



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

UNIDAD QUERÉTARO

DEPARTAMENTO DE MATERIALES

“Síntesis de nanopartículas de plata enriquecidas superficialmente de platino y paladio para su aplicación como catalizadores de la reacción de reducción de oxígeno.”

Tesis que presenta

Ildefonso Esteban Pech Pech

para obtener el grado de

Doctor en ciencias

en la

Especialidad de Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Juan Francisco Pérez Robles/Dr. Omar Solorza Feria

Santiago de Querétaro, Querétaro, México

Marzo de 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CO 00253
ADQUIS.. CO-268-331
FECHA: 22-October-2019
PROCED.. Don. - 2015

ID. 224328 - 1001

Esta Tesis va Dedicada:

*A toda mi Familia, y de manera especial a mis padres, Ildefonso Pech Méndez,
María Magdalena Pech Cohuo, así como a mi chaparrita Sandy, por todo el
apoyo, sus principios de lucha, constancia y su amor que siempre me han
brindado.*

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis, Dr. Juan Francisco Pérez Robles, por su apoyo y compromiso

A mi asesor invitado, Dr. Dominic Gervasio, por haberme brindado parte de su conocimiento y experiencia en el área de la electroquímica.

A mi coasesor, Dr. Omar Solorza Feria y a los miembros del comité de tesis, Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch, Dra Erika Bustos Bustos, Dr. Rafael Ramírez Bon, Dra. Rebeca Castaneda Pérez, por sus consejos y aportaciones.

Al CINVESTAV-Querétaro, por creer en mí y darme la oportunidad de cursar el programa Doctorado.

A mis compañeros y amigos, por los grandes momentos compartidos.

Al personal técnico de los distintos laboratorios que me permitieron aprender el manejo de los equipos y de cada una de las técnicas de caracterización.

A Margarita y Raquel, por su apoyo administrativo.

Al CONACYT, por el apoyo económico otorgado durante todos estos años.

RESUMEN

Este trabajo describe el método síntesis para la obtención de materiales nanoestructurados compuestos de nanopartículas de plata enriquecidas superficialmente con átomos de platino y paladio ($\text{Ag}_{z-1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y$), así como los estudios estructurales y electroquímicos para su aplicación como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés). Las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas de los materiales, fueron investigadas en función de la carga y composición metálica de los elementos superficiales de la plata (Pt_xPd_y), así como en función del tratamiento químico del soporte (Carbón, C) mediante el uso de espectrofotometría de Uv-Visible (UV-Vis), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y pruebas potenciodinámicas. Los resultados obtenidos demuestran la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de la plata para la obtención de nanoestructuras menores a 10nm. Los parámetros cinéticos para la RRO, obtenidos mediante voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría lineal con un electrodo de disco rotatorio (LV-RDE), demuestran que la incorporación de la plata como substrato de las partículas bimetálicas de Pt y Pd incrementan la disponibilidad de sitios activos, llevando a una mejora de las propiedades catalíticas con respecto a las partículas individuales de Pt y Pd y las partículas bimetálicas de Pt y Pd. Adicionalmente, los resultados muestran que la naturaleza del soporte, la carga metálica (Pt+Pd+Ag) y la relación Pt:Pd sobre la superficie de Ag, modifican las propiedades fisicoquímicas del catalizador y por ende sus propiedades catalíticas. Dentro del grupo de catalizadores sintetizados, $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ mostró ser un catalizador estable y con el doble de actividad másica (MA) respecto a un catalizador comercial de platino al 20% en peso (Pt_{20}/C), es decir, $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ ha demostrado ser capaz de producir la misma corriente con la mitad masa de platino que Pt_{20}/C , haciéndolo un material eficiente y barato. Finalmente, los mejores rendimientos como cátodo dentro de una PEMFC, con hidrógeno y oxígeno como gases de reacción, fueron mostrados por $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, incluso superiores a los desempeños revelados por Pt_{20}/C . Los resultados antes mencionados hacen de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ y $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ nuevos catalizadores alternativos para ser utilizados como cátodos dentro de un motor eléctrico funcionando con una celda de combustible tipo PEM.

ABSTRACT

This work describes the synthesis method to obtain nanoparticles of silver with a platinum and palladium rich surface supported on Carbon ($\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$) as well as structural and electrochemical studies for the application of these kind materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) into a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The morphological, structural and catalytic properties were studied as a function of the loading and composition of the surface elements (Pt_xPd_y), as well as of the chemical treatment in the support (Carbon, C) by Uv-Visible spectrophotometry (UV-Vis), X-ray Diffraction (XRD), transmission electronic microscopic (TEM) and potentiodynamic tests. The results demonstrate the incorporation of PtPd atoms over Ag surface to form nanostructures with an average size less than 10nm. The kinetic parameters for the ORR obtained by cyclic voltammetry and rotating disc electrode linear voltammetry (LV-RDE) demonstrate that the use of silver as substrate of the PtPd atoms increase the available active sites, this fact has carried on to the improving the catalytic properties respect to Pt and Pd individual particles and than for that PtPd bimetallic particles with the same content of Pt. In addition, results reveal that support nature, the metallic loading (Pt+Pd+Ag) and the Pt:Pd ratio over Ag surface modify the physicochemical properties and hence the activity toward the oxygen reduction. $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ have showed be a stable catalyst and with the best catalytic properties, achieving two times higher mass activity (MA) than the 20%w/w Pt commercial catalyst, therefore, $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ is able to produce the same current with the half of Pt mass, making of $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ a more efficient and cheaper catalyst than for Pt. Finally, the best performance as cathode in the PEMFC, using hydrogen and oxygen as reaction gases, have been shown for the catalysts $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ and $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, even higher than the develop shown for Pt_{20}/C . The results mentioned above, make to $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ new alternative catalysts to be used as cathodes in electric motors using a PEMFC.

Índice General

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3 APORTACIÓN DE LA TESIS.....	4
CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	5
2.1 Hidrógeno	5
2.2 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico	5
2.2.1 Termodinámica de una Celda de Combustible.....	7
2.2.2 Mecanismo de la Reacción de Oxidación del Hidrógeno.....	7
2.2.3 Mecanismo de la Reacción de Reducción de Oxígeno.....	9
2.3 Catalizadores.....	10
2.3.1 Platino como Catalizador para la Reacción de Reducción de Oxígeno	11
2.3.2 Materiales Alternativos Base Pt-Pd como Catalizadores de la Reacción de Reducción de Oxígeno.....	12
2.4 La Plata en México	13
2.4.1 Plata como Catalizador para la Reacción de Reducción de Oxígeno.....	14
2.5 Cinética Electroquímica.....	14
2.5.1 Transferencia de Electrones.....	15
2.5.2 Polarización	16
2.5.3 Ecuación de Butler-Volmer	16
2.5.4 Ecuación de Tafel.....	17
2.5.5 Electrodo de Disco Rotatorio	18
CAPITULO 3. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA	23
3.1 Métodos de Síntesis de Nanopartículas.....	23
3.1.1 Borohidruro en la Síntesis de Nanopartículas de Plata.....	24
3.1.2 Citrato de Sodio en la Síntesis de Nanopartículas de Plata	24
3.1.3 Síntesis de Estructura Núcleo-Coraza	25

3.2	Sonoquímica	26
3.2.1	Sonoquímica como Método de Dispersión.....	28
3.3	Síntesis de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C.....	29
3.4	Caracterización Fisicoquímica de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C	30
3.4.1	Espectrofotometría UV-Vis.....	30
3.4.2	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	31
3.4.3	Difracción de Rayos X (XRD)	32
3.4.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	34
3.5	Caracterización Electroquímica de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C.....	35
3.5.1	Voltamperometría Cíclica (CV)	35
3.5.2	Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (VL-RDE).....	38
3.5.3	Actividad Másica y Específica	40
3.6	Conclusiones	41
CAPITULO 4. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO AL SOPORTE SOBRE LA RRO.....		43
4.1	Introducción	43
4.2	Procesos de Tratamientos Químico a los Soportes de Carbón	43
4.3	Síntesis de los Electrocatalizadores Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C Soportados en Distintos Soportes.....	44
4.4	Caracterización Fisicoquímica.....	45
4.4.1	Espectrofotometría UV-Vis.....	45
4.4.2	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) Y Difracción de Rayos X (XRD).....	45
4.4.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	47
4.5	Caracterización Electroquímica	49
4.5.1	Voltamperometría Cíclica (CV)	49
4.5.2	Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE).....	51
4.5.3	Actividad Másica y Específica	53
4.6	Conclusiones	55

CAPITULO 5. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: EFECTO DE LA CARGA METALICA SOBRE LA RRO.....	57
5.1 Introducción	57
5.2 Síntesis de los Electrocatalizadores Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C con Distintas Cargas Metálicas.....	58
5.3 Caracterización Fisicoquímica.....	58
5.3.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	58
5.3.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD).....	59
5.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	60
5.4 Caracterización Electroquímica	61
5.4.1 Voltamperometria Ciclica (CV)	61
5.4.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE).....	62
5.4.3 Actividad Másica y Específica	63
5.5 Conclusiones	65
CAPITULO 6. Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PLATINO Y PALADIO SOBRE LA RRO.....	67
6.1 Introducción	67
6.2 Síntesis de los Electrocatalizadores Ag _{z=1-x-y} @Pt _x Pd _y /C	67
6.3 Caracterización Fisicoquímica.....	68
6.3.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	68
6.3.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X.....	69
6.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	71
6.3.4 Perfil Lineal de Espectroscopia de Energía Dispersiva.....	72
6.4 Caracterización Electroquímica	73
6.4.1 Voltamperometría Ciclica (CV)	73
6.4.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE).....	74
6.4.3 Actividad Másica y Específica	76
6.4.4 Estabilidad Electrocatalítica	79
6.5 Conclusiones	80
CAPITULO 7. Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C: EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RRO.....	81

