd} , H_{abs} y HER, además absorben considerablemente más hidrógeno que una morfología cubica con tamaños similares, lo que las hace muy prometedoras para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.⁸⁶ En cambio, se sabe que el Pt en bulto no absorbe hidrógeno y se ha reportado que es energéticamente desfavorable, ya que es un proceso fuertemente endotérmico.⁹⁷ Sin embargo, algunos estudios han sugerido la formación de hidrógeno subsuperficial (H_{sub}) para interpretar resultados electroquímicos. Mientras que otros estudios mostraron la presencia de H_{sub} , pero a una concentración de tan solo 0.29%,⁹⁷ lo que concuerda con una concentración muy pequeña de H_{abs} medida en Pt(111).^{96,97}



Por otro lado, las mediciones de CV pueden identificar las diversas formas cristalográficas de un óxido por sus respectivos potenciales de pico. Esto es, la energía de formación de Gibbs de un óxido (ΔG°_f), que tiene una estructura única, se traduce en un valor único de potencial.²¹ Además, algunas características de oxidación-reducción no adoptan necesariamente la forma de un pico agudo. La onda poco definida en el barrido catódico (C^{**}) es consistente con otros reportes y puede atribuirse a la reducción de óxidos de Pd (IV).²¹ Sin embargo, se sugiere realizar un estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para soportar los estados de oxidación del Pd presentes en la superficie.

En general, las curvas de CV son extremadamente sensibles a la estructura cristalográfica de la superficie del electrodo y a la composición química de la solución. Característico de los procesos de adsorción, ya que las energías de adsorción y las interacciones entre especies adsorbidas son muy sensibles al arreglo de los átomos alrededor del sitio activo. Cuando se adsorben diferentes especies sobre diferentes sitios o en diferentes regiones de potencial, la curva de CV presentará un pico para cada proceso,⁸⁸ pero en algunos casos y cuando se tienen materiales multicomponentes, los perfiles electroquímicos frecuentemente se ven afectados por los elementos añadidos,⁹⁸ algunos procesos pueden traslaparse, donde los picos individuales podrían implicar procesos de adsorción competitivos, dificultando el análisis cualitativo y cuantitativo o bien se observan nuevas señales con respecto al material base.

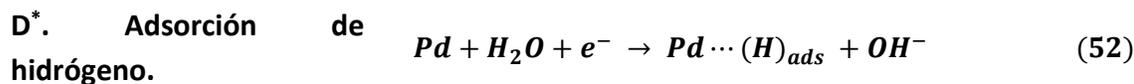
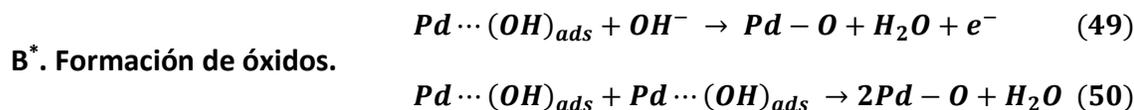
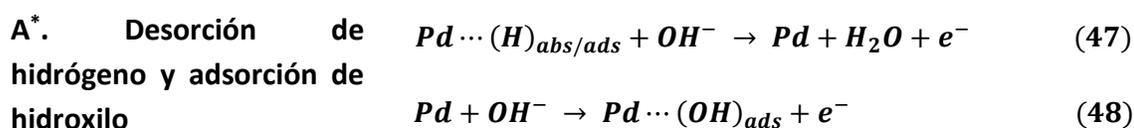
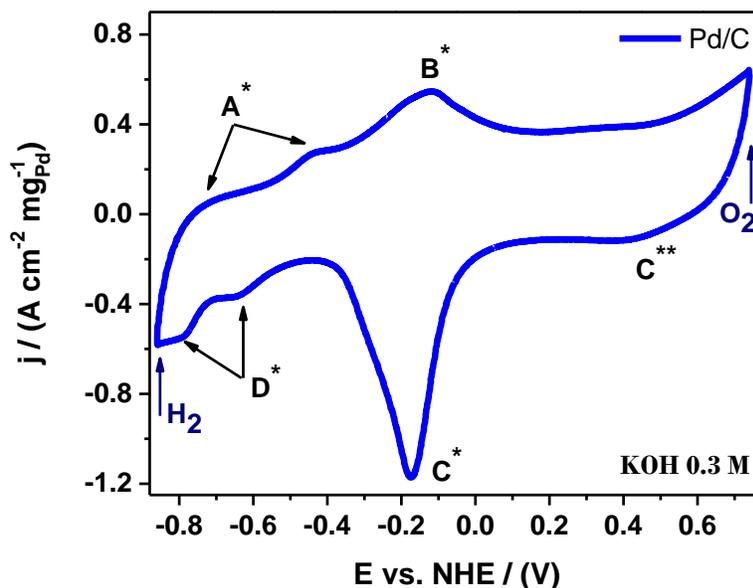


Figura 28. Perfil electroquímico en medio alcalino del electrocatalizador de Pd/C con sus correspondientes reacciones de oxidación-reducción.

El análisis de las propiedades de la superficie al introducir un segundo metal se inició con el sistema AuPt. Los perfiles electroquímicos para las tres relaciones molares se muestran en la figura 29.a, se observan varias regiones que fueron identificadas con la misma notación que el perfil de Pt/C.



Durante el barrido de potencial positivo, el rango de potencial de -0.65 a -0.35 V (vs. NHE) corresponde a la región A para la desorción de hidrógeno, solo dos picos son claramente visibles, relacionados con el H_{des} débil y fuertemente unido. Seguido se presenta la región de la doble capa aunque más estrecha comparada con el Pt/C. La región B inicia aproximadamente en 0.18 V (vs. NHE), presenta dos señales relacionadas con la formación de óxidos, podrían corresponder a la adsorción de OH^- y su oxidación de $Pt-OH_{ads}$ a PtO^4 . En el barrido catódico se identificó la región C y D, el pico C en -0.13 V (vs. NHE) pertenece a la reducción de óxidos y la señal D para la adsorción de H_{upd} a -0.55 V (vs. NHE).

En la figura 29.b se muestran los perfiles electroquímicos para los electrocatalizadores de PdPt/C con diferente composición elemental, una característica notable es la alta similitud con el perfil de Pt/C, lo que sugiere que las propiedades de oxidación-reducción superficiales para el sistema PdPt son grandemente influenciadas por el comportamiento de Pt, indicando y confirmando la presencia de una coraza de Pt sobre núcleos de Pd.

Durante el barrido de potencial anódico, la región A en un rango de potencial de -0.80 a -0.30 V (vs. NHE) muestra los tres picos característicos de H_{des} , excepto para electrocatalizador de PdPt (1:0.5)/C, solo se identifica con claridad el pico del hidrógeno débilmente unido y los dos picos restantes no son muy notables, pero tampoco hay evidencia de la señal de OH_{ads} . Además en todas las composiciones elementales, la región de la doble capa de -0.30 a -0.01 V (vs. NHE) es claramente visible y separa la región de H_{des} con la región B, que está relacionada con la formación de óxidos, presentando un pico alrededor de 0.07 V (vs. NHE). En el barrido de potencial catódico, se presenta un pico identificado con la letra C, corresponde a la reducción de los óxidos formados en el barrido anódico, el cual presenta una dependencia con el incremento en el contenido de Pt al desplazarse hacia potenciales más positivos, que se analizara a detalle más adelante. Finalmente en la región D se observan las dos señales características para H_{upd} débil y fuertemente unido entre -0.35 y -0.80 (vs. NHE).



Los perfiles electroquímicos para el sistema PtPd se muestran en la figura 29.c. Los procesos de oxidación-reducción están identificados con la misma notación que en el caso de Pd/C. La región A* de -0.80 a -0.20 V (vs. NHE) comprende la desorción (desadsorción y desadsorción) de hidrógeno (H_{des}) y la adsorción de OH^- . Mientras que la región D* entre -0.50 y -0.80 V (vs. NHE) corresponde a la deposición de hidrógeno. Estas dos regiones, A* y D*, muestran características distintas conforme incrementa la cantidad de Pd, para el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C con la menor cantidad de Pd, en el barrido anódico, la región de H_{des} no comprende las 3 señales características del Pt, solo se muestra un pico similar que en el caso de Pd/C pero es más evidente y presenta mayor densidad de corriente que el pico de OH_{ads} , además en el barrido catódico solo se observa la señal de H_{upd} y la señal de H_{abs} no se alcanza a resolver.

Se ha sugerido que la deposición de un material oxofílico como el Pd sobre Pt, selectivamente bloquea los sitios activos del Pt para H_{des} , que se refleja en la modificación o hasta la eliminación de las correspondientes señales características debido a un mejoramiento en la adsorción de OH^- ,⁷ que suele traslaparse con las señales de H_{des} .⁹⁹ Lo que está de acuerdo con los resultados presentados, ya que a medida que incrementa la cantidad de Pd, el único pico de H_{des} disminuye gradualmente, manteniendo la señal de OH_{ads} . Así también, el segundo pico en la región D* correspondiente a H_{abs} se hace visible, que es característico del Pd.

Otra característica notable para el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C es la presencia de la doble capa electroquímica, por lo tanto, la formación de óxidos (región B*) tiene lugar a potenciales un poco más positivos con respecto a las demás composiciones elementales. Con el aumento en el contenido de Pd, la región de la doble capa es menos evidente hasta que los procesos de oxidación se vuelven continuos, que está de acuerdo con lo ya reportado.⁵ Además, todas las composiciones elementales de los electrocatalizadores de PtPd/C, muestran la presencia de una onda en el barrido catódico identificada con la letra C** relacionada con la reducción de óxidos de Pd (IV).

Entonces, una región de H_{des} débil y un pico muy evidente para la reducción de óxidos (pico C^*), surgen de una mayor oxofilicidad de la superficie,⁷ indicando la presencia de Pd^{5+} en la coraza de las BNP de PtPd. Al igual que el sistema PdPt, el pico para la reducción de óxidos presenta una dependencia con la cantidad de Pd, en este caso se observa un corrimiento hacia potenciales más negativos al incrementar el espesor de la coraza, que se discutirá a continuación.

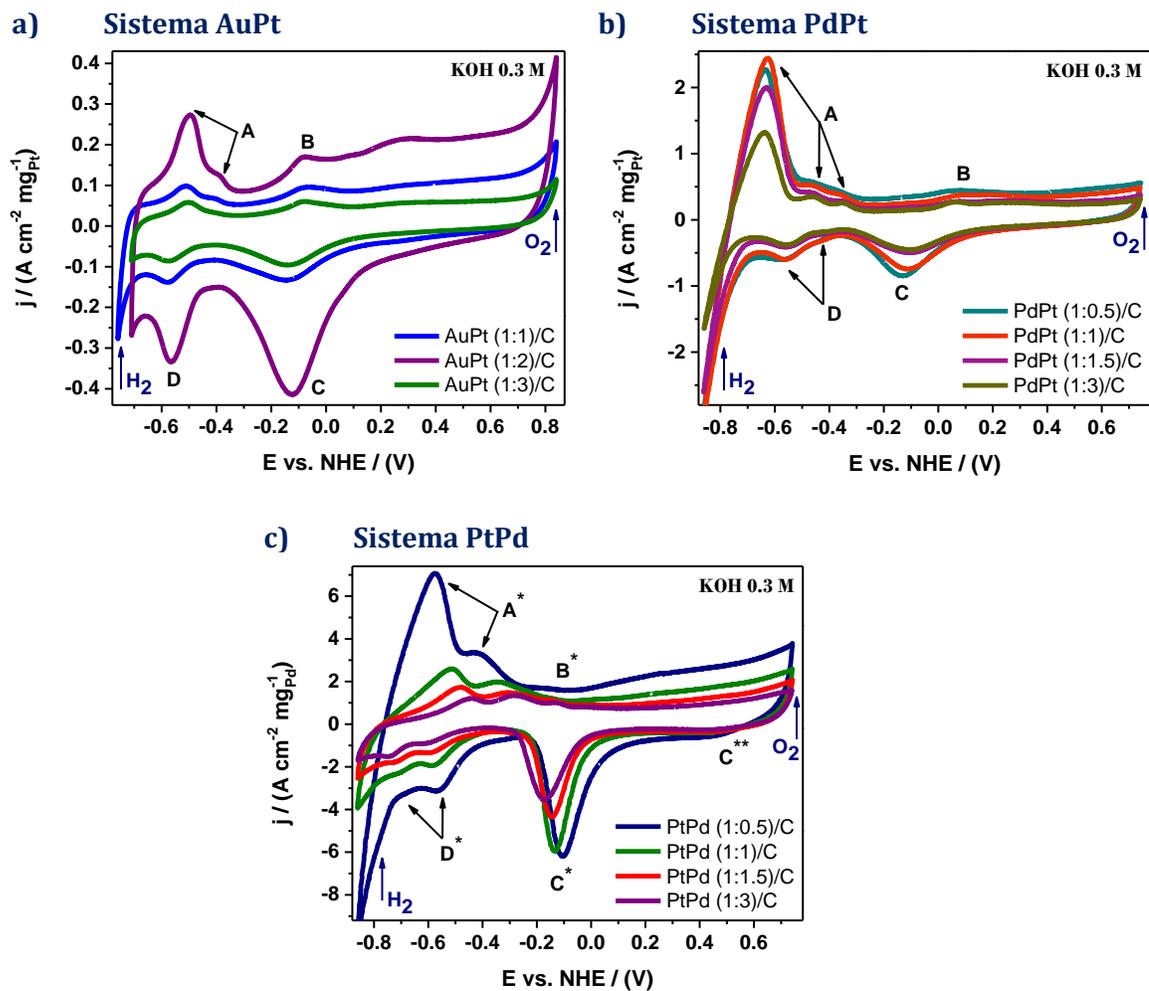


Figura 29. Perfil electroquímico en medio alcalino para el sistema (a) AuPt/C, (b) PdPt/C y (c) PtPd/C.



Los perfiles electroquímicos de los sistemas PtPd y PdPt en apariencia son muy diferentes, por lo que presentan propiedades de superficie controladas principalmente por el metal de la coraza, donde la composición elemental tiene un efecto significativo. Un ejemplo claro es el pico de reducción de óxidos. Además, el potencial de pico es frecuentemente usado como un descriptor cualitativo para la energía de unión de metal-oxígeno (M-O).¹⁰⁰ Por lo tanto, un cambio en el potencial de reducción de óxidos, significa un cambio en la fuerza de unión de especies oxigenadas, incluyendo las especies OH⁻ que juegan un papel importante en la reacción de oxidación de alcoholes.

La figura 30.a, b y c muestra a detalle el pico de reducción de óxidos para el sistema PtPd, PdPt y para el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C, respectivamente. Los potenciales de pico para la reducción de óxidos del sistema PtPd se desplazan hacia valores negativos con el incremento en la cantidad de Pd, esto es, de un potencial de -0.10 V (vs. NHE) para PtPd (1:0.5)/C hasta -0.17 V (vs. NHE) para PtPd (1:3)/C. Como referencia el potencial para PdO_{red} se localiza en -0.17 V (vs. NHE). Se observa un potencial más positivo para PtPd (1:0.5)/C que se traduce en un debilitamiento de la fuerza de unión de Pd-O sobre la superficie del electrocatalizador con respecto a Pd puro.^{101,102,103}

Mientras que el potencial para PtO_{red} se centra en -0.10 V (vs. NHE), para el electrocatalizador de PdPt (1:0.5)/C se localiza en -0.13 V (vs. NHE) y en -0.10 V (vs. NHE) para PdPt (1:3)/C, por lo que se observa un efecto contrario al sistema PtPd, es decir, los potenciales de pico para la reducción de óxidos del sistema PdPt presentan un corrimiento hacia potenciales más positivos con el incremento en la cantidad de Pt como ha sido observado en otros estudios.²¹

Para el sistema AuPt no fue posible identificar la dependencia del potencial de pico para la reducción de óxidos con respecto a la composición elemental. Sin embargo, se realizó un análisis individual para el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C.

El potencial de pico para la reducción de óxidos se localiza a -0.12 V (vs. NHE), indicando un desplazamiento negativo con respecto al potencial de -0.10 V (vs. NHE) correspondiente al pico de PtO_{red} , tal efecto se traduce en una fuerza de unión de especies oxigenadas ligeramente mayor que para Pt puro.

