



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**Diseño de nanocatalizadores trimetálicos con bajo contenido  
de Pt para la reacción de reducción de oxígeno:  
Estudio teórico-experimental**

**T E S I S**

Que presenta

**Heriberto Cruz Martínez**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias en**

**Nanociencias y Nanotecnología**

Directores de Tesis:

**Dra. Patrizia Calaminici**

**Dr. Omar Solorza Feria**



La tesis se desarrolló en el Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección de la Dra. Patrizia Calaminici y el Dr. Omar Solorza Feria.

Este proyecto se desarrolló en parte con el financiamiento recibido del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT # 245920 y 252658 y por la beca de doctorado # 362306.

## **Dedicatoria**

***A mi familia:***

*A mi amada esposa Jesusita, por el apoyo que me brinda para alcanzar mis metas profesionales y personales.*

*A mi hijo Iker Gael, a quien siempre cuidaré.*

*A mis padres Moisés y Alicia, que gracias a su cariño, guía y apoyo he logrado uno de los anhelos más grandes de mi vida.*

*A mis hermanas Queila e Idalia, por su apoyo incondicional.*

*A mi abuela Teresa.*

*A mis sobrinos, tíos, primos, suegros y cuñados.*



## **Agradecimientos**

*Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por la infraestructura proporcionada para realizar mis estudios de Doctorado en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de mi Doctorado en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología.*

*A la Dra. Patrizia Calaminici y al Dr. Omar Solorza Feria por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología bajo su asesoría y compartir sus conocimientos.*

*Al honorable comité tutorial y comisión revisora de tesis: Dr. José Gerardo Cabañas Moreno, Dr. Ignacio L. Garzón, Dr. Daniel Bahena Uribe, Dr. Ernesto López Chávez, Dr. Patrizia Calaminici y Dr. Omar Solorza Feria, por enriquecer esta tesis con sus comentarios y recomendaciones.*

*Al coordinador del Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología; Dr. José Gerardo Cabañas Moreno y a las asistentes de coordinación; Jessica Márquez Dueñas, Alma Samudio Martínez y Roxana De Lorenz Santos.*

*Al Dr. Andreas Köster y Dr. Gerald Geudtner, por su asistencia en el uso del código deMon2k.*

*Al Ing. Sebastián Citalán y Ing. Andrés Rodríguez, por su apoyo en la caracterización electroquímica.*

*Al Dr. Daniel Bahena Uribe (STEM), Dr. Jorge Roque de la Puente (SEM) y Dr. Ángel Guillen (SEM) por su apoyo en la caracterización de las nanopartículas.*

*Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica, por los equipos proporcionados para la caracterización física de las nanopartículas.*

*A mis amigos del laboratorio y del Doctorado, en especial a Manuel y Miriam por compartir sus conocimientos en el desarrollo de este proyecto.*

***¡Muchas gracias a todos!***

## Producción Científica

A continuación, se presentan los productos de investigación generados durante mi formación como Doctor en Ciencia en Nanociencias y Nanotecnología.

### Capítulos de Libro

2.- Reyes-Rodríguez J.L., **Cruz-Martínez H.**, Tellez-Cruz M.M., Velázquez-Osorio A., Solorza-Feria O., Recent contributions in the development of Fuel Cell Technologies, In *Sustainable Energy Technologies*, 229-244 (2017). CRC Press, Taylor & Francis Group.

1.- **Cruz-Martínez H.**, Vásquez-Pérez J.M., Solorza-Feria O., Calaminici P., On the ground state structures and energy properties of  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ) Clusters, In *Advances in Quantum Chemistry*. **72**, 177 (2016). Elsevier.

### Artículos Científicos

7.- **H. Cruz-Martínez**, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, Structures and energy properties of  $\text{M@Pd}$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  and  $\text{Cu}$ ) core-shell clusters and their comparison with pure Pd clusters, In preparation (2018).

6.- Lopez-Sosa L. **Cruz-Martínez H.**, O. Solorza-Feria, P. Calaminici P, Doping Effects of 3d Elements on Pd Clusters: Insight from Theory, In preparation (2018).

5.- Flores-Rojas E. **Cruz-Martínez H.**, Rojas-Chávez H., Tellez-Cruz M.M., Reyes-Rodríguez J.L., Cabañas-Moreno J.G., Calaminici P., Solorza-Feria O., A combined DFT and experimental investigation of Pt-decorated CoNi nanoparticles for the oxygen reduction reaction, *Electrocatalysis*, Submitted (2017).

4.- **Cruz-Martínez H.**, Lopez-Sosa L., Solorza-Feria O., Calaminici P., First-principles investigation of adsorption and dissociation of molecular oxygen on pure Pd, Ni-doped Pd and NiPd alloy clusters, *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 30310 (2017).

3.- Cervantes-Flores A, **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. and Calaminici P., A first-principles study of  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-5$ ) clusters, *Journal of Molecular Modeling* **23**, 161 (2017).

2.- Flores-Rojas E., **Cruz-Martínez H.**, Tellez-Cruz M.M., Pérez-Robles J.F., Leyva-Ramírez M.A., Calaminici P., Solorza-Feria O., Electrocatalysis of oxygen reduction on CoNi-decorated-Pt Nanoparticles: a theoretical and experimental study, *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 23301 (2016).

1.- **Cruz-Martínez H.**, Balderas-Ortiz N.C, Solorza-Feria O. and Calaminici P., Assessment of BOMD Simulations for Ground State Structure Determination of Transition Metal Bimetallic Cluster in the Nanometer Scale, *Molecular Physics* **114**, 1019 (2016).

### **Congresos Nacionales e Internacionales**

21.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Pt<sub>3</sub>Fe/ bimetallic alloys nanoparticles as electrocatalysts with improved activity for ORR. X International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. 25-29 Septiembre 2017.

20.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Pt<sub>3</sub>Fe/ bimetallic alloys nanoparticles as electrocatalysts with improved activity for ORR. XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 19-22 septiembre 2017.

19.- **Cruz-Martínez H.**, Flores-Rojas E., Tellez-Cruz M.M., Ramírez-Herrera C.A., Calaminici P., Solorza-Feria O. CoNi@Pt core-shell electrocatalysts with enhanced activity towards oxygen reduction: computational and experimental contributions. XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 19-22 septiembre 2017.

18.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Pt<sub>3</sub>Fe/C Bimetallic alloy nanoparticles as electrocatalysts with improved activity for the ORR. XXVI International Materials Research Congress. Cancun, México, 20-25 agosto 2017.

17.- **Cruz-Martínez H.**, Propiedades energéticas y estructurales de nanopartículas núcleo-coraza de M@Pd (M=Co, Ni y Cu): Un estudio de primeros principios. Simposio NanoCinvestav II, 22 y 23 junio 2017.

16.- **Cruz-Martínez H.**, Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A., Calaminici P., Solorza-Feria O. NiPdPt nanoparticles with good activity toward oxygen reduction reaction. Primer Simposio Interdisciplinario de Materiales 10 marzo 2017.

- 15.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A. **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Pt<sub>3</sub>Fe/C bimetallic alloy nanoparticles as electrocatalysts with improved activity for the ORR. Primer Simposio Interdisciplinario de Materiales 10 marzo 2017.
- 14.- López-Sosa L. **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O., Calaminici P. Doping effects of 3d elements on pd clusters: insight from theory. Primer Simposio Interdisciplinario de Materiales 10 marzo 2017.
- 13.- **Cruz Martínez H.**, Tellez-Cruz M.M., Ramírez-Herrera C.A., Calaminici P., Solorza-Feria O. Synthesis and characterization of NiPdPt nanoparticles for the oxygen reduction reaction. XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 27-30 septiembre 2016.
- 12.- Padilla-Islas M.A., Tellez-Cruz M.M., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Electrocatalysis of NiCu@Pt core-shell nanoparticles for the ORR. XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 27-30 septiembre 2016.
- 11.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas M.A., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Synthesis and characterization of Pt<sub>3</sub>Fe nanoparticles for the oxygen reduction reaction. XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 27-30 septiembre 2016.
- 10.- **Cruz-Martínez H.**, Flores Rojas E., Tellez-Cruz M. M., Solorza Feria O. and Calaminici P., CoNi-decorated-Pt electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: a theoretical and experimental study, XXV International Materials Research Congress. Cancun, México, 14-19 agosto 2016.
- 9.- Tellez-Cruz M. M., Padilla-Islas A., **Cruz-Martínez H.** and Solorza-Feria O. CuCo@Pt/C core-shell nanoparticles for oxygen reduction reaction, XXV International Materials Research Congress. Cancun, México, 14-19 agosto 2016.
- 8.- Tellez-Cruz M.M., Padilla-Islas A., **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O. Synthesis and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. 2-4 marzo 2016.

- 7.- **Cruz-Martínez H.**, Tellez-Cruz M. M., Solorza-Feria O, Calaminici P. Atomistic Elucidation of CoPd and CuPdPt Nanocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. V International Congress on Alternative Energies, 25-27 noviembre 2015.
- 6.- **Cruz-Martínez H.**, Flores-Rojas E. Omar-Solorza F. and Calaminici P., A first-principles study of Co-Ni@Pt core-shell electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society. 22-25 septiembre 2015.
- 5.- **Cruz-Martínez H.**, Ortiz-Balderas C. N., Solorza-Feria O., Calaminici. P. Estudio teórico de Cúmulos Bimetálicos con la Teoría de Funcionales de la Densidad. XIII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica. 5-8 noviembre 2014.
- 4.- **Cruz-Martínez H.**, Solorza-Feria O., Calaminici. P. Theoretical study of palladium-cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction. First National Congress of Artificial Photosynthesis. 3-5 noviembre 2014.
- 3.- **Cruz-Martínez H.**, Cervantes Flores A., Arredondo Vargas I., Vásquez Pérez J. M. y Calaminici P. A Density theory based study of structures and properties of Pd<sub>n</sub>M<sub>n</sub> (M=Fe, Co y Ni and n=1-7) Clusters. 14th deMon Developers, Workshop. 27-30 abril 2014.
- 2.- **Cruz-Martínez H.**, Cervantes-Flores A., Calaminici P., Solorza Feria O. Estudio Teórico de Cúmulos Bimetálicos con la Teoría de Funcionales de la Densidad. V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3-7 marzo 2014.
- 1.- **Cruz-Martínez H.**, Calaminici P., Vásquez-Pérez J. M. Estudio teórico de cúmulos de Pd<sub>n</sub>Co<sub>n</sub> (n=1-5) con la teoría de funcionales de la densidad. XII Reunión Mexicana de Físico Química Teórica. 16-18 noviembre 2013.

## ÍNDICE

<b>Lista de abreviaturas</b>	xiii
<b>RESUMEN</b> .....	xiv
<b>ABSTRACT</b> .....	xvi
<b>Introducción</b> .....	xviii
<b>Objetivos</b> .....	xx
<b>CAPÍTULO 1: Fundamento de las Celdas de Combustible Poliméricas</b> ....	1
<b>1.1 Introducción</b> .....	2
<b>1.2. Componentes de las Celdas de Combustible</b> .....	4
1.2.1 Membrana de Intercambio Protónico .....	4
1.2.2 Electrodo .....	4
1.2.3 Capas Difusoras de Gases .....	5
1.2.4 Platos Bipolares .....	6
<b>1.3 Reacciones de Oxidación-Reducción en las PEMFCs</b> .....	8
1.3.1 Mecanismo de Reacción de Oxidación de Hidrógeno .....	8
1.3.2 Mecanismo de Reacción de Reducción de Oxígeno .....	8
<b>1.4 Nanocatalizadores</b> .....	10
1.4.1 Nanocatalizadores Bimetálicos a Base de Pt .....	10
1.4.2 Factores que Determinan la Actividad Electrocatalítica .....	12
1.4.3 Nanocatalizadores de Nueva Generación .....	14
<b>1.5 Conclusiones</b> .....	16
<b>Referencias</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 2: Fundamento teórico y Modelado de Catalizadores</b> .....	19
<b>2.1 Introducción</b> .....	20
<b>2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad</b> .....	21
<b>3.3 Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer</b> .....	23
<b>2.4 Revisión de Estudio Teórico de Catalizadores para la ORR</b> .....	24
2.4.1 Predictores de Actividad Catalítica para la ORR .....	25
2.4.2 Modelado de Catalizadores Basados en Pt .....	27
2.4.3 Modelado de Catalizadores Basados en Pd .....	28

<b>2.4 Conclusiones .....</b>	<b>30</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 3: Estructuras y Propiedades de Cúmulos Bimetálicos .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Introducción .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Detalles Computacionales .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 Resultados y Discusión .....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Validación de la Metodología .....	35
3.3.2 Propiedades Estructurales de Cúmulos de $X_nPd_n$ ( $X=Co$ y $Ni$ ; $n=1-10$ y $19$ ) .....	38
3.3.3 Propiedades Energéticas de los Cúmulos de $X_nPd_n$ ( $X=Co$ y $Ni$ ; $n=1-10$ y $19$ ) .....	55
<b>3.4 Conclusiones .....</b>	<b>57</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO 4: Estudio Teórico de Reducción de Oxígeno sobre Nanopartículas Mono-, Bi-, y Trimetálicas .....</b>	<b>60</b>
<b>4.1 Introducción .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Detalles Computacionales .....</b>	<b>62</b>
<b>4.3 Resultados y Discusión .....</b>	<b>63</b>
4.3.1 Estructuras de Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X@Pd$ ( $X=Co$ , $Ni$ , $Cu$ y $Pd$ ) .....	63
4.3.2 Propiedades Energéticas de los Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X@Pd$ ( $X=Co$ , $Ni$ , $Cu$ y $Pd$ ) .....	68
4.3.3 Adsorción de $O$ , $OH$ , $O_2$ sobre los Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X@Pd$ ( $X=Co$ , $Ni$ , $Cu$ y $Pd$ ), $Ni@PdPt$ y $Pt$ .....	70
4.3.3.1 Adsorción de $O$ sobre los Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X@Pd_{12}$ ( $X=Co$ , $Ni$ , $Cu$ y $Pd$ ) .....	71
4.3.3.2 Adsorción de $O$ , $OH$ y $O_2$ sobre Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X_6@Pd_{38}$ ( $X=Co$ , $Ni$ , $Cu$ y $Pd$ ), $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$ y $Pt_{44}$ .....	72
<b>4.4 Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 5: Síntesis y Caracterización Física de Nanopartículas Trimetálicas .....</b>	<b>80</b>

<b>5.1. Introducción</b> .....	81
<b>5.2 Materiales y Métodos</b> .....	81
5.2.1 Síntesis de Nanopartículas Trimetálicas de NiPdPt .....	81
5.2.2 Condiciones de las Caracterizaciones Físicas de las Nanopartículas Trimetálicas .....	85
<b>5.3 Resultados y discusión</b> .....	86
5.3.1 Identificación de Fases de las Nanopartículas Trimetálicas .....	86
5.3.2 Forma, Tamaño y Distribución de las Nanopartículas Trimetálicas ...	88
5.3.3 Análisis Elemental de las Nanopartículas Trimetálicas .....	91
<b>5.4 Conclusiones</b> .....	93
<b>Referencias</b> .....	94
<b>CAPÍTULO 6: Caracterización Electroquímica de las Nanopartículas         Trimetálicas</b> .....	95
<b>6.1 Introducción</b> .....	96
<b>6.2 Materiales y Métodos</b> .....	96
6.2.1. Condiciones para las Caracterizaciones Electroquímicas .....	96
<b>6.3 Resultados y discusión</b> .....	99
6.3.1 Voltamperogramas de los Catalizadores .....	99
6.3.2 Curvas de Polarización de los Catalizadores .....	99
6.3.3 Determinación del Área Electroquímicamente Activa de los Catalizadores .....	102
6.3.4 Actividad Másica y Específica de los catalizadores.....	103
6.3.5 Gráficos de Tafel y Koutecky-Levich .....	105
6.3.6 Estabilidad de los catalizadores .....	108
<b>6.4 Conclusiones</b> .....	109
<b>Referencias</b> .....	109
<b>Conclusiones generales y perspectivas</b> .....	111
<b>Anexos</b> .....	113



## Lista de abreviaturas\*

ADFT	Teoría de funcionales de la densidad auxiliar
BOMD	Dinámica molecular de Born-Oppenheimer
CV	Voltamperometría cíclica
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
EDS	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno
LCGTO	Combinación lineal de los orbitales tipos Gaussianos
MEA	Ensamble de membrana-electrodo
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFCs	Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico
PES	Superficie de energía potencial
RDE	Electrodo de disco rotatorio
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SMM	Momentos magnéticos de espín
STEM	Microscopio electrónico de transmisión de barrido
XDR	Difracción de rayos X

\*Todas las nomenclaturas son por sus siglas en inglés

## RESUMEN

En esta tesis doctoral se reporta una contribución al estudio teórico y experimental de nanocatalizadores con bajo contenido de Pt para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido. Primero, se investigaron las propiedades energéticas y estructurales de los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) usando la teoría de funcionales de la densidad auxiliar. Se demostró que estos cúmulos prefieren formar estructuras de núcleo-coraza en que los átomos de Pd envuelven un núcleo formado por átomos de Co y Ni.

A partir del conocimiento generado sobre los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ), se procedió con el estudio de estructuras de núcleo-coraza. Para este fin se calcularon las propiedades estructurales y energéticas para los nanocúmulos de  $X_1@Pd_{12}$ ,  $X_1@Pd_{18}$ ,  $X_6@Pd_{38}$  y  $X_{13}@Pd_{42}$  ( $X=Co, Ni, Cu$ ) que fueron comparadas con las propiedades para los nanocúmulos de paladio. Con el cálculo de energía de segregación se demostró que los elementos X prefieren estar localizados en los núcleos de los nanocúmulos de  $X@Pd$  ( $X=Co, Ni, Cu$ ) y la distancia de enlace Pd-Pd en los sistemas bimetálicos es más corta con respecto a su contraparte de cúmulos de Pd.

El estudio teórico de la ORR se realizó sobre los cúmulos de Pd,  $X@Pd$  ( $X=Co, Ni, Cu$ ) y  $NiPdPt$ . Para evaluar la tendencia de la actividad catalítica de los sistemas de Pd,  $XPd$  y  $XPdPt$  ( $X=Co, Ni$  y  $Cu$ ) para la ORR se usaron las energías de adsorción de O, OH y  $O_2$ . Con el cálculo de estas energías de adsorción se obtuvo la siguiente tendencia de la actividad catalítica de los cúmulos estudiados para la ORR:  $Pt_{44} \approx Ni_6@Pd_{38}Pt_8 > M_6@Pd_{38}$  ( $M=Co, Ni$  y  $Cu$ )  $> Pd_{44}$ . Considerando las predicciones teóricas se decidió sintetizar y evaluar electroquímicamente las nanopartículas trimetálicas para la ORR.

Para corroborar los resultados teóricos obtenidos, se sintetizaron y caracterizaron física y electroquímicamente dos catalizadores trimetálicos con bajo contenido de platino (60Ni:20Pd:20Pt % peso) para la ORR en medio ácido. Las nanopartículas trimetálicas se sintetizaron mediante reducción química de los precursores metálicos correspondientes ( $Ni(acac)_2$ ,  $Pd(acac)_2$  y  $Pt(acac)_2$ ). Para este fin, mezclas de oleilamina y ácido oleico fueron empleados como disolventes, tensoactivos y agentes reductores suaves. Para producir las nanopartículas se emplearon dos condiciones de síntesis variando las

relaciones de oleilamina y ácido oleico (condición 1: 14 mL de oleilamina y 6 mL ácido oleico; y condición 2: 18 mL de oleilamina y 2 mL ácido oleico). Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas físicamente por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia por discriminación de energía de rayos X (EDS) y microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM). Para las nanopartículas sintetizadas con 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico se obtuvieron nanopartículas de  $22.5 \pm 4.5$  nm, mientras que las nanopartículas sintetizadas con 18 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico fueron de  $42 \pm 10$  nm. Se demostró que la modificación de la relación de oleilamina y ácido oleico es una buena estrategia para modificar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas.

Los dos catalizadores trimetálicos sintetizados fueron evaluados electroquímicamente para la ORR en medio ácido y así corroborar los resultados obtenidos teóricamente. La caracterización electroquímica se realizó con las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, electro-oxidación de CO y electrodo disco rotatorio. Los dos catalizadores sintetizados presentaron actividades másicas y específicas superiores que Pt Etek. Por lo tanto, los catalizadores sintetizados pueden ser mejores candidatos que Pt comercial para la ORR en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.

En este trabajo los cálculos teóricos (cúmulos de hasta un nanómetro) fueron empleados como modelos predictivos de los catalizadores sintetizados (sistemas de varios nanómetros). Los cálculos teóricos fueron corroborados por los resultados electroquímicos y se demostró que los cálculos de primeros principios aquí empleados son eficientes para el estudio de nuevos nanocatalizadores para ORR en medio ácido. Por consiguiente, los estudios que combinen la teoría y experimento son una buena estrategia para proponer nuevos nanocatalizadores para la ORR en medio ácido.

## ABSTRACT

In this doctoral thesis, a contribution to the theoretical and experimental study of nanocatalysts with low Pt content for the oxygen reduction reaction (ORR) in acid medium is reported. First, the structures and energy properties of the  $X_nPd_n$  clusters ( $X = Co$  and  $Ni$ ;  $n = 1-10$  and  $19$ ) were investigated using the auxiliary density functional theory (ADFT). It has been observed that the Pd atoms tend to decorate the surface of the core formed by either the Co or the Ni atoms.

From the knowledge generated about the  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) clusters, it was proceeded with the study of core-shell structures. For this purpose, the structural and energy properties of the  $X_1@Pd_{12}$ ,  $X_1@Pd_{18}$ ,  $X_6@Pd_{38}$  y  $X_{13}@Pd_{42}$  ( $X=Co, Ni, Cu$ ) clusters were calculated and compared with the properties of the pure Pd nanoclusters. With the segregation energy, it was shown that the  $3d$  elements prefer to be in the core of the  $X@Pd$  nanoclusters ( $X = Co, Ni, Cu$ ) and the averaged Pd-Pd bond length of the  $X@Pd$  bimetallic nanoclusters is shorter with respect to the one of pure palladium clusters.

A theoretical study of the ORR was carried out on the Pd,  $X@Pd$  ( $X = Co, Ni, Cu$ ) and NiPdPt nanoclusters. The O, OH and  $O_2$  binding energies were considered to describe the ORR electrocatalytic activity. With the computed adsorption energies, the following trend of the catalytic activity towards the ORR was obtained:  $Pt_{44} \approx Ni_6@Pd_{38}Pt_8 > M_6@Pd_{38}$  ( $M=Co, Ni$  y  $Cu$ )  $> Pd_{44}$ . Considering the theoretical predictions, the trimetallic nanoparticles were synthesized and electrochemically characterized towards the ORR.

To corroborate the theoretical results, two trimetallic catalysts with low platinum content (60Ni: 20Pt: 20Pt wt. %) were synthesized and characterized for the ORR in acid medium. The trimetallic nanoparticles were synthesized by chemical reduction of the metallic precursors ( $Ni(acac)_2$ ,  $Pd(acac)_2$  y  $Pt(acac)_2$ ). For this purpose, mixtures of oleylamine and oleic acid were used as solvents, surfactants and reducing agents and two conditions of synthesis were used to produce the nanoparticles (condition 1: 14 mL of oleylamine and 6 mL of oleic acid, and condition 2: 18 mL of oleylamine and 2 mL of oleic acid). The synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and scanning transmission

electron microscopy (STEM). For the synthesis with 14 mL of oleylamine and 6 mL of oleic acid, nanoparticles of  $22.5 \pm 4.5$  nm were obtained, whereas with 18 mL of oleylamine and 2 mL of oleic acid, nanoparticles of  $42 \pm 10$  nm were achieved. It was demonstrated that the modification of the oleylamine and oleic acid ratio is a good strategy to modify the size of the synthesized nanoparticles.

The two synthesized trimetallic catalysts were evaluated electrochemically towards the ORR in acid medium and to corroborate the theoretical results. Cyclic voltammetry, CO stripping, and rotating disk electrode measurements were used for the electrochemical evaluation. The synthesized trimetallic electrocatalysts presented higher specific and mass activities than the commercial Pt/C, taken as reference. Therefore, the synthesized catalysts may be better candidates than the commercial Pt/C for ORR in a proton exchange membrane fuel cell.

In this work, theoretical calculations (clusters of up to one nanometer) were used as predictive models of the synthesized catalysts (nanoparticles of several nanometers). The theoretical calculations were corroborated by the electrochemical results and it was demonstrated that the first-principles computations here employed are efficient for the study of new nanocatalysts for ORR in acid medium. Therefore, studies that combine the theory and experiment are a good strategy to propose new nanocatalysts for the ORR in acid medium.

## Introducción

El requerimiento energético mundial aumenta día a día más, debido en gran medida al aumento de la población. Lo preocupante es que actualmente un porcentaje elevado de la energía se obtiene de los combustibles fósiles; estos son recursos no renovables y además son considerados los causantes de los problemas ambientales, tal como el calentamiento global. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar alternativas eficientes y congruentes para la generación de energía. En las últimas décadas, las energías renovables han cobrado gran importancia como alternativas amigables y eficientes para la producción de energía. Sin embargo, las principales desventajas de estas tecnologías es que son fluctuantes y regionales. Ante estos inconvenientes, un gran número de científicos a nivel global han centrado su interés en la tecnología de hidrógeno, debido a que puede desempeñar un papel importante en la generación de energía limpia.

En los últimos años, el interés por las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) ha aumentado considerablemente, debido a que son capaces de generar energía eléctrica a partir de la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) de manera eficiente y con baja emisión de gases contaminantes. De las reacciones descritas previamente, la ORR es la que mayor interés ha presentado, debido a que su cinética es varias órdenes de magnitud más lenta que la HOR. Actualmente, el catalizador empleado para la ORR es el Pt; un metal caro, escaso y expuesto a envenenamiento por especies adsorbentes en medio ácido. Ante estos inconvenientes que presenta el platino, las tendencias están encaminadas en el estudio de nuevos electrocatalizadores, más eficientes y con bajo o nulo contenido de Pt.

En años recientes, las investigaciones en nuevos catalizadores se están realizando a nivel teórico y experimental. Los estudios teóricos son empleados como una herramienta predictiva para proponer nuevos catalizadores para la ORR, los cuales posteriormente son validados experimentalmente. Ante la gran concordancia que se ha observado entre los resultados teóricos y experimentales, existe la motivación de seguir estudiando a los catalizadores para la ORR desde un enfoque teórico-experimental. Por lo tanto, en esta tesis se propone el diseño teórico-experimental de nuevos nanocatalizadores trimetálicos

con bajo contenido de Pt para la ORR. El estudio se centrará en sistemas trimetálicos ya que han demostrado ser eficientes para la ORR en medio ácido.

El contenido de esta tesis está organizado en seis capítulos. En el capítulo uno se describe los componentes de las PEMFCs, las reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo en una celda y finalmente el panorama actual sobre los catalizadores con bajo contenido de Pt, para la ORR. En el capítulo 2 se presentan las generalidades de la teoría de funcionales de la densidad, las dinámicas moleculares de Born-Oppenheimer como una estrategia para investigar la superficie de energía potencial y además se presenta la correlación entre actividades catalíticas obtenidas experimentalmente y los datos obtenidos de la simulación. En el tercer capítulo se reportan las propiedades estructurales y energéticas calculadas para los cúmulos bimetálicos basados en Pd. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos del modelado de nanopartículas de puro Pd, bimetálicas de MPd (M=Co, Ni y Cu) y trimetálicas de NiPdPt como candidatos para la ORR. En el quinto capítulo se describe la síntesis y caracterización física de las nanopartículas trimetálicas con bajo contenido de Pt. Finalmente, en el capítulo 6 se reportan los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los nanocatalizadores sintetizados.

## Objetivos

### Objetivo General

Diseño teórico-experimental de nuevos nanocatalizadores con bajo contenido de Pt para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.

### Objetivos específicos

- Elucidar las propiedades energéticas y estructurales de los cúmulos de  $X_nPd_n$  (X=Co y Ni, n=1-10 y 19).
- Análisis estructural y energética de nanopartículas bimetálicas de núcleo-coraza  $X@Pd$  (M=Co, Ni y Cu).
- Estudio teórico de la ORR sobre nanopartículas mono-, bi-, y trimetálicas usando como predictores de la actividad catalítica la energía de adsorción de O, OH y  $O_2$ .
- Síntesis de nanopartículas trimetálicas de NiPdPt.
- Caracterización física de las nanopartículas trimetálicas de NiPdPt.
- Evaluación electroquímica de las nanopartículas de NiPdPt para la ORR.



# **CAPÍTULO 1**

## **Fundamentos de las Celdas de Combustible Poliméricas**

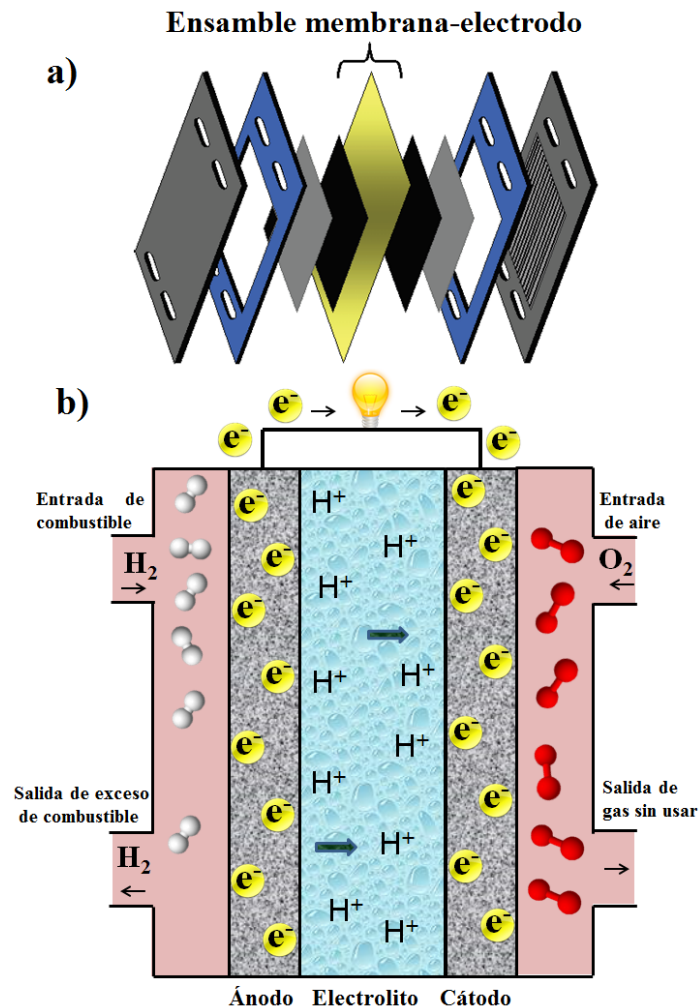
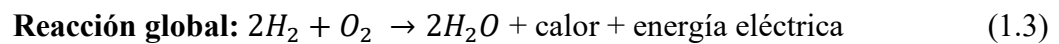
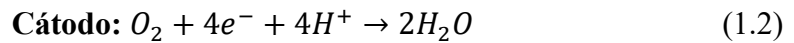
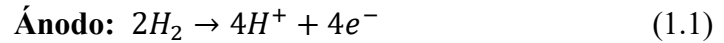
## 1.1 Introducción

El requerimiento energético mundial está aumentando cada día más, por lo que resulta necesario desarrollar fuentes alternativas para la producción de energía. En las últimas décadas, las energías renovables han cobrado gran importancia como alternativas congruentes con el medio ambiente y eficientes para la generación de energía. Existe una gran variedad de energías renovables, entre las que podemos destacar la energía eólica, solar, geotérmica, entre otras [1,2]. Sin embargo, la principal desventaja de estas energías es que son intermitentes y regionales. Ante esta desventaja, la academia científica ha centrado su interés en la tecnología de hidrógeno como una fuente de energía limpia y sustentable.

Actualmente existen varios tipos de celdas combustibles que utilizan el hidrógeno como vector energético, entre las que podemos mencionar las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs, por sus siglas en inglés), celdas de combustible alcalinas (AFCs), celdas de combustible de ácido fosfórico (DAFCs), celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFCs) y las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs). De todas estas celdas, las PEMFCs son las más destacadas, debido a que ofrecen varios beneficios: 1) pueden ser usados en varias aplicaciones (sistemas portátiles y transporte); 2) producen únicamente calor y agua como subproductos; 3) el rango de temperatura de operación es de 60-80 °C y 4) pueden ser diseñados en función de la aplicación en la cual se desean emplear [3].

Las PEMFCs están conformadas por platos colectores de corriente y por un ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) [4]. La MEA está conformada por dos difusores de gases, dos electrodos (ánodo y cátodo) y una membrana de convección o intercambio protónico (Figura 1.1a). Para lograr cubrir una gran variedad de aplicaciones, esta tecnología se manufactura como una pila (stack) de repetidas celdas unitarias que comprenden las MEAs, todos comprimidos por pajeras de platos conductores bipolar. La Figura 1.1b ilustra el esquema de funcionamiento de una PEMFC: en el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés) teniendo como productos los electrones ( $e^-$ ) y protones ( $H^+$ ) (ecuación 1.1), los  $H^+$  producidos se

transportan hacia el cátodo a través de la membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés), mientras que los electrones siguen por el circuito externo. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés), mediante la reducción del oxígeno con los  $e^-$  y  $H^+$  (ecuación 1.2), teniendo como residuos únicamente calor y agua (ecuación 1.3)[4,5]. Las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos de las celdas de combustible poliméricas son:



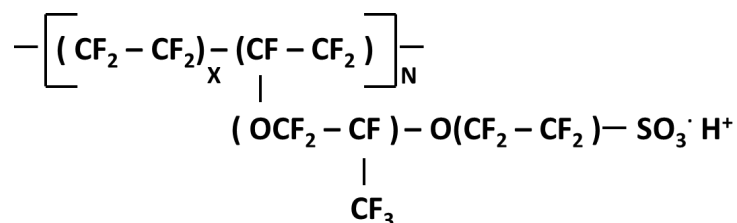
**Figura 1.1** a) Componentes de una monocelda [4] y b) Esquemas de funcionamiento de una celda de combustible polimérica.

## 1.2. Componentes de las Celdas de Combustible

Las PEMFCs están compuestas básicamente por dos platos colectores de corriente (en sistemas de stack se utilizan platos bipolares), dos empaques, dos electrodos (ánodo y cátodo), dos difusores de gases y una PEM (Figura 1.1a). Los componentes de la PEMFC son descritos a continuación.

### 1.2.1 Membrana de Intercambio Protónico

La membrana de intercambio protónico es el componente más importante en este tipo de tecnologías, de ahí el origen de su nombre. La PEM es un electrolito polimérico y se encuentra en el centro de la PEMFC. Sus funciones principales son conducir los protones del ánodo al cátodo y servir como barrera entre los gases reactantes [6]. Sin embargo, la lista de requisitos que debe cumplir la PEM para su correcto funcionamiento son varios. Por ejemplo, la membrana debe conducir de manera eficiente protones. Debe ser lo más delgada posible, para que no afecte el flujo de los protones y minimice la caída óhmica a través de esta. Además, la PEM debe resistir a ambientes ácidos y tiempos de operación de al menos 10 mil horas [7]. Actualmente, las PEMs más empleadas son las membranas de ácido perfluorosulfónico, tal como Nafion<sup>®</sup>, que presenta alta estabilidad hidrolítica y excelente conductividad protónica [7]. En la Figura 1.2 se presenta la estructura química del Nafion<sup>®</sup>. A nivel molecular el Nafion<sup>®</sup> es politetrafluorotileno (ampliamente conocido como PTFE o Teflon<sup>®</sup>) con una cadena terminada por un ácido sulfónico (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sup>+</sup>) [7].



**Figura 1.2** Estructura química de la membrana Nafion<sup>®</sup>.

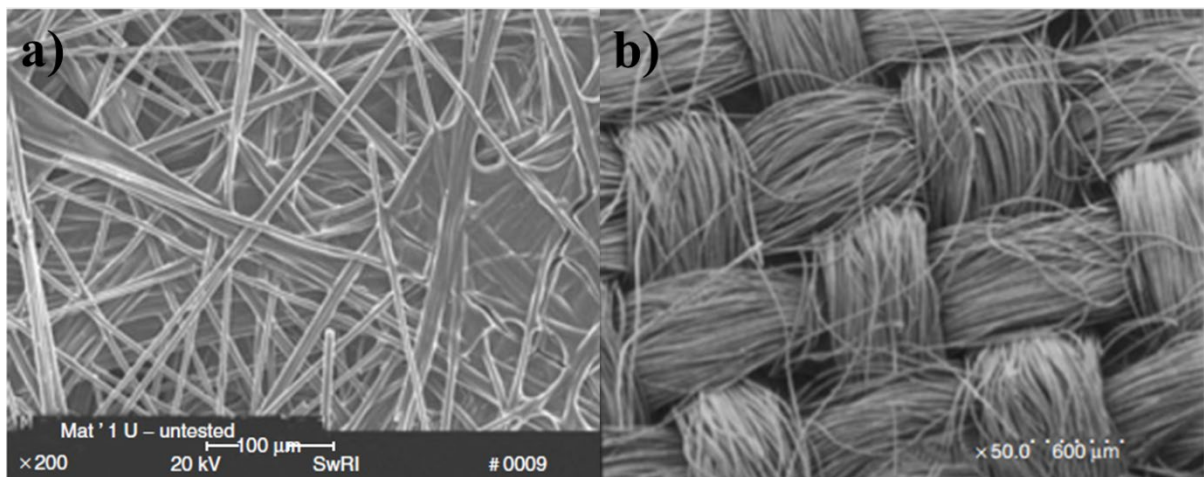
### 1.2.2 Electrodo

Los electrodos (ánodo y cátodo) se encuentran localizados entre la membrana polimérica y las capas difusoras de gases (Figura 1.1a). En la interfaz entre los electrodos y la PEM se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de transferencia de electrones y transporte

de masa. La oxidación de hidrógeno en ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo [4]. Actualmente, el material más empleado como electrocatalizador en las celdas de combustible es el Pt. Sin embargo, el platino tiene un costo elevado y es muy escaso en la naturaleza, además de ser vulnerable a especies como el monóxido de carbono [7, 8]. Por lo tanto, el estudio de nuevos electrocatalizadores más estables y activos es una línea de investigación de gran importancia en este tipo de tecnología.

