



## **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  
AuPt

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA 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

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

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

JURIQUILLA, QUERÉTARO, MAYO DE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## DEDICATORIA

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

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



## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesor principal, Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz por su apoyo y orientación para el desarrollo de este proyecto y en mi formación académica. También por su ayuda en la caracterización por DRX, SEM y TEM.

A mi comité tutor, Dr. Ramiro Pérez Campos y Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por su apoyo durante mis estudios de maestría.

Al Dr. Daniel Bahena Uribe por permitirme realizar la caracterización de nanopartículas por TEM y al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) del Cinvestav, Zacatenco.

Agradezco a la Dra. Janet Ledesma García por permitirme trabajar en la UAQ campus Aeropuerto en la caracterización electroquímica de los materiales.

Al Dr. José Antonio Maya Cornejo por su apoyo en la caracterización y análisis de la parte electroquímica de este proyecto.

Al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez por su ayuda con el análisis termogravimétrico de los electrocatalizadores.

Agradezco a los laboratorios de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido de CFATA.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado a través de la beca de maestría y al PAEP por el apoyo para la compra de material, reactivos y para actividades fuera de CFATA.



Agradezco a mis sinodales por su tiempo y aportaciones en la revisión de esta tesis: Dra. Miriam Roció Estévez González, Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, Dr. Daniel Bahena Uribe, Dr. Marco Antonio Espinosa Medina y Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN110113 “Estudio de nanopartículas bimetálicas AuPd, AuPt y PtPd para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible de intercambio protónico” del cual se elabora esta tesis.



# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>7</b>
<b>ANTECEDENTES.....</b>	<b>9</b>
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>11</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>12</b>
<b>OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>13</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>14</b>
1.1.1. Generalidades.....	14
1.1.2. Celdas de combustible tipo PEM .....	15
1.1.3. Principio de una PEMFC.....	16
1.1.4. Mecanismo de reacciones electroquímicas en una PEMFC .....	18
1.1.5. Oxidación de alcoholes: Metanol .....	21
<b>1.2. ELECTROCATALIZADORES.....</b>	<b>23</b>
1.2.1. Generalidades.....	23
1.2.2. Material de soporte y su funcionalización.....	23
1.2.3. Preparación de electrocatalizadores y limpieza .....	25
1.2.4. Electrocatalizador de platino: Inconvenientes y estrategias de mejora.....	26
1.2.5. Sistema oro-platino .....	29
<b>1.3. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....</b>	<b>32</b>
1.3.1. Generalidades.....	32
1.3.2. Nanopartículas monometálicas y bimetálicas .....	33
1.3.3. Teorías de nucleación y crecimiento .....	37
1.3.4. Métodos de síntesis de nanopartículas .....	39
1.3.5. Métodos químicos .....	40
<b>CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
<b>2.1. REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ACUOSO.....</b>	<b>47</b>
2.1.1. Síntesis de nanopartículas .....	47
2.1.2. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas .....	48



<b>2.2.</b>	<b>REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ORGÁNICO .....</b>	<b>50</b>
2.2.1.	Metodología general .....	50
2.2.2.	Síntesis de nanopartículas .....	51
2.2.3.	Preparación de electrocatalizadores .....	55
2.2.4.	Caracterización fisicoquímica de nanopartículas .....	56
2.2.5.	Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores.....	59
2.2.6.	Evaluación catalítica de electrocatalizadores .....	61
 <b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>64</b>
<b>3.1.</b>	<b>REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ACUOSO .....</b>	<b>64</b>
3.1.1.	Caracterización fisicoquímica de nanopartículas .....	64
3.1.1.1.	Microscopía electrónica de barrido .....	64
<b>3.2.</b>	<b>REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ORGÁNICO .....</b>	<b>68</b>
3.2.1.	Caracterización fisicoquímica de nanopartículas .....	68
3.2.1.1.	Microscopía electrónica de barrido .....	68
3.2.1.2.	Espectroscopía de UV-Vis .....	74
3.2.1.3.	Difracción de rayos-X.....	76
3.2.2.	Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores .....	82
3.2.2.1.	Microscopía electrónica de barrido .....	82
3.2.2.2.	Análisis termogravimétrico .....	86
3.2.2.3.	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.....	88
3.2.2.4.	Microscopía electrónica de transmisión/barrido .....	93
3.2.3.	Evaluación catalítica de los electrocatalizadores .....	102
3.2.3.1.	Voltametría cíclica en medio alcalino .....	102
 <b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES .....</b>		<b>115</b>
 <b>ANEXO.....</b>		<b>124</b>
A.	Electrocatalizadores: Perfiles y oxidación .....	124
B.	Poliedros de Arquímedes .....	126
 <b>REFERENCIAS .....</b>		<b>127</b>



## RESUMEN

Un elemento clave para aumentar la eficiencia de una celda de combustible de membrana de electrolito polimérico o de líquido directo, conocidas como celdas de combustible tipo PEM (PEM; polymer electrolyte membrane, por sus siglas en inglés), las cuales se diferencian por el tipo de combustible empleado, es el diseño de electrocatalizadores.

En una celda de combustible tipo PEM, el Pt sigue siendo el mejor metal para ambas reacciones electroquímicas debido a su alta actividad catalítica. En la reacción de oxidación, la presencia de CO que se encuentra como impurezas en el hidrógeno o se forma como un intermediario de la oxidación de alcoholes se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos del Pt y como consecuencia disminuye su actividad catalítica, lo que se le conoce como envenenamiento por CO. Para abordar este problema electrocatalizadores elaborados con nanopartículas bimetálicas (BNPs) basadas en Pt son una alternativa adecuada que permite reducir el contenido de metal y mejorar la tolerancia al CO. Nanopartículas (NPs) de Au muestran gran actividad para la oxidación de CO, por lo que, el sistema AuPt es de gran interés debido a sus propiedades únicas, originadas por efectos sinérgicos de los metales.

En este trabajo se planeó realizar la síntesis de BNPs de AuPt por reducción sucesiva utilizando dos metodologías, que fueron reducción química en medio acuoso y en medio orgánico. Es necesario contar con NPs de Au uniformes para que, al utilizarlas como núcleos en una siguiente reducción, en este caso, del precursor de Pt, se obtengan BNPs de AuPt con parámetros controlados. Debido a lo anterior, la síntesis de BNPs de AuPt por reducción química en medio acuoso no fue concluida, ya que no se obtuvieron NPs de Au uniformes.



En cambio, NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente, fueron sintetizadas por reducción química en medio orgánico, logrando uniformidad y una estrecha distribución de tamaño.

Así, el desarrollo experimental continuó con las NPs sintetizadas por reducción química en medio orgánico que fueron soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 y algunas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs; multi-walled carbon nanotubos, por sus siglas en inglés) para la preparación de electrocatalizadores.

El tamaño y distribución de tamaño de las NPs fue medido por microscopía electrónica de barrido (SEM). Por medio de espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis), difracción de rayos-X (DRX), análisis de line-scan de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) se observó que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza. Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para cuantificar la fase activa en los electrocatalizadores y también se caracterizaron por EDS con el fin de conocer la composición másica de los metales.

Las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores fueron investigadas por voltametría cíclica (CV) en medio alcalino para la oxidación de metanol. Los electrocatalizadores de AuPt/C con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente, presentaron un mejor comportamiento catalítico comparado con el electrocatalizador comercial de Pt/C, ya que la oxidación de metanol se lleva a cabo a potenciales más negativos, reduciendo el sobrepotencial de oxidación y presentaron mayor tolerancia al CO. Además, el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presentó 1.5 veces más densidad de corriente que el electrocatalizador comercial de Pt/C, que equivale a una actividad catalítica mayor del 67%.



## **ANTECEDENTES**

En la búsqueda de alternativas para la generación de energía limpia y eficiente, una tecnología que ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas es la celda de combustible tipo PEM.

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por William Robert Grove, quien demostró que la electrolisis podía ser diseñada a la inversa con el catalizador adecuado para producir electricidad. La primera aplicación práctica fue en 1950 por Francis T. Bacon quien desarrolló una pila de 40 celdas con capacidad de 5 KW, la cual fue capaz de alimentar una máquina de soldar y una sierra circular. Después, las aplicaciones fueron enfocadas para misiones espaciales, como el programa Gemini de la NASA en 1960 y fue hasta finales de 1980 cuando las investigaciones por Ballard Power Systems comenzaron a desarrollar prototipos para amplias aplicaciones.<sup>1</sup>

Actualmente, las investigaciones están enfocadas con el propósito de comercializar esta tecnología. Con el desarrollo de la nanotecnología se encontró que NPs metálicas presentan mejores propiedades catalíticas con respecto al material en bulto. Así, NPs de Pt se comenzaron a utilizar, logrando reducir la cantidad de metal y se incrementó el área de superficie activa de forma que la actividad se mantuvo o incluso se vio mejorada. Sin embargo, inconvenientes como la poca tolerancia al CO y la disolución del metal han originado la búsqueda de nuevos materiales catalíticos eficientes y estables. Dos enfoques están siendo implementados, el desarrollo de BNPs basadas en Pt o bien sustituir al Pt por otro metal, por ejemplo, Pd, Ru, Ag entre otros y sus combinaciones entre ellos que han demostrado tener buenas propiedades catalíticas.



El primer método de síntesis de NPs fue publicado por primera vez en 1857 por Faraday, quien preparó una solución coloidal de Au por reducción química de  $\text{HAuCl}_4$  con fósforo. Durante sus estudios, concluyó, “El Au es reducido en partículas muy finas, las cuales se difunden, produciendo un fluido hermoso”.<sup>2</sup> En 1988 Thomas confirmó por microscopía electrónica que los coloides de Faraday estaban compuestos de NPs de Au con un tamaño de 3 a 30 nm y en 1951 Turkevich *et al.* reportó un método de síntesis para NPs de Au con tamaño de 10 a 20 nm utilizando citrato como agente reductor y estabilizador.<sup>3</sup>

Durante muchos años se creía que el Au no tenía propiedades catalíticas de importancia, pero en los años 1970 y 1980 se descubrió que partículas de Au muy pequeñas presentan actividad para la hidrogenación de alquenos. A partir de entonces, se ha investigado que otras reacciones pueden ser catalizadas eficazmente, ya que el Au frecuentemente tiene éxito donde otros metales fallan mediante la adsorción de reactivos con la fuerza necesaria para facilitar las reacciones deseadas y no tan fuerte como para formar intermediarios no deseados.<sup>4</sup>

En 1987, Haruta reportó por primera vez que NPs de Au depositadas sobre soportes de óxidos metálicos exhiben sorprendentemente alta actividad catalítica para la oxidación de CO a bajas temperaturas,<sup>5</sup> por lo que catalizadores de Au son aplicados en la producción de hidrógeno puro. La alta actividad para la oxidación de CO, así como, su comportamiento selectivo en las reacciones electroquímicas hacen que el Au, sea un metal atractivo para la preparación de electrocatalizadores.<sup>4</sup>



## **JUSTIFICACIÓN**

El incremento en la demanda energética, la contaminación ambiental y la disminución de reservas de combustibles fósiles han generado gran interés en la búsqueda de energías limpias, una alternativa prometedora son las celdas de combustible tipo PEM debido a sus múltiples ventajas comparadas con las tecnologías convencionales, entre ellas su alta eficiencia y mínima emisión de contaminantes.

Sin embargo, es necesario mejorar varios aspectos de esta tecnología para hacerla económicamente viable. Un punto clave para lograr este propósito, es el desarrollo de materiales catalíticos estables y eficientes. Es por eso que este trabajo se enfoca en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de AuPt y su aplicación en la elaboración de electrocatalizadores anódicos para la oxidación de metanol, los cuales pueden ser utilizados en celdas de combustible tipo PEM.



## **HIPÓTESIS**

Las nanopartículas bimetálicas son reconocidas por presentar propiedades físicas, químicas, electrónicas, catalíticas, ópticas, entre otras, superiores o únicas comparadas con las propiedades de las nanopartículas monometálicas y del material en bulto de sus elementos constitutivos.

Las nanopartículas con características uniformes en cuanto a su tamaño, morfología y estructura presentan propiedades superiores que las nanopartículas con una amplia distribución en sus características. En las nanopartículas bimetálicas, la distribución de sus elementos y su composición son factores que determinan sus propiedades y como consecuencia su aplicación final.

Métodos químicos son empleados para la síntesis de nanopartículas y a través de la modificación de las condiciones experimentales, se pueden controlar sus características. Sin embargo, solo ciertas condiciones resultan en nanopartículas monodispersas.

Electrocatalizadores elaborados con nanopartículas presentan mayor área de superficie activa, menor cantidad de metal, mayor estabilidad y actividad catalítica con lo que se obtienen electrocatalizadores eficientes. El Pt sigue siendo hasta ahora, el metal más activo para las reacciones de hidrógeno y el Au presenta alta actividad para la oxidación de CO, por lo tanto, electrocatalizadores de AuPt presentan un alto potencial para ser utilizados en celdas de combustible tipo PEM.



## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas de AuPt para su aplicación como electrocatalizadores en una celda de combustible tipo PEM.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Comparar los métodos de reducción química en medio acuoso y en medio orgánico para sintetizar nanopartículas de Au, Pt y bimetálicas de AuPt homogéneas.
- Caracterizar las nanopartículas monometálicas y bimetálicas mediante SEM, UV-Vis, DRX, EDS y TEM con el fin de conocer su tamaño, distribución de tamaño, morfología, estructura y composición.
- Preparar electrocatalizadores con nanopartículas homogéneas utilizando como material de soporte, carbón Vulcan XC-72 y nanotubos de carbono de pared múltiple, así también, caracterizar los materiales por TGA y EDS para conocer la carga de Pt.
- Estudiar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores de AuPt/C para la oxidación de metanol.
- Comparar la actividad catalítica de los electrocatalizadores de AuPt/C con el electrocatalizador comercial de Pt/C.



# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

#### 1.1.1. Generalidades

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible y de un oxidante en energía eléctrica de forma continua y directa a través de reacciones que involucran la transferencia de electrones.

Los diferentes tipos de celdas se clasifican en función del electrolito empleado, el cual también establece la temperatura de operación. Las celdas de combustible de baja temperatura ( $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), necesitan el uso de metales nobles, generalmente Pt, como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que a estas temperaturas las cinéticas de reacción son muy lentas. En esta clasificación se encuentra la celda de combustible alcalina (AFC), la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), la celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) y la celda de combustible de líquido directo (DLFC), entre ellas, la celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Las celdas de combustible de alta temperatura (200 °C - 1000 °C), no emplean electrolitos acuosos y dado que a tan altas temperaturas las cinéticas de reacción aumentan considerablemente, no necesitan el uso de metales nobles en los electrodos. Además, estas temperaturas de trabajo permiten implementar procesos de cogeneración o reformado de los combustibles.<sup>6</sup> Aquí encontramos la celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y la celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

### **1.1.2. Celdas de combustible tipo PEM**

Las celdas de combustible tipo PEM son celdas que trabajan a temperaturas bajas alrededor de los 80 °C, como las PEMFCs y las DLFCs, las cuales, se diferencian por el tipo de combustible que emplean, una PEMFC utiliza hidrógeno y una DLFC emplea combustibles líquidos, por ejemplo, la DMFC que utiliza metanol líquido.

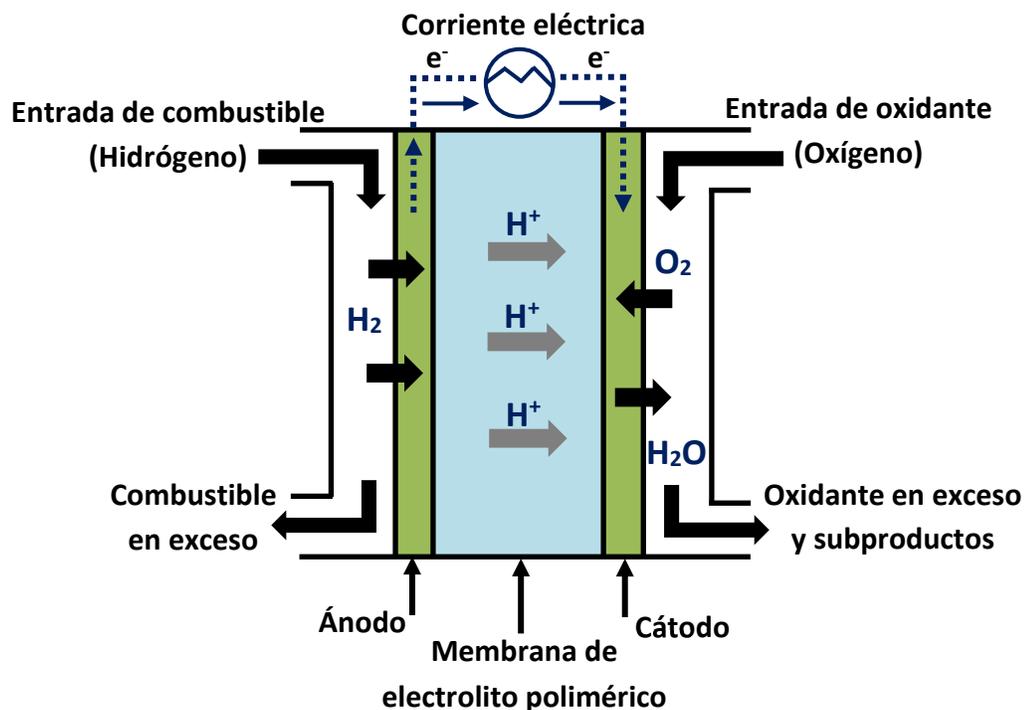
Presentan alta densidad de energía, bajo peso, sistema compacto, rápido tiempo de recarga, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial alta. Utilizan una membrana polimérica conductora de protones como electrolito. Además, debido a su elevada eficiencia la emisión de contaminantes es nula o baja. El único líquido que se maneja es agua, por lo que los efectos por corrosión son mínimos, producen calor que puede ser aprovechado en sistemas de calefacción<sup>7</sup> y tienen aplicaciones en sistemas portátiles y automóviles.

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como la relación entre la energía de salida útil y la energía de entrada. Para una PEMFC, la energía de salida útil es la energía eléctrica producida y la energía de entrada es la entalpía del hidrógeno (286 kJ/mol). Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs (237.1 kJ/mol) puede ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible a 25 °C es de 83%.<sup>1</sup>

El rendimiento real de una celda de combustible tipo PEM es de 50 a 70% ya que depende de las propiedades de los materiales y el diseño de la celda,<sup>7</sup> así también de las condiciones de operación, por ejemplo, flujo de combustible, presión, temperatura y humedad. Además, no todo el combustible que es alimentado se consume<sup>1</sup> y en el caso de las DMFCs el cruce de metanol hacia el cátodo por difusión a través de la membrana reduce la eficiencia. Aun así, el rendimiento es mayor comparado con los motores de combustión ya que no están limitadas por ciclo de Carnot y en los casos donde la cogeneración es posible el rendimiento puede aumentar.<sup>6</sup>

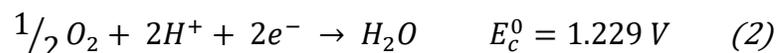
### 1.1.3. Principio de una PEMFC

En la figura 1 se muestra un diagrama general de una PEMFC. El hidrógeno es alimentado a través de los canales de flujo, los cuales distribuyen homogéneamente el gas sobre el electrocatalizador que se encuentra en el ánodo y se lleva a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH).



**Figura 1.** Diagrama general de una celda de combustible de membrana de electrolito polimérico.<sup>1</sup>

El hidrógeno se disocia en dos protones y dos electrones (Reacción 1), los protones atraviesan la membrana de electrolito polimérico, mientras que los electrones viajan por un circuito externo generando corriente eléctrica. Ambos, protones y electrones llegan al cátodo, donde ocurre la reacción de reducción de oxígeno (RRO), formando agua y calor como subproductos de reacción (Reacción 2).



La reacción global (Reacción 3) en una PEMFC es:



Los potenciales están medidos bajo condiciones estándar frente al potencial normal de hidrógeno (NHE).<sup>1</sup>

El ensamble membrana-electrodo es la parte clave de una celda de combustible tipo PEM, ya que es donde las reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo, consiste en una estructura tipo sándwich donde la membrana polimérica está en contacto con los electrodos, los cuales contienen al electrocatalizador.

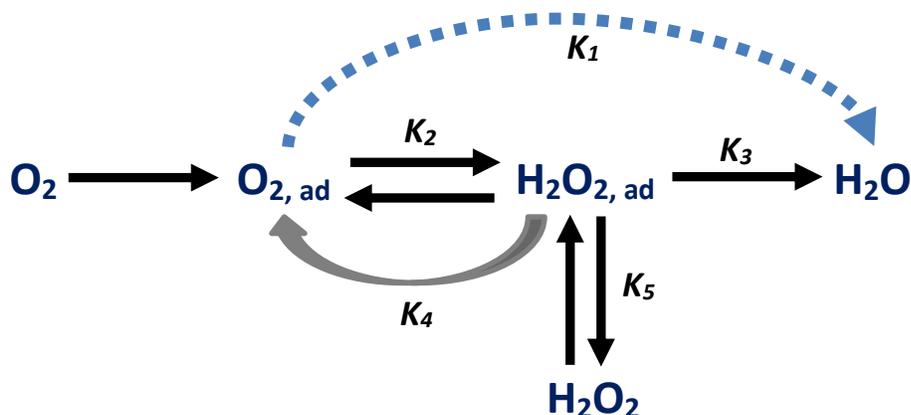
La membrana tiene como funciones el transporte de protones del ánodo al cátodo, mantener separados el combustible y el oxidante para prevenir la mezcla de los dos gases y resistir condiciones severas, por ejemplo, altas temperaturas o fluctuaciones de temperatura, oxidantes fuertes y radicales reactivos. Por lo tanto, el polímero ideal debe tener excelente conductividad protónica, estabilidad química y térmica, resistencia, flexibilidad, baja permeabilidad de gas, bajo costo y buena disponibilidad.<sup>1</sup> Comúnmente se emplea Nafion® creada por DuPont.

#### 1.1.4. Mecanismo de reacciones electroquímicas en una PEMFC

**Reacción de reducción de oxígeno.** La RRO es reconocida por tener una cinética lenta, lo que implica una de las principales pérdidas de voltaje debido a un alto sobrepotencial de reducción, por lo tanto, es uno de los factores limitantes en la eficiencia de una celda de combustible.<sup>1</sup>

La RRO es una reacción compleja de 4 electrones que involucra el rompimiento de un enlace doble (O=O) y la formación de 4 enlaces O-H a través de varios pasos y formación de intermediarios.<sup>8</sup> En la figura 2 se muestra un mecanismo de reacción aceptado, en el cual, dos rutas son las más estudiadas. Una es la producción de agua vía cuatro electrones ( $K_1$ ) que es la ruta deseada para una eficiente RRO y la otra es la producción de peróxido de hidrógeno vía dos electrones ( $K_2$ ),  $H_2O_{2,ad}$  puede ser más adelante reducido a agua ( $K_3$ ), descomponerse químicamente sobre la superficie del electrodo ( $K_4$ ) y/o desadsorberse en la solución del electrolito ( $K_5$ ). Esta reducción incompleta no solo conduce a una baja eficiencia de conversión de energía, sino que también produce intermediarios que pueden convertirse en radicales nocivos<sup>1</sup> para el funcionamiento a largo plazo de las celdas.

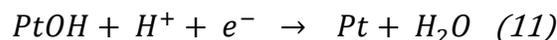
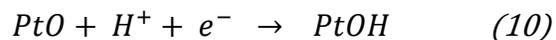
A pesar de que el Pt no es el más adecuado para esta reacción, hasta el momento no se ha descubierto un material electrocatalizador que lo supere.<sup>6</sup>



**Figura 2.** Rutas para la reacción de reducción de oxígeno.<sup>8</sup>

Dos mecanismos de reacción han sido propuestos utilizando catalizadores de Pt. El mecanismo disociativo (Figura 3) es el más simple, el enlace de O<sub>2</sub> se rompe y la adsorción de oxígeno sobre Pt ocurre. Debido que el O<sub>2</sub> no es adsorbido en la superficie, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no puede ser formado, este mecanismo puede ser considerado una forma detallada de la ruta directa vía 4 electrones.<sup>1</sup>

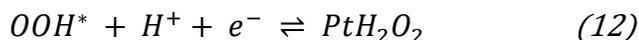
Mientras que en el mecanismo asociativo (Figura 4) el enlace de O<sub>2</sub> se preserva hasta la adsorción sobre Pt y se rompe después de la transferencia del electrón. En este mecanismo, la reacción 9 puede tener algunas variaciones, la desorción de PtOOH para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub>O, el cual podría reaccionar en otro sitio de la superficie ha sido propuesta.<sup>8</sup>



**Figura 3. Mecanismo disociativo.**<sup>8</sup>

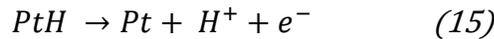
**Figura 4. Mecanismo asociativo.**<sup>8</sup>

También, es posible que OOH<sub>ads</sub> se desadsorba en lugar de ser reducido y dar lugar a un radical soluble (OOH\*), seguido de su reducción a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Reacción 12), que más adelante será reducido a H<sub>2</sub>O.<sup>8</sup>



Estrategias para desarrollar materiales altamente catalíticos depende fuertemente del entendimiento del mecanismo de reacción y en particular de las etapas limitantes, las cuales determinan la eficiencia y velocidad de reacción, hasta ahora, el mecanismo para la RRO no está claro.<sup>8</sup>

**Reacción de oxidación de hidrógeno.** Catalizadores de Pt son ampliamente usados como electrodos para la ROH, ésta reacción tiene un sobrepotencial de oxidación más bajo y una cinética más rápida que la RRO.<sup>1</sup> El electrón del hidrógeno es removido a través de un mecanismo que involucra varios pasos como se muestra en la figura 5.



**Figura 5.** Mecanismo general para la reacción de oxidación de hidrógeno.<sup>1</sup>

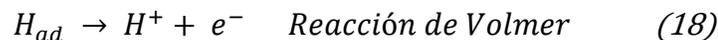
Un mecanismo más detallado consiste de tres pasos secuenciales:<sup>1</sup>

**(1) Paso de adsorción:** Las moléculas de H<sub>2</sub> difunden del electrolito al electrodo para adsorberse sobre la superficie del electrodo y formar especies H<sub>2,ad</sub>.

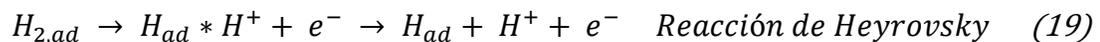


**(2) Paso de hidratación/ionización:** El hidrógeno adsorbido (H<sub>2,ad</sub>) forma átomos de hidrógeno adsorbidos (H<sub>ad</sub>) a través de dos procesos (a) o (b).

(a) Ruta Tafel-Volmer



(b) Ruta Heyrovsky-Volmer

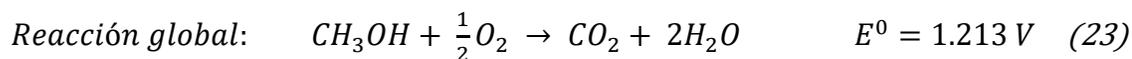
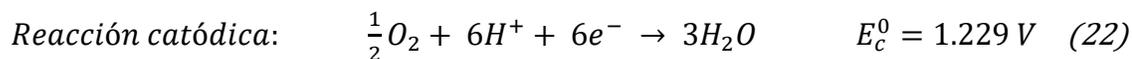


**(3) Paso de desorción:** El producto H<sup>+</sup>, es desadsorbido y después transportado en el electrolito.

### 1.1.5. Oxidación de alcoholes: Metanol

En años recientes, el interés en el desarrollo de DLFCs se ha incrementado considerablemente debido a un fácil manejo, transporte y almacenamiento del combustible líquido, no necesitan reformación y tienen una capacidad de potencia favorable para aplicaciones en dispositivos electrónicos, portátiles y automóviles. Algunos investigadores están explorando las celdas de combustible de metanol, etanol o ácido fórmico directo. Debido a que sus estructuras son simples y tienen mecanismos de reacción relativamente más sencillos que otros combustibles orgánicos.<sup>1</sup>

La reacción de oxidación de metanol (ROM) involucra 6 electrones y una molécula de agua.



Los potenciales están medidos bajo condiciones estándar frente al NHE.<sup>1</sup>

La ROM sobre el ánodo de Pt tiene dos mecanismos. El primero es un mecanismo directo con una evolución sencilla a CO<sub>2</sub> y el otro es una reacción indirecta en la cual, la quimisorción disociativa de metanol conduce a la formación de CO<sub>ads</sub> que envenena la superficie del catalizador, esto resulta en un alto sobrepotencial observado en la oxidación de alcoholes. Desafortunadamente, el mecanismo indirecto se lleva a cabo en la mayoría de los casos.<sup>9</sup>

Debido que la reacción de oxidación de metanol a  $\text{CO}_2$  involucra 6 electrones, el mecanismo de reacción debe seguir varios pasos con la formación de varios productos o intermediarios como, por ejemplo,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$  y  $\text{CO}_x$  que fueron identificados por mediciones de espectroscopía de masas, cromatografía líquida de alta resolución y cromatografía de gases, también  $\text{CHO}_{\text{ads}}$  o  $\text{COOH}_{\text{ads}}$  que fueron identificados por espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo durante la oxidación de metanol sobre  $\text{Pt}$ .<sup>1</sup>

El mecanismo de reacción detallado para la oxidación de metanol sobre un electrodo de  $\text{Pt}$  es mostrado en la figura 6. Donde, las especies  $\text{CHO}_{\text{ads}}$  juegan un papel importante y la estrategia para desarrollar electrocatalizadores eficientes consiste en favorecer la adsorción de esta especie y evitar la subsecuente formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , incluso prevenir su formación mediante el bloqueo de los sitios vecinos de  $\text{Pt}$  u oxidarlo a potenciales más bajos<sup>1</sup>

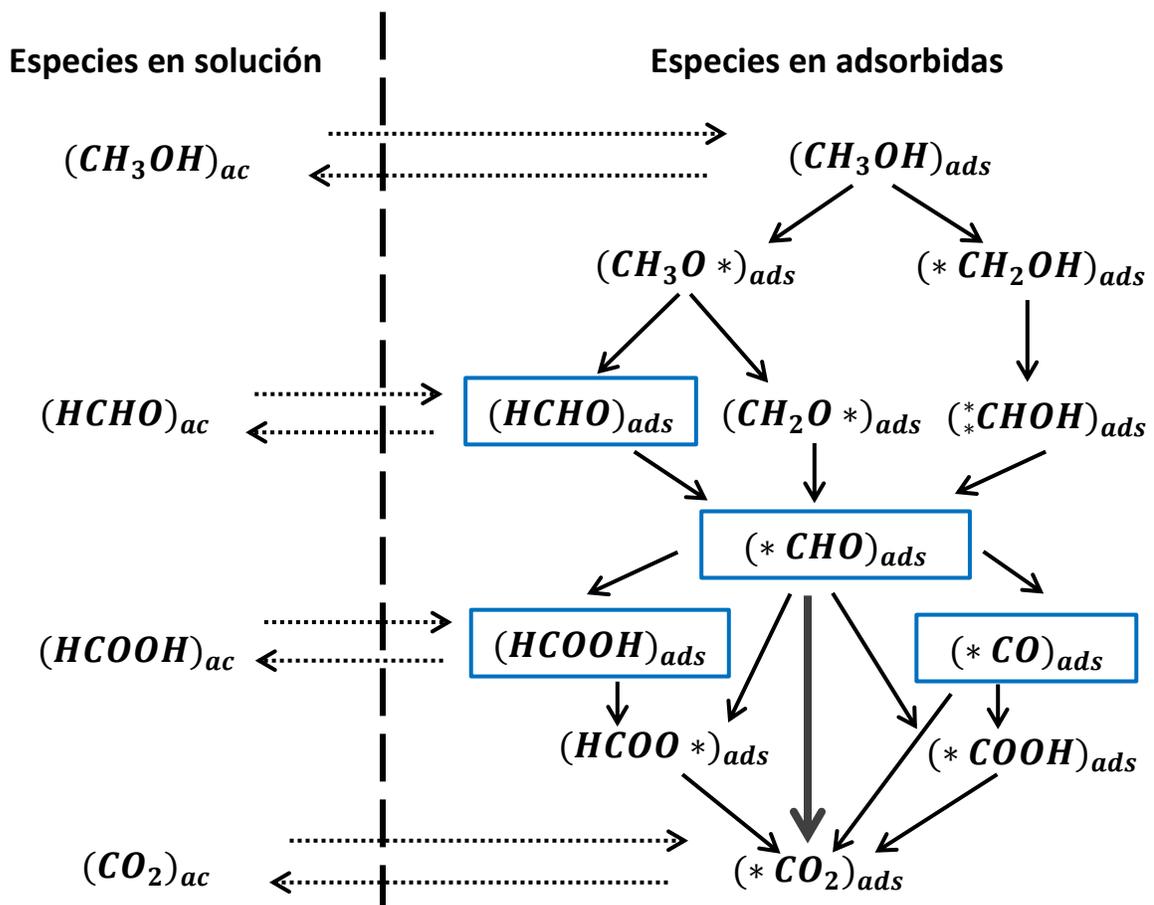


Figura 6. Mecanismo de reacción para la oxidación de metanol sobre electrodo de platino.<sup>1</sup>

## **1.2. ELECTROCATALIZADORES**

### **1.2.1. Generalidades**

Los electrocatalizadores son el factor clave que determina la eficiencia de una celda de combustible.<sup>10</sup> Consisten de nanopartículas (NPs) metálicas inmovilizadas en la superficie del material de soporte, lo que incrementa su estabilidad y el área de superficie activa, mejora su utilización y disminuye la cantidad de metal empleado. Actualmente, el electrocatalizador más efectivo son NPs de Pt altamente dispersas soportadas sobre materiales de carbón<sup>11</sup> con una carga de 10 a 40 %wt de metal.<sup>12</sup>

La actividad de un electrocatalizador para una reacción dada se expresa como la velocidad de conversión de reactivos o formación de productos y depende del número de sitios activos presentes. Para una alta actividad se requiere que los reactivos sean quimisorbidos sobre la superficie de forma adecuada y en una concentración lo más alta posible.<sup>4</sup> Estructura, composición, tamaño y forma de las NPs son parámetros que afectan el comportamiento catalítico. La estructura y composición controlan la manera en que los reactivos son quimisorbidos. El tamaño determina el área de superficie y la relación de superficie/volumen. La forma controla las caras y, por lo tanto, la estructura de la superficie y la fracción de átomos en esquinas y bordes.<sup>13</sup>

### **1.2.2. Material de soporte y su funcionalización**

La eficiencia de un electrocatalizador depende fuertemente de las propiedades del material de soporte, éstos deben tener varias características tales como: una gran área de superficie para dispersar las partículas de metal, una alta conductividad eléctrica para crear caminos para el flujo de electrones y facilitar la transferencia electrónica durante las reacciones electroquímicas.



Una adecuada estructura mesoporosa para facilitar la difusión de reactivos y subproductos, una adecuada superficie química para una buena interacción de las NPs con el soporte y una alta resistencia a la corrosión. Además, deben tener bajo costo y permitir procesos de reciclaje.<sup>11</sup>

Los materiales de soporte más usados para aplicaciones catalíticas son el carbón negro, carbón activado y grafito, entre ellos el carbón Vulcan XC-72 y XC-72R que consisten de agregaciones de partículas con diámetro promedio de 30 nm y un área de superficie de 250 m<sup>2</sup>/g.<sup>14</sup> Desde la década de 1990, los nanotubos de carbono (CNTs) incluyendo los de pared simple y pared múltiple que consisten de láminas de grafito enrolladas, han sido reconocidos como material alternativo y prometedor para la preparación de electrocatalizadores, debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y estructurales. Presentan mayor conductividad eléctrica, menor grado de impurezas, mayor durabilidad y mayor relación superficie/volumen en comparación con el carbón negro.<sup>13</sup>

Los materiales de soporte no son inertes, durante las reacciones electroquímicas, la interacción metal-soporte es atribuida a la presencia de un efecto electrónico que involucra la transferencia de electrones de las NPs a los átomos de oxígeno sobre la superficie del soporte.<sup>11</sup> Dos enfoques para mejorar tales interacciones han sido empleados, comúnmente se realiza un tratamiento oxidativo de la superficie del soporte mediante calentamiento por reflujo con ácidos fuertes, lo cual produce sitios de anclaje como, COOH, OH y C=O, con lo que se obtienen NPs distribuidas más uniformemente y altas cargas.<sup>13</sup> Este método también ha sido usado para el tratamiento de la superficie de los CNTs, ya que los CNTs sin funcionalizar son químicamente inertes y normalmente no proporcionan suficiente carga de superficie para la deposición de NPs. El segundo enfoque está basado en un tratamiento térmico que permite remover impurezas no deseadas que se forman durante las etapas de elaboración del material de soporte, permitiendo la dispersión uniforme y la distribución estable de las NPs. Además, lo estabiliza contra la corrosión.<sup>13</sup>

### **1.2.3. Preparación de electrocatalizadores y limpieza**

El método de impregnación es el más utilizado para la preparación de electrocatalizadores, el material de soporte puede ser adicionado antes o después de la síntesis de NPs. Es decir, el material de soporte es mezclado junto con la solución del precursor metálico y el estabilizador, seguido de la reducción del metal para formar NPs o bien, NPs previamente sintetizadas pueden ser depositadas preparando una mezcla con el material de soporte bajo agitación. La duración del paso de impregnación depende de la naturaleza del precursor, material de soporte y la carga del metal.