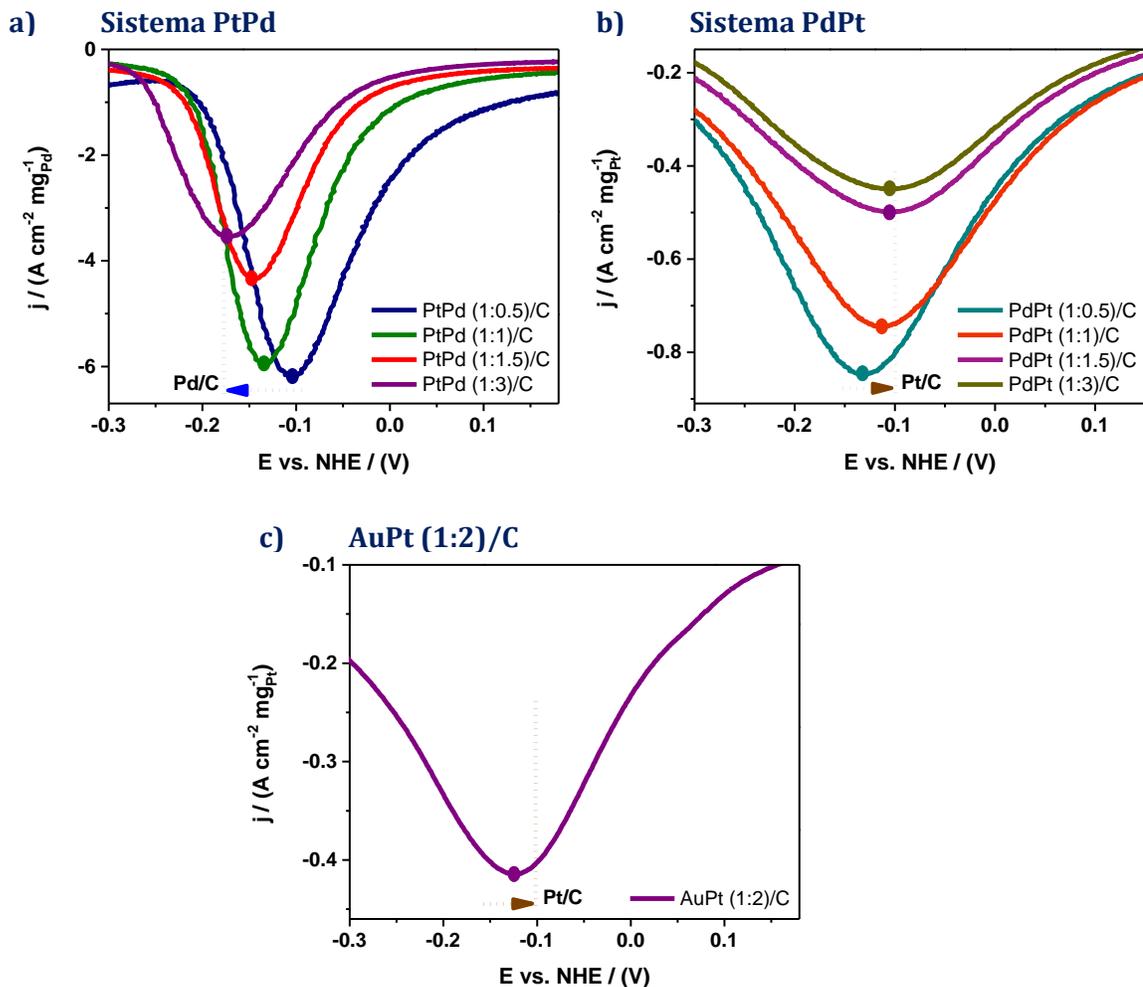


Figura 30. Detalle del pico de reducción de óxidos para el sistema (a) PtPd, (b) PdPt y para (c) el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C con respecto al potencial para la reducción de óxidos del material de la coraza.

El cambio en la energía de adsorción para especies oxigenadas en las BNPs puede surgir principalmente de los cambios en la composición y estructura cristalina (efecto electrónico) y del arreglo local de los sitios activos sobre la superficie (efecto geométrico).¹⁰⁰



Debido a que las BNPs de PtPd y PdPt presentan características estructurales y tamaños similares, además por la poca diferencia en los parámetros de red de Pt y Pd, la deformación de la red superficial (efecto de tensión) no sería tan significativa y por otro lado, el efecto geométrico tiene mayor influencia en una estructura tipo aleación. Entonces, es probable que la diferencia en la energía de adsorción se centre en la composición elemental de las BNPs que se refleja en el espesor de la coraza, donde los efectos electrónicos son más sensibles con respecto a un esfuerzo de tensión.

Se observa para ambos sistemas que las características de reducción de óxidos se desplazan sistemáticamente con el contenido de Pd o Pt en la superficie. Con el incremento en el espesor de la coraza, la interacción de los átomos de la superficie con el núcleo se vuelve cada vez más débil y el potencial de reducción de óxidos adopta un valor similar al del metal de la coraza puro. En los metales puros, el potencial de PtO_{red} es más positivo que el valor de PdO_{red} , lo que significa que la formación de óxidos para Pt tiene lugar a potenciales más altos que en el caso de Pd, por lo tanto, la fuerza de unión Pt-O es más débil que Pd-O,¹⁰³ comprobando que Pd presenta mayor tendencia a la oxidación superficial que Pt,^{4,104} debido a sus propiedades oxofílicas.

Por otro lado, el área bajo un pico voltamperométrico está relacionada con la carga involucrada en el proceso de adsorción y la carga está relacionada, según las leyes de Faraday, con la cantidad de especies adsorbidas que también se puede relacionar con el número de átomos en la superficie, por lo tanto, el área bajo el pico permite determinar la cantidad de especies adsorbidas.⁸⁸ Se puede observar que la densidad de corriente del pico de PdO_{red} es mucho mayor que en el caso de Pt, esto sugiere que durante el barrido anódico hay más especies de hidróxidos/óxidos metálicos disponibles en una superficie de Pd. Otro estudio ha reportado que el pico de reducción de óxido de Pd (II) se desplaza hacia valores menos positivos (mayor fuerza de unión Pd-O) a medida que aumenta el espesor del óxido,²¹ entonces el desplazamiento en el potencial del pico MO_{red} ha sido relacionado con la formación de especies oxigenadas y la cobertura de óxidos.^{93,105}



Modular la fuerza de unión de las especies oxigenadas es una tarea importante para optimizar la actividad catalítica de los electrocatalizadores. Durante el mecanismo de reacción para la oxidación de alcoholes, la activación del agua a bajos potenciales para suministrar especies OH^- es la clave para llevar a cabo diferentes pasos de reacción y prevenir la desactivación de la superficie catalítica por especies intermediarias envenenadoras, especialmente CO_{ads} . Por lo tanto, una concentración elevada de especies OH^- es esencial para promover la reacción de oxidación y lograr una oxidación completa de CO_{ads} a CO_2 . Sin embargo, cuando la concentración de OH^- se encuentra en exceso, puede causar una reacción competitiva entre la adsorción de moléculas del alcohol,¹⁰⁶ que desfavorece su adsorción por la alta cobertura de hidroxilo. Así que, se requiere un equilibrio sutil de las concentraciones de alcohol y OH^- , porque la prevalencia de cualquiera de las especies en la superficie del electrocatalizador puede dificultar la adsorción necesaria de ambas especies.⁹

En este caso, Pd adsorbe las especies intermediarias de oxígeno fuertemente, por lo tanto, reducir la energía del enlace Pd-O, puede mejorar los procesos catalíticos como lo indica el principio de Sabatier.¹⁰²

4.3.1.2. Oxidación de metanol

Los electrocatalizadores de AuPt/C, PtPd/C y PdPt/C fueron probados para evaluar su actividad catalítica para la oxidación de metanol. Se utilizó una solución acuosa de metanol a 1.0 M en medio alcalino (KOH a 0.3 M) previamente burbujeada con nitrógeno gas para eliminar el oxígeno disuelto de la solución. Se obtuvieron curvas de CV a una velocidad de barrido de 20 mV/s para una ventana de potencial de -0.65 a 0.90 V (vs. NHE), iniciando en el potencial VOC hacia un barrido positivo, las cuales se muestran en la figura 31.a, b y c para el sistema AuPt, PtPd y PdPt, respectivamente.



También se muestra su correspondiente gráfica con los valores de la actividad catalítica másica obtenida del pico de oxidación principal, esto para comparar los diferentes electrocatalizadores bimetálicos y monometálicos con el electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt/C R, representado por la línea horizontal rosa) para lo cual la corriente fue normalizada con respecto a la cantidad de fase activa presente en el electrocatalizador sobre el área del electrodo de trabajo.

En una curva de CV para la oxidación de moléculas orgánicas, típicamente se observan dos picos de oxidación. Se inicia en el potencial VOC hacia un barrido de potencial positivo y al inicio del pico de oxidación principal se presenta un flujo mínimo de corriente en estado estacionario entre -0.65 y -0.30 V (vs. NHE), rango de potencial correspondiente a la zona del hidrógeno, sin embargo las señales características de estos procesos fueron eliminadas, debido a la fuerte adsorción de intermediarios que surgen de la adsorción disociativa del alcohol en la región de bajo potencial (intermediarios de la deshidrogenación del alcohol).^{92,99,104} En el momento que la superficie del electrocatalizador adsorbe OH⁻ (aproximadamente a partir de -0.30 V (vs. NHE), el proceso de deshidrogenación puede ser acelerado con lo que se observa un incremento en la densidad de corriente.

Esto es, los intermediarios adsorbidos de la disociación del alcohol pueden ser eliminados oxidativamente de la superficie por interacción con las especies que contienen oxígeno adsorbido (M-OH_{ads}),⁹² indicando el potencial de inicio para la reacción de oxidación del alcohol¹⁰⁷ y a partir de ese potencial, la oxidación del alcohol procede continuamente de manera que la corriente aumenta con respecto al barrido de potencial. Sin embargo, a medida que la reacción avanza en relación al potencial, pueden existir otros pasos de reacción paralelos y competitivos como la generación y adsorción de CO, cambios en la adsorción del alcohol y OH⁻, saturación de sitios activos, dificultad para desadsorber productos y subproductos, entre otros factores que influyen en el rendimiento catalítico.



El barrido de potencial continua y la reacción de oxidación del alcohol presenta su máxima densidad de corriente, valor que se utiliza para hacer la evaluación de su actividad catalítica, pero cuando potenciales más positivos son alcanzados la formación de óxidos tiene lugar. Aunque, superficies delgadas de óxidos revelan conductividad metálica, la presencia de especies oxigenadas afecta la cinética de transferencia de electrones y el comportamiento de adsorción de reactivos, intermedios y productos.⁹² Por lo que, se observa una disminución en la densidad de corriente a altos potenciales, ya que la formación de M-O bloquea la adsorción de especies reactivas para la oxidación del alcohol.

Al cambiar la dirección de barrido, se genera un segundo pico de oxidación pero con menor densidad de corriente, esto por la pasivación de la superficie catalítica debido a la cobertura de óxidos, los cuales son reducidos a bajos potenciales. Por lo tanto, el segundo pico se asocia con la oxidación del alcohol y con la reactivación de la superficie catalítica al reducir la cobertura de óxidos, que le devuelven las condiciones adecuadas al electrocatalizador para un nuevo ciclo de oxidación.^{93,99,105,108,109}

Por otro lado, entre los diversos intermediarios formados durante la oxidación del alcohol, la oxidación de CO a CO₂ es una reacción lenta y requiere altos sobrepotenciales. Si en el proceso no se logra oxidar todo el CO, esta especie puede adsorberse y emerger como un hombro en el barrido hacia delante.¹⁰⁹ Por lo que el hombro anódico en la curva de CV para el electrocatalizador de AuPt (1:3)/C (figura 29.a) ha sido atribuido a CO_{ads} sobre sitios de Pt. Además, se localiza a 0.47 V (vs. NHE), potencial consistente con el mecanismo de reacción que indica que para un electrocatalizador de Pt son necesarios potenciales mayores a 0.5-0.6 V (vs. NHE) para alcanzar una oxidación completa a CO₂.

Los resultados presentados permiten reconocer que las BNPs son superiores a las NPs monometálicas con respecto a sus propiedades catalíticas. Así también, la composición elemental de las BNPs influye en la mejora de la actividad catalítica.



Los electrocatalizadores bimetalicos con las densidades de corriente más altas y que además superaron al electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt/C R, 2.79 A/cm₂ mg_{Pt}) fueron: para el sistema AuPt, el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C con 5.37 A/cm₂ mg_{Pt}, para el sistema PtPd, los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C y PtPd (1:1)/C, que mostraron densidades de corriente de 35.05 y 14.68 A/cm₂ mg_{Pd}, respectivamente, y del sistema PdPt, el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C con una actividad catalítica de 7.44 A/cm₂ mg_{Pt}. Por tanto, el orden creciente en la actividad catalítica para la oxidación de metanol con respecto a Pt/C R es de 1.92, 2.66, 5.26 y 12.56 veces más alta para los electrocatalizadores de AuPt (1:2)/C, PdPt (1:1)/C, PtPd (1:1)/C y PtPd (1:0.5)/C, respectivamente. Claramente, el sistema PtPd es superior a todos, seguido el sistema PdPt y finalmente el sistema AuPt.

Las reacciones electroquímicas requieren superar una energía de activación, traducida por la aplicación de un sobrepotencial. La reacción de oxidación de alcoholes es un proceso exigente que requiere el uso de materiales catalíticos para reducir el sobreponencial.³⁵ El potencial del pico principal de oxidación es bastante similar, no se observan cambios significativos entre las composiciones elementales de cada sistema. Pero si se presenta un ligero mejoramiento termodinámico con los sistemas PtPd y PdPt, el potencial del pico principal se centra alrededor de 0.11 V (vs. NHE) en comparación con 0.19 V (vs. NHE) para el sistema AuPt, que representa una reducción en el sobrepotencial de oxidación de 80 mV.

De acuerdo a estos resultados, se sugiere que el mejoramiento en la actividad catalítica para la oxidación de alcoholes se logra al balancear la energía de adsorción de especies OH⁻ como lo indica el principio de Sabatier, ni tan fuerte ni demasiado débil. Pd adsorbe fuertemente las especies oxigenadas, pero al combinarlo con Pt, efectos electrónicos surgen de la interacción entre los átomos de la coraza y el núcleo que afectan la energía de adsorción al debilitarla, cualitativamente se observa con un desplazamiento positivo en el potencial de reducción de óxidos como también ha sido reportado para el caso de BNPs de AuPd.¹¹⁰

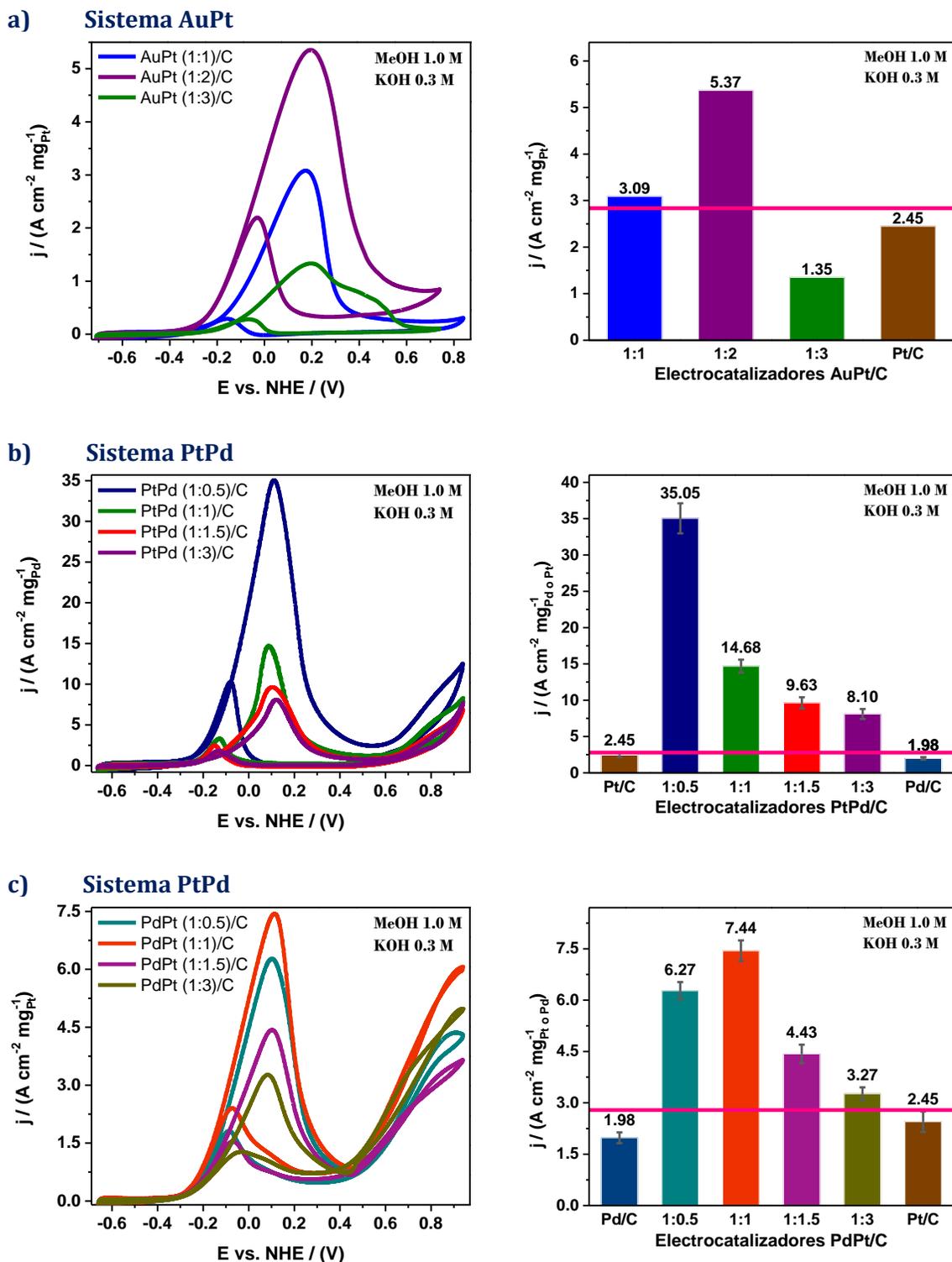


Figura 31. Curvas de voltamperometría cíclica para la oxidación de metanol y su gráfica comparativa de la actividad catalítica másica para el sistema (a) AuPt, (b) PtPd y (c) PdPt.



El electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C presentó un desplazamiento positivo en el potencial de reducción de óxidos de 70 mV y para PtPd (1:1)/C de 40 mV con respecto al Pd puro. El caso de Pt es lo contrario, no adsorbe tan fuerte las especies oxigenadas como Pd, entonces el mejoramiento de la actividad catalítica del electrocatalizador de PdPt (1:1)/C y AuPt (1:2)/C se debe a un ligero aumento en la fuerza de unión de Pt-O, que se presenta con un desplazamiento negativo en el potencial de reducción de óxidos de 10 mV y 20 mV con respecto al Pt puro, respectivamente.

Se puede notar que los valores del potencial de reducción de óxidos para los mejores electrocatalizadores bimetálicos son similares, -0.10 V (vs. NHE) para PtPd (1:0.5)/C, -0.11 V (vs. NHE) para PdPt (1:1)/C y -0.12 V (vs. NHE) para AuPt (1:2)/C, el mismo orden se presenta en cuanto al mejoramiento de la actividad catalítica, proporcionando evidencia que el efecto electrónico es muy sensible a la composición elemental y además de una adecuada modificación de la superficie de las BNPs, se requiere una buena selección del metal para el núcleo y para la coraza. Es decir, la suma de múltiples efectos que trabajan sinérgicamente, logran un desempeño óptimo del electrocatalizador.

4.3.2. Sistema PtPd y PdPt

4.3.2.1. Oxidación de etanol

La evaluación de las propiedades catalíticas continuó para los sistemas PtPd y PdPt por presentar mejor comportamiento electroquímico que el sistema AuPt. Además, se ha reportado que Pd es más activo para la oxidación de etanol que para metanol en medio alcalino, incluso más activo que Pt.⁵ En la figura 32.a y b se muestran las curvas de CV junto con la gráfica comparativa de los valores de la actividad catalítica másica obtenidos del pico de oxidación principal para el sistema PtPd y PdPt, respectivamente.



Las curvas de CV fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 20 mV/s para una ventana de potencial de -0.65 a 0.90 V (vs. NHE), iniciando en el potencial VOC hacia un barrido positivo, usando una solución acuosa de etanol a 1.0 M en medio alcalino (0.3 M a KOH), previamente burbujeada con nitrógeno gas para eliminar el oxígeno disuelto de la solución.

Las curvas de CV para la oxidación de etanol también presentan dos picos de oxidación como fue descrito en la sección anterior. Se puede comprobar que las BNPs son superiores catalíticamente que las NPs monometálicas. También, se observa un efecto similar en la dependencia de la composición elemental con la mejora en la actividad catalítica de los electrocatalizadores bimetálicos, solo que para la oxidación de etanol resultan densidades de corriente más altas comparadas con la oxidación de metanol. Así también se observa que efectivamente el Pd presenta una densidad de corriente más alta que el Pt/C y el Pt/C R. La razón de la alta actividad catalítica para la oxidación de etanol que para metanol sobre Pd, se basa en el mecanismo de reacción para la oxidación de alcoholes debido que el enlace C-H del metanol es más fuerte que del etanol, por lo que es comprensible que resulte una actividad catalítica menor para la oxidación de metanol que para etanol.⁵

Los electrocatalizadores bimetálicos de los sistemas PtPd y PdPt con las densidades de corriente más altas y que además superaron al electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt/C R), el cual se representa con la línea horizontal rosa dentro de la gráfica comparativa con un valor de 3.07 A/cm₂ mg_{Pt} fueron: el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C con 42.09 A/cm₂ mg_{Pd}, el electrocatalizador de PtPd (1:1)/C con 14.68 A/cm₂ mg_{Pd} y con 8.58 A/cm₂ mg_{Pt} el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C. Valores que corresponden a una actividad catalítica de 13.71, 7.76 y 2.79 veces más alta con respecto a Pt/C R, respectivamente.

También se puede observar que cuando la actividad catalítica alcanza su valor máximo, empieza a disminuir con el incremento en la cantidad del metal de la coraza. Este efecto es más notable para el sistema PdPt, donde la actividad catalítica es muy similar al Pt puro en una relación molar de 1:3, este comportamiento también ha sido reportado para electrocatalizadores de AuPt, debido a la disminución de los efectos electrónicos.¹ Así mismo, se mantiene la misma tendencia que en la oxidación de metanol, el sistema PtPd presenta los electrocatalizadores más activos.

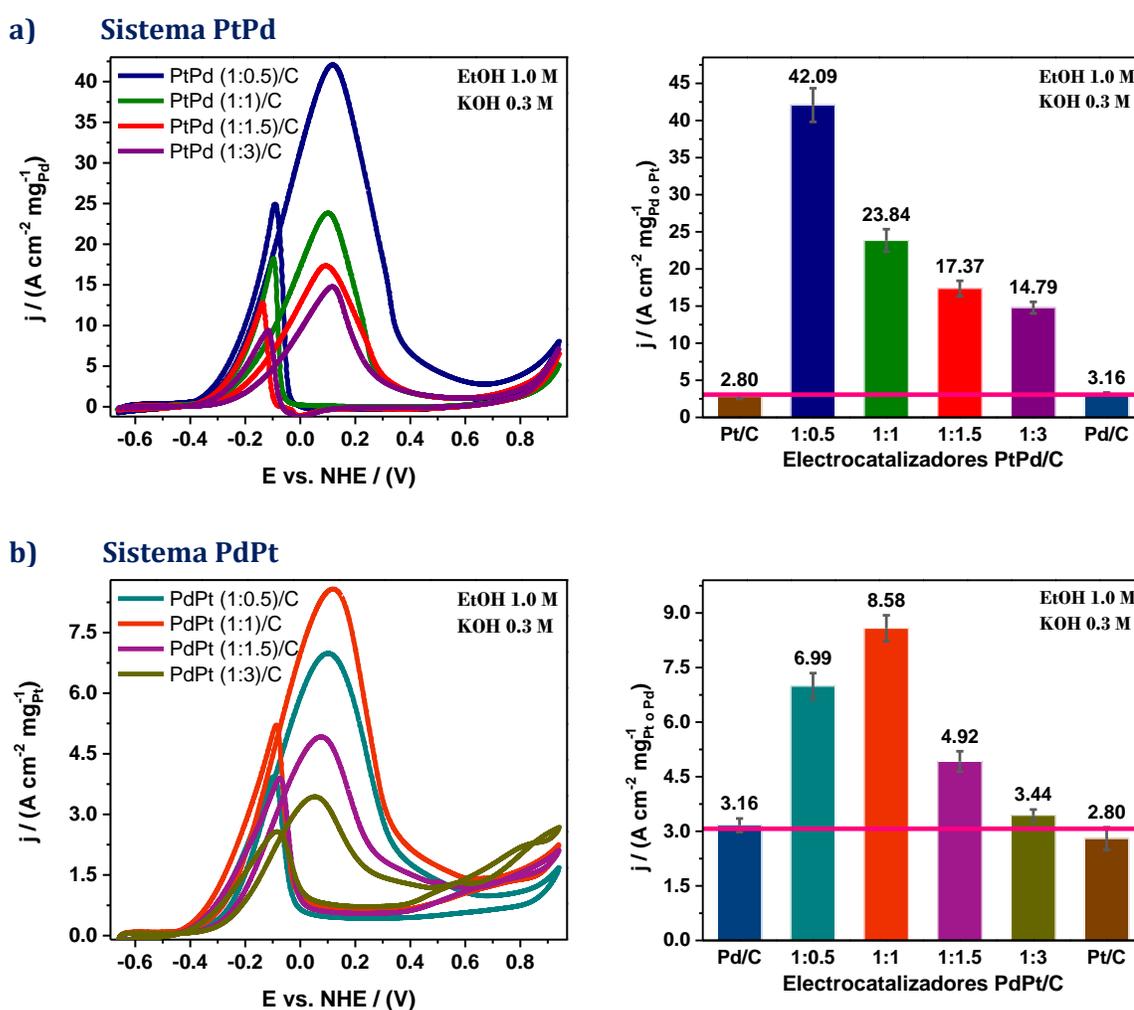


Figura 32. Curvas de voltamperometría cíclica para la oxidación de etanol y su gráfica comparativa de la actividad catalítica para el sistema (a) PtPd y (b) PdPt.



4.3.2.2. Efecto de la concentración de alcohol en la reacción de oxidación

Se analizaron los tres mejores electrocatalizadores de los sistemas PtPd y PdPt que presentaron mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol y etanol a 1.0 M. En este caso se evaluó la actividad catalítica utilizando soluciones acuosas de metanol y etanol en un rango de concentración de 0.1 a 3.0 M en medio alcalino (KOH a 0.3 M), previamente burbujeada con nitrógeno gas para eliminar el oxígeno disuelto de la solución. Las curvas de CV obtenidas a una velocidad de barrido de 20 mV/s para una ventana de potencial de -0.65 a 0.90 V (vs. NHE), iniciando en el potencial VOC hacia un barrido positivo, se muestran en la figura 33.a, b y c para los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C, PtPd (1:1)/C y PdPt (1:1)/C tanto para la oxidación de metanol como para etanol, respectivamente.

En general, las curvas de CV independientemente del tipo de alcohol y electrocatalizador presentan un comportamiento catalítico similar. Los electrocatalizadores fueron probados en diferentes concentraciones de alcohol y el efecto en la densidad de corriente del pico principal de oxidación durante el barrido positivo fue evaluado. Se observa un incremento en la densidad de corriente al aumentar la concentración del alcohol, este comportamiento se debe a un aumento en la adsorción de intermediarios de la deshidrogenación del alcohol, consecuentemente más sitios catalíticos pueden ser ocupados. A bajas concentraciones, los sitios activos pueden no ser totalmente cubiertos por estos intermediarios, afectando la densidad de corriente del pico anódico,^{92,99} pero a medida que la concentración del alcohol aumenta, la cobertura de intermediarios de la deshidrogenación del alcohol incrementa, reflejando densidades de corriente más altas. Sin embargo, para explicar por qué a concentraciones altas de alcohol, la linealidad en el incremento de la densidad de corriente se pierde e incluso para el caso de Pt/C y Pt/C R a una concentración de 3.0 M de metanol se presenta una disminución en la actividad catalítica como se observa en la gráfica insertada de la figura 32.a, se tiene que considerar el cambio en la cobertura de especies oxigenadas con el incremento en la concentración del alcohol durante el barrido de potencial.



A bajos potenciales, la adsorción de OH^- puede considerarse independiente de la concentración del alcohol, ya que la adsorción de moléculas de alcohol está lejos de ser saturada y rara vez bloquea la adsorción de especies OH^- , pero a concentraciones altas de alcohol y a medida que avanza el barrido de potencial, la cobertura de los adsorbatos, incluidos los intermediarios de la deshidrogenación del alcohol y especies OH^- , aumenta gradualmente, por lo tanto, la competencia entre los dos procesos de adsorción cada vez se vuelve más significativos. La adsorción de intermediarios de la deshidrogenación del alcohol para soluciones con alta concentración de alcohol será dominante a potenciales altos y la adsorción de especies OH^- se bloqueará en gran medida. Como resultado de los procesos de adsorción, se produce una cobertura excesiva de intermediarios de la deshidrogenación del alcohol y una cobertura insuficiente de OH_{ads}^- . Este desequilibrio en la cobertura de los dos adsorbatos conducirá a una disminución en la densidad de corriente, ya que una actividad catalítica máxima solo se alcanza con una cobertura intermedia y balanceada de especies OH_{ads}^- y moléculas de alcohol adsorbidas.⁹²

Resumiendo, en concentraciones bajas a moderadas de alcohol, las especies OH^- están disponibles en exceso y las moléculas de alcohol adsorbidas son insuficientes, entonces la reacción es controlada por difusión, con el incremento en la concentración de alcohol, la reacción es afectada o inhibida por los intermedios de reacción adsorbidos que saturan los sitios activos y una insuficiente disponibilidad de OH^- en la solución¹⁰⁷ que se vuelve más significativa a altos potenciales, debido a que el pH interfacial a potenciales más altos disminuye por el consumo de OH^- que no está contrarrestado por la difusión de especies OH^- desde la solución a la interfase.²² Por lo tanto, la reacción deja de ser controlada por difusión y otros factores están presentes como la baja densidad de centros catalíticos y/o la difícil para la desorción de los subproductos y productos.⁹

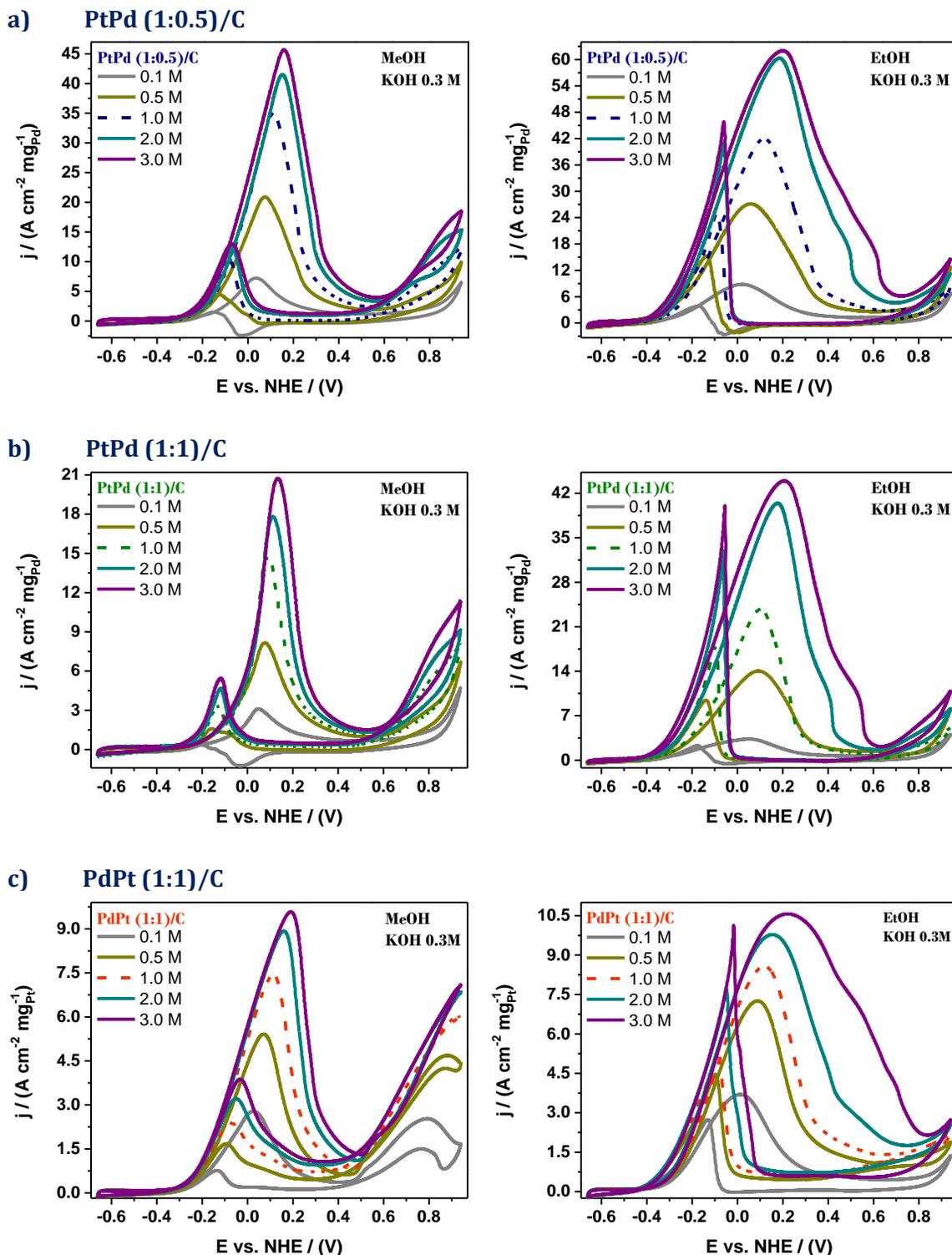


Figura 33. Curvas de voltamperometría cíclica para la oxidación de metanol (izquierda) y etanol (derecha) a diferente concentración de alcohol para (a) PtPd (1:0.5)/C, (b) PtPd (1:1)/C y (c) PdPt (1:1)/C.



Entre otros efectos, se observa un ligero desplazamiento positivo en el potencial del pico de oxidación tanto hacia adelante como hacia atrás, esto se debe a que existe un aumento en la concentración de especies orgánicas no oxidadas que están fuertemente adsorbidas en la superficie de los electrocatalizadores que requieren mayor potencial para ser oxidadas. También, debido a la acumulación de especies que requieren ser oxidadas, se presenta un ensanchamiento de los picos, además se presenta un ligero desplazamiento negativo en el potencial de inicio con el aumento en la concentración de alcohol, ya que la difusión del alcohol hacia la interfase de los electrocatalizadores se acelera y eventualmente promueve la reacción de oxidación.

Por otro lado, el mecanismo de la reacción de oxidación de etanol es un proceso relativamente más complejo que la oxidación de metanol, involucra varias etapas, reacciones competitivas y más especies intermediarias. En las curvas de CV para concentraciones mayores a 1.0 M se observa un pequeño hombro en el pico de oxidación principal, es probable que durante la oxidación de etanol no todos los intermediarios logren una oxidación completa por el mecanismo directo, por lo que especies que no logran ser oxidadas a CO₂ o algún subproducto, se adsorban y pequeñas señales emerjan de los procesos de adsorción.