7.1	Introducción	81
7.1.1	Tratamiento térmico a los Electrocatalizadores Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C	81
7.1.2	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD).....	82
7.1.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	83
7.1.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	84
7.2	Caracterización Electroquímica	85
7.2.1	Voltamperometría Cíclica (CV)	85
7.2.2	Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE).....	86
7.2.3	Actividad Másica y Específica	87
7.3	Conclusiones	88
CAPITULO 8. DESEMPEÑO CATALÍTICO DE LAS NANOESTRUCTURAS Ag@Pt_xPd_y/C DENTRO DE UNA PEMFC.....		89
8.1	Introducción	89
8.2	Proceso de Realización del Ensamble Cátodo-Membrana-Electrodo y Parámetros de Medición.	89
8.3	Desempeño Electrocatódico de las Nanoestructuras Ag@Pt _x Pd _y /C en una PEMFC... ..	91
8.4	Desempeño anódico de las Nanoestructuras Ag@Pt _x Pd _y /C en una PEMFC	96
8.5	Conclusiones	98
CAPITULO 9. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS		99
9.1	Conclusiones Generales	99
9.2	Perspectivas	100
CAPITULO 10. REFERENCIAS		101
ANEXOS		111
1.	Curva Característica de Voltamperometría Cíclica para Platino	111
2.	XRD de platino comercial utilizado en los ensambles.	112
3.	Análisis de Espectroscopia Dispersiva (EDS)	113
4.	Descripción de Equipos.	120

Índice de Figuras

Figura 2.1. Diagrama esquemático de una celda de combustible.....	6
Figura 2.2. Grafica tipo volcán de la actividad catalítica para la ROH en función de la energía de enlace del hidrógeno sobre la superficie metálica.....	8
Figura 2.3. Diagrama esquemático de los principales mecanismos de reacción de reducción de oxígeno.	9
Figura 2.4. Grafica tipo volcán de la actividad catalítica para la RRO en función de la energía de enlace del oxígeno sobre la superficie metálica.	11
Figura 2.5. Estructura esquematizada de catalizadores Core-Shell (Núcleo-Coraza)	13
Figura 2.6. Barreras de energías involucradas en la ecuación de Butler-Volmer.	17
Figura 2.7. A)Patrones de flujo ocasionados por la rotación del electrodo, B)Modelo la capa de difusión de Nernst.	19
Figura 2.8. Curva característica de corriente-potencial obtenidas en un LV-RDE.....	20
Figura 3.1. Diferencia esquemática entre los métodos de síntesis físico y químico de nanopartículas.....	23
Figura 3.2. Diagrama esquemático de los diferentes mecanismos de aglomeración de las partículas utilizando citrato de sodio.	25
Figura 3.3. A)Rango de frecuencias del sonido, B)Diagrama esquemático de un Sonotrodo	27
Figura 3.4. Diagrama ilustrativo del fenómeno de sonoquímica.	27
Figura 3.5. Efecto del fenómeno de cavitación en un medio heterogéneo.	28
Figura 3.6. Espectro de absorción UV-Vis, (a) Ag, (b) Pt, (c) Pd, (d) Pt _{0.5} Pd _{0.5} y (e) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} medidos en una suspensión coloidal 0.156mM.	31
Figura 3.7. Patrones de XRD, A) Carbón. B) (a) Ag/C, (b) Pt/C, (c) Pd/C, (d) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, (e) Pt ₂₀ /C. C) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C. D) XRDs en la región de 35-43° para: (a) Ag/C, (b) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, (c) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C.	33
Figura 3.8. Imágenes TEM, (a-a') Pt/C, (b) Pd/C, (c) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, (d) Pt ₂₀ /C, (e) Ag y (f) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C. La distribución de tamaño de partícula se representa en las grafica de barras insertada en cada imagen.	34

Figura 3.9, Voltamperogramas cíclicos secuenciales, A) Ag/C, — Señal del carbón Vulcan XC-72 sin metales, inserto: Voltamperograma comparativo de carbón y Ag después de 10 ciclos. B) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C. C) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C. D) Voltamperogramas comparativos para: (a) Pd/C, (b) Pt/C, (c) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C y (d) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C obtenidos en una solución de H ₂ SO ₄ (0.5M) saturada de N ₂ a 50mv·s ⁻¹	36
Figura 3.10, Valores del ESA, (a) Pt/C, (b) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C (c) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C y (d) Pt ₂₀ /C..	38
Figura 3.11, A) Voltamperogramas lineales obtenidos a distintas revoluciones. B) Curvas de Koutecky-Levich. C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm. D) Curvas de Tafel para: (a) Pt/C, (b) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, (c) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C y (d) Pt ₂₀ /C.	39
Figura 3.12, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para: (a) Pt/C, (b) Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C, (c) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C y (d) Pt ₂₀ /C obtenidas de las corrientes cinéticas corregidas por la transferencia de masa obtenidas en los experimentos de LV-RDE de la Fig 3.11B.....	41
Figura 4.1, Imagen ilustrativa del proceso de tratamiento químico del Carbón Vulcan XC-72.....	44
Figura 4.2, Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-d) y después (a'-d') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM. Plasmones de las nanopartículas de Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} que posteriormente fueron depositadas en el carbón (a') sin tratamientos y tratadas con: (b') 0.2M HCl, (c') 5% HNO ₃ y (d') 10% HNO ₃	45
Figura 4.3, Patrones de XRD de A) los carbones y A') Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} soportadas en el carbón (a'-a) sin tratamiento y en los carbones tratados con: (b'-b) 0.2M HCl, (c'-c) 5%HNO ₃ y (d'-d) 10%HNO ₃ . B) XRDs comparativas en la región de 37-41° para (a-d).....	46
Figura 4.4, Imágenes TEM de las nanopartículas de Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} depositadas en el carbón (A) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (B) 0.2M HCl, (C) 5% HNO ₃ y (D) 10 %HNO ₃	48
Figura 4.5, Zoom de las imágenes de TEM de las nanopartículas de Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} depositadas en el carbón (A) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (B) 0.2M HCl, (C) 5% HNO ₃ y (D) 10 %HNO ₃	49

- Figura 4.6.** A) Voltamperogramas cíclicos a $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$, B) Voltamperogramas cíclicos dentro de la región capacitiva a distintas velocidades de barrido, C) Capacitancia obtenidos a partir de B, D) Área electroquímicamente activa para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl , (c) $5\%\text{HNO}_3$ y (d) $10\%\text{HNO}_3$, obtenidos en una solución de H_2SO_4 (0.5M) saturada de N_2 50
- Figura 4.7.** A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm , D) Curvas de Tafel para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl , (c) $5\%\text{HNO}_3$ y (d) $10\%\text{HNO}_3$ 52
- Figura 4.8.** A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl , (c) $5\%\text{HNO}_3$ (d) $10\%\text{HNO}_3$ y (e) Pt_{20}/C 53
- Figura 5.1.** Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-d) y después (a'-d') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM . Plasmones de las nanopartículas de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ que posteriormente fueron depositadas en los carbones con un porcentaje en peso de: (a') 5% , (b') 10% , (c') 20% y (d') 30% 58
- Figura 5.2.** Patrones de XRD de A) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5% , (b) 10% , (c) 20% y (d) 30% en peso. B) XRDs comparativas en la región de $37-41^\circ$ para (a-d) 60
- Figura 5.3.** Imágenes TEM de las nanopartículas de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5% , (b) 10% , (c) 20% y (d) 30% en peso. 60
- Figura 5.4.** A) Voltamperogramas cíclicos a $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$, B) Área electroquímicamente activa para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5% , (b) 10% , (c) 20% y (d) 30% en peso..... 62
- Figura 5.5.** A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm , D) Curvas de Tafel para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5% , (b) 10% , (c) 20% y (d) 30% en peso..... 63

- Figura 5.6, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso..... 64**
- Figura 6.1, Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-g) y después (a'-g') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag. A) (a-a') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$, (b-b') $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}$, (c-c') $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}$; B) (d-d') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}$, (e-e') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}$, (f-f') $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}$, (g-g') $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}$, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM. Inserto de la Fig. 1A) Plasmones de las partículas monometálicas de Pt, Pd y bimetalicas de Pt y Pd..... 69**
- Figura 6.2, Patrones de XRD, A) (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$; B-E) XRDs comparativas en la región de $36.5-41.5^\circ$ para (a-g)..... 70**
- Figura 6.3, Imágenes TEM: (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y h) Pt_{20}/C . La distribución del tamaño de partícula es la grafica de barras insertada en cada imagen..... 72**
- Figura 6.4, EDS del perfil lineal de la sección transversal para una partícula de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ 72**
- Figura 6.5, A-D) Voltamperogramas cíclicos, E)ESAs para (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C obtenidos en una solución acuosa de H_2SO_4 (0.5M) saturada de N_2 a $50mv \cdot s^{-1}$ 74**
- Figura 6.6, A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich para (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C 75**
- Figura 6.7, A) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, D) Curvas de Tafel para (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C 76**
- Figura 6.8, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C 77**

Figura 6.9. A) Voltamperometrias Ciclicas, B) Voltamperometrias lineales y C) Porcentaje de Actividad para Pt ₂₀ /C. D) Voltamperometrias Ciclicas, E) Voltamperometrias lineales y F) Porcentaje de Actividad para Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C.	79
Figura 7.1. Patrones de XRD de A) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C. B) XRDs comparativas en la región de 37-41° para (a-d).....	83
Figura 7.2. Imágenes TEM de las nanopartículas de Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C tratado térmicamente a: (a) sin tratamiento, (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.	84
Figura 7.3. Análisis TGA del Carbón utilizado como soporte de las nanopartículas de Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C.	85
Figura 7.4. A) Voltamperogramas ciclicos a 50mv·s ⁻¹ , B) Área electroquímicamente activa para Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.....	85
Figura 7.5. A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, D) Curvas de Tafel para Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.	86
Figura 7.6. A) Actividades específicas y B) Actividades máscas para Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C tratado térmicamente a: (a) sin tratamiento, (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.....	88
Figura 8.1. A) Proceso esquemático para la realización del ensamble, B) Ensamble (Cátodo+membrana+ánodo), C) Monocelda utilizada para la caracterización de los catalizadores Ag@Pt _x Pd _y /C.	90
Figura 8.2. Gráficos comparativos del desempeño de una celda de combustible para los catalizadores Ag@Pt _x Pd _y /C respecto al incremento en el contenido de A) Pd, B) Pt, C) Pt y Pd en una relación equimolar. D) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C sometido a diferentes temperaturas de tratado térmico. Las correspondientes etiquetas de identificación son: (a) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C, (b) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.3} /C, (c) Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.5} /C, (d) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.1} /C, (e) Ag@Pt _{0.5} Pd _{0.1} /C, (f) Ag@Pt _{0.2} Pd _{0.2} /C, (g) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C, (g3) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C tratado a 300°C, (g5) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C tratado a 500°C y (g8) Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C tratado a 800°C.....	92