### 1.2.3 Capas Difusoras de Gases

Las capas difusoras de gases se localizan entre los platos bipolares y los electrodos (Figura1). Generalmente están construidas a partir de papel de carbono poroso o tela de carbono, con un espesor en el intervalo de 100-300  $\mu\text{m}$ . En la Figura 1.3 se ilustra el papel de la fibra de carbón (Figura 1.3a) y la tela de carbón (Figura 1.3b), se observa claramente la porosidad de estos materiales, lo que les permite proveer el acceso y salida de los gases reactivos.



**Figura 1.3** Micrografías de SEM; a) papel de fibra de carbón y b) tela de carbón [6].

Las capas difusoras de gases desempeñan varias funciones en las PEMFCs [7, 9,10]. A continuación, se describen las funciones más importantes de las capas difusoras de gases.

**1) Permeabilidad del reactivo:** Proporciona acceso al gas reactivo desde los canales de flujo hasta la capa catalizadora.

**2) Permeabilidad del producto:** Facilita la salida del agua de la capa catalizadora hacia los canales de flujo.

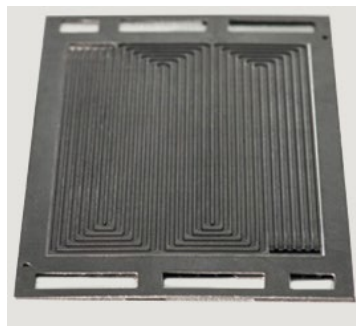
**3) Conductividad electrónica:** Proporciona conductividad electrónica desde los platos bipolares hacia las capas catalizadoras o de las capas catalizadoras a los platos bipolares.

**4) Conductividad térmica:** Proporciona una remoción eficiente del calor desde la MEA hacia los platos bipolares.

**5) Resistencia mecánica:** Proporciona soporte mecánico a la MEA en caso de diferencia de presión de reactivo entre los canales de gas anódico y cátodo.

#### 1.2.4 Platos bipolares

En un arreglo de pila (stack) de las PEMFCs, los platos bipolares se encuentran localizados entre las MEAs (Figura 1.4). Los requisitos esenciales que deben cumplir los platos bipolares con respecto a las características fisicoquímicas son: i) una distribución uniforme de los gases reactivos sobre la superficie activa de electrodo; ii) altos valores de conductividad eléctrica para la recolección de corriente; alta resistencia mecánica para la integridad de la pila; iii) impermeabilidad a gases reactivos para una operación segura; iv) resistencia a la corrosión para una larga vida útil; v) materiales baratos y fáciles de fabricar [10-12]. Los objetivos técnicos definidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) se presentan en la Tabla 1.1 [13].



**Figura 1.4** Plato bipolar de grafito, componente de una celda de combustible polimérica.

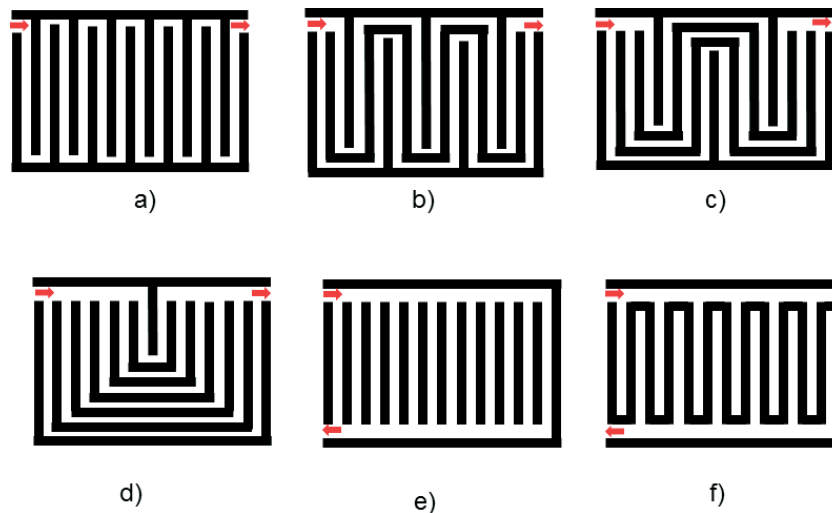
Actualmente se utilizan varios tipos de materiales en los platos bipolares. Los materiales principalmente estudiados pueden ser clasificados en [11]:

- 1.- No metálico: grafito no poroso/electrografía.
2. Metálicos: recubiertos y no recubiertos.
3. Compuestos: polímero-carbono y polímero-metal.

**Tabla 1.1** Datos técnicos para platos bipolares y colectores de corriente.

Propiedad	Valor
Peso	$<0.4 \text{ kg kW}^{-1}$
Resistencia a la flexión	$>25 \text{ MPa}$
Flexibilidad	3-5% de deflexión
Conductividad eléctrica	$>100 \text{ Scm}^{-1}$
Conductividad térmica	$>10 \text{ W(mK)}^{-1}$
Permeabilidad al gas	$<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y 3 atm
Resistencia a la corrosión	$<1 \mu\text{Acm}^{-2}$

Con respecto a los diseños geométricos de los campos de flujo de gas, los diseños más comunes pueden ser categorizados en: paralelo recto, serpentín simple, serpentín múltiple, interdigitado y tipo del perno (Figura 5). Los más empleados son los diseños en serpentín, debido a que permiten una buena distribución de los gases y es poco probable que ocurra un bloqueo de los canales por agua producido en la reacción catódica [14].



**Figura 1.5** Diagrama esquemático de las configuraciones de disposición del campo de flujo:

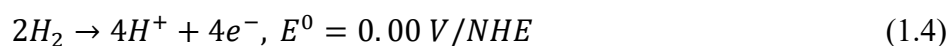
(a) serpentín simple, (b) serpentín múltiple con dos canales, (c) serpentín múltiple con tres canales, (d) serpentín múltiple con seis canales, (e) paralelo recto, y (f) interdigitado.

### 1.3 Reacciones de Oxidación-Reducción en las PEMFCs

Como se mencionó previamente en una PEMFC ocurren dos reacciones electroquímicas; en la parte anódica la oxidación de hidrógeno y en la parte catódica la reducción de oxígeno.

#### 1.3.1 Mecanismo de Reacción de Oxidación de Hidrógeno

La reacción de oxidación de hidrógeno ocurre en la parte anódica de la celda de combustible, con una transferencia de electrones ( $e^-$ ) y transporte de protones ( $H^+$ ), los  $H^+$  producidos migran hacia el cátodo a través de la membrana polimérica, mientras que los electrones se transportan por un circuito externo. La reacción que se lleva a cabo en el ánodo y el potencial estándar al que ocurre esta reacción vs el electrodo normal de hidrógeno (NHE) es:



Desde el punto cinético esta es una reacción rápida, que se lleva a cabo sobre Pt o bimetálicos basado en Pt [15].

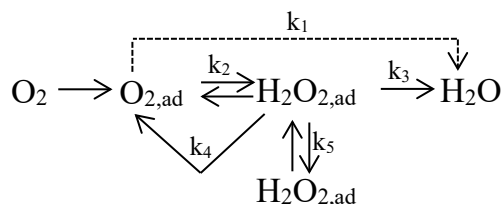
#### 1.3.2 Mecanismo de Reacción de Reducción de Oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno ocurre en el cátodo, con los electrones y protones provenientes del ánodo, teniendo como subproductos únicamente calor y agua. De las dos reacciones que ocurren en los electrodos de las celdas, la reacción de reducción de oxígeno es la reacción que determina la eficiencia del sistema, debido a que es muy lenta, al menos 4 órdenes de magnitud en comparación a la oxidación de hidrógeno, lo cual conduce a un sobre-potencial muy alto para esta reacción [16-17].

La reducción de oxígeno es una reacción compleja y ha sido ampliamente estudiada con el fin de elucidar el mecanismo por la cual se lleva a cabo. Los mecanismos asociados a la reducción de oxígeno han sido investigados tanto a nivel experimental como teórico. Con los resultados de dichas investigaciones se han propuesto diversos mecanismos [18-19]. La reacción de reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica que puede incluir una serie de etapas elementales que implican diferentes intermedios de reacción. De los

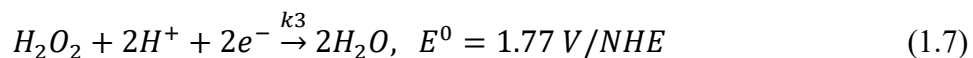
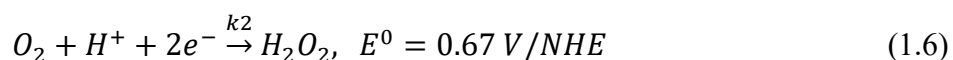
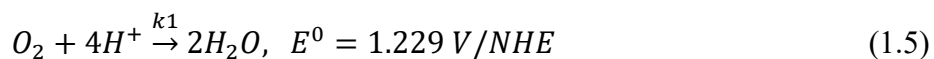


diversos esquemas de reacción propuestos [6], un esquema presentado por Wroblowa y colaboradores [20] es de las más aceptadas para describir la ruta de reacción por la cual se reduce  $O_2$  en superficies metálicas en medio ácido. En la Figura 1.6 se presenta el esquema de reacción de oxígeno.



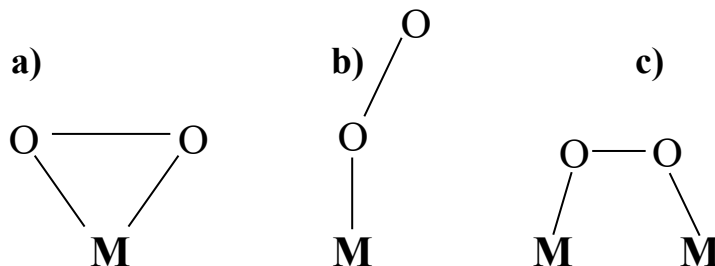
**Figura 1.6** Esquema de reacción de reducción de oxígeno [20].

En este esquema de reacción, el  $O_2$  puede ser reducido directamente a agua con una constante de velocidad  $k_1$  (ruta conocida como “directa” o reducción de  $4e^-$ ) o vía  $H_2O_2$ , con una constante de velocidad  $k_2$  (ruta conocida como “serie” o reducción de  $2e^-$ ). El peróxido de hidrógeno adsorbido puede ser electroquímicamente reducido a agua con una constante de velocidad  $k_3$ , catalíticamente descompuesto sobre la superficie del catalizador  $k_4$  o bien se puede desorber y transportar hacia el seno de la solución  $k_5$ . Los potenciales estándares versus electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés) en medio ácido, a los cuales ocurren las reacciones electroquímicas descritas previamente son [21]:



Los pasos elementales por los que proceden las reacciones anteriores varían de acuerdo al modelo propuesto, material de electrodo, estructura de la superficie del electrodo, electrolito, adsorción de  $O_2$  e intermediarios. En la actualidad aún no existe un consenso acerca de las etapas de la ORR sobre platino o cualquier otra superficie. Se sabe que la reducción de oxígeno inicia con la adsorción de  $O_2$  sobre la superficie metálica, y se han propuesto tres modelos para esta primera etapa de la reacción: 1) modelo de Griffith;

presentado en la Figura 1.7a, donde el O<sub>2</sub> es adsorbido en la parte superior a través de dos enlaces con un sólo átomo metálico, 2) modelo de Pauling; considera que la molécula de oxígeno se adsorbe mediante un solo enlace al átomo del metal (Figura 1.7b) y 3) modelo de Yeager o de puente; donde el O<sub>2</sub> es adsorbido en un enlace tipo puente a través de dos enlaces en dos sitios del metal (Figura 1.7c) [22].



**Figura 1.7** Modelos de adsorción de O<sub>2</sub>; a) Griffith, b) Pauling y c) Yeager.

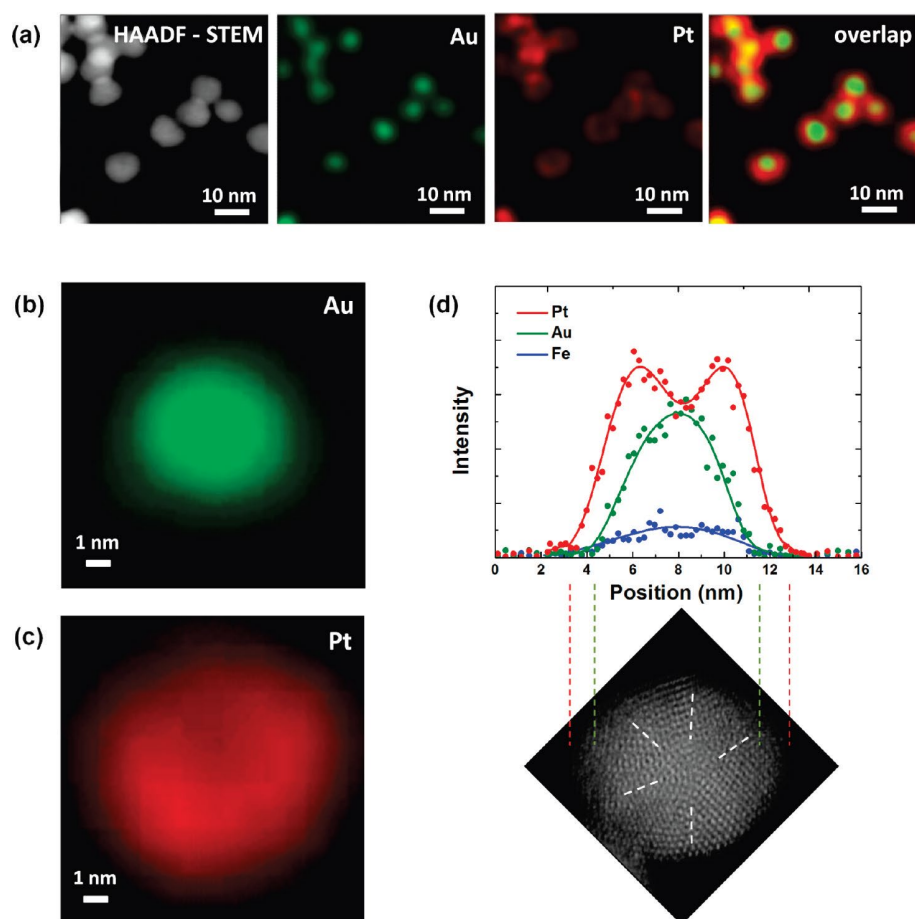
## 1.4 Nanocatalizadores

Como ha sido mencionado la reducción de oxígeno es muy lenta, por lo que se requieren materiales muy eficientes para incrementar la velocidad de esta reacción. El material más empleado actualmente para esta reacción es el platino; sin embargo, es un metal muy escaso y caro, además de que presenta problemas de estabilidad y envenenamiento por CO [23]. Para lograr incrementar la actividad catalítica y reducir el costo de los materiales catódicos, se han desarrollado varios enfoques, que se describirán en las siguientes secciones tomando en consideración los primeros estudios de catalizadores a base de Pt, hasta llegar al diseño de catalizadores donde se controla la composición, forma y tamaño.

### 1.4.1 Nanocatalizadores bimetálicos a base de Pt

En la década de los años 80s la United Technologies Corporation descubrió que las alecciones de Pt eran buenos candidatos para la reducción de oxígeno. Desde ese momento las nanopartículas bimetálicas basadas en platino han atraído la atención debido a que son más activas que Pt puro y son considerados como catalizadores de segunda generación. Las alecciones más estudiadas son de Pt-M (M = Fe, Co, Ni, Cu, entre otros). La producción de estas nanopartículas generalmente se realiza por reducción química, en el que se emplea un agente reductor fuerte, teniendo como resultado nanopartículas esféricas menores a 5 nm [24].

Varios años después del descubrimiento de las alecciones desordenadas, se empezaron a sintetizar nuevas estructuras en las que el metal noble envuelve a un núcleo formado generalmente por un metal no noble, con el objetivo de reducir el uso del platino y además reducir los problemas de disolución de los metales no noble en medio ácido. A estas nuevas nanopartículas se les conoce como estructuras núcleo-coraza (core-shell) [25]. Estas estructuras núcleo-coraza presentan actividades catalíticas muy superiores a las del platino puro. En la Figura 1.8 se presentan nanopartículas núcleo-coraza de Au@PtFe/C, estas presentaron actividades catalíticas superiores que las nanopartículas de Pt [26].



**Figura 1.8** Análisis elemental de las nanopartículas núcleo-coraza de Au@FePt<sub>3</sub>: a) Caracterización por microscopía electrónica de transmisión y mapeo elemental de Au (verde), Pt (Rojo) y su superposición, b y c) Mapeos elementales de Au y Pt para una sola nanopartícula núcleo-coraza y d) perfil lineal de distribución elemental a lo largo de una partícula [26].

#### 1.4.2 Factores que determinan la Actividad Electrocatalítica

Alrededor del año 2000 varios grupos de investigación estudiaron los factores que determinan la actividad catalítica de los materiales y de ahí una explicación del por qué los catalizadores bimetálicos presentan una mayor actividad catalítica que las nanopartículas de Pt puro. Un resumen de los factores que han sido investigados que influyen en la actividad catalítica de las nanopartículas de platino son:

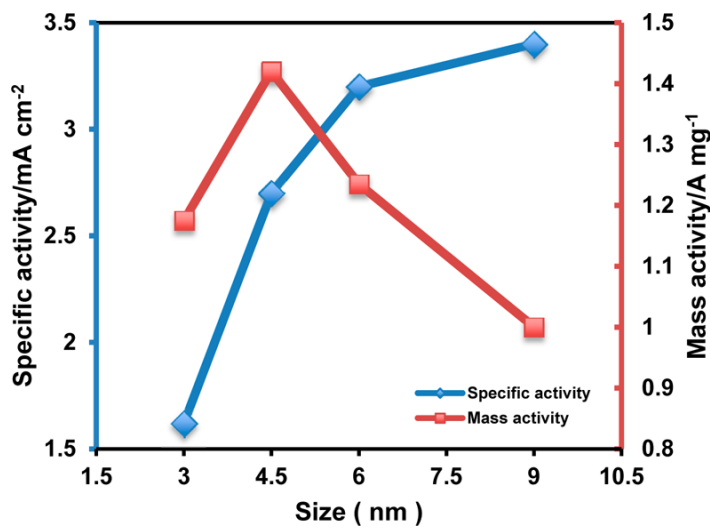
**Tamaño y forma de las nanopartículas de Pt:** Se encontró que las nanopartículas octaédricas de Pt con facetas (111) son más activas para la reacción de reducción de oxígeno, que las nanopartículas cúbicas con orientaciones (100) [24]. El efecto del tamaño de partícula Pt sobre ORR ha sido un problema que ha sido estudiado desde hace muchos años y que aún no ha sido resuelto. En principio se suponía que las nanopartículas más activas eran las que tenían un tamaño alrededor de 2 nm. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que las nanopartículas de 2 nm no son las óptimas para esta reacción.

En el caso de los sistemas bimetálicos los factores que determinan la actividad catalítica están directamente relacionados con el efecto que produce el metal aleado al Pt. Los factores más importantes en estos sistemas son:

**Tamaño de las nanopartículas:** El estudio del efecto del tamaño de partícula de las aleaciones de Pt sobre la actividad ORR es aún más complejo que el de Pt puro. Wang y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Co con diferentes tamaños (de 3 a 9 nm) [27]. La actividad específica de las nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Co aumentó al aumentar el tamaño de partícula. La mayor actividad másica se obtuvo con nanopartículas de 4.5 nm (Figura 1.9) [27]. En un estudio reciente sobre sistemas bimetálicos de PtNi se demostró que la máxima actividad másica se alcanza con nanopartículas octaédricas de 9 nm [28]. Las últimas tendencias demostraron que las nanopartículas de 10±3 nm son las más activas para la ORR [28].

**Forma de las nanopartículas:** Las nanopartículas más eficientes para ORR son aquellas que tienen un mayor número de facetas (111). En un estudio reciente sobre nanopartículas de PtNi se demostró que las nanopartículas icosaédricas presentan mayor actividad másica y específica que las nanopartículas octaédricas [29].

**Composición de las nanopartículas:** Se ha demostrado que la composición del catalizador es determinante en juega un papel importante en la ORR. En un estudio desarrollado sobre nanopartículas octaédricas de PtNi, se demostró que las nanopartículas más activas fueron aquellas que tenían una composición de Pt<sub>2.4</sub>Ni/C [28]. Por tanto, una investigación extensiva de composiciones puede ser una buena estrategia para obtener la composición óptima.



**Figura 1.9** Actividad específica y másica a diferentes tamaños de nanopartículas de Pt<sub>3</sub>Co [27].

**Compresión de las nanopartículas:** La compresión de la estructura se debe a que las distancias de enlace de Pt-Pt disminuye al alearse con otros metales, dando como resultado una mejora en la transferencia electrónica y por consiguiente una mejor actividad catalítica del material.

**Defectos en la superficie de las nanopartículas:** Se ha demostrado que la rugosidad de la superficie de los nanocatalizadores mejora la actividad catalítica en sistemas bimetalicos, esto se logra debido a que los metales no nobles se disuelven en medio ácido, dando origen a la formación de los defectos superficiales.

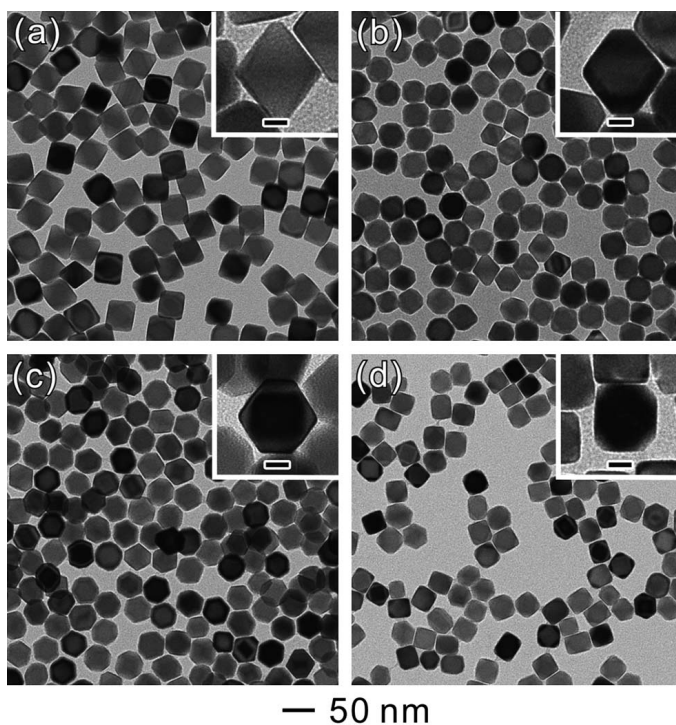
**Reducción de energía de adsorción de los intermediarios:** Varios estudios se han desarrollado para demostrar que la energía de adsorción de las especies está relacionada directamente con la actividad catalítica [30]. En una investigación desarrollada recientemente por métodos de primeros principios, se demostró que los sistemas de

aleación presentan una menor energía de adsorción de las especies, lo cual se ve reflejado en una mejora de la actividad catalítica de los nanomateriales [30].

A pesar de que los factores que determinan la actividad catalítica pueden ser descritos de manera separada, la realidad es que al diseñar los nanocatalizadores es imposible analizar cada factor de manera aislada, ya que todos estos factores se correlacionan entre sí.

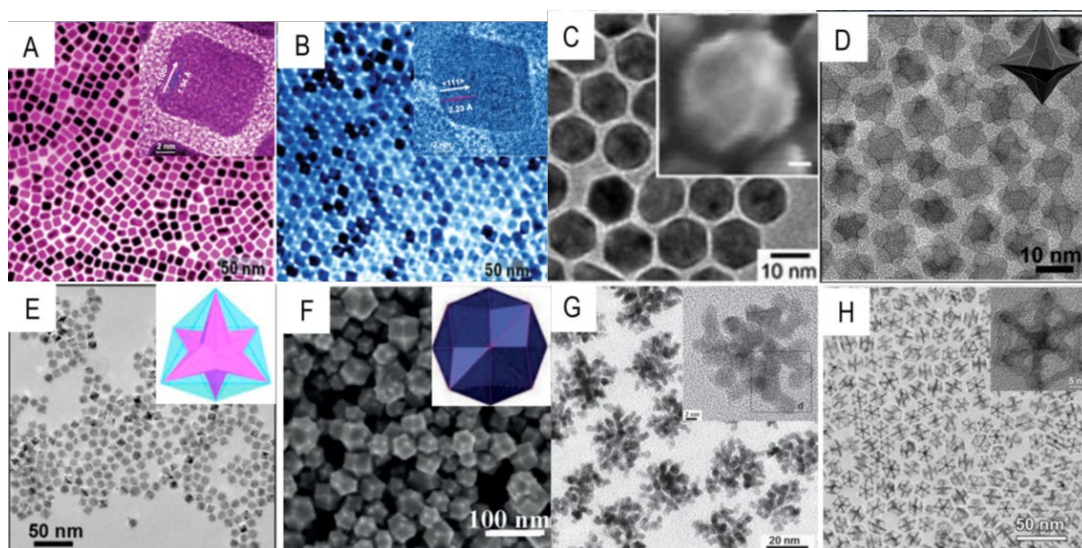
#### 1.4.3 Nanocatalizadores de nueva generación

Una vez descritos los factores que determinan la actividad catalítica, la mayor parte de los grupos de investigación se encuentran centrados en el diseño de nuevos métodos de síntesis que permitan controlar el tamaño, la composición, la forma de las nanopartículas. Los nanocatalizadores que cumplen con estas características se les conoce como catalizadores de nueva o “tercera generación”. Las primeras nanopartículas reportadas con tamaño homogéneo y forma definida son las de metales nobles como el Pt, Pd o Au. En la Figura 1.10 se presentan diferentes formas de nanopartículas de Pd [31].



**Figura 1.10** Diferentes formas de nanopartículas de Pd obtenidas por microscopía electrónica de transmisión [31].

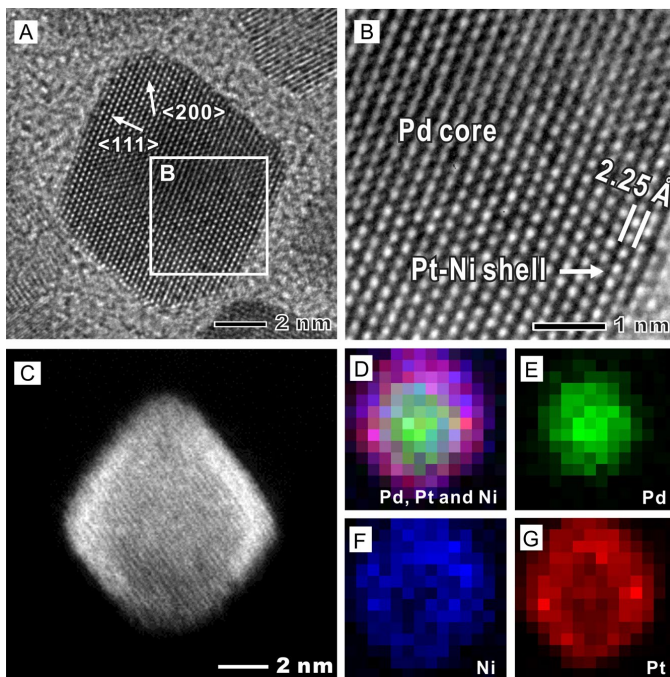
En años recientes se iniciaron estudios en sistemas bimetalicos basados en Pt. El más investigado como modelo es el PtNi, siendo este diseñado en varias formas con tamaños homogéneos. En la Figura 1.11 se presentan las diferentes formas de nanoparticulas de PtNi, en la que se observan nanoparticulas con un tamaño homogéneo y facetas bien definidas [32]. Las actividades másicas y específicas de éstas son varias veces superiores que los sistemas de Pt puro. Estos sistemas son muy activos para ORR, sin embargo tienen el inconveniente que en la mayoría de los casos tienen más de 50% de platino en su composición.



**Figura 1.11** Imágenes de microscopía electrónica de diferentes nanoestructuras de aleaciones de PtNi; a) cubos, b) octaedros, c) icosaedros, d) nanocristales cóncavos, e) nanocristales octaédricos, f) nanopartículas hexaédricas, g) nanocristales porosos y h) nanoframes [32].

Para disminuir la cantidad de platino en los catalizadores de tercera generación, se están desarrollando sistemas trimetálicos, ya sea como aleaciones desordenadas o como estructuras núcleo-coraza. En la Figura 1.12 se presentan imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para las nanopartículas de Pd@PtNi/C. Estas nanopartículas mostraron una actividad másica de  $2.5 \text{ Amg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , que es aproximadamente 12 veces mayor a la reportada para Pt/C [33].

El estudio de estas nanopartículas está cobrando gran atención en el diseño de nuevos electrocatalizadores para la reducción de oxígeno, poniendo énfasis en disminuir siempre la cantidad de platino a utilizar en los catalizadores sintetizados. En el presente trabajo de tesis doctoral se pretende sintetizar nanopartículas trimetálicas con bajo contenido de platino y con alta actividad másica y específica.



**Figura 1.12** a) Imagen de TEM de alta resolución de la nanopartícula tomada de un solo octaedro Pd@PtNi; b) imagen de TEM de alta resolución de la región marcada en la figura 1.1 a ; c) imagen de TEM de campo oscuro de una nanopartícula octaédrica de Pd@PtNi, de d) a g) para análisis elemental [33].

## 1.5 Conclusiones

Las celdas de combustible poliméricas son dispositivos electroquímicos que permiten producir electricidad a partir de la oxidación del hidrógeno y reducción de oxígeno, teniendo como subproductos únicamente agua y calor. Sin embargo, la cinética de la reacción de reducción de oxígeno es muy lenta, por lo que se requiere producir nuevos catalizadores que sean más activos, selectivos y estables para esta reacción. Los primeros materiales en ser investigados para ser usados como catalizadores son las aleaciones bimetalicas basada en Pt, las cuales demostraron ser más activas que el platino puro. En



años recientes el interés científico se ha centrado en proponer nuevos métodos de síntesis que permitan controlar la forma, composición y tamaño de las nanopartículas, debido a que estas nanopartículas han demostrado ser al menos 10 veces más activas que las nanopartículas de platino para la reducción de oxígeno. Las últimas tendencias están encaminadas en el diseño de los nanocatalizadores con forma, composición y tamaño controlado, pero reduciendo en gran medida la cantidad de platino a emplear en los nanocatalizadores, por lo que, en esta tesis se pretende diseñar catalizadores trimetálicos con bajo contenido de platino y con alta actividad másica y específica para la reducción de oxígeno.

## Referencias

- [1] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **15**, 1513 (2011).
- [2] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **39**, 748 (2014).
- [3] J.L Reyes-Rodríguez, H. Cruz-Martínez, M.M. Tellez-Cruz, A. Velázquez-Osorio, O. Solorza-Feria, Recent contributions in the development of fuel cell technologies, in *Sustainable Energy Technologies*, Taylor and Francis-CRC (2018).
- [4] M.K. Debe, *Nature* **486**, 43 (2012).
- [5] L. Su, W. Jia, C.-M. Li, Y. Lei, *ChemSusChem* **7**, 361 (2014).
- [6] J. Rozière, D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 503 (2003).
- [7] V.M. Vishnyakov, *J. Power Sources* **130**, 61 (2004).
- [8] C. Sealy, *Materials Today* **11**, 65 (2008).
- [9] M.F. Mathias, J. Fleing, W. Lenhert, Diffusion media materials and characterization. En W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa (Eds.), *Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications*, Vol. 3, Cap.42; John Wiley & Sons, (2010).
- [10] V. Mehta, J.S. Cooper, *J. Power Sources* **114**, 32 (2003).
- [11] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 1297 (2003).
- [12] E. Middelmann, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, E. de Waal, *J. Power Sources* **118**, 44 (2003).

- [13] R.A. Antunes, M.C. De Oliveira, G. Ett, V. Ett, *J. Power Sources* **196**, 2945 (2011).
- [14] J. Wang, H. Wang, *Fuel Cells* **12**, 989 (2012).
- [15] A.A. Gewirth, M.S. Thorum, *Inorg. Chem.* **49**, 3557 (2010).
- [16] T. Jacob, *Fuel Cells* **6**, 159 (2006).
- [17] S. Thomas, M. Zalbowitz, Fuel cells—green power, Los Alamos, New Mexico, USA (2000).
- [18] N.M. Marković, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117 (2002).
- [19] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells* **1**, 105 (2001).
- [20] H.S. Wroblowa, G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.* **69**, 195 (1976).
- [21] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **29**, 1527 (1984).
- [22] R.R. Adžić, J.X. Wang. *J. Phys. Chem. B* **102**, 8988 (1998).
- [23] D. Li, H. Lv, Y. Kang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **7**, 509 (2016).
- [24] M. Shao, Q. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, *Chemical reviews* **116**, 3594 (2016).
- [25] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical reviews* **112**, 2373 (2011).
- [26] C. Wang, D. Van der Vliet, K.L. More, N.J. Zaluzec, S. Peng, S. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson, A.P. Paulikas, G. Karapetrov, D. Strmcnik, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, *Nano Letters* **11**, 919 (2010).
- [27] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmcnik, J.A. Schlueter, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19365 (2009).
- [28] S.I. Choi, S. Xie, M. Shao, N. Lu, S. Guerrero, J.H. Odell, J. Park, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia, *ChemSusChem* **7**, 1476 (2014).
- [29] J. Wu, L. Qi, H. You, A. Gross, J. Li, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11880 (2012).
- [30] J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A., Hansen, T.F Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nature chemistry* **1**, 552 (2009).
- [31] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* **5**, 6352 (2012).
- [32] J. Lai, R. Luque, G. Xu, *ChemCatChem* **7**, 3206 (2015).
- [33] S. I. Choi, M. Shao, N. Lu, A. Ruditskiy, H.C. Peng, J. Park, S. Guerrero, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia, *ACS nano* **8**, 10363 (2014).

# **CAPÍTULO 2**

## **Fundamento Teórico y Modelado de Catalizadores**

## 2. 1 Introducción

El diseño de catalizadores que tengan las propiedades de ser activos, selectivos y estables representa un gran desafío para la química, la física y la ciencia de los materiales. Al momento de diseñar nanocatalizadores es necesario tener suficiente conocimiento de los factores que determinan la actividad catalítica para una determinada reacción. Las propiedades catalíticas de los nanomateriales son determinadas por su estructura electrónica, la cual puede ser modificada cambiando la composición, forma y tamaño de las nanopartículas [1].

Una de las reacciones que ha cobrado gran importancia en las últimas décadas es la reacción de reducción de oxígeno (ORR), la cual ha sido discutida en el capítulo 1 de esta tesis. Esta reacción tiene el inconveniente de ser muy lenta, por lo que requiere de materiales catalíticos selectivos para llevarse a cabo. Los estudios de los nanocatalizadores para la ORR se han desarrollado desde el punto de vista experimental y teórico. En las últimas décadas, el diseño teórico de nuevos nanocatalizadores ha crecido gracias al extraordinario progreso de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [1].

En los procesos catalíticos de superficie, la DFT puede proporcionar información sobre mecanismos de reacción y energías de interacción de moléculas con superficies metálicas, con suficiente precisión para describir la tendencia de la actividad catalítica [1]. Para el modelado de los nanocatalizadores para la reducción de oxígeno se han empleado varios predictores, tales como la energía de adsorción de intermediarios (O, O<sub>2</sub>, OH) y energía de la banda *d*. Los cuales han demostrado ser buenos para predecir la actividad catalítica de las nanopartículas hacia la ORR en medio ácido [2].

En la primera sección de este capítulo se presentan los fundamentos de la teoría de funcionales de la densidad, así como de la dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD). Estos son los métodos empleados para explorar de manera eficiente la superficie de energía potencial de los cúmulos de metales de transición de interés en esta tesis. Posteriormente, se presenta la correlación entre los resultados obtenidos de los cálculos de primeros principios y los resultados obtenidos experimentalmente. Finalmente, se

presentan los antecedentes del diseño teórico de nanocatalizadores a base de Pt y Pd, y se dan las conclusiones de este capítulo.

## 2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

El modelado de los materiales se puede realizar con diferentes niveles de teoría. Estos se dividen en diferentes categorías, entre los cuales se pueden citar los métodos de mecánica molecular y los métodos de primeros principios o *ab-initio*. Actualmente, los métodos *ab-initio* son los más empleados para los cálculos de estructura electrónica. Entre los métodos de primeros principios, la DFT es la más empleada para cálculos de estructura electrónica, debido a que permite obtener resultados muy precisos en un corto tiempo.