La figura 34.a y b muestra las densidades de corriente del pico principal para la oxidación de metanol y etanol al incrementar su concentración, respectivamente. También se muestran los resultados de los electrocatalizadores de Pt/C, Pd/C y comercial de Pt/C (Pt/C R) como referencia, confirmando una actividad catalítica ligeramente más alta de Pd/C para la oxidación de etanol que para metanol y con una densidad de corriente mayor que Pt/C, además se observa una notable mejora en la actividad catalítica con los electrocatalizadores bimetálicos con respecto a sus contrapartes monometálicas.

Los electrocatalizadores del sistema PtPd presentaron un aumento en la actividad catalítica más significativo que el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C. Se puede observar que la densidad de corriente inicial para PtPd (1:1)/C y PdPt (1:1)/C tanto para la oxidación de metanol como para etanol son similares, pero a medida que incrementa la concentración del alcohol, el electrocatalizador de PtPd (1:1)/C presenta una actividad catalítica muy superior al electrocatalizador de PdPt (1:1)/C. El electrocatalizador de PtPd (1:1)/C presentó un incremento en la densidad de corriente para la oxidación de metanol a 3.0 M de 6.69 veces la actividad catalítica inicial (metanol a 0.1 M), en cambio el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C mostro un incremento de 3.44 en las mismas condiciones. En cuanto a la oxidación de etanol, la actividad catalítica del electrocatalizador de PtPd (1:1)/C a una concentración de 3.0 M de etanol incremento 13.15 veces con respecto a la actividad catalítica inicial (etanol a 0.1 M), mientras que un incremento de tan solo 2.86 fue observado para el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C durante las mismas condiciones.

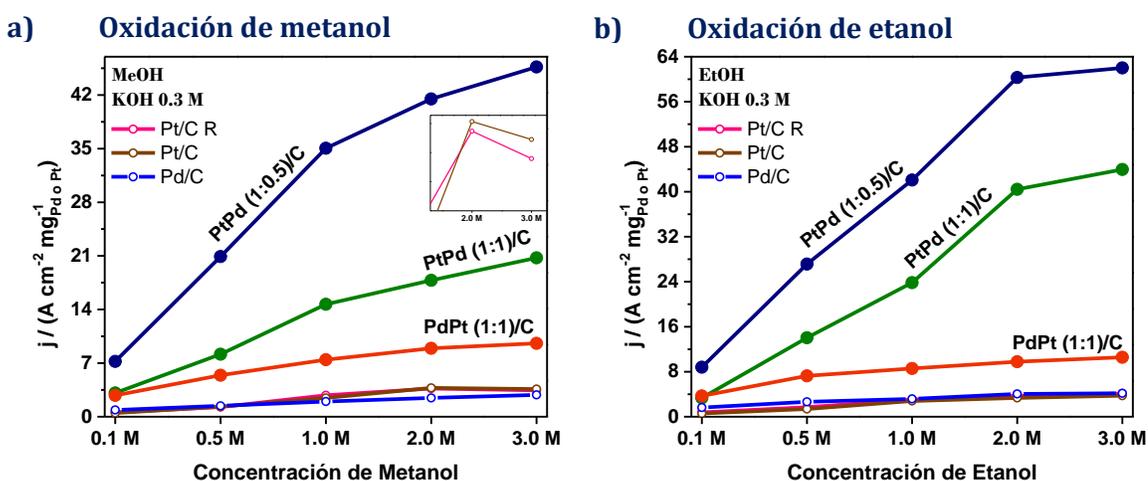


Figura 34. Comportamiento de la actividad catalítica en función de la concentración de (a) metanol y (b) etanol para los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C, PtPd (1:1)/C, PdPt (1:1)/C, Pt/C, Pd/C y comercial de Pt/C (Pt/C R).



Estos resultados permiten reconocer que el sistema PtPd sigue siendo superior a los demás sistemas y al electrocatalizador comercial de Pt/C. Además, la concentración de alcohol más adecuada para un buen desempeño de los electrocatalizadores, manteniendo constante la concentración de electrolito soporte, no debería superar una concentración de 3.0 M para prevenir procesos competitivos entre la adsorción del alcohol y especies OH⁻, lo que concuerda con algunos estudios que han reportado que la mejor concentración de metanol en una celda de combustible de metanol directo (DMFC) es de solo 2.0 M.¹¹¹

4.3.2.3. Estabilidad y pérdida de actividad catalítica

Además de una alta actividad catalítica, la estabilidad a largo plazo de los electrocatalizadores es un criterio significativo para su aplicación práctica en celdas de combustible (FCs). En este sentido, se realizaron mediciones de CA para estudiar la estabilidad y la pérdida de densidad de corriente para los electrocatalizadores bimetálicos de PtPd (1:0.5)/C, PtPd (1:1)/C y PdPt (1:1)/C, los cuales presentaron mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol y etanol, así como los electrocatalizadores monometálicos de Pd/C, Pt/C y comercial de Pt/C que son utilizados como referencia.

En la figura 35.a y b se muestran las curvas de CA durante la oxidación de metanol y etanol, respectivamente. Las mediciones se realizaron en una solución acuosa de alcohol a 1.0 M en medio alcalino (KOH a 3.0 M) durante 30 minutos a un potencial constante, obtenido del valor para el potencial de medio pico de oxidación principal. Antes de la medición la solución fue burbujeada con nitrógeno gas para eliminar el oxígeno disuelto y los electrocatalizadores fueron activados a través de ciclos de perfil electroquímico.

En un tiempo inicial se tiene la más alta actividad catalítica debido que la mayoría de los sitios activos están libres de especies adsorbidas, pero a medida que la reacción avanza, los sitios catalíticos son ocupados, donde la capacidad del electrocatalizador para realizar múltiples reacciones simultáneas, por ejemplo, una adecuada velocidad de adsorción disociativa del alcohol en balance con una buena adsorción de especies OH^- junto con una buena habilidad para la desorción de intermediarios, subproductos y productos, determinan el desempeño catalítico del material, que en gran medida, la composición elemental juega un papel importante. Es decir, la disminución de la densidad de corriente con el tiempo podría atribuirse a las especies intermediarias acumuladas en los sitios activos durante el desarrollo de la reacción de oxidación¹¹² que envenenan la superficie del electrocatalizador. Entonces, que tan rápido disminuye o que tanto es la pérdida en la actividad catalítica depende de la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie del electrocatalizador. Se puede observar de la figura 35.a y b, que los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C y PtPd (1:1)/C muestran un decaimiento en su actividad catalítica más lento y mantienen una densidad de corriente mucho más alta que el electrocatalizador de PdPt (1:1)/C, Pd/C, Pt/C y el comercial de Pt/C durante la medición.

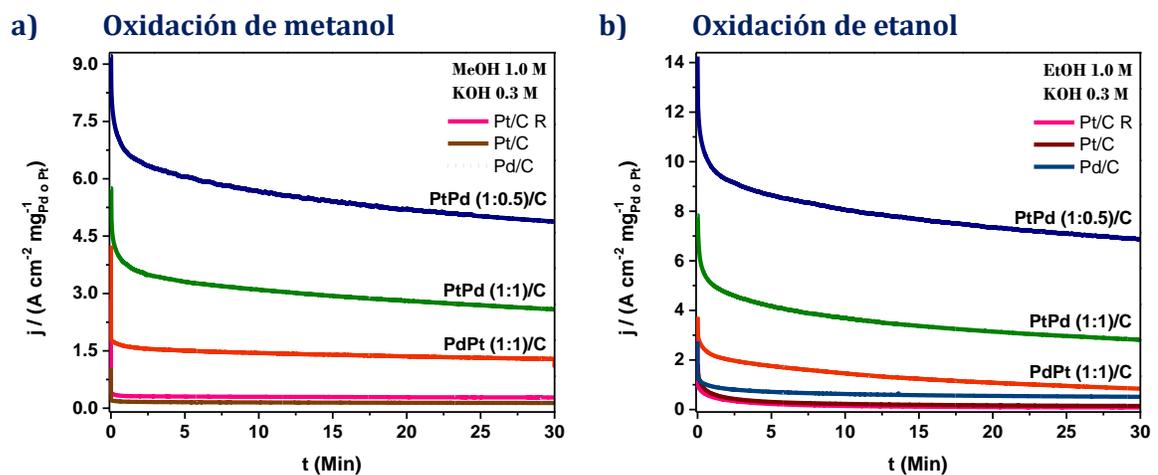


Figura 35. Curvas de cronoamperometría obtenidas en el potencial de medio pico de oxidación para los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C, PtPd (1:1)/C, PdPt (1:1)/C, Pt/C, Pd/C y el comercial de Pt/C (Pt/C R) durante la oxidación de **(a)** metanol y **(b)** etanol.



En la tabla 4 se muestran los valores de la densidad de corriente al inicio y al término de la prueba. Al final, la actividad catalítica para la oxidación de metanol (etanol) disminuyó 47% (51%) para PtPd (1:0.5)/C, para PtPd (1:1)/C 55% (64%), para PdPt (1: 1)/C 74% (77%), 79% (81%) para Pd/C, 86% (92%) para Pt/C y 88% (95%) para el electrocatalizador comercial de Pt/C. Estos resultados soportan que el Pd es más estable y presenta menor envenenamiento por CO que Pt puro, además como puede observarse todos los electrocatalizadores presentaron una mayor disminución en la actividad catalítica durante la oxidación de etanol que para metanol.

Tabla 4. Valores de densidad de corriente al inicio y al final de la prueba de cronoamperometría con su correspondiente disminución de la actividad catalítica durante la oxidación metanol y etanol.

Electrocatalizador	Metanol 1.0 M			Etanol 1.0 M		
	j _{Inicial}	j _{Final}	Disminución de j	j _{Inicial}	j _{Final}	Disminución de j
	(A/cm ² mg _{Pt o Pd})			(A/cm ² mg _{Pt o Pd})		
PtPd (1:0.5)/C	9.22	4.88	47%	14.25	6.88	51%
PtPd (1:1)/C	5.76	2.59	55%	7.84	2.81	64%
PdPt (1:1)/C	4.25	1.09	74%	3.75	0.84	77%
Pd/C	0.59	0.12	79%	2.75	0.51	81%
Pt/C	1.04	0.14	86%	1.80	0.14	92%
Pt/C R	1.25	0.15	88%	1.91	0.09	95%

Electrocatalizadores con una buena habilidad para la desorción oxidativa de especies intermediarias responsables del envenenamiento, principalmente CO, presentarán mayores densidades de corriente y mantendrán una alta actividad catalítica durante más tiempo. En el caso contrario que el material no presente buena tolerancia al CO, es envenenado, que se refleja en la rápida disminución de la densidad de corriente en los primeros minutos y continúa durante la medición.



Por lo tanto, la superficie se vuelve inestable y fenómenos tales como cristalización, segregación de la superficie metálica y aglomeración/agregación de partículas pueden ocurrir para crear nuevos sitios catalíticos.¹¹³

En la figura 36.a y b se muestran imágenes de SEM de los electrocatalizadores de PtPd (1:0.5)/C y PdPt (1:1)/C, respectivamente. Las imágenes corresponden a los materiales antes y después de la medición de CA en una solución acuosa de metanol a 1.0 M. Cualitativamente, de forma general, después de la prueba se siguen observando macroporos y buena dispersión de los agregados de partículas del material de soporte, pero se observan ligeros cambios en la aglomeración de las BNPs, mostrando un mayor efecto de aglomeración en las BNPs de PdPt (1:1) en comparación con las BNPs de PtPd (1:0.5), sin embargo se observan unas cuantas BNPs de PtPd (1:0.5) sueltas, lo que sugiere que la aglomeración de las BNPs tiene un efecto más significativo en la disminución de la actividad catalítica que pudiera asociarse con la estabilidad del material, por lo tanto, el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C mantiene buenas características de la superficie después de la prueba de CA. Aunque, se recomienda realizar un análisis más profundo a través de STEM y/o XPS para también observar cambios estructurales en las BNPs, cambios en la composición de la superficie y en los estados de oxidación.

Hasta aquí, los resultados confirman que el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C muestra superior densidad de corriente para la oxidación de metanol y etanol debido a un balance entre la adsorción de moléculas de alcohol y de especies OH⁻, consecuencia del debilitamiento en la energía de unión de especies oxigenadas, por lo que logra mantener su alta actividad catalítica con el incremento en la concentración del alcohol. Además, presenta una buena estabilidad con la menor pérdida de su actividad catalítica, lo que sugiere una buena desorción de especies intermediarias de envenenamiento, para soportar este hecho, las habilidades de anti-envenenamiento para CO fueron evaluadas más adelante.

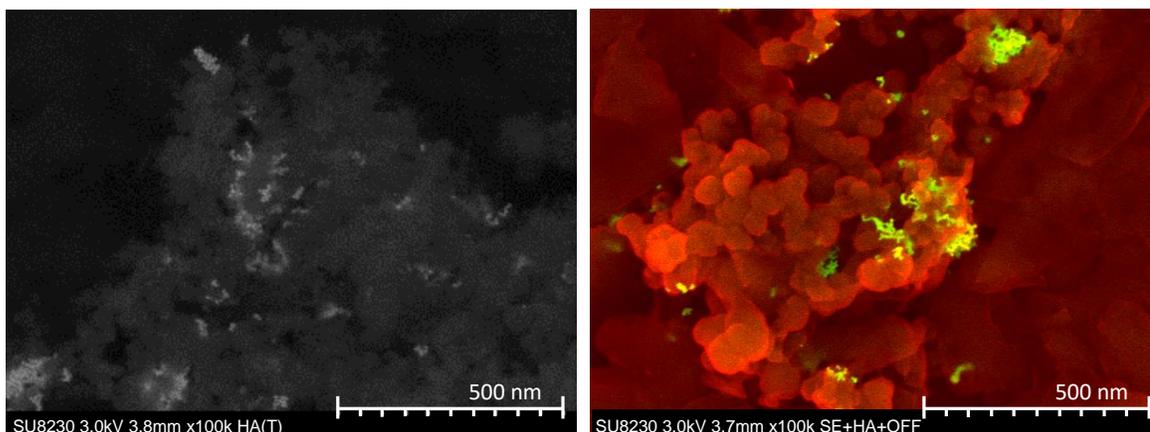
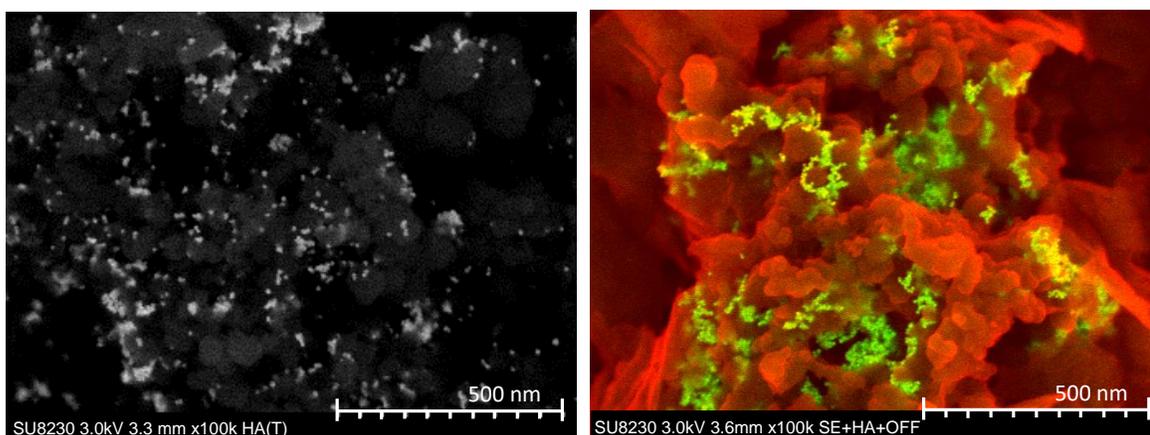
a) PtPd (1:0.5)/C**b) PdPt (1:1)/C**

Figura 36. Imágenes de SEM del electrocatalizador de **(a)** PtPd (1:0.5)/C y **(b)** PdPt (1:1)/C antes (izquierda) y después (derecha) de la prueba de cronoamperometría durante la oxidación de metanol.

4.3.2.4. Análisis de adsorción y desorción de CO

Un alto desempeño catalítico de los electrocatalizadores implica la optimización de la actividad catalítica, una buena estabilidad que se refleja en su vida útil y habilidades mejoradas de anti-envenenamiento para CO, que en conjunto determinan la eficiencia para la FC.