No siempre es necesario remover el estabilizador de las NPs antes de usarlas en catálisis, esto depende de la reacción a catalizar y del metal activo. Si la reacción requiere la activación de CO, la superficie debe estar completamente limpia. Numerosos métodos de síntesis coloidal usan estabilizadores para controlar el tamaño, morfología y evitar la agregación de las NPs, el más común es polivinilpirrolidona (PVP), pero éste se vuelve una desventaja, debido a que las especies quimisorbidas pueden disminuir la cantidad de sitios activos, ya que bloquean las interacciones metal-soporte y la eficiencia catalítica se ve afectada. Por lo tanto, eliminar el estabilizador es crítico en la preparación de electrocatalizadores, pero es un reto, debido que cada metal interactúa con el PVP de forma única y la fuerza de la interacción también depende del tamaño de las NPs.<sup>15</sup>

Esfuerzos iniciales involucran la oxidación térmica para descomponer especies orgánicas, pero una parte de estas especies son transformadas en una forma térmicamente estable de carbón, la cual podría reducir el área de superficie disponible y/o tener limitación en la transferencia de masa.<sup>16</sup> La exposición de UV-ozono es un método efectivo que elimina una variedad de contaminantes en la superficie. Este método utiliza luz UV con longitudes de onda de 184.9 nm y 253.7 nm. La longitud de onda de 184.9 nm es absorbida por oxígeno y genera ozono, lo que permite la descomposición de surfactantes a temperatura ambiente.<sup>15</sup>



Lavados químicos con solventes antes o después de soportar las NPs pueden eliminar la mayoría de residuos, por lo que es una alternativa adecuada. Por ejemplo, agua es usada para remover especies iónicas, hexano para remover especies hidrofóbicas y para remover PVP, etanol y hexano han sido usados debido a su cadena orgánica y grupos funcionales. Perfiles de oxidación de temperatura programada confirman que tres ciclos de lavado con etanol/hexano remueve la mayoría de especies orgánicas.<sup>16</sup> Sin embargo, tratamientos químicos pueden conducir a una pérdida de metal durante los ciclos de lavados. También las especies orgánicas pueden ser removidas por plasma de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, sin embargo, este método requiere equipo especial.<sup>15</sup>

Desventajas generales de estos métodos son que, al menos se necesita un paso extra en la preparación de electrocatalizadores, se requiere energía y/o consumo de materiales y se tiene un posible cambio en la estructura de la NPs debido a las altas temperaturas o ataque químico.<sup>15</sup>

#### **1.2.4. Electrocatalizador de platino: Inconvenientes y estrategias de mejora**

Durante los últimos años ha surgido gran interés en la síntesis de NPs metálicas para su aplicación como electrocatalizadores. Sin embargo, entre todos los materiales conocidos hasta ahora, Pt ofrece la más alta actividad catalítica para las reacciones de oxidación y reducción en celdas de combustible.<sup>17</sup> Su limitada abundancia y alto costo hacen que sea un reto desarrollar un método fácil, eficiente y novedoso que permita mejorar la eficiencia catalítica del Pt puro.

El principal problema por resolver es el envenenamiento del catalizador por CO. Trazas de CO están presentes en el gas de hidrógeno debido a los procesos de reformación o bien ésta y otras especies con estructura general  $CH_xO$ , son formadas en la reacción de oxidación indirecta de alcoholes, entre ellos metanol.



La adsorción de CO, incluso trazas de 10 ppm bloquea hasta el 90% de los sitios activos del catalizador,<sup>1</sup> lo que disminuye significativamente su actividad catalítica. También, las bajas temperaturas de operación de las celdas de combustible contribuyen con este efecto ya que por debajo de los 150 °C el CO se adsorbe fuertemente al Pt y no puede removerse fácilmente.<sup>6</sup> Por lo tanto, el desarrollo de materiales con alta tolerancia al CO, estabilidad y durabilidad es la clave para mejorar la eficiencia catalítica. El reto permanece en reducir o evitar la formación de especies fuertemente adsorbidas de CO o favorecer su oxidación a bajos potenciales para reducir el sobrepotencial de oxidación. Esto puede ser obtenido modificando la estructura de las NPs a fin de cambiar la cinética de adsorción y oxidación de especies adsorbidas en la superficie del electrodo.<sup>18</sup>

Debido que los alcoholes primarios como el metanol, contienen solo un átomo de oxígeno, se necesita un átomo adicional para una completa oxidación del alcohol a CO<sub>2</sub>, el cual puede ser proporcionado por el agua o por agua adsorbida (OH<sub>ads</sub>). Como resultado un buen electrocatalizador tiene que ser activo para la quimisorción del alcohol y del agua.<sup>18</sup> Hacer aleaciones con un segundo metal es una forma conveniente para disminuir la carga de Pt y mejorar su eficiencia catalítica, esto incluye actividad y estabilidad. Las propiedades de las nanopartículas bimetálicas (BNPs) se ven mejoradas con respecto a las NPs monometálicas de los elementos constitutivos y presentan un nuevo comportamiento catalítico causado por el segundo metal, incluso cuando uno de los metales es inactivo para la reacción.<sup>19</sup>

Se distinguen tres formas de acción de los electrocatalizadores bimetálicos: efecto geométrico o ensamble, efecto o mecanismo bifuncional y efecto ligando o electrónico como se muestra en la figura 7. El efecto ensamble, establece la importancia del arreglo geométrico de los átomos en la superficie del catalizador; siempre que sea necesario más de un átomo activo para el proceso de adsorción, el efecto ensamble está presente. En el caso del metanol, es aceptado que tres a cuatro átomos de Pt son necesarios para acomodar la molécula de metanol.<sup>20</sup>

Un efecto bifuncional se origina cuando el segundo metal tiene mayor habilidad para adsorber especies de oxígeno sobre su superficie en comparación con el Pt.<sup>21</sup> En la oxidación de metanol, se emplea para disociar el agua a potenciales bajos, por lo tanto, promover la oxidación de CO sobre los sitios de Pt y mejorar la durabilidad.<sup>13</sup>

En el efecto ligando o electrónico, las propiedades electrónicas cambian por efecto del segundo metal de tal manera que la energía de adsorción es modificada o generalmente, la energía de activación disminuye. Este efecto puede tener dos orígenes, un esfuerzo lateral ejercido por el segundo metal sobre el metal activo, causando una ampliación y reducción (o estrechamiento y aumento) de la energía de la superficie de la banda *d* del metal activo o bien, el segundo componente tiene una influencia directa sobre los estados electrónicos del primer metal.<sup>20</sup> En la oxidación de metanol, este efecto provoca la disminución de la energía de adsorción del CO para facilitar la oxidación de CO a potenciales bajos.

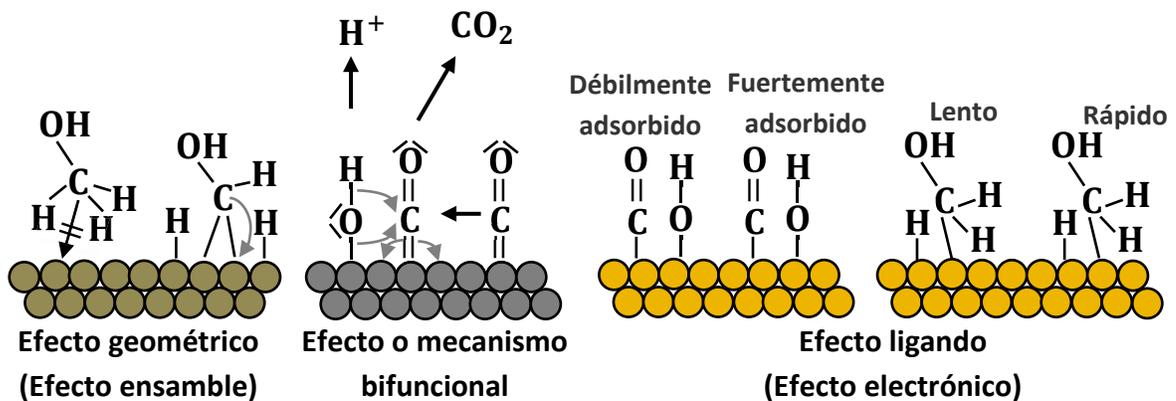


Figura 7. Comportamiento de los electrocatalizadores bimetálicos.<sup>20</sup>

Es difícil definir el mecanismo exacto para un sistema bimetálico. En la mayoría de los casos, el efecto bifuncional y electrónico podrían estar presentes simultáneamente en el proceso electroquímico.<sup>13</sup>



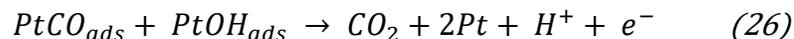
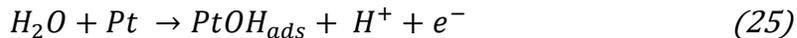
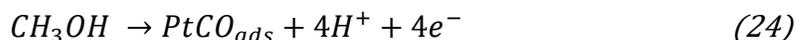
### 1.2.5. Sistema oro-platino

Un catalizador de Au puede actuar selectivamente en la reducción u oxidación de una molécula de tres maneras. (I) La reacción puede detenerse efectivamente cuando el intermediario deseado es formado, (II) quimioselectividad es mostrada cuando uno de dos o más grupos funcionales son afectados y (III) cuando dos diferentes moléculas reducibles u oxidables están presentes puede reaccionar preferentemente a una.<sup>4</sup>

El descubrimiento de que las NPs de Au son catalizadores excepcionalmente eficaces para reacciones de oxidación/reducción específicas ha conducido a un gran interés en el estudio de las NPs de Au.<sup>22</sup> El Profesor Haruta, en 1982, descubrió que el Au se convirtió en un metal muy activo para la oxidación de CO cuando fue depositado como NPs muy pequeñas sobre óxidos metálicos,<sup>5</sup> lo que podría ser adecuado para disminuir el efecto del envenenamiento por CO de la superficie de Pt.

La oxidación de metanol es objeto de intensas investigaciones para el desarrollo de DMFCs. Como se muestra en el mecanismo de la figura 8, el metanol se adsorbe sobre la superficie de Pt y la deshidrogenación sucede paso a paso, resultando en la formación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (Reacción 24). La formación de especies oxigenadas sobre la superficie de Pt (Reacción 25) es requerida para la remoción de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , lo cual requiere un catalizador capaz de disociar el enlace C-H y facilitar la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  con especies que contienen oxígeno para formar  $\text{CO}_2$  (Reacción 26).

La oxidación completa de metanol requiere la adsorción del alcohol a potenciales cercanos a 0.2 V vs NHE, donde los sitios de Pt están libres de hidrógeno y la disociación del agua a potenciales cercanos a 0.4 V vs NHE. Debido que el agua es el donador de oxígeno, la oxidación de metanol a  $\text{CO}_2$ , no puede comenzar a potenciales menores de 0.45 V vs NHE.<sup>23</sup>



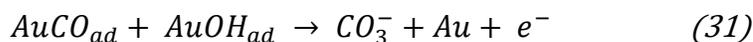
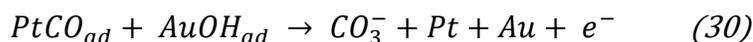
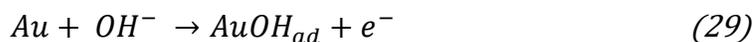
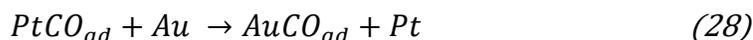
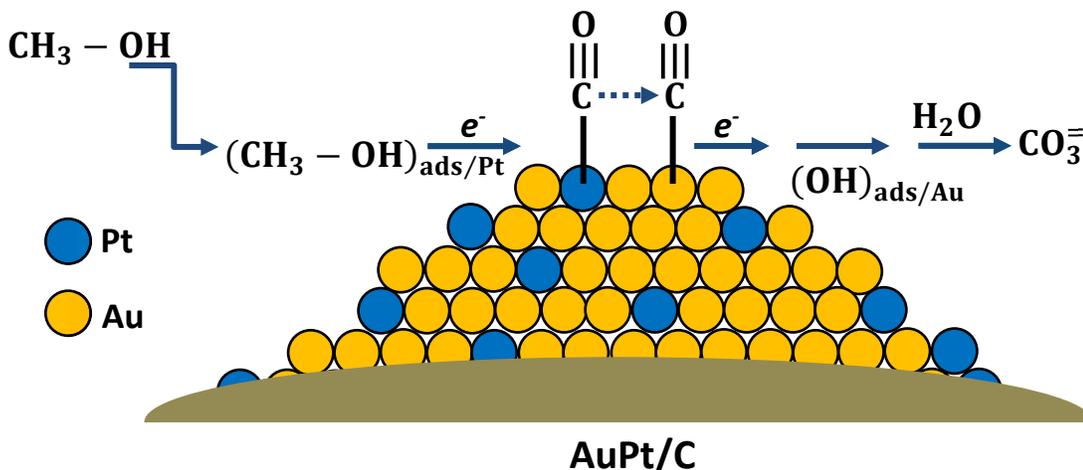
**Figura 8.** Mecanismo para la eliminación de  $CO_{ads}$ .<sup>23</sup>

En las BNPs de AuPt, los átomos de Au desempeñan un papel importante en la eliminación de especies intermediarias como CO y/o proporcionan especies oxigenadas para la oxidación de metanol, debido a una fuerte quimisorción de oxígeno en el Au. Esta información es consistente con la propiedad conocida de que el Au a nanoescala es altamente activo para la oxidación de CO y produce especies oxigenadas en electrolitos alcalinos.<sup>24</sup>

El efecto sinérgico de las BNPs de AuPt, involucra la eliminación de especies adsorbidas envenenadoras y el cambio en la estructura de la banda electrónica para modificar la fuerza de adsorción a la superficie. Para la adsorción de  $OH_{ads}$  en medio alcalino, la presencia de Au en el catalizador de Pt podría reducir la fuerza de formación de Pt-OH, así el Pt podría funcionar principalmente como sitios para la hidrogenación o deshidrogenación, mientras que Au junto con Pt podría acelerar la eliminación de especies envenenadoras.<sup>25</sup>

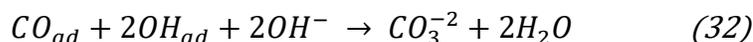
Un mecanismo bifuncional podría operar para electrocatalizadores bimetálicos de AuPt en un electrolito alcalino. La figura 9 muestra un mecanismo de reacción propuesto para la conversión de metanol a ion carbonato mediante un catalizador bimetálico de AuPt. La formación de especies intermediarias de  $CO_{ads}$  sobre Pt es bien conocida (Reacción 27). La transferencia de  $CO_{ads}$  de los sitios de Pt a los sitios vecinos de Au es posible en vista de la adsorción favorable de CO sobre NPs de Au, conocida por mediciones experimentales y cálculos teóricos (Reacción 28). La formación de Au- $OH_{ads}$  o de óxidos en la superficie de Au en electrolitos alcalinos fue propuesto para explicar algunas de las propiedades catalíticas observadas en un electrodo de Au (Reacción 29).<sup>26</sup>

Las reacciones 30 y 31, fueron propuestas debido a la actividad bifuncional, que involucra la participación de CO y la adsorción de OH sobre los sitios de Au.<sup>27</sup>



**Figura 9.** Oxidación de metanol sobre un electrocatalizador de AuPt en medio alcalino.<sup>27</sup>

El ion carbonato es formado debido al medio alcalino (Reacción 32) y ayuda a prevenir el envenenamiento del electrocatalizador por CO.<sup>28</sup>



La importancia de una superficie relativamente aleada o capas de metales sobre sustratos monocristalinos ha sido reconocida. A pesar de los extensos estudios sobre NPs metálicas núcleo-coraza, relativamente poco está establecido para la correlación de las propiedades catalíticas sinérgicas con la composición y ordenamiento espacial.<sup>24</sup>



### **1.3. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

#### **1.3.1. Generalidades**

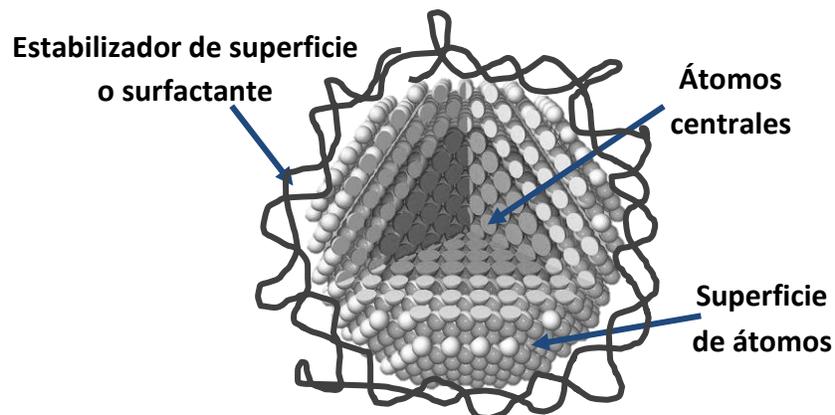
Investigaciones en nanotecnología involucran la habilidad para sintetizar, caracterizar y manipular estructuras cuyas características son controladas a nivel atómico. En las últimas décadas, se ha incrementado el número de investigaciones, lo que ha sido posible por el desarrollo de equipos que permiten caracterizar el material con resolución atómica.

Los nanomateriales tienen una o más dimensiones en la escala nanométrica con un tamaño menor a 100 nm,<sup>17</sup> su área de superficie es mayor en relación al volumen comparado con el material en bulto, lo cual es la base de la mejora en sus propiedades físicas, químicas, electrónicas y ópticas.<sup>29</sup> Podemos imaginar que un cristal compuesto por pocos átomos tendrá una mayor actividad química en comparación con el sólido en bulto y es probable que se funda a temperaturas más bajas. Sin embargo, hay propiedades únicas que solo pueden explicarse por las leyes de la mecánica cuántica.<sup>30</sup> Otro efecto es la aparición de plasmones de superficie que son causados por la interacción de luz con electrones confinados en partículas pequeñas, resultando en una oscilación colectiva de electrones que depende del tipo de metal, tamaño de las NPs, forma y medio que lo rodea.<sup>2</sup>

Las propiedades de las NPs metálicas están determinadas por un conjunto de parámetros físicos que incluye el tamaño, forma, composición, estructura, cristalinidad y superficie química. El éxito de los nanomateriales dependerá del control de estos parámetros a través de los métodos y condiciones de síntesis, ya que las NPs con rangos amplios en sus características ocultan propiedades únicas que solo las NPs monodispersas presentan.<sup>31</sup>

### 1.3.2. Nanopartículas monometálicas y bimetálicas

Una estructura representativa de una nanopartícula sintetizada por métodos químicos se muestra en la figura 10. Comprende tres partes que son: los átomos internos del metal con una estructura cristalina compacta (átomos centrales), las capas exteriores expuestas en la superficie (superficie de átomos) y la superficie de protección que evita la aglomeración de partículas (estabilizador de superficie o surfactante). Los átomos centrales determinan la cristalinidad de la estructura. La geometría de los átomos de la superficie es diferente a los átomos centrales y las formas de las caras y bordes influyen en sus propiedades y aplicaciones.<sup>32</sup>



*Figura 10. Modelo estructural de una sola nanopartícula.*<sup>32</sup>

Debido a que el área de superficie de las NPs es mayor que su volumen, éstas tienen un exceso de energía libre de superficie con respecto a la energía de formación del cristal, lo que las hace termodinámicamente inestables.<sup>2</sup> Por lo que se necesita un método de estabilización para contrarrestar las fuerzas atractivas de Van der Waals. La estabilización de NPs puede ser por repulsión electrostática y/o fuerzas estéricas. La estabilización electrostática resulta de una doble capa eléctrica formada por aniones y cationes interactuando con la superficie de las NPs, esto resulta en una repulsión entre partículas y si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, evitara que las NPs se aglomeren.<sup>2</sup>



Estabilización estérica es generada por moléculas orgánicas como PVP que son adsorbidas sobre la superficie de las NPs a través de muchos enlaces débiles en vez de formar pocos enlaces fuertes.<sup>2</sup> El estabilizador debe ser suficientemente móvil para permitir que más átomos se adicionen,<sup>30</sup> esto es, ayuda a controlar el crecimiento de la partícula para lograr una distribución de tamaño monodispersa y suficientemente estable para prevenir la aglomeración de estas.

Las consideraciones de energía de superficie son importantes para el entendimiento y predicción de la morfología de las NPs. La energía de superficie, definida como la energía libre en exceso por unidad de área para una cara cristalográfica específica, determina en gran medida el crecimiento de las caras y cristales. Los metales nobles, los cuales adoptan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), tienen diferentes energías de superficie para diferentes planos cristalográficos. Ésta anisotropía resulta en morfologías estables donde la energía libre es minimizada por las partículas unidas por planos de bajo índice que presentan mayor empaquetamiento.<sup>31</sup>

Para las partículas monocristalinas, compuestas de solo un dominio cristalino, la forma predicha por el equilibrio termodinámico es octaedro truncado, compuesto de planos {111} y {100}. En la práctica, sin embargo, consideraciones cinéticas como tiempo de reacción, concentración de reactivos y estabilizador influyen en la determinación de la morfología y se pueden obtener formas como, cubo, cubo truncado, cuboctaedro, octaedro y tetraedro como se muestra en la figura 11.<sup>31</sup>

La mayoría de los modelos teóricos predicen que en general, cuanto más perfectas sean las NPs, mejor es su comportamiento. Sin embargo, las NPs sintetizadas no son cristalográficamente ideales y los defectos, tales como maclas de contacto y fallas de apilamiento se forman durante el crecimiento. Las partículas multimacladas (MTPs) son particularmente interesantes debido a la simetría prohibida de orden 5.<sup>33</sup>

El arreglo ordenado de maclas dentro de cada partícula y la abundancia de planos  $\{111\}$  y bordes formados sobre la superficie de la NPs son los responsables de las interesantes propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas.<sup>34</sup>

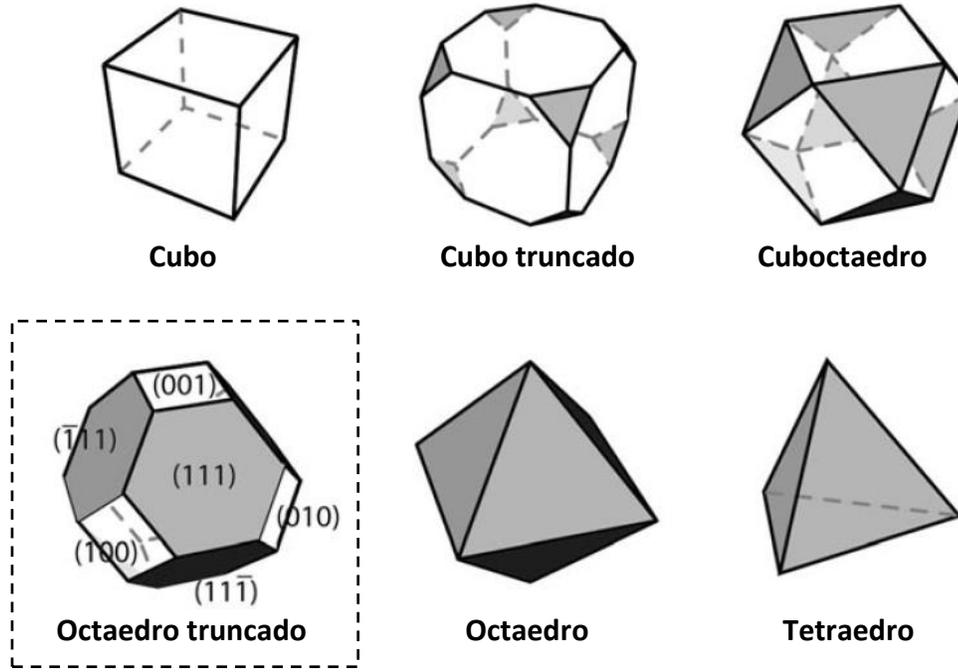


Figura 11. Formas comunes de nanopartículas monocristalinas.<sup>31</sup>

Los poliedros más comúnmente observados son decaedro e icosaedro (Figura 12), ambos son formas en equilibrio. Un icosaedro es una forma rodeada por 20 caras tetraédricas  $\{111\}$  con 12 vértices y 30 bordes. Un decaedro es una forma unida completamente por planos  $\{111\}$  y puede ser formado por 5 tetraedros compartiendo un borde en común a lo largo de un eje de simetría cinco.<sup>31</sup>

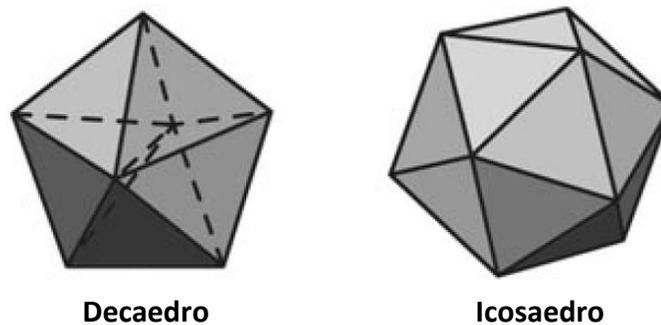


Figura 12. Formas comunes de nanopartículas multimacladas.<sup>31</sup>

Las BNPs, compuestas de dos metales diferentes, han atraído más atención que las NPs monometálicas, debido que sus propiedades se ven mejoradas, las cuales pueden ser por una combinación de las propiedades de los dos metales o propiedades nuevas debido a efectos sinérgicos.<sup>17</sup> Las BNPs pueden tener estructura aleación o núcleo-coraza. Dependiendo del método de síntesis, composición y distribución de cada metal en la partícula, variaciones en la estructura pueden surgir como se muestra en la figura 13.

En una estructura tipo aleación los elementos pueden estar distribuidos al azar (13.a) o de forma ordenada (13.b). Si los radios atómicos de los dos elementos son similares puede formarse aleación al azar. Cuando los radios son muy diferentes y si la relación molar de los elementos es la adecuada, compuestos intermetálicos pueden ser formados.<sup>17</sup> La estructura tipo aleación también puede formar subclusters segregados, estos pueden compartir una interface o tres (13.c y 13.d) o pueden solo compartir un número pequeño de enlaces (13.e). Diferentes estructuras núcleo-coraza pueden existir, NPs núcleo-coraza concéntricas (13.f) son las más comunes donde un núcleo es completamente cubierto por la coraza de otro elemento. Otras NPs pueden presentar una estructura tipo cebolla (multicoraza) alternando capas de los elementos (13.g) o pueden tener varios núcleos pequeños cubiertos por una coraza (13.h). También, es posible sintetizar NPs con núcleo móvil dentro de una coraza hueca (13.i).<sup>17</sup>

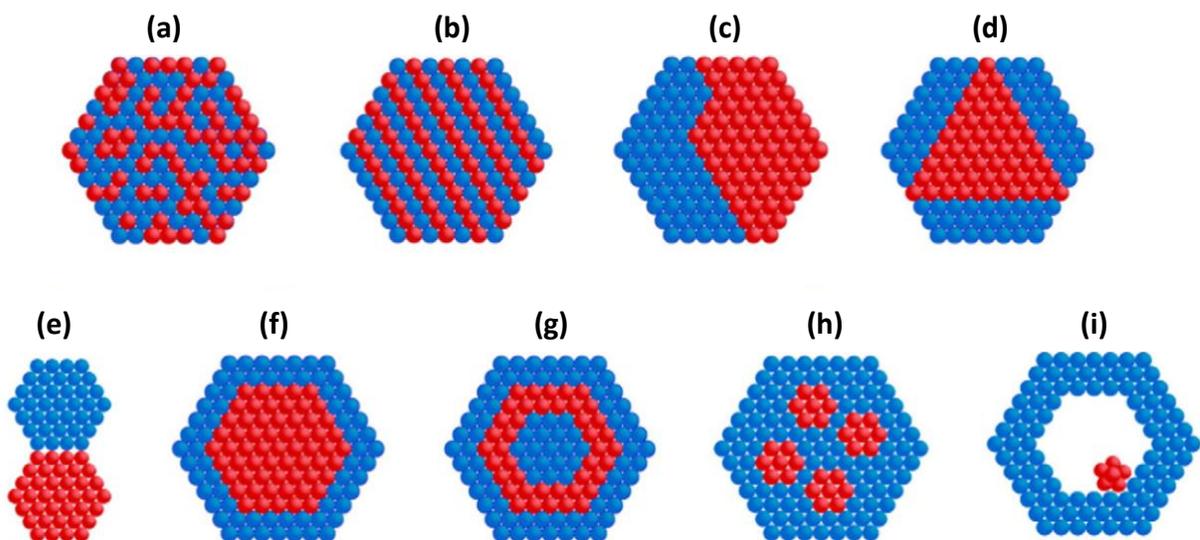


Figura 13. Estructuras de nanopartículas bimetálicas.<sup>17</sup>

### 1.3.3. Teorías de nucleación y crecimiento

La síntesis de NPs se puede dividir en tres etapas: nucleación, evolución del núcleo a semilla y crecimiento de la semilla a NPs. En una síntesis de NPs metálicas, un precursor es reducido para generar átomos metálicos e iniciar la nucleación que sigue el mecanismo propuesto por LaMer y colaboradores, mostrado en la figura 14.<sup>35</sup>

La concentración de átomos metálicos incrementa con el tiempo hasta alcanzar el punto de sobresaturación (generación de átomos, I), la cual es suficientemente alta para superar la barrera energética para la nucleación y los átomos comienzan a agregarse en pequeños núcleos (nucleación, II), seguido de su crecimiento, por lo que la concentración de átomos metálicos en la solución disminuye y si ésta decrece rápidamente por debajo del nivel de sobresaturación mínimo ( $C_{min}$ ), ya no se generarán más núcleos. En una nucleación homogénea, una vez que el núcleo ha crecido pasando un tamaño crítico que es el tamaño mínimo en el cual la partícula puede permanecer sin ser redisolta, ya que fluctuaciones estructurales se vuelven energéticamente costosas,<sup>36</sup> como resultado los núcleos se detienen en una estructura definida y esta etapa marca el inicio de la formación de semillas.

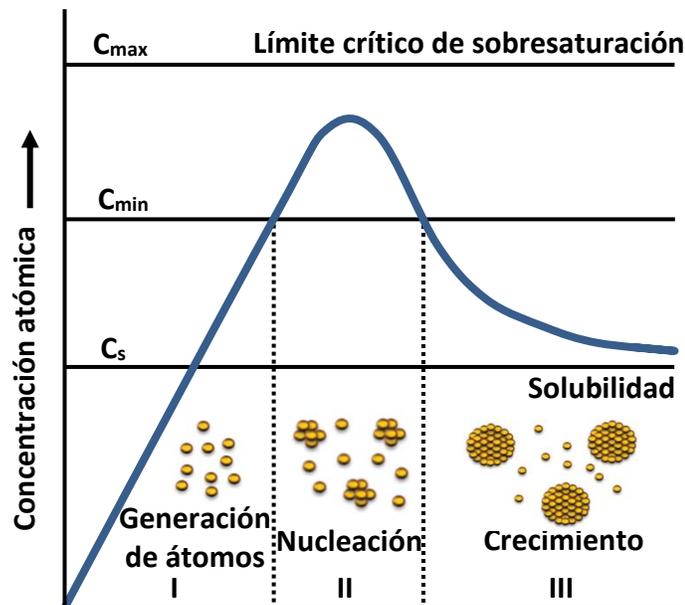


Figura 14. Esquema de las etapas de formación de nanopartículas.<sup>35</sup>

Una vez que la semilla es formada, ésta puede crecer de tamaño por la adición de átomos metálicos (crecimiento, III) que se difunden cerca de la superficie hasta que ellos encuentran un sitio donde puedan ser incorporados. En general, las semillas pueden tener estructura monocristalina, monomaclada o multimaclada (Figura 15) y todas ellas pueden coexistir en una síntesis.<sup>35</sup>

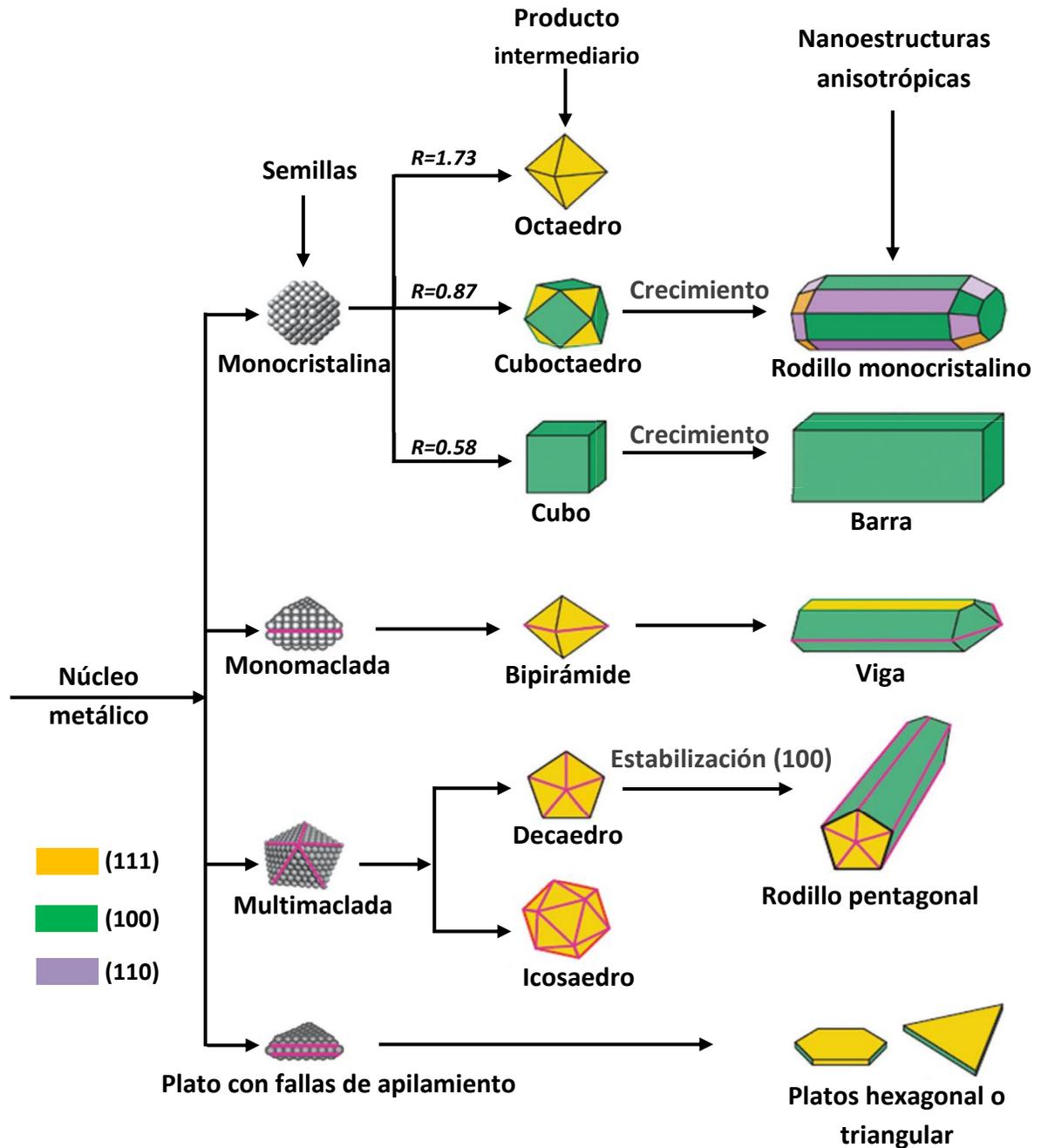


Figura 15. Estructuras de semillas y su evolución a nanopartículas.<sup>35</sup>



El control de la población de semillas con diferentes estructuras internas es la clave para obtener una sola forma de NPs, lo cual está determinada por la termodinámica estadística de las energías libres de diferentes especies en combinación con efectos cinéticos de la generación y adición de átomos metálicos.<sup>31</sup> El crecimiento de un cristal está controlado por la competencia entre una disminución de la energía de formación del cristal la cual favorece el crecimiento, y un incremento en la energía de superficie, la cual favorece la disolución.<sup>35</sup>

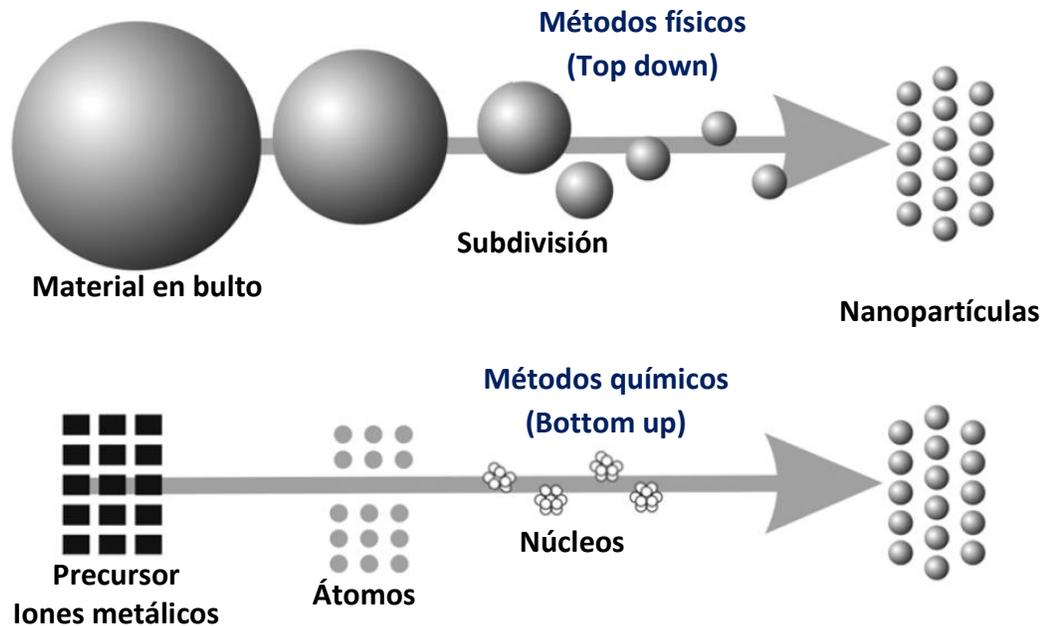
Para lograr NPs monodispersas, el evento de nucleación debe ser completado antes que empiece la etapa de crecimiento. Como regla, tiempos cortos de nucleación son requeridos, así, muchos núcleos son generados al mismo tiempo y comienzan a crecer sin que exista nucleación adicional, debido que el periodo de crecimiento es casi el mismo para todas las partículas, NPs monodispersas son obtenidas. Si la nucleación y crecimiento se traslapan, entonces la duración del periodo de crecimiento será diferente entre sitios de nucleación, lo que resulta en una amplia distribución de tamaño.<sup>37</sup>

Durante la etapa de nucleación o después del crecimiento, se puede presentar procesos de maduración de Ostwald o maduración digestiva. En la maduración de Ostwald debido a una alta solubilidad de la partícula y alta energía de superficie de NPs pequeñas en la solución, éstas se redisuelven para permitir que las NPs más grandes crezcan aún más. Mientras que, en la maduración digestiva, pequeñas partículas crecen a expensas de las más grandes, las cuales se redisuelven.<sup>38</sup>

#### **1.3.4. Métodos de síntesis de nanopartículas**

La preparación de NPs puede ser clasificada en dos categorías, métodos físicos y químicos (Figura 16). Los métodos físicos (top down) consisten en subdividir el material en bulto a tamaño nanométrico, incluyen descarga de arco eléctrico, pirólisis, molienda, deposición física de vapor, deposición de capas atómicas, ablación por láser, entre otros.