Figura 8.3. Gráficos comparativos, A) Desempeño de una celda de combustible, B) Densidad de potencia y C) Potencia másica para (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C	93
Figura 8.4. Gráficos comparativos de los patrones de XRD antes y después de la realización del proceso de prensado para la realización del ensamble de A) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (B) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, (C) Pt_{20}/C , D) Zoom en la región de aparición del nuevo pico de difracción ($36-50^\circ$)	94
Figura 8.5. Gráficos comparativos, A) Desempeño de una celda de combustible, B) Densidad de potencia y C) Potencia másica para (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C	97
Figura 8.6. Gráficos comparativos de la resistencia al envenenamiento por CO para los catalizadores: A) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (B) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (C) Pt_{20}/C	98

Índice de Tablas

Tabla 3.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.....	32
Tabla 3.2, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.	33
Tabla 3.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE	40
Tabla 4.1, Concentraciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	44
Tabla 4.2, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.....	46
Tabla 4.3, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.	47
Tabla 4.4, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y VL-RDE	55
Tabla 5.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.....	59
Tabla 5.2, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.	59
Tabla 5.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE	64
Tabla 6.1, Concentraciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores $\text{Ag}_{z=1-x}y@Pt_xPd_y/C$	68
Tabla 6.2, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.....	69
Tabla 6.3, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.	71
Tabla 6.4, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE	77
Tabla 7.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.....	82
Tabla 7.2, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.	83
Tabla 7.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE	88
Tabla 8.1, Potencias máximas obtenidas dentro de una PEMFC	96

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

El decaimiento en la producción de petróleo, así como el incremento en los precios y los grandes problemas de contaminación asociados por el uso de combustibles fósiles, ha generado la búsqueda tanto de nuevas fuentes de energía, como el desarrollo de nuevos materiales y nuevas tecnologías, con la finalidad de reducir el aumento generalizado y continuo de emisiones de contaminantes a la atmósfera.

En la actualidad existe un auge importante en la investigación y desarrollo de celdas de combustibles, especialmente las poliméricas de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), las cuales son capaces de generar energía eléctrica, de manera eficiente y sin la emisión de gases de efecto invernadero, a partir de la reacción de oxidación del hidrógeno (H_2) y la reducción del oxígeno (O_2).

Las reacciones de óxido-reducción entre el H_2 y el O_2 para la generación de energía eléctrica son termodinámicamente favorable ($\Delta G_{298K} = -474.8 kJmol^{-1}$), sin embargo, cinéticamente la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es demasiado lenta, limitando el desempeño global de una PEMFC. Lo anterior hace que la incorporación de materiales para catalizar la RRO sea un elemento importante dentro un PEMFC.

El platino (Pt), al haber mostrado las mejores propiedades catalíticas sobre la RRO en comparación con otros metales monometálicos, fue uno de los primeros metales utilizados como catalizador de la reducción del oxígeno, sin embargo su uso representa costos muy elevados. En relación a este problema, los primeros avances se dieron en la síntesis y uso de aleaciones de Platino con metales de transición, tal como platino-paladio (Pt-Pd)^[1-3], el cual ha mostrado ser una alternativa para la obtención de actividades catalíticas superiores a la del Pt monometálico. Sin embargo, los mayores progresos se han dado en los últimos años, mediante el desarrollo de estructuras más complejas, tal como partículas monometálicas o bimetalicas enriquecidas superficialmente por Pt o una aleación del mismo, los cuales han

demostrado reducir el uso del Pt dentro de una celda de combustible y ser altamente activos para la RRO y ^[4-8]

México es uno de los principales productores de plata (Ag) a nivel mundial^[9]. Y aunque materiales bimetálicos a base de platino y plata (PtAg) o paladio y plata (PdAg) han mostrado buenas propiedades catalíticas sobre la RRO^[10,11], pocos estudios se han enfocado en el uso de nanopartículas de Ag como catalizador para la RRO en medios ácidos, y hasta la fecha, no hay reportes de estudios usando nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd (Ag@PtPd).

Este trabajo de tesis se centra en la síntesis y estudio de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd soportadas en carbón ($\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$), como potenciales catalizadores de la RRO dentro de una PEMFC.

1.2 OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades catalíticas sobre la reacción de reducción de oxígeno de materiales a base de nanopartículas plata enriquecidas superficialmente por átomos de platino y paladio ($\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$).

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar nanopartículas de Ag a partir del método de reducción química con borohidruro de sodio.
- Desarrollar un método de síntesis para la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de las nanopartículas de plata ($\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y$), así como un método para soportar las nanoestructuras $\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ sobre carbón ($\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$).
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los nanoestructuras $\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$, mediante las técnicas de espectrofotometría UV-Vis, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Evaluar los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) del sistema $\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$, mediante voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal de electrodo de disco rotatorio (LV-RDE).
- Determinar el efecto de los tratamientos químicos aplicados al soporte, así como el efecto de la carga metálica y la relación Ag:Pt:Pd sobre las propiedades electrocatalíticas para la RRO.
- Determinar el efecto de los tratamientos térmicos, así como la estabilidad del catalizador con las mejores propiedades catalíticas sobre la RRO.
- Construir y caracterizar el desempeño catódico de los electrocatalizadores $\text{Ag}_{z=1-x-y}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ dentro de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

1.3 APORTACIÓN DE LA TESIS.

Este trabajo de tesis describe un nuevo método para la síntesis de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por una átomos de Pt y Pd soportadas sobre carbón ($Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$).

Este estudio ha demostrado que las nanoestructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ pueden ser utilizadas como catalizadores estables y altamente activos para la RRO en un medio ácido, siendo la producción de energía eléctrica a un menor costo respecto a los catalizadores comerciales con altos contenidos de platino una de sus principales ventajas.

Este estudio abre la posibilidad de contribuir al desarrollo tecnológico y al crecimiento económico en México, a través de darle valor agregado a la plata mediante su aplicación como electrocatalizador dentro de una PEMFC.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero y uno de los más abundantes, encontrándose como parte de las moléculas de agua, hidrocarburos, material orgánico, etc. La producción de hidrógeno es muy variada, llevándose a cabo mediante métodos tales como:^[12-14]

- Procesos de reformados, el cual consiste en la reacción de hidrocarburos con calor y vapor de agua.
- Procesos termoquímicos, el cual consiste en el uso de alta temperatura procedente de energía nuclear o solar concentrada.
- Procesos biológicos, tal como el uso de algas o bacterias para la generación de hidrógeno.
- Procesos electroquímicos, este proceso de electrólisis consiste en la descomposición del agua mediante el uso de electricidad.

En cuestión energética, el hidrógeno tiene la más alta relación energía-masa (120.7kJg^{-1}) que cualquier otro elemento químico, de hecho, esta es la principal razón para ser usado en tecnologías dentro del sector aeronáutico. Además, al estar libre de carbono, su combustión electroquímica o térmica con oxígeno para la generación de energía, vapor de agua y calor como principales productos de la reacción, hacen al hidrógeno un combustible amigable con el medio ambiente y un potencial sustituto de los combustibles tradicionales^[15-17]

2.2 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Una celda de combustible, es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química almacenada en un combustible (hidrógeno, metanol, etanol, hidrocarburos, etc.) a energía eléctrica. Existe una variedad de celdas de combustibles, sin embargo, la polimérica o de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en ingles) ha generado mayor interés para su desarrollo y aplicación tecnológica, debido a sus múltiples ventajas, tales como el uso de hidrógeno y oxígeno como combustible para la producción de energía eléctrica, la nula emisiones de gases de efecto invernadero (CO_x , NO_x y SO_x), las bajas

temperaturas de operación (60-110 °C), las altas eficiencias (40-55%) comparadas a los sistemas de combustión interna convencionales (25-30%), así como la capacidad de operar en un amplio rango de densidades de potencias (0.01W-250kW), lo que las hace adecuadas para aplicaciones portátiles, estacionarias y móviles^[17]. La Figura 2.1, representa de manera esquemática el principio de operación de una PEMFC. La generación de energía eléctrica en este tipo de tecnologías, es mediante la oxidación del hidrógeno en el ánodo y la reacción de reducción del oxígeno (RRO) en el cátodo, (reacciones 2.1-2.3) ^[17,18] Durante este proceso, el electrón producido durante la oxidación del hidrógeno se transporta por un circuito externo aprovechándose como energía eléctrica, mientras que el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) llega al otro electrodo transportándose por el electrolito. Finalmente, el electrón y el protón producidos durante la oxidación del H₂ reducirán al oxígeno en el cátodo para formar agua y calor útil.