El CO es la principal especie intermediaria responsable del envenenamiento del electrocatalizador y su consecuente pérdida de actividad catalítica, esto debido que las especies de CO se adsorben fuertemente en la superficie del electrodo, bloqueando los sitios activos, evitando la adsorción y posterior oxidación de moléculas de alcohol. Entonces, la eficiencia de un electrocatalizador se enfoca en la habilidad de oxidar CO junto con el combustible para mantener su actividad catalítica por más tiempo. La oxidación de CO ha sido estudiada y se propuso el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), donde el CO adsorbido interactúa con especies adsorbidas que contienen oxígeno para producir CO_2 . Es más probable que las especies oxigenadas sean OH^- , que se generan a través de la oxidación parcial del agua. Por lo tanto, la velocidad de oxidación de CO depende de un balance entre la adsorción de especies OH^- y la cobertura de CO_{ads} sobre la superficie del electrocatalizador para el acoplamiento CO-OH.¹⁶

Experimentalmente, la oxidación de CO es comúnmente investigada usando voltamperometría de desorción de CO (CO stripping), en la que una capa de CO se dosifica previamente en la superficie y luego se oxida durante un barrido de potencial en un electrolito libre de CO.¹¹⁴ La reacción de oxidación de metanol presenta mayor selectividad hacia la ruta donde se forma CO como especie intermediaria para dar una oxidación completa a CO_2 en comparación con la oxidación parcial de etanol, en la cual, el ácido acético es el producto principal. Consecuentemente, la generación de CO es más alta durante la oxidación de metanol, por lo que se puede diseñar un análisis alternativo para estudiar la adsorción y oxidación de CO, que consiste en una prueba de CA, utilizando una solución acuosa de metanol a 1.0 M en medio alcalino (KOH a 0.3 M) durante una hora en el potencial de medio pico, localizado en la región de bajos potenciales, donde la transformación de los intermediarios al producto es el rds.⁹³ Por lo tanto, en el potencial de medio pico tiene lugar la reacción de interés, la oxidación de CO¹⁶ a través del mecanismo de LH. De esta forma, durante la medición de CA se espera la formación de CO y a través de dos ciclos continuos de VC en una solución acuosa fresca de electrolito soporte (KOH a 0.3 M), la evaluación de la tolerancia al CO puede realizarse.



En la figura 37.a, b, c, d, e y f se muestran las curvas de VC en medio alcalino (KOH a 0.3 M) después de la medición de CA por una hora para el electrocatalizador de Pd/C, PtPd (1:0.5)/C, PtPd (1:1)/C, Pt/C, PdPt (1:1)/C y Pt/C R, respectivamente. Se presentan dos ciclos de CV, el ciclo 1 refleja el efecto de la adsorción de CO en la superficie del electrocatalizador, una superficie envenenada por CO presenta ausencia de las señales características para la desorción de hidrógeno y se espera la presencia de un pico asociado al CO_{ads} . Los electrocatalizadores de la figura 35, claramente presentan una región de CO_{ads} , que se muestra coloreada en las curvas de CV, a excepción del electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C. Adicionalmente, Pt/C, Pt/C R y PdPt (1:1)/C presentan la eliminación del pico de H_{des} fuertemente unido y una disminución en la señal de H_{des} débilmente unido y los electrocatalizadores de Pd/C y PtPd (1:1)/C muestran ausencia de la zona de desorción de hidrógeno y adsorción de OH^- , en cambio para PtPd (1:0.5)/C solo se observa una disminución en el pico de H_{des} . Estas características confirman una notable generación de CO durante la oxidación de metanol y su posterior adsorción sobre la superficie del electrocatalizador ya depende de las propiedades de anti-envenenamiento para CO de cada material.

Más de una señal para la adsorción de CO puede observarse, las posiciones de los picos están relacionadas con diferentes energías de unión de CO sobre los sitios activos,^{88,95} tal es el caso de los electrocatalizadores monometálicos de Pt/C, Pt/C R y Pd/C que presentan dos zonas de CO_{ads} . Entonces, las posiciones de los picos de CO_{ads} revelan la facilidad con la que el electrocatalizador puede oxidar el CO.¹¹⁴ Las curvas de CV permiten reconocer que es más fácil oxidar el CO con el electrocatalizador de PtPd (1:1)/C debido a un cambio negativo en el pico de CO_{ads} con respecto a su contraparte de Pd/C. Mientras que para PdPt (1:1)/C no hubo cambio en la posición del pico de CO_{ads} con respecto a Pt/C o Pt/C R, que también vale mencionar que ambos electrocatalizadores, Pt/C sintetizado y el comercial de Pt/C presentan un comportamiento similar.



En el ciclo 2 debería ocurrir la oxidación del CO_{ads} , consecuentemente la señal de CO_{ads} se eliminaría y se observaría un perfil electroquímico característico del material. Para Pd/C, PtPd (1:1)/C y PdPt (1:1)/C, prácticamente el CO_{ads} se oxidó por completo y para PtPd (1:0.5)/C la densidad de corriente del pico de H_{des} aumentó, observando efectivamente las señales de oxidación-reducción propios de cada electrocatalizador. Sin embargo, para los electrocatalizadores de Pt/C y Pt/C R la región de CO_{ads} todavía puede observarse, mostrando aun características de una superficie envenenada, lo que sugiere una pobre habilidad para la eliminación oxidativa de CO_{ads} .

Este análisis permite soportar que los electrocatalizadores bimetálicos exhiben una mejora en la capacidad de anti-envenenamiento para CO con respecto a los monometálicos de Pd/C, Pt/C y al comercial de Pt/C. Sin embargo, la ausencia de la zona de desorción de hidrógeno es característica para superficies envenenadas por CO, por lo tanto, el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C presenta una capacidad superior para la tolerancia al CO, ya que solo se observó la disminución de la señal de desorción de hidrógeno y no se alcanza a percibir el pico de CO_{ads} , sugiriendo que los sitios activos no fueron bloqueados por la adsorción de CO. Visto desde otro enfoque, no hay acumulación de esta especie envenenadora debido a su fácil y rápida desorción oxidativa, que solamente se logra manteniendo un balance adecuado con la adsorción de especies OH^- como ya ha sido estudiado y lo indica el mecanismo de LH, por lo que se logra una continua adsorción disociativa de metanol junto con la oxidación de CO, que permite mantener su alta actividad catalítica.

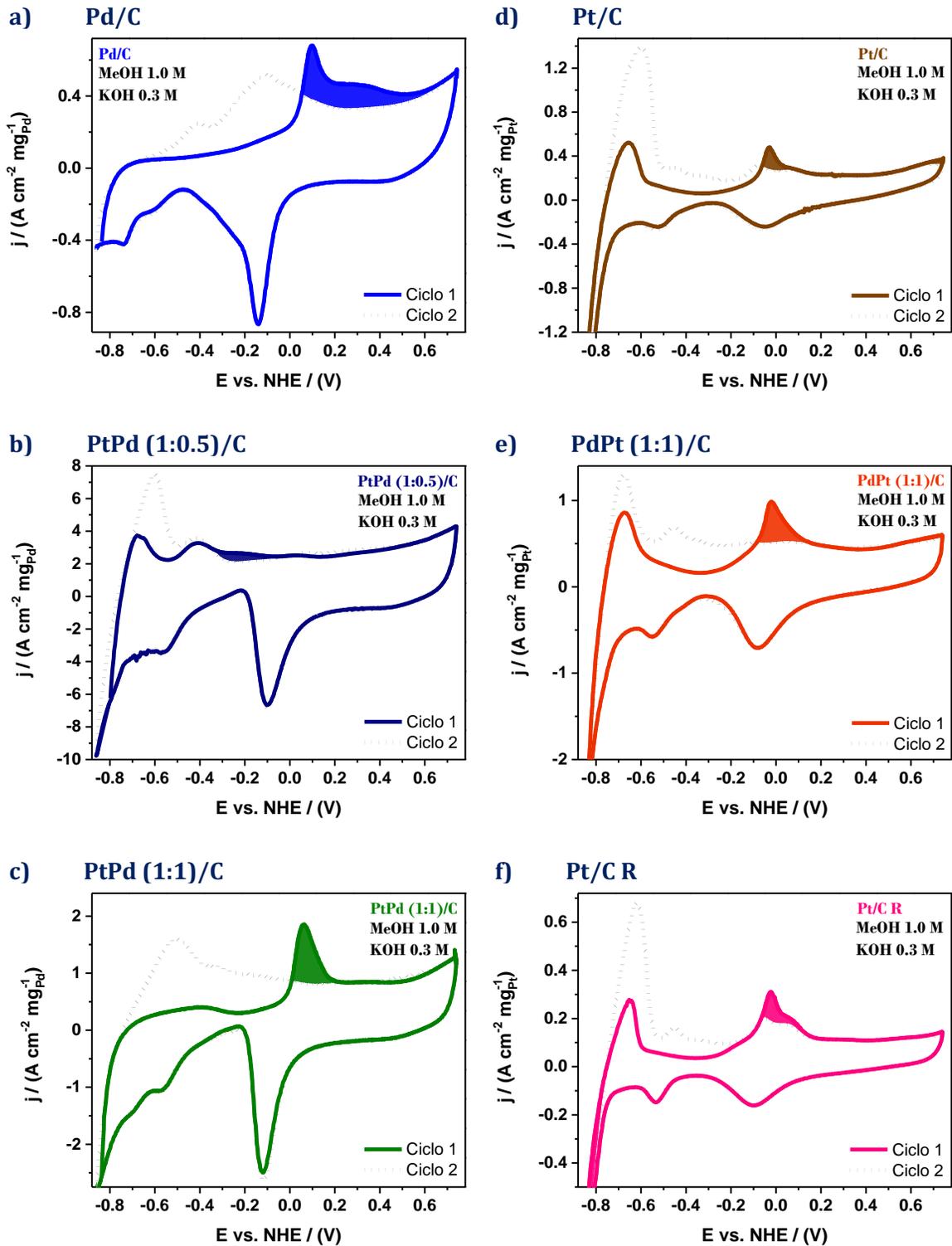


Figura 37. Tolerancia al CO durante la oxidación de metanol del electrocatalizador de (a) Pd/C, (b) PtPd (1:0.5)/C, (c) PtPd (1:1)/C, (d) Pt/C, (e) PdPt (1:1)/C y (f) el comercial de Pt/C (Pt/C R).



4.4. Simulación por dinámica molecular

Los resultados experimentales de la caracterización estructural para las BNPs son consistentes entre sí y con las propiedades de oxidación-reducción de la superficie de los electrocatalizadores, analizadas a través de los perfiles electroquímicos. El sistema PtPd presentó notables propiedades catalíticas que superan el desempeño del sistema AuPt y PdPt y del electrocatalizador comercial de Pt/C para la oxidación de alcoholes. Por esta razón es de gran interés seguir explorando las propiedades de su estructura. Se cuenta con un análisis de las características estructurales y electroquímicas, que muestra evidencia y alta probabilidad de la síntesis de BNPs de PtPd con estructura núcleo-coraza, donde el Pd se encuentra principalmente en la superficie y la cantidad de átomos presentes en la coraza incrementa en relación a la composición elemental, este ordenamiento de los átomos permite una mejor utilización de la fase activa, disminuyendo la cantidad de metal noble, sin comprometer su actividad catalítica, incluso se ve mejorada debido a efectos sinérgicos de una estructura bimetálica. Sin embargo, durante la aplicación práctica de los electrocatalizadores, fenómenos de segregación atómica de la superficie junto con una dilución/oxidación pueden ocurrir, cambiando su composición y estructura que se refleja en el rendimiento catalítico. En este sentido, simulaciones por dinámica molecular son de gran valor para obtener información de la estabilidad y evolución de la estructura de las BNPs.

En la figura 38 se muestra a través de gráficas y modelos, los resultados de la dependencia de la temperatura con el número de átomos de la superficie durante un proceso sucesivo de calentamiento y enfriamiento para una nanopartícula bimetálica de PtPd (1:1) con una estructura inicial tipo aleación y morfología cuboctaedral. A lo largo del proceso, la estructura experimenta considerables transformaciones estructurales y el fenómeno de difusión atómica tiene lugar.⁸¹



Con respecto al fenómeno de difusión atómica, en la gráfica correspondiente a la etapa de calentamiento se puede apreciar que antes de comenzar el proceso, se muestra una cantidad ligeramente mayor de átomos de Pd en la superficie con respecto a Pt. Cuando se inicia el calentamiento, principalmente los átomos de la superficie son los que participan en el fenómeno de fusión y a medida que se alcanza la temperatura de fusión (T_f), los átomos del interior de la nanopartícula se involucran en el proceso, alcanzando un estado líquido que permanece hasta completar el calentamiento a 1600 K. Se puede notar que los átomos de Pd se mantienen en la superficie y además, átomos subsuperficiales comienzan a migrar hacia la superficie, mientras que los átomos de Pt se difunden hacia el interior, presenciando un fenómeno de segregación que se hace más significativo con el incremento de la temperatura hasta alcanzar la T_f , subsecuentemente, el ordenamiento de los átomos se mantiene y permanece durante todo el proceso de enfriamiento más allá de la temperatura de solidificación (T_s) como se observa en la gráfica relacionada con la etapa de enfriamiento.

También en la figura 38 se muestra una representación gráfica a través de modelos, que muestra la evolución de los átomos de la superficie de la nanopartícula durante todo el proceso, iniciando a una temperatura de 300 K, seguido 1000 K y 1125 K para finalizar el calentamiento a 1600 K, temperatura que marca el inicio del enfriamiento y termina con la temperatura inicial, mostrando una temperatura intermedia de 930 K. En cada valor de temperatura se muestra un modelo de la nanopartícula y claramente se observa una estructura inicial tipo aleación con morfología cuboctaedral y como la superficie se va enriqueciendo de átomos de Pd con la transformación hacia una estructura núcleo-coraza.

Estos resultados muestran claramente la tendencia de los átomos de Pd a segregarse hacia la superficie, en cambio, los átomos de Pt se difunden hacia el interior de la nanopartícula, mostrando evidencia de la alta posibilidad para la formación de una estructura núcleo-coraza que soporta los resultados experimentalmente.

Además, las BNPs de PtPd presentan estabilidad térmica, aspecto importante al considerar que los electrocatalizadores, generalmente son utilizados a diferentes temperaturas⁸¹ y un incremento en la temperatura facilita la electrodisolución al aumentar la solubilidad.²¹ Por lo que, los materiales intermetálicos han mostrado superior actividad catalítica y durabilidad que sus contrapartes desordenadas para la oxidación de combustibles y la reacción de reducción de oxígeno.¹¹⁵

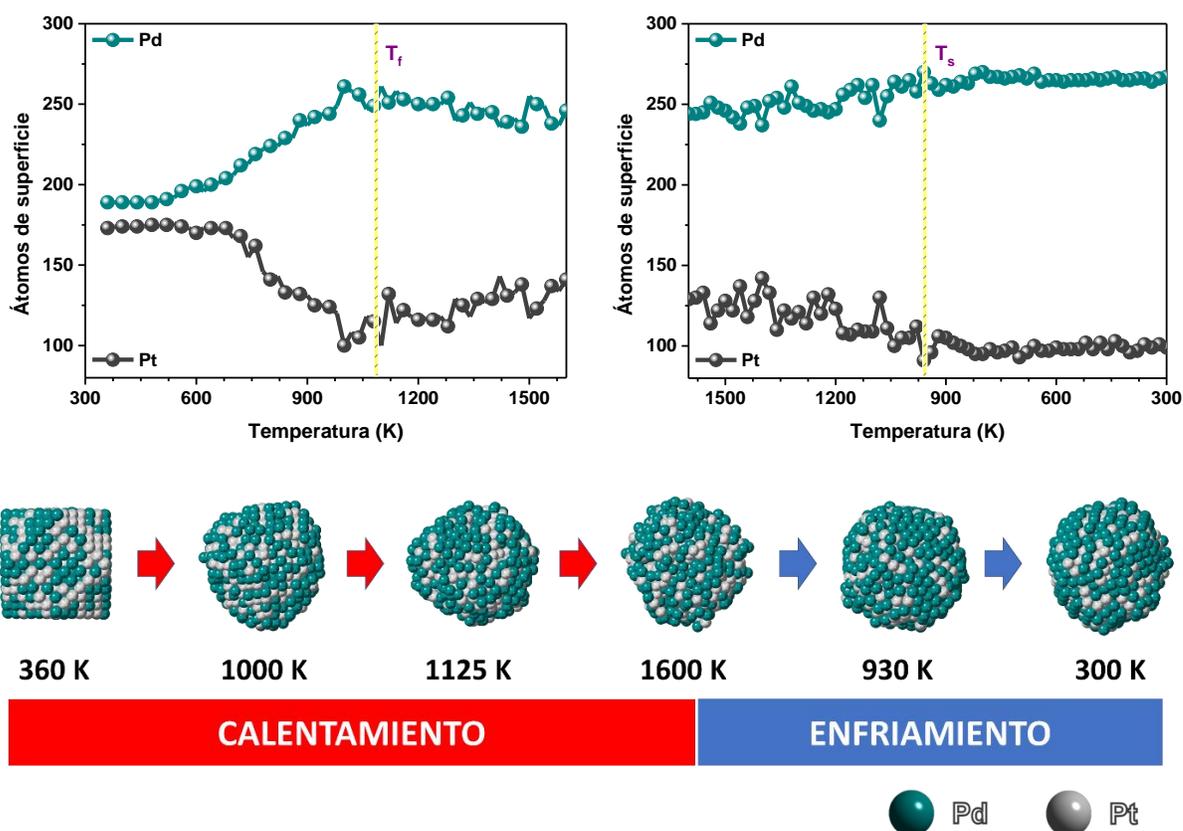


Figura 38. Evolución de los átomos de la superficie por calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) para una nanopartícula bimetálica de PtPd (1:1) tipo aleación y morfología cubo-octaedral.