Mientras que, los métodos químicos (bottom up) se basan en reducir los iones metálicos de los precursores a átomos en presencia de estabilizadores, seguido por el crecimiento controlado de la partícula. La reducción de los iones metálicos puede ser mediante agentes reductores químicos, por electrones generados por UV (reducción fotoquímica), por irradiación y (radiólisis) o por microondas.<sup>17</sup>



*Figura 16. Esquema de los métodos de síntesis de nanopartículas.<sup>39</sup>*

En general, los métodos químicos tienen ventajas en comparación con los métodos físicos, se puede controlar el tamaño, forma y composición de las NPs y lograr su producción en masa<sup>19</sup> pero solo ciertas condiciones generan NPs monodispersas, por lo que métodos adecuados deben ser escogidos de acuerdo con la aplicación y disposición de materiales.

### 1.3.5. Métodos químicos

El proceso de reducción química está basado en la transferencia de electrones del agente reductor a los iones metálicos y puede ser en medio acuoso u orgánico.



El agente reductor más comúnmente utilizado es el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) debido a su alto potencial reductor y se tiene la posibilidad de utilizarlo en medio acuoso y no acuoso. Otros agentes reductores son hidrazina, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico, hidrógeno o alcoholes. Surfactantes como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y PVP, son generalmente usados para proteger y estabilizar el crecimiento de las NPs.<sup>17</sup>

En una síntesis por reducción química se distinguen dos tipos de nucleación. Si la cristalización es inducida por núcleos presintetizados, este proceso es llamado nucleación heterogénea, con la cual se pueden obtener NPs monodispersas, si los núcleos son uniformes. Mientras que en la nucleación homogénea la formación del núcleo toma lugar espontáneamente siguiendo el mecanismo de LaMer.

En la síntesis de NPs, factores como la fuerza del agente reductor, la acción de un estabilizador de superficie, la temperatura de reacción, así como la concentración de los precursores metálicos y sus potenciales de reducción e incluso la velocidad de agitación, determinan el tamaño de partícula, su distribución, morfología y composición ya que controlan la cinética de reacción. En general, los tres principales desafíos que deben ser considerados en la síntesis de NPs son, controlar el tamaño y su distribución, controlar la forma y controlar la composición de las NPs.<sup>22</sup>

**Crecimiento mediante semilla.** En este método las etapas de nucleación y crecimiento están separadas, por lo que se basa en una nucleación heterogénea. Como se muestra en la figura 17,<sup>40</sup> comienza con la reducción de un precursor metálico en presencia de agentes estabilizadores formando NPs que son llamadas semillas, las cuales funcionan como núcleos preformados. En una segunda reducción átomos metálicos se depositarán sobre la superficie de los núcleos para un crecimiento lento de la partícula.

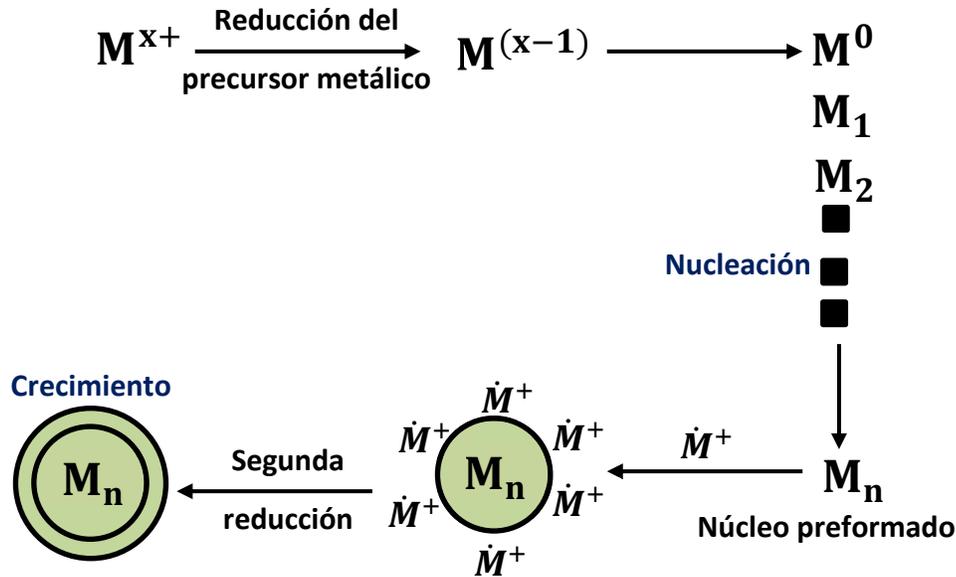
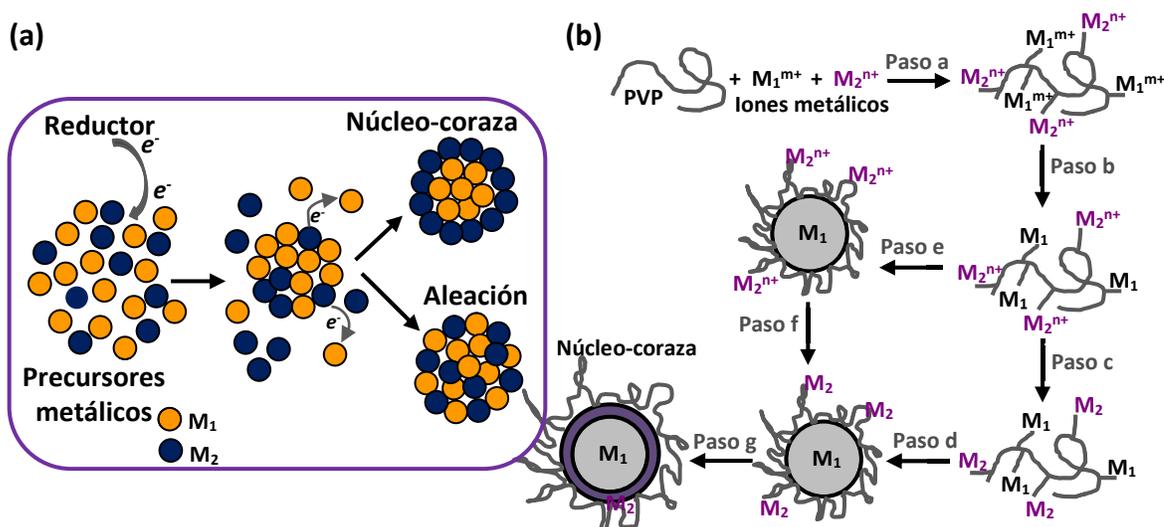


Figura 17. Método de crecimiento mediante semilla.<sup>40</sup>

Comúnmente, en la reducción química en medio acuoso se utiliza  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor fuerte para la generación de semillas y ácido cítrico o ácido ascórbico como agentes reductores débiles para la etapa de crecimiento, ya que solamente reducen los iones de precursor adsorbido sin crear centros de nucleación,<sup>40</sup> así también, durante el crecimiento la concentración del precursor se mantiene a niveles bajos para evitar nucleación homogénea. Este método puede ser aplicado para la síntesis de NPs monometálicas o BNPs por medio de la adición de un metal diferente en la etapa de crecimiento, lo que se conoce como reducción sucesiva. También es utilizado para generar estructuras anisotrópicas tales como nanorodillos, adicionando surfactantes reguladores de superficie.<sup>32</sup>

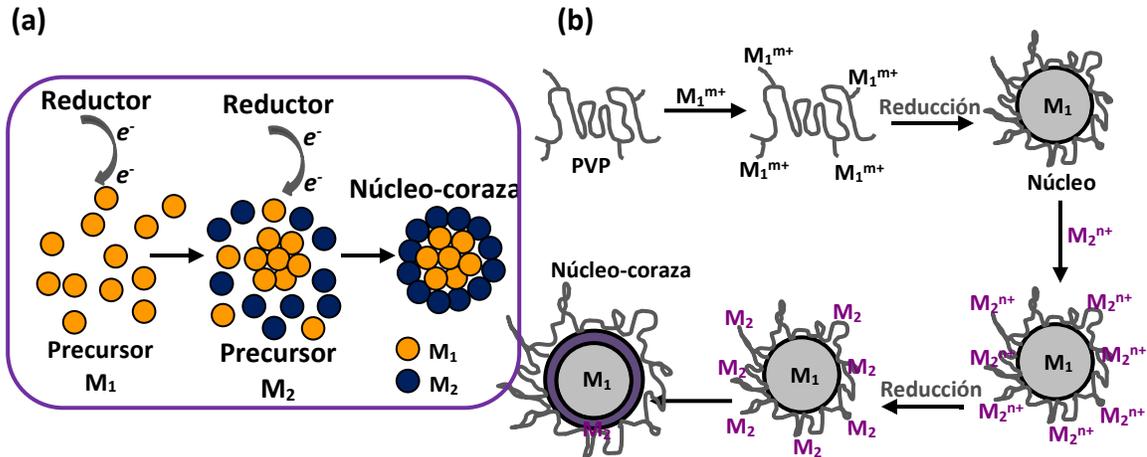
**Reducción simultánea.** Los precursores metálicos son adicionados simultáneamente en un solvente adecuado en presencia de un estabilizador. Este método puede formar BNPs con estructura aleación o núcleo-coraza (Figura 18.a).<sup>17</sup> Si los iones metálicos tienen un potencial de reducción similar, se obtendrá BNPs tipo aleación. Estructura núcleo-coraza se formará si los potenciales de reducción de los precursores metálicos son diferentes, el mecanismo se muestra en la figura 18.b.<sup>3</sup>

Ambos iones metálicos pueden coordinarse con el PVP (paso a). Entonces uno de los iones metálicos que tiene el potencial de reducción mayor ( $M_1^{m+}$ ) es reducido primero (paso b). El siguiente paso puede tener dos rutas, en una ruta  $M_2^{n+}$  puede también ser reducido a átomos (paso c), en esta etapa se generan átomos de los dos metales. Después los átomos de  $M_1$  se agregan para formar el núcleo (paso d), probablemente porque el enlace de coordinación de PVP- $M_1$  es más débil que PVP- $M_2$ . En otra ruta, los átomos de  $M_1$  se agregan para formar núcleos mientras que los iones de  $M_2^{n+}$  permanecen sin cambio (paso e). Después los iones de  $M_2^{n+}$  que están coordinados al PVP protegiendo los núcleos de  $M_1$ , pueden ser reducidos para formar átomos de  $M_2$  (paso f). En el último paso, átomos de  $M_2$  pueden depositarse sobre los núcleos de  $M_1$  para formar BNPs núcleo-coraza (paso g).<sup>3</sup>



**Figura 18.** Esquemas del método de reducción simultánea (a) estructuras obtenidas<sup>17</sup> y (b) mecanismo de formación de estructura núcleo-coraza en presencia de PVP.<sup>3</sup>

**Reducción sucesiva.** La síntesis de BNPs por reducción sucesiva generalmente se obtienen BNPs con estructura núcleo-coraza como se muestra en la figura 19.a.<sup>17</sup> En la figura 19.b se muestra el mecanismo de formación, el cual involucra la coordinación de los iones metálicos del precursor  $M_1$  con el PVP, seguido de su reducción para formar el núcleo. La adición de iones metálicos de un segundo precursor  $M_2$  y su coordinación con el PVP, seguido de su reducción, genera átomos que son depositados sobre el núcleo preformado debido a la formación de un enlace metálico fuerte.<sup>3</sup>



**Figura 19.** Esquemas del método de reducción sucesiva (a) estructura núcleo-coraza<sup>17</sup> y (b) mecanismo de formación de estructura núcleo-coraza en presencia de PVP.<sup>19</sup>

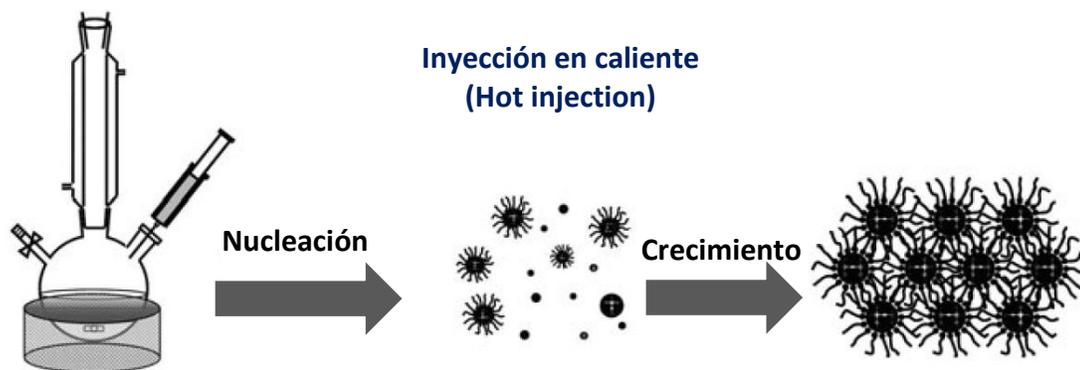
A fin de realizar un control preciso en la estructura núcleo-coraza, diferentes agentes reductores pueden ser usados para cada paso de reducción, dependiendo de las propiedades de los metales. Algunos problemas deben ser resueltos, por ejemplo, cuando el segundo metal tiene un potencial de reducción más alto, la oxidación del núcleo presintetizado frecuentemente sucede por los iones metálicos de la coraza, por lo que se producen islas del segundo metal sobre el núcleo.<sup>3</sup>

De forma general se puede decir que el control del tamaño de las NPs se realiza ajustando la concentración de los reactivos, agente reductor y surfactante, mientras que la estructura se ve afectada por la relación de los precursores metálicos y sus potenciales de reducción, así como, el método de síntesis ya sea reducción simultánea o sucesiva.<sup>17</sup>

**Reducción química en medio orgánico.** Este método se refiere al uso de un poliol, generalmente etilenglicol, que actúa como solvente, agente reductor y algunas veces como estabilizador, debido a las propiedades quelantes para formar complejos con muchos cationes metálicos. Los polioles pueden formar especies intermediarias reactivas, así como, especies que se adsorban en la superficie de las partículas en crecimiento para prevenir la aglomeración.<sup>41</sup> En este método, también PVP es utilizado como surfactante.

La reducción química de las especies metálicas por polioles es termodinámicamente desfavorable, por esta razón, para obtener una completa reducción del metal, una barrera energética debe ser superada por el calentamiento del poliol.<sup>42</sup> La habilidad de los polioles para disolver muchas sales metálicas y la dependencia de la temperatura con su poder reductor hace que este método sea una ruta atractiva para NPs de metales nobles.<sup>36</sup>

Se tienen dos formas de adicionar el precursor metálico. Uno es el método de inyección en caliente (hot injection) que se muestra en la figura 20, consiste en adicionar rápidamente el precursor metálico a una solución caliente de poliol bajo agitación por lo que, induce un nivel muy alto de sobresaturación al inicio de la síntesis y la formación de núcleos comienza inmediatamente, seguido de un crecimiento que genera NPs monodispersas. Durante la síntesis, moléculas de surfactante en la solución se adsorben sobre la superficie de las partículas previniendo su aglomeración y proporcionándoles estabilidad.<sup>37</sup>

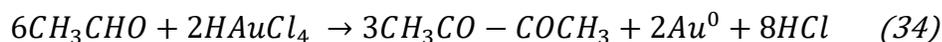
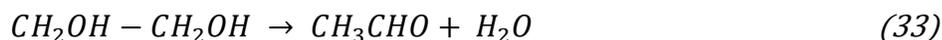


**Figura 20.** Método de inyección en caliente para la síntesis de nanopartículas.<sup>38</sup>

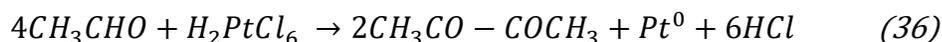
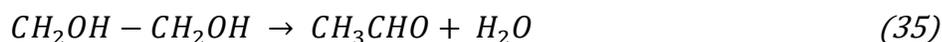
El otro método es el de calentamiento (heat up), la característica más notable de este método es que puede producir NPs con forma uniforme, pero no presenta monodispersidad en el tamaño. El precursor metálico es adicionado al poliol, seguido la solución es agitada y calentada a una cierta temperatura, la cual puede alcanzar el punto de ebullición del poliol para metales menos reducibles. A medida que la temperatura incrementa, también incrementa el potencial de reducción del poliol.<sup>37</sup>



Reducción química en medio orgánico es muy utilizada para sintetizar NPs de metales nobles para el caso del Au, el precursor metálico  $\text{HAuCl}_4$  es reducido a átomos metálicos de acuerdo con las reacciones 33 y 34:<sup>43</sup>



Así también,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  es reducido a átomos de Pt de acuerdo con las reacciones 35 y 36:



Es posible controlar las características morfológicas variando los parámetros experimentales, se puede trabajar en la concentración de los reactivos, pH de la solución y la manera en la que son adicionados, condiciones de calentamiento y duración de la reacción. Numerosos estudios han sido reportados sobre la síntesis de NPs metálicas por medio de éste método con tamaño controlado, forma y estabilidad, también un rendimiento alto y baja contaminación.<sup>42</sup>



## CAPÍTULO 2

### SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### 2.1. REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ACUOSO

##### 2.1.1. Síntesis de nanopartículas

**Materiales.** Se utilizaron: ácido tetracloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de plata, ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursores metálicos. Polivinilpirrolidona, PVP ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub>, como surfactante. Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como reductor fuerte y ácido ascórbico, AA ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) como reductor débil. Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) para ajustar el pH. Todos los reactivos fueron de Sigma-Aldrich y se usaron como se recibieron, sin necesidad de aplicar algún método de purificación adicional. Todo el material de laboratorio se lavó con acetona grado industrial, agua ultrapura con una resistividad de  $15 \text{ M } \Omega \text{ cm}$  (Agua-UP) obtenida de un sistema Milli-Q y etanol grado industrial antes de su uso.

Las soluciones de los precursores metálicos, agentes reductores, PVP y  $\text{NaOH}$  se prepararon con agua ultrapura.



**Semilla de Ag.** Un vial con una barra magnética se colocó en una parrilla Thermo Scientific con regulador de temperatura y agitación. Se adicionó 5 ml de precursor de Ag (10 mM) con una agitación de 800 rpm. Seguido, se adicionó 5 ml de PVP (100 mM) bajo agitación. Después, se adicionó 5 ml de  $\text{NaBH}_4$  (20 mM) por goteo con una agitación de 1000 rpm. La adición del reductor se realizó con ayuda de un embudo de separación para regular la velocidad de adición. Finalmente, la solución se mantuvo en agitación por 3 minutos.

**Nanopartículas de Au.** Un vaso de precipitado con una barra magnética se colocó en una parrilla Thermo Scientific con regulador de temperatura y agitación. Se adicionó 0.5 ml de semilla de Ag sintetizadas anteriormente y previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos. La agitación inició a 800 rpm. Seguido, se adicionó 2.5 ml de PVP (100 mM). Debido que se varió la relación Au:reductor de 1:5 y 1:10, respectivamente. Se adicionó 1.25 ml de AA (100 mM) para la relación 1:5 y para la relación 1:10 se utilizó 2.5 ml AA (100 mM), seguido se adiciono NaOH (200 mM) con una relación AA:NaOH de 1:2, respectivamente para ajustar el pH a  $> 12$ . El nivel de agitación se aumentó a 1000 rpm y se adicionó 1.25 ml de precursor de Au (20 mM) por goteo con ayuda de un embudo de separación. Finalmente, la solución se mantuvo en agitación por 3 minutos.

### 2.1.2. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas

**Microscopía electrónica de barrido.** El análisis de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes (Figura 21). Sobre un portamuestras de aluminio u oblea de silicio se colocó una gota de la solución de NPs previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos y se dejó secar a temperatura ambiente, después se colocó sobre una parrilla a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos para remover los compuestos orgánicos. En algunos casos, las NPs fueron lavadas con agua-UP/acetona, realizando 2 ciclos de lavado y se dispersaron en alcohol isopropílico.

Cada ciclo de lavado consistió en adicionar el solvente a la muestra y dispersarla por ultrasonido durante 10 minutos, seguido de una precipitación por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm, se retira el sobrenadante y comienza otro ciclo.



*Figura 21. Microscopio electrónico de barrido, HITACHI SU8230.*

**Medición del tamaño y distribución de tamaño de las nanopartículas.** Las imágenes de SEM fueron analizadas con el programa ImageJ que es de acceso libre. Las NPs se analizaron considerando que presentan forma esférica y con el programa se obtuvo su área. Después, con los valores del área se obtuvo el diámetro, que corresponde al tamaño de las NPs. Los valores del tamaño de las NPs se graficaron en un histograma, que al analizarlo y ajustarlo a una distribución normal (distribución de Gauss) se obtuvo el tamaño medio y su desviación estándar, es decir la distribución del tamaño de las NPs. El análisis se realizó utilizando al menos 200 datos de cada una de las síntesis de NPs.

## 2.2. REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ORGÁNICO

### 2.2.1. Metodología general

En la figura 22 se presenta un diagrama general de la metodología para la preparación y caracterización de electrocatalizadores utilizando NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt sintetizadas por reducción química en medio orgánico.

A continuación, se menciona brevemente cada una de las etapas de la metodología, las cuales se describen a detalle más adelante. Se inició con la síntesis de NPs monometálicas de Au y Pt por nucleación heterogénea utilizando semillas de Ag, variando las condiciones de síntesis con el fin de obtener NPs con parámetros controlados. NPs de Au uniformes fueron utilizadas para sintetizar BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respetivamente.

Después, las NPs monometálicas y BNPs que presentaron las mejores características se depositaron sobre el material de soporte por impregnación, seguido de un proceso de secado por liofilización y lavado químico. Obteniendo los siguientes electrocatalizadores Au/C, Pt/C, AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C, AuPt (2:1)/C utilizando carbón Vulcan XC-72 como material de soporte, así como Pt/CNT, AuPt (1:1)/CNT y AuPt (1:2)/CNT utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) como material de soporte.

Se aplicaron diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica para analizar el tamaño, distribución de tamaño, estructura, morfología y composición. Las NPs fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis) y difracción de rayos-X (DRX). Los electrocatalizadores fueron caracterizados por SEM, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS). La caracterización por microscopía electrónica de transmisión/barrido (STEM) se realizó para el electrocatalizador que tuvo la mayor actividad catalítica.

Finalmente, se elaboraron tintas catalíticas que consisten en una mezcla del electrocatalizador con alcohol isopropílico y Nafion® 117 solución (5%) de Sigma-Aldrich. La tinta catalítica se utilizó para la preparación del electrodo de trabajo con el fin de evaluar las propiedades catalíticas para la oxidación de metanol en medio alcalino por voltametría cíclica (CV).

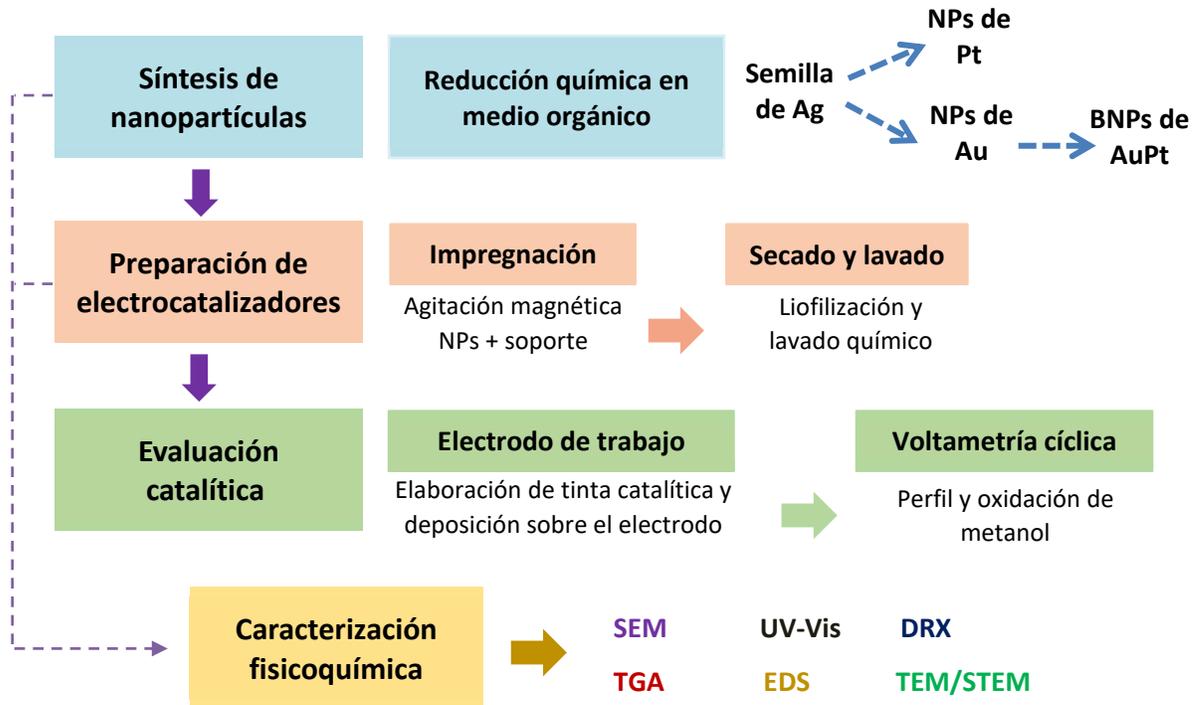


Figura 22. Metodología general para la preparación y caracterización de electrocatalizadores.

### 2.2.2. Síntesis de nanopartículas

**Materiales.** Se utilizaron: ácido tetracloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de plata, ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursores metálicos. Polivinilpirrolidona, PVP ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )<sub>n</sub>, como surfactante y etilenglicol, EG ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) como solvente y agente reductor.

Todos los reactivos fueron de Sigma-Aldrich y se usaron como se recibieron, sin necesidad de aplicar algún método de purificación adicional. Todo el material de laboratorio se lavó con acetona grado industrial, agua ultrapura con una resistividad de 15 M  $\Omega$  cm (Agua-UP) obtenida de un sistema Milli-Q y etanol grado industrial antes de su uso.

**Equipo.** Como se muestra en la figura 23, el equipo para sintetizar NPs por reducción química en medio orgánico consiste de una parrilla Thermo Scientific con regulador de temperatura y agitación. Se utilizó un reactor que ésta cubierto de fibra de vidrio, lana de vidrio y yeso en la superficie para evitar pérdidas de calor, el cual contiene aceite de silicona en su interior como medio de calentamiento. Dentro del reactor se colocó un termómetro digital para monitorear la temperatura durante la síntesis y un matraz bola de tres bocas de 50 ml, junto con un sistema de enfriamiento por el cual se hace circular agua y así aumentar el rendimiento de la reacción.



**Figura 23.** Equipo para sintetizar nanopartículas por reducción química en medio orgánico.

**Síntesis.** A continuación, se presenta el método de síntesis utilizado para las semillas de Ag, NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente.



**Paso 1:** Se prepararon soluciones de los precursores metálicos y de PVP utilizando como solvente EG, las concentraciones se muestran en la Tabla 1.

**Paso 2:** El equipo de síntesis se armó como se muestra en la figura 23. Después, dentro del matraz bola se adicionó un volumen de EG, el cual es diferente, si se requiere sintetizar semillas de Ag o NPs monometálicas de Au y Pt, las cantidades correspondientes se pueden consultar en la Tabla 1.

**Nota:** Para sintetizar NPs de Au y Pt, se adicionó un volumen de semillas de Ag junto con el EG, el cual se especifica en la Tabla 1 para lo cual, las semillas de Ag fueron previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos.

**Nota:** Para sintetizar BNPs de AuPt, en lugar de adicionar EG, se adicionaron las NPs de Au previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos. Como se muestra en la Tabla 1 el volumen que se adiciona de las NPs de Au depende la relación molar Au:Pt de las BNPs de AuPt.

Seguido, se colocó un agitador magnético dentro del matraz bola. La agitación inició a 700 rpm y se calentó a 160 °C. Las condiciones de agitación y temperatura se mantuvieron durante toda la síntesis y para los diferentes tipos de NPs a menos que se indicara otra cosa.

**Paso 3:** Una vez estabilizada la temperatura se adicionó el precursor metálico y el PVP con una relación volumétrica precursor:PVP de 1:2, respectivamente. La adición se realizó en 10 alícuotas cada 2.5 minutos. El volumen total de cada reactivo es diferente dependiendo del tipo de NPs a sintetizar (semilla de Ag, NPs de Au, Pt o BNPs de AuPt con diferente relación molar Au:Pt), los cuales se pueden consultar en la Tabla 1.

**Paso 4:** Finalizada la adición del precursor y del PVP, la reacción se mantuvo en agitación a 160 °C por una hora.

**Nota:** Para las BNPs de AuPt, después de mantener la reacción por 1 hora a 160 °C, se procedió a calentar la solución de BNPs a 190 °C por 15 minutos bajo agitación de 700 rpm.

**Paso 5:** Finalmente, la solución de NPs se colocó en un vial y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Además, que se realizaron diferentes síntesis para las NPs de Au y Pt. Tomando como referencia el método base (Método 1) que se ilustra en la Tabla 1, las variaciones fueron las siguientes.

Método 2: Se adicionó el doble de volumen de precursor de Au o de Pt.

Método 3: Se incrementó la temperatura de síntesis de 160 °C a 190 °C.

Método 4: Se modificó la relación precursor:PVP de 1:2 a 1:3.

**Tabla 1. Cantidades volumétricas para la síntesis de nanopartículas (Método base).**

Síntesis / Material	EG	Precursor de Ag (20 mM)	Semilla de Ag	Precursor de Au (50 mM)	NPs de Au	Precursor de Pt (50 mM)	PVP (50 mM)
Semilla de Ag	10 ml	2 ml	--	--	--	--	4 ml
NPs de Pt	5 ml	--	0.5 ml	--	--	0.5 ml	1 ml
NPs de Au	5 ml	--	0.5 ml	0.5 ml	--	--	1 ml
BNPs de AuPt (1:1)	--	--	--	--	7 ml	0.5 ml	1 ml
BNPs de AuPt (1:2)	--	--	--	--	7 ml	1 ml	2 ml
BNPs de AuPt (2:1)	--	--	--	--	14 ml	0.5 ml	1 ml

### 2.2.3. Preparación de electrocatalizadores

La preparación de los electrocatalizadores se realizó por impregnación de las NPs con el material de soporte. Un volumen de la solución de NPs previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos, el cual se muestra en la Tabla de la figura 24.a fue adicionado a 8 mg de material de soporte para lograr una composición calculada de 25 %wt de fase activa (Au, Pt u AuPt). El volumen fue obtenido realizando cálculos estequiométricos para cada una de las NPs sintetizadas.

La mezcla obtenida fue dispersada por ultrasonido durante 15 minutos y después se colocó bajo agitación magnética por 6 horas a 60 °C con el fin de tener una buena adherencia de las NPs sobre el material de soporte. A continuación, los electrocatalizadores fueron secados en una liofilizadora Freezezone 2.5 (Figura 24.b) manteniendo las condiciones de 0.2 mbar y -52 °C para esto las muestras fueron previamente congeladas con nitrógeno líquido.

(a)

NPs	Volumen adicionado
Au	2.16 ml
Pt	3.59 ml
AuPt (1:1)	1.47 ml
AuPt (1:2)	1.23 ml
AuPt (2:1)	1.70 ml

(b)



**Figura 24.** (a) cantidades volumétricas de la solución de nanopartículas para la preparación de los electrocatalizadores y (b) liofilizadora Freezezone 2.5.



Se necesita de un método de lavado para eliminar la mayor cantidad de residuos orgánicos, principalmente PVP, por lo que se realizó una limpieza química, que consistió en dos ciclos de lavado con acetona, tres ciclos de lavado con hexano y alcohol isopropílico en una relación volumétrica hexano:alcohol isopropílico de 3:1, respectivamente. Finalmente, la muestra se dispersó en alcohol isopropílico el cual fue evaporado para recuperar el polvo. Cada ciclo de lavado consistió en adicionar el solvente a la muestra y dispersarla por ultrasonido durante 10 minutos, seguido de una precipitación por centrifugación durante 15 minutos a 3000 rpm, se retira el sobrenadante y comienza otro ciclo.

La funcionalización de los materiales de soporte no se realizó en este proyecto, el carbón Vulcan XC-72 fue proporcionado por el Dr. José Antonio Maya y se sabe que fue funcionalizado en una solución 3.0 M  $\text{HNO}_3$  a una temperatura de 80 °C por 2 horas. Los MWCNTs fueron donados por el grupo de trabajo del Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo y se conoce que fueron purificados y funcionalizados con  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  en una relación 1:0.5:1, respectivamente.

#### **2.2.4. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas**

**Microscopía electrónica de barrido.** El análisis de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes. La preparación de las muestras se realizó sobre una oblea de silicio o sobre una rejilla de cobre ( $\varnothing$  3 mm), donde se colocó una gota de la solución de NPs previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos y se dejó secar a temperatura ambiente, después se colocó sobre una parrilla a 80 °C por 30 minutos para remover los compuestos orgánicos.

La limpieza de las obleas de silicio se realizó con acetona para lo cual, se adicionó el solvente en un vial que contiene las obleas de silicio utilizadas y se colocó en el sonicador por 15 minutos, después se retiró el solvente y el proceso se repite 3 ciclos de lavado. Finalmente, las obleas de silicio se colocaron sobre una parrilla a 80 °C por 30 minutos.

En la figura 25 se muestra el microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230 y los diferentes detectores, así como sus posiciones. Los electrones secundarios (SE) que son emitidos de la superficie de la muestra y proporcionan información topográfica pueden ser detectados con el detector upper (U) o con el detector lower (L). Los electrones retrodispersados (BSE) de alto ángulo (HA) son detectados con el detector top (T) y los de bajo ángulo (LA) con el detector U, los cuales proporcionan información principalmente sobre la composición de la muestra. Estas señales se muestran en los diagramas de la figura 25. También, el microscopio cuenta con un detector de STEM para los electrones transmitidos, un detector Bruker XFlash 6-60 para los análisis de EDS y un detector de EBSD para difracción de electrones retrodispersados.

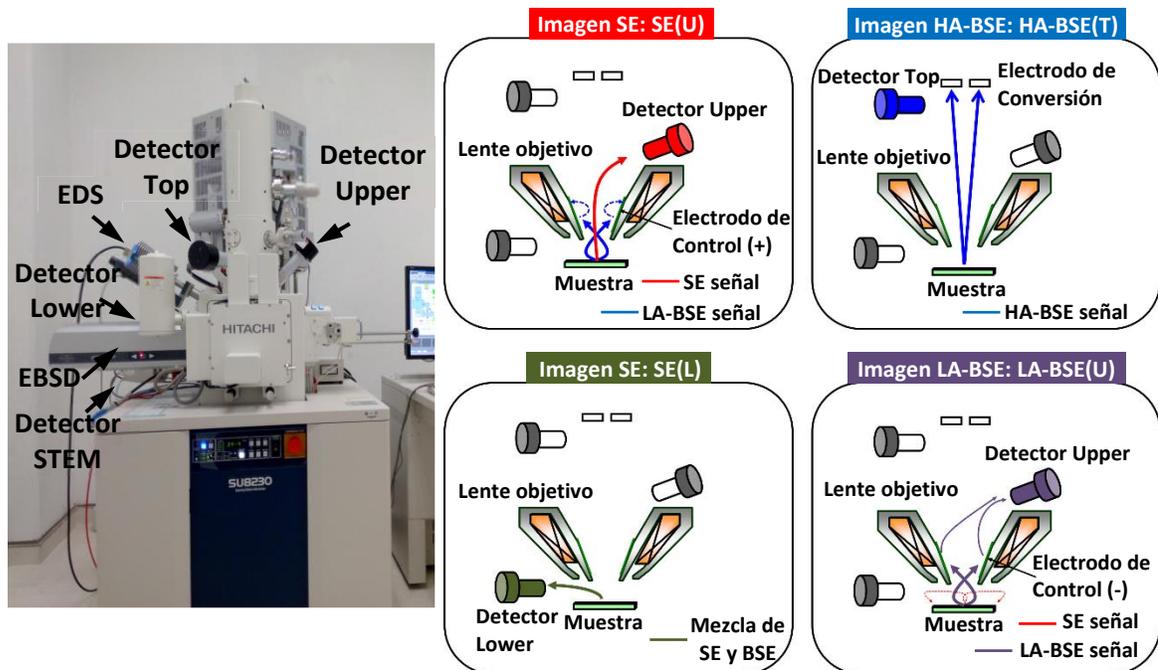


Figura 25. Microscopio electrónico de barrido, HITACHI SU8230, con el diagrama de las señales obtenidas en los diferentes detectores.