La DFT se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn [3] y Kohn-Sham [4]. De acuerdo con el primer teorema de Hohenberg-Kohn, la energía del estado basal,  $E$ , de un sistema de muchos electrones con un potencial externo  $v(r)$  puede ser expresado en función de la densidad  $\rho$  [5];

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho] \quad (2.1)$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad electrónica,  $T[\rho]$  es la energía cinética y  $V_{ee}[\rho]$  es la interacción electrón-electrón. Para resolver la ecuación anterior se han desarrollado varias aproximaciones, una de ellas es la introducción de los orbitales tipos Gaussianos. En la combinación lineal de los orbitales tipos Gaussianos (LCGTO, por sus siglas en ingles), los orbitales de Kohn-Sham son expandidos en orbitales atómicos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \mu(r) \quad (2.2)$$

con  $\mu(r)$  que representa un orbital atómico y  $c_{\mu i}$  los coeficientes de los orbitales moleculares. Con la expansión LCGTO la densidad electrónica es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \mu(r)v(r) \quad (2.3)$$

donde  $P_{\mu\nu}$  representa un elemento de la matriz de densidad. Por lo que, usando la expansión LCGTO para los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica, la energía del campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés) puede ser calculada de la siguiente manera:

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu, \nu || \sigma, \tau \rangle + E_{XC}[\rho] \quad (2.4)$$

donde  $H_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz Hamiltoniana del núcleo, que se construye a partir de la energía de atracción cinética y nuclear de los electrones y describen el movimiento de un electrón con respecto al núcleo. El segundo término de la acción 2.4 es la energía de repulsión Coulombica. El termino Coulombico introduce un escalamiento formal de  $N^4$ . El último término es para el cálculo de la energía de intercambio y correlación. El símbolo  $||$  denota el operador de Coulomb. De la ecuación 2.4 el cálculo de la energía de la repulsión Coulombica es la que mayor recurso computacional requiere. En el programa deMon2k, el escalamiento de  $N^4$  del cálculo de la energía de repulsión Coulombica es evitado por la introducción de la densidad auxiliar [6, 7]. Esta densidad auxiliar,  $\tilde{\rho}(r)$ , se expande en funciones primitivas de Gaussian Hermite  $\bar{k}(r)$  que son centrados en los átomos [6, 7];

$$\tilde{\rho}(r) = \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \bar{k}(r) \quad (2.5)$$

Con la expansión de LCGTO para la  $\tilde{\rho}(r)$ , se puede obtener la siguiente expresión de energía:

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu, \nu || \bar{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},\bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle + E_{XC}[\rho] \quad (2.6)$$

Por lo que, solo integrales de repulsión electrónica de tres centros son necesarias. Sin embargo, al aplicar la densidad auxiliar,  $\tilde{\rho}(r)$ , para el cálculo de energía de intercambio y correlación, la ecuación 2.6 queda como:

$$E = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu, \nu || \bar{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},\bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle + E_{XC}[\tilde{\rho}] \quad (2.7)$$

Los errores que se pueden obtener con la ADFT con respecto a los valores experimentales dependen del tipo de funcional que se usa en los cálculos. Los errores más comunes de la ADFT usando la aproximación de funcionales de gradientes generalizados (GGA, por sus siglas en inglés) son de  $3 \pm 1$  pm para las longitudes de enlace y entre 5 y 10 kcal/mol para las energías de enlace.

### 2.3 Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer

La investigación de las estructuras de mínima energía de sistemas finitos es un tema de gran importancia. Es por este motivo, que varios grupos de investigación afines a la ciencia de los materiales, química y física están desarrollando métodos para explorar la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas ingles) de sistema complejos. La exploración detallada de la PES es una tarea costosa y compleja, ya que el número de isómeros aumentan considerablemente con respecto al tamaño del sistema. Por lo que, el éxito en la búsqueda de las estructuras de mínima energía está en el método que se emplea para explorar la PES.

Algunos ejemplos de los métodos que se han desarrollado para explorar la PES son el muestreo al azar, Monte Carlo Metrópolis, templado simulado, los algoritmos genéticos, la dinámica molecular, entre otros. Una revisión de estos se presenta en la referencia [8]. En años recientes las dinámicas moleculares de Born-Oppenheimer (BOMD, por sus siglas en inglés) han demostrado ser una metodología eficiente para explorar la superficie de energía potencial de sistemas complejos. Las BOMD se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer, esta aproximación parte del hecho de que los núcleos son más pesados que los electrones. Por lo que, los electrones se mueven mucho más rápidos que los núcleos, y se puede considerar que estos últimos se mantienen fijos en el espacio, mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. Las dinámicas moleculares son técnicas de simulación molecular que calculan las posiciones de las partículas en todo instante  $t$  aplicando las leyes del movimiento de la mecánica clásica

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I E_p(R_1 \dots R_N) \quad (2.8)$$

donde el potencial  $E_p$  es una función únicamente de las coordenadas  $R_1, R_2 \dots R_N$  de las  $N$  partículas del sistema. Para la metodología que se empleará en esta tesis, el potencial se determina mediante cálculos de estructura electrónica. Los métodos *ab-initio* para el cálculo de estructura electrónica parten de la ecuación de Schrödinger. La BOMD ofrece varias ventajas con respecto a los métodos mencionados previamente para explorar la PES, entre los que se destacan:

1. Todos los puntos que se generan en una BOMD están sobre la PES.
2. El uso de la BOMD tiene sentido químico.
3. La BOMD permite una detallada exploración de la PES.
4. La BOMD es un método eficiente y sencillo.
5. El método de la BOMD no es un procedimiento aleatorio.
6. La BOMD no requiere de parametrización.

La BOMD ha demostrado ser una estrategia muy eficiente para explorar la superficie de energía potencial de varios sistemas de metales de transición con un tiempo de simulación de hasta 200 ps. Algunos de los sistemas que se han estudiado con esta metodología son los cúmulos de sodio, paladio, cobre, carburos de molibdeno, óxidos de bismuto y entre otros [9-13]. En estos estudios, fueron encontradas nuevas estructuras de menor energía que no habían sido reportadas en la literatura. Por lo que, esta es la estrategia que se empleará en esta tesis para generar las estructuras iniciales de los cúmulos de  $M_nPd_n$  ( $M=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ), que posteriormente serán optimizadas a nivel de ADFT. A todas las estructuras optimizadas, se les realizará el análisis de frecuencias a fin de discernir entre puntos críticos de mínimos y estados de transición.

## **2.4 Revisión de Estudio Teórico de Catalizadores para la ORR**

Los cálculos de primeros principios (DFT) no pueden describir todos los átomos de una nanopartícula, por lo que es necesario seleccionar una estrategia para limitar el número de átomos tratados explícitamente en los cálculos y que al mismo tiempo permita obtener información relevante sobre el material bajo estudio. Actualmente, existen dos tipos de métodos para abordar el modelado de los nanocatalizadores: el método de cúmulo y el



método de bloques [14]. A continuación, se describe brevemente cada uno de estos métodos.

En el método de cúmulo se utiliza un cúmulo con un determinado número de átomos. En este enfoque, el tamaño del cúmulo determina el costo computacional y en general esta es una metodología que representa mejor el estudio de las nanopartículas, debido a que considera los efectos de los bordes de las nanopartículas. Existen dos maneras para seleccionar la geometría del cúmulo sobre el cual se pretende evaluar la reacción de reducción de oxígeno; 1) investigando la estructura de estado basal del cúmulo y 2) proponiendo una estructura con forma definida, tal como octaedros, icosaedros, cubos, entre otros [14]. Este enfoque de cúmulos es el que será utilizado en esta tesis para proponer nuevos catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.

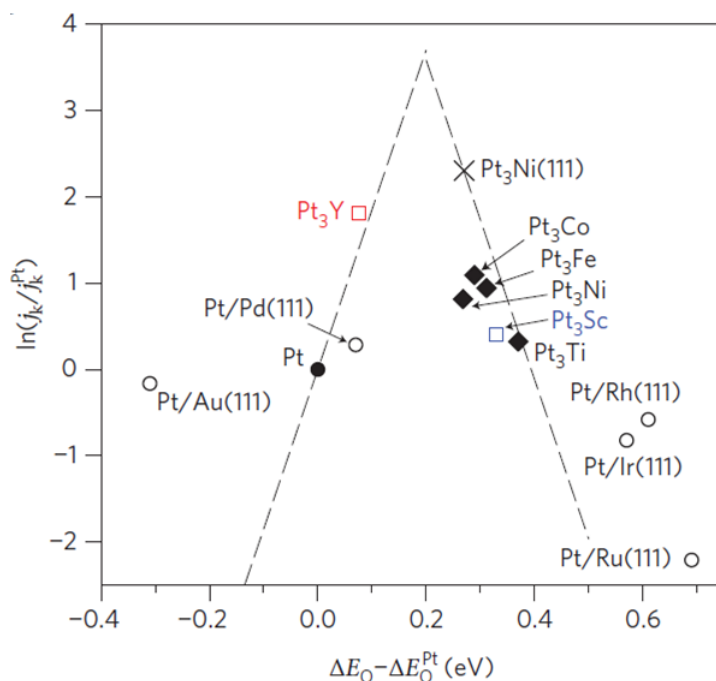
En el método de bloque la superficie de la nanopartícula es representada por medio de un bloque de átomos. Este bloque se repite infinitamente en 3 dimensiones. El tamaño de la superficie de la celda unitaria determina el costo computacional, la celda unitaria debe ser lo suficientemente grande, de tal manera que los adsorbatos en celdas unitarias vecinas no interactúen [14].

#### 2.4.1 Predictores de Actividad Catalítica para la ORR

Estudios teóricos con la DFT provee información útil respecto al mecanismo e intermediarios de la reducción de oxígeno. En años recientes varios grupos de investigación alrededor del mundo están enfocados en correlacionar las energías de adsorción de las especies involucradas en la reducción de oxígeno con las actividades catalíticas obtenidas experimentalmente. En 2004, Nørskov y colaboradores correlacionaron las actividades catalíticas con las energías de adsorción O y OH sobre varios metales de transición, obteniendo como resultado una tendencia tipo volcán [2]. Se concluyó que el elemento más activo para la reducción de oxígeno en medio ácido es el platino. Sin embargo, también se observó que aún existe una pequeña brecha para la investigación de nuevos catalizadores más activos que el Pt [2].

Una vez que se demostró que la energía de adsorción de oxígeno es un descriptor de la actividad catalítica, se continuó con la investigación extendiendo esto a sistemas bimetalicos basados en platino. Al correlacionar las actividades catalíticas con las energías de adsorción de oxígeno sobre sistemas bimetalicos. Se encontró nuevamente una tendencia tipo volcán [15]. Se observa que sistemas bimetalicos son más activos que el platino puro para la reducción de oxígeno en medio ácido. También se determinó que los catalizadores más activos deberían tener Pt una energía de adsorción menor que la del platino de hasta 0.4 eV [15]. En 2009 Nørskov y colaboradores [16] introdujeron el concepto de energía de adsorción relativa a Pt, con el objetivo de observar mejor la tendencia de las actividades catalíticas y las energías de adsorción del oxígeno en función del Pt.

En la Figura 2.1 se presenta los resultados obtenidos de las actividades catalíticas y energías de adsorción de O relativas a Pt. En esta figura se ilustra el progreso en el diseño de catalizadores para la reducción de oxígeno, ya que varios nanomateriales muestran ser más activos que platino [16].



**Figura 2.1** Energía de adsorción de O y actividad catalítica con respecto al Pt [16].

También se ha estudiado al OH como predictor de la actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno sobre sistemas puros, bimetálicos y con respecto al platino. El conocimiento generado para el OH es muy similar al desarrollado para O, el cual ha sido descrito detalladamente. Para el OH, la energía de adsorción óptima debe ser 0.1 eV menor que para el Pt [17]. Otro predictor empleado para determinar la actividad catalítica es el centro de la banda  $d$  [18]. Sin embargo, en la literatura aún existen algunas contradicciones para usarlo como un predictor determinante de actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno.

#### 2.4.2 Modelado de Catalizadores Basados en Pt

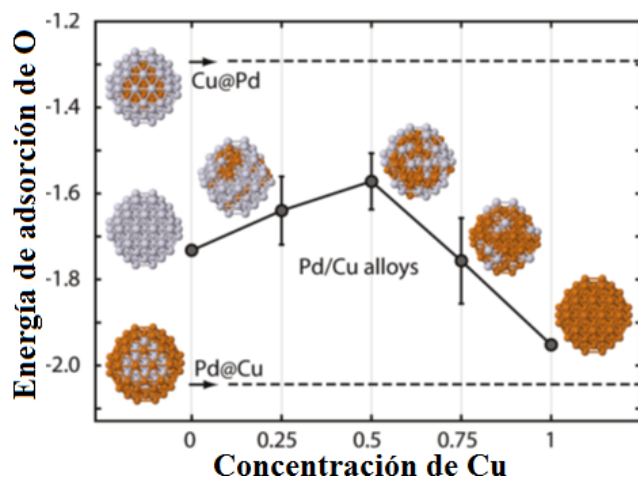
Los materiales basados en Pt han sido ampliamente estudiados teóricamente para proponer catalizadores más activos para la reducción de oxígeno. En esta sección se presentan los avances logrados en el modelado de los catalizadores con el enfoque de cúmulos usando la DFT, debido a que, en la parte teórica de la tesis, este enfoque será empleado. El modelado de la reducción de oxígeno sobre cúmulos pequeños de núcleo-coraza de  $M_1@Pt_{12}$  ( $M=Ni$  and  $Cu$ ) demostró que las estructuras  $M_1@Pt_{12}$  pueden ser buenos candidatos para la reducción de oxígeno en medio ácido [19, 20]. Los cúmulos pequeños proporcionan información relevante para la reducción de oxígeno. Sin embargo, en años recientes el interés se ha centrado sobre cúmulos bimetálicos de tamaño nanométrico. En 2011, di Paola y colaboradores evaluaron la adsorción de oxígeno sobre cúmulos bimetálicos de 13 a 55 átomos. Las energías de adsorción de oxígeno que se calcularon para los sistemas de PtNi fueron menores que para los sistemas de Pt puro [21]. Estas energías de adsorción demuestran que sistemas bimetálicos son más activos que los de puro Pt para la ORR. Mas recientemente, se desarrollaron otros estudios sobre sistemas de  $M_{13}@Pt_{42}$  ( $M=Al$  y  $W$ ) [22, 23]. En estos estudios confirmaron que los sistemas bimetálicos son más activos que el puro Pt.

Continuando el estudio sobre nanopartículas de 55 átomos, Shin y colaboradores [24] desarrollaron un estudio muy extenso sobre sistemas de  $M_{13}@Pt_{42}$  ( $M=Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir$  y  $Au$ ), usando como predictores de la actividad catalítica al O y al OH, y determinaron que las 11 estructuras núcleo-coraza pueden ser más activas que el puro

Pt<sub>55</sub> [24]. Después, se desarrollaron estudios sobre estructuras octaédricas truncadas de Ti@Pt [25, 26]. En estos estudios, se demostró que las energías de adsorción de las especies sobre las nanopartículas de Ti@Pt son menores con respecto a los sistemas de Pt puro [25, 26]. Los estudios teóricos sobre nanopartículas han permitido proponer nuevos catalizadores con bajo contenido de platino para la reducción de oxígeno. Sin embargo, aún es necesario reducir más el contenido de platino o en el mejor de los casos desarrollar catalizadores libres de Pt.

### 2.4.3 Modelado de Catalizadores Basados en Pd

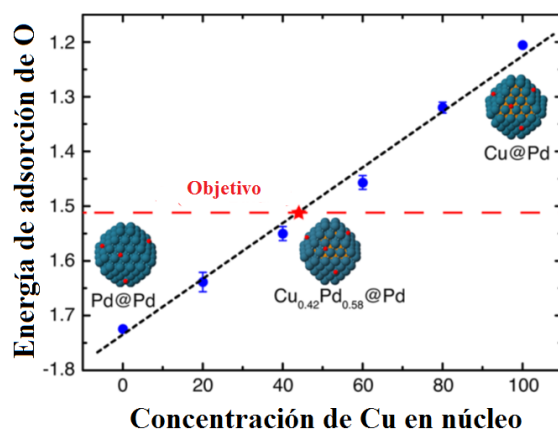
Un enfoque empleado en el diseño de catalizadores es reducir o eliminar el contenido de Pt a utilizar en los materiales. En este sentido, los materiales basados en paladio han cobrado gran importancia como catalizadores libres de Pt. Henkelman y colaboradores evaluaron teóricamente la actividad catalítica de nanopartículas de aleaciones desordenadas de Pd/Cu [27]. Las nanopartículas de Pd/Cu fueron modeladas con varias composiciones, usando la energía de adsorción de O como predictor de la actividad catalítica para la reducción de oxígeno. En la Figura 2.2 se presentan las energías de adsorción de O en función del contenido de Cu en los sistemas. Se determinó que el mejor catalizador es el que tiene 50% Cu y 50% Pd.



**Figura 2.2** Energía de adsorción de oxígeno sobre nanopartículas de Pd/Cu. Las esferas grises y amarillas oscuras indican átomos de Pd y Cu, respectivamente [27].

En 2012, Henkelman y colaboradores desarrollaron otro estudio sobre sistemas basado en Pd [28]. El estudio se centró sobre cúmulos de núcleo-coraza, el modelado consistió en un cúmulo con la forma de un octaedro truncado de 140 átomos, de los cuales 44 se encontraban en el núcleo y los 96 restantes en la coraza. El objetivo era evaluar el efecto de la composición de núcleo sobre las energías de adsorción de oxígeno [28].

En la Figura 2.3 se presentan la energía de adsorción de O sobre las nanopartículas núcleo-coraza con diferentes composiciones de Cu en el núcleo. Se observa que el mejor catalizador es aquel que tiene una composición en el núcleo de 42 % de Cu y 58 % de Pd, y una coraza de Pd. Se espera que este catalizador presente una actividad catalítica similar al reportado para Pt para la reducción de oxígeno en medio ácido [28].



**Figura 2.3** Energía de adsorción de O sobre nanopartículas de núcleo-coraza de PdCu@Pt.

Esferas amarillas, azules y rojas representan los átomos de Cu, Pd y O, respectivamente [28].

Al demostrarse que los catalizadores basados en Pd son buenos candidatos para la reducción de oxígeno, las investigaciones sobre estos sistemas continuaron con un estudio sobre nanopartículas de núcleo-coraza de  $M_1@Pd_{12}$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd$ ) [29]. Las energías de adsorción de O demostraron que los sistemas bimetalicos son más activos que las constituidas de puro Pd. En años más recientes, Zhang y colaboradores desarrollaron otra investigación sobre icosaedros de  $M@Pd_{12}$ , dobles icosaedros de  $M_2@Pd_{17}$  y nanocables [30]. Los autores encontraron que los nanocables podrían ser candidatos atractivos para la reducción de oxígeno en una celda de combustible polimérica. También

se han desarrollado varios estudios teóricos sobre sistemas bimetalicos basados en Pd empleado el enfoque de superficie [31-33], los resultados obtenidos en estos estudios concuerdan con lo investigado con el enfoque de cúmulos o nanopartículas.

Hasta el momento, los sistemas bimetalicos basados en paladio con tamaño nanométrico no han sido muy estudiados. Por lo que el estudio de estos sistemas es un tema de gran interés en el diseño de catalizadores libres de platino para la reducción de oxígeno. Una motivación adicional es el estudio teórico de catalizadores trimetalicos de MPdPt (M= metales de transición  $3d$ ), ya que se ha demostrado experimentalmente que, adicionando un pequeño porcentaje de Pt a los sistemas bimetalicos basados en Pd, la actividad catalítica de los sistemas trimetalicos se incrementa significativamente con respecto a los sistemas bimetalicos basado en Pd [34, 35].

## 2.4 Conclusiones

La DFT es una metodología muy empleada para el estudio teórico de los nanocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno. Para correlacionar los datos teóricos y los resultados experimentales generalmente se emplean las energías de adsorción de las especies que intervienen en la reacción (O, O<sub>2</sub>, OH) y centro de la banda  $d$ . La correlación entre la teoría y experimento ha sido muy exitosa, lo que ha llevado a proponer nuevos catalizadores empleando la DFT. Los primeros estudios teóricos fueron enfocados sobre sistemas basados en Pt. Sin embargo, en años recientes los estudios teóricos sobre sistemas bimetalicos basados en paladio han cobrado gran importancia, ya que presentan actividades catalíticas similares a las de Pt. Hasta el momento los estudios sobre sistemas bimetalicos basado en Pd con tamaño nanométrico son escasos. Además, el diseño y estudio teórico de sistemas trimetalicos obtenidos adicionando un pequeño porcentaje de Pt a los sistemas bimetalicos basados en Pd resultan de gran interés.

## Referencias

- [1] J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, *Nat. Chem.* **1**, 37 (2009).
- [2] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, R. J., Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004).

- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [5] R.G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press (1989).
- [6] A.M. Köster, J.U. Reveles, J.M. del Campo, *J. Chem. Phys.* **121**, 3417 (2004).
- [7] P. Calaminici, A. Alvarez-Ibarra, D. Cruz-Olvera, V.D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa-Martínez, G. Geudtner, A. Goursot, D. Mejía-Rodríguez, D.R. Salahub, B. Zuniga-Gutierrez, A.M. Köster, Auxiliary Density Functional Theory: From Molecules to Nanostructures, in "Handbook of Computational Chemistry", J. Leszczynski et al. (eds.), p. 1-67, Springer Science+Business Media Dordrecht (2015).
- [8] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [9] A.M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D.R. Roy, J.U. Reveles, S.N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12192 (2011).
- [10] J.M. Vásquez-Pérez, G.U. Gamboa Martínez, A.M. Köster, P. Calaminici, *J. Chem. Phys.* **131**, 124126 (2009).
- [11] P. Calaminici, M. Pérez-Romero, J.M. Vásquez-Pérez, A.M. Köster, *Comp. Theor. Chem.* **1021**, 41 (2013).
- [12] D. Cruz-Olvera, P. Calaminici, *Comp. Theor. Chem.* **55**, 1078 (2016).
- [13] G. Geudtner, P. Calaminici, A.M. Köster, *J. Phys. Chem. C* **117**, 13210 (2013).
- [14] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Cat.* **45**, 71 (2000).
- [15] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **118**, 2963 (2016).
- [16] J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov. *Nat. Chem.* **1**, 552 (2009).
- [17] I.E. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ Sci.* **5**, 6744 (2012).
- [18] V.R Stamenkovic., B.S. Mun, M. Arenz, K.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nat. Mat.* **6**, 241 (2007).
- [19] Z. Yang, Y. Zhang, J. Wang, S. Ma, *Phys. Lett. A* **375** 3142 (2011).
- [20] Z. Yang, Z. Geng, Y. Zhang, J. Wang, S. Ma, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 118 (2011).
- [21] C. di Paola, F. Baletto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7701 (2011).

- [22] B.B. Xiao, Y.F. Zhu, X.Y. Lang, Z. Wen, Q. Jiang, *Sci. Rep.* **4**, 5205 (2014).
- [23] J.-R. Huo, X.-X. Wang, L. Li1, H.-X. Cheng, Y.-J. Su, P. Qian, *Sci. Rep.* **6**, 35464 (2016).
- [24] J. Shin, J.-H. Choi, P.-R. Cha, S. K. Kim, I. Kim, S.-C. Lee, D.S. Jeong, *Nanoscale* **7**, 15830 (2015).
- [25] P.C. Jennings, H.A. Aleksandrov, K.M. Neyman, R.L. Johnston, *Nanoscale* **6**, 1153 (2014).
- [26] A. Mahata, P. Bhauriyal, K.S. Rawat, B. Pathak, *ACS Energy Lett.* **1**, 797 (2016).
- [27] W. Tang, L. Zhang, G. Henkelman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1328 (2011)
- [28] L. Zhang, G. Henkelman, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20860 (2012).
- [29] X. Liu, C. Meng, Y. Han, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1350 (2013).
- [30] Y. Zhang, P. Gao, L. Zhang, Z. Yang, *J. Nanopart. Res.* **16**, 2225 (2014).
- [31] E. López-Chávez, A. Garcia-Quiroz, G. González-García, Y.A. Peña-Castañeda, J.A.I. Díaz-Góngora, F. de Landa Castillo-Alvarado, *Inter. J. Hydrogen Energy* **41**, 23281 (2016).
- [32] F. Fouda-Onana, O. Savadogo, *Electrochim. Acta* **54**, 1769 (2009).
- [33] E. Lopez-Chavez, A. Garcia-Quiroz, Y.A. Pena-Castaneda, F. de Landa Castillo-Alvarado, G. Cabanas-Moreno, J.M. Martínez-Magadán, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **15**, 151 (2012).
- [34] K. Suarez-Alcantara, D.C Martínez-Casillas, K.B. Zheng, Q. Zhu, M. Abdellah, M., D. Haase, T. Pullerits, O. Solorza-Feria, S.E. Canton, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 5358 (2014).
- [35] D.C. Martínez-Casillas, H.A. Calderon, V. Collins-Martínez, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12674 (2013).



# **CAPÍTULO 3**

## **Estructuras y Propiedades de Cúmulos Bimetálicos**

### 3.1 Introducción

En la reacción de reducción de oxígeno, los sistemas bimetalicos basados en Pd han sido de gran interés debido a que presentan actividades catalíticas similares a las de platino en medio ácido. Por lo que la investigación del ordenamiento atómico de estos sistemas sigue siendo un tema de gran importancia en la investigación científica.

En este capítulo se presentan los resultados teóricos obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, basado en las propiedades energéticas y estructurales de los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ). En la primera sección de este capítulo se presenta la metodología que se empleó para el estudio de estos sistemas. Posteriormente, se presenta la validación de la metodología de sistemas para los cuales se tomaron datos experimentales en fase gas disponibles en la literatura. En la sección 3.4, se presentan los resultados teóricos de las propiedades estructurales y energéticas calculadas para los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ). Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas acerca de estos cúmulos bimetalicos.

### 3.2 Detalles Computacionales

Todos los cálculos se realizaron con la teoría de funcionales de la densidad auxiliar en la formulación de Kohn-Sham usando la combinación lineal de orbitales tipo Gaussianos (LCGTO-KS-ADFT), tal como está implementada en el código deMon2k [1, 2]. El potencial de intercambio y correlación fue integrado numéricamente en una malla adaptativa [3]. La energía Coulombica fue calculada con el ajuste variacional propuesto por Dunlap y colaboradores [4, 5]. Todos los cálculos se desarrollaron con el funcional de intercambio y correlación de PBE98-PBE96 [6, 7] en combinación con la base orbital DZVP-GGA para los átomos de Co y Ni. Estas bases están optimizadas para los funcionales de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [8]. El átomo de Pd fue descrito usando un potencial efectivo quasi-relativista de 18 electrones (QECP|SD) con su respectiva base de valencia [9]. En todos los cálculos de estructura electrónica se emplearon las funciones auxiliares GEN-A2\* [8].

Para cada tamaño de cúmulo, se estudiaron varias docenas de geometrías iniciales con el objetivo de determinar la estructura más estable para cada tamaño de sistema. Las estructuras iniciales fueron extraídas de las trayectorias de las dinámicas moleculares de Born-Oppenheimer (BOMD). Estas trayectorias fueron corridas a 2000 K con una longitud de hasta 50 ps. Para controlar la temperatura durante las corridas de BOMD se empleó un termostato encadenado de Nosé-Hoover de tres cadenas [10-12]. A todas las estructuras obtenidas de la BOMD se les realizó una optimización de geometría sin ninguna restricción, usando el método de optimización quasi-Newton en coordenadas internas deslocalizadas [13]. A las estructuras que resultaron ser de menor energía se les realizó un análisis de frecuencia, a fin de caracterizarlas como mínimo o como estados de transición en las varias superficies de energía potencial. Las frecuencias armónicas fueron obtenidas por la diagonalización de la matriz cartesiana de las constantes de fuerza de las masas ponderadas.

### **3.3 Resultados y Discusión**

#### **3.3.1 Validación de la Metodología**

A fin de determinar la metodología más eficiente a emplearse para realizar los cálculos de varias propiedades energéticas y determinar las estructuras de los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ), se emplearon varios funcionales de intercambio y correlación, así como bases orbitales y conjuntos de funciones auxiliares. Es necesario enfatizar que la mejor metodología para este estudio es la que resultó tener un buen compromiso para reproducir al mismo tiempo propiedades estructurales y energéticas en razonable acuerdo con el experimento.

Los resultados presentados en esta sección son los que mejores resultados proporcionaron para los sistemas usados en este estudio. Las propiedades usadas para validar la metodología fueron: la distancia de enlace, frecuencias vibracionales, energías de enlace, afinidad electrónica y potencial de ionización. Estas se seleccionaron debido a que existen datos experimentales en fase gas para los dímeros de  $Co_2$ ,  $Ni_2$  y  $Pd_2$  para su comparación con los resultados teóricos obtenidos en esta tesis.

En la Tabla 3.1 se presenta la comparación entre los cálculos teóricos y datos experimentales de las longitudes de enlace y de las frecuencias de los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$ , y  $\text{Pd}_2$ . Para las longitudes de enlace, se dispone de datos experimentales únicamente para el dímero de  $\text{Ni}_2$ . La distancia de enlace de  $\text{Ni}_2$  se midió usando espectroscopía de ionización resonante de dos fotones (R2PI) con detección de espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOFMS). Experimentalmente se obtuvo una longitud de enlace de  $2.154 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  [14], la cual es  $0.056 \text{ \AA}$  más corta que la calculada en este estudio. Este resultado está en acuerdo razonable con el experimento, considerando que los cálculos están hechos con la aproximación de GGA. Para el caso de las frecuencias vibracionales se dispone de datos experimentales para los tres dímeros estudiados. La frecuencia de  $\text{Co}_2$  fue obtenida con espectroscopia Raman y para los dímeros de  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$  se obtuvo con espectroscopía de fotoelectrones de iones negativos (NIPES) [15, 16]. Se observa que las frecuencias calculadas tienen una muy buena concordancia con los valores experimentales

**Tabla 3.1.** Datos teóricos y experimentales de longitud de enlace ( $\text{\AA}$ ) y frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$ .

Dímeros	Distancia de enlace		Frecuencias	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
$\text{Co}_2$	2.14	---	251	$296.8 \pm 5.4$ [15]
$\text{Ni}_2$	2.21	$2.154 \pm 0.0004$ [14]	280	$280 \pm 20$ [16]
$\text{Pd}_2$		---	214	$210 \pm 10$ [16]

En la Tabla 3.2 se presenta la comparación entre los resultados teóricos y los datos experimentales para la energía de enlace, afinidad electrónica y potencial de ionización de los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$ , y  $\text{Pd}_2$ . La energía de enlace del dímero  $\text{Co}_2$  fue calculada con TOFMS a  $2000 \text{ K}$  ( $1726.85 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Se observa una ligera diferencia entre la energía calculada y el valor experimental. Está reportado que la DFT sobreestima el valor experimental de la energía de enlace de este dímero [8]. La energía de enlace para el dímero de  $\text{Ni}$  fue medido con TOFMS, mientras que para el  $\text{Pd}_2$  se empleó una espectrometría de masas. Para la energía de enlace de los dímeros de  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$ , el acuerdo entre los resultados

teóricos y los datos experimentales es razonable, lo cual demuestra la confiabilidad de la metodología empleada en este estudio.

La afinidad electrónica de los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$  fue medida con NIPES [16, 20], en la comparación entre los datos experimentales y los calculados, en el caso del dímero de  $\text{Co}_2$  existe una diferencia entre el valor experimental y teórico y para los otros dos dímeros la concordancia entre los valores experimentales y calculados es muy razonable. Finalmente, el potencial de ionización del dímero de Co fue medido con un espectrómetro de masas de haz de iones guiados (GIBMS) [21], el dímero de  $\text{Ni}_2$  fue medido con la misma técnica con la cual fue medida la distancia de enlace de este sistema [14]. Para el sistema de  $\text{Pd}_2$ , la medición se realizó con espectrometría de masas a alta temperatura ( $\sim 2400$  °C) [22]. Los potenciales de ionización experimentales y los resultados calculados presentan gran concordancia. Esto demuestra la confiabilidad del método computacional empleado en este estudio.

**Tabla 3.2.** Datos teóricos y experimentales de propiedades energéticas (en eV) de los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$ , y  $\text{Pd}_2$ .

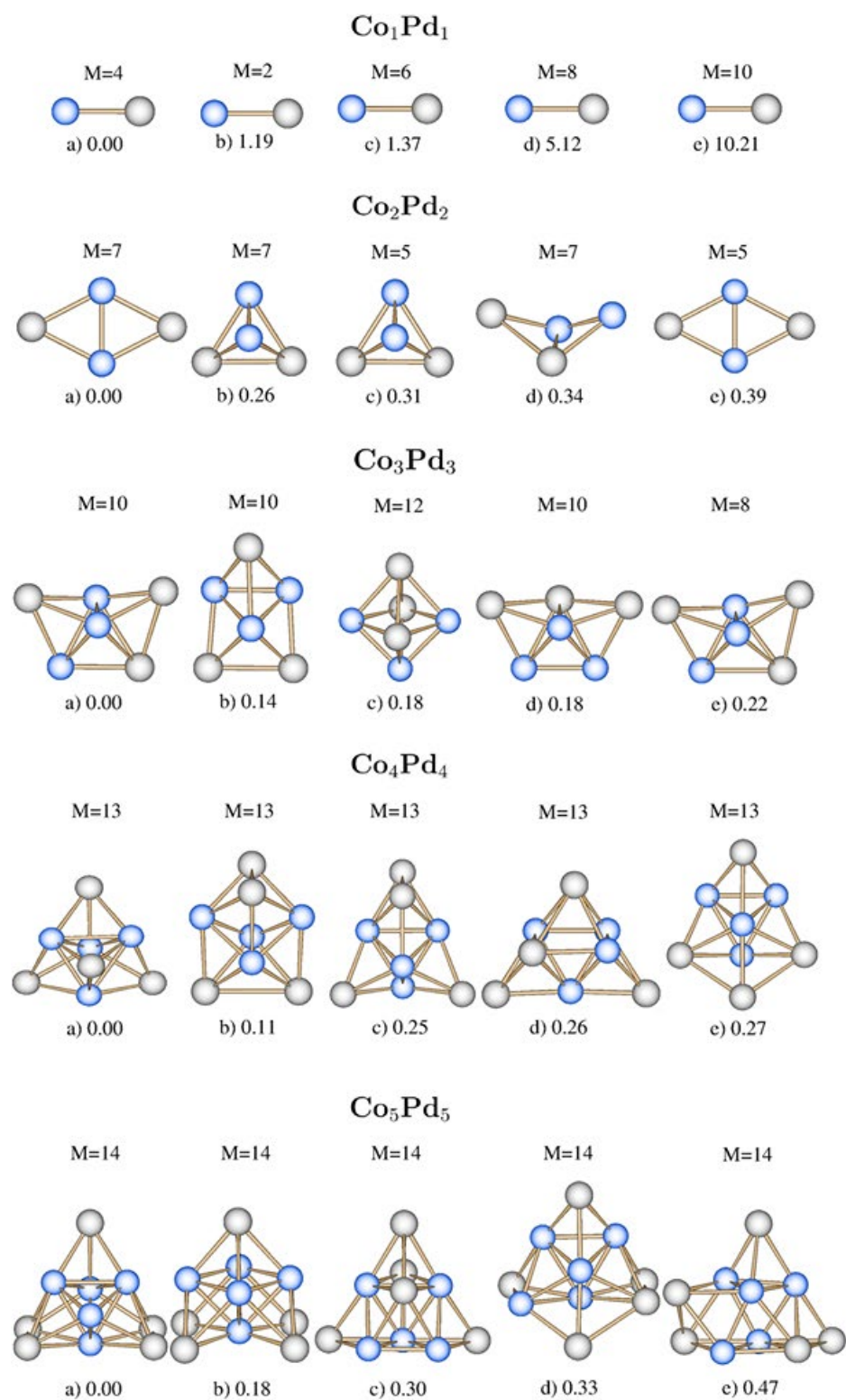
Dímeros	Energía de enlace		Afinidad electrónica		Potencial de ionización	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
<b>Co<sub>2</sub></b>	2.32	1.69±0.26 [17]	1.66	1.11±0.008 [20]	6.51	<6.42 [21]
<b>Ni<sub>2</sub></b>	2.67	2.068±0.01 [18]	1.05	0.926±0.01 [16]	7.51	7.43±0.025 [14]
<b>Pd<sub>2</sub></b>	1.25	1.03±0.16 [19]	1.63	1.685±0.008 [16]	7.61	7.7±0.3 [22]

En general, los resultados estructurales y energéticos aquí calculados para los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$  con la metodología presentada en la sección 3.2, muestran una satisfactoria concordancia con los datos experimentales reportados en la literatura. Por lo que se espera que las propiedades estructurales y energéticas que se calcularán para los cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) sean confiables y que puedan servir como guía para futuros experimentos sobre estos sistemas.

### 3.3.2 Propiedades Estructurales de Cúmulos de $X_nPd_n$ ( $X=Co$ y $Ni$ ; $n=1-10$ y $19$ )

En esta sección se resumen los resultados teóricos obtenidos en esta tesis acerca de los cúmulos de  $X_nPd_n$  ( $X=Co$  y  $Ni$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) [23-25]. Se estudiaron estos tamaños de cúmulos para elucidar la evaluación estructural de los sistemas bajo estudio. En las Figuras 3.1 y 3.2 se presentan las cinco estructuras que resultaron ser de menor de energía para los cúmulos de  $Co_nPd_n$  ( $n=1-5$  y  $n=6-10$ ). En estas figuras, las estructuras de menor energía para cada tamaño de cúmulo se muestran al lado izquierdo de la figura y se indican con letra a). Las energías relativas de los isómeros con respecto a la estructura de menor energía se dan en eV. Además, se reportan las multiplicidades de espín ( $M$ ) de todas las estructuras ilustradas en las figuras. La estructura más estable del dímero de  $CoPd$  es encontrada con multiplicidad de espín de 4 y se caracteriza por tener una longitud de enlace de 2.276 Å. Esta distancia de enlace es muy similar a la reportada en un estudio teóricos previo (2.23 Å) [26]. El primer isómero está a 1.19 eV sobre la estructura más estable y tiene con multiplicidad de espín de 2. El segundo isómero está a 1.37 eV de la estructura más estable. Los otros dos isómeros de este sistema tienen energías muy altas con respecto a la estructura más estable.

En el cúmulo de  $Co_2Pd_2$ , la estructura de mínima energía tiene la forma de un rombo y se encuentra con la superficie de energía potencial de septete. La estructura encontrada en este estudio como más estable, es muy similar a la que ha sido previamente reportada como estructura de mínima energía [26]. El primer isómero (b)) es un tetraedro con la misma multiplicidad de la estructura de mínima energía y se encuentra a 0.26 eV sobre la estructura más estable. El siguiente isómero (c)) tiene una forma similar del isómero (b)), pero con multiplicidad de espín de 5. Esta estructura es 0.31 eV menos estable que la estructura de mínima energía. La cuarta estructura se encuentra a 0.34 eV respecto a la estructura de más baja energía y tiene multiplicidad de espín de 7. Finalmente, la última estructura es similar a la estructura de más baja energía, pero con multiplicidad de espín de 5. Este cambio en la multiplicidad de espín hace que esta estructura sea 0.39 eV menos estable.



**Figura 3.1.** Estructuras, energías relativas y multiplicidad de espín de los cúmulos de Co<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-5). Las esferas grises representan a los átomos de Pd y las esferas azules representan a los átomos de Co.