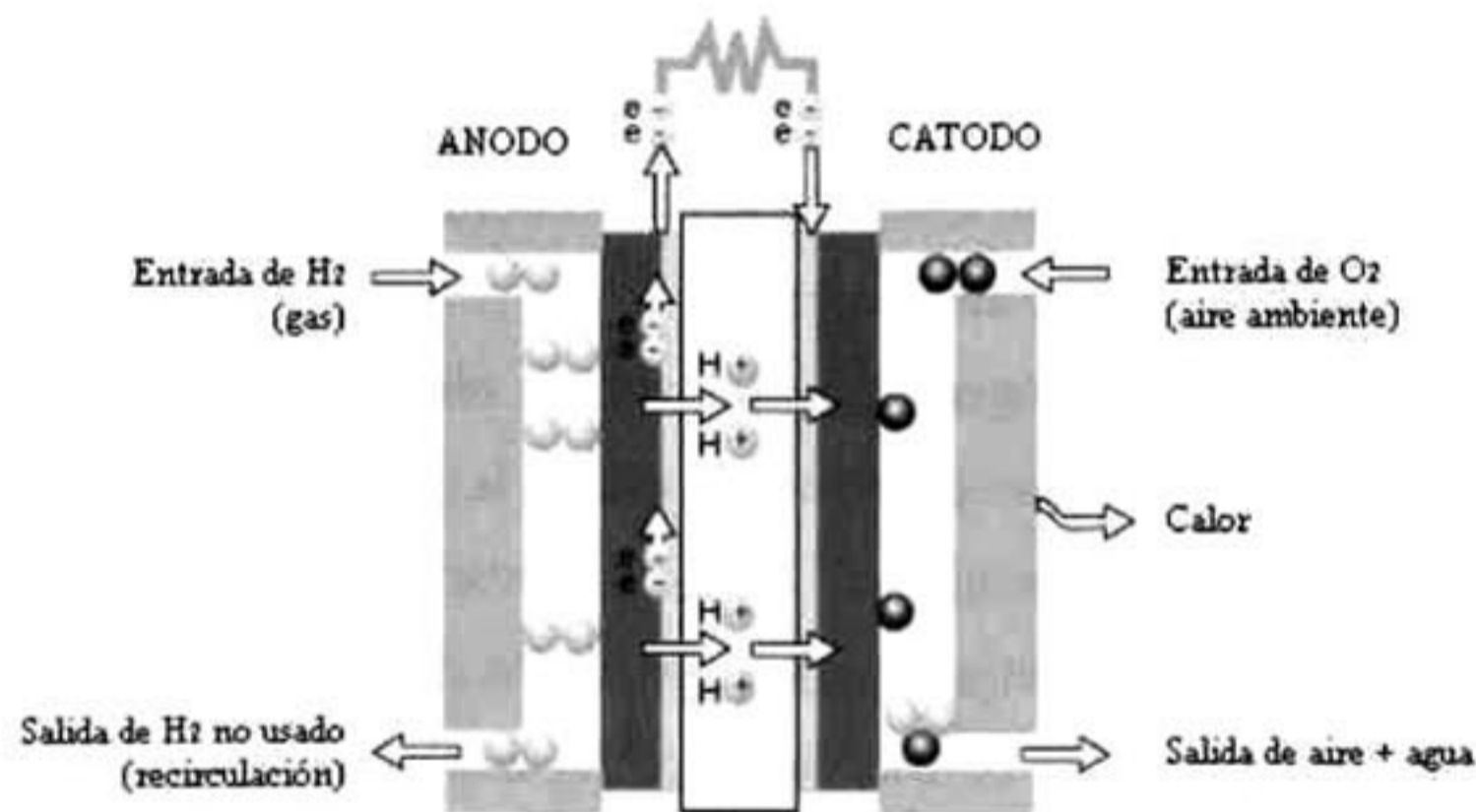


Figura 2.1, Diagrama esquemático de una celda de combustible



2.2.1 Termodinámica de una Celda de Combustible

Para que una reacción se lleve a cabo, el requisito indispensable es que la reacción sea termodinámica favorable, es decir, la energía libre de Gibbs debe ser menor a cero ($\Delta G < 0$). Por otra parte, el potencial de reducción de una reacción se relaciona con la energía libre de Gibbs a partir de la ecuación 2.4:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.4)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, E es el potencial de reducción de la reacción y el cual está definida por la ecuación de Nernst (Ec. 2.5):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (2.5)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y E^0 es el potencial de reducción de la reacción a condiciones estándar, $[Ox]$ es la concentración del agente oxidante y $[Red]$ la concentración del agente reductor^[19].

Dentro de una celda de combustible, el potencial de la celda estará determinado por la diferencia entre el potencial de reducción de la reacción ocurriendo en el cátodo ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O, E^0 = 1.23V$) y el potencial de reducción de la reacción ocurriendo en el ánodo ($H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-, E^0 = 0V$) a partir de la Ecuación 2.6:

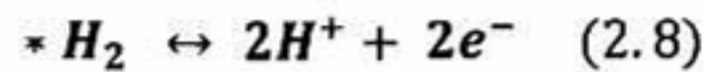
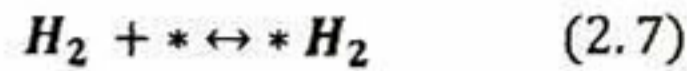
$$E_{celda} = E_{Cátodo} - E_{Ánodo} \quad (2.6)$$

Aunque la reacción de RRO, es termodinámicamente favorable ($E_{celda} = 1.23V, \Delta G_R^\circ = -474.8kJ/mol$), cinéticamente es demasiado lenta, limitando el desempeño global de la celda, de ahí la necesidad del uso de catalizadores que decrezcan la energía de activación y como consecuencia incrementen las cinética de esta reacción.

2.2.2 Mecanismo de la Reacción de Oxidación del Hidrógeno^[20,21]

La reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) llevándose a cabo en el ánodo dentro de una PEMFC se caracteriza por dos etapas secuenciales (Ec. 2.7-2.8):

- La absorción disociativa del hidrógeno molecular sobre la superficie del catalizador.
- Y la posterior formación de electrones y protones (H^+) a partir del hidrógeno atómico absorbido.



Debido a que las energías de absorción y desorción de las especies involucradas en la reacción afectan directamente la actividad catalítica para la ROH, un gráfico tipo "Volcan" es a menudo utilizado para relacionar la naturaleza del catalizador con su actividad catalítica (Fig 2.2).

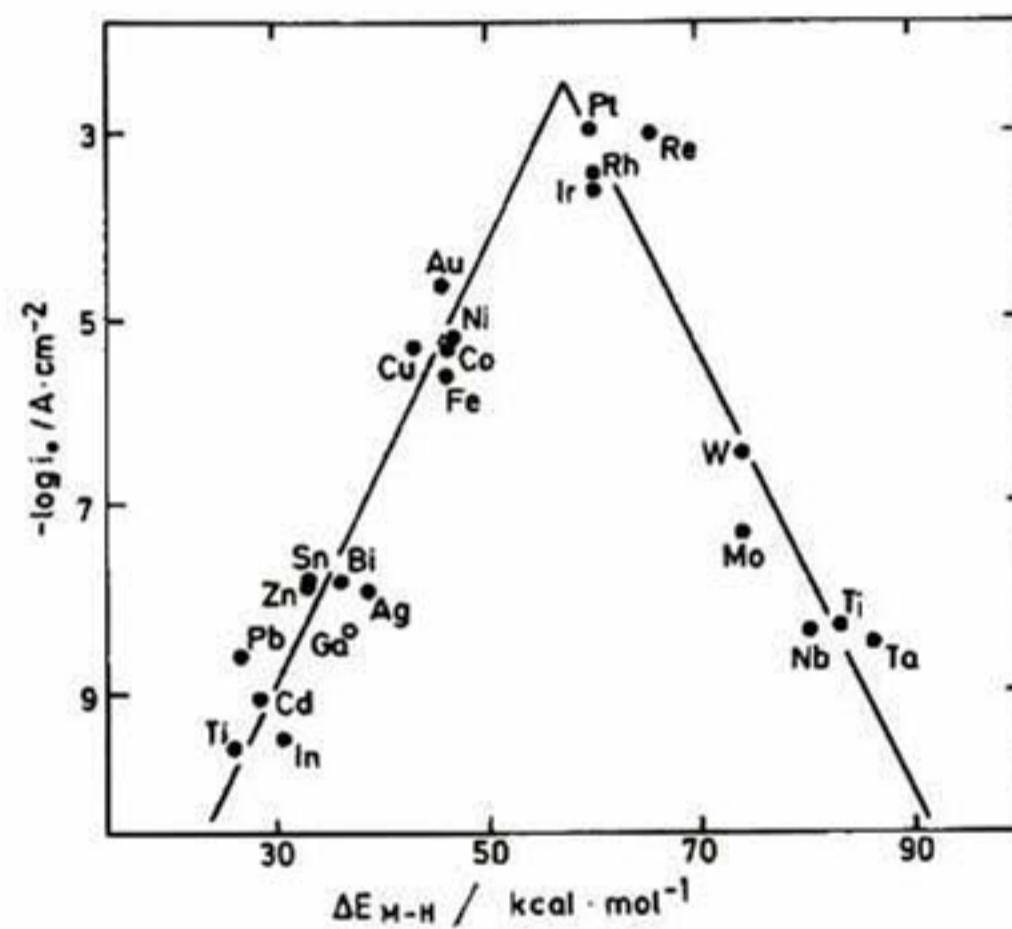


Figura 2.2, Grafica tipo volcán de la actividad catalítica para la ROH en función de la energía de enlace del hidrógeno sobre la superficie metálica

Como se observa en la Figura 2.2, la mayor velocidad de la ROH ocurre sobre la superficie de Pt monometálico. Sin embargo, el uso de Pt como catalizador anódico presenta el problema asociado a su alto costo, así como problemas de envenenamiento cuando el hidrógeno contiene impurezas de monóxido de carbono (CO), el cual es absorbido irreversiblemente sobre la superficie del Pt, bloqueando sitios activos y a su vez, produciendo una pérdida en su actividad catalítica. Por otra parte, la cinética de la ROH sobre platino dentro de una PEMFC es mucho más rápida ($\sim 10^{-3} \text{mAcm}^{-2}$) respecto a la RRO ($\sim 10^{-8} \text{mAcm}^{-2}$), además de requerir una carga de Pt mucho menor a la necesaria para

catalizar la reacción de reducción de oxígeno. Lo anterior, hace del desarrollo de materiales con bajos contenidos de platino capaces de mejorar la cinética de la reacción catódica (RRO) dentro de una PEMFC una prioridad.

2.2.3 Mecanismo de la Reacción de Reducción de Oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una reacción multi-electrónica (reacción. 2.2), e incluye diversos pasos elementales, caracterizados por la formación de diferentes intermediarios de reacción. Entre los esquemas propuestos para la RRO, el esquema de Damjanovic (Fig. 2.3) ha mostrado ser, el que mejor describe el mecanismo de reducción del O_2 en medio ácido. En este sentido, Damjanovic propuso que la RRO puede proceder mediante dos mecanismos^[22,23].