Para el cálculo del tamaño y distribución de tamaño de las NPs se utilizó el programa ImageJ, siguiendo la misma metodología que se describió en la sección 2.1.2. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas.

**Espectroscopía de UV-Vis.** Se realizó en un espectrofotómetro de UV-Vis de la marca VWR UV-1600PC (Figura 26). La preparación de la muestra fue la siguiente, en una celda para UV-Vis de 2 ml se adicionó 100  $\mu$ l de NPs previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos y 1.5 ml de EG. Después, la celda para UV-Vis se agitó manualmente para homogenizar la solución. También, se preparó un blanco de EG.



*Figura 26. Espectrofotómetro de UV-Vis, VWR UV-1600PC.*

**Difracción de rayos-X.** Sobre un portaobjetos de vidrio se depositaron gotas de la solución de NPs previamente dispersas por ultrasonido durante 15 minutos, colocándolas en la parte central del portaobjetos. Seguido, el portaobjetos se colocó sobre una parrilla a 80 °C para secar la superficie, el proceso se repite 6 ciclos con el fin de obtener una película delgada. Las muestras fueron analizadas en un difractor de rayos-X Rigaku Ultima IV (Figura 27) con la configuración de haz paralelo en un rango  $2\theta$  de 10 a 80 grados, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).



*Figura 27. Difractómetro de rayos-X, Rigaku Ultima IV.*

### 2.2.5. Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores

**Microscopía electrónica de barrido.** El análisis de las muestras se realizó en un microscopio HITACHI SU8230 de cátodo frío a bajos voltajes. En un portaobjetos de aluminio se colocó tinta de carbón y sobre ésta se depositó una pequeña cantidad de electrocatalizador.

**Análisis termogravimétrico.** Medidas termogravimétricas fueron realizadas con un TGA/DSC-2 simultáneo de METTLER TOLEDO (Figura 28). Una cantidad conocida de electrocatalizador (mínimo 5 mg) fue colocado en un crisol de alúmina y calentado hasta 950 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.



*Figura 28. TGA/DSC-2 simultáneo, METTLER TOLEDO.*

**Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.** El análisis de las muestras se realizó en un microscopio HITACHI SU8230 de cátodo frío. Una pequeña cantidad de electrocatalizador se depositó sobre un portaobjetos de aluminio, en el que previamente se colocó tinta de carbón. La muestra se depositó lo más compacta posible y para su caracterización se utilizó el detector Bruker XFlash 6-60 del microscopio HITACHI SU8230.

**Microscopía electrónica de transmisión/barrido.** Una cantidad menor de 1 mg de electrocatalizador se colocó en un microtubo de 2 ml y se adicionó 1.5 ml de alcohol isopropílico. Seguido la mezcla se dispersó por ultrasonido durante 30 minutos y una gota de la solución se colocó en una rejilla de cobre con soporte de carbón tipo lacey ( $\Theta$  3 mm), la cual se dejó secar a temperatura ambiente. El análisis de las muestras se realizó en el microscopio electrónico de transmisión/barrido con corrector de aberración esférica Jeol ARM-200F (Figura 29) del Cinvestav, Zacatenco.

Para el cálculo del tamaño y distribución de tamaño de las NPs se utilizó el programa ImageJ, siguiendo la misma metodología que se describió en la sección 2.1.2. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas.



**Figura 29.** Microscopio electrónico de transmisión, Jeol ARM-200F.

**Modelos y simulación de imágenes de HAADF-STEM.** Antes de realizar la simulación de las imágenes de microscopía es necesario la elaboración de los modelos, en este caso los modelos fueron generados mediante el programa Generator R2009B, el cual es de acceso libre escrito en el lenguaje Matlab.

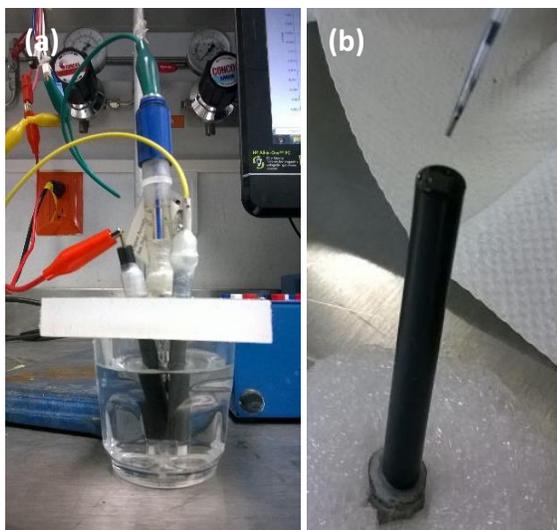
La simulación de las imágenes de HAADF-STEM fue realizada mediante el programa Q-STEM, el cual está diseñado para hacer simulaciones HAADF/ADF/ABF-STEM, pero también ofrece la posibilidad de hacer cálculos TEM y CBED, utilizando el algoritmo de multicapas, en el que es posible calcular imágenes para diferentes orientaciones de ejes de zona, y no solo para cristales simples, calcular de manera exacta los factores de dispersión atómica a alto ángulo, realizar simulación de tipo cuantitativo y puede hacer simulación de imágenes STEM de grandes súper-células (por ejemplo, dislocaciones, las interfaces), este programa se utilizó con el fin de comprender mejor algunos de los resultados obtenidos en las imágenes de HAADF-STEM.

#### 2.2.6. Evaluación catalítica de electrocatalizadores

**Voltametría cíclica en medio alcalino.** Estudios electroquímicos fueron llevados a cabo usando una celda de 3 electrodos (Figura 30.a) y un potenciostato modelo VSP de Biologic junto con el programa EC-Lab. Una barra de grafito fue usada como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO fue usado como referencia.

La tinta catalítica fue preparada mezclando 1 mg de electrocatalizador, 70  $\mu$ l de alcohol isopropílico y 7  $\mu$ l de Nafion<sup>®</sup> 117 solución (5%) de Sigma-Aldrich, después la mezcla fue dispersada por ultrasonido unos minutos y 1  $\mu$ l de la tinta catalítica fue depositada sobre el electrodo de trabajo de carbón vitrio BASi ( $\varnothing$  3 mm) con ayuda de una micropipeta como se muestra en la figura 30.b, cuidando que la tinta no salga de la zona circular de 3 mm de diámetro.

Se esperó que la superficie estuviera completamente seca para agregar otro  $\mu\text{l}$ , así hasta a completar  $7 \mu\text{l}$ . Finalmente, el electrodo de trabajo se dejó secar a temperatura ambiente.



**Figura 30.** (a) Celda electroquímica de 3 electrodos y (b) deposición de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo.

Todos los experimentos se realizaron a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/s}$  en medio alcalino, utilizando  $0.3 \text{ M KOH}$  para los perfiles y  $0.3 \text{ M KOH} + 1.0 \text{ M CH}_3\text{OH}$  (MeOH) para las oxidaciones, ambos a temperatura ambiente. Antes de comenzar las mediciones, la solución acuosa de la celda se burbujeó con nitrógeno gas por 10 minutos para remover el oxígeno.

**Normalización de los datos.** Todos los voltogramas cíclicos fueron normalizados con el fin de comparar la respuesta catalítica de los electrocatalizadores de AuPt con el electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R). Las medidas de corriente fueron convertidas a densidad de corriente, utilizando el área geométrica del electrodo de trabajo ( $0.07068 \text{ cm}^2$ ) y la cantidad de Pt depositada. La normalización de la corriente se realizó con respecto al Pt debido a que se tienen electrocatalizadores bimetálicos de AuPt, donde el Au podría cambiar las características de los picos de desorción/adsorción de hidrógeno, por lo que, utilizar el área electrocatalítica activa (ECSA) no es lo más adecuado.

Además, el electrocatalizador de Au/C no presentó actividad catalítica para la oxidación de metanol, lo que hace que el Pt sea el metal activo.

La tinta catalítica como se mencionó anteriormente fue preparada mezclando 1 mg de electrocatalizador, 70  $\mu$ l de alcohol isopropílico y 7  $\mu$ l de Nafion<sup>®</sup> 117 solución (5%), obtenido una composición de 1 mg de electrocatalizador en 77  $\mu$ l de solución. Para realizar las mediciones electroquímicas se depositaron 7  $\mu$ l de tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo, correspondiente a 0.0909090 mg de electrocatalizador y con los datos obtenidos de TGA (%wt fase activa) se determinó la cantidad de fase activa contenida en los miligramos de electrocatalizador depositado, debido que la normalización se realizó con respecto al Pt, se necesita conocer el %wt Pt en los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt, información obtenida de la caracterización por EDS. Realizando los cálculos correspondientes se determinó la cantidad de Pt depositada en el electrodo de trabajo, la cual se muestra en la Tabla 2 junto con los datos que sirvieron para hacer el análisis.

**Tabla 2. Datos para normalizar las gráficas de voltametría cíclica.**

Electrocatalizador	%wt fase activa	Cantidad de fase activa (mg)	%wt Pt	Cantidad de Pt (mg)
Au	16.4	0.0149	0	0.00000
AuPt (1:1)	17.9	0.0163	58.77	0.00956
AuPt (1:2)	19.0	0.0173	73.31	0.01266
AuPt (2:1)	24.2	0.0220	43.79	0.00963
Pt	14.2	0.0129	100	0.01291
Pt-R	31.2	0.0284	100	0.02836

Los potenciales en los voltagramas cíclicos son reportados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) para esto a cada voltaje se le sumo 0.14 V.

## **CAPÍTULO 3**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ACUOSO**

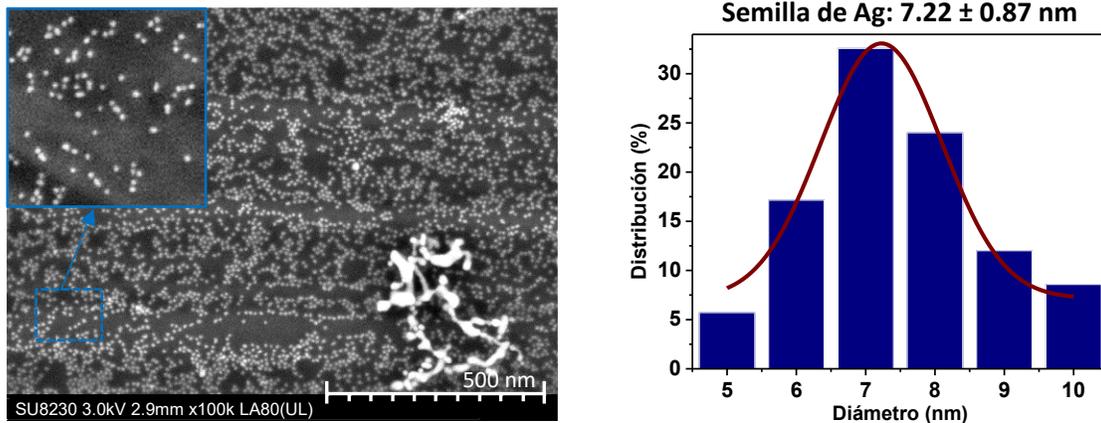
#### **3.1.1. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas**

##### **3.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido**

Microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó como principal técnica de caracterización, debido que se tiene disponible en el Centro y las imágenes de SEM permiten comparar las características de las NPs, tales como, forma, dispersión, grado de aglomeración, tamaño y distribución de tamaño que son de gran importancia para seleccionar NPs uniformes y determinar las condiciones óptimas de síntesis, esto con el fin de continuar con la metodología propuesta o realizar modificaciones.

La figura 31 muestra una imagen de SEM de NPs de Ag obtenida a bajos voltajes (3.0 kV) por electrones retrodispersados de bajo ángulo con el detector upper a la cual se le sumó una contribución de 80% de electrones secundarios en el detector lower, LA80(UL), correspondiente a NPs sintetizadas por reducción química en medio acuoso. También se muestra su gráfica de distribución de tamaño.

Se observan NPs que presentan forma esférica, altamente dispersas y sin aglomeraciones, estas características se pueden distinguir a detalle en la imagen insertada. Las NPs presentan un tamaño de  $7.22 \pm 0.87$  nm, lo que indica una distribución de tamaño estrecha y monodispersidad. Debido que la muestra se preparó directamente de la solución, depositando una gota sobre una oblea de silicio, ésta presenta un poco de contaminación, pero con ciclos de lavado se puede eliminar.



**Figura 31.** Imagen de SEM de nanopartículas de Ag y su distribución de tamaño.

En la siguiente etapa, se sintetizaron NPs de Au por reducción química en medio acuoso a través de nucleación heterogénea utilizando las NPs de Ag como semillas y se varió la relación precursor:reductor, que fue de 1:5 y 1:10, respectivamente. En este caso, para preparar las muestras, si se utilizó un método de limpieza, el cual se describió en la sección experimental y una gota de la solución de NPs fue depositada sobre una oblea de silicio.

En la figura 32.a se muestra la imagen de SEM de NPs de Au (1:5) obtenida por electrones secundarios con el detector lower, SE(L), junto con su gráfica de distribución de tamaño. Las NPs de Au (1:5) presentan forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y un rango de tamaño de 5 a 40 nm. En la gráfica de distribución de tamaño se puede identificar tres grupos de NPs con tamaños de  $7.84 \pm 3.35$  nm (línea café),  $13.61 \pm 1.57$  nm (línea verde) y  $21.82 \pm 1.09$  nm (línea rosa).

Otras NPs mayores a 25 nm no presentan una distribución definida. Por lo que, la síntesis de NPs de Au (1:5) presentó una distribución de tamaño amplia.

En la figura 32.b se presenta una imagen de SEM de NPs de Au (1:10) generada a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper a la cual se le sumo la señal del detector lower, SE(UL). También se muestra su gráfica de distribución de tamaño. Las NPs de Au (1:10) presentaron forma esférica, se observan algunas aglomeraciones mínimas y un rango de tamaño de 4 a 35 nm. Las NPs no se ajustaron a una distribución gaussiana, por lo que no se tiene un tamaño medio, al contrario, presentaron tamaños polidispersos, donde la mayoría de las NPs son menores de 15 nm.

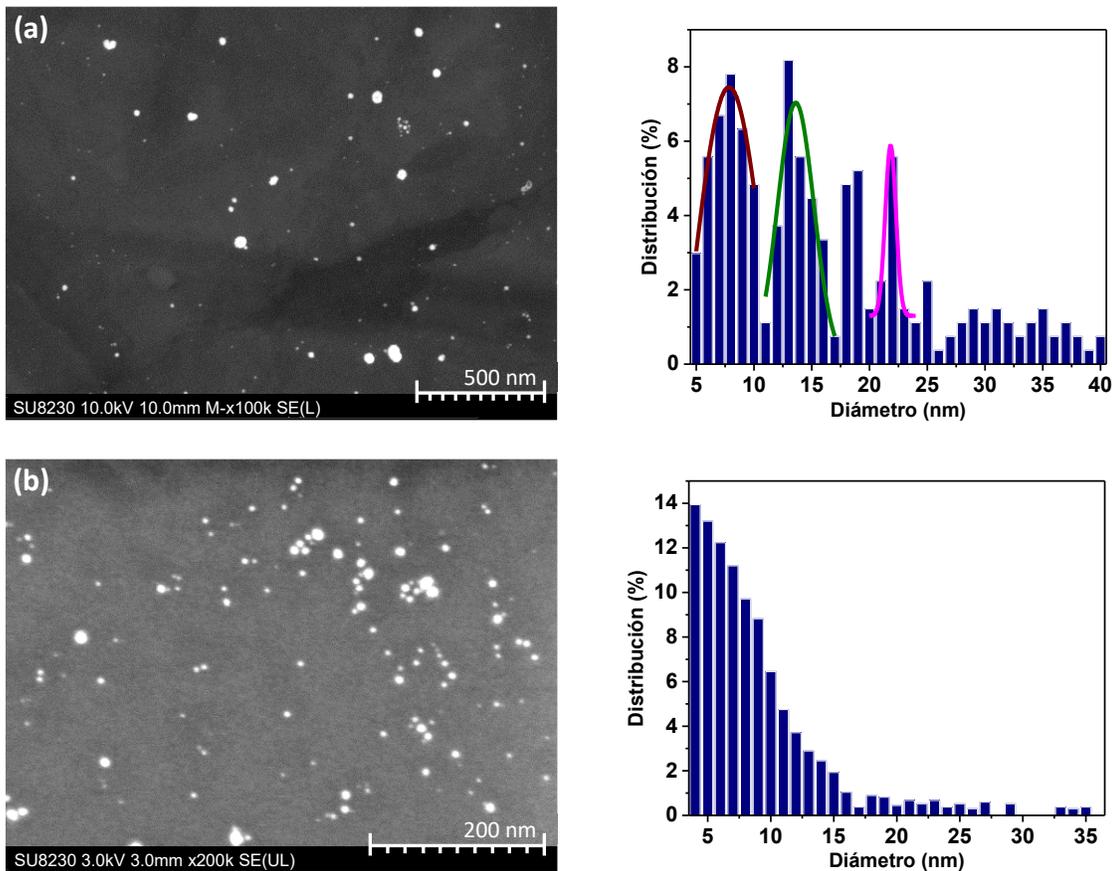


Figura 32. Imagen de SEM de nanopartículas de Au (a) (1:5) y (b) (1:10) con su correspondiente distribución de tamaño.



En ambos casos, se encontraron NPs con tamaños de 4 a 5 nm que podría deberse al ruido en las imágenes de SEM. Las NPs de Au (1:5 y 1:10) no presentaron uniformidad en sus características, principalmente en el tamaño y distribución de tamaño. Estos resultados pueden deberse por varias causas. Por ejemplo, en el método de reducción química en medio acuoso no es tan fácil controlar la velocidad de adición del precursor, la cual define la cinética de reacción. La concentración de semilla de Ag o la del precursor de Au no fue la adecuada ya que se presentó nucleación homogénea, esto se puede notar por los tamaños de las NPs de Au, algunas son menores que las NPs de Ag ( $7.22 \pm 0.87$  nm). Otro factor que genera nucleación homogénea es la concentración y fuerza del agente reductor, lo que indica que la concentración de AA no fue la adecuada o que la adición de NaOH para ajustar el pH modificó su poder reductor. También, podría deberse al tipo de metal ya que, para el caso de Ag, si se obtuvieron NPs monodispersas.

Se puede aplicar un método para separar tamaños de NPs, pero eso implica agregar varias etapas al proceso de preparación de electrocatalizadores, además no siempre se obtienen tamaños definidos y lo que se busca es encontrar un método con pocos pasos, fácil y que genere NPs con parámetros controlados. Por lo que se decidió no continuar con el método de reducción química en medio acuoso, debido que la polidispersidad de tamaños afectaría de forma negativa las propiedades catalíticas de las BNPs de AuPt.

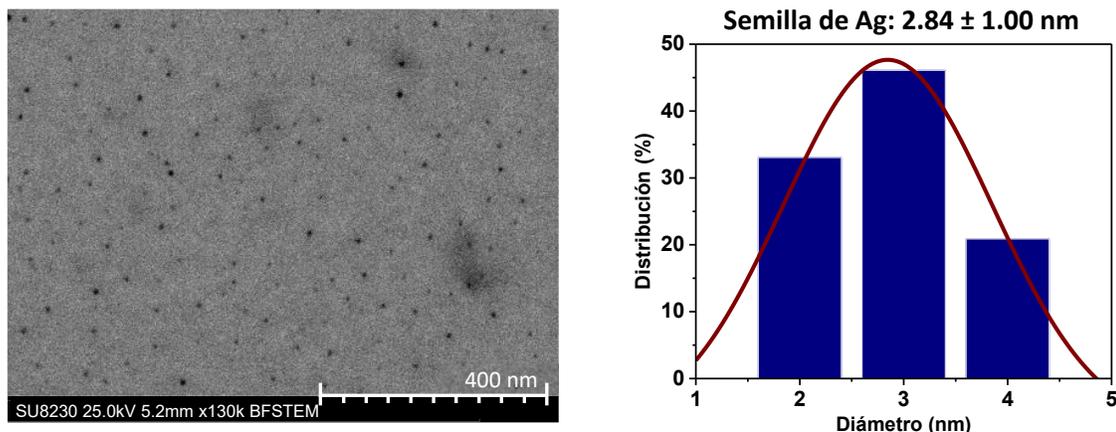
### 3.2. REDUCCIÓN QUÍMICA EN MEDIO ORGÁNICO

#### 3.2.1. Caracterización fisicoquímica de nanopartículas

##### 3.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido

En este trabajo la principal técnica de caracterización fue microscopía electrónica de barrido. En cada etapa de la síntesis de NPs por reducción química en medio orgánico, se obtuvieron imágenes de SEM, lo que permitió seleccionar las mejores condiciones experimentales y así poder continuar con la ruta de síntesis, utilizando solamente NPs uniformes, lo que resultó en un aprovechamiento de reactivos y materiales.

La figura 33 muestra una imagen de SEM de NPs de Ag obtenida por electrones transmitidos (SEM/STEM) junto con su gráfica de distribución de tamaño. La muestra se preparó depositando una gota de la solución de NPs sobre una rejilla de cobre. Las NPs de Ag sintetizadas por el método de reducción química en medio orgánico, presentan forma esférica, buena dispersión, no se observan aglomeraciones y tienen un tamaño uniforme de  $2.84 \pm 1.00$  nm.



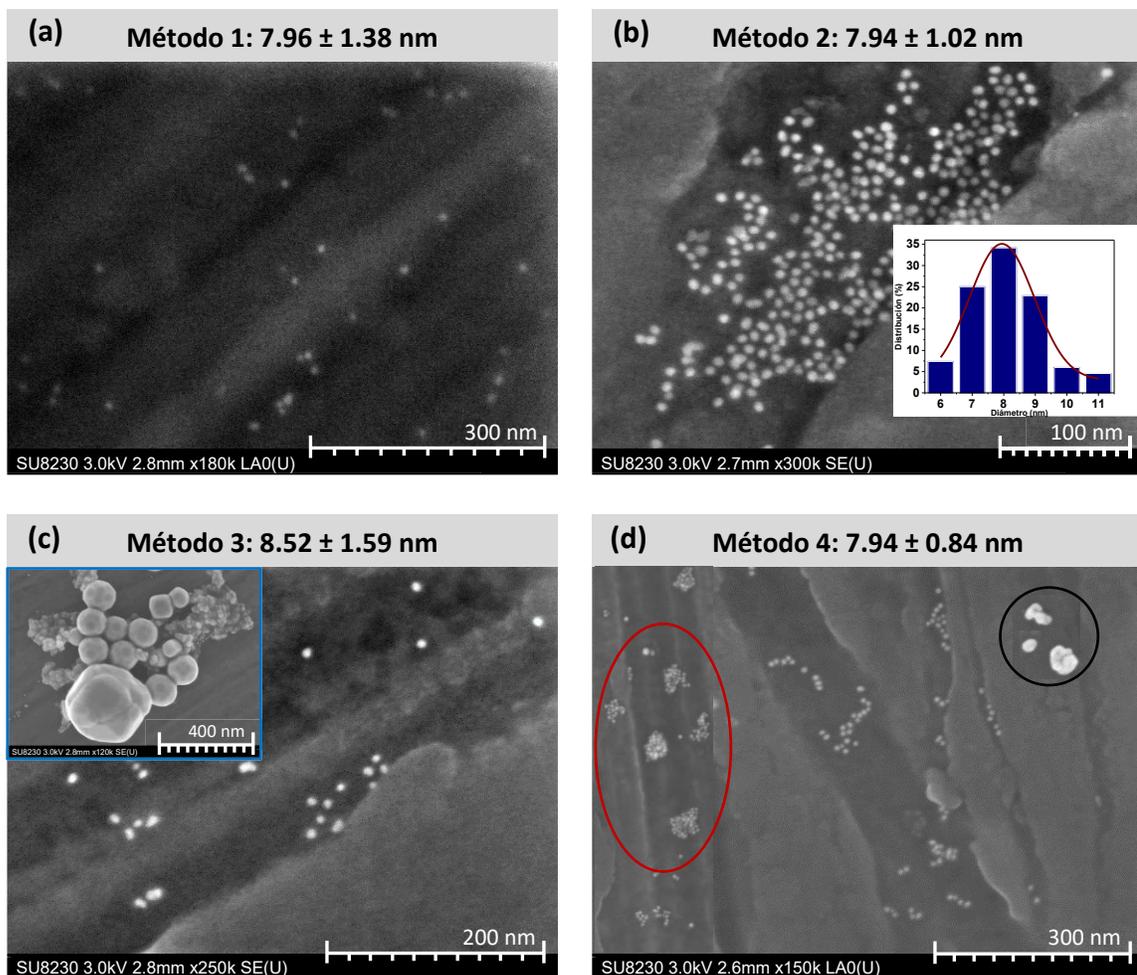
**Figura 33.** Imagen de SEM por electrones transmitidos (SEM/STEM) de nanopartículas de Ag y su distribución de tamaño.

**Selección de nanopartículas monometálicas.** En esta etapa se sintetizaron NPs de Au y Pt por reducción química en medio orgánico a través de nucleación heterogénea utilizando las NPs de Ag sintetizadas anteriormente como semillas. Las muestras se prepararon directamente de la solución de NPs, depositando una gota sobre una oblea de silicio. Se desarrollaron variaciones al método de síntesis con el fin de encontrar las condiciones experimentales óptimas. Se realizaron 4 síntesis para NPs de Au. La figura 34.a muestra una imagen de SEM obtenida a bajos voltajes por electrones retrodispersados de bajo ángulo con el detector upper, LAO(U) que corresponde a NPs de Au sintetizadas por el método 1 o también llamado método base, las cuales, presentan forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y un tamaño de  $7.96 \pm 1.38$  nm, pero con una cantidad de NPs menor comparada con el método 2 (Figura 34.b).

El método 2 consistió en adicionar un volumen doble de precursor de Au con respecto al método base. La imagen de SEM de éstas NPs, generada a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U), se muestra en la figura 34.b. También se muestra su gráfica de distribución de tamaño por presentar las mejores características. Se observan NPs de Au con forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y un tamaño de  $7.94 \pm 1.02$  nm. El tamaño es similar al método 1 (Figura 34.a) pero con una distribución de tamaño más estrecha y una mayor cantidad de NPs.

La variación del método 3 fue la temperatura de síntesis, la cual incrementó a  $190$  °C. La imagen de SEM de estas NPs, obtenida a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U), se muestra en la figura 34.c. Se observa dos grupos de NPs de Au, un grupo presenta NPs con forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y una cantidad de NPs menor que el método 2 (Figura 34.b). El tamaño es el más grande ( $8.52 \pm 1.59$  nm) debido al aumento de la temperatura, también presenta una distribución de tamaño más amplia. El segundo grupo corresponde a la imagen insertada, se observan NPs de Au con un tamaño aproximado de  $150$  nm y presentan formas similares a las de un poliedro de Arquímedes como se muestra en la figura del Anexo B.

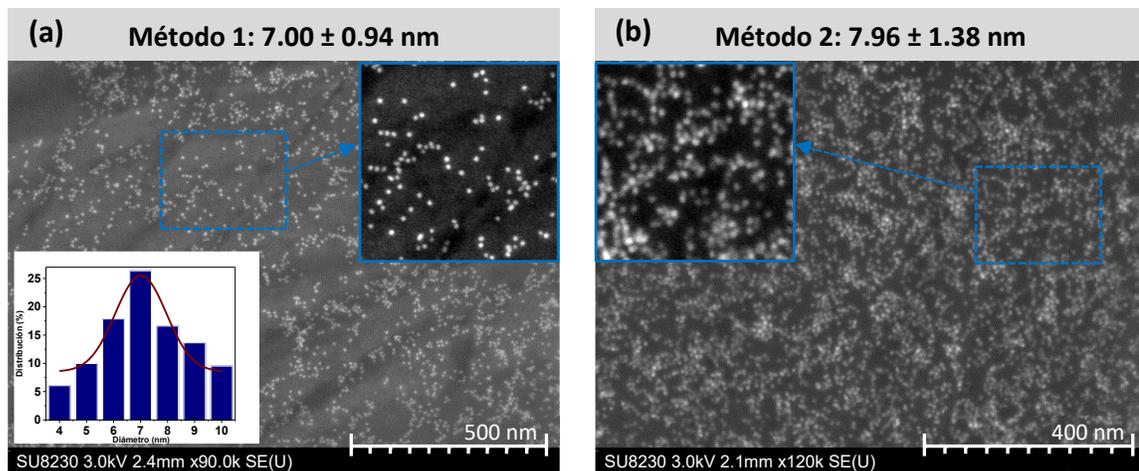
El método 4 consistió en incrementar la relación precursor:PVP de 1:2 a 1:3, respectivamente. En la figura 34.d se presenta la imagen de SEM de estas NPs, obtenida a bajos voltajes por electrones retrodispersados de bajo ángulo con el detector upper, LAO(U). Se observan NPs de Au con forma esférica, buena dispersión y con tamaños similares a los métodos 1 y 2 (Figuras 34.a y 34.b, respectivamente), el cual es de  $7.94 \pm 0.84$  nm con la distribución de tamaño más estrecha de todas, sin embargo, se observaron NPs con forma irregular (círculo negro) y aglomeraciones (elipse roja).



**Figura 34.** Imagen de SEM de nanopartículas de Au sintetizadas por el (a) método 1, (b) método 2, (c) método 3 y (d) método 4. Solo se muestra la gráfica de distribución de tamaño de las nanopartículas más uniformes.

Para las NPs de Pt se realizaron 2 síntesis, debido a lo observado en las NPs de Au, donde los métodos 3 y 4 generan diversos grupos de NPs, formas irregulares o aglomeraciones. La imagen de SEM obtenida a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U) correspondiente a NPs de Pt sintetizadas por el método 1 (método base) se muestra en la figura 35.a. También se muestra su gráfica de distribución de tamaño por presentar parámetros controlados. Se observa que se obtuvieron NPs de Pt con forma esférica, buena dispersión y sin aglomeraciones como se muestra a detalle en la imagen insertada. Presentan un tamaño de  $7.00 \pm 0.94$  nm con una distribución de tamaño estrecha.

En la figura 35.b se muestra una imagen de SEM obtenida a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U) que corresponde a NPs de Pt sintetizadas adicionando el doble de precursor de Pt (método 2) con respecto al método base. Se observa que sus características no fueron tan uniformes, las cuales se pueden distinguir con claridad en la imagen insertada, las NPs presentan mayor grado de aglomeración, menor dispersión y una distribución de tamaño más amplia de  $7.96 \pm 1.38$  nm comparadas con las NPs de Pt del método 1 (Figura 35.a).



**Figura 35.** Imagen de SEM de nanopartículas de Pt sintetizadas por el (a) método 1 y (b) método 2. Solo se muestra la gráfica de distribución de tamaño de las nanopartículas más uniformes.

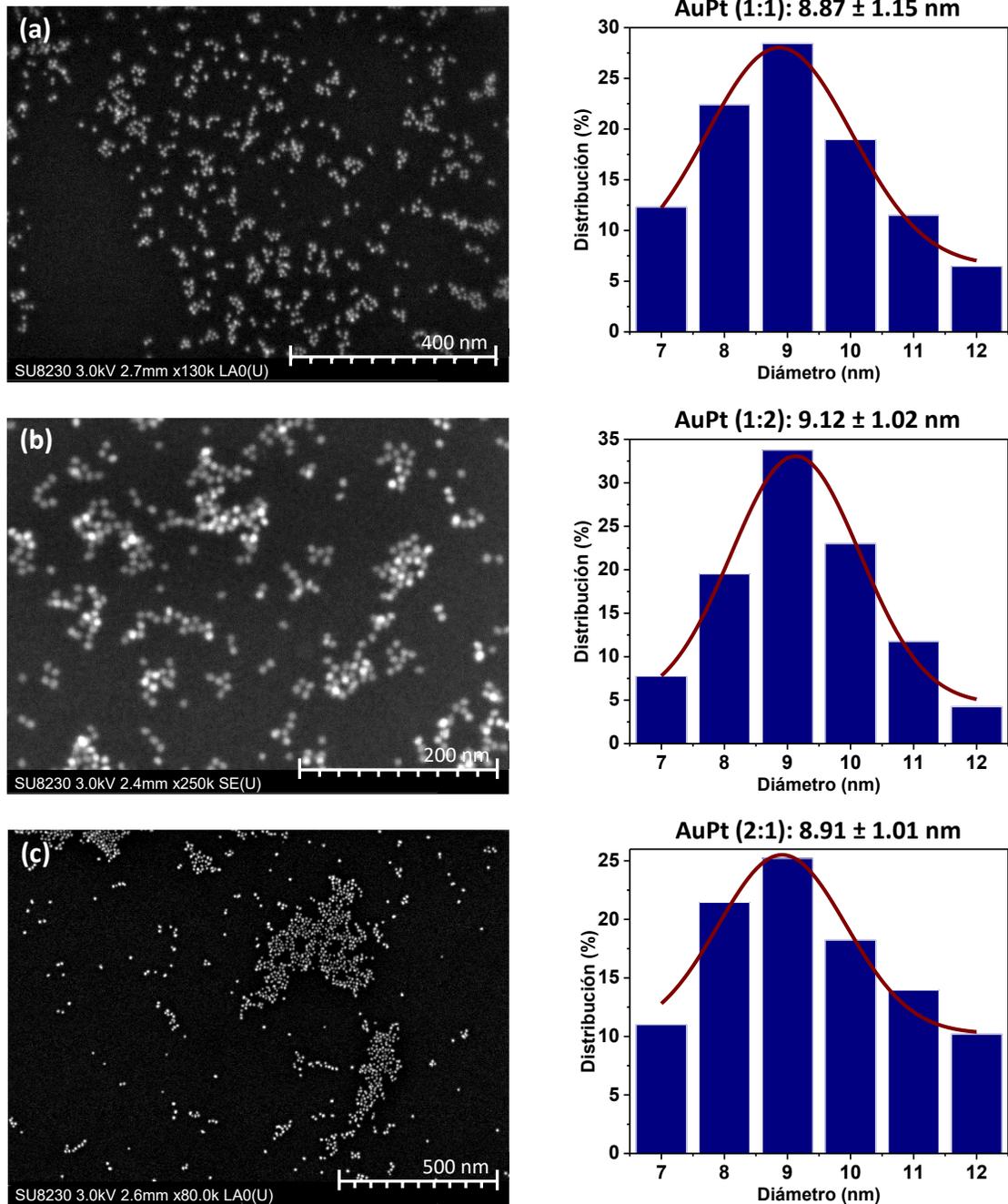
De acuerdo con los resultados anteriores. Las NPs de Au sintetizadas por el método 2 (Figura 34.b) y las NPs de Pt sintetizadas por el método 1 (Figura 35.a) presentaron las mejores características y fueron seleccionadas para continuar con la metodología propuesta.

**Nanopartículas bimetálicas.** En esta sección se sintetizaron BNPs de AuPt por reducción sucesiva en medio orgánico, utilizando las NPs de Au del método 2. Se obtuvieron tres composiciones que corresponden a una relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas directamente de la solución, depositando una gota sobre una oblea de silicio.

En la figura 36.a se muestra una imagen de SEM de BNPs de AuPt (1:1) obtenida a bajos voltajes por electrones retrodispersados de bajo ángulo con el detector upper, LA0(U). También se muestra su gráfica de distribución de tamaño. Se observan BNPs que presentan forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y un tamaño de  $8.87 \pm 1.15$  nm, lo que indica una distribución de tamaño estrecha.

La imagen de SEM de BNPs de AuPt (1:2) generada a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U), junto con su gráfica de distribución de tamaño se muestra en la figura 36.b. Se observan BNPs que presentan forma esférica, buena dispersión, algunas BNPs están muy cercas unas con otras, pero no llegan a aglomerarse y tienen un tamaño de  $9.12 \pm 1.02$  nm, lo que también indica una distribución de tamaño estrecha.

En la figura 36.c se muestra una imagen de SEM de BNPs de AuPt (2:1) obtenida a bajos voltajes por electrones retrodispersados de bajo ángulo con el detector upper, LA0(U). También se muestra su gráfica de distribución de tamaño. Se observan BNPs que presentan forma esférica, buena dispersión, sin aglomeraciones y un tamaño de  $8.91 \pm 1.01$  nm, indicando de la misma forma una distribución de tamaño estrecha y NPs uniformes.



**Figura 36.** Imagen de SEM de nanopartículas bimetálicas de AuPt (a) (1:1), (b) (1:2) y (c) (2:1) con su correspondiente distribución de tamaño.

En general, las BNPs de AuPt presentaron buena dispersión y no se observaron aglomeraciones. Sus tamaños y distribuciones de tamaño son muy similares a pesar de tener composición diferente, los cuales se resumen en la Tabla 3.

Basándose en el incremento del tamaño medio antes y después de la reducción del precursor de Pt y asumiendo que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza. El grosor de la coraza de Pt obtenida por SEM, es aproximadamente de 1 nm.