La estructura más estable del cúmulo de  $\text{Co}_3\text{Pd}_3$  está caracterizada por tener una forma de una bipirámide pentagonal incompleta y es encontrada con multiplicidad de espín de 10. Esta estructura ha sido reportada previamente como la estructura de menor energía para este sistema, pero con diferente distribución de los átomos de Co y Pd [26]. La siguiente estructura (b)) tiene la misma multiplicidad de la estructura más estable, pero una forma diferente. El isómero (c)) es un octaedro con multiplicidad de espín de 12. Esta estructura se encuentra a 0.18 eV sobre la estructura más estable (Fig. 3.1). Las últimas dos estructuras son caracterizadas por tener la misma forma de la estructura más estable, pero estas difieren en la posición de los átomos y en multiplicidad de espín. Hasta este tamaño de cúmulo, se observa que, al aumentar el tamaño de los sistemas bajo estudio, la multiplicidad de espín aumenta.

Para el cúmulo de  $\text{Co}_4\text{Pd}_4$ , las cinco estructuras de menor energía tienen la misma multiplicidad de espín (13). La estructura más estable está compuesta por cinco tetraedros. Uno de estos tetraedros se encuentra en el núcleo de la estructura, conformada por 4 átomos de Co. En cada cara de este tetraedro crecen los otros cuatro tetraedros, todos ellos contienen un átomo de Pd en uno sus vértices. El primer isómero (b)) está a 0.11 eV sobre la estructura de mínima energía. Esta estructura ha sido reportada como la estructura de mínima energía en un estudio previo [26]. Esto demuestra que la BOMD es una excelente estrategia para explorar la superficie de energía potencial de estos cúmulos de metales de transición. Los siguientes tres isómeros de este cúmulo son estructuras casi isoenergéticas y son aproximadamente 0.25 eV menos estables que la estructura que resultó ser la más estable.

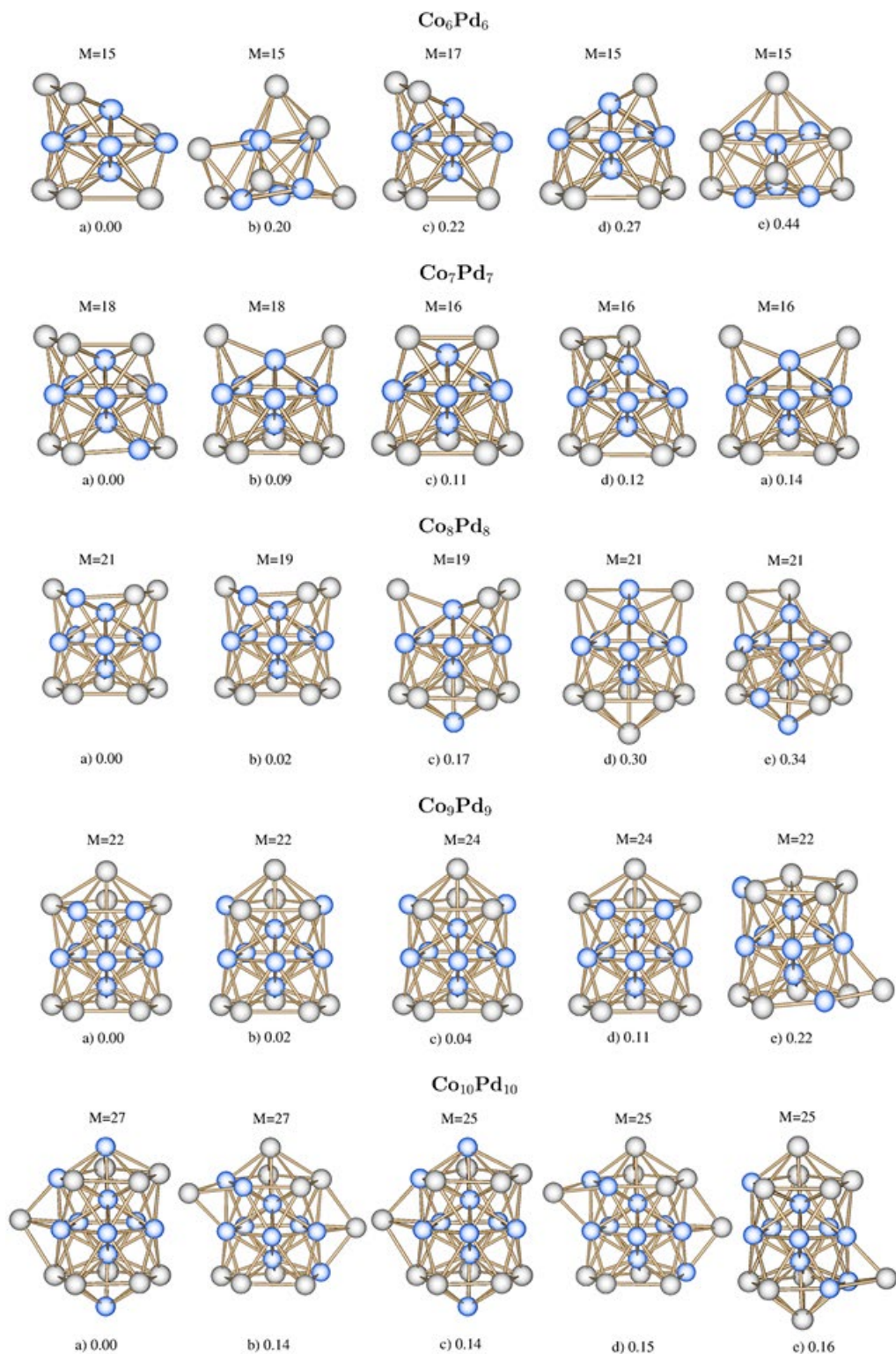
Las cinco estructuras de menor energía del cúmulo de  $\text{Co}_5\text{Pd}_5$  se encuentran con multiplicidad de espín de 14 y se representan en la última fila de la Fig. 3.1. La estructura de menor energía está formada por una estructura compacta que consiste en un núcleo compuesto por los cinco átomos de Co. Este núcleo se encuentra decorado por los cinco átomos de Pd. El isómero b) mantiene la misma base rectangular de la estructura de menor energía. Sobre esta base rectangular hay un rombo construido por cuatro átomos de Co y en la parte superior se encuentra el quinto átomo de Pd. Este isómero está a 0.18 eV sobre la estructura de mínima energía. La siguiente estructura estable (c)) se encuentra a 0.30 eV



por encima de la estructura más estable. Este isómero presenta una base pentagonal formada por tres átomos de Co y dos átomos de Pd. En la parte superior de la base se encuentra un tetraedro formado por tres átomos de Pd y dos átomos de Co. El isómero d) también presenta una base pentagonal, esta estructura resulta ser isoenergética a la estructura c). Finalmente, la última estructura estable posee una estructura menos compacta con respecto a las otras estructuras y por consiguiente resulta ser 0.47 eV menos estable que la estructura de menor energía. Esta estructura está formada por dos capas planas y un átomo de Pd en la parte superior. La primera capa está compuesta por dos átomos de Co y tres átomos de Pd. La segunda capa está compuesta por tres átomos de Co y un átomo de Pd (Fig. 1).

En la primera fila de la Fig. 3.2 se presentan las cinco estructuras más estables del cúmulo de  $\text{Co}_6\text{Pd}_6$ . Las estructuras a), b), d) y e) se encuentran con multiplicidad de 15, mientras que el isómero c) tiene multiplicidad de espín de 17. Este último isómero posee la misma estructura que la estructura más estable, pero se encuentra 0.22 eV por encima de ella. La estructura más estable está formada por un núcleo de bipirámide pentagonal, que contiene sólo un átomo de paladio (ver la Fig. 3.2). Los 5 átomos de Pd restantes están colocados alrededor de la bipirámide pentagonal. El primer isómero muestra una forma menos regular y se encuentra a 0.20 eV por encima de la estructura más estable. El isómero d) mantiene el mismo núcleo de bipirámide pentagonal de la estructura de menor energía, pero con diferente posición de los átomos de Pd colocados alrededor de la base y está a 0.27 eV por encima de la estructura más estable. Finalmente, el isómero (e) se encuentra a 0.44 eV por encima de la estructura más estable.

En la segunda fila de la Fig. 3.2 se presentan las cinco estructuras de más baja energía del cúmulo de  $\text{Co}_7\text{Pd}_7$ . La estructura más estable del cúmulo de  $\text{Co}_7\text{Pd}_7$  mantiene la misma base de bipirámide pentagonal de la estructura de menor energía del cúmulo de  $\text{Co}_6\text{Pd}_6$ . Las otras cuatro estructuras forman la bipirámide pentagonal con átomos de Co. La multiplicidad espín en las estructuras a) y b) es de 18, mientras que para los otros isómeros es 16. La diferencia entre los isómeros se debe a la posición de los átomos de Pd alrededor de la base de bipirámide pentagonal.



**Figura 3.2.** Estructuras, energías relativas y multiplicidad de espín de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=5-10$ ). Las esferas grises representan a los átomos de Pd y las esferas azules representan a los átomos de Co.

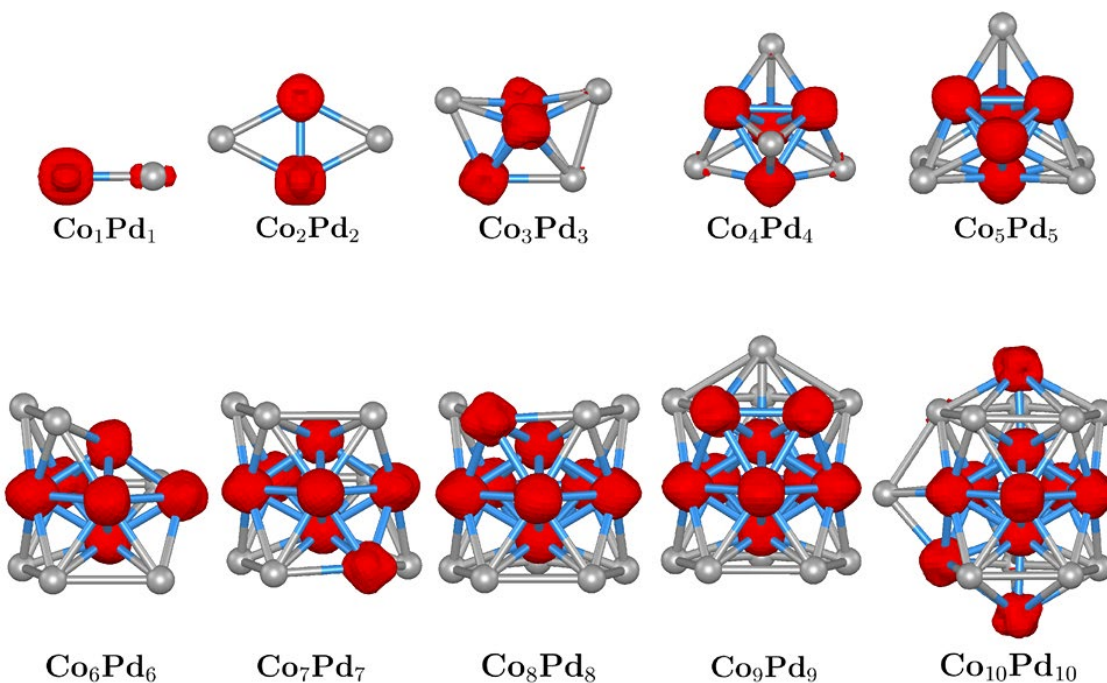
En la parte central de la Fig. 3.2 se presentan las estructuras más estables para el cúmulo de  $\text{Co}_8\text{Pd}_8$ . A partir de este tamaño podemos notar que se conserva el núcleo de bipirámide pentagonal formado por átomos de Co. Además, a partir de este tamaño de cúmulo, la diferencia de energía entre la estructura más estable y el isómero b) es pequeña. Esto se debe al hecho de que a medida que aumenta el tamaño del cúmulo, la superficie de energía potencial (PES) se vuelve más complicada, ya que diferentes estructuras pueden competir entre sí como las estructuras de menor energía. La estructura a) y b) son similares y casi isoenergéticas. La estructura de más baja energía tiene multiplicidad de espín de 21, mientras que la del isómero b) es 19. Los isómeros c), d) y e) tienen una base icosaédrica. El isómero c) es 0.17 eV menos estable que la estructura de menor energía y tiene multiplicidad de espín de 19. Las estructuras d) y e) son 0.30 y 0.34 eV menos estables que la estructura más estable, respectivamente. Ambos isómeros fueron encontrados con multiplicidad de espín de 21.

Como se observa en la cuarta fila de la Fig. 3.2, para el cúmulo de  $\text{Co}_9\text{Pd}_9$ , se encontraron tres isómeros (a), b) y c)) que compiten por la estructura de menor energía. Los primeros cuatro isómeros se forman a partir de una base pentagonal y sobre ella crece un icosaedro. Las estructuras a), b) y e) fueron encontrados con multiplicidad de espín de 22, mientras que los isómeros c) y d) con multiplicidad de espín de 24. El isómero d) está a 0.11 eV sobre la estructura de menor energía. Finalmente, el isómero e) presenta una estructura diferente respecto a los isómeros más estables (Fig. 3.2).

En el cúmulo de  $\text{Co}_{10}\text{Pd}_{10}$ , las estructuras a), c) y e) son caracterizadas por tener un doble icosaedro en la parte interna de la estructura. La estructura (a)) y el isómero b) tienen la multiplicidad de espín de 27, mientras que los tres isómeros restantes se encuentran con multiplicidad de espín de 25. Los isómeros de b) a e) son alrededor de 0.15 eV menos estables que la estructura más estable. En este tamaño de cúmulo, se observa que los átomos de Pd envuelven a un núcleo formado por átomos de Co. La formación de estructuras núcleo-coraza de  $\text{Co}@Pd$  se ha observado en estudios previos con diferentes composiciones de  $\text{CoPd}$  [27-30]. Por lo tanto, el interés posterior se centró en extender el estudio a un cúmulo de tamaño nanométrico. Para este fin se seleccionó el cúmulo de  $\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$ , el cual se discutirá más adelante.

Para demostrar que todas las estructuras más estables reportadas para los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ) son mínimas se les realizó el análisis de frecuencia. Los resultados se presentan en el Anexo 1. Todas las frecuencias calculadas son reales, lo cual demuestra que todas las estructuras reportadas previamente representan puntos de mínimos en las superficies de energía potencial estudiadas.

Como se mencionó anteriormente, la multiplicidad de spin de las estructuras más estables aumenta al aumentar el tamaño del cúmulo. Con el fin de obtener mayor comprensión sobre este tema y para saber cuáles son los sitios en los que se localiza la densidad de spin, se procedió a calcular la densidad de espín de todas las estructuras de menor energía para los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ). Los resultados son ilustrados en la Fig. 3.3. Como se puede observar de esta figura, la densidad de espín se concentra en los átomos de cobalto, por lo que la alta multiplicidad de espín de los cúmulos de  $\text{CoPd}$  se puede atribuir a estos átomos.



**Figura 3.3.** Densidad de espín (en color rojo) de las estructuras de menor energía de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ). Las esferas grises representan a los átomos de Pd mientras que las esferas azules representan a los átomos de Co.

En La Tabla 3.3 se presentan las longitudes de enlace promedios (en Å) de Co-Co, Co-Pd y Pd-Pd de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ). Las longitudes de enlace promedio se calcularon considerando la suma de las longitudes de los enlaces de los pares de átomos más próximos y dividiendo el resultado obtenido por el número de los enlaces más cercanos. La longitud enlace de Co-Co aumenta de  $n=2$  a  $n=4$ , para  $n=5$  tiende a disminuir ligeramente y después tiene un comportamiento oscilatorio moderado (ver Tabla 3.3). El enlace promedio Co-Pd, de  $n=1$  a  $n=3$  tiende a aumentar, para  $n=4$  disminuye, de  $n=5$  tiende a aumentar hasta  $n=10$ . Finalmente, la longitud de enlace de Pd-Pd aumenta con el tamaño del cúmulo hasta  $n=7$  mientras que de  $n=8$  a  $n=10$  tiene un comportamiento oscilatorio.

**Tabla 3.3.** Longitudes de enlace promedio (en Å) de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ).

Cúmulos	Co-Co	Co-Pd	Pd-Pd
$\text{Co}_1\text{Pd}_1$	---	2.276	---
$\text{Co}_2\text{Pd}_2$	2.253	2.445	---
$\text{Co}_3\text{Pd}_3$	2.441	2.515	2.648
$\text{Co}_4\text{Pd}_4$	2.527	2.497	---
$\text{Co}_5\text{Pd}_5$	2.434	2.523	2.832
$\text{Co}_6\text{Pd}_6$	2.423	2.544	2.834
$\text{Co}_7\text{Pd}_7$	2.433	2.551	2.851
$\text{Co}_8\text{Pd}_8$	2.444	2.559	2.837
$\text{Co}_9\text{Pd}_9$	2.441	2.566	2.857
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{10}$	2.427	2.623	2.814

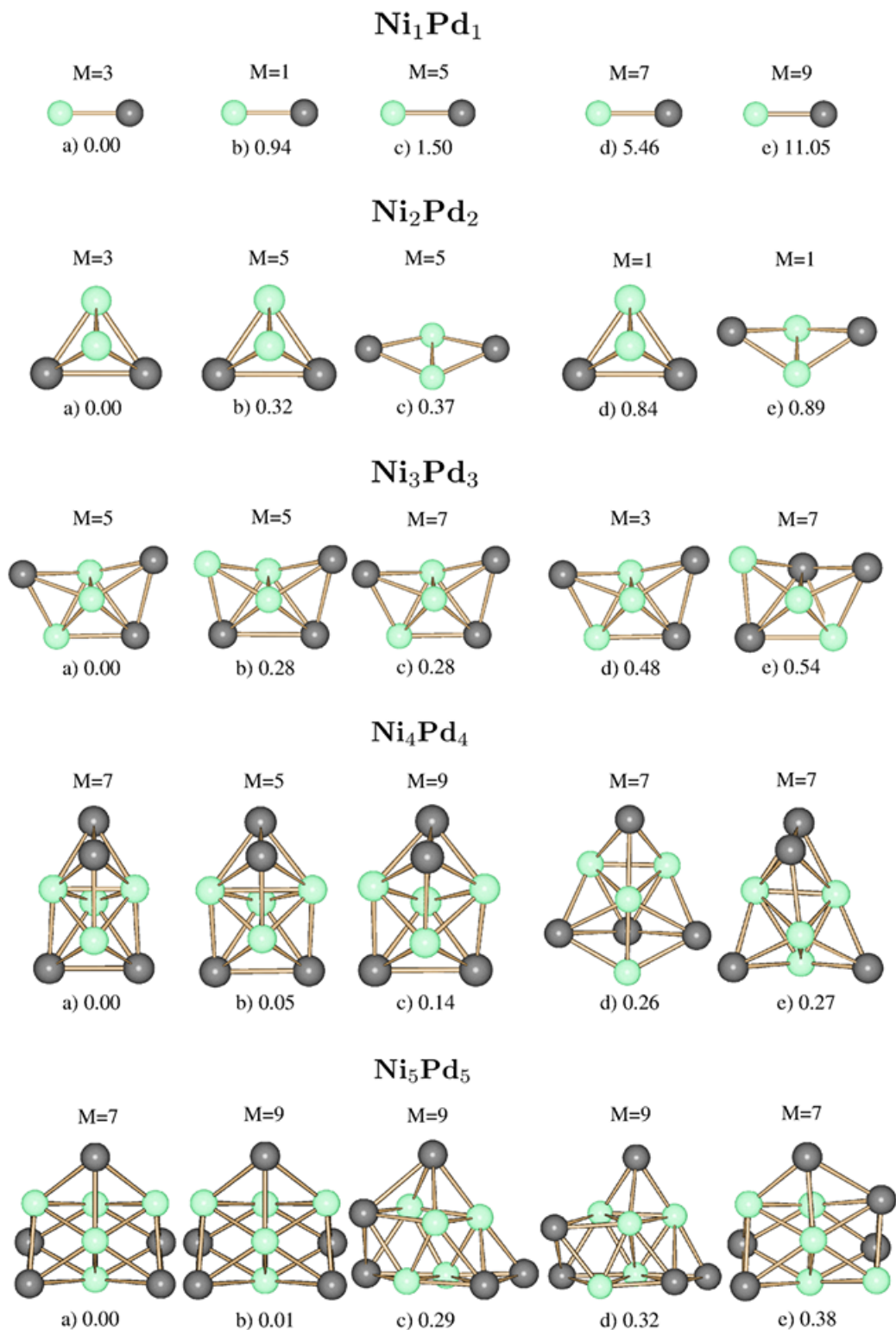
La Figura 3.4 ilustra las cinco estructuras de menor energía que se encontraron para los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-5$ ) [25, 31]. La estructura de menor energía (a)) del cúmulo de NiPd está en la superficie de energía potencial de triplete y posee una distancia de enlace de 2.313 Å. El isómero b) tiene una multiplicidad de espín de singulete y es 0.94 eV menos estable que la estructura a). El isómero (c) está a 1.50 eV arriba de la estructura de menor

energía y tiene multiplicidad de espín de 5. Las estructuras d) y e) son caracterizadas por tener multiplicidades de espín altas y son las menos estables.

La estructura más estable del cúmulo de  $\text{Ni}_2\text{Pd}_2$  es un tetraedro con multiplicidad de espín de triplete. El isómero b) de este cúmulo es muy similar a la estructura de menor energía, pero tiene multiplicidad de espín de 5. Este cambio en la multiplicidad de espín hace que este localizado a 0.32 eV más arriba de la estructura más estable. La siguiente estructura estable (c)) se caracteriza por una geometría de mariposa abierta con los átomos de níquel en el interior. Este isómero tiene una multiplicidad de espín de 5 y está a 0.37 eV por encima de la estructura de menor energía. Los isómeros menos estables son los isómeros d) y e) y tienen capa cerrada.

En el tercer reglón de la Fig. 3.4 son presentadas las cinco estructuras más estables para el cúmulo de  $\text{Ni}_3\text{Pd}_3$ . Las cinco estructuras son caracterizadas por una bipirámide pentagonal incompleta. Las estructuras a) y b) fueron encontradas con multiplicidad de espín de quintete. Los isómeros b) y c) se encuentran a 0.28 eV por encima de la estructura más estable. La estructura d) tiene multiplicidad de espín de triplete y es 0.48 eV menos estable que la estructura a). Finalmente, el isómero e) está a 0.54 eV arriba de la estructura de menor energía y tiene multiplicidad de espín de septete.

En el penúltimo reglón de la Fig. 3.4 son ilustradas las cinco estructuras de menor energía para el cúmulo de  $\text{Ni}_4\text{Pd}_4$ . La estructura de menor energía es un biesfenoide romo con multiplicidad de espín de 7. Esta estructura más estable y el isómero b) son casi isoenergéticas. La diferencia de energía entre estos dos isómeros es de 0.05 eV (ver la cuarta fila de la Fig. 3.4). Este resultado demuestra que es importante contar con una estrategia de trabajo, como lo es la BOMD, a fin de explorar de manera detallada la superficie de energía potencial de estos cúmulos. Los isómeros (b) y (c) poseen una estructura similar a la estructura más estable, estando los isómeros b) y c) con multiplicidades de espín de 5 y 9, respectivamente. La estructura c) está a 0.14 eV sobre la estructura de menor energía. Los isómeros d) y e) son las estructuras menos estables y fueron localizados con multiplicidad de espín de septete.



**Figura 3.4.** Estructuras, energías relativas y multiplicidad de espín de los cúmulos de Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-5). Las esferas grises representan a los átomos de Pd mientras las esferas verdes representan a los átomos de Ni.

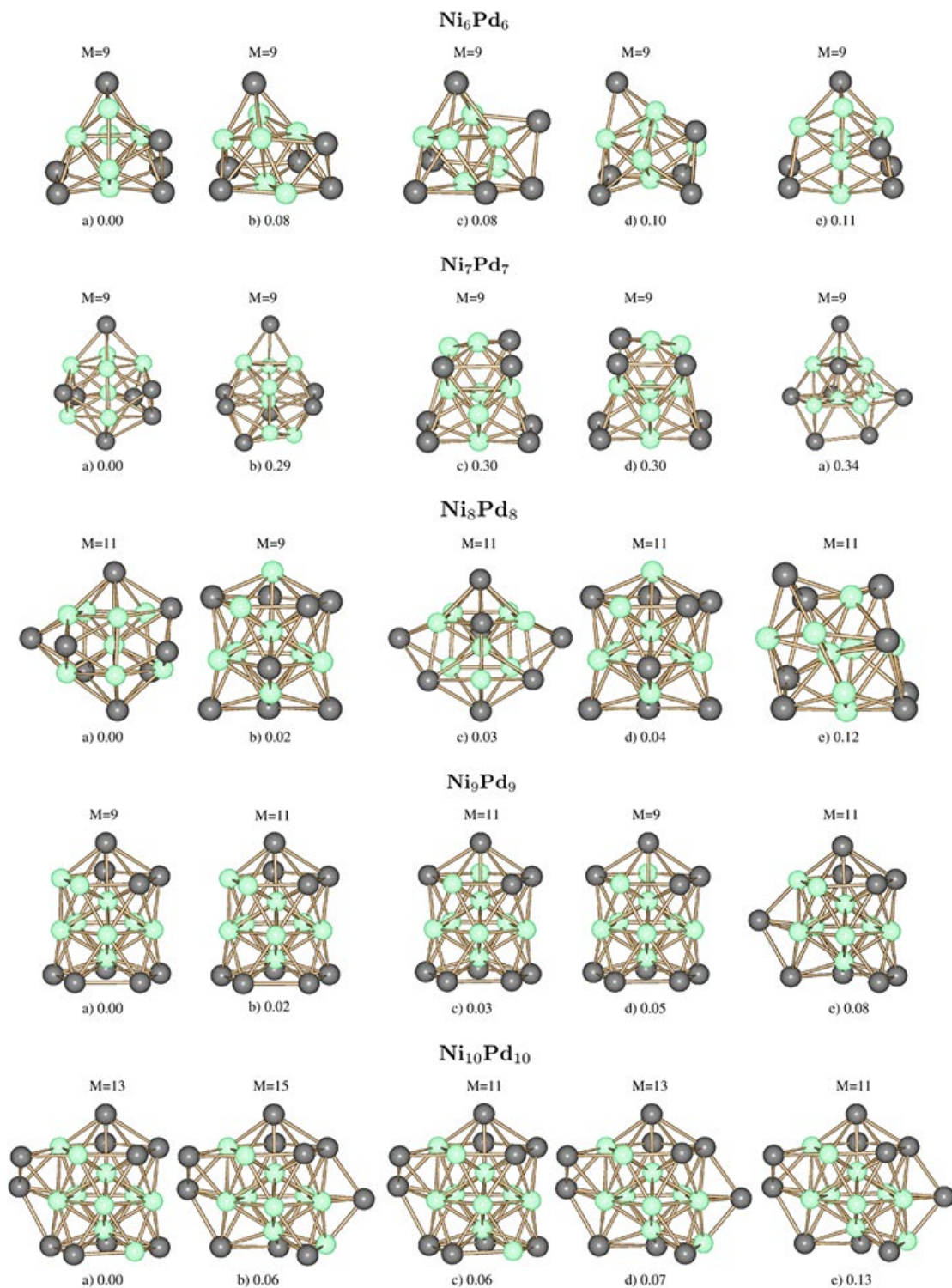


En la última fila de la Fig. 3.4 son ilustradas las cinco estructuras más estables obtenidas para el cúmulo de  $\text{Ni}_5\text{Pd}_5$ . La estructura más estable tiene multiplicidad de espín 7. La forma de esta estructura puede explicarse en términos de un núcleo compuesto de cinco átomos de Ni decorados por los cinco átomos de Pd. La siguiente estructura estable (isómero b) posee la misma estructura de la estructura más estable, pero con multiplicidad de espín 9. Este isómero está a sólo 0.01 eV por encima de la estructura más estable, por lo que las estructuras a) y b) son casi isoenergéticas. Este resultado subraya una vez más la importancia de las simulaciones de BOMD para explorar a detalle la PES. Los tres isómeros restantes son menos estables y se caracterizan por tener estructuras compactas que poseen un núcleo de Ni (ver isómeros (c), (d) y (e) de la última fila de la Fig. 3.4).

En la Figura 3.5 son presentadas las cinco estructuras más estables obtenidos para los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=6-10$ ). En primera fila de la Fig. 3.5 se presentan las cinco estructuras más estables para el cúmulo de  $\text{Ni}_6\text{Pd}_6$ , todas son encontradas con multiplicidad de espín de 9. La estructura más estable está formada por un núcleo que es una bipirámide pentagonal con 6 átomos de Ni y un átomo de Pd. Los cinco átomos de Pd restantes están localizados alrededor del núcleo. Los isómeros de menor energía (b), c), d) y e)) muestran un núcleo formado por átomos de Ni, pero con forma menos regular y se encuentran entre 0.08 y 0.11 eV por encima de la estructura más estable. En este tamaño de cúmulo se observa claramente que los átomos de paladio empiezan a decorar un núcleo formado por átomos de níquel.

Las cinco estructuras de menor energía para el cúmulo de  $\text{Ni}_7\text{Pd}_7$  se encuentran con multiplicidad de espín de 9 (ver segunda fila de la Fig. 3.5). Las cinco estructuras de menor energía son estructuras compactas, pero sin una forma regular. El isómero b) es mucho menos estable que la estructura de menor energía y está a 0.29 eV sobre la estructura más estable. Los isómeros c) y d) tienen la misma forma, pero con un arreglo diferente de los átomos. Finalmente, los isómeros de b) a e) son casi isoenergéticos.





**Figura 3.5.** Estructuras, energías relativas y multiplicidad de espín de los cúmulos de Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=6-10). Las esferas grises representan a los átomos de Pd mientras las esferas verdes representan a los átomos de Ni.

En la parte central de la Fig. 3.5, son ilustradas las cinco estructuras de menor energía para el cúmulo de  $\text{Ni}_8\text{Pd}_8$ . La estructura más estable no tiene una forma regular, pero se observa claramente que los átomos de Pd envuelven un núcleo formado por átomos de Ni. Esta estructura es encontrada con multiplicidad de espín de 11. La siguiente estructura (b)) tiene una base icosaédrica con los tres átomos restantes de Pd en la parte inferior del icosaedro. Este isómero tiene multiplicidad de espín de 9 y está a 0.02 eV sobre la estructura más estable encontrada. El isómero c) tiene una forma similar a la estructura de más baja energía, tiene multiplicidad de espín de 11 y se encuentra a 0.03 eV por encima de la estructura más estable. El isómero d) tiene la misma forma que el isómero b), pero con multiplicidad de espín de 11 y está a 0.04 eV sobre la estructura de menor energía. La última estructura reportada (e)) también tiene una forma menos regular con multiplicidad de espín de 11 y es 0.12 eV menos estable que la estructura de menor energía. Los isómeros de a) a d) son casi isoenergéticos. Por lo tanto, encontrar la estructura más estable para cúmulos de este tipo se convierte en una tarea muy compleja.

En el cúmulo de  $\text{Ni}_9\text{Pd}_9$ , las cinco estructuras encontradas compiten como la estructura de menor energía, ya que la diferencia entre ellos es de solamente 0.08 eV (ver la Fig. 3.5). La estructura más estable es encontrada con multiplicidad de espín igual a 9 y está formada por una base pentagonal de átomos de Pd y sobre esta base crece un icosaedro. El isómero b) posee la misma forma y distribución atómica de la estructura más estable, pero con multiplicidad de espín de 11. Los isómeros c) y d) poseen la misma forma de la estructura de menor energía, pero con diferente distribución de los átomos. El isómero c) tiene multiplicidad de espín de 11 y el isómero d) tiene multiplicidad de espín de 9. El isómero e) es diferente de las cuatro estructuras anteriores, aunque todavía conserva una base icosaédrica. Este isómero tiene multiplicidad de espín de 11 y es 0.08 eV menos estable que la estructura de menor energía encontrada.

En la última fila de la Fig. 3.5 se presentan las cinco estructuras de menor energía encontradas para el cúmulo de  $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{10}$ . La estructura más estable se forma a partir de la estructura de más baja energía del cúmulo de  $\text{Ni}_9\text{Pd}_9$ . En la base pentagonal se sustituye un átomo de Pd por un átomo de Ni. Los dos átomos de Pd restantes son localizados a un lado del icosaedro. Esta estructura tiene multiplicidad de spin 13. En el isómero b), un

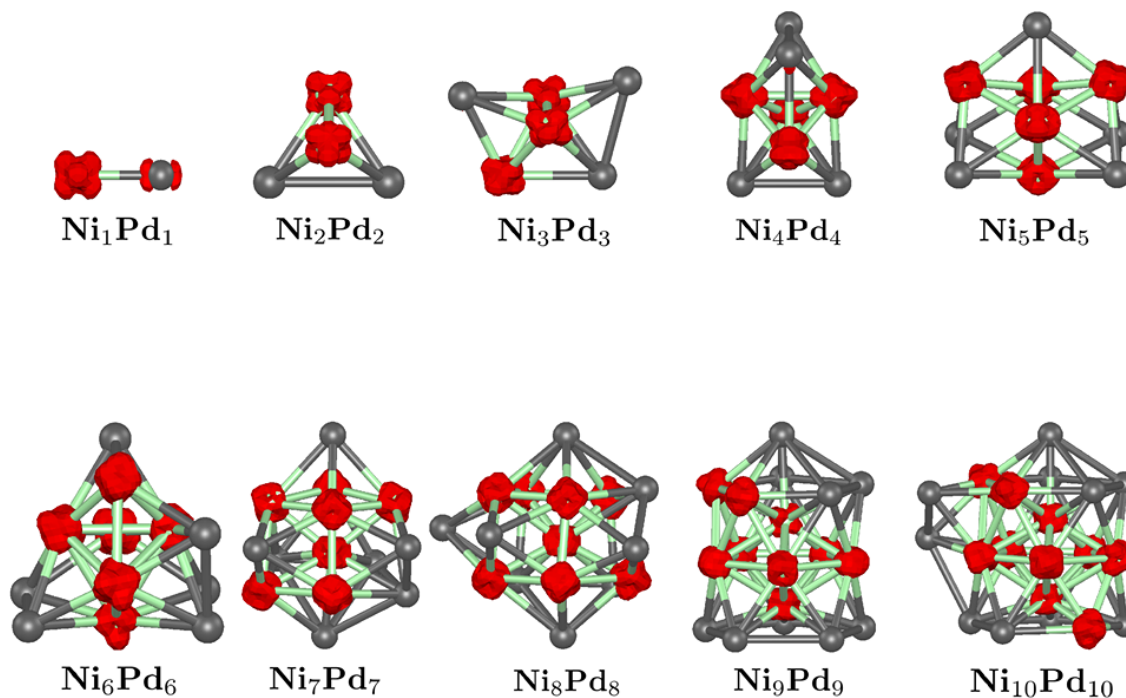
átomo de Pd se desprende de la base pentagonal de la estructura más estable y se localiza en parte lateral del icosaedro. Esta estructura (b)) tiene multiplicidad de espín 15 y es 0.06 eV más alta en energía. El isómero c) tiene la misma estructura que la estructura de menor energía, pero con multiplicidad de espín 11 y está a 0.06 eV sobre la estructura más estable. Las dos últimas estructuras (d) y e)) tienen la misma estructura del isómero b). Sin embargo, el isómero d) tiene multiplicidad de espín 13 y está a 0.07 eV sobre la estructura de menor energía. Finalmente, el isómero e) tiene multiplicidad de espín de 11 y se encuentra a 0.13 eV por encima de la estructura más estable. Se observa claramente que los átomos de Pd envuelven a los átomos Ni. Para observar mejor esta tendencia, se amplió el estudio a sistemas de tamaños nanométricos. Para este fin se investigaron las estructuras de menor energía de los nanocúmulos de  $\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$  y  $\text{Ni}_{19}\text{Pd}_{19}$ . Estos sistemas nanométricos serán discutidos más adelante.

Para demostrar que todas las estructuras de menor energía reportadas para los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ) son mínimas. también se les realizó un análisis de frecuencia. Los resultados obtenidos se presentan en el Anexo 2 de esta tesis. Todas las frecuencias vibracionales presentadas en el Anexo 2 son reales, lo cual demuestra que todas estructuras de menor energía reportadas en este estudio son puntos de mínimos en las correspondientes superficies de energía potencial.

La multiplicidad de espín de los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ) presentó la misma tendencia de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ), ya que al aumentar el tamaño del sistema la multiplicidad de spin de las estructuras más estables tendió a aumentar. Por lo tanto, también en este caso se calculó la densidad de espín. Los resultados son ilustrados en la Figura 3.6 y como se puede observar, la densidad de espín se concentra en los átomos de Ni.

Para el análisis de las longitudes de enlace de Ni-Ni, Ni-Pd y Pd-Pd de los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ), en La Tabla 3.4 se presentan las longitudes de enlace promedio de Ni-Ni, Ni-Pd y Pd-Pd de las estructuras más estables para los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ). Las longitudes de enlace promedio se calcularon de la misma manera que para los cúmulos de  $\text{CoPd}$ . El enlace promedio Ni-Ni tiene un comportamiento oscilatorio. Para el enlace

promedio Ni-Pd, de  $n=1$  a  $n=5$  este tiende a aumentar. A partir de  $n=6$  este tiende a oscilar hasta  $n=10$ . Finalmente, para el enlace promedio Pd-Pd, la longitud de enlace tiene un comportamiento oscilatorio.



**Figura 3.6.** Densidad de espín (en color rojo) de las estructuras de menor energía de los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ). Las esferas grises representan a los átomos de Pd mientras que las esferas verdes representan a los átomos de Ni.

Del análisis de los resultados obtenidos para los sistemas de tamaño nanométrico, en la Figura 3.7 se presentan las tres estructuras más estables para los cúmulos de  $\text{X}_{19}\text{Pd}_{19}$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ). Para el cúmulo de  $\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$  se puede observar claramente la formación de estructuras núcleo-coraza, tendencia que ya se venía observando en los cúmulos pequeños de  $\text{CoPd}$ . Las estructuras a) y b) fueron encontradas con multiplicidad de espín de 44, mientras el isómero c) con 46. Los isómeros b) y c) fueron encontrados a 0.10 y 0.26 eV con respecto a la estructura más estable, respectivamente. Además, se encontró que varias multiplicidades de espín compiten para cada isómero.