Estudios previos relacionados con este fenómeno de difusión atómica han reportado que la diferencia en la estabilidad entre las fases núcleo-coraza y aleación (solución sólida) en las BNPs de PdPt, es consistente con las observaciones experimentales sobre la segregación de Pd en la superficie. Es decir, la nanopartícula bimetálica se estabiliza cuando el Pd ocupa la superficie,³⁹ que de acuerdo con las reglas de segregación reportadas por G. Guisbiers *et al.*, el elemento segregado presenta la energía superficial más baja. Por lo tanto, los átomos de Pd permanecen y tienden a enriquecer la superficie debido a una energía superficial más baja en comparación con Pt.¹¹⁶

La misma tendencia se comprobó por C. Fernández-Navarro *et al.* para BNPs soportadas, realizaron un estudio comparativo para BNPs de Pd-Pt no soportadas y soportadas sobre un sustrato de grafito para un proceso de calentamiento hasta alcanzar la condición de fusión. Sus resultados mostraron un reordenamiento local de los átomos de la superficie de tal manera que la red metálica presentó un mejor acoplamiento con el material de soporte, además los átomos de Pd migraron para ocupar preferentemente la región en contacto directo con el material de soporte.¹¹⁷ Así también, Massen *et al.*, observaron segregación en clusters de Pt-Pd, con núcleos ricos en Pt y superficies ricas en Pd. Este fenómeno igualmente fue explicado en términos de la menor energía de superficie para el Pd y una mayor energía cohesiva para el Pt y García *et al.*, realizaron pruebas de CV y desorción de CO, sugiriendo la presencia de una capa de Pd en la superficie de BNPs de Pd-Pt soportadas sobre carbón.¹¹¹

Generalmente, las propiedades catalíticas de las NPs dependen de la estructura electrónica de la superficie, que pueden ser modificadas por el arreglo atómico y la estructura cristalina. La mayoría de los metales cuando forman NPs presentan una estructura compacta con diferentes secuencias en el apilamiento de los planos cristalinos, que resulta en diferentes estructuras cristalinas.¹¹⁵ La secuencia ABCABC representa la estructura FCC, mientras que la secuencia ABAB resulta en una estructura hexagonal compacta (HCP).



En cuanto a la reestructuración de las NPs, los resultados son mostrados en la figura 39 para el mismo caso de estudio, una nanopartícula bimetálica de PtPd (1:1) con una estructura inicial tipo aleación. Similarmente se presenta la gráfica de la dependencia de la temperatura con el número de átomos, pero en este caso relacionados a las caras cristalinas expuestas en la superficie durante un proceso continuo de calentamiento y enfriamiento. Así también, la evolución de la estructura a través de correspondientes modelos, iniciando a una temperatura de 360 K para alcanzar un calentamiento a 1600 K y a partir de ahí empezar el enfriamiento hasta regresar a 360 K con temperaturas intermedias de 740 K y 1160 K para el calentamiento y para el enfriamiento de 700 K.

Al inicio del proceso, la nanopartícula presenta morfología cuboetaedral, una de las formas establecidas para un estado en equilibrio termodinámico para NPs monocristalinas, su modelo se representa con la temperatura inicial a 360 K y como se muestra en la gráfica para la etapa de calentamiento, al inicio solo átomos ordenados en los planos cristalinos (100) y (111) correspondientes a la morfología cuboetaedral son visibles en la superficie, identificados en la gráfica como FCC. A medida que el calentamiento transcurre, se presentan deformaciones en las caras cristalinas, experimentando cambios considerables en la morfología, que al llegar a la temperatura T_f terminan en una estructura amorfa en estado líquido, no hay un ordenamiento atómico de largo alcance, como es ilustrado en el modelo a 1160 K. Esta condición le permite a los átomos reordenarse para maximizar la energía cohesiva, por lo que se compactan. Al término del calentamiento se tiene una reconfiguración de los átomos, observando en la gráfica una disminución en los átomos asociados a la estructura FCC y un incremento en planos cristalinos más compactos, asociados a una red cristalina HCP

El enfriamiento inicia de un estado amorfo, representado con el modelo a 1600 K y como se muestra en la gráfica correspondiente al enfriamiento, un mayor número de átomos relacionados a la estructura HCP son observados.

Conforme avanza el enfriamiento, los átomos van presentando un ordenamiento cristalino cada vez más significativo, que logra definir la estructura final al completar la transición de la fase líquida a sólida, mostrando una reestructuración superficial, donde planos cristalinos más compactos (HCP) predominan en relación a la estructura inicial FCC.

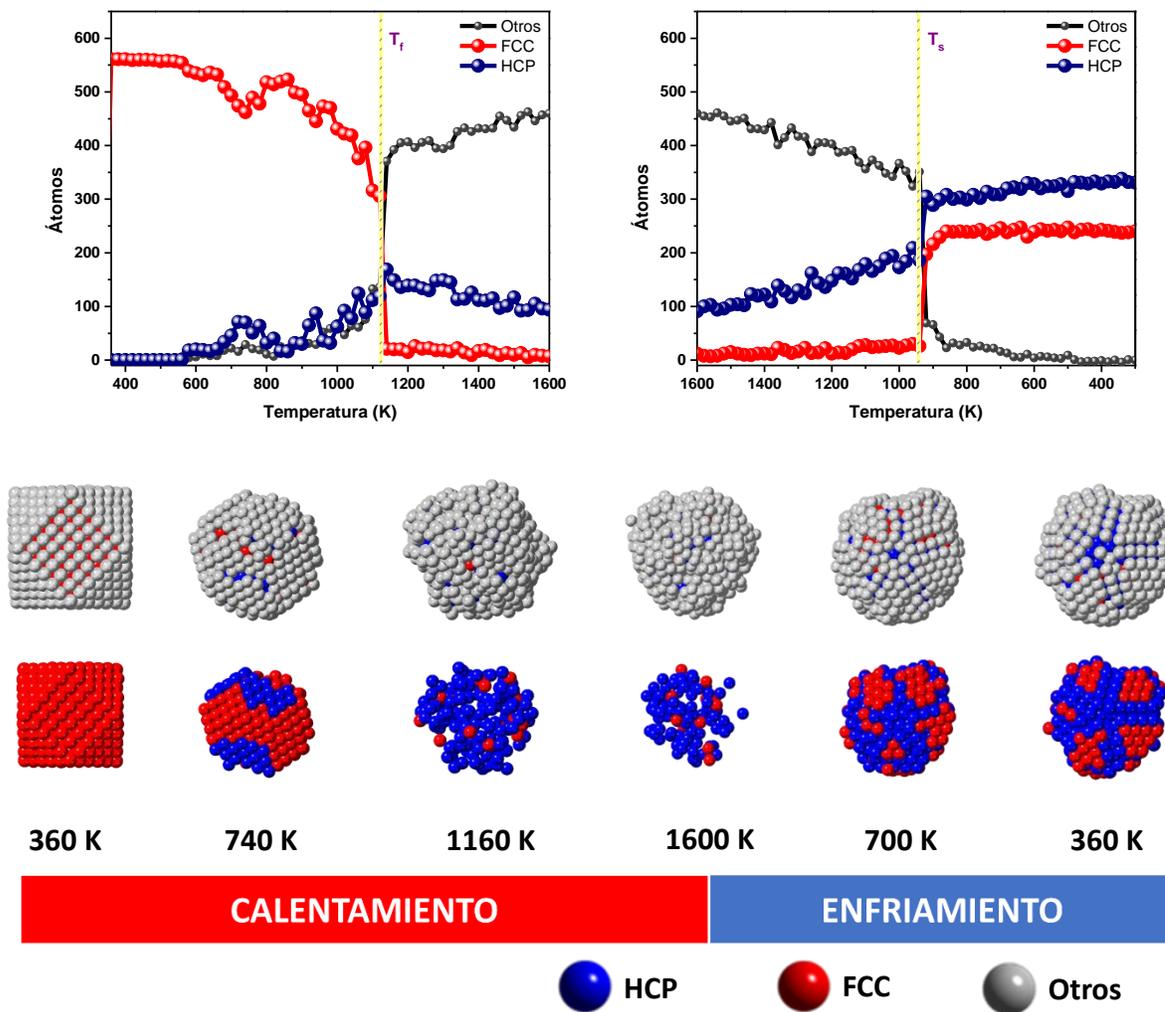


Figura 39. Evolución de la estructura cristalina por calentamiento (izquierda) y enfriamiento (derecha) para una nanopartícula bimetálica de PtPd (1:1) tipo aleación y morfología cuboctaedral.



Estos resultados permiten mostrar la evolución de la estructura, es decir, la transición hacia una estructura multimaclada. La presencia de maclas en las BNPs es una característica clave para el electrocatalizador, ya que mejorarían la actividad catalítica en procesos de electrocatálisis heterogénea y también tienden a modificar los tipos de caras cristalinas presentes en la superficie, transformando la morfología de las NPs.

En aplicaciones prácticas, la reestructuración se puede observar con procesos cíclicos de oxidación y reducción del óxido superficial, que provocan cambios en la morfología y microrrugosidad de la superficie, atribuidos a un reordenamiento de los átomos de la superficie. Se ha reportado que estos cambios dependen del potencial aplicado y podría resultar en modificaciones del área de superficie activa del electrodo a través de la formación de defectos superficiales, tales como clusters de átomos, vacantes, reordenamiento de átomos en las fronteras de grano, entre otros.

Estos cambios morfológicos se traducen en propiedades electrocatalíticas modificadas de la interfase electrocatalizador/electrolito.²¹ Por otro lado, los fenómenos de difusión atómica a través de la segregación logran enriquecer la superficie con un elemento, en este caso Pd. Sin embargo, Pd que es la fase activa, podría eliminarse de la superficie por disolución/oxidación. Por lo tanto, uno de los factores que rigen la composición de la superficie en las NPs es el entorno del electrodo, es decir, si el electrodo está en contacto con el vacío o con una solución agresiva, donde las especies iónicas presentes en el electrolito influyen en el mecanismo y cinética tanto del crecimiento como de la electrodisolución del óxido, se ha reportado que en electrolitos alcalinos, las especies OH^- estabilizan la cobertura de $\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$, conduciendo a una menor velocidad de disolución que en electrolitos ácidos, aunque también la morfología influye en la adsorción de iones, por lo tanto puede promover la electrodisolución. Cuando Pd está en aleación con un metal más noble, como Pt o Au, la electrodisolución selectiva de Pd puede conducir a una disminución de la concentración de Pd en la región cercana a la superficie, este efecto conduce a un desplazamiento del pico de reducción de óxido.



La electrodisolución de Pd puede ir acompañada de una segregación superficial que da como resultado fases ricas y pobres en Pd. En consecuencia, la composición química de la superficie y regiones cercas a la superficie difieren de la composición en bulto, lo que conduce a un comportamiento de electrodisolución diferente.²¹

Por lo tanto, se requiere una combinación de estudios específicos que incluya la síntesis controlada y caracterización de NPs, simulaciones computacionales teóricas y una comprensión detallada de los procesos electroquímicos, ya que un diseño racional y un ordenamiento/reestructuración atómica del electrocatalizador son necesarios para el diseño de nuevos materiales altamente eficientes.

4.5. Análisis de las propiedades catalíticas del electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C

Dispositivos electroquímicos para la conversión y almacenamiento de energía son dependientes del material catalítico, por lo tanto, modificar y diseñar nuevos materiales ha sido de los principales temas de investigación. Grandes esfuerzos en nanotecnología y la disponibilidad de técnicas de caracterización han permitido que se cuente con mejores herramientas para el desarrollo racional de electrocatalizadores.

NPs metálicas han sido ampliamente utilizadas en electrocatálisis, especialmente Pt presenta la más alta actividad catalítica con respecto a otros metales nobles. Sin embargo, la búsqueda de nuevos materiales, incluye optimizar la actividad catalítica, estabilidad y durabilidad a fin de lograr alta eficiencia para su aplicación práctica, por lo que una alternativa es el uso de BNPs. Se sabe del principio de Sabatier que el mejor electrocatalizador es aquel que presenta un balance en las energías de adsorción para especies reactivas durante la reacción, de ahí que contar con descriptores es de gran importancia en la optimización de los electrocatalizadores.



El hidrógeno es el portador de energía en los dispositivos de conversión de energía y la energía de unión de hidrógeno (HBE) se reconoce como el mejor descriptor para la reacción de evolución/oxidación de hidrógeno en medio ácido, que es una reacción de transferencia de protones y electrones con pasos simples y sin reacciones secundarias, pero cuando la reacción de estudio implica varios pasos paralelos y competitivos con la formación de intermediarios como lo es la oxidación de alcoholes y en medio alcalino, se complica un poco, por lo que una comprensión clara del mecanismo de reacción es la clave para mejorar las propiedades catalíticas de los materiales, lo cual se enfocaría en optimizar la energía de adsorción para favorecer el rds.

En este sentido, la activación a bajos potenciales de moléculas de agua, que conduce a una adecuada adsorción de especies OH^- es un proceso significativo que controla el rendimiento y selectividad de la reacción. Entonces, el rds es la remoción oxidativa de radicales formados durante la adsorción disociativa del alcohol por especies OH_{ads} , que también permite una oxidación completa del alcohol

El Pt con una alta HBE tiene la habilidad para disociar y adsorber intermediarios de hidrógeno, por lo que la reacción de oxidación puede iniciar eficientemente, lo cual es necesario, pero no suficiente para completar la oxidación, ya que está fuerte unión dificultaría la desorción de productos. Tal es el caso de la oxidación de CO a CO_2 , donde las especies CO_{ads} fuertemente adsorbidas disminuyen notablemente la eficiencia del Pt. Por lo tanto, el desempeño catalítico para la reacción de oxidación de alcoholes en condiciones alcalinas es controlado principalmente por las energías de adsorción de hidrógeno y de especies oxigenadas. Para mejorar la actividad de Pt para la adsorción de especies OH^- , metales con propiedades oxofílicas como el Pd han sido utilizados.



El diseño del electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C fue adecuado y presenta notables características, entre ellas, la síntesis de BNPs de PtPd homogéneas con estructura núcleo-coraza que permite una mejor utilización de Pd, que se encuentra principalmente en la superficie y además la estructura se estabiliza como fue mostrado por dinámica molecular. Así mismo, una adecuada superficie catalítica al soportar adecuadamente las BNPs sobre carbón Vulcan XC-72, sin mostrar agregación/aglomeración ni BNPs sueltas. Un efecto sinérgico debido a sus elementos metálicos que fue optimizado por su composición elemental, sugiriendo un espesor delgado para la coraza, por lo que las interacciones entre los átomos de Pd en la superficie con el núcleo de Pt son significativas, es decir, la combinación de Pt y Pd, elementos con energías de adsorción fuerte para intermediarios de hidrógeno y para especies oxigenadas, respectivamente, resulta en una fuerza de unión moderada que favorecer el rds, sin afectar la deshidrogenación del alcohol.

Como se muestra en la figura 40.a en la zona del hidrógeno para el electrocatalizador de Pt/C se presentan los tres picos característicos para H_{des} con energías de unión débil, moderada y fuerte. En cambio, para el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C los picos del hidrógeno moderadamente y fuertemente unido son eliminados por el pico de OH_{ads} , indicando una mejora en la oxofilicidad con respecto al Pt puro, que está de acuerdo con lo reportado, la cobertura de OH_{ads} reduce la energía de adsorción de hidrógeno.³⁵ Así también, la HBE del Pd se modera, el electrocatalizador de Pd/C (figura 28) presenta el pico de H_{des} a -0.71 V (vs. NHE), valor aún más negativo que el pico de H_{des} débilmente unido del Pt/C, localizado a -0.63 V (vs. NHE), confirmando una menor HBE para el Pd puro con respecto a Pt. Sin embargo, el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C presenta el pico de H_{des} a un potencial de -0.57 V (vs. NHE), valor más positivo que el pico de H_{des} débilmente unido del Pt/C, corresponde a un desplazamiento positivo de 60 mV. Esto confirma que la combinación de dos metales afecta a las características de ambos, por lo tanto, las BNPs presentan propiedades mejoradas y únicas.

En cuanto, a la fuerza de unión de especies oxigenadas, el Pd puro presenta una mayor energía de unión que el Pt puro, por lo que, esta energía también tiene que ser modulada, el descriptor cualitativo es el potencial de reducción de óxidos. Como se muestra en la figura 40.b, el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C presenta el pico de reducción de óxidos en un potencial más positivo con respecto a Pd/C, esto es, el pico se desplaza de un potencial de -0.17 V (vs. NHE) a -0.10 V (vs. NHE), indicando una menor energía de unión de especies oxigenadas.

El electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C presenta una HBE fuerte con respecto a Pd puro, pero un debilitamiento de HBE con respecto a Pt puro, que mejora la adsorción de especies OH⁻ en la superficie catalítica, permitiendo el acoplamiento de CO_{ads} con OH_{ads} y su posterior desorción oxidativa, consecuentemente menor envenenamiento de los sitios activos que se refleja en mejor estabilidad y menor pérdida de actividad catalítica. Además, una energía de unión de especies oxigenadas más débil en relación a Pd puro, por lo tanto, disminución en la cobertura de OH_{ads} que no impide la adsorción de moléculas de alcohol.