**Tabla 3. Tamaño y distribución de tamaño de las BNPs de AuPt (1:1, 1:2 y 2:1) obtenido por SEM.**

BNPs	Tamaño promedio
AuPt (1:1)	8.87 ± 1.15 nm
AuPt (1:2)	9.12 ± 1.02 nm
AuPt (2:1)	8.91 ± 1.01 nm

El hecho que las BNPs de AuPt presenten una distribución de tamaño estrecha y parámetros controlados, se puede deber a que se utilizaron NPs de Au homogéneas como núcleos. También, por las propiedades del método de síntesis ya que se logró separar las etapas de nucleación y crecimiento. Al utilizar EG como agente reductor moderado, no se observó nucleación homogénea. Así también, la adición del precursor metálico de Pt en pequeñas cantidades y su continuo suministro resulta en un crecimiento controlado de las BNPs de AuPt.

### 3.2.1.2. Espectroscopía de UV-Vis

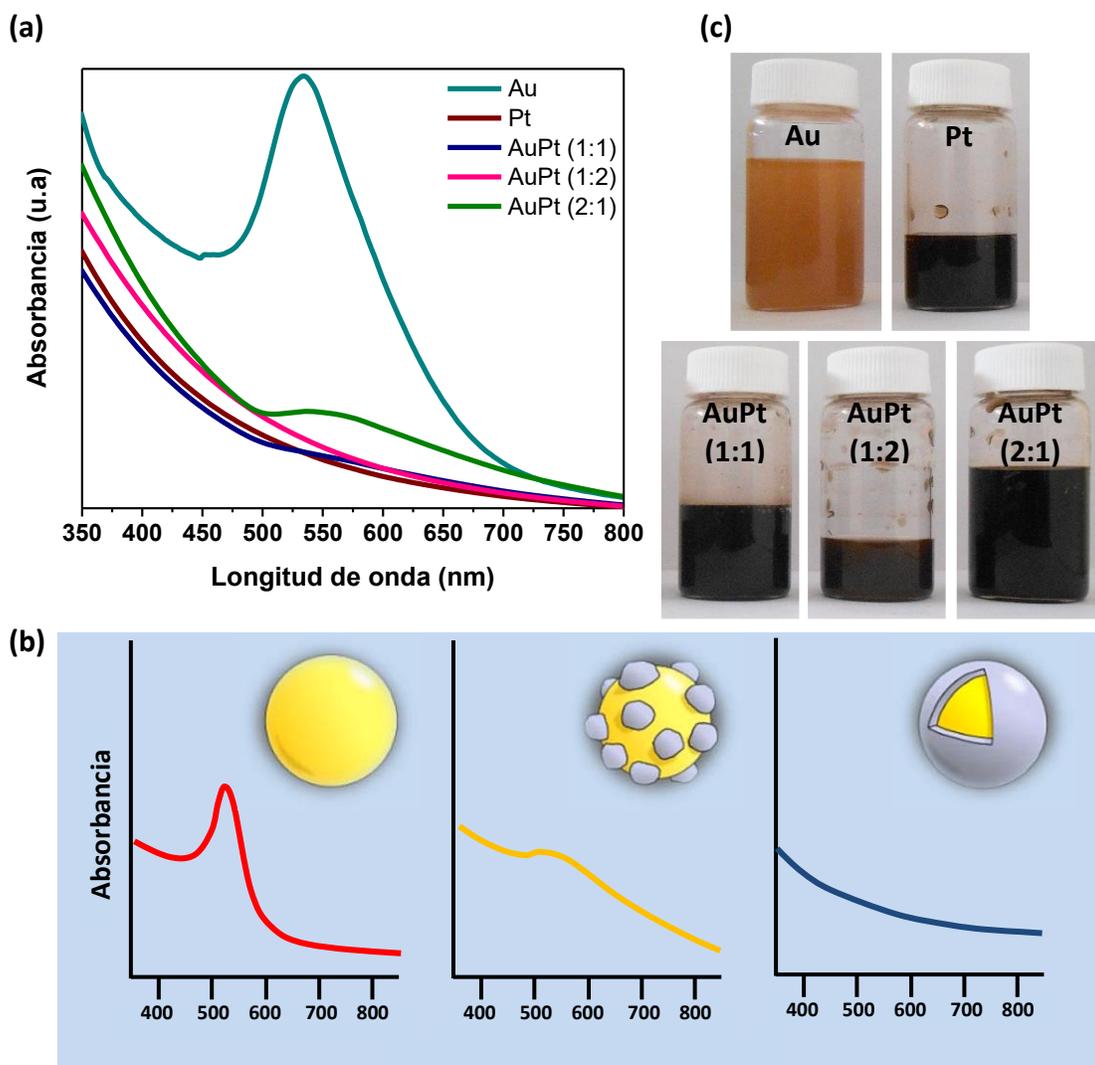
BNPs son de gran interés por sus propiedades ópticas, las cuales son distintas de sus componentes individuales. La combinación de diferentes metales y el ordenamiento de sus átomos en la nanopartícula también afectan estas propiedades. Solo para algunas NPs metálicas estos efectos ópticos son observados en el rango visible, entre ellos se encuentra el Au que presenta una banda de absorción característica por la presencia de plasmones de superficie. Por lo que, utilizar espectroscopía de UV-Vis para la caracterización de BNPs de AuPt es de apoyo para sugerir una posible estructura, analizando el cambio de los espectros de UV-Vis causado por la adición de Pt.



En la figura 37.a se muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las NPs monometálicas y BNPs de AuPt. El pico de absorción a 535 nm puede ser claramente observado para las NPs de Au. En el caso de las BNPs, se observa un cambio en los espectros debido al Pt y su relación molar Au:Pt. Tomando como base el espectro de las BNPs de AuPt (1:1) por tener una composición media de Au:Pt, en su espectro ya se observa el efecto del Pt sobre las NPs de Au, debido que el pico de absorción característico del Au no es muy notable. Cuando la cantidad de Pt incrementa esto con las BNPs de AuPt (1:2), el pico de absorción característico del Au desaparece por completo y el espectro es muy similar a las NPs de Pt. Caso contrario, cuando la cantidad de Au incrementa que corresponde a las BNPs de AuPt (2:1), se observa un leve comportamiento similar al Au. Sin embargo, el pico de absorción es de intensidad mucho menor que el del Au puro.

Estos resultados están de acuerdo con el trabajo reportado por Yang Shao-Horn y colaboradores<sup>44</sup> que presentan evidencia de la formación de BNPs de AuPt con estructura núcleo-coraza. La disminución del pico de absorción del Au hasta llegar a su eliminación completa debido a las diferentes composiciones Au:Pt en las BNPs, indica el grosor de la coraza de Pt o bien como se muestra en la figura 37.b el Pt podría estar cubriendo parcial o totalmente las NPs de Au, pero aun así se conserva la estructura núcleo-coraza.

Como ya se mencionó el Au presenta una banda característica de absorción debido a la resonancia de plasmones que es un fenómeno superficial. Con la deposición de una capa de un segundo metal como el Pt que no presenta una banda de absorción en la región visible, el comportamiento del Au cambiará por completo, como ya se observó en las figuras 37 (a y b.) Así también, el color de las soluciones de las NPs es diferente debido al tipo de metal y composición. En la figura 37.c se muestran imágenes de las soluciones de NPs, donde se observa que las NPs de Au presentan un color amarillo-naranja, el color de las tres síntesis de BNPs es similar entre ellas, este es café claro y las NPs de Pt presentan color café oscuro. Como se puede notar, el color de las BNPs de AuPt se aproxima al color de las NPs de Pt, indicando también la formación de una coraza de Pt.



**Figura 37.** (a) Espectros de absorción de UV-Vis para nanopartículas de Au, Pt, AuPt (1:1), AuPt (1:2) y AuPt (2:1), (b) posible estructura de nanopartículas bimetálicas de AuPt<sup>44</sup> y (c) solución de las nanopartículas de Au, Pt, AuPt (1:1), AuPt (1:2) y AuPt (2:1).

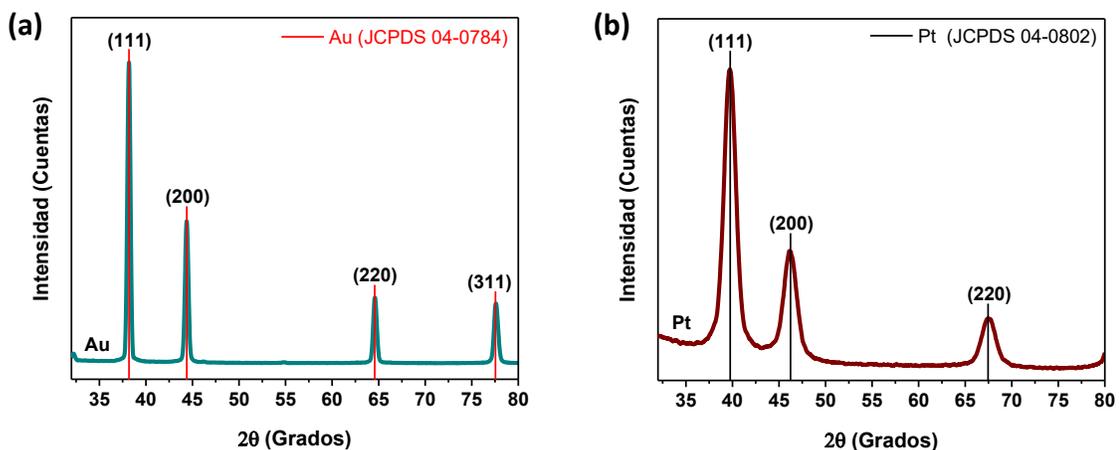
### 3.2.1.3. Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) es la más utilizada para caracterizar materiales, es una técnica no destructiva que revela principalmente información detallada de la estructura cristalina. Además, se puede utilizar para determinar la composición química, medir el tamaño de cristalita, determinar orientaciones de los cristales, entre otros.

La geometría de haz paralelo que puede estudiar muestras con superficie rugosa o forma irregular fue la configuración utilizada para el análisis de las NPs sintetizadas.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, tales como, parámetro de red, posiciones atómicas, tamaño de cristalita, microdeformaciones, cuantificación de fases cristalinas, entre otros. El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón de DRX experimental utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de DRX calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales.<sup>45</sup>

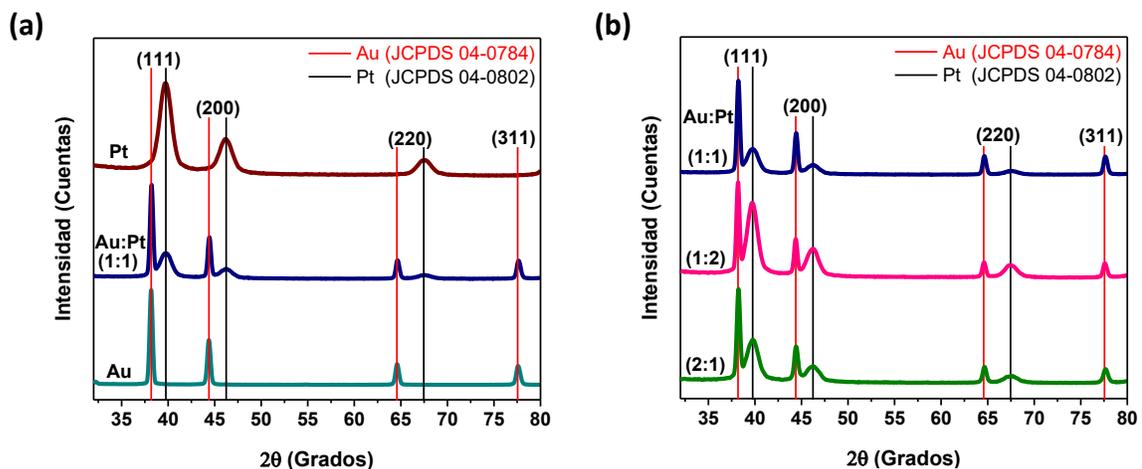
El patrón de DRX obtenido por haz paralelo de las NPs de Au y Pt se muestra en las figuras 38 (a y b), respectivamente. El Au presenta picos localizados en  $2\theta$  a  $38.18^\circ$ ,  $44.39^\circ$ ,  $64.57^\circ$  y  $77.54^\circ$  (JCPDS 04-0784), los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311). Los picos para el Pt están localizados en  $2\theta$  a  $39.76^\circ$ ,  $46.24^\circ$ ,  $67.45^\circ$  (JCPDS 04-0802), los cuales están asociados a los planos cristalográficos (111), (200) y (220). Ambos, Au y Pt, presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).



**Figura 38.** Patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas monometálicas de (a) Au y (b) Pt.

En la figura 39.a se presenta el patrón de DRX obtenido por haz paralelo de las BNP's de AuPt (1:1). También se muestra los patrones de DRX de las NP's de Au y Pt, así como, las posiciones de los ángulos  $2\theta$  para el Au (líneas rojas) y para el Pt (líneas negras). Se observa que el patrón de DRX de las BNP's de AuPt (1:1) presenta picos de ambas fases, sin que se muestre algún corrimiento en  $2\theta$  ya que se localizan en los mismos valores que sus elementos constitutivos. En la figura 39.b se muestra los patrones de DRX por haz paralelo de las BNP's de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente. De forma similar a las BNP's de AuPt (1:1), los patrones de DRX muestran los picos característicos de Au y Pt, localizados en los mismos valores de  $2\theta$ , de igual forma, las líneas rojas corresponden al Au y las líneas negras al Pt.

Debido que el análisis de DRX muestra que existe una separación de las fases de Au y Pt, lo cual es diferente al carácter monofásico observado para BNP's de AuPt con una estructura tipo aleación, esto sugiere que, las BNP's de AuPt (1:1, 1:2 y 2:1) presentan estructura tipo núcleo-coraza. Además, se observa que el ancho de los picos correspondientes al Au son más angostos comparados con los picos correspondientes al Pt, lo que indica un tamaño de cristalita diferente.



**Figura 39.** Patrones de difracción de rayos-X de las nanopartículas bimetálicas de (a) AuPt (1:1) y su comparación con los patrones de difracción de rayos-X de las nanopartículas monometálicas de Au y Pt y (b) AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente.

El tamaño de cristalita que no necesariamente es idéntico al tamaño de las NPs, fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y la gráfica de Williamson-Hall, la cual se recomienda para determinar el tamaño de cristal promedio ya que utiliza todos los picos de difracción del difractograma. Los resultados se muestran en la Tabla 4, donde se hace una comparación con el tamaño de las NPs calculado por SEM. El tamaño de cristalita para las NPs de Pt es de  $6.22 \pm 0.22$  nm y el tamaño de las NPs medido por SEM es de  $7.00 \pm 0.94$  nm, valores muy aproximados, indicando que una nanopartícula de Pt está formada por un cristal.

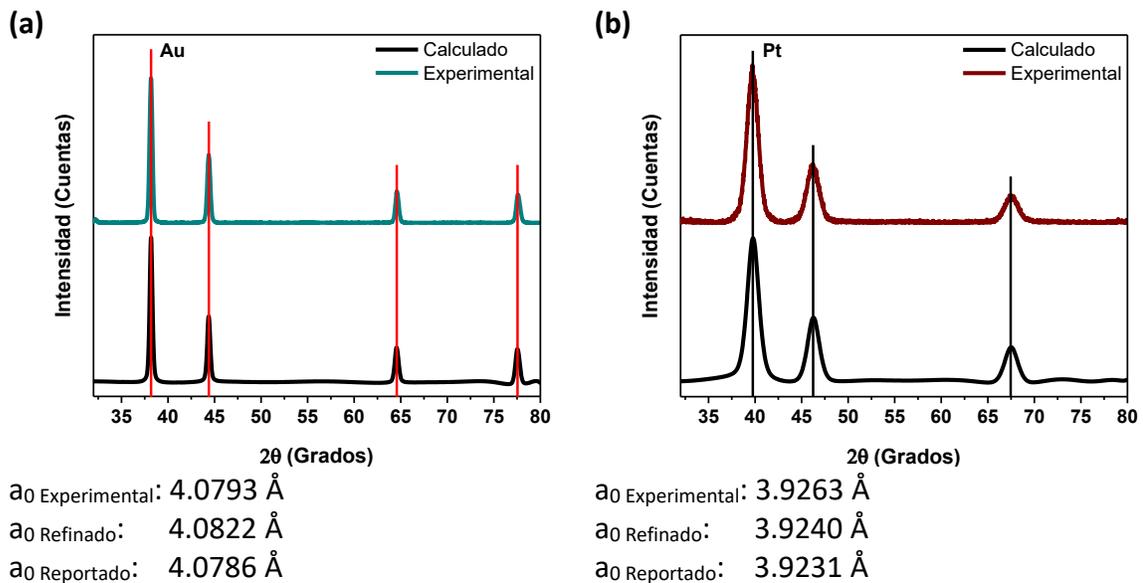
El tamaño de las NPs de Au medido por SEM es de  $7.94 \pm 1.02$  nm y el tamaño de cristalita resultó de  $22.56 \pm 0.44$  nm, que corresponde a un tamaño mucho mayor que el calculado por SEM. Como se observa en la Tabla 4, este fenómeno también se presenta en las BNP de AuPt y solo sucede con el Au.

**Tabla 4. Tamaño de cristalita por DRX y tamaño de las nanopartículas por SEM.**

NPs	Tamaño de cristalita		Tamaño de nanopartícula
	Au	Pt	
Pt	-	$6.22 \pm 0.22$ nm	$7.00 \pm 0.94$ nm
Au	$22.56 \pm 0.44$ nm	-	$7.94 \pm 1.02$ nm
AuPt (1:1)	$21.10 \pm 0.56$ nm	$6.31 \pm 0.24$ nm	$8.87 \pm 1.15$ nm
AuPt (1:2)	$21.13 \pm 0.14$ nm	$6.60 \pm 0.15$ nm	$9.12 \pm 1.02$ nm
AuPt (2:1)	$17.36 \pm 1.66$ nm	$6.11 \pm 0.36$ nm	$8.91 \pm 1.01$ nm

Para tener un valor más preciso del tamaño de cristalita para las NPs de Au y Pt se realizó un refinamiento Rietveld. Para las NPs de Pt se obtuvo un tamaño de  $6.42 \pm 0.44$  nm, muy similar a los valores experimentales para el Pt puro y para el Pt en las BNP de AuPt con diferente composición. El tamaño de cristalita para las NPs de Au resultó de  $28.14 \pm 1.91$  nm, valor todavía mayor que el experimental para el Au puro y para el Au en las BNP de AuPt con diferente composición.

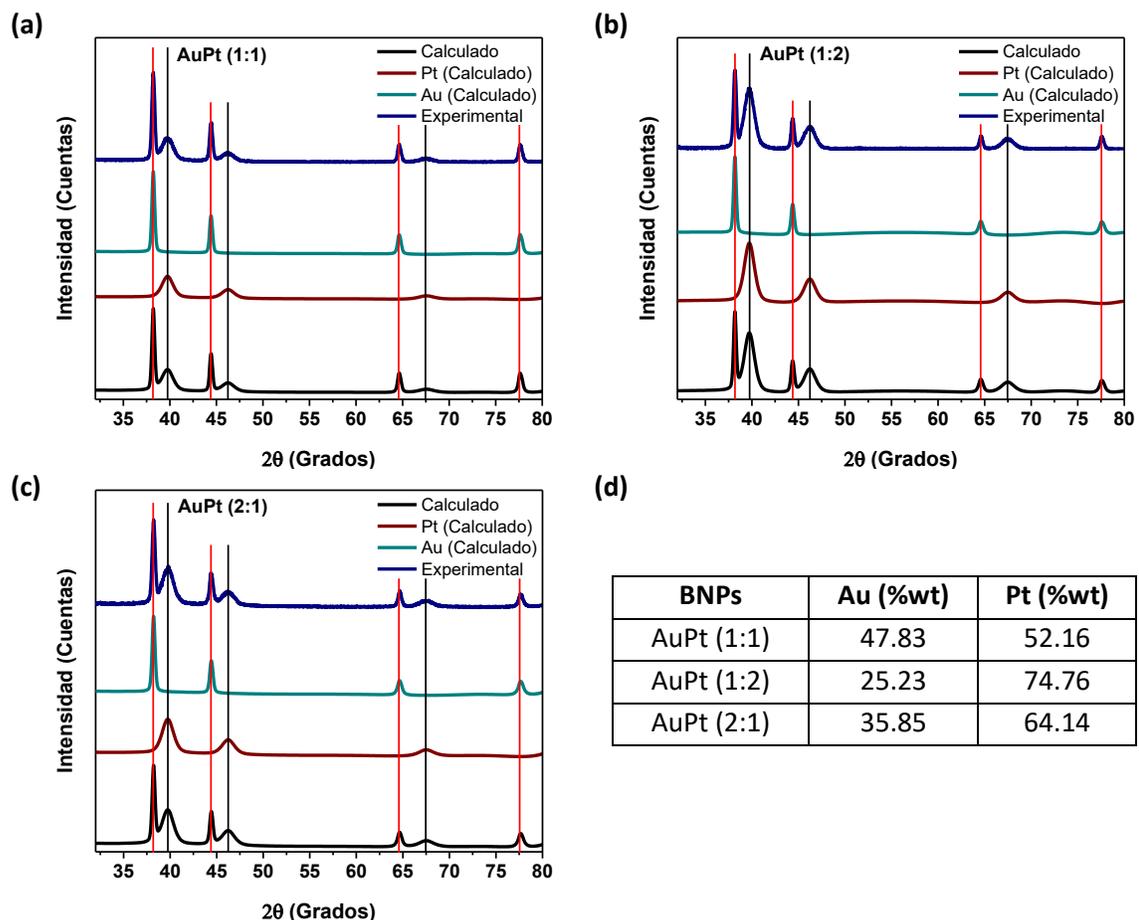
En las figuras 40 (a y b) se muestra el patrón de DRX calculado, así como el experimental para las NPs de Au y Pt, respectivamente. Se observa claramente que los patrones de DRX calculados presentan buen ajuste con el patrón de DRX experimental en ambos casos. Así también, se calculó el parámetro de red ( $a_0$ ) para las NPs monometálicas, los valores experimentales, calculados y los reportados en su correspondiente tarjeta se muestran en cada figura, el parámetro de red experimental y refinado son muy similares y se ajustan bien al valor reportado.



**Figura 40.** Patrón de difracción de rayos-X calculado y experimental para las nanopartículas monometálicas de (a) Au y (b) Pt con su correspondiente parámetro de red experimental, calculado y reportado.

Así también, refinamiento Rietveld se utilizó para hacer un análisis cuantitativo de las fases cristalinas en los patrones de DRX de las BNPs de AuPt, lo cual fue posible por la presencia de las fases de Au y Pt por separado. En las figuras 41 (a, b y c) se muestra el patrón de DRX calculado tanto para las BNPs de AuPt, así como sus elementos constitutivos, además del patrón de DRX experimental para las BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente. Se observa claramente como los patrones de DRX calculados se ajustan muy bien a su correspondiente patrón de DRX experimental.

Del análisis cuantitativo se determinó que las BNPs de AuPt (1:1) presentan una composición de 47.83 %wt de Au y 52.16 %wt de Pt, valores muy aproximados a su relación estequiométrica. Las BNPs de AuPt (1:2) muestran 25.23 %wt de Au y 74.76 %wt de Pt con esta composición se aproximan más a una relación 1:3, la diferencia podría deberse a las pérdidas de material durante las síntesis de NPs. Las BNPs de AuPt (2:1) presentan una composición de 35.85 %wt de Au y 64.14 %wt de Pt, resultado muy diferente al esperado, ya que el Au tendría que estar en mayor proporción que el Pt, por su relación molar. Los resultados anteriores se muestran en la Tabla de la figura 41.d y más adelante se comparan con los resultados del análisis elemental por EDS.



**Figura 41.** Patrones de difracción de rayos-X experimentales para las nanopartículas bimetálicas de (a) AuPt (1:1), (b) AuPt (1:2) y (c) AuPt (2:1) con sus correspondientes patrones de difracción de rayos-X calculados y (d) resultados del análisis cuantitativo.

Otra técnica de caracterización que permite calcular el tamaño de las NPs es TEM, como se analizará más adelante el tamaño calculado por TEM/STEM para las BNPs de AuPt (1:1) fue de  $8.71 \pm 0.62$  nm, prácticamente el mismo valor que se calculó con SEM. De esta forma se comprueba que el Au provoca algún efecto en el ancho de pico que resulta en tamaños de cristalita mayores. En este momento, no se tiene una explicación del porqué de esta diferencia en la caracterización por DRX del Au.

### **3.2.2. Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores**

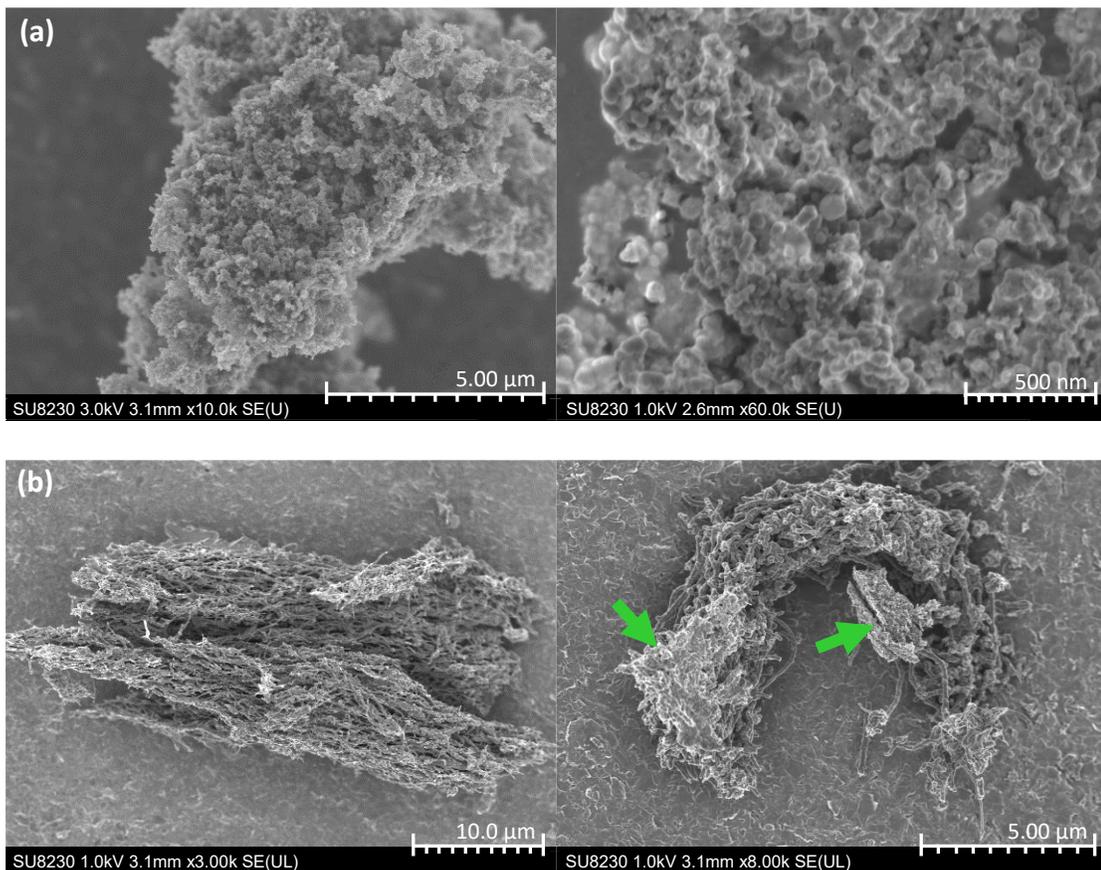
#### **3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido**

Las diferentes interacciones de los electrones incidentes con la muestra producen diferentes señales. Los electrones retrodispersados son mucho más energéticos que los electrones secundarios y provienen de una mayor profundidad. Por lo tanto, muestran información de la composición, donde la intensidad está relacionada con el número atómico de las especies que constituyen la muestra. Con el detector top del microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8230, los electrones retrodispersados de alto ángulo pueden ser detectados. Además, se tiene la ventaja de obtener la imagen de SEM generada por electrones secundarios, simultáneamente.

La figura 42.a muestra dos imágenes de SEM del carbón Vulcan XC-72, obtenidas a bajos voltajes por electrones secundarios con el detector upper, SE(U), con las cuales se obtiene información topográfica de la superficie del material de soporte, el cual consiste de agregaciones de partículas esféricas como es reportado en la literatura.<sup>11</sup>

En la figura 42.b se muestran dos imágenes de SEM de MWCNTs obtenidas a bajos voltajes por electrones secundarios, utilizando el detector upper junto con el lower, SE(UL).

Los MWCNTs se observan muy aglomerados, lo cual no es bueno ya que al momento de soportar las NPs éstas no podrán dispersarse uniformemente, resultando en una disminución del área de superficie que afectará la actividad catalítica del electrocatalizador. Además, se observa que los MWCNTs están rodeados con residuos orgánicos provenientes del proceso de síntesis, como se muestra por las flechas verdes de la imagen de SEM de la derecha.



**Figura 42.** Imágenes de SEM de los materiales de soporte, (a) carbón Vulcan XC-72 y (b) nanotubos de carbono de pared múltiple.

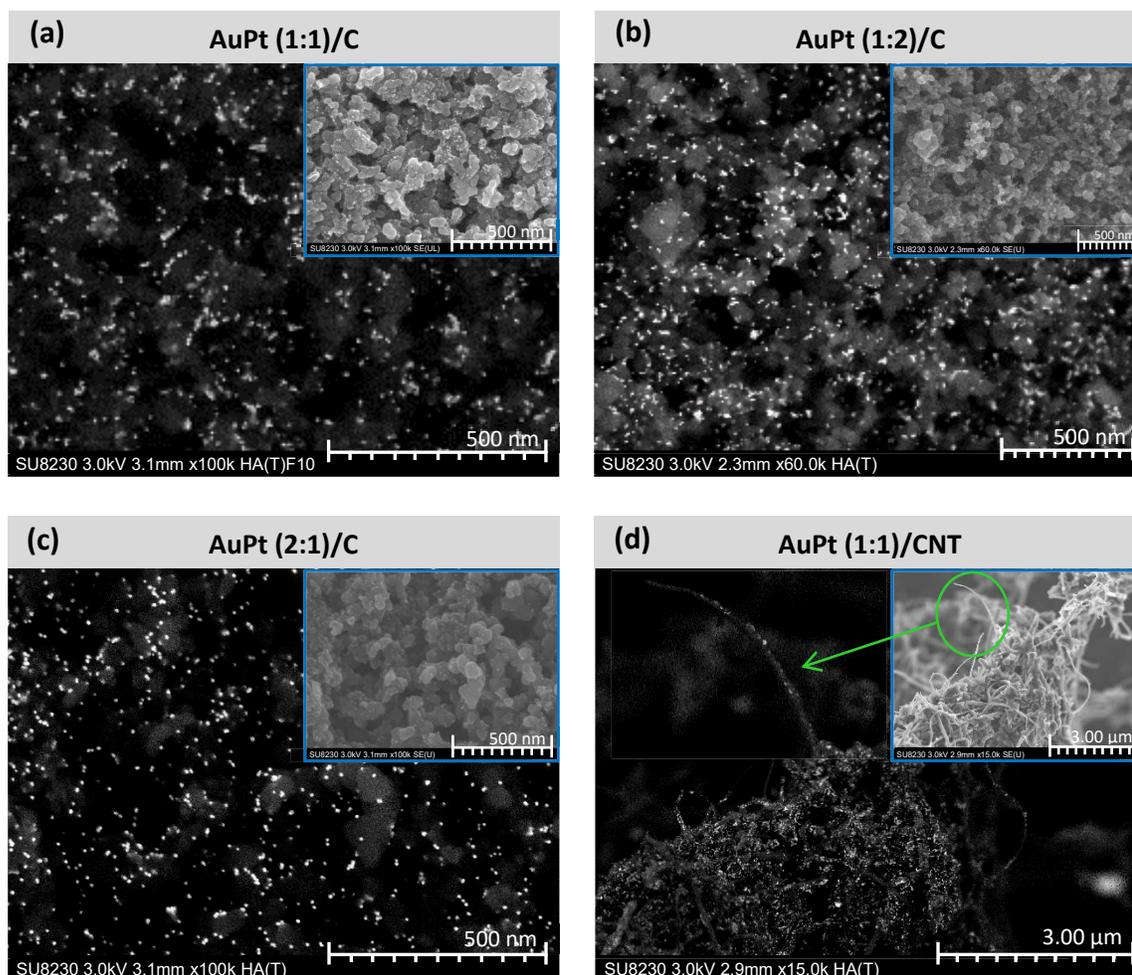
Para la preparación de electrocatalizadores, se utilizaron las NPs directamente de la solución, sin necesidad de utilizar métodos de clasificación de tamaños, esto por presentar un buen control en sus parámetros y distribuciones de tamaño estrechas.

La figura 43 muestra un conjunto de imágenes de SEM de los electrocatalizadores obtenidas a bajos voltajes por electrones retrodispersados con el detector top, HA(T). Además, en cada figura se observa una imagen de SEM obtenida por electrones secundarios, ya sea con el detector upper, SE(U) o con la combinación del detector upper y lower, SE(UL). Ambas imágenes pertenecen a la misma zona, las cuales corresponden a BNPs de AuPt con diferente composición Au:Pt, soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 y/o MWCNTs.

Las imágenes de SEM de las figuras 43 (a, b y c) muestran los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C, respectivamente. Por medio de las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados que proporcionan información de la composición debido al contraste de fases, se observa que los electrocatalizadores presentan buena concentración de BNPs y una buena dispersión sobre el material de soporte. Se observan algunas zonas como si las BNPs estuvieran aglomeradas, pero en las imágenes de SEM por electrones secundarios, lo que se nota es que algunas BNPs se encuentran muy cercas unas con otras, pero no llegan a aglomerarse. Además, se observa que las características de las BNPs no fueron modificadas por el método de preparación de los electrocatalizadores ni con el lavado químico. La buena dispersión de las BNPs de AuPt sobre carbón Vulcan XC-72 es una característica adecuada para la aplicación de los materiales como electrocatalizadores.

En la figura 43.d se muestran imágenes de SEM del electrocatalizador de AuPt (1:1)/CNT. En la imagen de SEM por electrones retrodispersados, se observa que la aglomeración de los MWCNTs y la contaminación que los rodea siguen presentes. Se puede notar que la gran mayoría de las BNPs se depositaron sobre la contaminación y solo unas pocas sobre los MWCNTs como se observa en la zona marcada por la flecha verde. Las BNPs de AuPt (1:1) que se encuentran sobre la contaminación presentan menor dispersión comparada con las BNPs depositadas sobre carbón Vulcan XC-72 (Figuras 43. a, b y c).

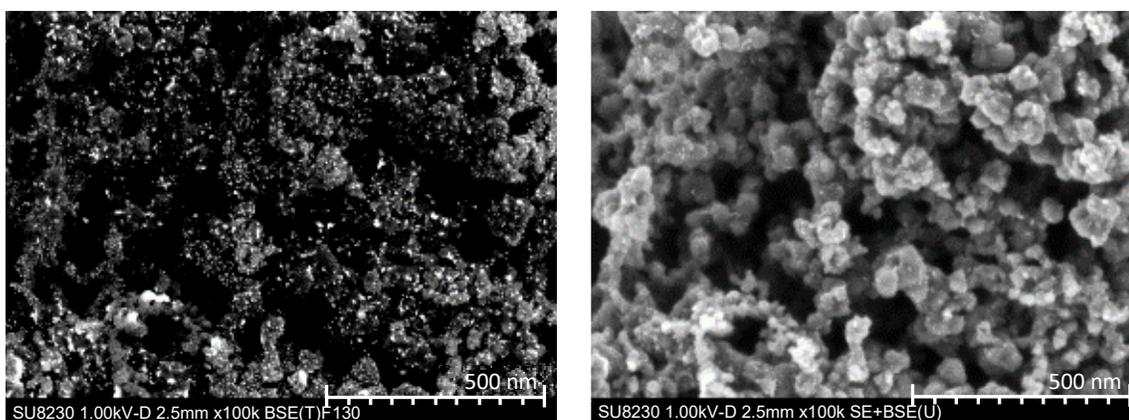
Estas características de los MWCNTs no son adecuadas para su aplicación como electrocatalizadores, lo cual fue comprobado más adelante por las mediciones de CV. Investigaciones han demostrado que los MWCNTs presentan mejores propiedades eléctricas que el carbón Vulcan,<sup>13</sup> por lo que se sugiere trabajar en su purificación para tener resultados confiables de su actividad catalítica y poder comparar y analizar cómo afecta la eficiencia de los electrocatalizadores utilizando diferentes materiales de soporte.



**Figura 43.** Imágenes de SEM de electrocatalizadores de (a) AuPt (1:1)/C, (b) AuPt (1:2)/C, (c) AuPt (2:1)/C y (d) AuPt (1:1)/CNT.

La figura 44 muestra dos imágenes de SEM usando el modo de desaceleración del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R), el cual se utilizó como referencia.

La imagen de la izquierda fue generada por electrones retrodispersados con el detector top, utilizando un filtro, BSE(T)F130, proporciona información de la composición de la muestra, en la cual la dispersión de las NPs se observa con claridad. La imagen de la derecha, generada por electrones secundarios junto con electrones retrodispersados con el detector upper, SE+BSE(U), proporciona mayor información topográfica de la superficie. Se observan NPs de Pt con forma esférica y un tamaño promedio de 5 nm, las cuales están bien dispersas sobre el material de soporte y no se observan aglomeraciones.



**Figura 44.** Imágenes de SEM del electrocatalizador comercial de Pt/C.

### 3.2.2.2. Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TGA) se monitorea la pérdida de peso de una muestra bajo calentamiento, debido a las diferentes etapas de degradación que se presentan se puede obtener información de los componentes y/o características de la muestra. En este trabajo, esta técnica de caracterización se utilizó principalmente para cuantificar la cantidad de fase activa en los electrocatalizadores. La figura 45 presenta los perfiles de TGA y la cantidad de fase activa de los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos de AuPt y del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R).