Recientemente se desarrolló un estudio sobre la estructura de mínima energía para el cúmulo de  $\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$  [29]. En el estudio se reportó un fragmento de un icosaedro Mackay de 55 átomos como la estructura de menor energía. En esta tesis se retomó la estructura reportada y se optimizó nuevamente. Se demostró que la estructura investigada en esta tesis resulta 1.5 eV más estable que la estructura reportada previamente [29]. Este resultado demuestra la eficiencia de la BOMD para explorar la PES de estos cúmulos de metales de transición.

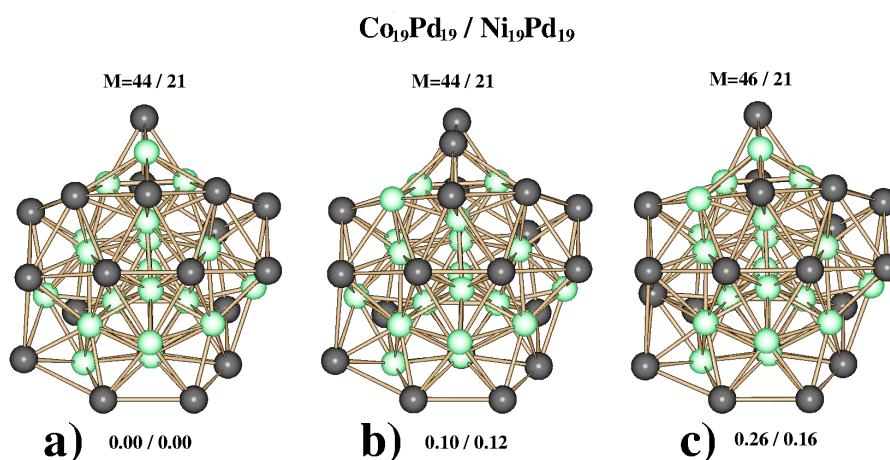
**Tabla 3.4.** Longitudes de enlace promedio (en Å) de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$ ).

Cúmulos	Ni-Ni	Ni-Pd	Pd-Pd
$\text{Ni}_1\text{Pd}_1$	---	2.313	---
$\text{Ni}_2\text{Pd}_2$	2.329	2.472	2.785
$\text{Ni}_3\text{Pd}_3$	2.372	2.526	2.700
$\text{Ni}_4\text{Pd}_4$	2.351	2.528	2.838
$\text{Ni}_5\text{Pd}_5$	2.360	2.567	2.686
$\text{Ni}_6\text{Pd}_6$	2.497	2.532	2.764
$\text{Ni}_7\text{Pd}_7$	2.375	2.572	2.811
$\text{Ni}_8\text{Pd}_8$	2.586	2.604	2.773
$\text{Ni}_9\text{Pd}_9$	2.441	2.565	2.862
$\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{10}$	2.476	2.567	2.854

Para el cúmulo de  $\text{Ni}_{19}\text{Pd}_{19}$  las tres estructuras fueron encontradas con multiplicidad de espín de 21 y están muy cerca en energía. A este tamaño nanométrico se observa claramente también la formación de estructura de núcleo-coraza para el cúmulo de  $\text{Ni}@Pd$ . Los elementos más ligeros (como Co o Ni) prefieren localizarse en el centro de las estructuras, mientras que los átomos pesados (Pd) prefieren localizarse en la superficie de estas.

Para demostrar que las estructuras más estables encontradas para los cúmulos de  $\text{X}_{19}\text{Pd}_{19}$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ) son estructuras de mínimos, también se les realizó un análisis de frecuencia.

Todas las frecuencias vibracionales calculadas son reales y se presentan en el Anexo 3 de esta tesis.



**Figura 3.7.** Estructuras, energías relativas y multiplicidad de espín de los cúmulos de M<sub>19</sub>Pd<sub>19</sub>. Las esferas negras representan a los átomos de Pd y las esferas verdes representan a los átomos de Co y Ni.

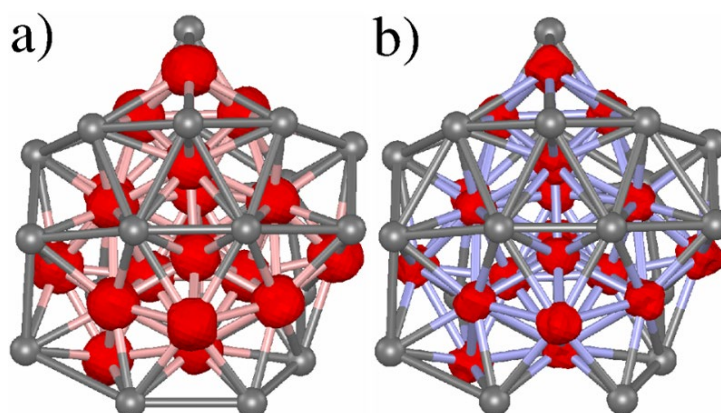
También se calculó la densidad de espín para los sistemas de X<sub>19</sub>Pd<sub>19</sub> (X=Co y Ni). Nuevamente, se observa que la densidad de espín se concentra en los átomos de Co y Ni (ver Figura 3.8). En Tabla 3.5 se presentan las distancias de enlace promedio de los enlaces de X-X, X-Pd y Pd-Pd para los cúmulos de X<sub>19</sub>Pd<sub>19</sub> (X=Co y Ni). Como se puede observar los valores calculados no cambian significativamente con respecto a los calculados para los cúmulos de n=10.

Al comparar las estructuras de más baja energía de los cúmulos de Co<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> y Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-10 y 19), se observa que para n=1, 3, 6, 8 y 19 las estructuras de más baja energía de ambos sistemas son similares. Para todos los otros tamaños las estructuras de menor energía de los sistemas son diferentes.

En la multiplicidad de espín de los sistemas de Co<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> y Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-10 y 19), se observa que los cúmulos de Co<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-10 y 19) presentan más alta multiplicidad de espín que su contraparte de Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-10 y 19). Esto puede ser atribuido a la configuración electrónica de los átomos, y que el átomo de Co tiene más espines desapareados en sus orbitales *d* que el átomo de Ni. También se puede mencionar que la densidad de espín se



encuentra localizada en los átomos del grupo  $3d$ . Sobre la longitud de enlace promedio de los cúmulos no se logra observar una tendencia marcada en los dos sistemas.



**Figura 3.8.** Densidad de espín (en color rojo) de las estructuras de menor energía de los cúmulos de  $\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$  (a) y  $\text{Ni}_{19}\text{Pd}_{19}$  (b)).

**Tabla 3.5.** Longitudes de enlace promedio (en Å) de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{X}_{19}\text{Pd}_{19}$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ).

Cúmulos	X-X	X-Pd	Pd-Pd
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$	2.419	2.624	2.915
$\text{Ni}_{19}\text{Pd}_{19}$	2.469	2.617	2.893

### 3.3.3 Propiedades Energéticas de los Cúmulos de $\text{X}_n\text{Pd}_n$ ( $\text{X}=\text{Co}$ y $\text{Ni}$ ; $n=1-10$ y $19$ )

Se calcularon varias propiedades energéticas para las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) como las energías de enlace por átomo (BE), el potencial de ionización vertical (IP) y la afinidad electrónica vertical (EA). Las BE, IP y EA obtenidas para los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$  y  $19$ ) son presentadas en la Tabla 3.6. Actualmente no existen datos experimentales para la comparación de estas propiedades, por lo que la discusión será centrada sobre la tendencia encontrada de los valores calculados en este estudio. Se puede observar que la BE tiende a aumentar al aumentar el tamaño de los cúmulos. En el caso del IP, de  $n=1$  a  $n=6$  la IP disminuye, de  $n=6$  a  $9$  tiende a aumentar y de  $n=10$  disminuye nuevamente. Finalmente, la EA aumenta al aumentar el tamaño de los cúmulos.

**Tabla 3.6.** Propiedades energéticas (en eV) de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$  y  $19$ ).

<b>Cúmulos</b>	<b>BE/n</b>	<b>IP</b>	<b>AE</b>
$\text{Co}_1\text{Pd}_1$	1.42	7.67	0.73
$\text{Co}_2\text{Pd}_2$	2.09	6.70	1.61
$\text{Co}_3\text{Pd}_3$	2.49	6.31	1.79
$\text{Co}_4\text{Pd}_4$	2.82	6.32	1.96
$\text{Co}_5\text{Pd}_5$	3.02	6.02	1.97
$\text{Co}_6\text{Pd}_6$	3.13	5.77	2.00
$\text{Co}_7\text{Pd}_7$	3.21	5.81	2.12
$\text{Co}_8\text{Pd}_8$	3.30	5.84	2.47
$\text{Co}_9\text{Pd}_9$	3.37	5.86	2.67
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{10}$	3.44	5.76	2.56
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$	3.79	5.55	2.75

**Tabla 3.7.** Propiedades energéticas (todos en eV) de las estructuras más estables de los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$  y  $19$ ).

<b>Cúmulos</b>	<b>BE/n</b>	<b>IP</b>	<b>AE</b>
$\text{Ni}_1\text{Pd}_1$	1.32	7.83	1.13
$\text{Ni}_2\text{Pd}_2$	2.11	6.14	1.08
$\text{Ni}_3\text{Pd}_3$	2.47	6.54	1.81
$\text{Ni}_4\text{Pd}_4$	2.72	6.47	2.16
$\text{Ni}_5\text{Pd}_5$	2.91	6.21	2.34
$\text{Ni}_6\text{Pd}_6$	3.03	6.18	2.37
$\text{Ni}_7\text{Pd}_7$	3.14	6.13	2.25
$\text{Ni}_8\text{Pd}_8$	3.20	6.02	2.52
$\text{Ni}_9\text{Pd}_9$	3.27	5.77	2.54
$\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{10}$	3.33	5.77	2.68
$\text{Ni}_{19}\text{Pd}_{19}$	3.70	5.73	2.82

Para los cúmulos de  $\text{Ni}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$  y  $19$ ) se calcularon las mismas propiedades energéticas que para los cúmulos de  $\text{Co}_n\text{Pd}_n$  ( $n=1-10$  y  $19$ ). Los resultados obtenidos se



presentan en la Tabla 3.7. Se puede observar que la BE tiende a aumentar al aumentar el tamaño de los cúmulos. Para la IP, en general se observa que al aumentar el tamaño esta tiende a disminuir. Finalmente, la EA aumenta al aumentar el tamaño del sistema.

### 3.4 Conclusiones

En la validación de la metodología para los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$  se demostró una concordancia entre los datos experimentales y los calculados. Con esto se demuestra la confiabilidad de las propiedades energéticas y estructurales calculadas para los cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ). Se demostró que las simulaciones BOMD son una excelente estrategia para explorar la superficie de energía de potencial de estos sistemas bimetálicos. Se encontró que al aumentar el tamaño de los cúmulos la multiplicidad de espín de los cúmulos tiende a aumentar. Al trazar la densidad de espín de cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ), se notó que la densidad de espín se encuentra localizada en los átomos de metales de transición  $3d$ . La energía de enlace por átomo para estos dos sistemas tiende a aumentar al aumentar el tamaño de los cúmulos. Finalmente, en general la IP tiende a disminuir mientras que la AE aumenta al aumentar el tamaño de los cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ).

Este estudio teórico demuestra que los cúmulos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) prefieren formar estructuras de núcleo-coraza en que los átomos de Pd envuelven un núcleo formado por átomos de Co y Ni. Esta tendencia estructural es de gran importancia para el diseño de nuevos catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, ya que con estos arreglos estructurales se puede optimizar notablemente el uso del metal noble en los procesos de síntesis de estos nanomateriales.

### Referencias

- [1] A.M. Köster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zúñiga-Gutiérrez and D.R. Salahub, deMon2k, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, México City (2011).

- [2] G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espíndola, J.M. del Campo, V.D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, A.M. Köster, J.U. Reveles, T. Mineva, J.M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zúñiga-Gutierrez, D.R. Salahub, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 548 (2012).
- [3] A.M. Köster, R. Flores-Moreno R, J.U. Reveles, *J. Chem. Phys.* **121**, 681 (2004).
- [4] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [5] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [6] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [8] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* 126 044108 (2007).
- [9] D. Andrae, U. Haeussermann M. Dolg H. Stoll H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- [10] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [11] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [12] G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
- [13] J.U. Reveles, A.M. Köster, *J. Comput. Chem.* **25**, 1109 (2004).
- [14] J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, M.D. Morse, *J Chem Phys* **102**, 666 (1995).
- [15] J.G. Dong, Z. Hu, R. Craig, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay. *J Chem Phys* **101**, 9280 (1994).
- [16] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J Chem Phys* **99**, 8542 (1993).
- [17] A. Kant, B. Strauss, *J Chem Phys* **41**, 3806 (1964).
- [18] M.D. Morse, G.P. Hansen P.R.R. Langridge-Smith, L.-S. Zheng, M.E. Geusic, D.L. Michalopoulos, R.E. Smalley, *J Chem Phys* **80**, 5400 (1984).
- [19] I. Shim. K. Gingerich, *J Chem Phys* **80**, 5107 (1984).
- [20] D.G. Leopold, W.C. Lineberger, *J Chem Phys* **85**, 51 (1986).
- [21] D.A. Hales, C.X. Su, L. Lian, P.B. Armentrout, *J Chem Phys* **100**, 1049 (1994).
- [22] K.A. Gingerich, *Naturwissenschaften* **54**, 43 (1967).
- [23] H., Cruz-Martínez, J.M. Vásquez-Pérez, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, *Adv Quantum Chem* **72**, 177 (2016).

- [24] H. Cruz-Martínez, C.N. Ortiz-Balderas, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, *Mol Phys* **114**, 1019 (2016).
- [25] A. Cervantes-Flores, H. Cruz-Martínez, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, *J Mol Model*, **23**, 161 (2017).
- [26] J.H. Morkath, *J Magn Magn Mater* **349**, 109 (2014).
- [27] H. Cantera-López, J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Morán-López, *Eur Phys J D* **57**, 61 (2010)
- [28] H. Arslan, *Int. J. Mod.Phys. C* **19**, 1243 (2008).
- [29] H. Arslan, A.K. Garip, R.L. Johnston, *Phys Chem Chem Phys* **17**, 28311 (2015).
- [30] M., Aslan, J.B. Davis, R.L. Johnston, *Phys Chem Chem Phys* **18**, 6676 (2016).
- [31] A. Cervantes-Flores. Residencia profesional. Cinvestav (2015).

# **CAPÍTULO 4**

## **Estudio Teórico de Reducción de Oxígeno sobre Nanopartículas Mono-, Bi-, y Trimetálicas**

## 4.1 Introducción

El empleo de los métodos de primeros principios ha sido de gran importancia en el diseño de nuevos nanocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) [1, 2]. En el modelado de los nanocatalizadores para la ORR se han empleado varios predictores para la actividad catalítica [1, 2]. Entre estos los que se destacan son la energía de adsorción de los adsorbatos (O, OH y O<sub>2</sub>) y la energía de la banda *d*. Según el principio de Sabatier, los nanocatalizadores más activos deben presentar una energía de adsorción óptima de las especies involucradas en la reacción. Si la adsorción es débil, la reacción superficial de las especies adsorbidas podría no ocurrir, mientras que, si la adsorción es fuerte, esto podría conducir al envenenamiento de los sitios activos de los nanocatalizadores [3, 4].

El descriptor más utilizado para predecir la actividad catalítica hacia la ORR es la energía de adsorción del O. Nørskov y colaboradores concluyeron que los catalizadores más activos deben presentar una energía de adsorción menor que la del platino de hasta 0.4 eV [1, 2]. También se han estudiado las moléculas de OH y O<sub>2</sub> como predictores, llegando a la conclusión que las energías de adsorción de estas especies deben ser menor que la de puro platino [1]. Siguiendo esta línea, en esta tesis se emplean las energías de adsorción de O, OH y O<sub>2</sub> como predictores de la actividad catalítica para el estudio de sistemas monometálicos, bimetálicos y trimetálicos como candidatos para la ORR.

En este capítulo se proponen nuevos catalizadores con bajo contenido de platino para la ORR. En la siguiente sección se presentan los detalles computacionales empleados para el estudio de los nanocatalizadores. En la sección de resultados, se presentan las propiedades estructurales y energéticas calculadas para los nanocúmulos de X<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub>, X<sub>1</sub>@Pd<sub>18</sub>, X<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> y X<sub>13</sub>@Pd<sub>42</sub> (X=Co, Ni, Cu) que serán comparadas con las correspondientes propiedades calculadas para los nanocúmulos de puro paladio. También se presenta el estudio teórico de la ORR sobre los cúmulos de Pd, X@Pd (X=Co, Ni, Cu) y NiPdPt. Finalmente, se presentan las conclusiones de este capítulo.

## 4.2 Detalles Computacionales

Todos los cálculos se realizaron con la teoría de funcionales de la densidad auxiliar en la formulación de Kohn-Sham usando la combinación lineal de orbitales tipo Gaussianos (LCGTO-KS-ADFT), tal como está implementada en el código deMon2k [5, 6]. El potencial de intercambio y correlación fue integrado en una malla fina [7, 8]. La energía Coulombica fue calculada con el ajuste variacional propuesto por Dunlap y colaboradores [9, 10]. Todos los cálculos se desarrollaron con el funcional de intercambio y correlación de PBE98-PBE96 [11, 12]. Para los átomos de Co, Ni, O y H se emplearon las bases orbitales DZVP-GGA, mientras que para el átomo de Cu se empleó la base orbital TZVP-GGA, ya que las propiedades energéticas calculadas con esta base han presentado un buen acuerdo con el experimento [13]. Los átomos de Pd y Pt fueron descritos usando potenciales efectivos quasi-relativistas de 18 electrones (QECP|SD) [14] y (QECP|LANL2DZ) [15], respectivamente. En todos los cálculos de estructura electrónica se emplearon las funciones auxiliares GEN-A2\* [13]. A todas las estructuras se les realizó una optimización de geometría sin ninguna restricción, usando el método de optimización quasi-Newton en coordenadas internas deslocalizadas [16].

Para investigar las superficies de energía potencial de las estructuras de núcleo-coraza de  $X_1@Pd_{12}$ ,  $X_1@Pd_{18}$ ,  $X_6@Pd_{38}$  y  $X_{13}@Pd_{42}$  ( $X=Co, Ni, Cu$  y  $Pd$ ), diferentes multiplicidades de espín desde el singulete hasta 50 fueron consideradas.

Para conocer el sitio favorecido de los átomos  $X$  ( $X=Co, Ni$  y  $Cu$ ) en los cúmulos bimetalicos se calculó la energía de segregación. La energía de segregación ( $E_{seg}$ ) es la energía necesaria para mover un átomo del núcleo a la superficie de la estructura. La energía de segregación del átomo  $X$  se expresa como:  $E_{Seg} = E_{coraza} - E_{núcleo}$ , donde  $E_{coraza}$  y  $E_{núcleo}$  son las energías totales de los cúmulos núcleo-coraza con los átomos  $X$  en la coraza y en el núcleo, respectivamente.

Para evaluar la tendencia de la actividad catalítica de los sistemas de puro Pd, XPd y XPdPt ( $X=Co, Ni$  y  $Cu$ ) para la ORR, se emplearon las energías de adsorción de O, OH y O<sub>2</sub>. Para este fin, el átomo de O y las moléculas de OH y O<sub>2</sub> se adsorbieron sobre un sitio de los

cúmulos bajo estudio. Las energías de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ) de Y (Y= O, OH y O<sub>2</sub>) se calcularon de la siguiente manera:

$$E_{\text{ads}}(Y) = (E_{(\text{NP}+Y)} - E_{\text{NP}} - E_Y) \quad (4.1)$$

donde  $E_{(\text{NP}+Y)}$  es la energía de la nanopartícula con la especie Y adsorbida,  $E_{\text{NP}}$  es la energía de la nanopartícula optimizada, mientras  $E_Y$  es la energía de la especie libre.

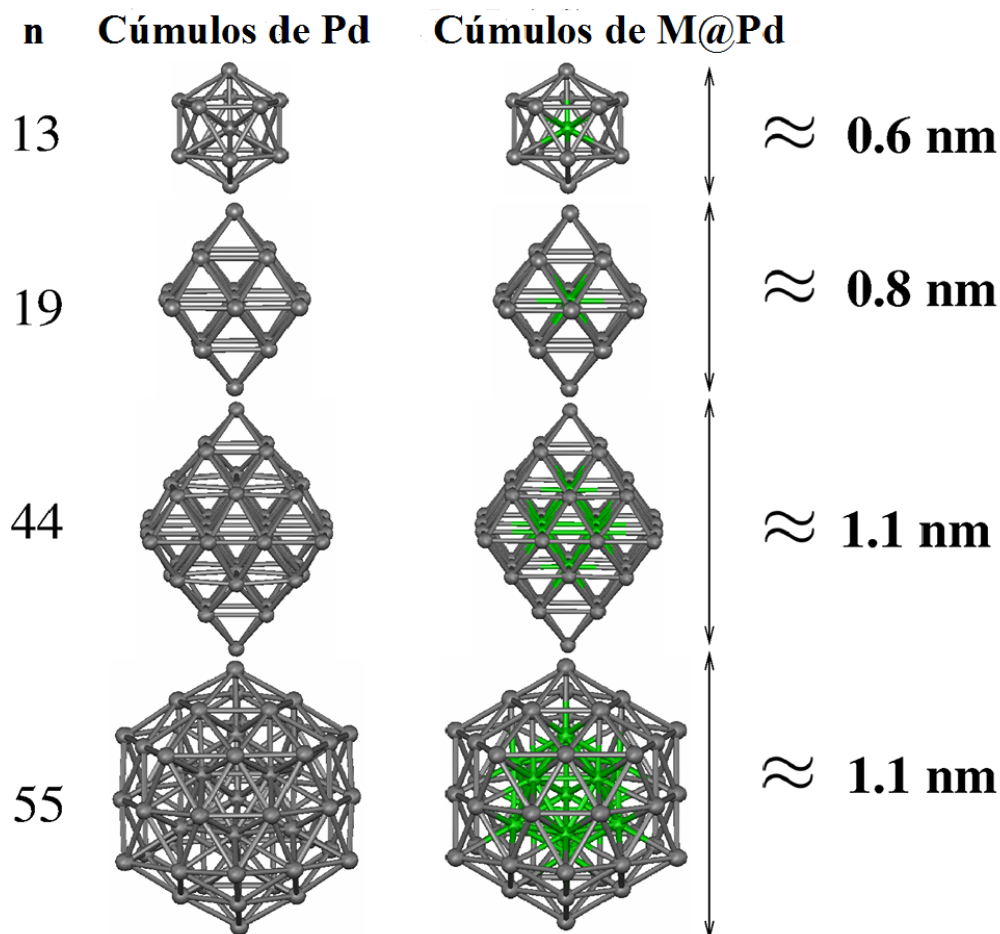
### 4.3 Resultados y Discusión

#### 4.3.1 Estructuras de Cúmulos de Núcleo-Coraza de X@Pd (X=Co, Ni, Cu y Pd)

Para el estudio de las estructuras núcleo-coraza se seleccionaron cuatro tamaños de cúmulos de 13, 19, 44 y 55 átomos. En la Figura 4.1 se presentan las estructuras empleadas para evaluar el efecto que el tamaño y composición de los cúmulos tienen sobre sus propiedades estructurales y energéticas. Se seleccionaron estas estructuras ya que tienen planos {111}, lo cual de acuerdo con la literatura favorece la ORR [17, 18]. En la primera columna de la Fig. 4.1 se presentan los tamaños de los cúmulos (número de átomos). Los cúmulos con 13 y 55 átomos son icosaedros y los cúmulos de 19 y 44 átomos son octaedros. En la segunda columna de la Fig. 4.1 se presentan los cúmulos de puro Pd y en la tercera columna son presentadas las estructuras de núcleo-coraza X@Pd (X=Co, Ni y Cu), que están formadas por los mismos números de átomos que los cúmulos de puro paladio y en la última columna se presenta información acerca del tamaño (en nm) de los cúmulos. En la Fig. 4.1 las esferas de color gris son los átomos de Pd, mientras que las esferas verdes representan a los átomos de X (X=Co, Ni y Cu).

Se han propuesto varias razones para explicar la mayor actividad catalítica de los sistemas bimetalicos con respecto a la de los sistemas puros. Una de estas es relativo a la compresión de las estructuras de los sistemas bimetalicos, debido a la disminución de la distancia de enlace de los metales nobles causada por la presencia de los metales no nobles [19]. En este sentido, se evaluó el efecto de los núcleos de las estructuras de los cúmulos de  $X_1@Pd_{12}$ ,  $X_1@Pd_{18}$ ,  $X_6@Pd_{38}$  y  $X_{13}@Pd_{42}$  (X=Co, Ni, Cu) sobre la longitud de enlace Pd-Pd de los átomos de Pd colocados sobre la superficie de las estructuras.

En la Figura 4.2 se grafican las longitudes de enlaces promedio Pd-Pd (en Å) de los átomos de Pd colocados en las superficies de los cúmulos de puro Pd y núcleo-coraza. Se observa que la longitud de enlace promedio Pd-Pd en los cúmulos de  $X_1@Pd_{12}$ ,  $X_1@Pd_{18}$ ,  $X_6@Pd_{38}$  y  $X_{13}@Pd_{42}$  ( $X=Co, Ni, Cu$ ) disminuye con respecto a su contraparte de puro Pd. Esta disminución es atribuida a los átomos  $3d$  localizados en el núcleo de las estructuras núcleo-coraza.

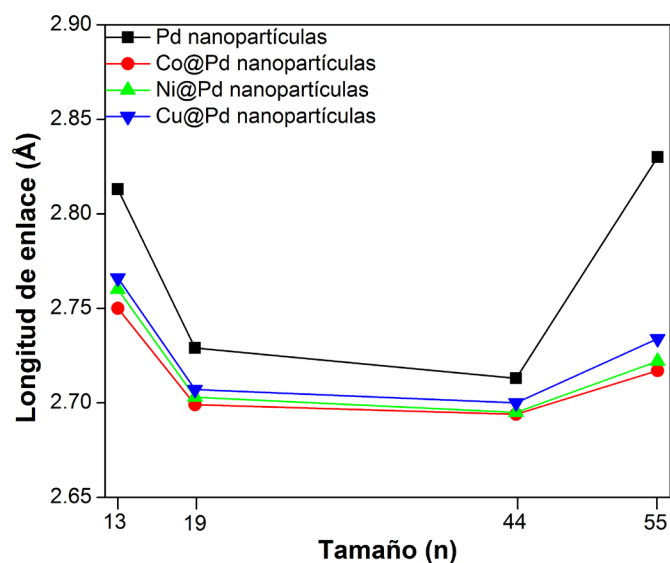


**Figura 4.1.** Estructuras de cúmulos de Pd y de núcleo-coraza de  $X@Pd$  ( $X=Co, Ni$  y  $Cu$ ).

Se estudió, además la variación de la multiplicidad de espín de las estructuras núcleo-coraza y de puro Pd, cuyos resultados son presentadas en la Fig. 4.1. En la Figura 4.3 se ilustran gráficamente las energías relativas con respecto a las multiplicidades de espín para cada tamaño y tipo de cúmulo. Para cada sistema estudiado se graficaron 5 multiplicidades de espín (dos antes y dos después de la multiplicidad de espín que resultó ser la más



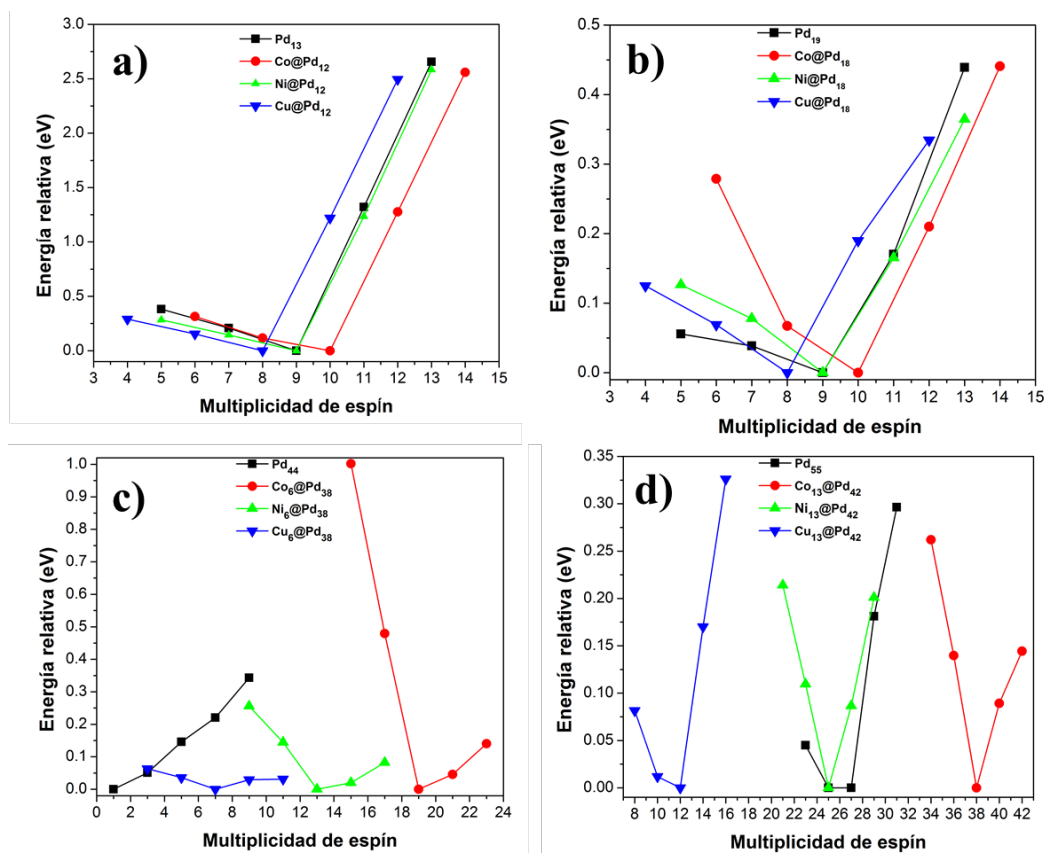
estable). El color negro, rojo, verde, y azul se refiere a las multiplicidades de espín de los sistemas de Pd, Co@Pd, Ni@Pd y Cu@Pd, respetivamente. Para cada cúmulo, las energías relativas fueron obtenidas de las diferencias de energías entre las estructuras con las multiplicidades de espín menos estables con respecto a la estructura con la multiplicidad de espín más estable.



**Figura 4.2.** Longitud de enlace promedio de Pd-Pd de los cúmulos de Pd y X@Pd (X=Co, Ni y Cu).

En la Fig. 4.3a se presenta la comparación de la variación de la multiplicidad de espín de los cúmulos icosaédricos de  $X_1@Pd_{12}$  (X=Co, Ni y Cu) y  $Pd_{13}$ . Los cúmulos de  $Ni@Pd_{12}$  y  $Pd_{13}$  se encuentran con la misma multiplicidad de espín más estable. La multiplicidad de espín más estable de  $Co@Pd_{12}$  aumenta, mientras que la de  $Cu@Pd_{12}$  disminuye con respecto a la del cúmulo de puro Pd. En la Fig. 4.3b están graficadas las multiplicidades de espín de los cúmulos de  $X_1@Pd_{18}$  (X=Co, Ni y Cu) y  $Pd_{19}$ . En este tamaño de cúmulo se observa una tendencia similar a los cúmulos de trece átomos. Para los cúmulos octaédricos de  $X_6@Pd_{38}$  (X=Co, Ni y Cu) y  $Pd_{44}$ , las multiplicidades de espín de los cúmulos bimetalicos son muy diferentes con respecto a los cúmulos de puro Pd (ver Fig. 4.3c). También, para los sistemas de 55 átomos, las multiplicidades de espín de los cúmulos bimetalicos son diferentes con respecto a los cúmulos de puro paladio. Además, el cobre tiende a disminuir notablemente la multiplicidad de espín, mientras que el cobalto

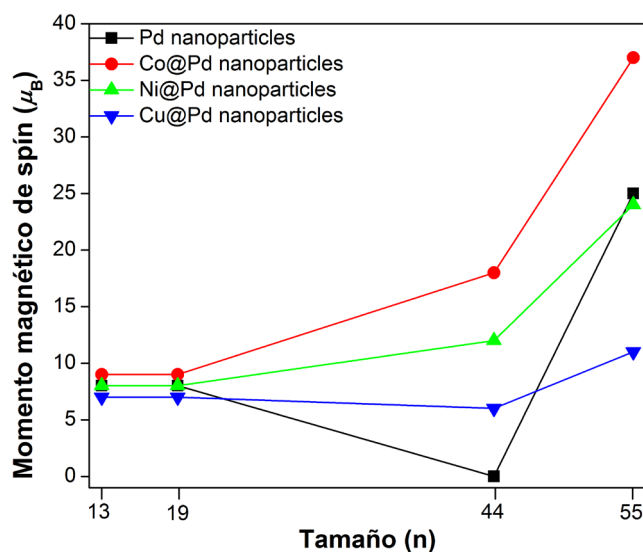
la aumenta (Fig. 4.3d). En el caso del sistema bimetálico de  $\text{Ni}_{13}@\text{Pd}_{42}$ , el cambio en la multiplicidad de espín con respecto al cúmulo de  $\text{Pd}_{55}$  es menos pronunciado (Fig. 4.3d). Se investigaron varias multiplicidades de espín para cada tipo de cúmulo a fin de conocer la superficie de energía potencial más favorecida al momento de hacer interaccionar el cúmulo con las especies de O, OH y  $\text{O}_2$ .



**Figura 4.3.** Energía relativa con respecto a la multiplicidad de espín de los cúmulos estudiados. a) cúmulos de 13 átomos, b) cúmulos de 19 átomos, c) cúmulos de 44 átomos, y d) cúmulos de 55 átomos.

A partir de la multiplicidad de espín ( $2S + 1$ ), se calculó el momento magnético de espín ( $2S$ ), en donde  $S$  es la contribución de los espines desapareados. En la Figura 4.4, se presentan los momentos magnéticos de espín (SMM, en  $\mu_B$ ) de los cúmulos de puro Pd y  $X@\text{Pd}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ ). Los cálculos indican que el cúmulo de  $\text{Pd}_{13}$  tiene un SMM de  $8 \mu_B$ . Este SMM es igual a los calculados previamente por métodos de primeros principios [20-26]. El cúmulo de  $\text{Pd}_{19}$  presenta un mismo SMM del cúmulo de  $\text{Pd}_{13}$ . Este valor es

igual a valores reportados anteriormente por estudios DFT [25-28]. Para el cúmulo de Pd<sub>44</sub> se obtuvo un SMM de 0  $\mu_B$ . Este valor es igual al reportado en la literatura [29]. Para el cúmulo de Pd<sub>55</sub> se calculó un momento magnético de espín de 26  $\mu_B$ . También en este caso el resultado obtenido es coherente con los datos reportados previamente a nivel de DFT [25, 26, 30]. Como se puede observar todos los SMM calculados para los cúmulos de Pd<sub>n</sub> (n = 13, 19, 44, 55) son consistentes con los reportados en la literatura. Por lo tanto, estos resultados corroboran la confiabilidad de la metodología empleada en este estudio.



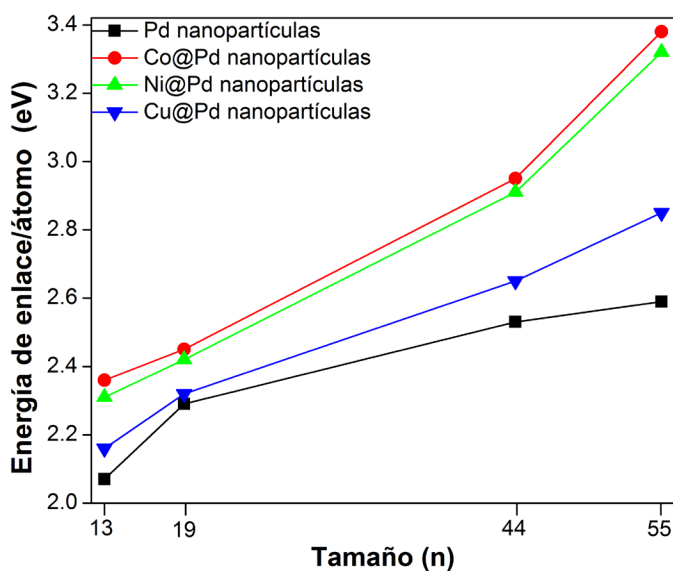
**Figura 4.4.** Momento magnético de espín (en  $\mu_B$ ) de los cúmulos de puro Pd y de núcleo-coraza de X@Pd (X=Co, Ni y Cu) de las estructuras reportadas en la Fig. 4.1.

Los SMM de las estructuras icosaédricas de Co<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub>, Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub> y Cu<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub> son 9, 8 y 7  $\mu_B$ , respectivamente (Fig. 4.4). Estos cúmulos han sido estudiados previamente y los SMM aquí calculados son iguales a los reportados en la literatura [31, 32]. En el cúmulo de Co<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub> el SMM aumenta, para Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub> es igual y para Cu<sub>1</sub>@Pd<sub>12</sub> disminuye con respecto al cúmulo de Pd<sub>13</sub>. Para los cúmulos octaédricos de Co<sub>1</sub>@Pd<sub>18</sub>, Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>18</sub> y Cu<sub>1</sub>@Pd<sub>18</sub>, los SMM encontrados son 9, 8 y 7  $\mu_B$ , respectivamente. Se observa la misma tendencia que para los cúmulos de trece átomos. Los SMM de los cúmulos de Co<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>, Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> y Cu<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> son 18, 12, 6  $\mu_B$ , respectivamente. Se observa que los momentos magnéticos de espín de los cúmulos de X<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> son muy diferentes al del cúmulo de puro Pd<sub>44</sub>. Este cambio en el SMM se debe a los átomos 3d localizados en núcleo de los cúmulos

bimetálicos. Para los cúmulos icosaédricos de  $\text{Co}_{13}@\text{Pd}_{42}$ ,  $\text{Ni}_{13}@\text{Pd}_{42}$  y  $\text{Cu}_{13}@\text{Pd}_{42}$  los SMM calculados son 37, 24, 11  $\mu_B$ , respectivamente. El SMM calculado para el cúmulo de  $\text{Co}_6@\text{Pd}_{38}$  es mayor que el de puro  $\text{Pd}_{55}$ . Mientras que los SMM calculados para los cúmulos de  $\text{Ni}_6@\text{Pd}_{38}$  y  $\text{Pd}_{55}$  son muy similares. Finalmente, el cúmulo de  $\text{Cu}_6@\text{Pd}_{38}$  tiene un momento magnético de espín menor que el cúmulo de  $\text{Pd}_{55}$  (ver Fig. 4.4).