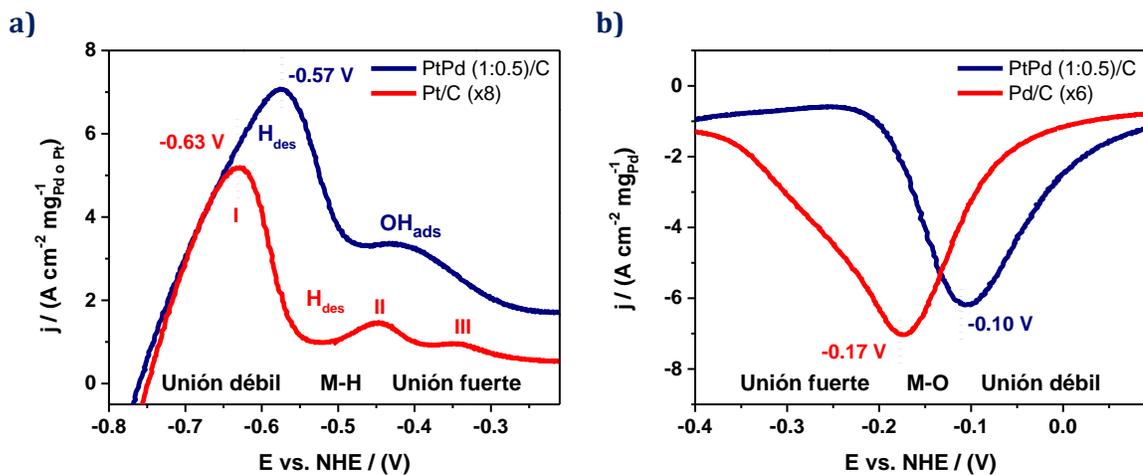


Figura 40. Descriptores cualitativos para la energía de adsorción de (a) hidrógeno y (b) especies oxigenadas.



Entonces, un efecto sinérgico, principalmente electrónico, modificó las energías de unión tanto de intermediarios de hidrógeno como de especies OH^- , logrando una adecuada adsorción disociativa de moléculas de alcohol, debido a la disponibilidad de sitios activos por la baja cobertura de OH_{ads} , permitiendo un eficiente inicio de reacción. Sin embargo, en el transcurso del proceso de oxidación se originan intermediarios, entre ellos CO el responsable de la baja durabilidad de los electrocatalizadores, pero debido a la mejora en la oxofilicidad, estas especies de envenenamiento pueden ser removidas eficientemente dejando sitios activos disponibles para una continua oxidación del alcohol. Por lo tanto, se tiene un electrocatalizador multifuncional que fue notable por su superior desempeño catalítico para la oxidación de metanol y etanol, presentando la más alta actividad catalítica, mejor estabilidad y menor pérdida de actividad catalítica y sobre todo buenas habilidades de anti-envenenamiento para CO.



Capítulo V

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

El desarrollo de esta investigación permitió sintetizar nanopartículas bimetálicas homogéneas basadas en Pt, que superan el desempeño catalítico del electrocatalizador comercial de Pt/C, presentando alto potencial para su posible aplicación como materiales anódicos eficientes en celdas de combustible alcalinas de alcohol directo.

Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas.

El método de síntesis por reducción química en medio orgánico a través de un enfoque de crecimiento mediante semilla y reducción sucesiva permitió obtener nanopartículas bimetálicas homogéneas de AuPt, PtPd y PdPt con estructura núcleo-coraza, logrando un crecimiento uniforme capa por capa de la coraza, por lo que el espesor de la coraza fue controlado ajustando la relación molar de los precursores metálicos, obteniendo diferentes composiciones elementales, donde la cantidad del metal de la coraza aumenta, manteniendo constante la concentración de los núcleos.

Se presentó evidencia clara de la estructura núcleo-coraza para el sistema AuPt a través de un análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (STEM-EDS) que es consistente con los resultados de las demás técnicas de caracterización. Así también, se logró presentar resultados que muestran alta posibilidad hacia la formación de una estructura núcleo-coraza para el sistema PtPd y PdPt.



Las técnicas de caracterización estructural fueron las adecuadas y presentó evidencia del buen control y uniformidad de las nanopartículas bimetálicas de AuPt, PtPd y PdPt en cuanto a su tamaño, dispersión y grado de aglomeración/agregación, estructura y morfología, mostrando características adecuadas para la preparación de electrocatalizadores, que permitió realizar un análisis del efecto de la composición elemental sobre el desempeño catalítico para cada sistema y entre los diferentes sistemas.

Preparación y caracterización de electrocatalizadores.

Las nanopartículas fueron soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 por medio del método de impregnación, manteniendo un buen control en su uniformidad. Se demostró que el proceso de homogenización ultrasónica, que combina el uso de una punta ultrasónica con un baño de ultrasonido, permitió obtener una adecuada superficie catalítica.

A través de imágenes de microscopía electrónica de barrido se logró observar una adecuada distribución de las nanopartículas sobre agregados de partículas de carbón altamente dispersos con la formación de mesoporos y macroporos que favorece la accesibilidad del ionómero y la interacción entre los sitios activos con las especies reactivas durante la reacción de oxidación del alcohol, logrando una buena utilización del electrocatalizador.

Las técnicas de caracterización aplicadas a los electrocatalizadores permitieron conocer el contenido de fase activa con respecto al material de soporte, así como la composición elemental de las nanopartículas, resultados importantes para analizar la corriente obtenida en las pruebas electroquímicas en términos de la actividad catalítica másica.



Evaluación electroquímica de electrocatalizadores.

Las técnicas electroquímicas permitieron evaluar el desempeño catalítico de los electrocatalizadores, incluyendo las propiedades de oxidación-reducción de la superficie, la actividad catalítica, estabilidad y pérdida de actividad catalítica, así como propiedades de anti-envenenamiento para CO durante la oxidación de alcoholes.

Los perfiles electroquímicos mostraron claramente propiedades de oxidación-reducción de los electrocatalizadores bimetálicos, que son controladas por el comportamiento característico del metal de la superficie, por lo tanto se comprobó la estructura núcleo-coraza para las nanopartículas bimetálicas, donde principalmente el Pt constituye la coraza para los sistemas AuPt y PdPt y el Pd para el sistema PtPd, que determinan la fase activa de los materiales.

Un crecimiento uniforme y controlado de la coraza, así como un contenido de fase activa similar en los electrocatalizadores del sistema PtPd y PdPt permitió demostrar, que el potencial del pico para la reducción de óxidos metálicos, el cual se desplaza sistemáticamente con la composición elemental de las nanopartículas bimetálicas, es un descriptor cualitativo de la fuerza de unión de especies oxigenadas, que juegan un papel clave para lograr un alto desempeño catalítico en la oxidación de alcoholes.

El pico para la reducción de óxidos de los mejores electrocatalizador de cada sistema se localiza alrededor de -0.11 V (vs. NHE), demostrando que la electrocatálisis heterogénea es un proceso multifactorial. Lograr un efecto sinérgico mejorado requiere, además de una óptima modificación de la superficie, una adecuada selección del material para el núcleo y para la coraza, aspectos que se incluyen en un diseño racional de electrocatalizadores.



Se logró determinar para el sistema AuPt, PtPd y PdPt, el electrocatalizador con la composición elemental óptima, obteniendo mejores densidades de corriente que sus contrapartes monometálicas y superiores al electrocatalizador comercial de Pt/C para la oxidación de metanol. Sin embargo, se decidió continuar la evaluación catalítica solo con el sistema PtPd y PdPt por presentar mejor comportamiento electroquímico; mejores actividades catalíticas y menor sobrepotencial de oxidación con respecto al sistema AuPt, los cuales para la oxidación de etanol presentaron densidades de corriente más altas en comparación con metanol.

Los procesos competitivos de adsorción entre especies OH^- y moléculas de alcohol fueron analizados aumentando gradualmente la concentración del alcohol durante la reacción de oxidación, comprobando efectivamente que se necesita un balance entre la cobertura de OH_{ads} y la adsorción disociativa del alcohol para un buen desempeño catalítico.

Dos aspectos importantes además de una alta actividad catalítica, es la estabilidad y la tolerancia al CO, juntos reflejan la capacidad del electrocatalizador para mantener una alta actividad catalítica a largo plazo, es decir su vida útil. En este sentido, se realizaron mediciones de cronoamperometría y un análisis de adsorción y desorción de CO, donde el electrocatalizador de PtPd (1.0.5)/C presentó mejores propiedades catalíticas en ambas pruebas, resultando en una mayor estabilidad, menor pérdida de actividad catalítica y mejores propiedades de anti-envenenamiento para CO, superando a los demás electrocatalizadores bimetálicos y al comercial de Pt/C.

El diseño racional en cuanto a la composición y estructura núcleo-coraza no solo garantiza una alta actividad catalítica, también optimiza la adsorción de los intermediarios de reacción sobre los sitios activos, promoviendo la durabilidad del electrocatalizador.



De acuerdo a los resultados mostrados, el alto desempeño catalítico del electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C se debe a sus componentes metálicos, donde el Pt presenta una fuerza de unión óptima para el hidrógeno y el Pd con propiedades oxofílicas, une fuertemente las especies oxigenadas. Al combinarlos en una estructura núcleo-coraza con una distribución atómica y composición elemental adecuada, surge un notable efecto sinérgico, principalmente un efecto electrónico que logra balancear la energía de unión para especies oxigenadas y para la adsorción de hidrógeno. Consecuentemente, se obtiene un balance en la adsorción de adsorbatos, es decir, una adecuada cobertura de especies OH_{ads} , que permite una fácil y rápida desorción oxidativa de CO_{ads} , evitando su acumulación y por lo tanto el envenenamiento del electrocatalizador y junto con una óptima velocidad de adsorción disociativa de moléculas del alcohol, resulta una continua reacción de oxidación, que permite al electrocatalizador mantener su alta actividad catalítica por más tiempo.

En un trabajo futuro que incluya la preparación del ensamble membrana-electrodo para pruebas en una monocelda de combustible alcalina de alcohol directo, el electrocatalizador de PtPd (1:0.5)/C se seleccionaría como material anódico por sus destacadas propiedades catalíticas con respecto a los electrocatalizador bimetálicos estudiados en esta investigación y al electrocatalizador comercial de Pt/C.

Simulación por dinámica molecular.

Un proceso sucesivo de calentamiento y enfriamiento para una nanopartícula bimetálica de PtPd (1:1) con morfología cuboctaedral y tipo aleación experimenta un fenómeno de difusión atómica y reestructuración, donde el Pd tiende a segregarse hacia la superficie y el Pt se difunde hacia el interior, soportando la formación y estabilidad térmica de una estructura núcleo-coraza.



Durante el mismo proceso se presentan modificaciones en las caras cristalinas, experimentando un cambio a un estado amorfo en fase líquida, lo cual permite a los átomos reconfigurarse bajo principios termodinámicos, lo que provoca un mayor número de átomos ordenados en caras cristalinas más compactas, mostrando la presencia de maclas, que pueden modificar la morfología de la nanopartícula.

El estudio de los fenómenos de difusión atómica y reestructuración son importantes y permiten una comprensión más detallada de las transformaciones que pueden experimentar los electrocatalizadores de PtPd/C en condiciones de trabajo, permitiendo mejorar y desarrollar nuevos materiales más eficientes.



5.2. Perspectivas

- Se recomienda investigar otras propiedades catalíticas para el sistema AuPt como su estabilidad, tolerancia al CO, así como un estudio comparativo con el sistema PtAu.
- Completar la caracterización estructural del sistema PtPd a través de microscopía electrónica de transmisión.
- Ampliar las técnicas de caracterización para un análisis más profundo de las propiedades de la superficie de los electrocatalizadores, por ejemplo, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, mediciones de potencial Z.
- Debido que el material de soporte juega un papel importante en la actividad catalítica de los electrocatalizadores, sería de gran interés estudiar su efecto, utilizando diferentes materiales de soporte.
- Sería de gran interés evaluar los electrocatalizadores para la oxidación de otros combustibles, tales como ácido fórmico, glicerol.
- Se sugiere realizar pruebas en un disco rotatorio para verificar la actividad de los electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.
- Ampliar el objetivo de la investigación para realizar pruebas en una monocelda de combustible alcalina de alcohol directo con los materiales más eficientes para el ánodo y cátodo.
- Caracterizar los electrocatalizadores después de su aplicación práctica para verificar cambios estructurales y comprobar resultados de dinámica molecular.



Referencias

1. Wang R, Wang H, Luo F, Liao S. *Core–Shell-Structured Low-Platinum Electrocatalysts for Fuel Cell Applications*. Vol 1. Springer Singapore; 2018. doi:10.1007/s41918-018-0013-0
2. Monyoncho EA, Woo TK, Baranova EA. *Ethanol Electrooxidation Reaction in Alkaline Media for Direct Ethanol Fuel Cells*. Vol 15.; 2019. doi:10.1039/9781788013895-00001
3. Yu EH, Krewer U, Scott K. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol. 2010:1499-1528. doi:10.3390/en3081499
4. Jadali S, Kamyabi MA. Effect of Pd on the Electrocatalytic Activity of Pt towards Oxidation of Ethanol in Alkaline Solutions. 2021.
5. Wang J, Cheng N, Norouzi M, Xiao B, Riese A, Sun X. Comparative study to understand the intrinsic properties of Pt and Pd catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochim Acta*. 2015;185:267-275. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.151
6. Wang M, Park JH, Kabir S, et al. Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering. *ACS Appl Energy Mater*. 2019;2(9):6417-6427. doi:10.1021/acsaem.9b01037
7. Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, et al. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science (80-)*. 2011;334(December):1256-1260.
8. Yu X, Manthiram A. Catalyst-selective, scalable membraneless alkaline direct formate fuel cells. *Appl Catal B Environ*. 2015;165:63-67. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.069
9. Bianchini C, Shen PK. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. 2009:4183-4206.
10. Yi Q, Niu F, Sun L. Fabrication of novel porous Pd particles and their electroactivity



- towards ethanol oxidation in alkaline media. *Fuel*. 2011;90(8):2617-2623.
doi:10.1016/j.fuel.2011.03.038
11. Liu Q, Liu M, Li Q, Xu Q. Preparation and electrocatalytic characteristics of PdW/C catalyst for ethanol oxidation. *Catalysts*. 2015;5(3):1068-1078.
doi:10.3390/catal5031068
 12. Liu L, Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem Rev*. 2018;118(10):4981-5079.
doi:10.1021/acs.chemrev.7b00776
 13. Michelle Muzzio, Junrui Li, Zhouyang Yin, Ian Michael Delahunty, Jin Xie SS. Monodisperse Nanoparticles for Catalysis and Nanomedicine. *Nanoscale*. 2019.
doi:10.1039/C9NR06080D
 14. Lamy C, Coutanceau C. *Electrocatalysis of Alcohol Oxidation Reactions at Platinum Group Metals*. Vol 2013.; 2013. doi:10.1039/9781849734783-00001
 15. Kumar V, Wen P, Lin F, Russell AE, Brett DJL, Hardacre C. Effect of Mass Transport on the Electrochemical Oxidation of Alcohols Over Electrodeposited Film and Carbon-Supported Pt Electrodes. *Top Catal*. 2018;61(3):240-253.
doi:10.1007/s11244-018-0893-6
 16. D. A. Cantane, W. F. Ambrosio, M. Chatenet FHBL. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS.
 17. Ali A, Shen PK. Recent advances in graphene-based platinum and palladium electrocatalysts for the methanol. *J Mater Chem A Mater energy Sustain*. 2019;7:22189-22217. doi:10.1039/C9TA06088J
 18. Lair V, Cassir M, Vel I, Gerardo L, Alvarez-contreras L. ScienceDirect Ethanol electro – oxidation and spectroelectrochemical analysis of highly active sub < 10 nm PdFe 2 O 3 , PdPt and PdAu bimetallic nanoparticles. 2020;(xxxx).
 19. Zhang H, Cai K, Wang P, et al. Graphene Oxide as a Stabilizer for “Clean” Synthesis of High-Performance Pd-Based Nanotubes Electrocatalysts. 2017.
doi:10.1021/acssuschemeng.7b00544
 20. Wang L, Lavacchi A, Bevilacqua M, et al. Energy Efficiency of Alkaline Direct Ethanol



- Fuel Cells Employing Nanostructured Palladium Electrocatalysts. 2015:2214-2221.
doi:10.1002/cctc.201500189
21. Michal Grden, Mariusz Łukaszewski, Gregory Jerkiewicz AC. Electrochemical behaviour of palladium electrode : Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. 2008;53:7583-7598. doi:10.1016/j.electacta.2008.05.046
 22. Monyoncho EA, Steinmann SN, Michel C, Baranova EA, Woo TK, Sautet P. Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult to Break the C-C Bond? *ACS Catal.* 2016;6(8):4894-4906. doi:10.1021/acscatal.6b00289
 23. Sneed BT, Young AP, Tsung CK. Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts. *Nanoscale.* 2015;7(29):12248-12265. doi:10.1039/c5nr02529j
 24. Wang X, He B, Hu Z, Zeng Z, Han S. Current advances in precious metal core-shell catalyst design. *Sci Technol Adv Mater.* 2014;15(4). doi:10.1088/1468-6996/15/4/043502
 25. Ramli ZAC, Kamarudin SK. Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a Review. *Nanoscale Res Lett.* 2018;13. doi:10.1186/s11671-018-2799-4
 26. Ali A, Shen PK. Recent advances in graphene-based platinum and palladium electrocatalysts for the methanol oxidation reaction. *J Mater Chem A.* 2019;7(39):22189-22217. doi:10.1039/c9ta06088j
 27. Strmcnik D, Uchimura M, Wang C, et al. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat Chem.* 2013;(February):1-7. doi:10.1038/nchem.1574
 28. Wenchao Sheng, MyatNoeZin Myint JGC and YY. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. 2013:1509-1512. doi:10.1039/c3ee00045a
 29. Alesker M, Page M, Shviro M, et al. Palladium / nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell. 2016;304:332-339.



doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.026

30. Shviro M, Polani S, Dunin-borkowski RE, Zitoun D. Bifunctional Electrocatalysis on Pd-Ni Core – Shell Nanoparticles for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Medium. 2018;1701666:1-8. doi:10.1002/admi.201701666
31. Sheng W, Zhuang Z, Gao M, Zheng J, Chen JG, Yan Y. Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. 2015:6-11. doi:10.1038/ncomms6848
32. Ramaswamy N, Ghoshal S, Bates MK, Jia Q, Li J. Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Media : Relationship between Electrocatalysis and Electrochemical Double-Layer Structure. 2017.
33. Okubo K, Ohyama J, Satsuma A. Surface modification of Pt nanoparticles with other metals boosting the alkaline hydrogen oxidation reaction. *Chem Commun*. 2019;55(21):3101-3104. doi:10.1039/c9cc00582j
34. Li AJ, Ghoshal S, Bates MK, et al. Experimental proof of the bifunctional mechanism for the hydrogen oxidation in alkaline media. *Angew Chemie Int Ed*. (10.1002/anie.201708484).
35. Carlos Augusto Campos-Roldán NA-V. The Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Medium. 2019.
36. Li H, Shin K, Henkelman G. Effects of ensembles, ligand, and strain on adsorbate binding to alloy surfaces. *J Chem Phys*. 2018;149(17):1-8. doi:10.1063/1.5053894
37. Jørgensen M, Grönbeck H. Strain Affects CO Oxidation on Metallic Nanoparticles Non - linearly. *Top Catal*. 2019;62(7):660-668. doi:10.1007/s11244-019-01145-6
38. Elizabeth Santos WS. *CATALYSIS IN ELECTROCHEMISTRY. From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*.
39. Ishimoto T, Koyama M. Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles. *J Phys Chem Lett*. 2016;7(5):736-740. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b02753
40. Lai Q, Wang T, Sun Y. Rational Design of Nanosized Light Elements for Hydrogen Storage : Classes , Synthesis , Characterization , and Properties. 2018;1700298:1-43.



doi:10.1002/admt.201700298

41. Kumar A, Mohammadi MM, Swihart MT. Synthesis, growth mechanisms, and applications of palladium-based nanowires and other one-dimensional nanostructures. *Nanoscale*. 2019;11:19058-19085. doi:10.1039/c9nr05835d
42. Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016;229:80-107. doi:10.1016/j.cis.2015.12.008
43. Long NV, Asaka T, Matsubara T, Nogami M. Shape-controlled synthesis of Pt-Pd core-shell nanoparticles exhibiting polyhedral morphologies by modified polyol method. *Acta Mater*. 2011;59(7):2901-2907. doi:10.1016/j.actamat.2011.01.033
44. Long NV, Hien TD, Asaka T, Ohtaki M, Nogami M. Synthesis and characterization of Pt-Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36(14):8478-8491. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.140
45. Roberta Brayner, Fernand Fievet TC. *Nanomaterials: A Danger or a Promise? Vol 53.*; 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
46. Jiang M, Cobley C, Lim B, Xia Y. Noble-Metal Nanostructures with Controlled Morphologies. *Mater Matters*. 2011;4:8-12.
47. Holade Y, Sahin NE, Servat K, Napporn TW, Kokoh KB. Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. 2015:310-348. doi:10.3390/catal5010310
48. Kwon SG, Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. 2011;(19):2685-2702. doi:10.1002/smll.201002022
49. Tao AR, Habas S, Yang P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. (3):310-325. doi:10.1002/smll.200701295
50. Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics ? *Angewandte*. 2009:60-



103. doi:10.1002/anie.200802248
51. Park J, Joo J, Kwon SG, Jang Y, Hyeon T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. 2007;4630-4660. doi:10.1002/anie.200603148
52. Schmid G. *Nanoparticles from Theory to Application.*; 2004.
53. Scragg JJ. *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics.*; 2011.
54. P. Daubinger, J. Kieninger TU and GAU. Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes- a cyclic voltammetry study. *Phys Chem Chem Phys.* 2014. doi:10.1039/C4CP00342J
55. Cyclic Voltammetry 2 / 4- What is a Cyclic Voltammogram ? In ; :1-5.
<https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/cyclic-voltammetry-what-is-a-cyclic-voltammogram/>.
56. Proenza CAR. Tesis, Estudio por dinámica molecular de la estabilidad térmica, estructural y tendencias de segregación en nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt, 2019.
57. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics.
58. Cleri F, Rosato V. Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys. *Phys.* 1993;48(1).
59. D. L. Evans y B. L. Holian. The Nose–Hoover thermostat. *J Chem Phys.* 1985;83:4063-4074.
60. Yanting Wang, S. Teitel CD. Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations. *J Chem Phys.* 2005;122:214722-214738.
doi:10.1063/1.1917756
61. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Mater Sci Eng.* 2010;015012. doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012
62. Ackland GJ, Jones AP. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. 2006;(Vol. 73, Iss. 5 — 1 February 2006).
doi:10.1103/PhysRevB.73.054104
63. Higareda A, Kumar-krishnan S, Garc AF, et al. Synthesis of Au @ Pt Core — Shell Nanoparticles as Efficient Electrocatalyst for Methanol Electro-Oxidation. 2019.



64. Link S, El-Sayed MA. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J Phys Chem B*. 1999;103(21):4212-4217. doi:10.1021/jp984796o
65. Mohan P, Takahashi M, Higashimine K, Mott D, Maenosono S. AuFePt Ternary Homogeneous Alloy Nanoparticles with Magnetic and Plasmonic Properties. *Langmuir*. 2017;33(7):1687-1694. doi:10.1021/acs.langmuir.6b04363
66. Escobar Morales B, Gamboa SA, Pal U, et al. Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles for electrochemical applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(9):4215-4221. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.040
67. Muniyandi Jeyaraj, Sangiliyandi Gurunathan, Muhammad Qasim M-HK-HK. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nature*. 2020;388:1-14.
68. O'Haver TC, Begley T. Signal-to-noise ratio in higher order derivative spectrometry. *Anal Chem*. 1981;53(12):1876-1878. doi:10.1021/ac00235a036
69. Antonov L, Nedeltcheva D. Resolution of overlapping UV-Vis absorption bands and quantitative analysis. *Chem Soc Rev*. 2000;29(3):217-227. doi:10.1039/a900007k
70. Gao Z, Ye H, Tang D, et al. Platinum-Decorated Gold Nanoparticles with Dual Functionalities for Ultrasensitive Colorimetric in Vitro Diagnostics. *Nano Lett*. 2017;17(9):5572-5579. doi:10.1021/acs.nanolett.7b02385
71. Zhao Y, Ye C, Liu W, Chen R, Jiang X. Tuning the Composition of AuPt Bimetallic Nanoparticles for Antibacterial Application. *Angew Chemie*. 2014;126(31):8265-8269. doi:10.1002/ange.201401035
72. Abdelsayed V, Glaspell G, Nguyen M, Howe JM, El-shall MS. Laser synthesis of bimetallic nanoalloys in the vapor and liquid phases and the magnetic properties of PdM and PtM nanoparticles (M = Fe , Co and Ni). 2008:163-180. doi:10.1039/b706067j
73. Wang C, Hsao B, Lai S, et al. One-pot synthesis of AuPt alloyed nanoparticles by intense x-ray irradiation. 065605. doi:10.1088/0957-4484/22/6/065605
74. Tan L, Li L, Peng Y, Guo L. Synthesis of Au @ Pt bimetallic nanoparticles with



- concave Au nanocuboids as seeds and their enhanced electrocatalytic properties in the ethanol oxidation reaction. *Nanotechnology*. 26(50):505401. doi:10.1088/0957-4484/26/50/505401
75. Luisa M GR. Introducción al Método Rietveld. 2007.
 76. Rubio RF. Characterization of functional nanoparticles. (2).
 77. Yang G, Chen D, Lv P, et al. Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications. *Sci Rep*. 2016;6. doi:10.1038/srep35252
 78. Gaw SL, Wang J, Sun S, et al. Electrochemical Cycling Induced Surface Segregation of AuPt Nanoparticles in HClO₄ and H₂ SO₄. *J Electrochem Soc*. 2016;163(7):F752-F760. doi:10.1149/2.0071608jes
 79. B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. In: *Addison-Wesley Publishing, Massachusetts*. ; 1956.
 80. Chang F, Bai Z, Li M, Ren M, Liu T, Yang L. Strain-modulated Platinum-Palladium Nanowires for Oxygen Reduction Reaction. :1-15.
 81. Rodríguez-Proenza CA, Palomares-Báez JP, Chávez-Rojo MA, García-Ruiz AF, Azanza-Ricardo CL, Santoveña-Uribe A, Luna-Bárceñas G, Rodríguez-López JL ER. Atomic Surface Segregation and Structural Characterization of PdPt Bimetallic Nanoparticles. doi:10.3390/ma11101882
 82. Davi M, Keßler D, Slabon A. Electrochemical oxidation of methanol and ethanol on two-dimensional self-assembled palladium nanocrystal arrays. *Thin Solid Films*. 2016;615:221-225. doi:10.1016/j.tsf.2016.07.013
 83. Hussein L. Decorated Nanostructured Carbon Materials for Abiotic and Enzymatic Biofuel Cell Applications. 2016;(January).
 84. Jana J, Ngo YT, Chung JS, Hur SH. Contribution of Carbon Dot Nanoparticles in Electrocatalysis : Development in Energy Conversion Process. 2020;11(3):220-237.
 85. E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kotz TJS. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. 2014.
 86. Anna Zalineeva, Steve Baranton, Christophe Coutanceau GJ. Octahedral palladium nanoparticles as excellent hosts for electrochemically adsorbed and absorbed



hydrogen.

87. Berkes BB, Inzelt G. Generation and electrochemical nanogravimetric response of the third anodic hydrogen peak on a platinum electrode in sulfuric acid media. 2014;1239-1249. doi:10.1007/s10008-013-2164-6
88. Climent Víctor FJ. Single Crystal Electrochemistry as an In-Situ Analytical Characterization Tool. 2020;(12):201-222.
89. Zhang W, Liu Y, Luo H, Pan C. Effect of mass transfer process on hydrogen adsorption on polycrystalline platinum electrode in sulfuric acid solution. *Chinese Chem Lett.* 2019;30(6):1168-1172. doi:10.1016/j.ccllet.2019.04.054
90. Sheng W, Zhuang Z, Gao M, Zheng J, Chen JG, Yan Y. Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat Commun.* 2015;6. doi:10.1038/ncomms6848
91. Zadick A, Dubau L, Sergent N, Berthomé G, Chatenet M. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium. *ACS Catal.* 2015;5(8):4819-4824. doi:10.1021/acscatal.5b01037
92. Liang ZX, Zhao TS, Xu JB, Zhu LD. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. 2009;54:2203-2208. doi:10.1016/j.electacta.2008.10.034
93. Chung DY, Lee K, Sung Y. Methanol Electro-Oxidation on the Pt Surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation. 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12303
94. L. P. A. Guerrero-Ortega, E. Ramírez-Meneses, R. Cabrera-Sierra, L. M. Palacios-Romero, K. Philippot, C. R. Santiago-Ramírez, L. Lartundo-Rojas AM-R. Pd and Pd@PdO core – shell nanoparticles supported on Vulcan carbon XC-72R : comparison of electroactivity for methanol electro-oxidation reaction. 2019:13694-13714. doi:10.1007/s10853-019-03843-8
95. Š S, Maksi A, Rako Z. Methanol oxidation on Ru/Pd (poly) in alkaline solution. 2018;823(February):161-170. doi:10.1016/j.jelechem.2018.06.011
96. Kozlov SM, Aleksandrov HA, Neyman KM. Energetic Stability of Absorbed H in Pd and Pt Nanoparticles in a More Realistic Environment. 2015.



doi:10.1021/jp513022m

97. Kozlov SM, Aleksandrov HA, Neyman KM. Adsorbed and Subsurface Adsorbed Hydrogen Atoms on Bare and MgO (100) -Supported Pd and Pt Nanoparticles. 2014.
98. S. Prass, J. St-Pierre, M. Klingele, K. A. Friedrich NZ. Hydrogen Oxidation Artifact During Platinum Oxide Reduction in Cyclic Voltammetry Analysis of Low-Loaded PEMFC Electrodes. 2020:45-55.
99. Feliciano-Ramos I, Ortiz-Quiles EO, Cunci L, Díaz-Cartagena DC, Resto O, Cabrera CR. Unsupported palladium nanoparticles for ethanol cyclic voltammetric sensing in alkaline media. *J Solid State Electrochem.* 2016;20(4):1011-1017.
doi:10.1007/s10008-015-3046-x
100. Wang Y, Sun D, Wang M, Feng Z, Hall AS. Oxygen Reduction Electrocatalysis on Ordered Intermetallic Pd – Bi Electrodes Is Enhanced by a Low Coverage of Spectator Species. 2020. doi:10.1021/acs.jpcc.9b11734
101. Huang X, Shumski AJ, Zhang X, Li CW. Systematic Control of Redox Properties and Oxygen Reduction Reactivity through Colloidal Ligand-Exchange Deposition of Pd on Au. *J Am Chem Soc.* 2018;140:8918-8923. doi:10.1021/jacs.8b04967
102. Fan J, Du H, Zhao Y, et al. Recent Progress on Rational Design of Bimetallic Pd Based Catalysts and Their Advanced Catalysis. 2020. doi:10.1021/acscatal.0c03280
103. Tetteh EB, Lee H, Shin C, et al. New PtMg Alloy with Durable Electrocatalytic. 2020. doi:10.1021/acsenergylett.0c00184
104. Ma L, Chu D, Chen R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37(15):11185-11194.
doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.132
105. Theresa Haisch, Fabian Kubanek, Lialia Nikitina, Igor Niktin, Sabine Pott T, Krewer C and U. The origin of the hysteresis in cyclic voltammetric response of alkaline methanol electrooxidation. 2020;19. doi:10.1039/D0CP00976H
106. Ren F, Wang H, Zhai C, et al. Clean method for the synthesis of reduced graphene oxide-supported PtPd alloys with high electrocatalytic activity for ethanol oxidation



- in alkaline medium. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(5):3607-3614.
doi:10.1021/am405846h
107. Biuck Habibi SM. Facile synthesis of Pd nanoparticles on nano carbon supports and their application as an electrocatalyst for oxidation of ethanol in alkaline media_ The effect of support _ Enhanced Reader.pdf.
108. Zhao Y, Li X, Schechter JM, Yang Y. Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes. *RSC Adv*. 2016;6(3):5384-5390. doi:10.1039/C5RA24249E
109. Joshi VS, Poudyal DC, Satpati AK, Patil KR, Haram SK. Methanol oxidation reaction on Pt based electrocatalysts modified ultramicroelectrode (UME): Novel electrochemical method for monitoring rate of CO adsorption. *Electrochim Acta*. 2018;286(August):287-295. doi:10.1016/j.electacta.2018.08.014
110. Cameron H. W. Kelly, Tania M. Benedetti, Ali Alinezhad, J. Justin Gooding RDT. Controlling Metallic Nanoparticle Redox Properties for Improved Methanol Oxidation Reaction Electrocatalysis. *ChemCatChem*. doi:10.1002/cctc.201901263
111. Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ Sci*. 2009;2(9):915-931. doi:10.1039/b820837a
112. K. M. Hassan, A. A. Hathoot, R. Maher MA azzem. Electrocatalytic oxidation of ethanol at Pd, Pt, Pd_Pt and Pt_Pd nano particles supported on poly 1,8-diaminonaphthalene film in alkaline medium _ Enhanced Reader.pdf.
113. Nayeemunisa SM, Kiruthika S, Ponmani K, Elumalai M, Muthukumaran B. Electrosynthesis, characterization and performance of Pt–Sn–Rh/C catalyst for methanol oxidation. *Int J ChemTech Res*. 2015;8(9):456-468.
114. McPherson IJ, Ash PA, Jones L, Varambhia A, Jacobs RMJ, Vincent KA. Electrochemical CO Oxidation at Platinum on Carbon Studied through Analysis of Anomalous in Situ IR Spectra. *J Phys Chem C*. 2017;121(32):17176-17187. doi:10.1021/acs.jpcc.7b02166
115. Jiashun Liang, Feng Ma, Sooyeon Hwang, Joshua Sokolowski, Qing Li, Gang Wu DS. Atomic Arrangement Engineering of Metallic Nanocrystals for Energy-Conversion



Electrocatalysis.

116. Guisbiers, G.; Mendoza-Cruz, R.; Bazán-Díaz, L.; Velázquez-Salazar, J.J.; Mendoza-Perez R., Robledo-Torres, J.A.; Rodríguez-Lopez, J.-L.; Montejano-Carrizales, J.M.; Whetten, R.L.; José-Yacamán M. *Electrum, the gold–silver alloy, from the bulk scale to the nanoscale: Synthesis, properties, and segregation rules.*
117. Fernández Navarro, C.J.; Mejía Rosales S. *Molecular dynamics of free and graphite-supported Pt-Pd nanoparticles.* *Adv Nanopart.* 2013;2(November):323-328.