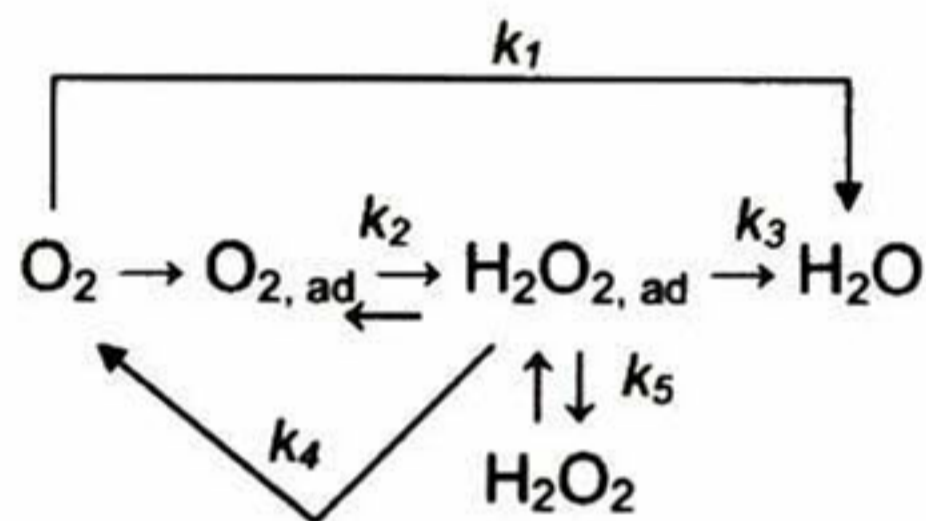
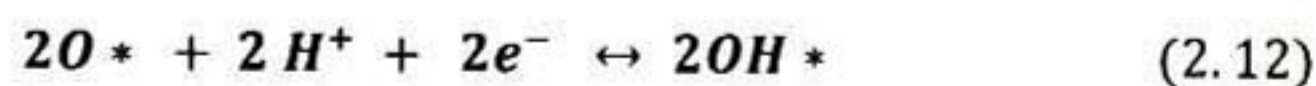
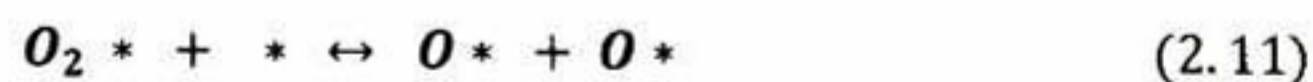
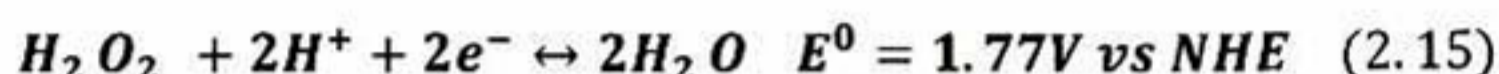


Figura 2.3, Diagrama esquemático de los principales mecanismos de reacción de reducción de oxígeno.

1. A través de la reducción del oxígeno para la formación directa de H_2O (reacción 2.9), conocido como el mecanismo de 4 electrones, y el cual involucra varias etapas antes de llegar a la reducción completa del oxígeno (reacciones 2.10-2.13).



2. O mediante la formación de peróxido de hidrógeno, conocido como el mecanismo de 2 electrones, ya que involucra una reacción competitiva, para la formación peróxidos de hidrógeno (mediante la transferencia de 2 electrones, reacción 2.14) y la formación de agua (reacción 2.15). Este segundo mecanismo de reacción, disminuye la eficiencia de la celda de combustibles, además de provocar daños sobre los componentes de la celda debido al carácter corrosivo del H_2O_2 .



A partir de lo anterior, la importancia para el desarrollo de catalizadores que sean capaces, tanto de incrementar la velocidad, como de llevar a cabo la reducción del oxígeno mediante el mecanismo de 4 electrones.

2.3 Catalizadores

En general, el desarrollo de materiales con aplicaciones catalíticas deben cumplir tres importantes requerimientos^[24]:

- Alta actividad. Permitiendo el uso de reactores de volúmenes pequeños, así como pequeños tiempos de reacción y operación.
- Excelente selectividad. Evitando la generación de subproductos, disminuyendo los costos de purificación y contribuyendo a la eficiencia de la reacción.
- Estabilidad. No basta con tener una alta actividad y selectividad, estos dos aspectos debe ser mantenidos sobre un periodo adecuado de tiempo, con el fin de aumentar el tiempo y reducir los costos de mantenimiento.

Los elementos de transición, cuyos átomos o iones simples contienen los orbitales *d* parcialmente lleno de electrones, así como un rango amplio de estados de oxidación, son ampliamente conocidos por sus excelentes propiedades catalíticas, las cuales, son atribuidas a su capacidad para aceptar electrones y formar productos intermedios, mediante el debilitando de los enlaces internos de la molécula y a la formación de enlaces débiles con los átomos metálicos, proporcionando un nuevo mecanismo de reacción con menores energías de activación y mayores velocidades de reacción^[25].

2.3.1 Platino como Catalizador para la Reacción de Reducción de Oxígeno

Se ha reportado que la actividad catalítica sobre RRO está relacionada con la energía del enlace metal-oxígeno (M-O)^[21,26,27]. Los metales (M) con una alta energía de enlace con el oxígeno, rompen fácilmente el enlace O=O pero forman óxidos estables, incapaces de seguir reaccionando y llevar de manera completa la reducción del oxígeno. Los metales con una baja energía de enlace con el oxígeno, tienen una alta barrera energética para la adsorción disociativa del oxígeno, lo que evita la formación de enlaces M-O y por lo tanto, la reducción del O₂. Entre los elementos de transición, el platino (Pt) ha mostrado la mayor velocidad y actividad de la reacción de reducción de oxígeno (reacción limitante) dentro de las celdas de combustible tipo PEM. Esta propiedad se debe a que el Pt ha presentado el balance óptimo de energía para la absorción disociativa y reductiva del enlace O=O (Fig 2.4)^[2,26]. Los altos costos involucrados por el uso de Pt, han limitado la producción en masa y la aplicación de este tipo de tecnologías, siendo esta la razón principal por la que distintos grupos de investigación han dirigido sus esfuerzos hacia el desarrollo de catalizadores más activos, estables y que sean económicamente accesibles.

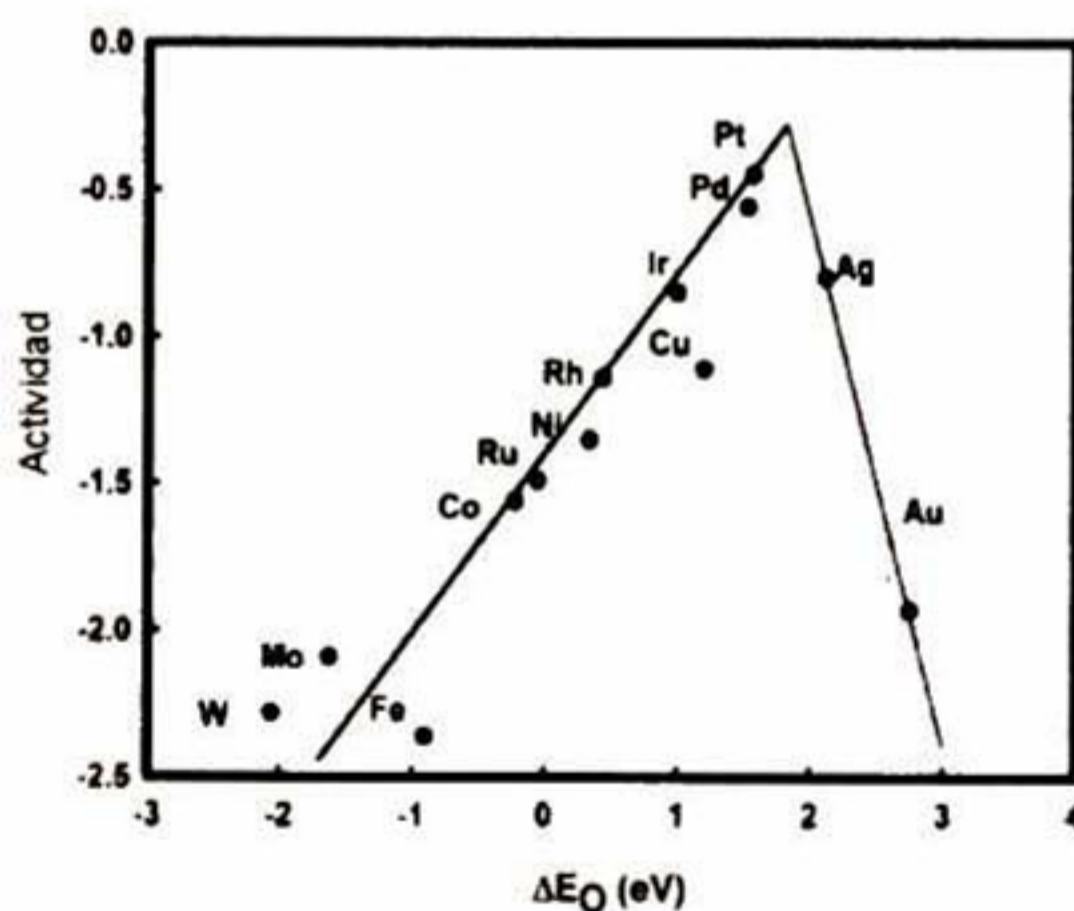


Figura 2.4, Grafica tipo volcán de la actividad catalítica para la RRO en función de la energía de enlace del oxígeno sobre la superficie metálica^[27].

Típicamente tres componentes constituyen un catalizador heterogéneo^[24]:

- Una fase activa, el cual tiene la capacidad de catalizar la reacción química.

- Un promotor, el cual incrementa la actividad y/o estabilidad
- Y un soporte, el cual sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa.

Debido a que la naturaleza de los sitios individuales en la superficie del catalizador son los responsables de su actividad, selectividad y estabilidad, las propiedades de un catalizador pueden ser manipuladas mediante cualquier proceso que modifique las propiedades de su superficie.