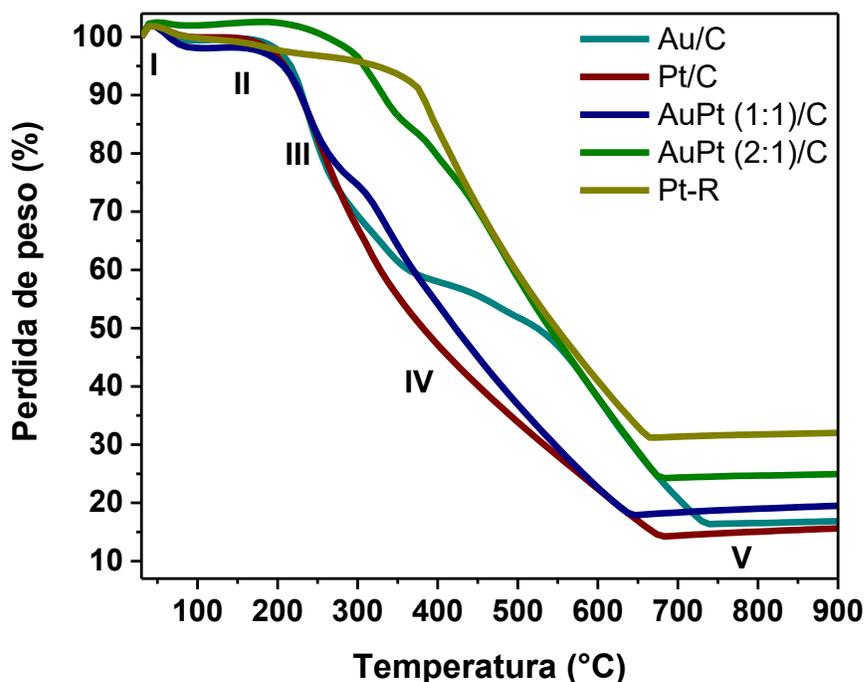


Los cuales fueron obtenidos calentando la muestra hasta 950 °C para garantizar la completa combustión del material de soporte que se puede identificar después de los 650 °C, con un aumento en la temperatura se presenta la oxidación de los metales debido a una atmosfera de aire. Por lo tanto, el valor mínimo de la pérdida de peso se utilizó para determinar la cantidad de fase activa, obteniendo 14.2 %wt para Pt/C, 16.4 %wt para Au/C, 17.9 %wt para AuPt (1:1)/C y 24.2 %wt para AuPt (2:1)/C. Los electrocatalizadores fueron preparados para tener 25 %wt de fase activa, pero de acuerdo con los valores determinados por TGA se presentó una variación con respecto al %wt calculado, muy probable debido a las pérdidas de material durante su preparación y ciclos de lavado. En la etiqueta del electrocatalizador comercial de Pt/C indica que contiene 20 %wt de metal, sin embargo, los resultados de TGA muestran una cantidad mayor, la cual es de 31.2 %wt, diferencia debida a la falta de control en la preparación del electrocatalizador.

Los diferentes componentes en los electrocatalizadores afectan la cinética de oxidación, por ejemplo, su oxidación comienza a una temperatura más baja que la oxidación del material de soporte puro. Se conoce que la combustión del carbón Vulcan XC-72 comienza a temperaturas superiores de los 600 °C y ocurre en una sola etapa. Mientras que, para los electrocatalizadores, se observa de 4 a 5 etapas,<sup>46</sup> en las cuales procesos de descomposición térmica con formación de productos volátiles están presentes.

En los perfiles de TGA de los electrocatalizadores preparados en este trabajo se identificaron 5 zonas: (I) localizada antes de los 50 °C, no se observa pérdida de peso. Al contrario, se tiene un aumento, posiblemente debido a alguna reacción química con O<sub>2</sub> gas o adsorción de productos gaseosos sobre el carbón Vulcan XC-72,<sup>47</sup> (II) se presenta poca pérdida de peso (50 - 170 °C), está relacionada con la desorción de agua fisisorbida,<sup>48</sup> (III) la oxidación del electrocatalizador ocurre gradualmente (180 - 300 °C), también se presenta la desorción de agua quimisorbida,<sup>48</sup> (IV) se presenta la mayor pérdida de peso (300 - 650 °C) debido a la degradación del material de soporte y residuos provenientes del proceso de síntesis,<sup>46</sup> por ejemplo, la degradación del PVP inicia a 300 °C.

Finalmente, (V) zona constante ( $> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en la cual la combustión del carbón Vulcan XC-72 ha sido completada y solo queda fase activa en el portamuestras, por lo que después los metales comienzan a oxidarse.



Electrocatalizador	Fase activa (%wt)	Electrocatalizador	Fase activa (%wt)
Pt/C	14.2	AuPt (2:1)/C	24.2
Au/C	16.4	Pt-R	31.2
AuPt (1:1)/C	17.9		

**Figura 45.** Perfiles termogravimétricos de los electrocatalizadores monometálicos y bimetálicos de AuPt y del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R) con su correspondiente cantidad de fase activa.

### 3.2.2.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X

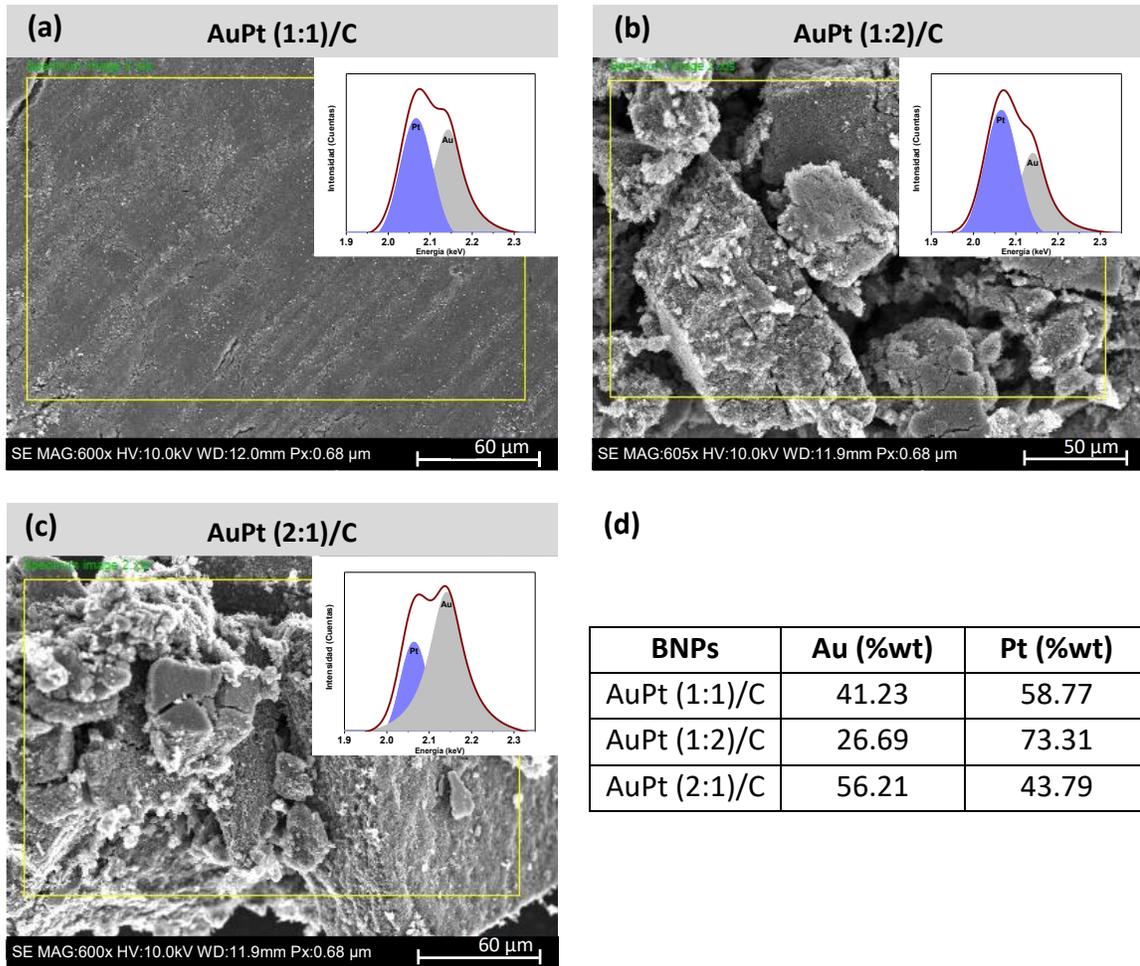
La caracterización por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS) se basa en la emisión y cuantificación de rayos-X característicos de los elementos presentes en la muestra, la cual fue aplicada para realizar un análisis elemental de los electrocatalizadores.

Aunque esta técnica no es la más adecuada, debido a la alta resolución del microscopio electrónico de barrido del Centro fue posible identificar las señales de los dos metales, las cuales presentan diferentes intensidades que se relaciona con la concentración de cada elemento, lo que permite obtener información de la distribución másica del Au y Pt en la muestra. También, con esta técnica se realizó un line-scan para conocer la distribución de los metales en las BNPs.

Las figuras 46 (a, b y c) muestran imágenes de SEM generadas por electrones secundarios de los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C, respectivamente. Así mismo, las figuras muestran una sección del espectro de EDS, correspondiente al área seleccionada con recuadro amarillo en la imagen de SEM que fue donde se realizó el análisis. Se realizó una deconvolución del pico original (línea café) del espectro de EDS, por lo que se observan las señales del Au y Pt por separado, el Pt se localiza a 2.051 KeV y el Au a 2.123 keV energías que corresponden a la línea  $M\alpha$ , lo que indica que ambos metales están presentes en la muestra.

En la figura 46.d se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental para el cual se tomaron de 6 a 8 imágenes en diferentes zonas de la muestra y con los datos se determinó un valor promedio. Para cada muestra de electrocatalizador la información en cada imagen fue muy similar, lo que indica que las BNPs de AuPt están homogéneamente distribuidas en el material de soporte, como también se observó en la caracterización de los electrocatalizadores por SEM. Se determinó que el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C contiene 41.23 %wt de Au y 58.77 %wt de Pt, el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C presenta 26.69 %wt de Au y 73.31 %wt de Pt y el electrocatalizador de AuPt (2:1)/C se compone de 56.21 %wt de Au y 43.79 %wt de Pt.

En la preparación de los electrocatalizadores utilizando MWCNTs como material de soporte se utilizó la misma solución de las NPs, por lo que los resultados obtenidos en esta sección pueden ser utilizados de forma general.



**Figura 46.** Análisis elemental cualitativo de los electrocatalizadores bimetálicos de (a) AuPt (1:1)/C, (b) AuPt (1:2)/C, (c) AuPt (2:1)/C y (d) resumen de resultados.

En la Tabla 5 se hace una comparación de los resultados del análisis cuantitativo por DRX y el análisis elemental por EDS. Como se observa en la Tabla 5 para la muestra de AuPt (1:1) y AuPt (1:2) los resultados de su composición son similares por las dos técnicas de caracterización. Sin embargo, la muestra de AuPt (2:1) presenta resultados diferentes por DRX y EDS, aunque por ambas técnicas de caracterización la composición de la muestra no se aproxima a su relación estequiométrica, los resultados por EDS tienen mejor aproximación ya que el Au está en mayor proporción que el Pt como se esperaba.

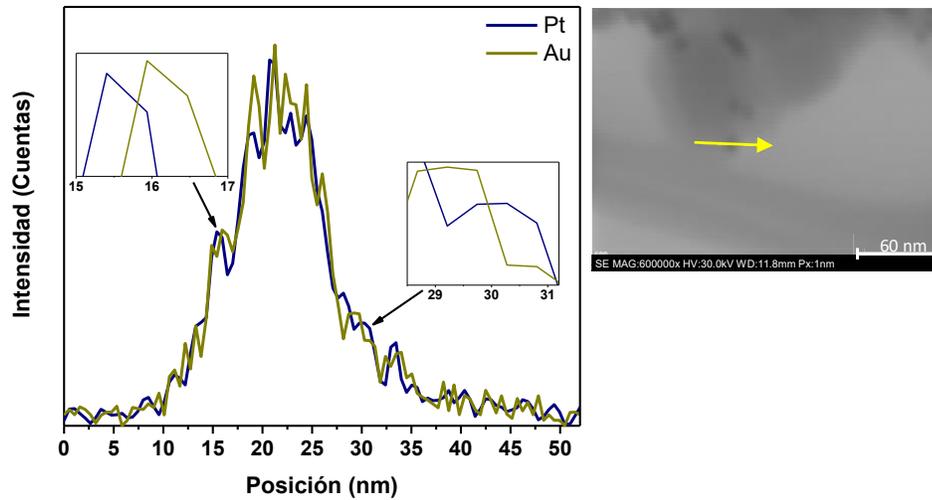
**Tabla 5. Composición de nanopartículas/electrocatalizadores de AuPt por DRX y EDS.**

BNPs/Electrocatalizador	DRX		EDS	
	Au (%wt)	Pt (%wt)	Au (%wt)	Pt (%wt)
AuPt (1:1)	47.83	52.16	41.23	58.77
AuPt (1:2)	25.23	74.76	26.69	73.31
AuPt (2:1)	35.85	64.14	56.21	43.79

La diferencia en la composición de las BNPs de AuPt con respecto a su relación estequiométrica tanto para DRX y EDS se puede deber a la pérdida de material durante la síntesis de NPs, durante la preparación del electrocatalizador y con los ciclos de lavado para la limpieza de residuos orgánicos.

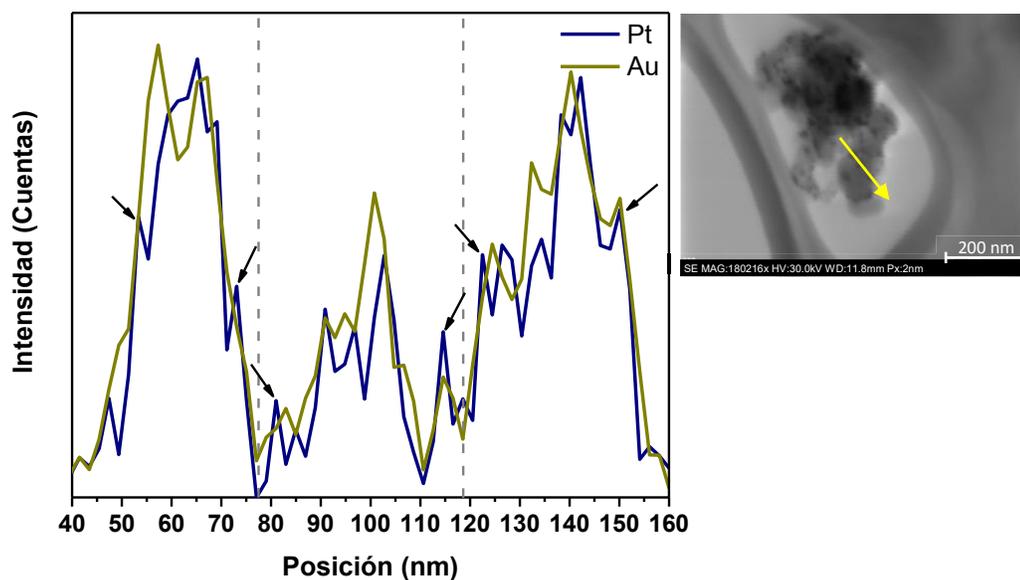
Se realizó un line-scan a la muestra del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C para determinar la distribución del Au y Pt en las BNPs. En la figura 47 se muestra el perfil de intensidad de rayos-X que corresponde a la sección marcada por la flecha amarilla de la imagen de SEM obtenida por electrones secundarios. El perfil de intensidad de rayos-X presenta un poco de ruido, pero aun así se observa que, aunque ambos metales se encuentran distribuidos en toda la nanopartícula, la superficie está compuesta principalmente de Pt, ya que se observa que en los extremos aparece primero o después un pico de Pt (flechas negras) y en la parte media son más notables y con más intensidad los picos de Au, indicando mayor presencia de Au en el centro de la nanopartícula.

Se realizó un aumento de los extremos, los cuales se muestran en las imágenes insertadas. En la imagen que corresponde al extremo izquierdo, se nota que la posición de inicio para el Pt es de 15.3 nm y para el Au de 16 nm, aproximadamente, indicando que la coraza es muy delgada y en el extremo derecho como se observa en su correspondiente imagen, sucede algo similar. Estos resultados muestran, al igual que las caracterizaciones anteriores y las siguientes que se obtuvieron BNPs de AuPt (1:1) con estructura núcleo-coraza, donde la coraza está compuesta principalmente de Pt.



**Figura 47.** Line-scan de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) y su imagen de SEM.

En la figura 48 se muestra un line-scan para tres BNP de AuPt (1:1) correspondiente a la sección marcada por la flecha amarilla de la imagen de SEM obtenida por electrones secundarios. En el perfil de intensidades se observan tres secciones delimitadas por líneas punteadas relacionadas con las tres BNP y con el cual se verifica que las BNP de AuPt (1:1) presentan estructura núcleo-coraza, las flechas negras corresponden a los picos de Pt y se ubican en los extremos de cada nanopartícula bimetálica, es decir, el Pt se encuentra principalmente distribuido en la coraza y el Au en el núcleo de las BNP.



**Figura 48.** Line-scan de tres nanopartículas bimetálicas de AuPt (1:1) y su imagen de SEM.

#### **3.2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión/barrido**

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) ofrece mayor exactitud en el tamaño y morfología de las NPs con respecto a SEM, debido a su alta resolución incluso se logra observar los defectos cristalinos y por medio de EDS se puede hacer un análisis de composición química más puntual. Las NPs metálicas por su carácter cristalino presentan una estructura de planos periódicos que si cumplen la condición de Bragg difractaran de forma coherente, obteniendo la transformada rápida de Fourier (FFT) de una imagen de TEM resulta una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central que se analiza como un patrón de difracción de electrones, el cual proporciona información sobre la orientación y estructura de las NPs.

En esta sección se muestra un análisis de las características de tamaño, composición, morfología y estructura para las BNPs de AuPt (1:1), la muestra se preparó depositando una gota de la solución del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C previamente dispersa por ultrasonido durante 30 minutos sobre una rejilla de cobre con soporte de carbón tipo lacey.

**Tamaño y distribución de tamaño.** Para confirmar el tamaño de las BNPs de AuPt (1:1), se analizaron varias imágenes de TEM/STEM. En la figura 49 se muestran imágenes por la técnica de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y de campo claro (BF-STEM) a bajas magnificaciones, correspondientes al electrocatalizador de AuPt (1:1)/C. También se muestra su grafica de distribución de tamaño. Se observan BNPs de AuPt (1:1) con buena dispersión sobre el material de soporte (carbón Vulcan XC-72), sin aglomeraciones y con un tamaño de  $8.71 \pm 0.62$  nm, el valor de la desviación estándar corresponde a 7.11% del tamaño medio, por lo que se comprueba que se sintetizaron BNPs de AuPt monodispersas. Estas características están de acuerdo con las imágenes de SEM de las BNPs de AuPt y de los electrocatalizadores de AuPt mostradas anteriormente.

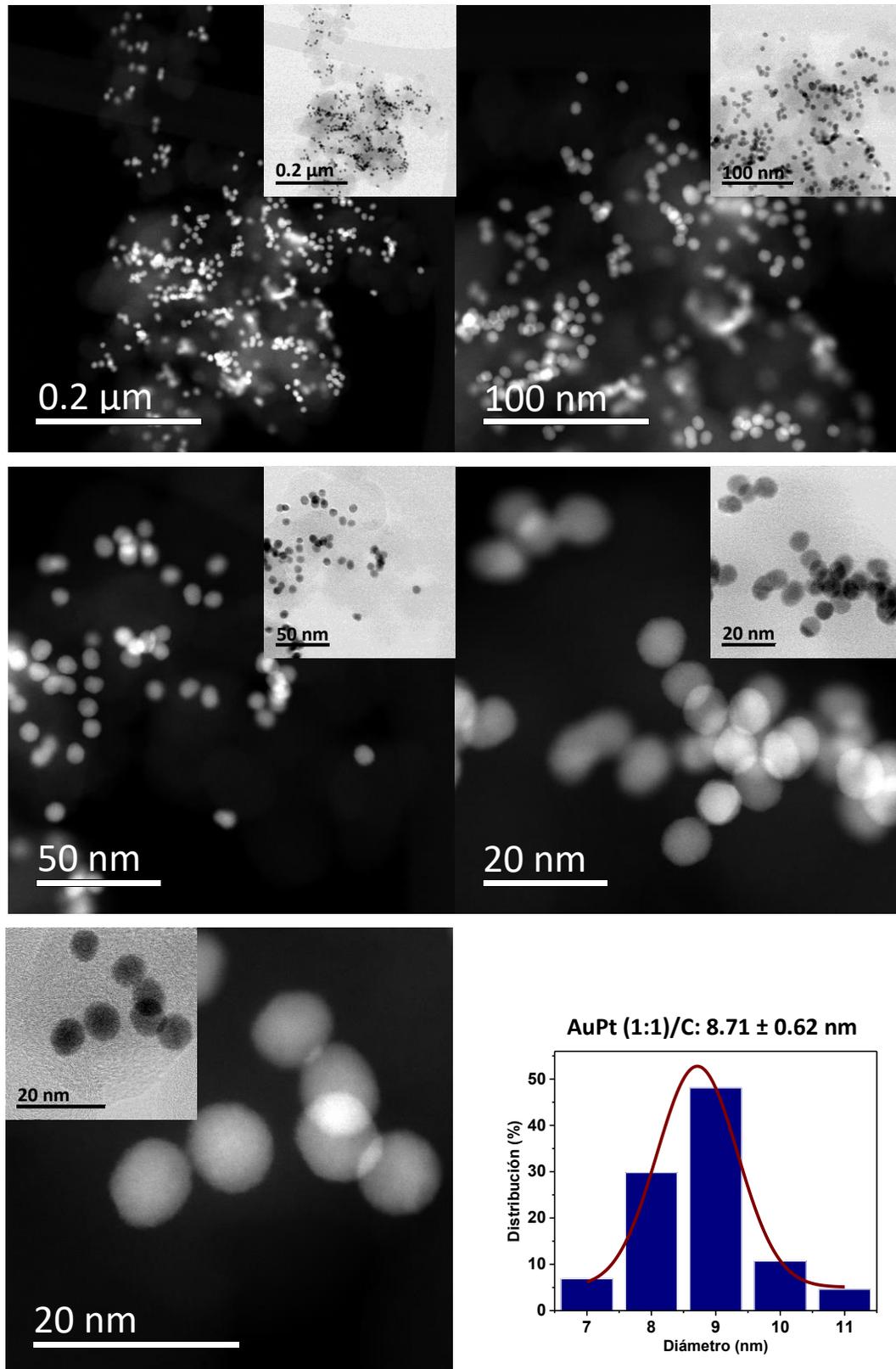
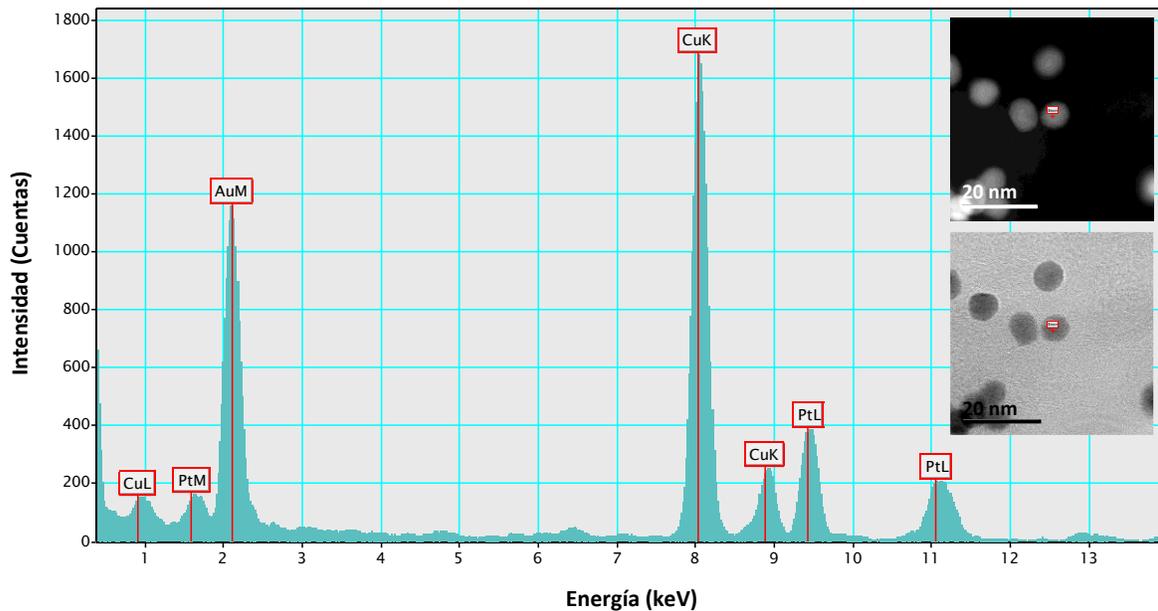


Figura 49. Imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM a bajas magnificaciones del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C y su gráfica de distribución de tamaño.

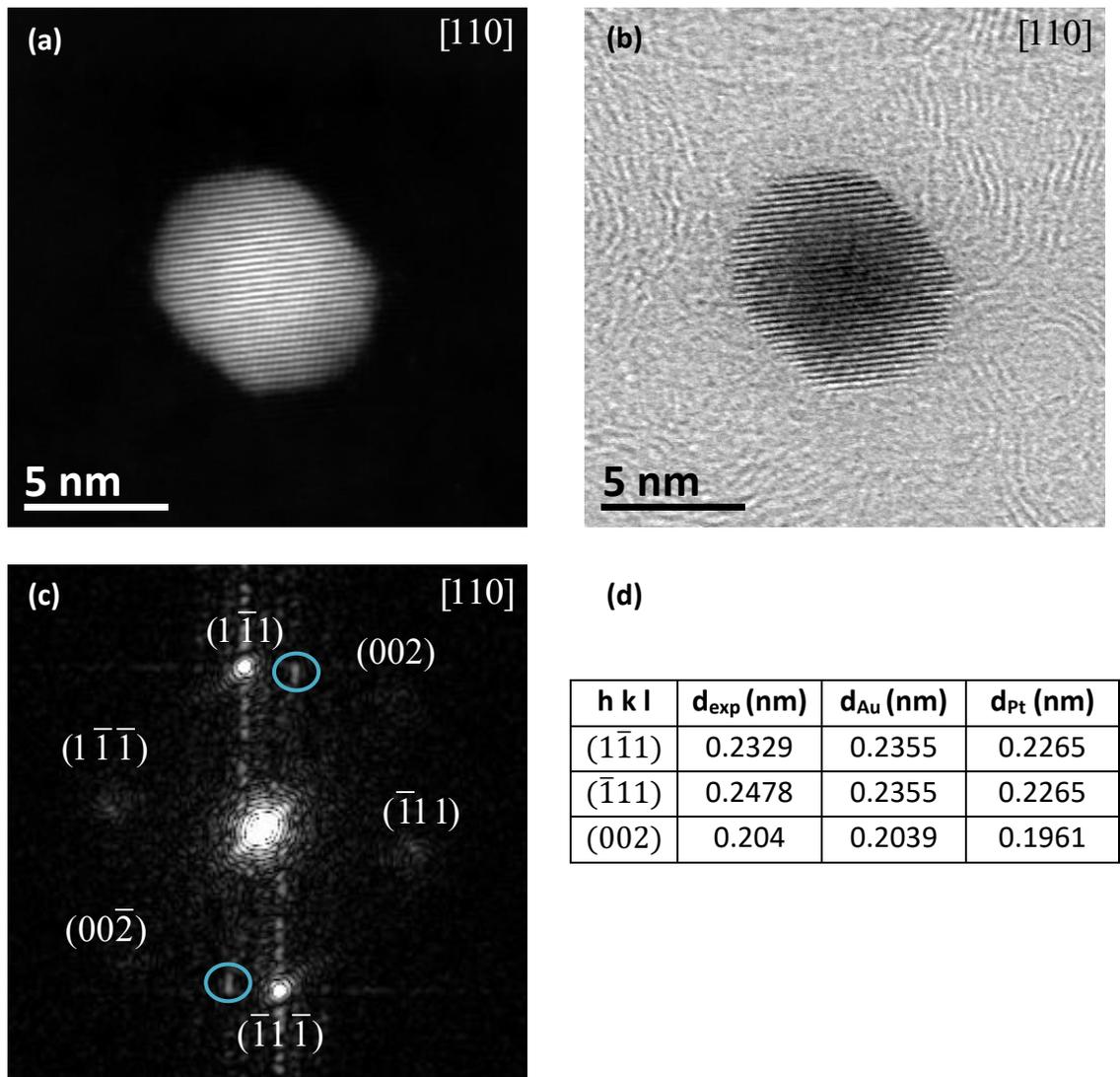
**Análisis de EDS.** Para confirmar la presencia de Au y Pt en las BNPs, se realizó un análisis de EDS que se presenta en la figura 50 junto con la imagen de HAADF-STEM y BF-STEM a bajas magnificaciones. El espectro de EDS se muestra para una sola BNPs de AuPt (1:1) donde los picos característicos de los elementos presentes en la muestra fueron etiquetados, indicando que las BNPs se componen de ambos elementos, Au y Pt. La señal de Cu es debido a la rejilla que se utilizó para preparar la muestra.



**Figura 50.** Espectro de EDS e imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM de nanopartículas bimetálicas de AuPt (1:1).

**Características estructurales.** Se realizó un análisis estructural para las BNPs de AuPt (1:1) por medio de STEM. En las figuras 51 (a, b y c) se muestra las imágenes de HAADF-STEM y BF-STEM de una nanopartícula de AuPt (1:1), la cual está orientada en la dirección [110], así mismo se muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) con la indexación de las reflexiones, respectivamente. La FFT puede ser utilizada como un patrón de difracción de electrones, por lo que se midieron las distancias interplanares y se relacionaron con los planos cristalográficos correspondientes tanto para el Au como para el Pt mediante las tarjetas JCPDS 04-0784 y JCPDS 04-0802, respectivamente.

Los resultados se resumen en la Tabla de la figura 51.d, como se observa, las distancias interplanares reportadas en las tarjetas para el Au y Pt son muy similares, por lo que se debe hacer una correcta medición. Las distancias interplanares calculadas experimentalmente se aproximan más al Au, lo que puede ser explicado por la formación de BNPs de AuPt (1:1) con estructura núcleo-coraza, el Au que constituye principalmente el núcleo en las BNPs presenta mayor tamaño que la coraza de Pt.



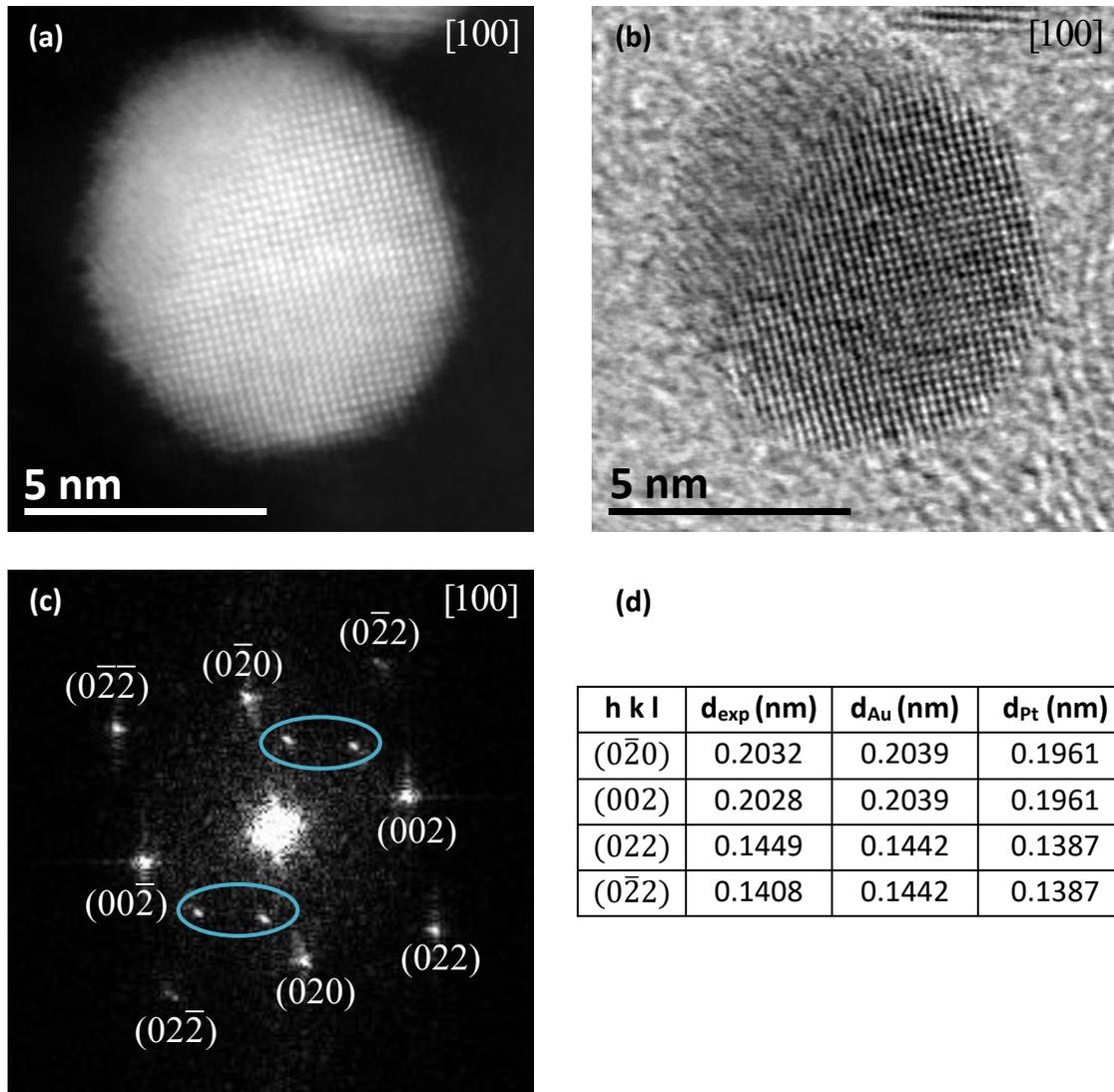
**Figura 51.** Análisis estructural de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) orientada en la dirección [110] (a) imagen de HAADF-STEM, (b) imagen de BF-STEM], (c) FFT y (d) datos estructurales.

Las figuras 52 (a, b y c) muestra las imágenes de HAADF-STEM, BF-STEM de una nanopartícula de AuPt (1:1) la cual está orientada en la dirección [100] y la indexación de las reflexiones de la FFT, respectivamente, confirmando que los planos cristalográficos pertenecen a esta orientación. Cabe mencionar como en el análisis de la figura 51, las distancias interplanares se aproximan más a la estructura del Au (Figura 52.d), por lo que se puede asumir que se tiene una estructura del tipo núcleo-coraza y que el Pt se encuentra cubriendo al Au con muy pocas capas.

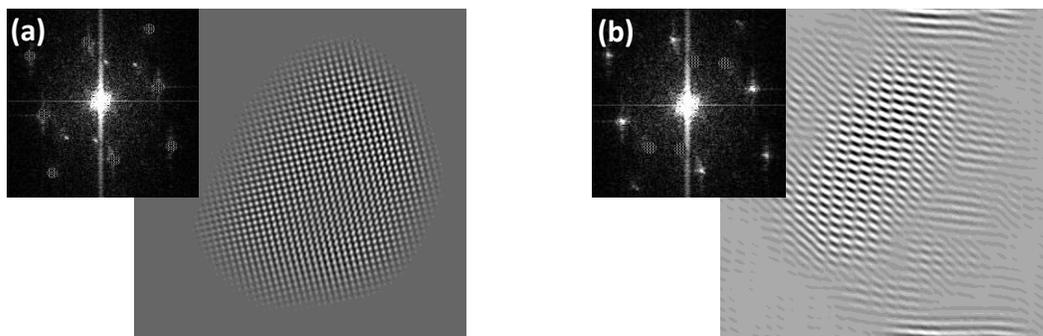
Relacionando los resultados de STEM con las caracterizaciones anteriores de SEM, UV-Vis, DRX y EDS, queda verificada la formación de BNPs de AuPt con estructura núcleo-coraza para la composición Au:Pt de 1:1 y se asume que las demás BNPs de AuPt (1:2 y 2:1) también presentan estructura núcleo-coraza, debido a la similitud en los resultados.

Los planos cristalográficos que aparecen en las FFT de las figuras 51.c y 52.c, indicados por círculos azules, no pertenecen a la estructura cristalina de las BNPs de AuPt. Lo más probable es que correspondan a la estructura del carbón Vulcan XC-72 que fue utilizado como material de soporte.

La imagen de HAADF-TEM de la figura 52.a fue filtrada para conocer a detalle los planos cristalográficos que pertenecen a la nanopartícula y los planos que pertenecen al soporte de carbón. La figura 53.a muestra la FFT con la selección de los planos cristalográficos pertenecientes a la estructura de las BNPs de AuPt y su correspondiente imagen filtrada, así mismo la figura 53.b muestra la FFT con la selección de los planos restantes, marcados con un círculo azul en la figura 52.c, así como su imagen filtrada. Se midieron las distancias interplanares de los planos marcados resultando en 0.2962 nm y 0.241 nm, las cuales corresponden al carbón Vulcan XC-72 utilizado como soporte.