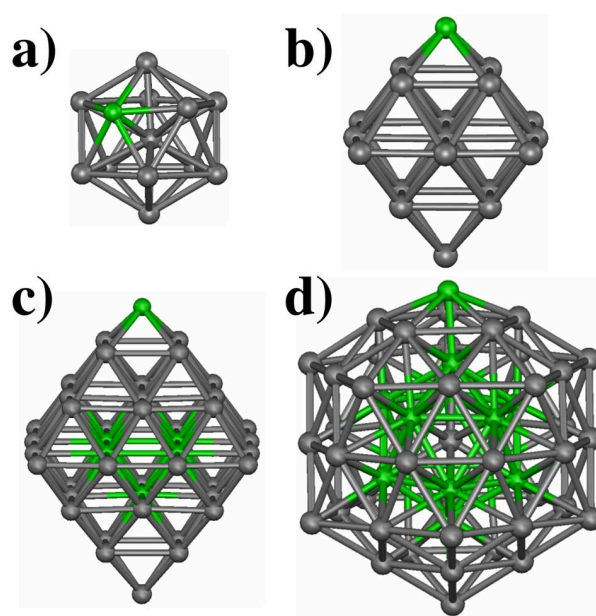
#### 4.3.2 Propiedades Energéticas de los Cúmulos de Núcleo-Coraza de $\text{X}@\text{Pd}$ (X=Co, Ni, Cu y Pd)

Para evaluar la estabilidad de las nanopartículas bimetálicas se calcularon las energías de enlace por átomo y las energías de segregación. En la Figura 4.5 se presentan las energías de enlace por átomo (en eV) con respecto al tamaño de los cúmulos estudiados en este capítulo de la tesis. Se observa claramente que los átomos de Co, Ni y Cu aumentan la energía de enlace por átomo de los sistemas bimetálicos con respecto a los de puro Pd. También se observa que, al aumentar el tamaño de los cúmulos, la energía de enlace por átomo tiende a aumentar. Estos resultados son consistentes a los reportados previamente, en que los átomos del grupo 3d aumentan la energía de enlace de los sistemas bimetálicos basados en paladio [33, 34].



**Figura 4.5.** Energía de enlace por átomo (eV) de los cúmulos de puro Pd y los cúmulos bimetálicos de  $\text{X}@\text{Pd}$  (X=Co, Ni y Cu).

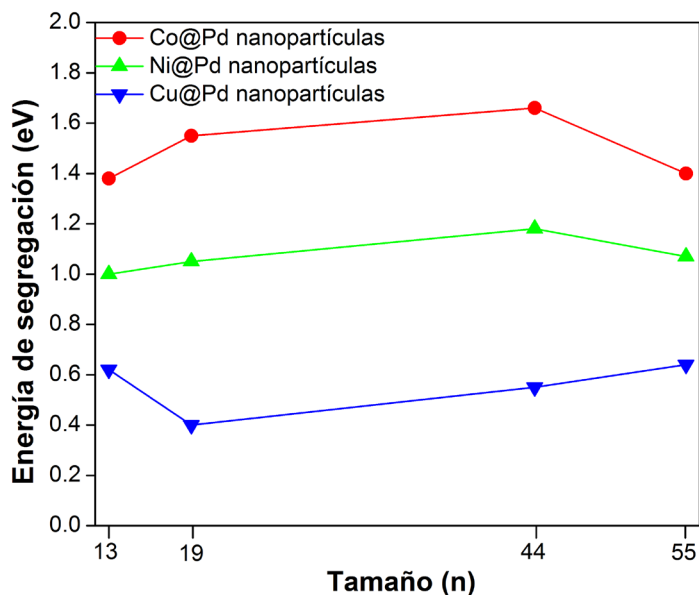
En el caso de la reacción de reducción de oxígeno se requiere que los metales nobles se encuentren localizados en la superficie de las nanopartículas. Para conocer el sitio favorecido de los átomos X (X=Co, Ni y Cu) en los cúmulos bimetálicos se calculó la energía de segregación. En la Figura 4.6 se presentan las segregaciones de los átomos X del núcleo a la superficie de las estructuras para los cuatro tamaños de cúmulos estudiados. Valores positivos de energías de segregación indican que el átomo X prefiere localizarse en el núcleo, mientras que valores negativos denotan que el átomo X prefiere estar en la superficie de la estructura [35].



**Figura 4.6.** Segregación de los átomos X (X=Co, Ni y Cu) de los cúmulos bimetálicos de X@Pd (X=Co, Ni y Cu).

En la Figura 4.7 se presentan las energías de segregación calculadas (eV) de los átomos de Co, Ni y Cu para los cuatro tamaños de cúmulos estudiados. Las energías segregación calculadas muestran que los átomos *3d* prefieren estar en el núcleo de las estructuras de los cúmulos núcleo-coraza X@Pd (X=Co, Ni y Cu), ya que todos los valores calculados son positivos. En un estudio previo se investigó la energía de segregación en un cúmulo de Ni<sub>1</sub>@Pd<sub>54</sub> y se demostró que el átomo de Ni prefiere estar en el centro de la estructura del cúmulo [35]. Este estudio está en acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis.

Además, en otros estudios, resultó favorecida la formación de estructuras de núcleo-coraza para sistemas X@Pd (X=Co y Ni) [36].



**Figura 4.7.** Energías de segregación (en eV) de los átomos X (X=Co, Ni y Cu) de los cúmulos bimetálicos de X@Pd (X=Co, Ni y Cu).

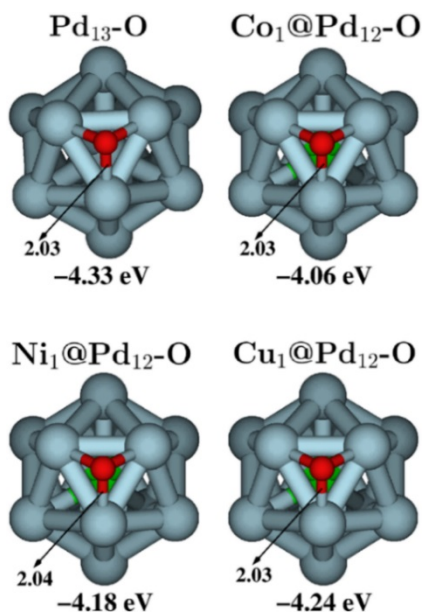
#### 4.3.3 Adsorción de O, OH, O<sub>2</sub> sobre los Cúmulos de Núcleo-Coraza de X@Pd (X=Co, Ni, Cu y Pd), Ni@PdPt y Pt

Diferentes estudios teóricos con la teoría de funcionales de la densidad (DFT) han sido empleados para proponer nuevos catalizadores y evaluar tendencias de actividades catalíticas para la ORR [2-4]. Sin embargo, hasta el momento estos son usados como métodos predictivos, ya que computacionalmente solo es posible modelar algunos cientos o miles de átomos, mientras que, a nivel experimental generalmente se producen nanopartículas del tamaño de varios nanómetros. A pesar de este inconveniente, esta metodología ha demostrado ser muy exitosa para dar información acerca de las tendencias de las actividades catalíticas para la ORR [1, 2]. En esta sección de la tesis se pretende evaluar el cambio en las energías de adsorción de O, OH, O<sub>2</sub> (predictores de la actividad catalítica) de sistemas de puro Pd a los sistemas bimetálicos de XPd y de los sistemas bimetálicos de XPd a los sistemas trimetálicos de NiPdPt y así determinar a los posibles candidatos para la ORR. De los cúmulos con 13, 19, 44, 55 átomos estudiados previamente,

se seleccionaron los cúmulos de 44 átomos a fin de usarlos como modelos predictivos para la ORR, ya que estos tienen un tamaño nanométrico (ver Fig. 4.1). Para demostrar que los nanocúmulos de 44 átomos empleados como modelos son mínimos, se realizó el análisis de frecuencia a un sistema puro ( $\text{Pd}_{44}$ ) y a un sistema bimetalico ( $\text{Co}_6@\text{Pd}_{38}$ ). Todas las frecuencias calculadas son valores reales (ver Anexo 4), lo cual demuestra que todas estructuras son puntos de mínimos en las correspondientes superficies de energía potencial.

#### 4.3.3.1 Adsorción de O sobre los Cúmulos de Núcleo-Coraza de $\text{X}@\text{Pd}_{12}$ (X=Co, Ni, Cu y Pd)

Antes de estudiar los nanocúmulos de 44 átomos, primero se realizó el modelado de la adsorción de oxígeno atómico sobre los cúmulos de núcleo-coraza de  $\text{X}_1@\text{Pd}_{12}$  (X=Co, Ni, Cu y Pd), ya que se dispone de datos en la literatura para su comparación y así poder demostrar la confiabilidad del método empleado. En la Figura 4.8 se presentan los cúmulos de  $\text{X}_1@\text{Pd}_{12}$  (X=Co, Ni, Cu y Pd), así como en la parte inferior de cada estructura se reporta la energía de adsorción calculada del oxígeno atómico sobre cada cúmulo. Además, se presentan las distancias de enlace de Pd-O (en Å) para cada estructura.



**Figura 4.8.** Adsorción de O sobre los cúmulos de Pd puro y  $\text{X}_1@\text{Pd}_{12}$  (X=Co, Ni y Cu).

Como se puede observar de la Fig. 4.8 los cúmulos bimetálicos presentan una menor energía de adsorción que el cúmulo de Pd. La tendencia de energía de adsorción aquí obtenida del O sobre los cúmulos es la siguiente;  $\text{Pd} > \text{Cu}_1@Pd_{12} > \text{Ni}_1@Pd_{12} > \text{Co}_1@Pd_{12}$ . Se notó que la tendencia de la energía de adsorción del oxígeno atómico sobre los cúmulos de  $X_1@Pd_{12}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  y  $\text{Pd}$ ) es igual a la reportada en un estudio previo desarrollado con la DFT usando una base de ondas planas [32]. Con este resultado, se demostró la confiabilidad de la metodología empleada. Por tanto, este método se puede emplear para calcular las energías de adsorción de átomos o moléculas sobre los sistemas nanométricos.

#### 4.3.3.2 Adsorción de O, OH y O<sub>2</sub> sobre Cúmulos de Núcleo-Coraza de $X_6@Pd_{38}$ ( $X=\text{Co}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Cu}$ y $\text{Pd}$ ), $\text{Ni}_6@Pd_{30}Pt_8$ y $Pt_{44}$

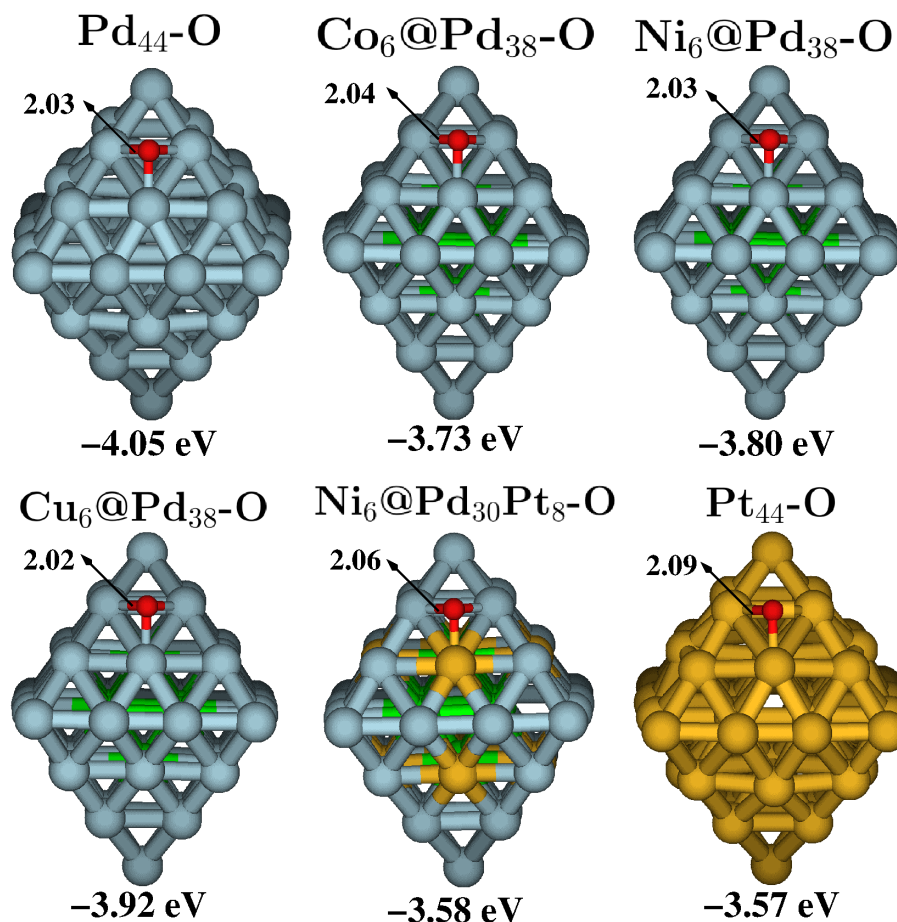
Para evaluar la tendencia de las actividades catalíticas de los nanocúmulos octaédricos de  $X_6@Pd_{38}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  y  $\text{Pd}$ ) y  $\text{Ni}_6@Pd_{30}Pt_8$  para la ORR se emplearon las energías de adsorción de O, OH y O<sub>2</sub> como predictores de la actividad catalítica. También se usó el nanocúmulo de  $Pt_{44}$  como referencia, ya que las nanopartículas de platino son las más empleadas como catalizadores para la ORR.

En la Figura 4.9 se ilustra la adsorción de oxígeno atómico sobre los nanocúmulos de  $X_6@Pd_{38}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  y  $\text{Pd}$ ),  $\text{Ni}_6@Pd_{30}Pt_8$  y  $Pd_{44}$ . Como en la figura anterior, en la parte inferior de cada estructura se presenta la energía de adsorción de O sobre los nanocúmulos y también se presenta la distancia de enlace de O-metal (en Å). Al comparar las energías de adsorción del oxígeno atómico sobre la estructura octaédrica de  $Pd_{44}$  y las estructuras octaédricas de los cúmulos tipo núcleo-coraza de  $X_6@Pd_{38}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Pd}$ ), se observa que los nanocúmulos bimetálicos tienen menores energías de adsorción con respecto a la del cúmulo de puro  $Pd_{44}$ . La tendencia calculada es la siguiente:  $\text{Cu}_6@Pd_{38} > \text{Ni}_6@Pd_{38} > \text{Co}_6@Pd_{38}$ . Se puede notar que el comportamiento encontrado sobre los nanocúmulos bimetálicos de 44 átomos es igual a lo encontrado anteriormente en los cúmulos bimetálicos de trece átomos (Fig. 4.8).

La disminución de la energía de adsorción de O sobre los cúmulos bimetálicos puede ser relacionada directamente con una mejor actividad catalítica para la ORR. Esto ha sido



demostrado experimentalmente, ya que se ha comprobado que las nanopartículas bimetalicas de XPd (X=Co, Ni y Cu) son más activas que las nanopartículas de puro Pd [37, 38].



**Figura 4.9.** Adsorción de O sobre nanocúmulos de puro  $\text{Pd}_{44}$ ,  $\text{X}_6\text{@Pd}_{38}$  (X=Co, Ni y Cu),  $\text{Ni}_6\text{@Pd}_{38}\text{Pt}_8$  y  $\text{Pt}_{44}$ .

De los tres sistemas bimetalicos analizados previamente, se seleccionó el nanocúmulo de núcleo-coraza de  $\text{Ni}_6\text{@Pd}_{38}$ , para convertirlo en un nanocúmulo trimetalico. El nanocúmulo trimetalico de  $\text{Ni}_6\text{@Pd}_{30}\text{Pt}_8$  se obtuvo sustituyendo 8 átomos de Pd por 8 átomos de platino. Se seleccionó el nanocúmulo de  $\text{Ni}_6\text{@Pd}_{38}$ , ya que presenta una energía de adsorción similar que el nanocúmulo de  $\text{Co}_6\text{@Pd}_{38}$ , por lo que, estos dos sistemas podrían presentar actividades catalíticas similares para la ORR. Sin embargo, en

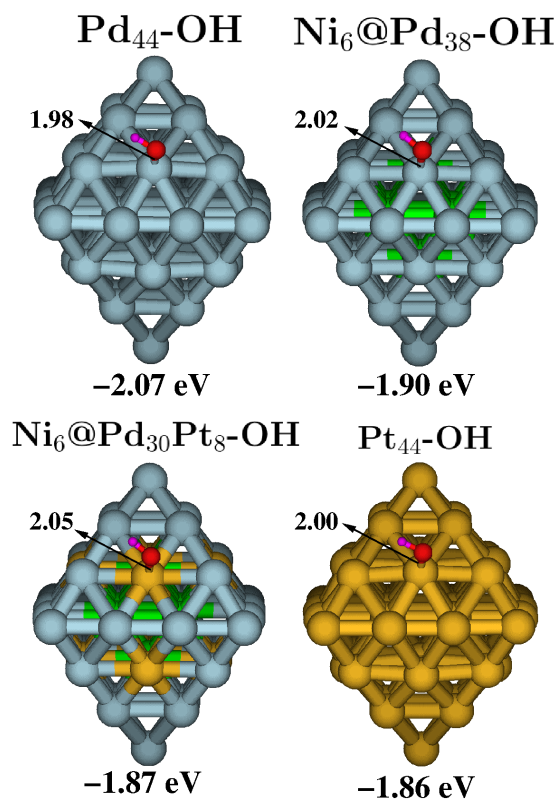
condiciones experimentales las nanopartículas que contienen Co tienden a oxidarse más que los sistemas que contienen Ni.

En la comparación de las energías de adsorción de O sobre los nanocúmulos bimetalicos de  $X_6@Pd_{38}$  ( $X=Co, Ni$  y  $Cu$ ) con respecto al nanocúmulo trimetalico de  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$ , se observa claramente que la energía de adsorción del oxígeno atómico sobre el nanocúmulo trimetalico es mucho menor con respecto a los sistemas bimetalicos (ver Figura 4.9). Con este resultado se demuestra que los sistemas trimetalicos pueden presentar mejores actividades catalíticas que los sistemas bimetalicos para la ORR. Al comparar las energías de adsorción del oxígeno atómico sobre el nanocúmulo trimetalico y el nanocúmulo de  $Pt_{44}$  (última estructura de la Fig. 4.9), se observa una energía de adsorción muy similar en ambos sistemas. Por lo tanto, considerando la energía de adsorción del O como predictor de la actividad catalítica, se espera que el sistema trimetalico presente actividad catalítica similar a las de sistemas de puro platino. Acerca de la longitud de enlace O-metal, se observa que los sistemas bimetalicos y trimetalicos presentan la siguiente tendencia;  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8 > Co_6@Pd_{38} > Ni_6@Pd_{38} > Cu_6@Pd_{38}$ . Se observa que esta tendencia es opuesta a la tendencia observada para la energía de adsorción del oxígeno sobre los cúmulos.

Después de evaluar la energía de adsorción del O sobre los nanocúmulos, se continuó con la adsorción de OH sobre los sistemas  $Pd_{44}$ ,  $Ni_6@Pd_{38}$  y  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$  y  $Pt_{44}$ , a fin de investigar el comportamiento de la energía de adsorción del OH sobre estos sistemas. En la Figura 4.10 se ilustra la adsorción del OH sobre los nanocúmulos de  $Pd_{44}$ ,  $Ni_6@Pd_{38}$  y  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$  y  $Pt_{44}$ . Como en los casos anteriores, en la parte inferior de cada sistema se presentan las energías de adsorción (en eV) de OH, así como distancias de enlace O-metal (en Å) para cada sistema.

Se observa que el nanocúmulo de  $Ni_6@Pd_{38}$  presenta una menor energía de adsorción de OH que el nanocúmulo de puro  $Pd_{44}$ , mientras que el sistema trimetalico de  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$  presenta una menor energía de adsorción de OH que el nanocúmulo de  $Ni_6@Pd_{38}$ . Finalmente, en la comparación de la energía de adsorción de OH sobre los cúmulos de  $Ni_6@Pd_{30}Pt_8$  y  $Pt_{44}$ , se observa que las energías de adsorción son muy similares. Este hecho

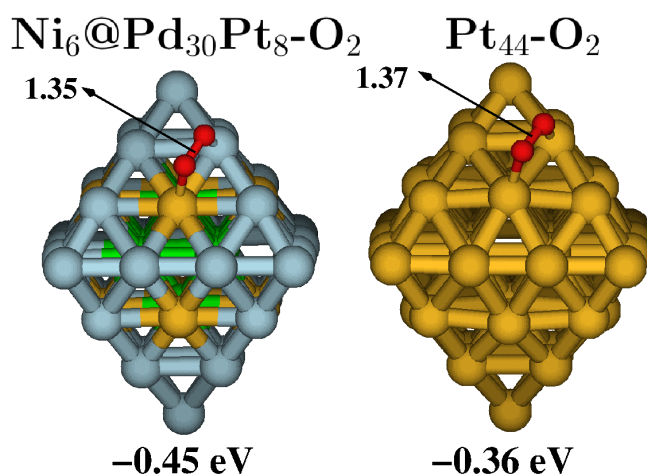
confirma los resultados ya obtenidos de la energía de adsorción del oxígeno atómico, concluyendo que los sistemas trimetálicos pueden presentar actividades catalíticas similares a las de Pt para la ORR.



**Figura 4.10.** Adsorción de OH sobre nanocúmulos de puro Pd<sub>44</sub>, Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>, Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>Pt<sub>8</sub> y Pt<sub>44</sub>.

Otro predictor que se emplea para estudiar las actividades catalíticas para la ORR es la energía de adsorción del oxígeno molecular. Sin embargo, la adsorción del oxígeno molecular ha sido más estudiada como la etapa inicial de la ORR. Se ha demostrado que el alargamiento de la distancia de enlace O-O está relacionada con una menor energía de activación para disociar al oxígeno molecular [39]. El estudio de la energía de adsorción del oxígeno molecular se centra aquí en los sistemas de Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>30</sub>Pt<sub>8</sub> y Pt<sub>44</sub>, ya que los sistemas trimetálicos son los que pueden presentar actividades catalíticas similares a la del platino.

En la Figura 4.11 se reportan las adsorciones calculadas del O<sub>2</sub> sobre los nanocúmulos de Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>30</sub>Pt<sub>8</sub> y Pt<sub>44</sub>. Para cada estructura ilustrada en la Fig. 4.11 se reportan las energías de adsorción (en eV) y la distancia de enlace O-O (en Å). Como se puede observar la energía de adsorción del O<sub>2</sub> sobre el sistema trimetálico es ligeramente mayor que su contraparte de puro Pt. En el análisis de la distancia de enlace O-O, se observa un alargamiento al adsorber el O<sub>2</sub> sobre los nanocúmulos (Fig. 4. 11), ya que la distancia de enlace del oxígeno molecular calculada en este estudio es de 1.24 Å (sin interactuar con los cúmulos). Por lo tanto, se puede deducir que se requiere de una menor energía de activación para disociar al oxígeno molecular sobre estos cúmulos.



**Figura 4.11.** Adsorción de O<sub>2</sub> sobre nanocúmulos de Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>Pt<sub>8</sub> y Pt<sub>44</sub>.

En conclusión, con las energías de adsorción de las especies de O, OH y O<sub>2</sub> se obtuvo la siguiente tendencia de la actividad catalítica para la ORR: Pt<sub>44</sub> ≈ Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>Pt<sub>8</sub> > X<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> (X=Co, Ni y Cu) > Pd<sub>44</sub>. Los resultados obtenidos en este capítulo son muy alentadores. Sin embargo, los cálculos de ADFT hasta el momento son usados como métodos predictivos, ya que no es posible hacer una correlación directa entre el modelado y el experimento. Por lo tanto, es necesario estudiar los sistemas trimetálicos a nivel experimental y así corroborar los resultados obtenidos teóricamente. En los dos siguientes capítulos de esta tesis se presentará la síntesis y la caracterización de nanopartículas trimetálicas de NiPdPt con bajo contenido de platino para la ORR en medio ácido.

#### 4.4 Conclusiones

Las propiedades estructurales y energéticas de cúmulos de hasta tamaño nanométrico, se estudiaron con teoría de funcionales de la densidad auxiliar. De los resultados obtenidos se pueden tener las siguientes conclusiones: La energía de enlace por átomo de los sistemas bimetalicos de X@Pd (M=Co, Ni y Cu) es mayor que su contraparte de puro Pd. Los momentos magnéticos de espín de los sistemas bimetalicos son diferentes con respecto a los sistemas de puro Pd; los sistemas de Cu@Pd son caracterizados por momentos magnéticos de espín más pequeños que los sistemas de puro Pd, mientras que los sistemas de Ni@Pd tienen momentos magnéticos de espín similares a los cúmulos de puro Pd. Los cúmulos de Co@Pd presentan momentos magnéticos de espín más grandes con respecto a los cúmulos de puro Pd. Con el cálculo de energía de segregación se demostró que los elementos *3d* prefieren estar localizados en los núcleos de los nanocúmulos. La distancia de enlace Pd-Pd en los sistemas bimetalicos es menor con respecto a su contraparte de cúmulos de puro Pd.

Para evaluar la tendencia de la actividad catalítica de los sistemas de Pd, XPd y XPdPt (X=Co, Ni y Cu) para la ORR se usaron las energías de adsorción de O, OH y O<sub>2</sub>. La adsorción de O, OH y O<sub>2</sub> se realizó sobre estructuras octaédricas de 44 átomos. Con el cálculo de estas energías de adsorción se obtuvo la siguiente tendencia de la actividad catalítica de los cúmulos estudiados para la ORR: Pt<sub>44</sub> ≈ Ni<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>Pt<sub>8</sub> > M<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub> (M=Co, Ni y Cu) > Pd<sub>44</sub>. Considerando estos resultados se decidió sintetizar y evaluar electroquímicamente las nanopartículas trimetalicas y así corroborar los resultados teóricos obtenidos en esta sección de la tesis.

#### Referencias

- [1] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, R.J. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004).
- [2] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **118**, 2963 (2006).

- [3] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, *J. Cat.* **328**, 36 (2015).
- [4] S. Praserthdam, P.B. Balbuena, *Cat. Sci. Tech.* **6**, 5168 (2016).
- [5] A.M. Köster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zúñiga-Gutiérrez, D.R. Salahub, deMon2k, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, México City (2011).
- [6] G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espíndola, J.M. del Campo, V.D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, A.M. Köster, J.U. Reveles, T. Mineva, J.M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zúñiga-Gutierrez, D.R. Salahub, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 548 (2012).
- [7] V.I. Lebedev, *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* **50**, 283 (1995).
- [8] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 506 (1993).
- [9] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [10] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [11] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* **126**, 044108 (2007).
- [14] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- [15] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun V, Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **47**, 1045 (2007).
- [16] J.U. Reveles, A.M. Köster, *J. Comput. Chem.* **25**, 1109 (2004).
- [17] S.I. Choi, S. Xie, M. Shao, J.H. Odell, N. Lu, H.-C. Peng, L. Protsailo, S. Guerrero, J. Park, X. Xia, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia. *Nano Lett.* **13**, 3420 (2013).
- [18] S.I. Choi, S. Xie, M. Shao, N. Lu, S. Guerrero, J.H. Odell, J. Park, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia, *ChemSusChem* **7**, 1476 (2014).
- [19] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* **116**, 3594 (2016).
- [20] C. M. Chang, M. Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 133401 (2004).

- [21] J.P. Chou, H.Y.T. Chen, C.R. Hsing, C.M. Chang, C. Cheng, C.M. Wei, *Phys Rev. B* **80**, 165412 (2009).
- [22] A. M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D.R. Roy, J.U. Reveles, S.N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12192 (2011).
- [23] Y. Sun, R. Fournier, M. Zhang, *Phys. Rev. A* **79**, 043202 (2009).
- [24] L.-L. Wang, D.D. Johnson, *Phys. Rev. B* **75**, 235405 (2007).
- [25] W. Zhang, Q. Ge, L. Wang, *J. Chem. Phys.* **118**, 5793 (2003).
- [26] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **66**, 144413, (2002).
- [27] Y. Mu, Y. Han, J. Wang, J.-G. Wan, G. Wang, *Phys. Rev. A* **84**, 053201 (2011).
- [28] X. Xing, A. Hermann, X. Kuang, M. Ju, C. Lu, Y. Jin, X. Xia, G. Maroulis, *Sci. Rep.* **6**, 19656 (2016).
- [29] P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3372 (2003).
- [30] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Eur. Phys. J. D* **24**, 81 (2003).
- [31] S. Nigam, C. Majumder, S.K. Kulshreshtha, *Phys Rev. B* **76**, 195430 (2007).
- [32] X. Liu, C. Meng, Y. Han, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1350 (2013).
- [33] S. Barman, D.G. Kanhere, G.P. Das, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 396001 (2009).
- [34] L. Ma, J. Wang, Y. Hao, G. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **68**, 166 (2013).
- [35] J. Zhu, P. Cheng, N. Wang, S. Huang, *Comput. Theor. Chem.* **1071**, 9 (2015).
- [36] H. Arslan, A.K. Garip, R.L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28311 (2015).
- [37] D.C. Martínez-Casillas, G. Vázquez-Huerta, J.F. Pérez-Robles, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **196**, 4468 (2011).
- [38] G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 3596 (2008).
- [39] H. Cruz-Martínez, L. López-Sosa, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, *Int. J. Hydrogen Energy* (2017).

# **CAPÍTULO 5**

## **Síntesis y Caracterización Física de Nanopartículas Trimetálicas**



## 5.1. Introducción

Los estudios teóricos desarrollados sobre los nanocúmulos de Pd, MPd y MPdPt (M = Co, Ni y Cu), usando como descriptores de la actividad catalítica, las energías de adsorción de O, OH y O<sub>2</sub> demostraron que los sistemas trimetálicos son mejores candidatos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que los sistemas bimetálicos basado en Pd o los sistemas de puro Pd. A partir de este conocimiento, en este capítulo se reportan los resultados de la síntesis de nanopartículas trimetálicas de NiPdPt con bajo contenido de platino para la ORR.

En la electrocatálisis se han realizado esfuerzos significativos en el diseño y desarrollo de nuevos nanomateriales con sobresalientes propiedades electrocatalíticas para la generación de energía. Uno de los retos de esta área es la síntesis de materiales catalíticos con tamaños y formas controladas, ya que el desempeño de un catalizador depende del tamaño, densidad y forma de la partícula, estructura de la superficie y composición química [1-3].

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de dos catalizadores trimetálicos con bajo contenido de platino (60Ni:20Pd:20Pt % peso) para la ORR. En la primera sección de este capítulo se presenta la síntesis de las nanopartículas trimetálicas. Posteriormente se presentan las técnicas empleadas para la caracterización física de las nanopartículas. Después se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización física de las nanopartículas trimetálicas. Finalmente, se presentan las conclusiones de este capítulo.

## 5.2 Materiales y Métodos

### 5.2.1 Síntesis de Nanopartículas Trimetálicas de NiPdPt

Actualmente existen varios métodos de síntesis para producir partículas nanoestructuradas electrocatalíticas para la ORR. Uno de los métodos más empleados es a partir de la reducción química. En este método los componentes metálicos están presentes en sus sales precursores. La extensa aplicación de este método de síntesis es debido a su disponibilidad

y sencillez, características necesarias para la producción de electrocatalizadores a nivel masivo y a bajo costo, motivo por el cual este método fue seleccionado para sintetizar las nanopartículas trimetálicas. En años recientes las síntesis de nanopartículas en disolventes orgánicos (oleilamina y ácido oleico) han cobrado gran importancia, debido a que permiten tener un buen control de la forma y tamaño de las nanopartículas y evitar así la oxidación de los metales *3d*, como por ejemplo Fe, Co y Ni.

La oleilamina y el ácido oleico pueden actuar como disolventes para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, además pueden convertirse en agentes tensoactivos e incluso actuar como agentes reductores suaves. Las funciones de la oleilamina y el ácido oleico en una reacción están relacionadas con la naturaleza del catalizador a sintetizar y con las condiciones de reacción. En presencia de agentes reductores más fuertes, el papel de la oleilamina y el ácido oleico está limitado a actuar como un tensoactivo y/o disolvente. En otros casos, donde no se emplea un agente reductor, la oleilamina y el ácido oleico pueden actuar como agentes reductores [4, 5]. Ante los grandes beneficios que proporcionan las síntesis de nanopartículas con oleilamina y el ácido oleico, en esta tesis la oleilamina y el ácido oleico fueron empleados como tensoactivos, disolventes y agentes reductores suaves para producir las nanopartículas trimetálicas con bajo contenido de platino, y así simplificar el método de síntesis.

Las nanopartículas trimetálicas sintetizadas presentan una composición nominal de 60Ni:20Pd:20Pt % peso, debido al objetivo de reducir la cantidad de platino a emplear en los nanocatalizadores. Para producir las nanopartículas se emplearon dos condiciones de síntesis variando las relaciones de oleilamina y ácido oleico, e investigar el efecto que esto puede producir sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas sintetizadas. A continuación, se describen los reactivos, el método de síntesis y las técnicas de caracterización física empleadas.

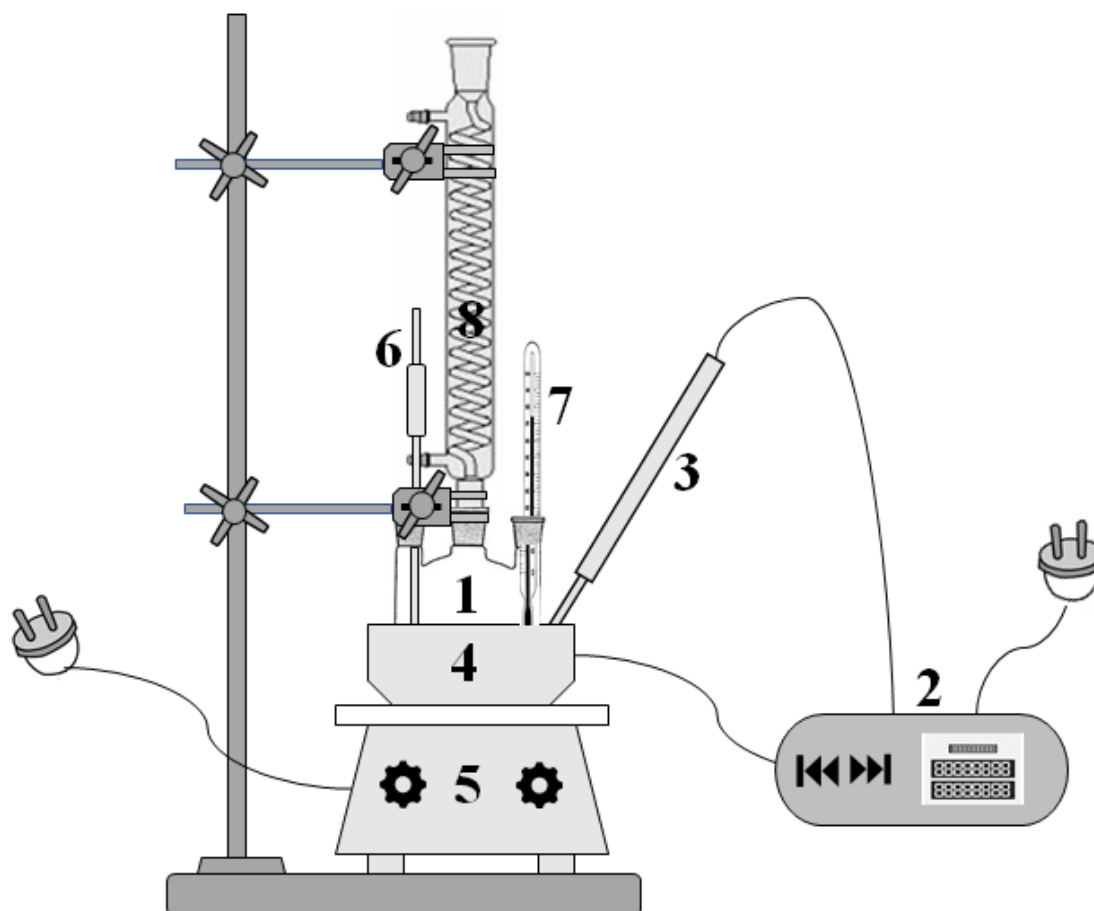
## **Materiales**

La Oleilamina (>70%), ácido oleico (90%), el *acetilacetato de níquel* (II) (Ni(acac)<sub>2</sub>, 95%) y el *acetilacetato de Pt* (II) (Pt(acac)<sub>2</sub>, 97%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

El *acetilacetato de Pd (II)* ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 99%) fue adquirido de Strem Chemicals. Todos los reactivos químicos fueron empleados sin previa purificación.

### Síntesis de nanopartículas trimetálicas de PtPdNi

En la Figura 5.1 se presenta el montaje experimental que se empleó para la síntesis de las nanopartículas trimetálicas.



**Figura 5.1.** Sistema para la síntesis de las nanopartículas trimetálicas; 1) matraz de tres bocas de 100 mL, 2) Controlador de temperatura, 3) Termopar, 4) Mantilla de calentamiento, 5) Parrilla para agitación magnética, 6) Pipeta para inyección de  $\text{N}_2$ , 7) Medidor de temperatura y 8) Refrigerante.