2.3.2 Materiales Alternativos Base Pt-Pd como Catalizadores de la Reacción de Reducción de Oxígeno.

La incorporación de un elemento aleante al platino, tal como el paladio, ha mostrado ser una alternativa para modificar la distancia interatómica y el ambiente electrónico de los átomos del Pt, y a su vez, modificar la energía de enlace del oxígeno sobre la superficie de la aleación, demostrando ser una alternativa para incrementar la actividad de la RRO^[28-32] Este incremento en la actividad catalítica sobre la RRO, ha demostrado ser dependiente de la relación atómica entre el platino y el paladio^[1,2,33-35] Las ventajas obtenidas, en relación a la disminución del contenido de Pt, junto a la mayores actividades sobre la RRO producidas por las aleaciones de Pt y Pd, han hecho que este sistema bimetalico sea ampliamente estudiado^[36]

Los continuos avances en nanotecnología han llevado al desarrollo de nuevos nanomateriales, las cuales han mostrado propiedades únicas en función de su tamaño, forma y estructura^[37-43]. Lo anterior, aunado al principio básico de que la catálisis es un fenómeno superficial, así como el esfuerzo continuo para desarrollar catalizadores altamente activos y con menores contenidos de Pt, han hecho posible el desarrollo de catalizadores nanoestructurados denominados núcleo-coraza ($M_1@Pt-M_2/C$, Fig. 2.5), los cuales se caracterizan por poseer un núcleo metálico (M_1) cubierto por partículas monometálicas, tal como Pt, o bimetalicas, tal como una aleación de Pt ($Pt-M_2$). Estas estructuras han mostrado tener la capacidad de mejorar la actividad catalítica sobre la RRO respecto a los catalizadores de platino o aleaciones del mismo, además de reducir significativamente la carga del Pt dentro del catalizador^[5,6,44-47].

Las ventajas antes mencionadas, asociadas al uso de estructuras núcleo-coraza para la catálisis de la RRO, han sido atribuidas fundamentalmente a dos factores:

- A la utilización del Pt de manera más eficiente, el cual está asociado a su posición superficial dentro de la estructura catalítica.
- Y a las modificaciones del entorno electrónico del Pt por parte de los átomos vecinos y los átomos del núcleo, los cuales, en ciertos casos han mostrado favorecer la energía de absorción disociativa y reductiva del enlace O=O y de los productos intermediarios (tal como las especies OH).

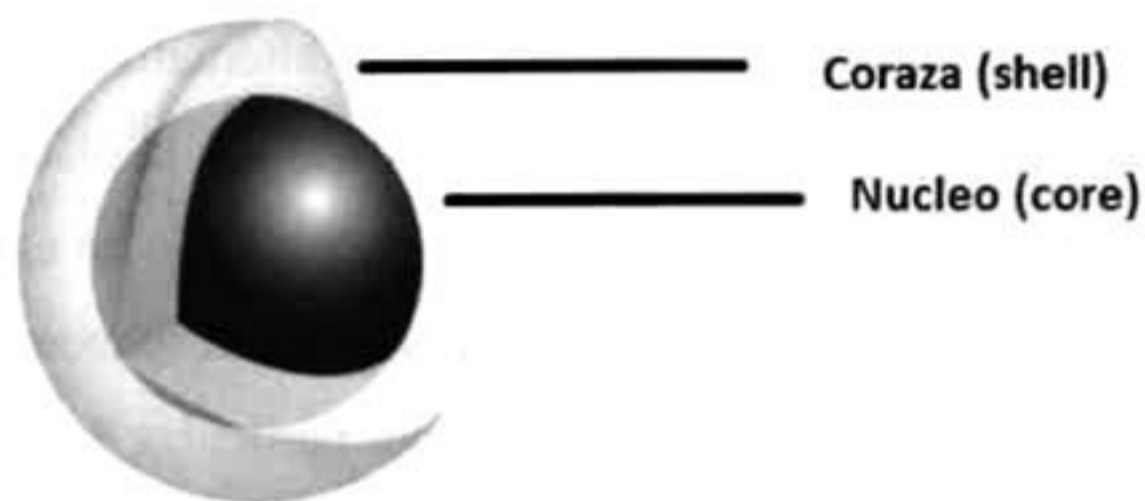


Figura 2.5, Estructura esquematizada de catalizadores Core-Shell (Núcleo-Coraza)

2.4 La Plata en México

México ha sido históricamente el líder productor de Plata (Ag) a nivel mundial, siendo Zacatecas, Chihuahua y Durango, los estados con la mayor producción de este metal en México, con un contribución del 43.6, 19.2 y 12.1% de la producción total de plata, respectivamente^[9]. Las aplicaciones de la plata se han convertido cada más sofisticadas con el entendimiento y control del mundo atómico. Actualmente, la plata es ampliamente usada en aplicaciones biológicas, electrónicas, estructurales y catalíticas^[48-53]. En particular, la producción de plata mexicana para su posterior aplicación en el desarrollo de tecnologías para la producción energía limpia, podría ser la alternativa para obtener ventajas tales como:

- El abaratamiento del uso de energía eléctrica.
- Una mejor calidad del aire a partir de la disminución de gases de efecto invernadero (CO y CO₂), y como consecuencia, una mejor calidad de vida.

- Así como darle valor agregado a este metal (donde México es líder productor) y de esta manera, contribuir al desarrollo económico y tecnológico de México.

2.4.1 Plata como Catalizador para la Reacción de Reducción de Oxígeno

La idea de utilizar la Plata como catalizador en una celda de combustible no es nueva, la plata ha sido extensamente investigada como posible catalizador de celdas alcalinas^[54-57], sin embargo, son pocos los estudios que se han enfocado en la incorporación de la plata en catalizadores para la RRO en un medio ácido. La falta de interés radica en los problemas de disolución que presenta la plata en ese medio^[58], haciéndolo años atrás, un material poco atractivo y por tanto, poco estudiado como catalizador alternativo dentro de una PEMFC. La estructura cubica centrada en las caras (fcc) mostrada por la plata (la misma estructura presentada por el platino y el paladio), aunado con el desarrollo de estructuras tipo núcleo-coraza, han abierto la posibilidad para el desarrollo de nanoestructuras a base de nanopartículas de plata cubiertas superficialmente por partículas de metales nobles. Feng y colaboradores^[10], demostraron la factibilidad del uso de nanopartículas de plata enriquecidas superficialmente por átomos de Pt como catalizador de la RRO en medio ácido, sin embargo, los catalizadores sintetizados por Feng no superaron la corriente producida por masa de platino respecto al platino monometálico. A la fecha no existe algún otro estudio del uso de plata como elemento del electrocatalizador para la RRO en medio ácido, por lo que este trabajo de tesis tuvo el reto de sintetizar, estudiar y optimizar las propiedades catalíticas sobre la RRO de materiales a base de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd soportadas sobre carbón ($Ag_{z-1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, donde x, y, z , representan las composiciones molares).

2.5 Cinética Electroquímica^[19,59,60].

La electroquímica es la rama de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos involucran reacciones de oxidación o de pérdida de electrones, y de reducción o de ganancia de electrones, por lo tanto, la cinética electroquímica, es el estudio de la velocidad con la que ocurre la reacción de oxidación o reducción. En una celda de combustible, estas reacciones se llevan a cabo en

la interfase electrodo/electrolito, siendo la velocidad de la reacción ocurriendo en esta interfase dependiente de 2 factores:

- La velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución o viceversa (transferencia de carga).
- Y la velocidad con la que las especies llegan o se alejan del electrodo hacia el seno de la solución (transporte de masa).

2.5.1 Transferencia de Electrones.

El proceso electroquímico más simple, ocurriendo en la interfase electrodo/electrolito, puede ser expresado en función de un agente oxidante (Ox) y un agente reductor (Red) mediante la reacción 2.16.



La reacción de reducción y de oxidación, pueden ser a su vez expresados mediante las reacciones 2.17 y 2.18, respectivamente.

$$v_{ox} = k_{ox}C_{Ox} \quad (2.17)$$

$$v_{red} = k_{red}C_{Red} \quad (2.18)$$

siendo k_{ox} y k_{red} las constantes de velocidad, y C_{Ox} y C_{Red} la concentración de las especies en la interfase electrodo/electrolito. Además, a partir de las reacciones 2.17 y 2.18, se deduce que la velocidad neta de la reacción, estará determinada por la reacción 2.19.

$$v = v_{ox} - v_{red} = k_{ox}C_{Ox} - k_{red}C_{Red} \quad (2.19)$$

Adicionalmente, debido a que los electrones se generan o se consumen dentro de una reacción electroquímica, y de acuerdo a la ley de Faraday, la corriente generada será una medida directa de la velocidad a la que se produce dicha reacción (Ec. 2.20)

$$i = nFv \quad (2.20)$$

siendo n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday y v la velocidad neta de la reacción. Si el sistema electroquímico está en equilibrio, la velocidad neta de reacción es cero, y el proceso estará dado por la Ec. 2.21.

$$i = nF(k_f C_{Ox} - k_b C_{Red}) = i_c - i_a = 0 \quad (2.21)$$

donde i_a es la corriente anódica (de oxidación) e i_c es la corriente catódica (de reducción), siendo $i_c = i_a \equiv i_0$ en el equilibrio. La i_0 es llamada densidad de corriente de intercambio, y representa la velocidad de la reacción reversible en el equilibrio.

2.5.2 Polarización

Las reacciones ocurriendo en el electrodo inducen desviaciones al equilibrio debido al paso de una corriente eléctrica, causando un cambio en el potencial del electrodo. Tal fenómeno electroquímico es llamado polarización [35], y la magnitud dicha desviación del equilibrio se le suele denominar sobrepotencial (η , Ec. 2.22).

$$\eta = E - E^0 \quad (2.22)$$

donde E es el potencial del electrodo a una intensidad de corriente determinada y E^0 es el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio.

2.5.3 Ecuación de Butler-Volmer

Si la desviación del estado de equilibrio ocurre, un sobrepotencial (η) se desarrolla y consecuentemente, la celda electroquímica se polariza y la energía de activación se vuelve dependiente de la densidad de corriente de intercambio (i_0), esta energía es representada en la Figura 2.6, y por la ecuación 2.23, conocida como la ecuación de Butler-Volmer [35].