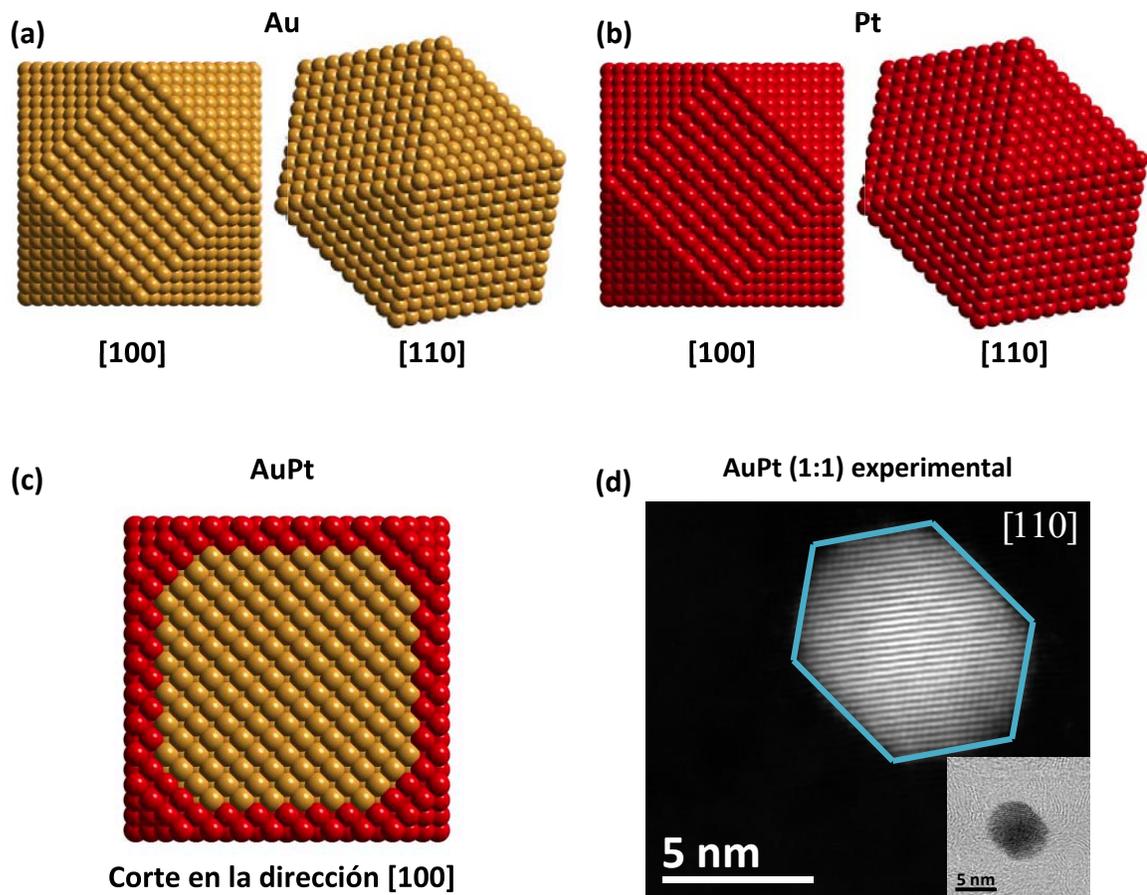


**Figura 52.** Análisis estructural de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) orientada en la dirección [100] (a) imagen de HAADF-STEM, (b) imagen de BF-STEM, (c) FFT y (d) datos estructurales.



**Figura 53.** (a) FFT y su imagen filtrada de los planos cristalográficos de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) y (b) FFT y su imagen filtrada de los planos cristalográficos restantes.

**Modelos y simulación de imágenes de HAADF-STEM.** Con la información obtenida por STEM se generaron los modelos correspondientes para las NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt, los cuales se muestran en las figuras 54 (a, b y c). Se presentan modelos con geometría cuboctaedral para las NPs monometálicas de Au y Pt en dos direcciones, [100] y [110] y para las BNPs de AuPt se muestra un corte en la dirección [100], también con geometría cuboctaedral, donde se puede observar el núcleo de Au (amarillo) y la coraza de Pt (rojo), el cual se simuló con un total de 3871 átomos (tamaño de 3.71 nm) de los cuales 2057 son de Au y el resto de Pt, resultando aproximadamente en una relación Au:Pt de 1:1, respectivamente. Así también, en la figura 54.d se muestra una imagen de HAADF-STEM y BF-STEM de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1) en la dirección [110] confirmando que las BNPs presentan la morfología propuesta.



**Figura 54.** Modelos de nanopartículas con morfología cuboctaedral (a) Au en la dirección [100] y [110], (b) Pt en la dirección [100] y [110] y (c) AuPt representa un corte en la dirección [100], Au (amarillo), Pt (rojo). (d) Imagen de HAADF-STEM y BF-STEM de una nanopartícula bimetálica de AuPt (1:1).

La simulación de imágenes de HAADF-STEM es importante para contar con un posible modelo de las NPs y compararlo con las imágenes experimentales de HAADF-STEM. Una de las características de las imágenes de HAADF-STEM es que se basan en la diferencia de intensidades de los elementos que componen las NPs, esto es, su contraste es relacionado con el número atómico (contraste Z).

En la figura 55.a se muestra una imagen de campo oscuro para varios elementos químicos. Como se observa cada elemento presenta una intensidad característica de acuerdo con su número atómico y radio atómico, lo cual es de gran ayuda para identificar el ordenamiento de los elementos presentes en las BNP. Sin embargo, si los elementos que constituyen las BNP tienen número atómico similar, la caracterización se complica, este es el caso de las BNP de AuPt, como se muestra en la figura 55.a la diferencia de intensidades entre el Pt y el Au no se distingue con claridad. En la figura 55.b se presenta una gráfica con los valores de las intensidades para las NPs de Pt, BNP de AuPt (1:1) y NPs de Au que se calcularon con la fórmula,  $I = Z^{1.64}$ , donde Z corresponde al número atómico, obteniendo para el Pt una intensidad de 1267.75 u.a y para el Au de 1294.51 u.a, lo que representa una pequeña diferencia de 26.76 u.a. Las BNP de AuPt (1:1) por tener una composición media de Au:Pt, presentan una intensidad promedio de sus elementos constitutivos correspondiente a 1281.10 u.a.

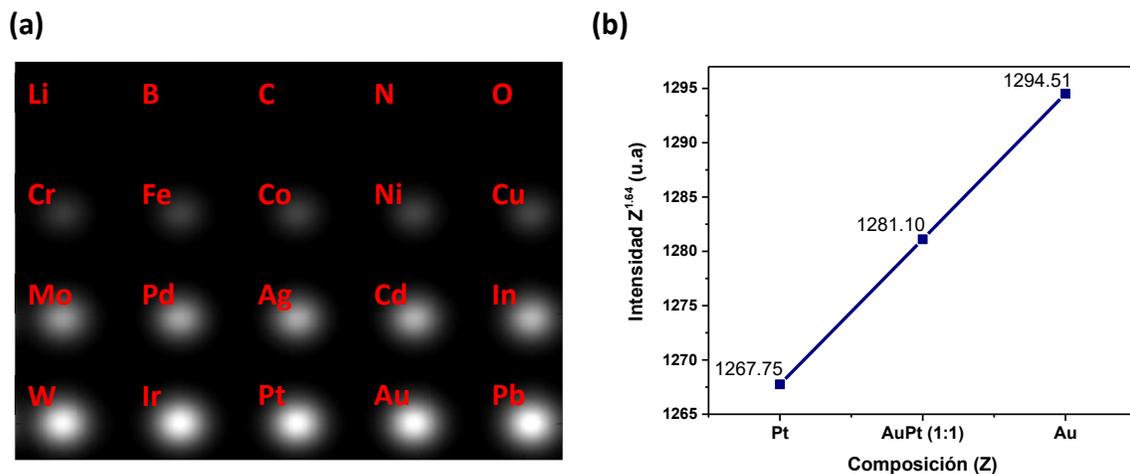
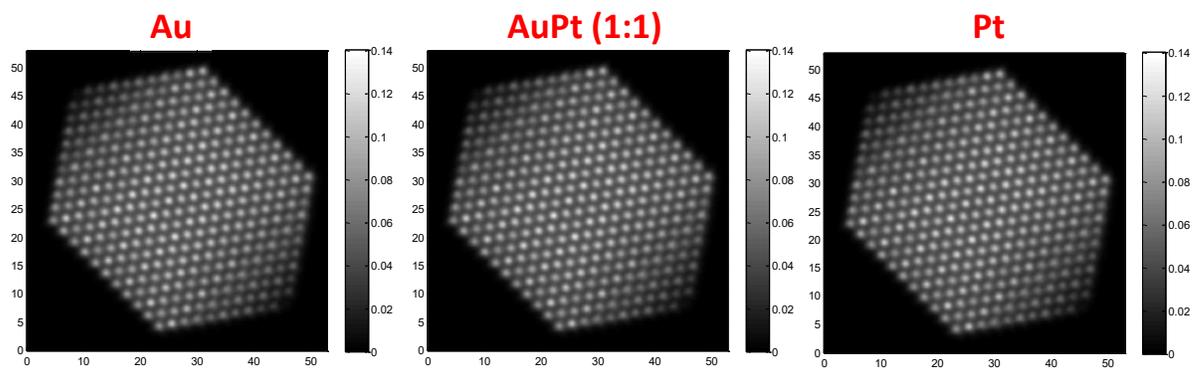


Figura 55. (a) Imagen de HAADF-STEM para varios elementos químicos y (b) gráfica de intensidades para NPs de Pt, BNP de AuPt (1:1) y NPs de Au.

En las imágenes de STEM se observaron BNPs de AuPt con morfología cuboctaedral y las caracterizaciones anteriores sugieren la formación de BNPs de AuPt con estructura núcleo-coraza. Por lo tanto, la simulación de imágenes de HAADF-STEM de las NPs monometálicas y BNPs se realizó para una morfología cuboctaedral en la dirección [110], además de estructura núcleo-coraza para las BNPs de AuPt (1:1), las imágenes simuladas se muestran en la figura 56. Las tres imágenes fueron simuladas bajo las mismas condiciones y se presentan con la misma escala de intensidad para comprender mejor las diferencias en el contraste de los dos elementos.

En las imágenes simuladas de las NPs monometálicas de Au y Pt no se distingue gran diferencia en el contraste debido a la cercanía de los elementos en la Tabla periódica, el Au tiene número atómico de 79 y el Pt de 78 que resulta en una mínima diferencia de intensidades como se calculó anteriormente. Por lo que tampoco hay diferencia en contraste de las BNPs de AuPt (1:1), lo que hace difícil identificar el arreglo de los elementos constitutivos en las BNPs de AuPt. Debido a esto se complementa con las otras técnicas de caracterización como lo son UV-Vis, DRX, EDS, CV.



**Figura 56.** Imágenes simuladas de HAADF-STEM de nanopartículas con morfología cuboctaedral para Au, AuPt (1:1) núcleo-coraza y Pt.

### 3.2.3. Evaluación catalítica de los electrocatalizadores

#### 3.2.3.1. Voltametría cíclica en medio alcalino

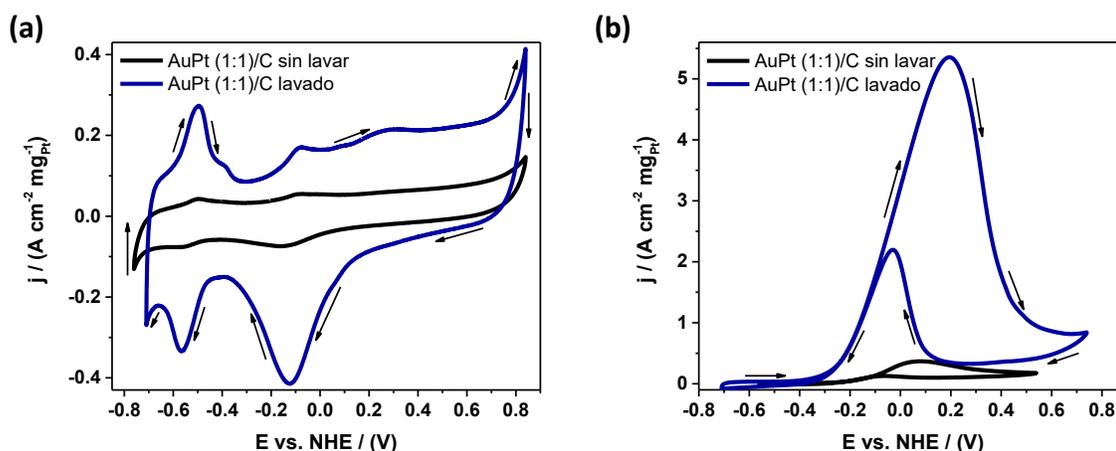
Las mediciones de la actividad catalítica proporcionan información clave sobre la capacidad del electrocatalizador para su aplicación final, en este caso la oxidación de moléculas orgánicas, en términos de cinética de reacción, reacciones secundarias, durabilidad, comportamiento termodinámico, entre otros. Ayuda a determinar las características propias del material y debido que las reacciones de oxidación/reducción son específicas para cada elemento, estas técnicas pueden utilizarse para hacer un análisis cualitativo de la composición en la superficie del material.

**Importancia de la limpieza de los electrocatalizadores.** Contar con superficies limpias en los electrocatalizadores es fundamental para evaluar sus propiedades catalíticas. Los picos de adsorción/desorción de hidrógeno son solamente observados para un electrocatalizador de Pt muy puro y limpio. Si este fuera modificado con aditivos, los picos podrían cambiar o no aparecer. Por lo tanto, los picos de hidrógeno pueden ser usados para estimar cualitativamente la limpieza del electrocatalizador.<sup>1</sup>

En la figura 57.a se muestra el perfil en medio alcalino (0.3 M KOH) obtenido a una velocidad de barrido de 50 mV/s del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C antes y después del proceso de lavado químico. Después del lavado, el perfil presenta picos más definidos, incluyendo los picos de desorción/adsorción de hidrógeno y con una mayor densidad de corriente comparado con la muestra sin lavar. La figura 57.b presenta la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3 M KOH + 1.0 M MeOH) generada a una velocidad de barrido de 50 mV/s del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C antes y después de los ciclos de lavado. Se puede notar un incremento considerable en la actividad catalítica después de la limpieza del electrocatalizador.

La muestra lavada presenta menor concentración de especies orgánicas, principalmente PVP que resulta en un mayor número de sitios activos disponibles para la oxidación de metanol, por lo que se presenta mayor actividad catalítica. Con estos resultados se comprueba que se necesitan electrocatalizadores con superficies limpias para mostrar realmente su actividad catalítica, por lo que se debe poner gran atención en el método de limpieza, ya que es una etapa importante en la preparación de electrocatalizadores.

Los resultados mostrados más adelante que corresponden a los electrocatalizadores de AuPt son después del lavado químico.

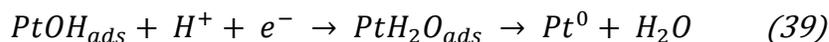
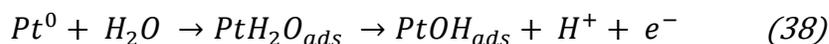


**Figura 57.** Comparación del comportamiento catalítico antes y después del lavado químico del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C (a) perfil y (b) oxidación de metanol.

**Comportamiento catalítico del electrocatalizador comercial de Pt/C.** El perfil en medio alcalino (0.3 M KOH) del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R) obtenido a una velocidad de barrido de 50 mV/s se muestra en la figura 58.a. Durante el barrido de potencial hacia delante se muestra la zona de desorción de hidrógeno correspondiente al pico I en un rango de potencial de -0.55 a -0.2 V vs NHE (Reacción 37). A un potencial de -0.2 V vs NHE la densidad de corriente empieza a incrementar, debido a la formación de óxidos de Pt, esta zona se encuentra de -0.2 a 0.6 V vs NHE con los picos II y III (Reacción 38). El pico IV corresponde a la evolución del medio, localizado a 0.8 V vs NHE.

Durante el barrido de potencial de regreso, se observa el pico V que corresponde a la reducción de los óxidos de Pt, el cual presenta un potencial de reducción máximo a -0.23 V vs NHE (Reacción 39). La adsorción de hidrógeno que corresponde al pico VI, se localiza a un potencial máximo de -0.63 V vs NHE (Reacción 40). Finalmente, el pico VII que representa la evolución de hidrógeno se encuentra a -0.8 V vs NHE (Reacción 41).

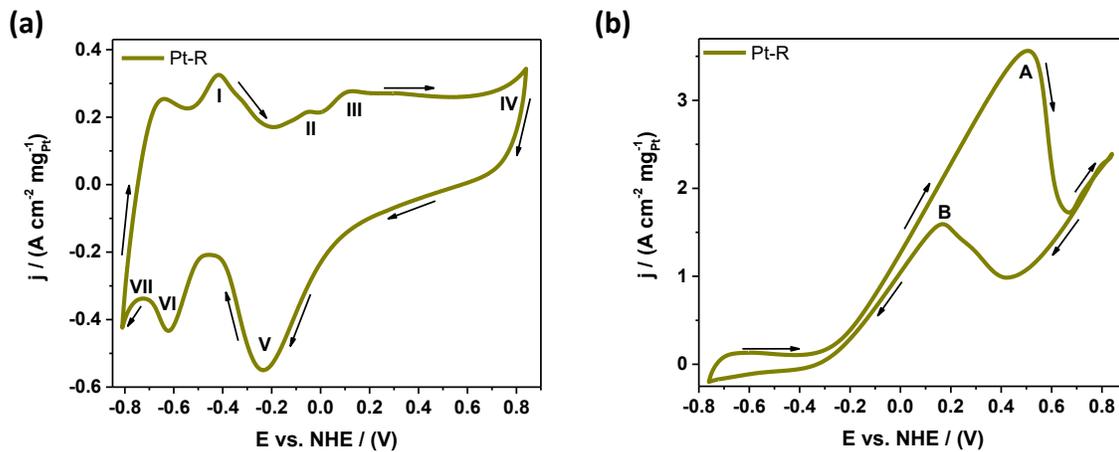
A continuación, se presenta las reacciones que se llevan a cabo en el electrodo.



En la figura 58.b se observa la respuesta electroquímica del electrocatalizador de Pt-R para la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3 M KOH + 1.0 M MeOH) obtenida a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Durante el barrido de potencial hacia delante, se encuentra el potencial de inicio a -0.25 V vs NHE, el cual indica el comienzo de la oxidación de metanol. A partir del potencial de inicio, la densidad de corriente incrementa hasta alcanzar un pico máximo (pico A), cuya información es usada para evaluar el comportamiento cinético y termodinámico del material.

De la figura 58.b se obtiene que el electrocatalizador de Pt-R presentó una densidad de corriente de pico A de 3.563 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub> y un potencial de pico A de 0.50 V vs NHE que está de acuerdo con el mecanismo de reacción para los electrocatalizadores de Pt que indica que la oxidación de metanol no se puede llevar a cabo a potenciales menores de 0.45 V vs NHE, debido a que es necesario la adsorción de OH para una completa oxidación de metanol.

Después, la densidad de corriente empieza a disminuir para nuevamente alcanzar otro pico máximo (pico B) durante el barrido de potencial de regreso que está asociado con la eliminación de compuestos intermedios que no fueron oxidados completamente durante el barrido de potencial hacia delante y con la regeneración de la superficie catalítica.



**Figura 58.** Comportamiento catalítico del electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R) (a) perfil y (b) oxidación de metanol.

**Comportamiento catalítico de los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt.** En esta sección solo se muestran los resultados de los materiales con mejor comportamiento catalítico, los cuales fueron los electrocatalizadores en los cuales se utilizó carbón Vulcan XC-72 como material de soporte. Sin embargo, en el Anexo A se presenta la evaluación catalítica de los materiales restantes.

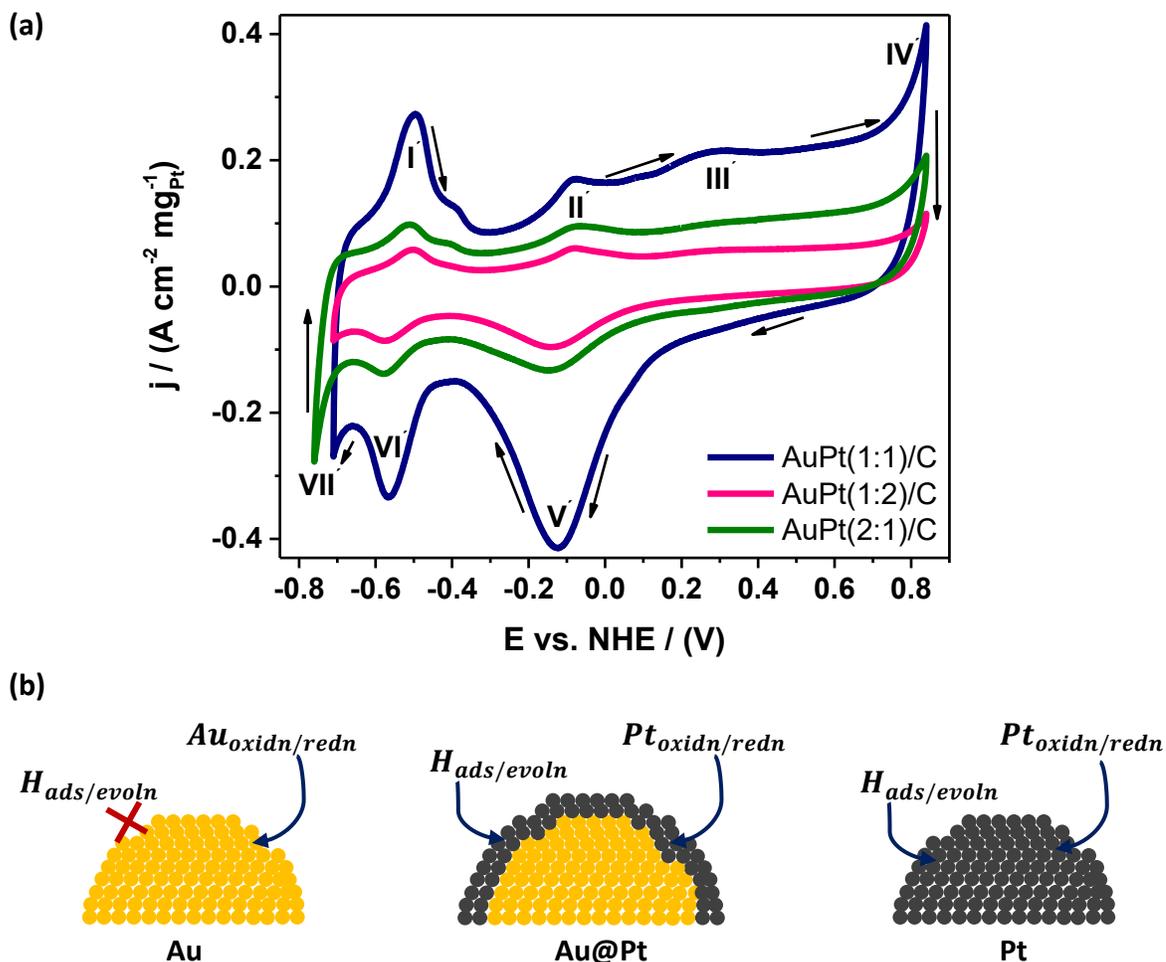
La figura 59.a muestra los perfiles en medio alcalino (0.3 M KOH) obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s de los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C, los cuales presentan 7 picos muy similares a los del electrocatalizador de Pt-R. Durante el barrido de potencial hacia delante, se muestra la zona de desorción de hidrógeno, correspondiente al pico I localizada en un rango de potencial de -0.6 a -0.3 V vs NHE.



La zona de formación de óxidos de Pt ubicada en un rango de potencial de -0.3 a 0.7 V vs NHE asociada con los picos II y III. El pico IV corresponde a la evolución del medio, localizado a 0.8 V vs NHE. Durante el barrido de potencial de regreso, se observa el pico V asociado con la reducción de los óxidos de Pt que presenta un potencial máximo a -0.12 V vs NHE, la adsorción de hidrógeno localizada en el pico VI en un potencial máximo de -0.56 V vs NHE. Finalmente, el pico VII que corresponde a la evolución de hidrógeno, localizada a -0.7 V vs NHE.

Se observa que el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presentó picos con mayor densidad de corriente, cuando el contenido de Au aumenta, esto con el electrocatalizador de AuPt (2:1)/C estas señales disminuyen. Del mismo modo, cuando el contenido de Pt aumenta que es el caso del electrocatalizador de AuPt (1:2)/C se presentan picos con la menor densidad de corriente, quedando el orden de la siguiente forma: AuPt (1:1)/C > AuPt (2:1)/C > AuPt (1:2)/C.

Los perfiles para el sistema AuPt no muestran picos de oxidación/reducción de Au, los cuales generalmente se localizan a potenciales más positivos. Antes de iniciar el experimento se verificó que procesos electroquímicos estaban presentes, por lo que, se realizó un primer ciclo, utilizando una amplia ventana de potencial, pero no se observaron más señales, ya que como se puede notar en los perfiles, aproximadamente a un potencial de -0.7 V vs NHE sucede la evolución de hidrógeno y a 0.8 V vs NHE se encuentra la evolución del medio, los cuales determinan los límites y más allá de esos valores, la corriente aumenta bruscamente sin reacciones adicionales en el electrodo. Como se muestra en la figura 59.b un perfil característico del Au no presenta picos de adsorción/desorción de hidrógeno, pero si los de oxidación/reducción de óxidos. La ausencia de picos de oxidación/reducción de Au y la presencia de la zona de adsorción/desorción de hidrógeno en los perfiles para el sistema AuPt, corrobora la estructura núcleo-coraza en las BNPs de AuPt, donde la superficie de las BNPs de AuPt está enriquecida con átomos de Pt, por lo que los picos característicos del Au fueron eliminados por la coraza de Pt.<sup>49</sup>



**Figura 59.** (a) Perfiles en medio alcalino de los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C y (b) reacciones electroquímicas en la superficie de nanopartículas de Au, Au@Pt (núcleo-coraza) y Pt.<sup>49</sup>

En la figura 60.a se muestra los voltogramas cíclicos de la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3 M KOH + 1.0 M MeOH) obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s de los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C y en la figura 60.b se presenta los correspondientes valores de potencial de inicio, potencial de pico A y densidad de corriente de pico A para cada material. Las figuras 60 (a y b) con respecto al potencial de inicio muestran que la reacción de oxidación de metanol con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C inicia a -0.25 V vs NHE, seguido del electrocatalizador de AuPt (2:1)/C a -0.17 V vs NHE y finalmente el electrocatalizador de AuPt (1:2)/C a -0.16 V vs NHE, teniendo una ganancia de 90 mV con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C.



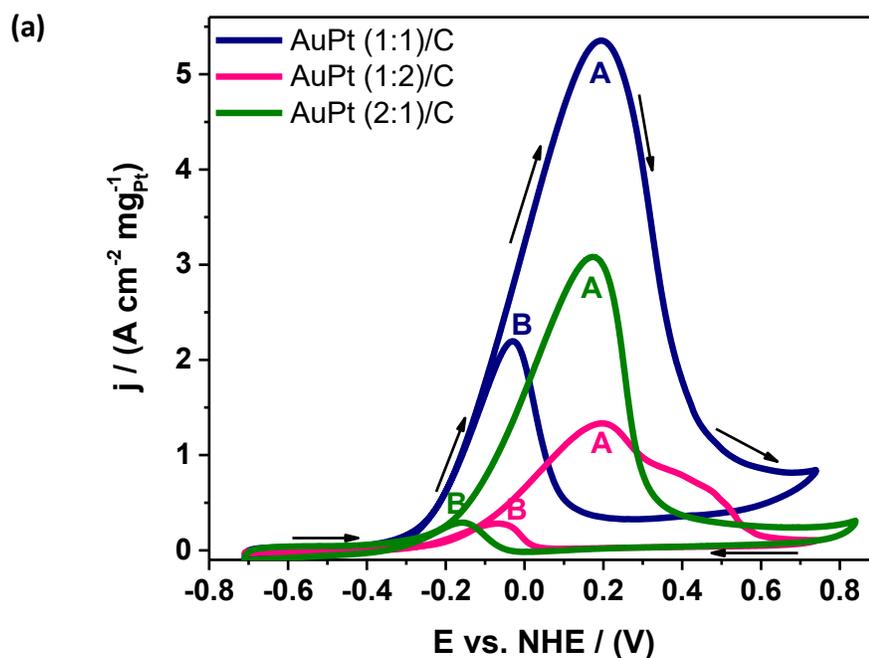
En las mismas figuras se observa que los electrocatalizadores presentaron un potencial de pico A de 0.17 o 0.19 V vs NHE, valores muy cercanos entre ellos que no representa alguna diferencia considerable. Sin embargo, en cuanto al comportamiento cinético si se observaron diferencias, la densidad de corriente para el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C es de 5.354 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub>, 4 veces mayor que la densidad de corriente del electrocatalizador de AuPt (1:2)/C (1.333 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub>) y 1.7 veces mayor que la densidad de corriente del electrocatalizador de AuPt (2:1)/C (3.081 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub>), indicando que la cinética de reacción para la oxidación de metanol utilizando el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C es la más rápida.

En el voltagrama cíclico del electrocatalizador de AuPt (1:2)/C se observa una pequeña joroba cuando la densidad de corriente del pico A (color rosa) va disminuyendo, localizada a 0.4 V vs NHE, la cual es atribuida a la oxidación de metanol solamente sobre los sitios de Au.<sup>50</sup>

Los electrocatalizadores de AuPt para la oxidación de metanol presentaron una relación óptima Au:Pt de 1:1, respectivamente. Al aumentar la cantidad de Au o de Pt con respecto a la relación óptima, la actividad catalítica disminuye. Con una relación Au:Pt de 2:1, respectivamente, se tiene una cantidad menor de sitios activos de Pt y se sabe por el efecto ensamble que se requieren de tres a cuatro átomos para adsorber la molécula de metanol. Con una relación Au:Pt de 1:2, respectivamente, la mejora en la actividad del Pt debido al efecto del Au disminuye. Por lo tanto, el orden en la actividad catalítica es: AuPt (1:1)/C > AuPt (2:1)/C > AuPt (1:2)/C, mismo que se presentó en los perfiles.

La respuesta catalítica del sistema AuPt es entonces afectada por un equilibrio entre el mejoramiento de la actividad catalítica de los átomos de Pt por las interacciones con los átomos de Au y por la cantidad de sitios activos de Pt en la superficie disponibles para la adsorción de metanol.

Debido a que solo los átomos de la superficie interactúan con los reactivos, la composición de los metales es un factor importante para controlar la eficiencia catalítica de los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt.



(b)

Electrocatalizador	Potencial de inicio (V)	Potencial de pico A (V)	Densidad de corriente de pico A (A/cm <sup>2</sup> mg <sub>Pt</sub> )
AuPt (1:1)/C	-0.25	0.19	5.354
AuPt (1:2)/C	-0.16	0.19	1.333
AuPt (2:1)/C	-0.17	0.17	3.081

**Figura 60.** (a) Oxidación de metanol en medio alcalino de los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C, AuPt (1:2)/C y AuPt (2:1)/C y (b) su comportamiento termodinámico y cinético: potencial de inicio, potencial de pico y densidad de corriente de pico.

### Comportamiento catalítico de electrocatalizador comercial de Pt/C vs el sistema AuPt.

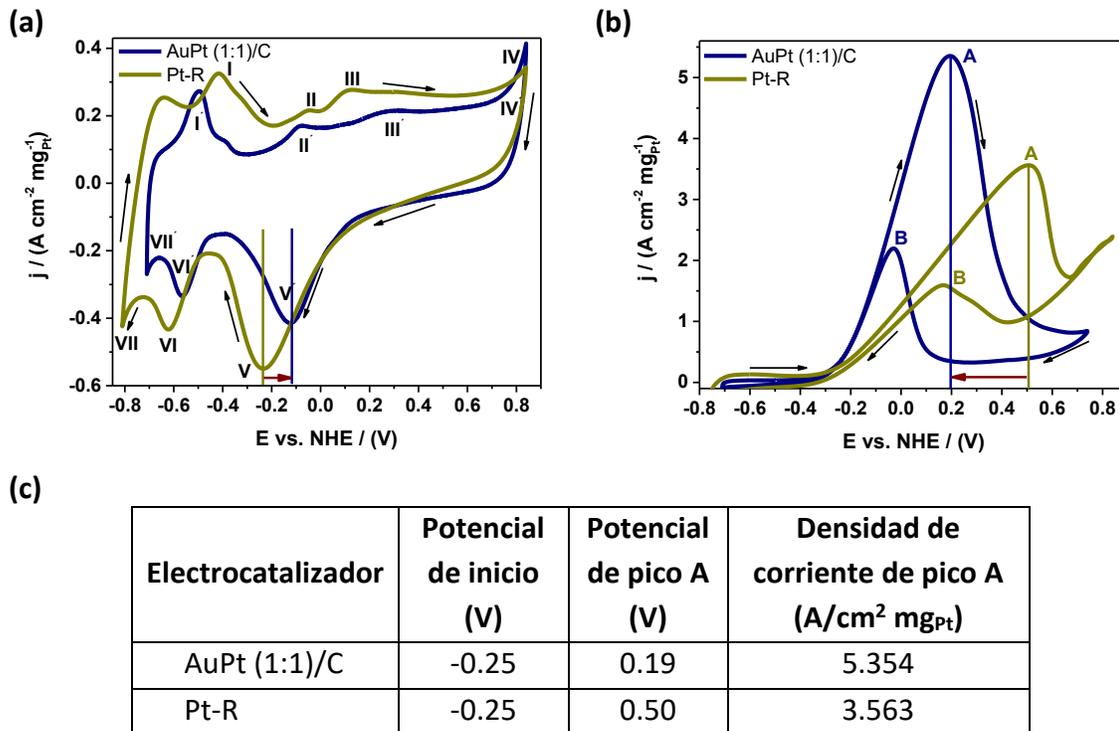
En esta sección se compara el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C contra el electrocatalizador de comercial de Pt/C (Pt-R), por haber presentado la mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol en medio alcalino con respecto a los electrocatalizadores de AuPt (1:2 y 2:1)/C.

La figura 61.a muestra los perfiles en medio alcalino (0.3 M KOH) obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s de los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C y Pt-R. Ambos perfiles presentan las mismas 7 señales que en secciones anteriores ya se comentaron. La diferencia es que el perfil del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos, lo cual se observa claramente con los potenciales máximos de los picos V y V'. El pico V' del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C se desplaza 110 mV hacia la derecha comparado con el pico V que corresponde al electrocatalizador de Pt-R, lo cual puede ser causado por las interacciones Au-Pt en las BNPs e indica una eliminación más fácil de especies oxigenadas adsorbidas sobre el electrocatalizador de AuPt con respecto al de Pt, además el desplazamiento positivo concuerda con la presencia de una capa de Pt.<sup>49</sup>

La figura 61.b muestra la respuesta electroquímica de la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3 M KOH + 1.0 M MeOH) obtenida a una velocidad de barrido de 50 mV/s de los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C y Pt-R. Ambos materiales tienen el mismo potencial de inicio que se localiza a -0.25 V vs NHE pero presentan diferente potencial de pico A para el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C es de 0.19 V vs NHE y para el electrocatalizador de Pt-R de 0.50 V vs NHE, indicando que la oxidación de metanol inicia al mismo tiempo en ambos electrocatalizadores pero se lleva a cabo más fácil sobre el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C, al reducir el sobrepotencial de oxidación que representa una ganancia termodinámica de 310 mV con respecto al electrocatalizador de Pt-R. Además, el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presentó un mejor comportamiento cinético con una densidad de corriente de 5.354 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub>, la cual es 1.5 veces mayor que la del electrocatalizador de Pt-R (3.563 A/cm<sup>2</sup> mg<sub>Pt</sub>). Los resultados anteriores se resumen en la Tabla de la figura 61.c.

El problema que presenta el Pt puro para la oxidación de metanol es la formación de especies intermediarias que se adsorben en la superficie catalítica bloqueando los sitios activos, es decir envenenamiento por CO que puede identificarse en los voltogramas cíclicos de oxidación por el comportamiento de los picos A y B.

Se presenta envenenamiento por CO cuando los valores de densidad de corriente del pico B son mayores al pico A o cuando el pico B se desplaza hacia potenciales más positivos, indicando que se requiere más energía para llevar a cabo la reacción, asumiendo que la reacción de interés está compitiendo con reacciones secundarias. También por la forma de los picos y que el pico B en el barrido de potencial de regreso tendría que comenzar a una densidad de corriente cercana a cero. Con estas características se observa en la figura 61.b que el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presenta mayor tolerancia al CO que el electrocatalizador de Pt-R.



**Figura 61.** Comportamiento catalítico del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C y el electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R) (a) perfiles, (c) oxidación de metanol y (c) datos termodinámicos y cinéticos.

La mejora en la actividad catalítica para la oxidación de metanol con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C respecto al electrocatalizador de Pt-R puede ser atribuida por un mecanismo bifuncional y/o por un efecto ligando.



En el caso de un mecanismo bifuncional, el Au puede activar la disociación del agua a bajos potenciales, por lo tanto, acelerar la eliminación de especies intermediarias de reacción e incrementar la tolerancia al envenenamiento por CO.

Los resultados presentados anteriormente de las caracterizaciones fisicoquímicas de las BNPs y de los electrocatalizadores, al igual que las mediciones de CV indican que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza, donde, el Pt presente en la coraza puede proporcionar los sitios catalíticos y el Au presente en el núcleo puede modificar la estructura electrónica del Pt por medio de un efecto ligando.