Las partes fundamentales del sistema es el matraz de tres bocas de 100 mL, el sistema de calentamiento, la pipeta de inyección de  $\text{N}_2$  y el termómetro para el monitoreo de la

temperatura. El sistema de calentamiento está compuesto por una mantilla de calentamiento, un termopar y un controlador de temperatura. Este sistema de calentamiento es de suma importancia, ya que nos permite subir la temperatura de manera gradual.

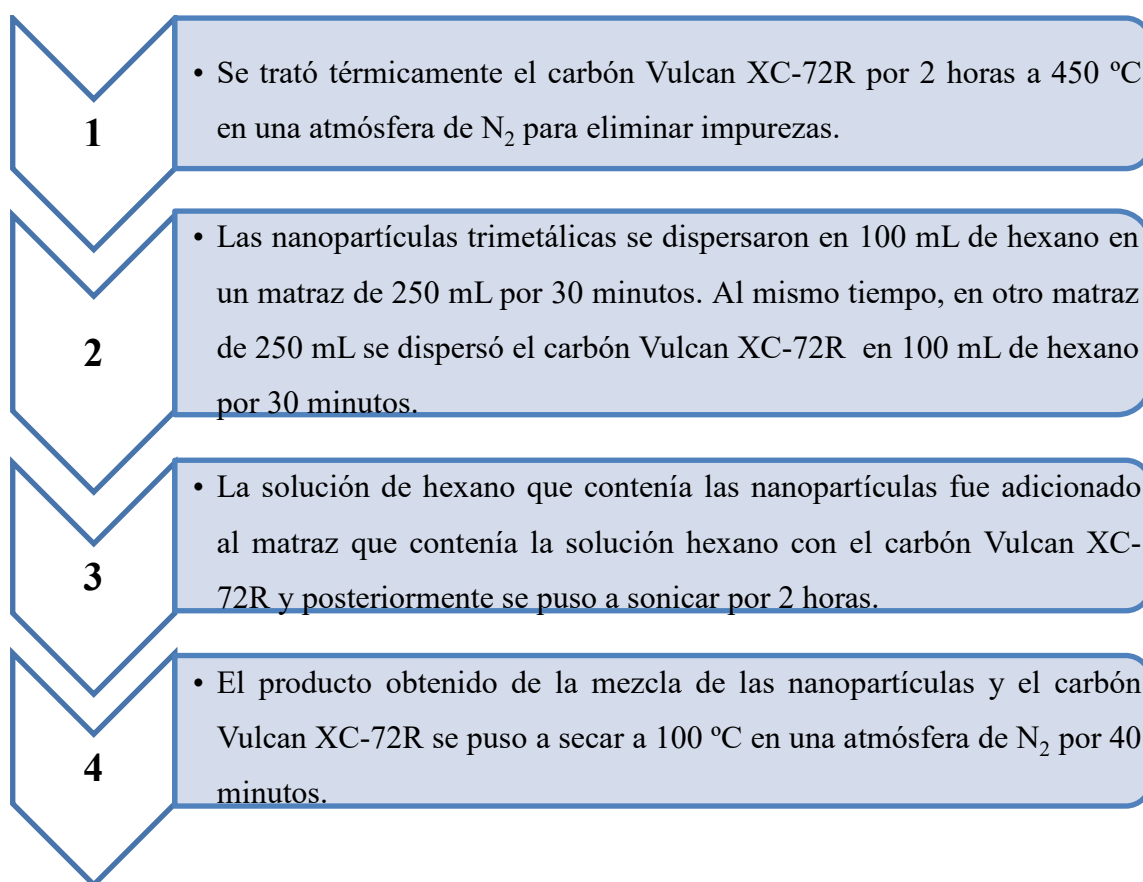
**Condición de síntesis 1:** En una síntesis estándar, se disolvieron Ni(acac)<sub>2</sub> (47 mg; 0.183 mmol), Pd(acac)<sub>2</sub> (10 mg; 0.032 mmol) y Pt(acac)<sub>2</sub> (7 mg; 0.018 mmol) en 14 ml de oleilamina y 6 ml de ácido oleico. La cantidad de los precursores adicionados tiene el objetivo de obtener una composición nominal metálica de 60Ni:20Pd:20Pt % peso. La solución formada de los disolventes y los precursores se precalentó a 130 °C durante 45 minutos en un matraz de tres bocas de 100 ml, en una atmósfera de N<sub>2</sub> y con constante agitación magnética. Posteriormente, se detuvo el burbujeo de N<sub>2</sub> y se subió la temperatura a 245±2 °C y a esta temperatura se mantuvo la reacción durante 40 min. Finalmente, la solución se dejó enfriar y el producto obtenido se lavó siete veces con hexano con el fin de eliminar los residuos orgánicos de la síntesis.

**Condición de síntesis 2:** La única diferencia de la condición 2 con respecto a la condición 1 de síntesis es la proporción de los disolventes empleados. Para esta síntesis, se disolvieron los precursores en 18 ml de oleilamina y 2 ml de ácido oleico, con el objetivo de evaluar el efecto de la relación de oleilamina y ácido oleico sobre el tamaño de las nanopartículas trimetálicas sintetizadas.

### **Dispersión de las nanopartículas trimetálicas sobre carbón**

Para mejorar la actividad electrocatalítica, la estabilidad y la utilización de las nanopartículas, estas fueron soportadas y dispersadas sobre materiales con gran área superficial, estabilidad y conductividad. Los soportes más empleados son los materiales basados en carbón, tales como carbón Vulcan, grafeno, y nanotubos, entre otros [6-8], ya que estos han demostrado ser adecuados materiales de soporte. En esta tesis se utilizó el carbón Vulcan como material de soporte. Para obtener el electrocatalizador, las nanopartículas fueron dispersadas sobre carbón Vulcan XC-72R con una relación de 30 % peso metal: 70 % peso carbón. Se utilizó como disolvente el hexano para evitar la

aglomeración de las nanopartículas. En la Figura 5.2 se presenta el procedimiento para soportar las nanopartículas trimetálicas sobre el carbón Vulcan XC-72R.



**Figura 5.2.** Procedimiento para soportar las nanopartículas trimetálicas sobre el carbón Vulcan XC-72R.

### 5.2.2 Condiciones de las Caracterizaciones Físicas de las Nanopartículas Trimetálicas

Las técnicas de caracterización física son empleadas para identificar estructura, morfología, tamaño y composición química de las nanopartículas sintetizadas, ya que estas están relacionadas directamente con las propiedades catalíticas de los materiales para la ORR. Para caracterizar las nanopartículas trimetálicas de PdPtPt con bajo contenido de platino se emplearon las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia por discriminación de energía de rayos X (EDS) y microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM). Las técnicas

seleccionadas brindan la información necesaria para determinar el tamaño, la composición y la morfología de las nanopartículas trimetálicas sintetizadas. Cabe mencionar que ninguna técnica brinda la información completa, por lo que estas son técnicas complementarias. A continuación, se describen las condiciones de operación de las diferentes técnicas empleadas para caracterizar las nanopartículas trimetálicas.

**1.- Difracción de Rayos X (XRD):** La XRD es una técnica no destructiva y de gran importancia en la caracterización de los materiales. Para la caracterización por XRD se utilizó un difractor Bruker D8 ADVANCE ECO con radiación de Cu ( $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ). El intervalo de medición analizado en  $2\theta$  fue de  $20^\circ$  a  $100^\circ$ .

**2.- Microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM):** El STEM es empleado con la finalidad de conocer la morfología y tamaño de las nanopartículas trimetálicas de NiPdPt. Para que una muestra pueda ser analizada con esta técnica es necesario que tenga un espesor máximo de 100 nm. Para este análisis, las muestras fueron dispersadas en isopropanol y depositadas sobre rejillas Lacey carbón # 300 y posteriormente fueron analizadas en un STEM ARM200F-JEOL operado a 200 keV.

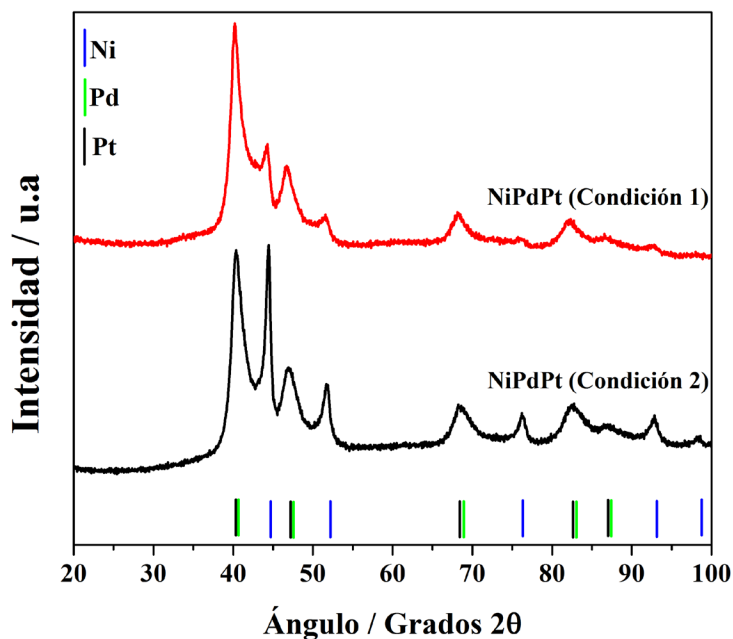
**3.- Análisis elemental por discriminación de energía de rayos X (EDS):** Esta técnica proporciona información acerca de la composición química local de una muestra. Este análisis fue desarrollado con un detector de EDS acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) Auriga 3916 con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para este análisis, los materiales sintetizados fueron depositados sobre una cinta de carbón y se analizaron 5 zonas para cada catalizador. También se desarrollaron perfiles composicionales de las nanopartículas con un detector de EDS acoplado a un STEM. En este caso al menos 5 nanopartículas fueron analizadas.

## **5.3 Resultados y discusión**

### **5.3.1 Identificación de Fases de las Nanopartículas Trimetálicas**

En la Figura 5.3 se presentan los difractogramas de los materiales trimetálicos sintetizados. En la parte superior se presenta el difractograma del material sintetizado con 14 mL de

oleilamina y 6 mL de ácido oleico, mientras en la parte central se presenta el difractograma de las nanopartículas sintetizadas con 18 ml de oleilamina y 2 mL de ácido oleico. Finalmente, en la parte inferior se presentan las fases correspondientes a Ni (líneas azules), Pd (líneas verdes) y Pt (líneas negras) (JCPD cards: 004-0850, 01-087-0645 y 01-087-0647, respectivamente).

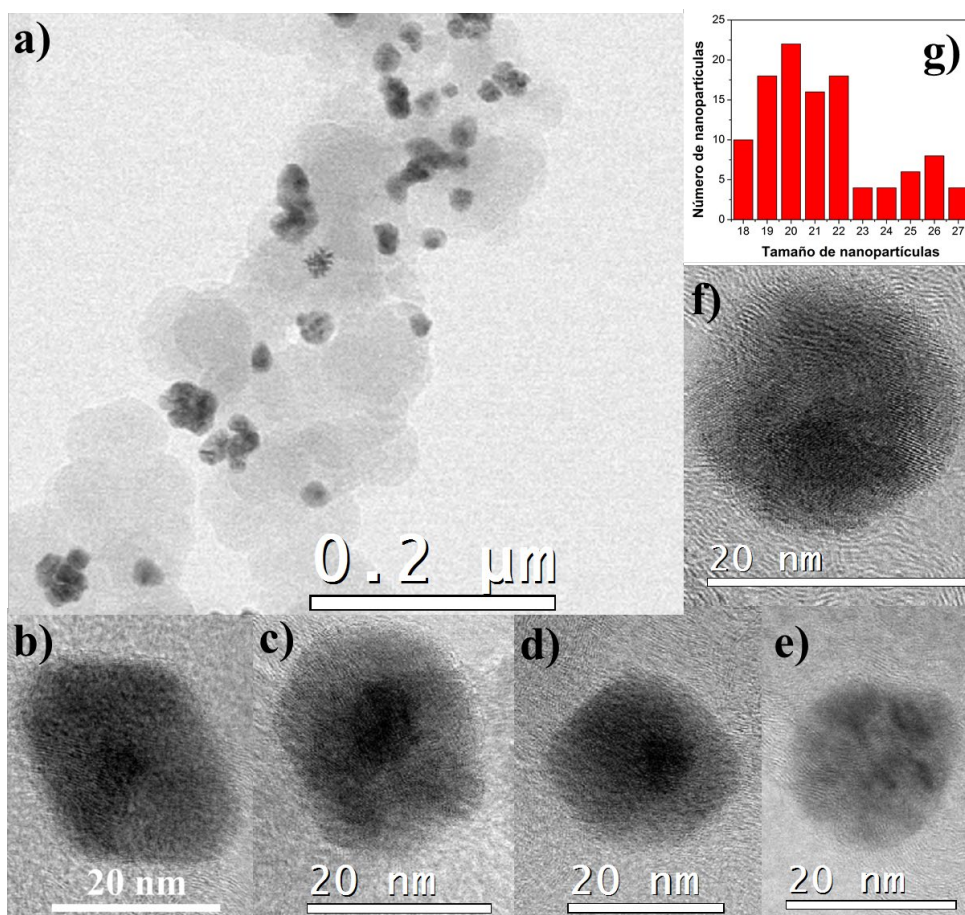


**Figura 5.3.** Difractogramas de los dos electrocatalizadores trimetálicos sintetizados.

Las reflexiones que aparecen en  $40.2^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $68.7^\circ$ ,  $82.5^\circ$  y  $87.2^\circ$  son asociados a los planos (111), (200), (220), (311), (222) de paladio y platino. Mientras que las reflexiones que aparecen en  $44.5^\circ$ ,  $51.7^\circ$ ,  $76.3^\circ$ ,  $92.8^\circ$  y  $98.3^\circ$  son asociados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de Ni. Se observa que las reflexiones de los materiales sintetizados no coinciden exactamente con los picos correspondientes a Ni, Pd y Pt, ya que existen corrimientos con respecto a los picos característicos de los metales puros. En el caso de los picos asociados a Ni, se puede observar un corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos menores, lo cual sugiere una expansión de la red cristalina del Ni [9]. También, se puede observar que los picos de difracción de las nanopartículas sintetizadas son anchos, revelando la presencia de partículas de tamaño nanométrico. Finalmente, no se observan picos asociados a la formación de óxidos.

### 5.3.2 Forma, Tamaño y Distribución de las Nanopartículas Trimetálicas

El tamaño y la forma de las nanopartículas son muy importante para la ORR, ya que determinan en gran medida los sitios activos. Para producir las nanopartículas trimetálicas se emplearon dos condiciones de síntesis con el objetivo de variar el tamaño de las nanopartículas. En la Figura 5.4 se presentan las nanopartículas sintetizadas en 14 mL oleilamina y 6 mL de ácido oleico. En la Figura 5.4a se presenta una micrografía de las nanopartículas dispersadas sobre el carbón Vulcan. Se observa que las nanopartículas se encuentran bien dispersas sobre el carbón, lo cual es favorable para la ORR, ya que las aglomeraciones disminuyen la actividad catalítica [6-8,10].

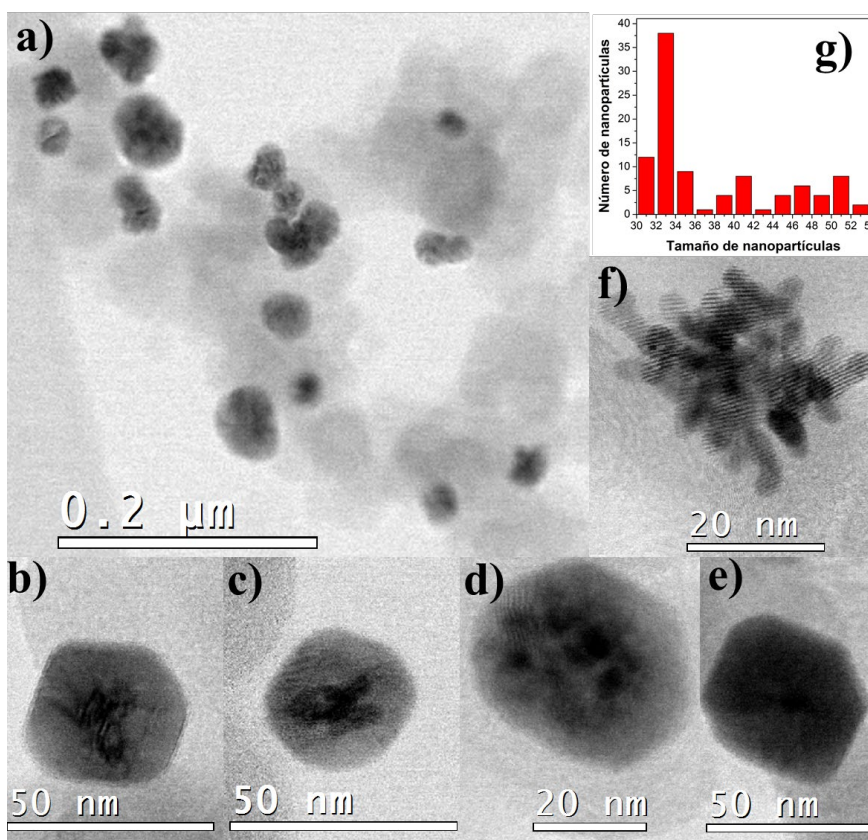


**Figura 5.4.** Nanopartículas trimetálicas sintetizadas con 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico. a) Dispersión de las nanopartículas sobre el carbón XC-72R, de b) a f) nanopartículas obtenidas de la síntesis y g) Histograma de la distribución de los tamaños de las nanopartículas.



En la Figura 5.4b a 5.4f se presentan las nanopartículas obtenidas de la síntesis en 14 mL oleilamina y 6 mL de ácido oleico, con esta condición de síntesis la mayoría de las nanopartículas obtenidas son esféricas. En la Fig. 5.4g se presenta un histograma de la distribución de los tamaños de las nanopartículas. Para obtener el histograma más de 100 nanopartículas fueron contadas. Se observa que la mayor concentración se encuentra entre 18 y 22 nm, lo cual demuestra que la síntesis con oleilamina y ácido oleico proporciona nanopartículas de tamaño nanométrico.

En la Figura 5.5 se presentan las nanopartículas sintetizadas en 18 mL oleilamina y 2 mL de ácido oleico. La Fig. 5.5a muestra las nanopartículas trimetálicas soportadas sobre carbón. Se observa una buena dispersión de las nanopartículas, lo cual favorece la ORR.



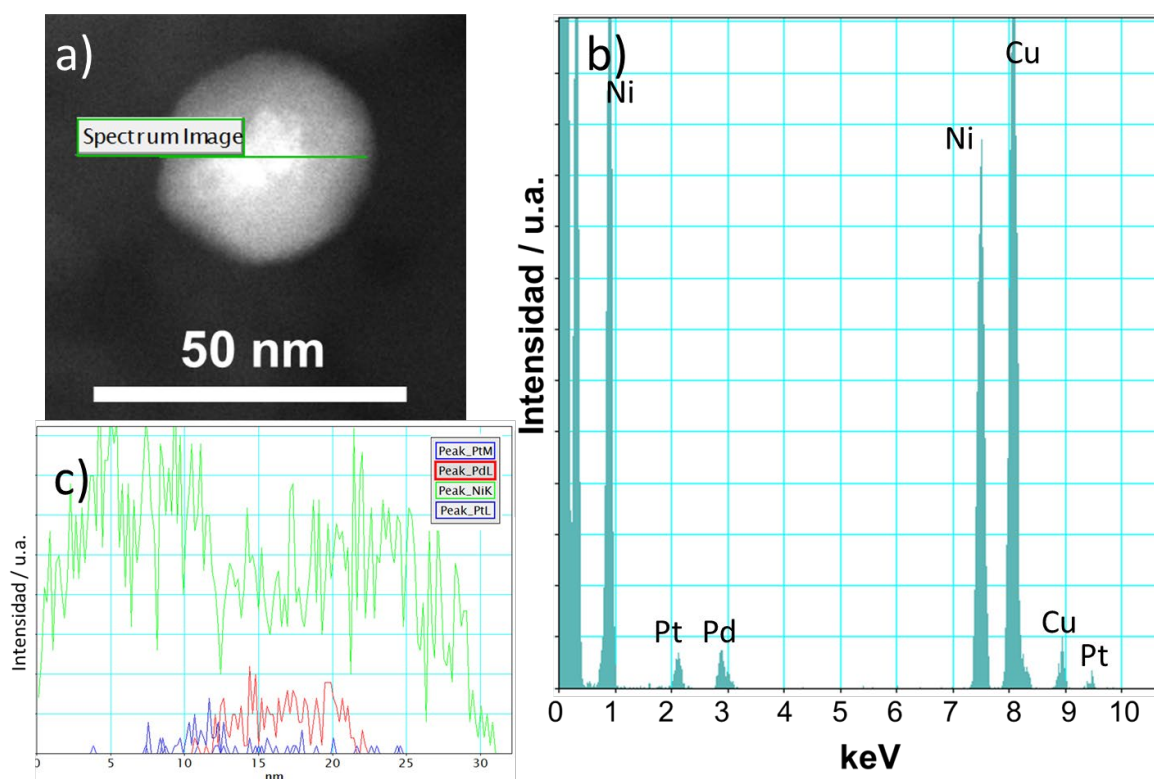
**Figura 5.5.** Nanopartículas trimetálicas sintetizadas con 18 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico. a) dispersión de las nanopartículas sobre el carbón XC-72R, de b) a f) nanopartículas obtenidas de la síntesis y g) histograma de la distribución de los tamaños de las nanopartículas.

De la Fig. 5.5b a 5.5f se presentan las nanopartículas obtenidas en esta condición de síntesis. En la Fig. 5.5 g) se presenta un histograma de la distribución de los tamaños de las nanopartículas, para obtener este histograma se midieron más de 100 nanopartículas. Se observa que la mayor concentración de las nanopartículas se encuentra entre 30-36 nanómetros. Sin embargo, también se observa que las nanopartículas presentan una gran diversidad de tamaño, ya que también se tienen nanopartículas mayores a 50 nm. Al comparar las nanopartículas obtenidas de las dos condiciones de síntesis, se observa que la síntesis realizada con mayor cantidad de oleilamina presenta nanopartículas más grandes que las sintetizadas en 14 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico, esto se puede deber a que la reducción de los precursores se da de una manera más lenta, lo cual favorece que las nanopartículas crezcan más. También se demostró que la relación de oleilamina y ácido oleico juegan un papel determinante en el tamaño de las nanopartículas. Por lo tanto, el variar la relación de oleilamina y ácido oleico es una estrategia para obtener nanopartículas de diferentes tamaños. Como se ha demostrado previamente para varios sistemas de metales de transición [4].

A las nanopartículas sintetizadas se les realizaron perfiles de composición química con EDS para demostrar que son sistemas trimetálicos. Al menos 5 nanopartículas fueron analizadas para cada catalizador. En la Figura 5.6 se presenta el resultado obtenido de una de las nanopartículas sintetizadas en 18 mL de oleilamina y 2 de ácido oleico. En la Fig. 5.6a, b, y c se presenta la nanopartícula a la cual se le realizó el perfil de EDS, el espectro obtenido de la nanopartícula y el perfil de intensidad de Ni, Pd y Pt en la nanopartícula, respectivamente. En el perfil de intensidades (Fig. 5.6c) las líneas verdes, rojas, y azules representan las intensidades de Ni, Pd y Pt, respectivamente.

Se observa la presencia de los tres elementos en la nanopartícula y que la mayor intensidad corresponde a Ni, lo cual es consistente con la composición nominal de 60Ni:20Pd:20Pt % peso (el mayor contenido corresponde a níquel). En la Fig. 5.6a se observa que la mayor concentración de los metales nobles se encuentra en el centro de la nanopartícula (análisis por contraste), mismo caso se observa para las nanopartículas reportadas en la Fig. 5.5b y

5.5c. Pero también se observan nanopartículas con distribuciones más uniformes de los elementos (ver Fig. 5.5d y 5.5e).



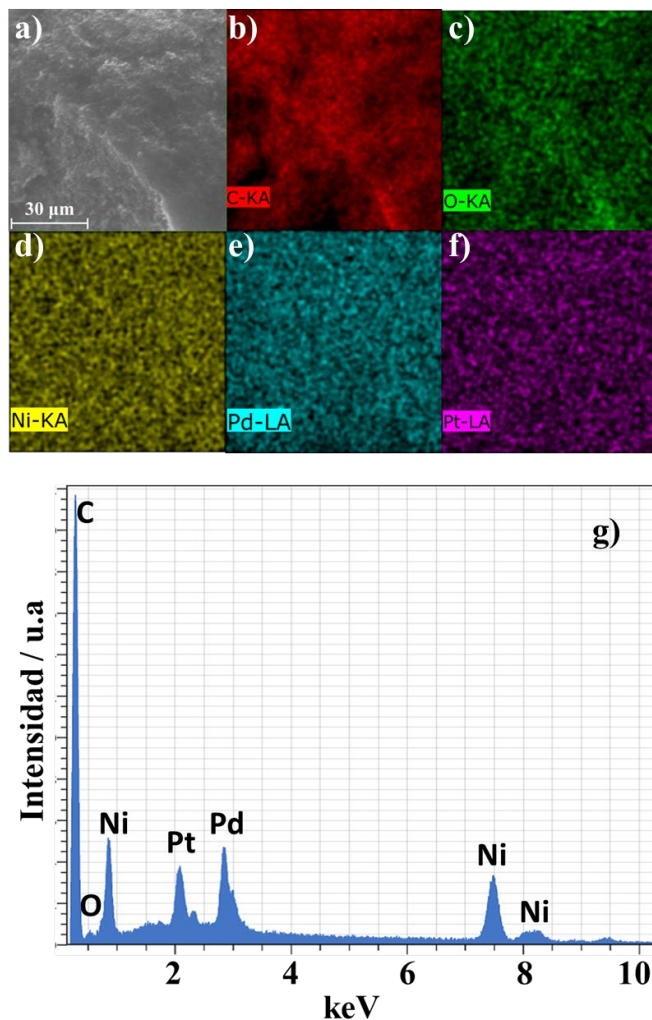
**Figura 5.6.** a) Imagen de STEM de NiPdPt/C, b) Espectro de EDS de la nanopartícula y c) Perfil de intensidades de los elementos presentes en la nanopartícula.

### 5.3.3 Análisis Elemental de las Nanopartículas Trimetálicas

El análisis químico elemental es de gran importancia debido a que permite estimar la composición real de los materiales sintetizados. Para este análisis, los polvos fueron montados sobre cinta carbón y analizados con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para cada material sintetizado, 5 zonas fueron analizadas. En la Figura 5.7 se ilustra una de las zonas analizadas con EDS-SEM para el catalizador sintetizado con 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico.

En la Figura 5.7a se presenta la imagen de la muestra a la cual se le realizó el análisis elemental de EDS-SEM. La Fig. 5.6b a 5.6f muestra la distribución de los elementos de C, O, Ni, Pd y Pt, respectivamente, se observa una distribución uniforme de los elementos en

el material sintetizado con 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico. Finalmente, en la Fig. 5.6g se presenta el espectro obtenido de la zona analizada, en este espectro se observa la presencia de los tres metales empleados en a síntesis.



**Figura 5.7.** a) Imagen de SEM of NiPdPt/C, de b) a f) mapeo elemental correspondiente a C, O, Ni, Pd y Pt. g) espectro de EDS de las nanopartículas de NiPdPt/C obtenidas de la condición 1 de síntesis.

El resultado del análisis cuantitativo de las zonas analizadas por EDS se presenta en la Tabla 5.1. Para cada material sintetizado se presenta el promedio de las cinco zonas analizadas con su respectiva desviación estándar ( $\pm$ ). Para las nanopartículas sintetizadas en 14 mL de oleilamina y 6 de ácido oleico, se observa una ligera diferencia entre la composición química nominal y la determinada por EDS. En el caso de las nanopartículas sintetizadas

en 18 mL y 2 mL ácido oleico, la composición nominal y la obtenida por EDS-SEM es muy similar.

**Tabla 5.1.** Comparación de la composición nominal y por EDS de las nanopartículas trimetálicas de NiPdPt sintetizadas por dos condiciones de síntesis. Los promedios están reportados con sus respectivas desviaciones estándar.

<b>Condiciones de síntesis</b>	<b>Composición nominal (% peso)</b>	<b>Composición por EDS (% peso)</b>
Condición 1	60 Ni : 20 Pd : 20 Pt	58.2±1.2 Ni : 27.6±1.8 Pd : 14.2±1.5 Pt
Condición 2	60 Ni : 20 Pd : 20 Pt	55.9±1.0 Ni : 19.4±0.4 Pd : 24.7±1.2 Pt

La síntesis de nanopartículas de tamaño nanométrico es de gran importancia para la ORR. Por lo tanto, en el siguiente capítulo de esta tesis se evalúan electroquímicamente las nanopartículas sintetizadas.

#### **5.4 Conclusiones**

Se sinterizaron con una metodología sencilla nanopartículas trimetálicas de 60Ni:20Pd:20Pt % peso de tamaño nanométrico. Para las nanopartículas sintetizadas en 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico se obtuvieron nanopartículas de entre 18 y 27 nm, mientras que para las nanopartículas sintetizadas con 18 mL de oleilamina y 2 de ácido oleico fue de entre 31 y 53 nm. Se demostró que la modificación de la relación de oleilamina y ácido oleico es una buena estrategia para modificar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Por EDS-STEM se demostró la coexistencia de los tres elementos en las nanopartículas sintetizadas en este estudio. Las composiciones nominales y las medidas por EDS-SEM fueron muy similares para los dos materiales sinterizados. En el siguiente capítulo se presentarán los resultados de la caracterización electroquímica de estas nanopartículas para la ORR.

## Referencias

- [1] J. Lai, R. Luque, G. Xu, *ChemCatChem* **7**, 3206 (2015).
- [2] S.I. Choi, M. Shao, N. Lu, A. Ruditskiy, H.C. Peng, J. Park, S. Guerrero, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia, *ACS nano* **8**, 10363 (2014).
- [3] S.I. Choi, S. Xie, M. Shao, N. Lu, S. Guerrero, J.H. Odell, J. Park, J. Wang, M.J. Kim, Y. Xia, *ChemSusChem* **7**, 1476 (2014).
- [4] S. Mourdikoudis, L.M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **25**, 1465 (2013).
- [5] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8204 (2002).
- [6] Y.J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang, *Chem. Rev.* **115**, 3433 (2015).
- [7] E. Antolini, *Appl. Catal. B* **123**, 52 (2012).
- [8] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, J. Zhang, *Adv. Energy Mater* **4**, 1301523 (2014).
- [9] I.E. Pech-Pech, D.F. Gervasio, A. Godínez-García, O. Solorza-Feria, J.F. Pérez-Robles, *J. Power Sources*, **276**, 365 (2015).
- [10] A.V. Virkar, Y. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* **154**, B540 (2007).

# **CAPÍTULO 6**

## **Caracterización Electroquímica de las Nanopartículas Trimetálicas**

## 6.1 Introducción

La caracterización electroquímica de las nanopartículas sintetizadas permite determinar la actividad catalítica que éstas presentan hacia la reacción de reducción del oxígeno (ORR). En años recientes la evaluación electrocatalítica se ha centrado en tres parámetros para la comparación de los electrocatalizadores: el área electroquímicamente activa, actividad específica y la actividad másica [1].

En esta sección se evaluará el comportamiento electroquímico de las nanopartículas sintetizadas. Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 6.2 se presentan las condiciones de la caracterización electroquímica de las nanopartículas trimetálicas. En la sección de resultados (sección 6.3) se darán a conocer los parámetros cinéticos obtenidos de estos materiales. Finalmente (sección 6.4), se expondrán las conclusiones obtenidas sobre la caracterización electroquímica de los mismos.

## 6.2 Materiales y Métodos

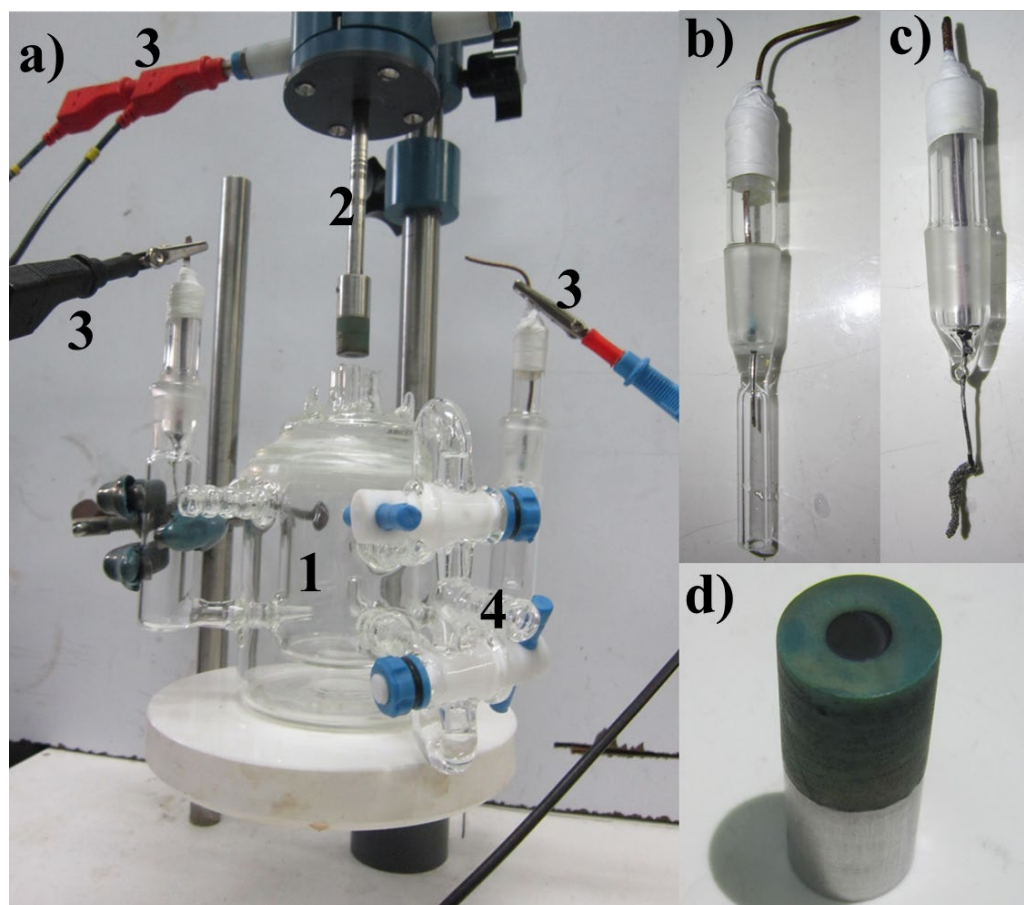
### 6.2.1. Condiciones para las Caracterizaciones Electroquímicas

La actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas se evaluó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (Figura 6.1a). Se empleó como electrodo referencia un electrodo normal de hidrógeno (NHE) (ver Fig. 6.1b), como contraelectrodo se empleó una malla de platino (ver Fig. 6.1c), y como electrodo de trabajo se usó un electrodo de carbón vítreo de 0.5 cm de diámetro (ver Fig. 6.1d).

Para evaluar el comportamiento electroquímico de las nanopartículas sintetizadas se prepararon tintas catalíticas. Las tintas catalíticas se obtuvieron mezclando los polvos sintetizados y la solución Garzani, solución formada de 20 % de isopropanol, 0.4 % de Nafion (Nafion<sup>®</sup> perfluorinated ion-exchange resin, 5 wt.% soln in lower aliphatic alcohols/H<sub>2</sub>O mix), 79.6 % de agua Mili Q (18.2 mΩ cm@25 °C) [1]. La relación de nanocatalizador-solución se ajustó para que al momento de depositar 10 μL de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo se obtuviera una carga catalítica de  $\approx 20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ . Antes de usar las tintas catalíticas, estas fueron sonicadas alrededor de 20 minutos para



lograr la adecuada dispersión de las nanopartículas. Para las pruebas electroquímicas, el porcentaje de Pt fue ajustado a los obtenidos por EDS.



**Figura 6.1.** a) Sistema electroquímico para la evaluación de los nanocatalizadores; 1) Celda de tres electrodos, 2) Sistema de rotación, 3) Conexiones al potenciostato-galvanostato AUTOLAB, 4) Sistemas de inyección de gases. b) Electrodo de referencia, c) Contraelectrodo y d) Electrodo de trabajo.

El estudio cinético se realizó en un electrolito 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , usando las técnicas de voltamperometría cíclica, electro-oxidación de CO y electrodo disco rotatorio. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB conectado a un controlador de velocidad de rotación. A continuación, se describen las condiciones de operación de las técnicas empleadas para las caracterizaciones electroquímicas.

## Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica para iniciar los estudios electroquímicos. Se realiza un barrido cíclico comenzando en un potencial inicial ( $E_i$ ) hasta alcanzar un determinado potencial final ( $E_f$ ), donde se invierte la dirección del barrido hacia el  $E_i$  por varios ciclos [2, 3]. Los picos de corriente observados proporcionan información acerca de la naturaleza de los procesos estudiados. En la ORR, la CV se emplea generalmente para activar la superficie del catalizador y determinar la capacitancia de la interface catalizador-electrolito. Para la obtención de los voltamperogramas se desarrollaron varios ciclos de potencial a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0.05 y 1.20 V vs NHE en la solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$  previamente desoxigenada con  $\text{N}_2$  hasta obtener voltamperogramas estables.

## Electro-oxidación de CO

El área electroquímicamente activa (ECSA) de las nanopartículas sintetizadas se determinó con la técnica de electro-oxidación de CO (“*CO stripping*”), ya que es una técnica efectiva para determinar el ECSA de electrocatalizadores basado en Pt [4-6]. La medición se desarrolló después de realizar los CVs de activación. Las mediciones de CO se obtuvieron aplicando un potencial de 0.1 V vs NHE para lograr la adsorción del CO sobre electrodo de trabajo, al mismo tiempo que se saturó el electrolito con CO durante 5 minutos, seguido por 10 minutos con  $\text{N}_2$  y haciendo tres barridos de potencial a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , entre 0.05 y 1.20 V. El ECSA de los materiales sintetizados se determinó con la siguiente ecuación [1, 7]:

$$ECSA (m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left[ \frac{Q_{CO-adsorción} (C)}{420 \mu C cm_{Pt}^{-2} L_{Pt} (mg_{Pt} cm^{-2}) A_g (cm^2)} \right] 10^5 \quad (6.1)$$

donde  $Q_{CO}$  es la carga de adsorción de CO,  $420 \mu C cm^{-2}$  es un factor de conversión para una monocapa de CO sobre la superficie metálica,  $L_{Pt}$  es la carga de platino sobre el electrodo de trabajo y  $A_g$  es el área geométrica del electrodo de trabajo.