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2.23)$$

donde T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones involucrados en la reacción del electrodo, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases y α es un parámetro conocido como coeficiente de transferencia de carga, el cual es una medida de la simetría de la barrera de energía de la curva coordinada de reacción-energía libre, tal que α puede ser entendido como la fracción de electrones residiendo en el complejo activado, y $1-\alpha$ como la fracción de electrones permaneciendo en el metal en el estado de transición

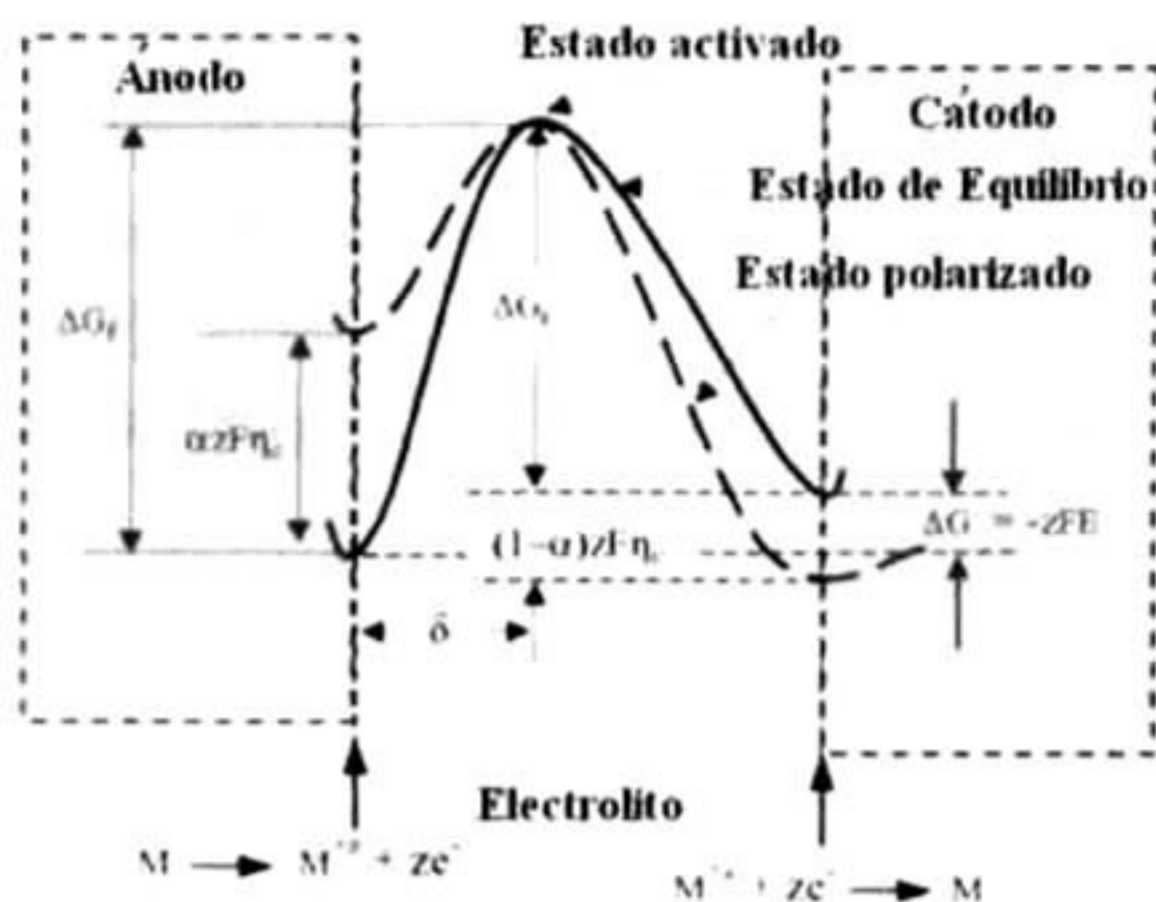


Figura 2.6, Barreras de energías involucradas en la ecuación de Butler-Volmer^[61].

2.5.4 Ecuación de Tafel.

A altos sobrepotenciales negativos, tenemos que $\exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] \gg \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right]$ y como consecuencia la contribución anódica de la Ec. 2.23 se vuelve despreciable, por lo que la única contribución a la corriente neta es atribuida a la corriente catódica (Ec. 2.24):

$$i = i_c = i_o \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.24)$$

Lo contrario sucede a altos sobrepotenciales positivos ($\exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] \ll \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right]$), haciendo que la única contribución a la corriente neta sea la asociada a la corriente anódica (Ec. 2.25):

$$i = i_a = i_o \left\{ -\exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.25)$$

Además, al expresar la ecuación 2.24 en forma logarítmica, se obtiene la ecuación 2.26, conocida como la ecuación de Tafel para la reacción catódica:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_o) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i) \quad (2.26)$$

donde el término $\frac{RT}{\alpha n F}$ es conocido como la pendiente de Tafel catódica (b_c). La ecuación 2.26 refleja la dependencia lineal entre el sobrepotencial y la densidad de corriente, y permite obtener los parámetros cinéticos, tal como la pendiente de Tafel, el cual nos proporciona información acerca del mecanismo de reacción, así como la densidad de corriente de intercambio, la cual, es una medida de la velocidad en la que está ocurriendo la reacción.

2.5.5 Electrodo de Disco Rotatorio

Como se ha mencionado, en una reacción electroquímica, la transferencia de carga y el transporte de masa son procesos consecutivos, siendo una de ellas la etapa determinante de la reacción, de manera que, cuando el potencial aplicado es pequeño, la transferencia de carga es lenta, convirtiéndose en la etapa limitante, el caso contrario ocurre a altos sobrepotenciales, donde la transferencia de carga se hace rápida, y el transporte de masa se vuelve la etapa limitante. En este último caso, la corriente se hace independiente del potencial, denominándose a esta corriente como la corriente límite (i_L). A partir de lo anterior, la corriente observada puede ser expresada en función de las corrientes asociadas a la transferencia de carga (i_k) y la transferencia de masa (i_L), Ec. 2.27.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (2.27)$$

Un electrodo de disco rotatorio (RDE), es un disco pulido, generalmente de carbón vítreo rodeado por una capa aislante. Cuando el electrodo es rotado en el eje perpendicular a su superficie, se formara un patrón de flujo bien definido en la solución como puede ser visto en la Figura 2.7A, haciendo posible la eventual separación de las contribuciones másicas y cinéticas implícitas en la Ecuación 2.27.

De acuerdo al modelo de la capa de difusión de Nernst, la región del electrolito cercana a superficie del electrodo puede ser dividido en 2 zonas (Fig. 2.7B):

- Una primera región, con un espesor δ , conocido como el espesor de la capa de difusión de Nernst, donde la difusión es el único medio de transporte,

- Y una segunda región, a mayores distancias de δ , donde los fenómenos de convección ocurren, haciendo que la concentración de las especies sean constantes.

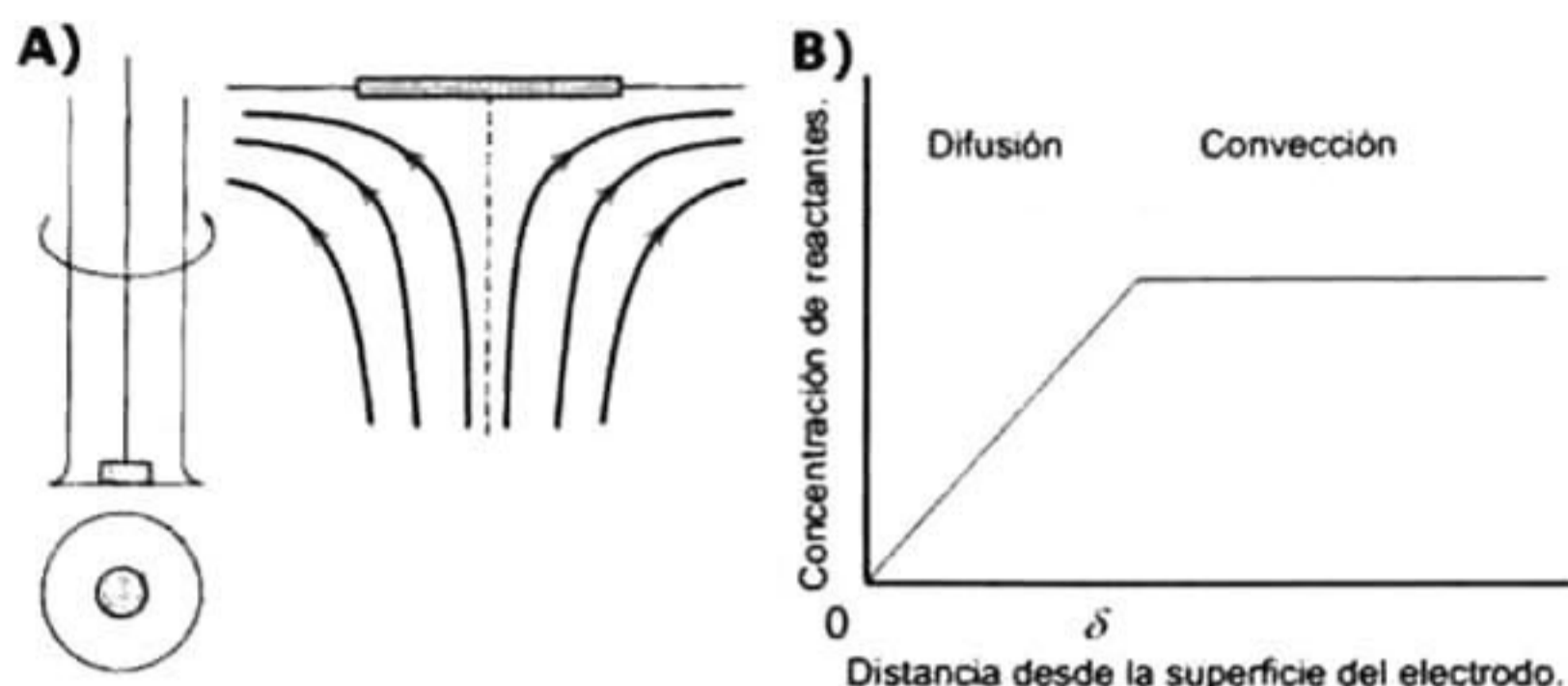


Figura 2.7, A) Patrones de flujo ocasionados por la rotación del electrodo, B) Modelo la capa de difusión de Nernst⁵⁹.