**Situación actual del sistema AuPt.** Se realizó una búsqueda bibliográfica de la actividad catalítica para la oxidación de metanol utilizando electrocatalizadores comerciales de Pt para conocer la situación actual del sistema AuPt con respecto al Pt puro. Se buscaron datos que estuvieran normalizados con respecto al contenido de Pt en el electrocatalizador para poder hacer un análisis y la información obtenida se resume en la Tabla 6.

Se encontró que el electrocatalizador comercial de Pt/C (Pt-R), usado como referencia en este trabajo, presenta la mayor actividad catalítica de todos los electrocatalizadores comerciales. También, se observó que en la gran mayoría de las mediciones se utilizó una concentración de 0.5 M MeOH, la cual es la mitad de la concentración usada en este trabajo y se sabe que a medida que aumenta la concentración de metanol, la actividad catalítica disminuye. Como ejemplo, al comparar los electrocatalizadores de Pt/C (JM) (1 y 2), que son de la misma marca, presentan la misma cantidad de metal y las mediciones se llevaron en el mismo medio, solo cambia la concentración de metanol. La actividad catalítica con 0.5 M MeOH es de 224.6 mA/mg<sub>Pt</sub> y al aumentar la concentración de metanol a 1.0 M disminuye a 128 mA/mg<sub>Pt</sub>, presentando una disminución de la actividad casi de la mitad. Así también, en los trabajos reportados utilizan mayor concentración de electrolito, lo cual hace que se tenga mayor transporte iónico.



Aunque, no se encontraron valores reportados de la actividad catalítica para la oxidación de metanol con las mismas condiciones experimentales que se utilizaron en este trabajo, la información es de ayuda para realizar un análisis. Como ya se mencionó el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presenta una actividad catalítica 1.5 veces mayor que el electrocatalizador de Pt-R pero en esta situación, el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C tendría una actividad catalítica 4.7 veces mayor que el electrocatalizador de Pt/C de Alfa Aesar (80 mA/mg<sub>Pt</sub>), la cual podría aumentar ya que ese valor es reportado para 0.5 M MeOH o tendría una actividad catalítica 2.95 veces mayor que el electrocatalizador de Pt/C de JM (128.0 mA/mg<sub>Pt</sub>) que aunque el valor es reportado a la misma concentración de metanol, el electrocatalizador presenta 40 %wt de Pt, un poco más del doble que el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C. Además, el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C presenta un mejor comportamiento termodinámico, por oxidar el metanol a bajos potenciales (189.75 mV) con respecto a los electrocatalizadores comerciales de Pt que presentan un potencial de pico alrededor de los 500 a 700 mV.

Con la información bibliográfica se encontró una mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C, resultado favorable que confirma las propiedades catalíticas superiores del sistema AuPt, lo cual hace que los electrocatalizadores de AuPt sean viables para su aplicación en una celda de combustible tipo PEM por tener un mejor comportamiento cinético y termodinámico en comparación con el Pt puro.

**Tabla 6. Comportamiento catalítico de diferentes electrocatalizadores comerciales de Pt/C y su comparación con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C.**

	Catalizador	Fase activa (%wt)	Potencial de inicio* (mV)	Potencial de pico* (mV)	Densidad de corriente (mA/mg <sub>Pt</sub> )	Condiciones electroquímicas
	AuPt (1:1)/C	17.9	-250	189.75	378.444	0.3 M KOH + 1.0 M MeOH
	Pt-R	31.2	-250	499.7	251.828	0.3 M KOH + 1.0 M MeOH
1	Pt/C (JM) <sup>51</sup>	40	393	635	128.0	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1.0 M MeOH
2	Pt/C (JM) <sup>52</sup>	40	300	660	224.6	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M MeOH
3	Pt/C comercial <sup>53</sup>	20	160	630	175.9	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M MeOH
4	Pt/C comercial <sup>54</sup>	20	140	640	133.5	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M MeOH
5	Pt/C (Alfa Aesar) <sup>10</sup>	20	140	700	80.0	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M MeOH
6	Pt/C (E-TEK) <sup>55</sup>	20	180	570	165.0	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M MeOH

\*Los valores del potencial de inicio y potencial de pico son reportados vs SCE (electrodo de calomel estándar) debido que así se encontraron en la literatura.



## CAPÍTULO 4

# CONCLUSIONES

**Síntesis de nanopartículas.** Reducción química en medio acuoso y en medio orgánico fueron los métodos utilizados para sintetizar NPs. Es importante contar con NPs de Au uniformes para que al momento de utilizarlas como núcleos en una siguiente reducción del precursor de Pt se obtengan BNPs de AuPt con características controladas, lo cual es determinante para maximizar sus propiedades catalíticas.

Con el método de reducción química en medio acuoso, se obtuvieron semillas de Ag monodispersas, las cuales fueron utilizadas para la síntesis de NPs de Au. Sin embargo, no se logró sintetizar NPs de Au uniformes, se realizaron modificaciones al método de síntesis, obteniendo NPs de Au con relación precursor:reductor de 1:5 y 1:10, respectivamente, pero en ambos casos, las NPs presentaron tamaños polidispersos, debido a esto, no se continuó con la síntesis de BNPs de AuPt. Se recomienda seguir modificando el método de síntesis para encontrar las condiciones experimentales con las que se puedan obtener NPs de Au monodispersas.

Así mismo, por el método de reducción química en medio orgánico, se obtuvieron semillas de Ag con tamaño uniforme, las cuales fueron utilizadas para sintetizar NPs de Au.



Se realizaron tres modificaciones al método base, que fueron, adicionar el doble de volumen de precursor de Au (método 2), aumentar la temperatura de síntesis de 160 °C a 190 °C (método 3) y el cambio en la relación precursor:PVP de 1:2 a 1:3, respectivamente (método 4). A diferencia del método de reducción química en medio acuoso, por reducción química en medio orgánico, si se logró determinar las condiciones óptimas con las que se sintetizaron NPs de Au homogéneas, sin aglomeraciones con buena dispersión y distribución de tamaño estrecha, éstas fueron las del método 2.

El método base y el método 1 para la síntesis de NPs por reducción química en medio orgánico fueron aplicados para sintetizar NPs de Pt, encontrando que con el método base se obtienen NPs con características controladas.

Siguiendo con la metodología propuesta, se utilizaron las NPs de Au uniformes para sintetizar BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente, por el método de reducción química en medio orgánico. Las BNPs de AuPt sintetizadas presentaron tamaños uniformes con distribuciones de tamaño estrechas, buena dispersión y sin aglomeraciones, lo cual fue logrado por las propiedades del método de síntesis que separa las etapas de nucleación y crecimiento, por utilizar núcleos de Au homogéneos y por adicionar de forma continua y en alícuotas el precursor de Pt que permitió un crecimiento controlado de las BNPs de AuPt.

**Preparación de electrocatalizadores.** NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt con relación molar Au:Pt de 1:1, 1:2 y 2:1, respectivamente, sintetizadas por reducción química en medio orgánico fueron soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 y algunas sobre MWCNTs por impregnación, sin necesidad de utilizar métodos de separación de tamaño debido a las características uniformes de las NPs. Seguido los electrocatalizadores fueron secados por liofilización y después purificados para eliminar residuos orgánicos de la síntesis de NPs, principalmente PVP, a través de ciclos de lavado con acetona, hexano y alcohol isopropílico.



**Caracterización fisicoquímica de nanopartículas.** Las técnicas de caracterización utilizadas permitieron determinar el tamaño, distribución de tamaño, características estructurales, morfológicas y composición de las NPs sintetizadas.

**Microscopía electrónica de barrido.** Imágenes de SEM fueron utilizadas como principal herramienta para determinar las características de las NPs y así, poder seleccionar el método de síntesis y condiciones óptimas que generan NPs uniformes con tamaño controlado y distribución de tamaño estrecha, sin aglomeraciones y buena dispersión.

Por medio de esta técnica, se observó que el método de reducción química en medio acuoso no generó NPs de Au con parámetros controlados y fue así, que se decidió no continuar con la síntesis de BNPs de AuPt y por consiguiente con la elaboración de electrocatalizadores.

Así mismo, con esta técnica de caracterización se determinaron las condiciones experimentales óptimas para la síntesis de NPs de Au y Pt uniformes por reducción química en medio orgánico, lo que permitió continuar con las síntesis de BNPs de AuPt. La medición del tamaño y distribución de tamaño de las NPs de Au, Pt y BNPs de AuPt (1:1, 1:2 y 2:1) a través de las imágenes de SEM, comprobó que se obtuvieron NPs con características controladas y estrechas distribuciones de tamaño. Asumiendo que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza, debido al método de síntesis que fue por reducción sucesiva y por el cambio en el tamaño con respecto a las NPs de Au, utilizadas como núcleos, se determinó que la coraza de Pt es menor a 1 nm.

**Espectroscopía de UV-Vis.** Espectros de UV-Vis de las BNPs de AuPt (1:1, 1:2 y 2:1) junto con los espectros de las NPs monometálicas de Au y Pt fueron de gran ayuda para tener información de la posible estructura de las BNPs, encontrando que se obtuvieron BNPs de AuPt con estructura núcleo-coraza.



Debido que la disminución o eliminación del pico de absorción característico del Au, está relacionado con la deposición de Pt sobre las NPs de Au ya que el Pt no presenta una banda de absorción característica en la región visible.

Con la información de que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza, la relación molar Au:Pt en las BNPs de AuPt está relacionada con el grosor de la coraza de Pt o la forma de como el Pt está cubriendo los núcleos de Au, que puede ser parcial o total.

**Difracción de rayos-X.** Caracterización por DRX se realizó con la configuración de haz paralelo obteniendo patrones de DRX muy limpios y con picos definidos. Los patrones de DRX de las NPs de Au y Pt y a través de la indexación de los planos cristalográficos, indicaron que el Au y Pt presentan estructura cúbica centrada en las caras.

La información obtenida de los espectros de DRX de las BNPs de AuPt descartó la formación de BNPs con estructura tipo aleación, debido a la presencia de picos de ambas fases que además están localizados en los mismos valores de  $2\theta$  que sus elementos constitutivos, sugiriendo así, que se sintetizaron BNPs de AuPt con estructura núcleo-coraza.

Se observó que el ancho de los picos del Au y Pt, tanto en las NPs monometálicas como en las BNPs, son diferentes indicando tamaños de cristalitas diferentes para cada metal. Lo que fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer junto con la gráfica de Williamson-Hall por tener más precisión en el cálculo al utilizar todos los picos del difractograma. Se determinó que las NPs de Pt están formadas por un cristal, al obtener un valor de cristalita experimental y calculado por el método de Rietveld muy similar al tamaño de las NPs de Pt medido por SEM. No fue la misma situación para el Au, donde el tamaño de cristalita experimental y calculado por el método de Rietveld resultó mucho mayor que el tamaño de las NPs de Au obtenido por SEM y el mismo comportamiento se presentó en las BNPs de AuPt.



Por el momento, no se cuenta con una explicación de porqué los picos del Au en los difractogramas de las NPs monometálicas y BNPs son muy angostos, resultando en una diferencia con el tamaño de las NPs de Au. Se recomienda repetir la síntesis de las NPs de Au, verificar su uniformidad y tamaño controlado por SEM y repetir la caracterización por DRX con el propósito de verificar y corroborar el comportamiento del Au.

El parámetro de red experimental para las NPs de Au y Pt fue comparado con el valor calculado a través del refinamiento de Rietveld obteniendo valores muy similares entre ellos y a su vez no presentaron variación significativa con el valor del parámetro de red reportado en su correspondiente tarjeta.

Resultados del análisis cuantitativo a través del refinamiento de Rietveld de los patrones de DRX de las BNPs de AuPt, fue posible por la presencia de la separación de fases, obteniendo resultados diferentes con respecto a su relación estequiométrica que están relacionados con las pérdidas de material durante la síntesis de las NPs.

**Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores.** Los electrocatalizadores fueron caracterizados por SEM, TGA, EDS y TEM/STEM.

**Microscopía electrónica de barrido.** Los materiales de soporte utilizados para la preparación de los electrocatalizadores fueron caracterizados por SEM para conocer sus características morfológicas, el carbón Vulcan XC-72 está constituido de agregaciones de partículas esféricas. Los MWCNTs se observaron muy aglomerados y están cubiertos de residuos orgánicos provenientes del proceso de síntesis, lo que dificultó que las NPs se distribuyeran homogéneamente sobre el material de soporte. Se recomienda trabajar en un método para la purificación de los MWCNTs y así, poder utilizar este material en siguientes trabajos de investigación para comparar las propiedades de ambos materiales de soporte.



En las imágenes de SEM por electrones retrodispersados y secundarios se observó que el método utilizado para la preparación de electrocatalizadores no modifica el tamaño ni forma de las NPs y en los electrocatalizadores preparados utilizando carbón Vulcan XC-72 como material de soporte, las BNPs de AuPt presentan buena dispersión y sin aglomeraciones, la cual es una característica importante para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

El electrocatalizador comercial de Pt/C está conformado de NPs de Pt con un tamaño de 5 nm y se encuentran con buena dispersión y sin aglomeraciones.

**Análisis termogravimétrico.** Los electrocatalizadores fueron preparados para tener 25 %wt de fase activa, los resultados de TGA indican que hubo una variación en el %wt calculado, debido a pérdidas de material durante la elaboración de los electrocatalizadores. Sin embargo, los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt presentaron alrededor de 20 %wt de fase activa, cantidad adecuada para la aplicación en celdas de combustible tipo PEM. El electrocatalizador comercial de Pt/C presento 31.2 %wt de Pt, sin embargo, en la etiqueta del reactivo indica que contiene 20 %wt. La cuantificación de los electrocatalizadores es necesaria para normalizar los datos de las mediciones de CV.

**Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.** La caracterización por EDS para determinar la composición de los electrocatalizadores no es la más adecuada pero la alta resolución del microscopio HITACHI SU8230 que se tiene en el Centro permitió identificar las señales del Au y Pt por separado en el espectro de EDS, las cuales presentan diferentes intensidades relacionadas con la concentración de cada elemento.

El análisis se realizó tomando varias imágenes de SEM en diferentes zonas de la muestra para tener resultados confiables y cabe mencionar que los resultados de cada imagen fueron muy similares con lo que se comprueba la buena distribución de las NPs en los electrocatalizadores.



Los resultados del análisis elemental por EDS se compararon con los resultados del análisis cuantitativo por DRX, para las BNPs de AuPt (1:1 y 1:2) los resultados fueron muy similares por ambas técnicas de caracterización y para las BNPs de AuPt (2:1) no hubo similitud en los resultados, sin embargo, los resultados del análisis elemental por EDS, presentaron mejor aproximación de acuerdo a la relación molar Au:Pt, donde el Au se encuentra en mayor proporción que el Pt.

El line-scan realizado al electrocatalizador de AuPt (1:1) indico que se obtuvieron BNPs con estructura núcleo-coraza, donde la coraza está compuesta principalmente de Pt y es muy delgada. Lo cual, fue determinado debido que los perfiles de intensidad de rayos-X muestran que ambos metales están distribuidos en toda la nanopartícula pero las señales de Pt aparecen primero (o después) en los extremos y las señales del Au son más notables en la parte media.

**Microscopía electrónica de transmisión/barrido.** El estudio del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C y las imágenes de TEM/STEM permitieron confirmar la información obtenida por SEM que es el tamaño promedio y las características uniformes de las BNPs de AuPt (1:1). También, se confirmó la presencia de Au y Pt en las BNPs de AuPt (1:1) por EDS.

Las imágenes de STEM permitieron determinar la morfología cuboctaedral de las BNPs de AuPt (1:1) y a través de la medición de las distancias interplanares en la imagen obtenida por la FFT, que se relacionaron con los planos cristalográficos de ambos metales, se determinó que las BNPs de AuPt (1:1) presentan estructura núcleo-coraza. Debido que las distancias experimentales tienen mejor ajuste con las distancias reportadas en la tarjeta del Au, indicando que el Au se encuentra en el núcleo con un tamaño mayor al Pt, por lo que tienen mayor contribución a la estructura, a diferencia del Pt que se encuentra en la superficie cubriendo al Au con pocas capas. Éste resultado está soportado por las caracterizaciones de SEM, UV-Vis, DRX, EDS y CV.



Debido a la similitud de los resultados de las caracterizaciones de SEM, UV-Vis, DRX y CV de las BNPs de AuPt (1:2 y 2:1) con las BNPs de AuPt (1:1), se asume que también las BNPs de AuPt (1:2 y 2:1) presentan estructura núcleo-coraza.

Se realizaron modelos y simulaciones de imágenes de HAADF-TEM con la información obtenida por STEM, corroborando la dificultad de identificar el ordenamiento de los átomos de Au y Pt en las BNPs debido a la poca diferencia en las intensidades de los elementos.

**Evaluación catalítica de electrocatalizadores.** CV fue la técnica de caracterización seleccionada para evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores de AuPt para la oxidación de metanol a una concentración de 1.0 M en medio alcalino (0.3 M KOH) y a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Se comprobó la necesidad de contar con superficies limpias de los electrocatalizadores y que el lavado químico elimina la mayor parte de residuos orgánicos al mejorar notablemente el comportamiento catalítico de los materiales después del lavado.

Se realizó la evaluación catalítica para el electrocatalizador comercial de Pt/C y por medio de su perfil se pudo detectar que las BNPs de AuPt presentan estructura núcleo-coraza, lo cual fue verificado por el desplazamiento positivo del pico de reducción de óxidos de Pt del electrocatalizador de AuPt (1:1)/C con el pico del electrocatalizador comercial de Pt/C.

Los resultados de la oxidación de metanol en medio alcalino indican que el sistema AuPt presenta mejor comportamiento catalítico para la reacción en comparación con el Pt puro, sin embargo, la composición de las BNPs de AuPt es un factor importante que controla la actividad catalítica de los electrocatalizadores, lo cual fue comprobado al realizar la caracterización de los electrocatalizadores de AuPt con tres diferentes composiciones Au:Pt.



Los resultados indican que el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C supero a los electrocatalizadores de AuPt (1:2 y 2:1)/C en cuanto a un potencial de inicio más negativo y mayor densidad de corriente, es decir, un comportamiento cinético y termodinámico superior.

El electrocatalizador de AuPt (1:1)/C con una densidad de corriente de  $5.35 \text{ A/cm}^2 \text{ mg}_{\text{Pt}}$ , que corresponde a 1.5 veces más densidad de corriente que el electrocatalizador comercial de Pt/C ( $3.56 \text{ A/cm}^2 \text{ mg}_{\text{Pt}}$ ) y equivale a una actividad catalítica mayor del 67%, presento un comportamiento cinético superior.

Los electrocatalizadores de AuPt (1:1)/C y el comercial de Pt/C presentaron el mismo potencial de inicio, pero el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C con un potencial de pico de 0.19 V tiene un comportamiento termodinámico superior al electrocatalizador comercial de Pt/C que tiene un potencial de pico de 0.50 V, resultando en una reducción en el sobrepotencial de oxidación con el electrocatalizador de AuPt (1:1)/C.

Se confirmó que el sistema AuPt presenta propiedades catalíticas superiores que el Pt puro y que la composición de las BNPs de AuPt controla la actividad catalítica, lo que resulta en electrocatalizadores eficientes y con un alto potencial para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

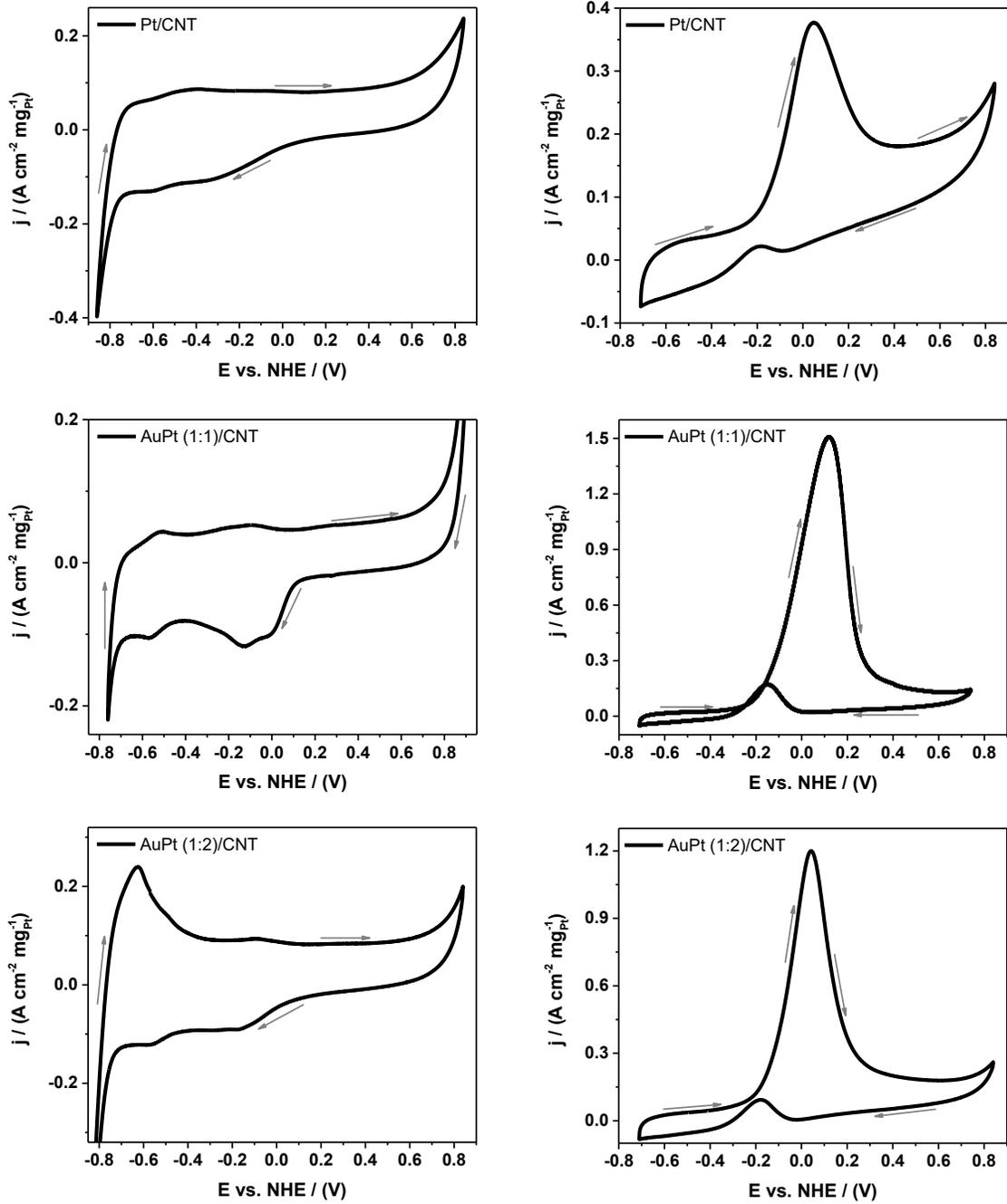
## ANEXO

### A. Electrocatalizadores: Perfiles y oxidación

En la figura 62 se muestra el perfil en medio alcalino (0.3 M KOH) y la oxidación de metanol en medio alcalino (0.3 M KOH + 1.0 M MeOH) obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s para los electrocatalizadores preparados utilizando MWCNTs como material de soporte, los cuales son Pt/CNT, AuPt (1:1)/CNT y AuPt (1:2)/CNT. Estos electrocatalizadores no mostraron resultados confiables ya que sus propiedades catalíticas se ven disminuidas por la aglomeración de los MWCNTs, presencia de contaminación y por la falta de dispersión de las NPs.

Los perfiles no presentan picos definidos característicos del Pt, como son los picos de desorción/adsorción de hidrógeno, indicando que aun presentan contaminación. Aun así, se observa en la oxidación de metanol que los electrocatalizadores bimetálicos de AuPt presentan mayor tolerancia al CO con respecto al electrocatalizador de Pt/CNT y al electrocatalizador comercial de Pt/C.

A pesar de las características no adecuadas de los MWCNTs, los electrocatalizadores de AuPt/CNT presentaron actividad para la oxidación de metanol. Por lo que, es conveniente mejorar la purificación del material de soporte ya que muy probable, éstos electrocatalizadores presenten mejores propiedades catalíticas que los electrocatalizadores elaborados con carbón Vulcan XC-72.



**Figura 62.** Voltagramas cíclicos de electrocatalizadores utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple como material de soporte.

### B. Poliedros de Arquímedes

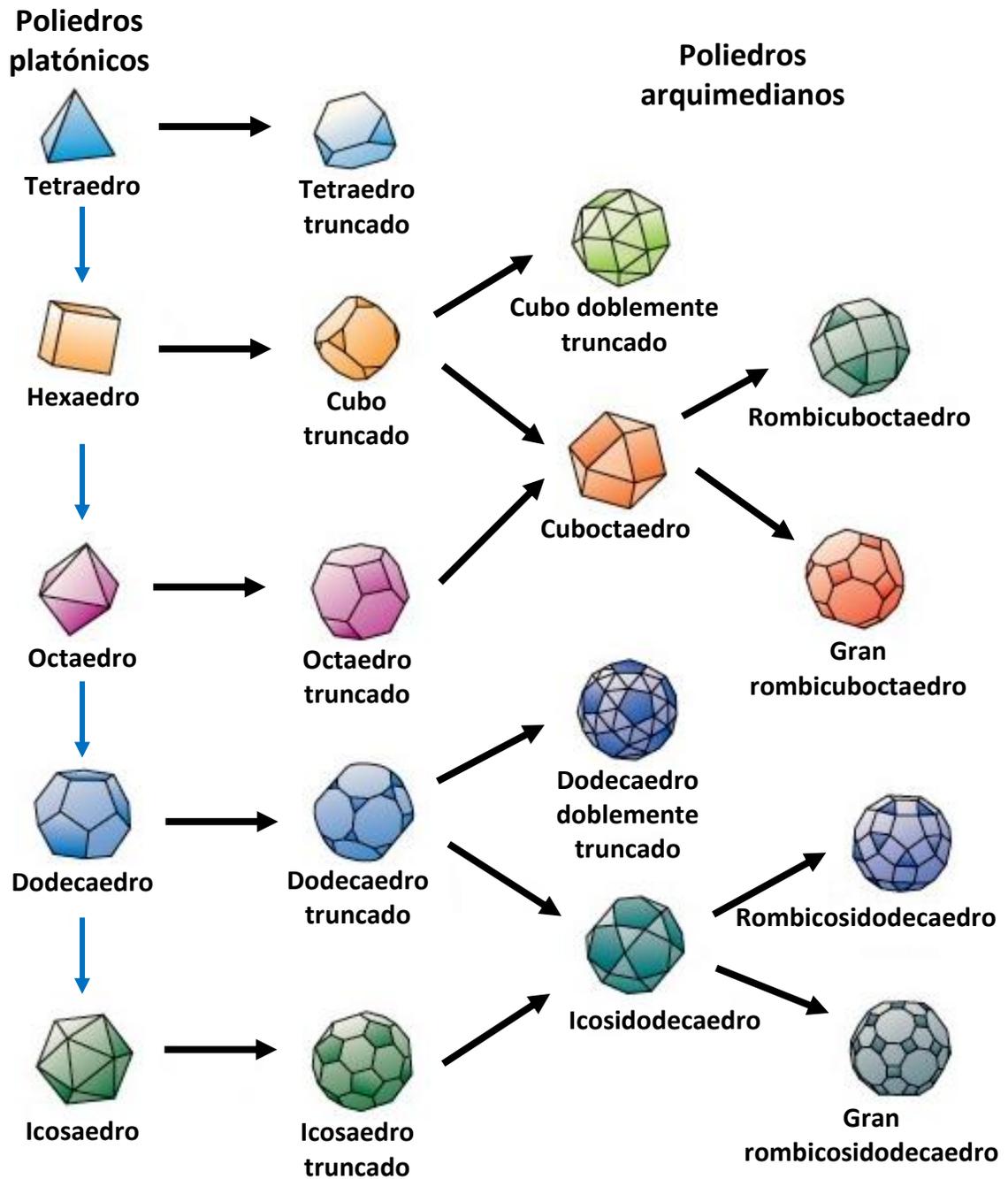


Figura 63. Imágenes de poliedros de Arquímedes.

## REFERENCIAS

1. Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*. Vol 53.; 2008. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
2. Bonneman H, Nagabhushana KS. Metal Nanoclusters : Synthesis and Strategies for their Size Control. 2008. doi:10.1016/B978-044453057-8.50004-0.
3. Toshima N, Yan H, Shiraishi Y. Recent Progress in Bimetallic Nanoparticles : Their Preparation , Structures and Functions. 2008. doi:10.1016/B978-044453057-8.50005-2.
4. Bond GC. Catalytic Properties of Gold Nanoparticles. :171-197.
5. Okumura M, Fujitani T, Huang J, Ishida T. A Career in Catalysis: Masatake Haruta. *ACS Catal*. 2015;5(8):4699-4707. doi:10.1021/acscatal.5b01122.
6. Asensio JA, Peña J, Pérez-coll D, et al. Pilas de combustible de membrana polimérica. 2011:246-258.
7. Cano U. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín IEE*. 1999:208-215.  
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Las+celdas+de+combustible:+verdades+sobre+la+generaci?n+de+electricidad+limpia+y+eficiente+v?+a+electroqu?mica+Ulises#0>.
8. Gómez-Marín AM, Rizo R, Feliu JM. Some reflections on the understanding of the oxygen reduction reaction at Pt(111). *Beilstein J Nanotechnol*. 2013;4(1):956-967. doi:10.3762/bjnano.4.108.
9. Chung DY, Kim H, Chung Y-H, et al. Inhibition of CO poisoning on Pt catalyst coupled with the reduction of toxic hexavalent chromium in a dual-functional fuel cell. *Sci Rep*. 2014;4(liv):7450. doi:10.1038/srep07450.
10. Tong Y, Pu J, Wang H, Wang S, Liu C, Wang Z. Ag – Pt core – shell nanocomposites for enhanced methanol oxidation. *J Electroanal Chem*. 2014;728:66-71. doi:10.1016/j.jelechem.2014.06.030.



11. M.J. Lázaro, L. Calvillo VC, J.I. Pardo SP and RM. STUDY AND APPLICATION OF CARBON BLACK VULCAN XC-72R IN POLYMERIC ELECTROLYTE FUEL CELLS. 2011;(January).
12. Holade Y, Sahin N, Servat K, Napporn T, Kokoh K. Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. *Catalysts*. 2015;5(1):310-348. doi:10.3390/catal5010310.
13. Cao M, Wu D, Cao R. Recent Advances in the Stabilization of Platinum Electrocatalysts for Fuel-Cell Reactions. 2014:26-45. doi:10.1002/cctc.201300647.
14. Feng R, Li M, Liu J. Synthesis of core – shell Au @ Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2012;406:6-12. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.04.030.
15. Shen J, Ziaei-azad H, Semagina N. Is it always necessary to remove a metal nanoparticle stabilizer before catalysis? *Journal Mol Catal A, Chem*. 2014;391:36-40. doi:10.1016/j.molcata.2014.03.027.
16. Barakat MA, Kuhn JN. Verification of Organic Capping Agent Removal from Supported Colloidal Synthesized Pt Nanoparticle Catalysts. 2013:1835-1842. doi:10.1007/s11244-013-0120-4.
17. 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.
18. Lerhun Â, Delime F, Lamy C, Lima A, Coutanceau C, Le J. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells ( DAFC ). 2002;105.
19. Group F. *Catalysis and Electrocatalysis At Nanoparticle Surfaces.*; 2003. doi:10.1016/S1351-4180(04)00105-9.
20. Elizabeth Santos WS. *CATALYSIS IN ELECTROCHEMISTRY. From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*.
21. Boopathi S, Kumar SS. Impact of Ultrasonic Waves in Direct Electrodeposition of



- Nanostructured AuPt Alloy Catalyst on Carbon Substrate: Structural Characterization and Its Superior Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation Reaction. 2014.
22. Hutchings GJ, Kiely CJ. Strategies for the synthesis of supported gold palladium nanoparticles with controlled morphology and composition. *Acc Chem Res.* 2013;46(8):1759-1772. doi:10.1021/ar300356m.
  23. Krstaji MN, Stevanovi SI, Radmilovi V V, Rogan JR, Radmilovi VR, Jovanovi VM. Pt / C nanocatalysts for methanol electrooxidation prepared by water-in-oil microemulsion method. 2016. doi:10.1007/s10008-016-3319-z.
  24. Zhong C, Luo J, Fang B, et al. Nanostructured catalysts in fuel cells. 2010;21. doi:10.1088/0957-4484/21/6/062001.
  25. Han S, Raja R, Somorjai GA. *Nanotechnology in Catalysis*. Vol 3.
  26. Luo J, Njoki PN, Lin Y, Mott D, Wang L, Zhong C. Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction. 2006;(14):2892-2898.
  27. Mott D, Luo J, Njoki PN, Lin Y, Wang L, Zhong C. Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts. 2007;122:378-385. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.007.
  28. Qian H, Chen S, Fu Y, Wang X. Platinum-palladium bimetallic nanoparticles on graphitic carbon nitride modified carbon black : A highly electroactive and durable catalyst for electrooxidation of alcohols. *J Power Sources.* 2015;300:41-48. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.051.
  29. Chen HM, Liu RS. Architecture of metallic nanostructures: Synthesis strategy and specific applications. *J Phys Chem C.* 2011;115(9):3513-3527. doi:10.1021/jp108403r.
  30. Schmid G. *Nanoparticles from Theory to Application.*; 2004.
  31. Tao AR, Habas S, Yang P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. (3):310-325. doi:10.1002/smll.200701295.
  32. Catherine Louis, Pluchery O. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. *J Chem Inf Model.* 2012;53(9):1689-1699. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.



33. Barnard AS, Young NP, Kirkland AI, Huis MA Van, K HX. Nanogold : A Quantitative Phase Map. 2009;3(6):1431-1436.
34. Zhang Q, Xie J, Yang J, Lee JY. Monodisperse Icosahedral Ag, Au, and Pd Nanoparticles: Size Control Strategy and Superlattice Formation. 2009;3(1):139-148.
35. 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.
36. Jiang M, Cobley C, Lim B, Xia Y. Noble-Metal Nanostructures with Controlled Morphologies. *Mater Matters*. 2011;4:8-12.  
<http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/articles/material-matters/pdf/noble-metal-nanostructures.pdf>.
37. Kwon SG, Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. 2011;(19):2685-2702.  
doi:10.1002/sml.201002022.
38. Park J, Joo J, Kwon SG, Jang Y, Hyeon T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. 2007:4630-4660. doi:10.1002/anie.200603148.
39. Yonezawa T, Yamanoi Y, Nishihara H. *Wet Preparation of Metal Nanoparticles and Their Immobilization on Silicon Substrates*. Elsevier B.V.; 2008. doi:10.1016/B978-044453057-8.50035-0.
40. Pal T, Praharaj S. *Size and Shape Selective Synthesis of Metal Nanoparticles by Seed-Mediated Method and the Catalytic Activity of Growing Microelectrodes ( GME ) and Fully Grown Microelectrodes ( FGME )*. Elsevier B.V.; 2008. doi:10.1016/B978-044453057-8.50032-5.
41. Roberta Brayner, Fernand Fievet TC. *Nanomaterials: A Danger or a Promise? Vol 53.*; 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
42. 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.
43. Li C, Shuford KL, Chen M, Lee EJ, Cho SO. A Facile Polyol Route to Uniform Gold



- Octahedra with Tailorable Size and Their Optical Properties. 2(9).
44. Shao-Horn, Yang H-SG. Engineering nanoparticle interfaces for energy applications. 2010;1(17):1-2.
  45. Luisa M, García R. Introducción al Método Rietveld. 2007.
  46. Guterman VE, Belenov S V, Krikov V V, et al. Reasons for the Differences in the Kinetics of Thermal Oxidation of the Support in Pt / C Electrocatalysts. 2014.
  47. Widmann G. Información TA: Interpretación de curvas TGA. 2001:1-20.
  48. Zhong J, Wang J, Huang G, Yuan G, Mei Y. Effect of physisorption and chemisorption of water on resonant modes of rolled-up tubular microcavities. 2013:1-6.
  49. Luo BJ, Wang L, Mott D, et al. Core / Shell Nanoparticles as Electrocatalysts for Fuel Cell Reactions \*\*. 2008:4342-4347. doi:10.1002/adma.200703009.
  50. Plowman BJ, Mullane APO, Bhargava SK. The active site behaviour of electrochemically synthesised gold nanomaterials †. 2011:43-62. doi:10.1039/c1fd00017a.
  51. Zhang J, Chen J, Jiang Y, et al. Facile synthesis of flower-like platinum nanostructures as an efficient electrocatalyst for methanol electro-oxidation. 2016;479:64-70. doi:10.1016/j.jcis.2016.06.050.
  52. Zhonghua Zhang a YW and XW. Nanoporous bimetallic Pt – Au alloy nanocomposites with superior catalytic activity towards electro-oxidation of methanol and formic acid. 2011:1663-1674. doi:10.1039/c0nr00830c.
  53. Zhang Y, Lu C, Zhao G, Wang Z. Facile synthesis of gold – platinum dendritic nanostructures with enhanced electrocatalytic performance for the methanol oxidation reaction. *RSC Adv.* 2016;6:51569-51574. doi:10.1039/C6RA06370E.
  54. Wang S, Kuai L, Huang Y, et al. A Highly Efficient , Clean-Surface , Porous Platinum Electrocatalyst and the Inhibition Effect of Surfactants on Catalytic Activity. 2013:240-248. doi:10.1002/chem.201203398.
  55. Liang Z, Ying L, Juan S, Ming C. One-pot synthesis of small and uniform Au @ PtCu core – alloy shell nanoparticles as an efficient electrocatalyst for direct methanol fuel cells. 2015;175:361-366.