## **Electrodo disco rotatorio**

El electrodo disco rotatorio (RDE) es una técnica indispensable para evaluar la actividad catalítica de los nanocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno. Esta técnica se emplea debido a la baja solubilidad del oxígeno en medio ácido, por lo que al hacer rotar el electrodo de trabajo se logra una mayor concentración de  $O_2$  sobre esta superficie catalítica [8, 9]. Las mediciones de RDE fueron desarrolladas en un electrolito de 0.1 M  $HClO_4$  saturado de  $O_2$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en un intervalo de 0.05 a 1.05 V vs NHE.

## **6.3 Resultados y discusión**

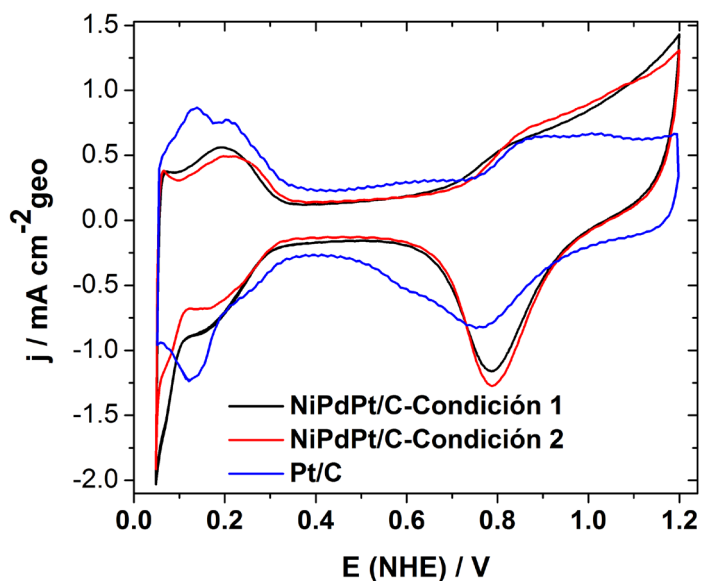
### **6.3.1 Voltamperogramas de los Catalizadores**

Los voltamperogramas obtenidos de los dos materiales sintetizados son presentados en la Figura 2. También se presenta el CV de platino Etek (es un platino comercial empleado generalmente como referencia de comparación). Se observan picos de adsorción-desorción de protones en el intervalo de potencial de 0.05-0.3 V vs NHE; la capacitancia de la doble capa se aprecia en el intervalo de potencial de 0.3 a 0.65 V vs NHE. A partir de potenciales de 0.7/ NHE empieza la adsorción de óxidos e hidróxidos sobre electrodo de trabajo. El pico asociado a la reducción de los óxidos se observa a 0.8 V vs NHE. Al comparar los voltamperogramas de los dos catalizadores sintetizados se observa que son muy similares. Sin embargo, al compararlos con platino Etek se notan ligeras diferencias en las tres regiones que comprenden el voltamperograma (zona de hidrógeno, capacitancia de la doble capa y región de formación de óxidos).

### **6.3.2 Curvas de Polarización de los Catalizadores**

En la Figura 6.3 se presentan las curvas de polarización obtenidas con las nanopartículas sintetizadas con 14 mL y 6 mL de ácido oleico (síntesis condición 1) a diferentes velocidades de rotación en 0.1 M  $HClO_4$ , saturado de oxígeno. Se observan las tres regiones características de la respuesta de RDE; a sobrepotenciales altos (0.2-0.7 V vs NHE) la meseta observada corresponde a la corriente límite que es totalmente independiente del potencial de barrido, ya que únicamente depende del transporte de masa

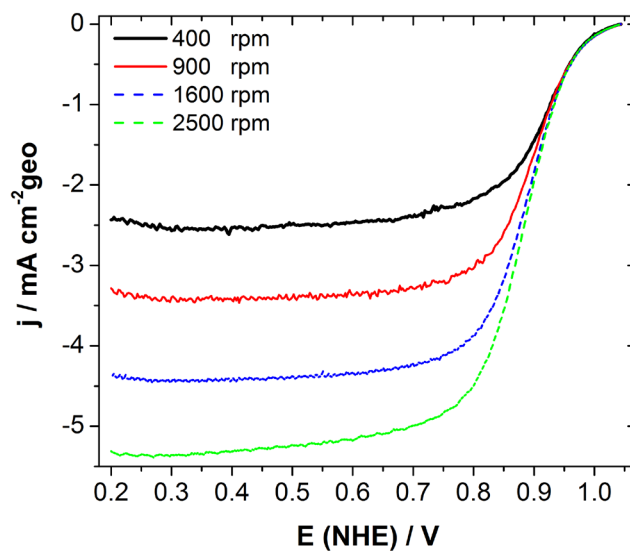
y es proporcional a la velocidad de rotación del electrodo. En la Fig. 6.3 se observa claramente que al aumentar la velocidad de rotación la corriente límite tiende a aumentar. A menores sobrepotenciales (0.7-0.93 V vs NHE) el sistema entra a la región de zona mixta y en este caso, la corriente está determinada por la transferencia de carga y el transporte de masa. Finalmente, a más bajos sobrepotenciales (0.93-1.05 V vs NHE) las reacciones están gobernadas únicamente por la transferencia de carga y la corriente es independiente de la velocidad de rotación, por lo cual se observa que las respuestas en corriente de las diferentes velocidades de rotación se superponen en este rango de potencial (ver Fig. 6.3) [10].



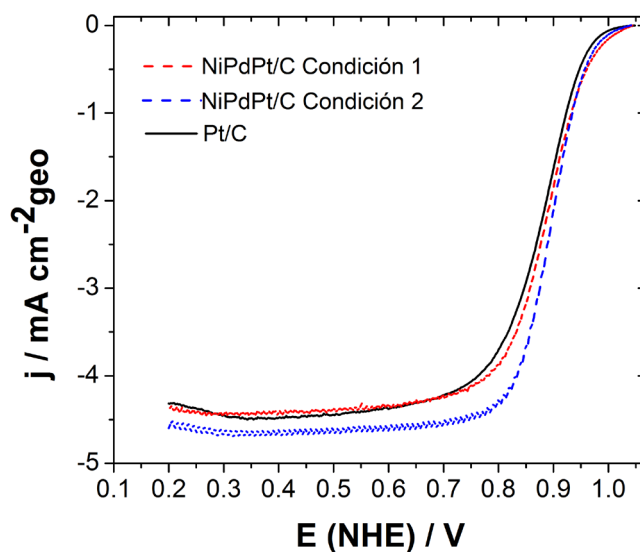
**Figura 6.2.** Voltamperogramas de los catalizadores sintetizados y de Pt Etek en 0.1 M  $\text{HClO}_4$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ha sido mencionado el comportamiento lineal que existe entre la velocidad de rotación del electrodo y la corriente obtenida para el catalizador sintetizado con 14 mL de oleilamina y 6 de ácido oleico. En la Figura 6.4 se presentan las curvas de polarización de los dos catalizadores sintetizados y el de Pt Etek a velocidad de rotación de 1600 rpm. Al comparar las curvas de polarización de los dos materiales sintetizados con respecto a Pt Etek, los dos catalizadores sintetizados presentan menores sobrepotenciales con respecto a Pt Etek (Fig.

6.4). El catalizador sintetizado en 18 mL de oleico y 2 mL de ácido oleico (síntesis condición 2) presenta el menor sobrepotencial.



**Figura 6.3** Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación de las nanopartículas sintetizadas con 14 mL de oleilamina y 6 de ácido oleico en 0.1 M  $\text{HClO}_4$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

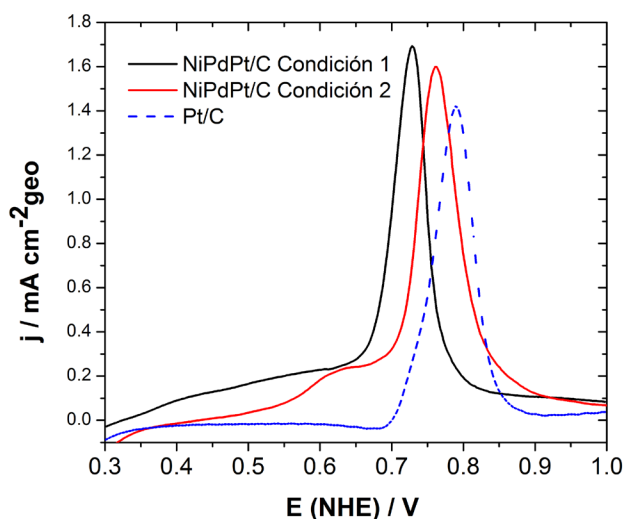


**Figura 6.4.** Curvas de polarización a 1600 rpm de las nanopartículas sintetizadas y de Pt Etek en 0.1 M  $\text{HClO}_4$  a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Al comparar los potenciales de media onda ( $E_{1/2}$ ), se observa la siguiente tendencia: NiPdPt/C condición 2 (0.9 V/NHE) > NiPdPt/C condición 1 (0.88 V vs NHE) > Pt/C Etek (0.87 V vs NHE). De esta tendencia se puede deducir que el catalizador más activo es el material sintetizado en 18 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico. Sin embargo, para confirmar estos resultados fue necesario calcular las actividades másicas y específicas de los tres nanocatalizadores.

### 6.3.3 Determinación del Área Electroquímicamente Activa de los Catalizadores

El ECSA es un parámetro de suma importancia en la evaluación de los nanocatalizadores para la ORR. Previamente se ha descrito cómo se determina esta superficie. En la Figura 6.5 se presentan los voltamperogramas obtenidos en la electro-oxidación de CO de los dos materiales sintetizados y en Pt Etek. Se observa que los materiales sintetizados presentan picos característicos que son diferentes al Pt Etek. El pico característico de electro-oxidación de CO del material sintetizado en 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico aparece en 0.73 V vs NHE, mientras que el otro catalizador sintetizado aparece en 0.76 V vs NHE y finalmente para Pt Etek aparece en 0.8 V vs NHE. El pico característico de platino investigado en este estudio es consistente con los reportados en la literatura para medio ácido [11].



**Figura 6.5.** Voltamperograma de oxidación del CO sobre las nanopartículas sintetizadas y de Pt Etek en 0.1 M HClO<sub>4</sub> a 20 mV s<sup>-1</sup>.

Las ECSA investigadas para los dos materiales sintetizados y para el Pt Etek son reportadas en la Tabla 6.1. Se observa que los materiales sintetizados presentan mayores ECSA con respecto al platino comercial. Al comparar los materiales sintetizados, se observa que ambos presentan ECSA muy similares, el ECSA investigada para platino es muy similar a la reportada en la literatura para Pt Etek [7].

**Tabla 6.1.** Las ECSA determinadas para los materiales sintetizados y para el Pt Etek determinados por la oxidación de CO.

Nanocatalizador	ECSA ( $m^2 g_{Pt}^{-1}$ )	$\sigma$
NiPdPt/C Condición 1	78.85	1.65
NiPdPt/C Condición 2	80.78	3.50
Pt/C	58.70	---

#### 6.3.4 Actividad Másica y Específica de los Catalizadores

La actividad másica y específica son parámetros de suma relevancia al momento de proponer nuevos nanocatalizadores para la ORR. La actividad específica y actividad másica de los catalizadores se determinan a partir de la corriente cinética corregida por transporte de masa [1]. La expresión matemática para corregir la corriente cinética ( $i_k$ ) es:

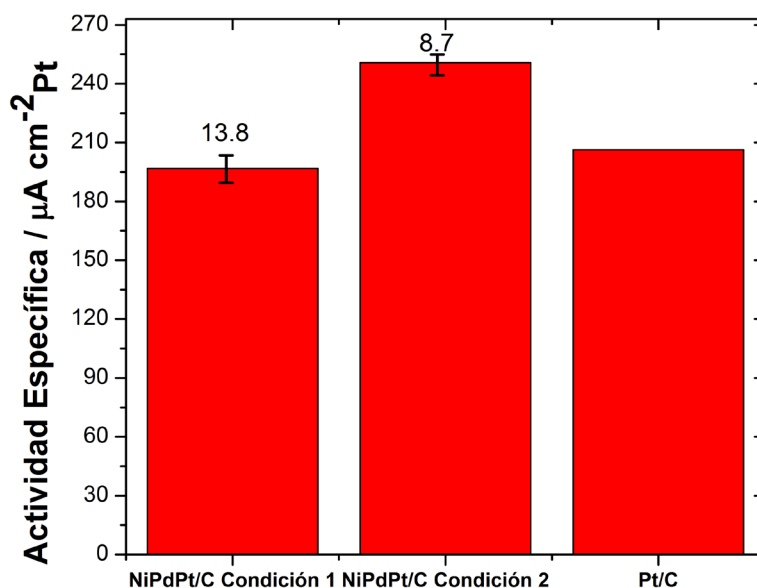
$$i_k (A) = \frac{i_{lim} (A) \times i (A)}{i_{lim} - i} \quad (6.2)$$

donde  $i_{lim}$  es la corriente límite a  $E = 0.4$  V vs NHE e  $i$  es la corriente a  $E = 0.9$  V vs NHE. La actividad másica ( $i_m$ ) se calcula a partir de  $i_k$  normalizada por la carga de platino en el electrodo de trabajo [1]. La actividad específica ( $i_s$ ) se obtiene a partir de la  $i_k$  y normalizada por el ECSA [1]:

$$i_s (\mu A cm^{-2}_{Pt}) = \frac{i_k(A)}{Q_{CO-adsorción}(C)/420 \mu C cm_{Pt}^{-2}} \quad (6.3)$$

Los símbolos de la ecuación 6.3 ya han sido descritos previamente en el texto.

En la figura 6.6 se presentan las actividades específicas obtenidas para los dos catalizadores sintetizados y para el platino Etek. Se observa que el material sintetizado en 18 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico presenta una mayor actividad específica que Pt Etek, mientras que el catalizador sintetizado en 14 mL de oleilamina y 6 mL de ácido oleico presenta actividad similar con respecto al material empleado de referencia.



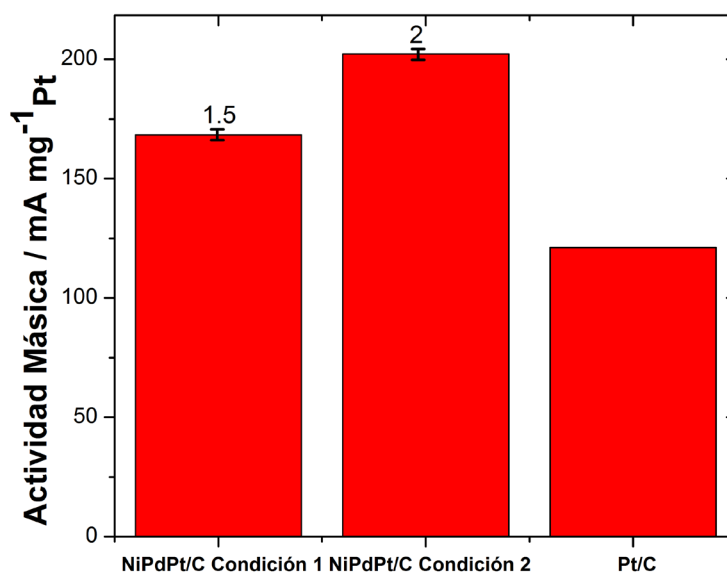
**Figura 6.6.** Actividades específicas a 0.9 V vs NHE para los dos catalizadores sintetizados y Pt Etek.

Las actividades máscas obtenidas de los materiales sintetizados se presentan en la Figura 6.7. Se nota claramente que los catalizadores sintetizados presentan actividades superiores a Pt/C, este parámetro es importante ya que relaciona la corriente obtenida por la cantidad de material utilizado. A partir de las actividades máscas y específicas de los dos materiales sintetizados se puede determinar que estos materiales resultaron ser mejores candidatos para la ORR en medio ácido que el Pt disponible comercialmente. Además, las



nanopartículas trimetálicas sintetizadas presentan actividades catalíticas superiores a un catalizador trimetálico de NiPdPt sintetizado en un estudio previo [12].

En este proyecto, mediante cálculos de primeros principios (DFT) se demostró que los sistemas trimetálicos de NiPdPt podían presentar actividades catalíticas similares a la del platino para la ORR. Con los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las nanopartículas se confirma lo investigado teóricamente, con lo cual se corrobora que los cálculos de DFT son muy eficientes para el diseño de nuevos nanocatalizadores para ORR en medio ácido.

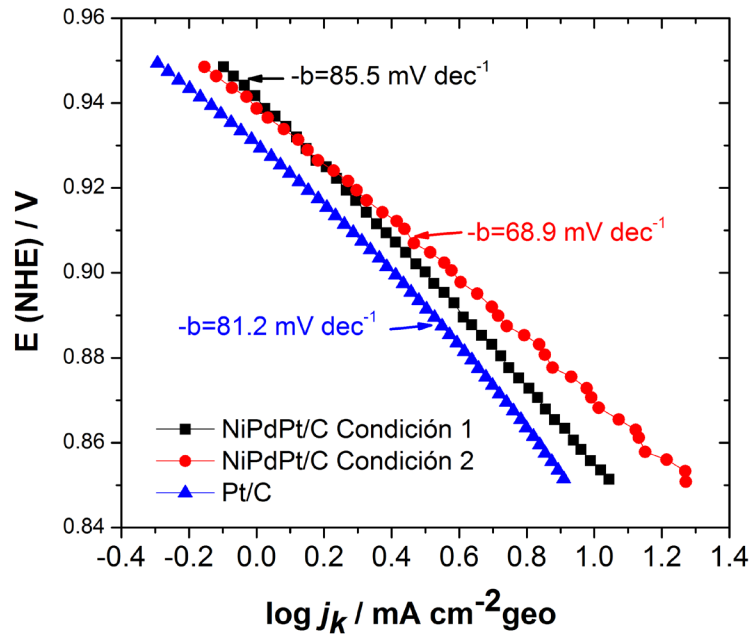


**Figura 6.7.** Actividades másicas a 0.9 V vs NHE para los dos catalizadores sintetizados y Pt Etek.

### 6.3.5 Gráficos de Tafel y Koutecky-Levich

El gráfico de  $E$  vs  $\log |j_k|$  o gráfica de Tafel, es útil para evaluar parámetros cinéticos, entre los que se destaca la pendiente de Tafel ( $-b$ ). En la Figura 6.8 se presentan los gráficos de Tafel de los materiales sintetizados y el Pt comercial. Los gráficos fueron obtenidos de la corriente cinética corregida por transporte de masa (ver ecuación 6.2). Se observa que los materiales sintetizados tienen la misma tendencia que Pt Etek. En la comparación de las pendientes de Tafel, se observa que los dos materiales sintetizados presentan valores de -

$b$  similares que la del Pt comercial, lo cual sugiere que los materiales sintetizados mantienen el mismo mecanismo para la reducción de oxígeno.



**Figura 6.8.** Gráficos de Tafel para los dos materiales sintetizados y para Pt Etek.

Finalmente, al relacionar la velocidad de rotación con la corriente límite se obtiene el gráfico conocido como Koutecky-Levich, esta relación se obtiene a partir de la ecuación de Koutecky-Levich.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} \quad (6.4)$$

donde la densidad de corriente ( $j$ ) se encuentra expresada en función de la densidad de corriente cinética ( $j_k$ ) y la densidad corriente límite difusional ( $j_l$ ). donde la  $j_l$  es expresada como:

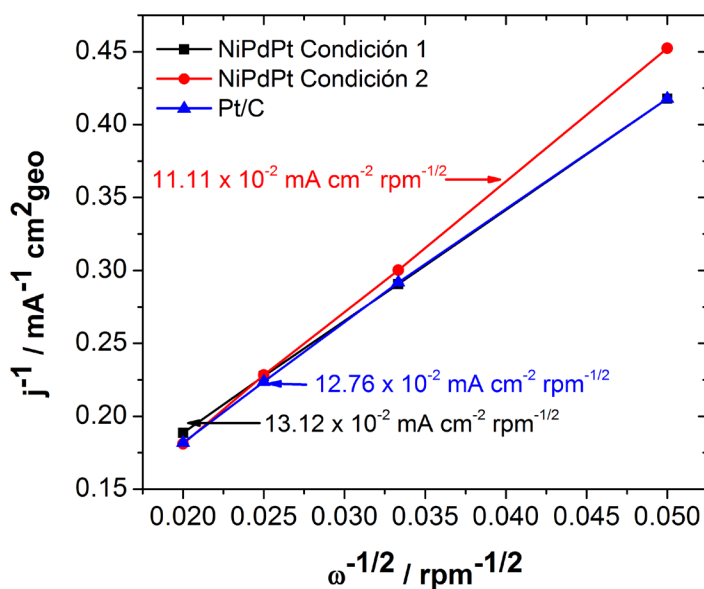
$$\frac{1}{j_l} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (6.5)$$

donde  $B$  es expresado como sigue:

$$B = 0.2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (6.6)$$

donde  $0.2$  es una constante empleada cuando la velocidad de rotación del electrodo se expresa en revoluciones por minuto (rpm);  $n$  es el número de electrones transferidos por molécula reducida (4 para la RRO);  $F$  es la constante de Faraday;  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en el seno del electrolito;  $\nu$  es la viscosidad cinemática del electrolito;  $C^*$  es la concentración de  $O_2$  disuelto en la solución y  $\omega$  es la velocidad de rotación del electrodo en rpm [8].

En la Figura 6.9 se ilustra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ( $\omega^{-1/2}$ ) vs el inverso de la densidad de corriente límite ( $j^{-1}$ ) obtenidos de los experimentos hidrodinámicos, se observa que existe un comportamiento lineal, lo cual es una evidencia de que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo bajo un control por transporte de masa [10].



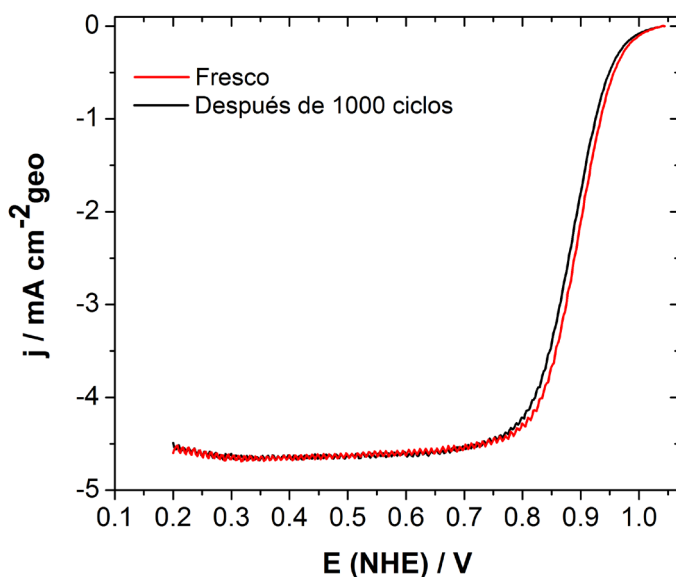
**Figura 6.9.** Gráficos de Koutecky-Levich de los dos materiales sintetizados y para Pt Etek.

Al comparar el inverso de las pendientes (llamadas factor  $B_0$ ) de los gráficos de  $i^{-1}$  vs  $\omega^{-1/2}$  de los materiales sintetizados y Pt Etek, se observa que los materiales sintetizados presentan valores similares a Pt Etek. Al obtener valores muy similares de  $B_0$  se puede deducir que los materiales sintetizados presentan valor de “n” cercanos a 4. Esto es de gran importancia para la ORR, ya que sugiere que la reducción de oxígeno se lleva a cabo

preferencialmente por la vía directa de cuatro electrones [13, 14], y así se evita la formación de  $H_2O_2$  [15].

### 6.3.6 Estabilidad de los Catalizadores

Como se mencionó previamente, el catalizador sintetizado en 18 mL de oleilamina y 2 mL de ácido oleico (síntesis condición 2) presentó la mejor actividad catalítica para la ORR en medio ácido, por lo tanto, se le realizó una prueba de estabilidad. La prueba de estabilidad consistió en perturbar el sistema por 1000 ciclos en CV. En la Figura 6.10 se presenta el cambio que presentó el material sintetizado después de los 1000 ciclos de barrido de potencial.



**Figura 10.** Estabilidad del catalizador sintetizado con 18 mL de oleilamina y 2 de ácido oleico.

Se observa que el material sufre un ligero desplazamiento a mayores sobrepotenciales. Sin embargo, el desplazamiento es muy pequeño, por lo que se puede notar que el material es estable y esto lo hace un buen candidato para la ORR en medio ácido y como cátodo en una celda de combustible polimérica.

## 6.4 Conclusiones

Los dos catalizadores trimetálicos sintetizados fueron evaluados electroquímicamente para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. Todos los parámetros cinéticos obtenidos de los catalizadores sintetizados fueron comparados con Pt Etek (un platino comercial). La caracterización electroquímica se realizó con las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, electro-oxidación de CO y electrodo disco rotatorio. Los catalizadores sintetizados presentan áreas electroquímicamente activas y actividades másicas y específicas, superiores que las de Pt Etek. Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores sintetizados pueden ser mejores candidatos que Pt Etek para la reacción catódica en una celda de combustible polimérica.

Mediante cálculos de la teoría de funcionales de la densidad se demostró que los sistemas trimetálicos de NiPdPt podían presentar actividades catalíticas similares a la del platino para la ORR (ver capítulo 4). Los resultados electroquímicos corroboraron las predicciones teóricamente. Con lo cual se demuestra que los cálculos de primeros principios son muy eficientes para el diseño de nuevos nanocatalizadores para ORR en medio ácido.

## Referencias

- [1] Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, *Anal. Chem.* **82**, 6321 (2010).
- [2] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* **37**, 1351 (1965).
- [3] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **60**, 702 (1893).
- [4] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta* **52**, 5606 (2007).
- [5] K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta* **50**, 5144 (2005).
- [6] D. Chen, Q. Tao, L.W. Liao, S.X., Liu, Y.X. Chen, S. Ye, *Electrocatal.* **2**, 207 (2011).
- [7] M.M. Tellez-Cruz, M.A. Padilla-Islas, J.F. Godínez-Salomón, L. Lartundo-Rojas, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 23318 (2016).
- [8] M. Shao, Q. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* **116**, 3594 (2016).
- [9] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta* **53**, 3181 (2008).

- [10] J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García, V. Montiel, *J. Chem. Educ.* **77**, 1191 (2000).
- [11] E. Flores-Rojas, J.G. Cabañas-Moreno, J.F. Pérez-Robles, O. Solorza-Feria, *Mater. Chem. Phys.* **183**, 101 (2016).
- [12] C.V. Tinoco-Muñoz, J.L. Reyes-Rodríguez, D. Bahena-Uribe, M.A. Leyva, J.G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrog. Energy* **41**, 23272 (2016).
- [13] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4181 (2002).
- [14] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **495**, 134 (2001).
- [15] J.L. Reyes-Rodríguez, F. Godínez-Salomón, M. A. Leyva, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 12634 (2013).

## Conclusiones generales y perspectivas

El presente estudio condujo a las siguientes conclusiones generales:

- En la validación de la metodología para los dímeros de  $\text{Co}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  y  $\text{Pd}_2$  se demostró una buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados. Con esto se demuestra la confiabilidad del método para el cálculo de propiedades energéticas y estructurales de cúmulos de interés en esta tesis.
- Se encontró que los cúmulos bimetalicos de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ) prefieren formar estructuras de núcleo-coraza en que los átomos de  $\text{Pd}$  envuelven un núcleo formado por átomos de  $\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ .
- La energía de enlace por átomo de los sistemas bimetalicos de  $\text{X}_1@\text{Pd}_{12}$ ,  $\text{X}_1@\text{Pd}_{18}$ ,  $\text{X}_6@\text{Pd}_{38}$  y  $\text{X}_{13}@\text{Pd}_{42}$  ( $\text{X}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) es mayor que su contraparte de puro  $\text{Pd}$ .
- Con el cálculo de energía de segregación para los cúmulos de  $\text{X}_1@\text{Pd}_{12}$ ,  $\text{X}_1@\text{Pd}_{18}$ ,  $\text{X}_6@\text{Pd}_{38}$  y  $\text{X}_{13}@\text{Pd}_{42}$  ( $\text{X}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ), se demostró que los elementos  $3d$  prefieren estar localizados en los núcleos de los nanocúmulos, lo cual corrobora lo investigado para los sistemas pequeños de  $\text{X}_n\text{Pd}_n$  ( $\text{X}=\text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ;  $n=1-10$  y  $19$ ).
- Para evaluar la tendencia de la actividad catalítica de los sistemas de  $\text{Pd}$ ,  $\text{XPd}$  y  $\text{XPdPt}$  ( $\text{X}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ ) para la ORR se usaron las energías de adsorción de  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{O}_2$ . Con el cálculo de estas energías de adsorción se obtuvo la siguiente tendencia de la actividad catalítica de los cúmulos estudiados para la ORR:  $\text{Pt}_{44} \approx \text{Ni}_6@\text{Pd}_{38}\text{Pt}_8 > \text{M}_6@\text{Pd}_{38}$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ )  $> \text{Pd}_{44}$ .
- Se sinterizaron nanopartículas trimetalicas de 60Ni:20Pd:20Pt % peso de tamaño nanométrico usando una mezcla de oleilamina y ácido oleico como disolvente y agente reductor. Se demostró que la modificación de la relación de oleilamina y ácido oleico es una buena estrategia para modificar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas.
- Las áreas electroquímicamente activas, y actividades másicas y específicas obtenidas de los dos materiales sintetizados son superiores a las obtenidas para  $\text{Pt}$

comercial, por lo tanto, se puede deducir que los catalizadores sintetizados son mejores candidatos que Pt Etek para la ORR en una celda de combustible.

- Los resultados electroquímicos corroboraron la tendencia catalítica de las predicciones teóricas, con lo cual se demuestra que los cálculos de primeros principios aquí empleados son buenos para el estudio de nuevos nanocatalizadores para ORR en medio ácido.

Las perspectivas para el presente proyecto son:

- Realizar el modelado de las nanopartículas considerando el electrolito y así obtener una mayor aproximación con el experimento.
- Evaluar las nanopartículas electrocatalíticas como cátodo en una monocelda de combustible polimérica.
- Proponer métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas de núcleo-coraza de Ni@PdPt, ya que los cálculos realizados en este proyecto sugieren que las nanopartículas núcleo-coraza pueden ser más estables que las aleaciones desordenadas.



## ANEXOS

**Anexo 1.** Frecuencias armónicas de las estructuras de estado basal de los cúmulos de  $\text{Pd}_n\text{Co}_n$  ( $n=1-10$ ).

<b>Cúmulos</b>	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )									
<b>Co<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub></b>	269									
<b>Co<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub></b>	46	107	133	164	268	278				
<b>Co<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub></b>	30	73	104	118	138	151	162	186	192	225
	262	285								
<b>Co<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub></b>	23	36	82	86	90	122	123	144	161	166
	172	176	212	213	241	253	256	277		
<b>Co<sub>5</sub>Pd<sub>5</sub></b>	56	62	71	73	88	108	108	123	129	151
	152	152	163	167	184	194	206	208	223	252
	275	291	293	298						
<b>Co<sub>6</sub>Pd<sub>6</sub></b>	56	56	61	65	73	93	96	103	108	116
	120	124	135	140	155	163	176	178	180	187
	195	205	219	225	244	273	276	291	292	299
<b>Co<sub>7</sub>Pd<sub>7</sub></b>	52	56	62	63	67	77	87	95	97	105
	108	115	122	125	132	135	151	158	168	173
	182	184	186	190	194	205	210	222	226	250
	267	281	292	295	300	320				
<b>Co<sub>8</sub>Pd<sub>8</sub></b>	54	55	58	61	72	76	82	87	89	97
	100	105	109	112	115	121	126	130	133	152
	155	164	166	173	175	183	185	196	197	198
	201	212	222	233	238	261	265	282	287	289
	299	318								
<b>Co<sub>9</sub>Pd<sub>9</sub></b>	56	59	59	70	71	87	89	90	94	95
	98	103	107	107	111	113	115	122	126	130
	131	133	135	147	154	159	168	171	178	180
	183	185	198	202	204	210	217	229	233	239
	252	254	263	291	292	300	312	337		

**Anexo 1. Continuación**

<b>Co<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub></b>	41	55	58	67	72	73	76	89	91	94
	100	103	103	105	107	110	112	116	122	124
	126	127	129	132	134	136	146	149	150	156
	158	160	168	173	177	181	181	182	191	200
	204	209	214	221	228	232	241	273	279	284
	296	301	308	348						

---

**Anexo 2.** Frecuencias de las estructuras de estado basal de los cúmulos de Ni<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=1-10).

<b>Cúmulos</b>	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )									
<b>Ni<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub></b>	251									
<b>Ni<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub></b>	109	146	178	198	220	287				
<b>Ni<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub></b>	53	56	115	126	150	159	174	199	202	223
	251									
<b>Ni<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub></b>	53	60	86	92	101	115	134	135	145	169
	172	182	190	223	243	271	275	191		
<b>Ni<sub>5</sub>Pd<sub>5</sub></b>	46	54	64	75	92	112	115	117	129	131
	138	140	148	165	181	190	193	221	227	237
	248	264	289	292						
<b>Ni<sub>6</sub>Pd<sub>6</sub></b>	17	43	57	65	73	78	86	94	101	105
	112	117	118	133	136	139	141	153	160	167
	182	192	212	218	228	236	252	258	274	281
<b>Ni<sub>7</sub>Pd<sub>7</sub></b>	31	53	61	64	66	84	87	91	95	105
	105	108	119	121	128	132	133	144	149	150
	154	160	165	172	179	196	206	207	224	233
	239	256	259	333	341	349				
<b>Ni<sub>8</sub>Pd<sub>8</sub></b>	29	50	56	62	71	77	80	86	92	97
	99	102	106	111	115	120	123	124	130	136
	142	143	153	158	160	165	166	187	191	197
	210	215	216	223	228	233	242	247	269	282
	314	322								
<b>Ni<sub>9</sub>Pd<sub>9</sub></b>	52	54	56	60	65	75	84	86	88	90
	97	98	100	102	103	108	111	114	121	122
	127	133	135	144	146	151	153	160	166	167
	175	177	183	194	198	210	211	220	221	224
	233	238	253	274	280	298	310	332		

**Anexo 2.** Continuación

<b>Ni<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub></b>	49	53	57	61	67	69	72	76	80	81
	85	88	91	96	98	99	100	104	108	114
	115	120	123	125	135	140	142	144	149	152
	152	157	162	167	175	177	185	196	199	207
	208	212	215	225	230	238	249	253	262	249
	293	298	303	313						

---

**Anexo 3.** Frecuencias de las estructuras de estado basal de los cúmulos de Co<sub>19</sub>Pd<sub>19</sub> y Ni<sub>19</sub>Pd<sub>19</sub>.

<b>Cúmulos</b>	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )									
Co <sub>19</sub> Pd <sub>19</sub>	36	41	44	47	47	53	55	57	59	61
	62	64	66	67	69	71	74	75	76	79
	81	84	84	86	87	91	92	96	98	100
	101	103	104	107	110	111	113	115	115	118
	120	122	125	126	129	129	131	131	137	137
	140	141	144	145	147	148	150	153	155	156
	158	162	164	166	168	169	174	178	179	182
	183	185	187	192	194	197	200	203	206	210
	212	214	219	221	225	234	244	250	251	255
	264	268	270	274	281	283	289	290	301	304
309	316	321	327	340	349	363	375			
Ni <sub>19</sub> Pd <sub>19</sub>	36	39	43	44	50	51	54	56	58	60
	63	64	66	67	70	70	72	73	75	79
	81	82	84	85	89	91	92	95	96	99
	102	103	104	108	109	111	114	115	117	119
	121	122	123	124	126	127	129	130	132	136
	137	138	139	141	143	147	149	151	153	154
	157	158	162	166	167	168	172	173	175	177
	179	179	181	184	188	189	191	195	197	201
	201	204	210	212	226	228	233	237	241	247
	251	255	262	264	270	281	282	287	290	300
306	319	327	334	341	353	364	372			

**Anexo 4.** Frecuencias de las estructuras de los cúmulos de Pd<sub>44</sub> y Co<sub>6</sub>@Pd<sub>38</sub>.

<b>Cúmulos</b>	$\omega$ (cm <sup>1</sup> )									
Pd <sub>44</sub>	44	45	47	50	50	55	57	61	61	62
	63	63	64	66	68	69	77	79	79	80
	81	81	87	88	90	91	91	92	92	92
	93	93	93	94	95	95	96	96	97	97
	97	97	98	99	100	101	102	106	107	107
	108	108	108	109	109	110	110	111	112	121
	121	122	122	132	135	136	136	141	142	142
	142	143	146	147	148	149	151	157	157	157
	157	158	159	159	160	161	173	174	174	175
	175	184	184	185	189	189	190	191	191	192
	192	193	193	193	196	196	197	200	200	201
	216	216	216	217	217	218	220	220	220	220
221	226	226	227	227	238					
Co <sub>6</sub> @Pd <sub>38</sub>	15	16	20	24	29	35	58	59	59	59
	59	60	61	63	63	63	63	64	70	71
	74	74	75	76	76	82	83	83	83	84
	84	90	91	92	92	92	93	93	93	93
	107	107	107	109	110	111	115	117	117	118
	118	118	118	119	121	121	123	123	123	124
	125	128	129	130	131	131	132	134	135	138
	139	140	140	144	145	145	146	149	150	152
	155	157	157	159	159	160	161	161	162	163
	164	187	188	188	196	196	196	196	196	197
	197	197	206	207	208	208	210	211	211	212
	224	225	225	226	227	227	227	229	229	230
230	230	231	231	231	236					