En estas condiciones experimentales, Levich dedujo una expresión que relaciona el espesor (δ) de la primera región con variables experimentales (Ec. 2.28), tal como, el coeficiente de difusión (D), la viscosidad cinemática (ν), y la velocidad de rotación (ω):

$$\delta = 1.61 \nu^{1/6} D^{2/3} \omega^{-1/2} \quad (2.28)$$

El concepto de la capa de difusión de Nernst, permitió derivar una relación de la densidad de corriente límite (i_L) en un RDE para potenciales donde la reacción del electrodo es controlado por el transporte de masa, Ec. 2.28:

$$i_L = nFD \frac{c}{\delta} \quad (2.29)$$

La ecuaciones 2.28 y 2.29 llevaron al desarrollo de la ecuación 2.30, conocido como la ecuación Levich, el cual describe la comportamiento de la corriente cuando es limitada por el proceso de difusión en un RDE:

$$i_L = 0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} c \omega^{1/2} \quad (2.30)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), ν es la viscosidad cinemática, c es la concentración de las especies electroactivas en el bulto de la solución, y ω es la velocidad de rotación.

Una segunda ecuación, conocida como la ecuación de Koutecky-Levich (Ec. 2.31), describe el comportamiento de las reacciones cuando la velocidad del transporte de masa y la transferencia electrónica son comparables.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}c\omega^{1/2}} \quad (2.31)$$

La ecuación 2.31, describe de manera acertada, que en una reacción real, el recíproco de la corriente observada corresponderá a la suma de los recíprocos de ambas contribuciones, y donde típicamente para la RRO en una solución 0.5M de H_2SO_4 , $c = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $v = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [62]. La curva típica corriente-potencial obtenida mediante RDE es mostrada en la Figura 2.8, la cual es caracterizada por tres regiones:

- La región I, donde la densidad de corriente depende únicamente del transporte de masa y es proporcional a $\omega^{-1/2}$.
- La región II, donde la densidad de corriente está determinada por la transferencia de carga y el transporte de masa. A esta región se le conoce como región de control mixto.
- La región III, donde la densidad de corriente está determinada únicamente por la velocidad de transferencia de carga.

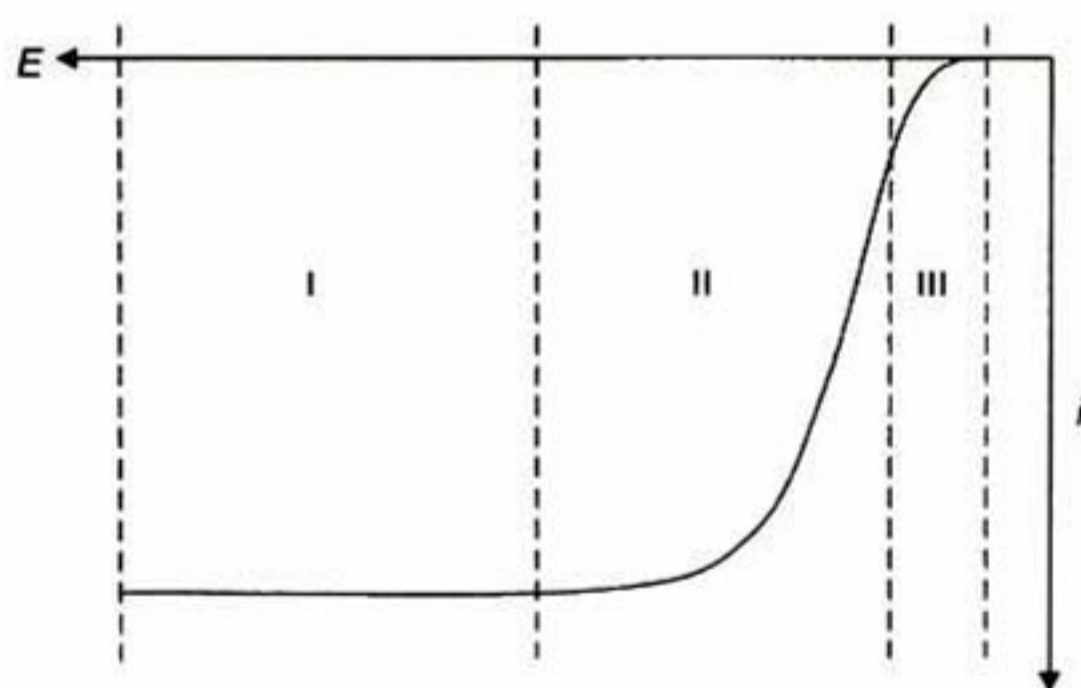


Figura 2.8, Curva característica de corriente-potencial obtenidas en un LV-RDE^[9].

A partir del gráfico i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ de la ecuación de Koutecky-Levich (Ec. 2.31), es posible obtener información del número de electrones involucrados en la reacción. Además, el reacomodo de la Ec. 2.27 nos permite obtener las corrientes cinéticas corregidas por los

efectos de transferencia de masa (Ec. 2.32), y de esta manera encontrar los parámetros cinéticos de manera más exacta, mediante la incorporación de la Ec. 2.32 en la ecuación de Tafel (Ec. 2.26)

$$i_k = \frac{i i_L}{i_L - i} \quad (2.32)$$

CAPITULO 3. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FSICOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA

3.1 Métodos de Síntesis de Nanopartículas.

El tamaño y la forma de las partículas repercute directamente sobre las propiedades de los materiales, y por lo tanto, en su adaptación sobre una aplicación específica, por lo que, el conocimiento y el control de las condiciones de síntesis se convierte en uno de los aspectos más relevantes en el desarrollo de nuevos materiales.

De forma general, los métodos de síntesis de nanopartículas pueden clasificarse en dos grupos^[63-65], Fig. 3.1:

- Métodos físicos conocidos como técnicas descendentes o "top-down", consisten en la reducción de sólidos másicos de gran tamaño a partículas pequeñas de escala nanométrica, tales como, la evaporación térmica, ablación laser, el método de ultrasonido y la molienda o activación mecanoquímica.
- Métodos químicos, conocidas como técnicas ascendentes o "bottom-up", consisten en la fabricación de nanopartículas mediante unidades de construcción más pequeñas. El método coloidal, la reducción química, sonoquímica, la irradiación de microondas, la síntesis electroquímica, y el método sol-gel son algunos ejemplos de métodos químicos.

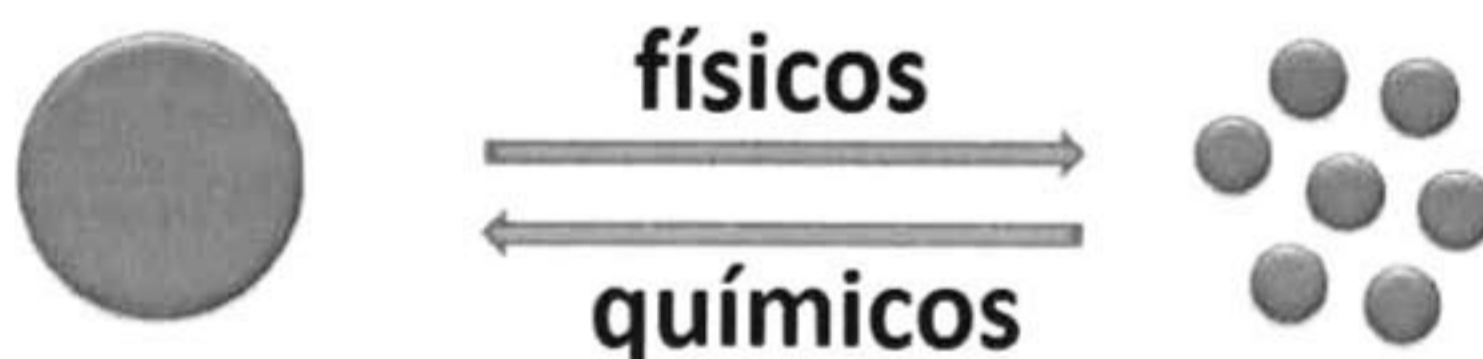


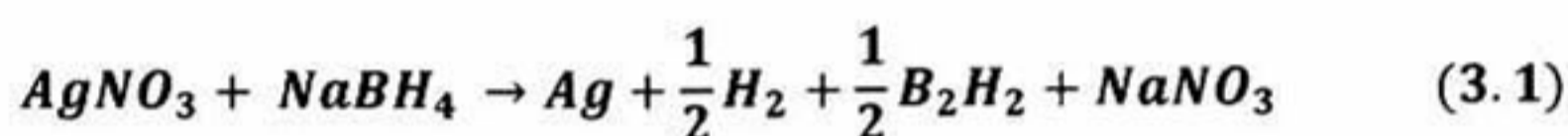
Figura 3.1, Diferencia esquemática entre los métodos de síntesis físico y químico de nanopartículas.

En general, los métodos químicos son los métodos preferidos para la fabricación de nanopartículas, esto es debido a que los métodos físicos, salvo la molienda y el método de

ultrasonido, requieren de instrumentación compleja, lo que los convierte en métodos costosos.

3.1.1 Borohidruro en la Síntesis de Nanopartículas de Plata

Uno de los métodos más utilizados para la síntesis química de nanopartículas es el método de reducción química. Este método emplea agentes reductores fuertes como borohidruro de sodio o citrato de sodio para reducir los precursores metálicos a partículas metálicas. La reacción 3.1 esquematiza una manera sencilla y rápida para la producción de nanopartículas de plata a partir de la reacción entre nitrato de plata y el borohidruro de sodio en un medio acuoso^[66].



3.1.2 Citrato de Sodio en la Síntesis de Nanopartículas de Plata

Al igual que el borohidruro de sodio, el citrato de sodio, cuya fórmula molecular es $NaH_2C_3H_5O(COO)_3$, ha demostrado tener propiedades reductoras y estabilizantes, sin embargo, a diferencia del borohidruro, altas temperaturas son necesarias para que el citrato funcione como agente reductor. Arnim y colaboradores^[67], demostraron que partículas de gran tamaño parcialmente aglomeradas son formadas a una baja relación entre la plata y el citrato $\frac{[Citrato]}{[Ag^{+1}]} < 0.1$. Además, la elevada fuerza iónica en la solución cuando la relación citrato-plata fue mayor a 10 ($\frac{[Citrato]}{[Ag^{+1}]} > 10$) provocó la coalescencia de las partículas, llevando a la formación de grandes grumos de partículas (Fig. 3.2). En ese mismo estudio, se encontró que una relación entre el citrato y la plata cercana a uno ($\frac{[Citrato]}{[Ag^{+1}]} \sim 1$), lleva a la formación de partículas estables de plata y con una distribución de tamaños de estrecha.

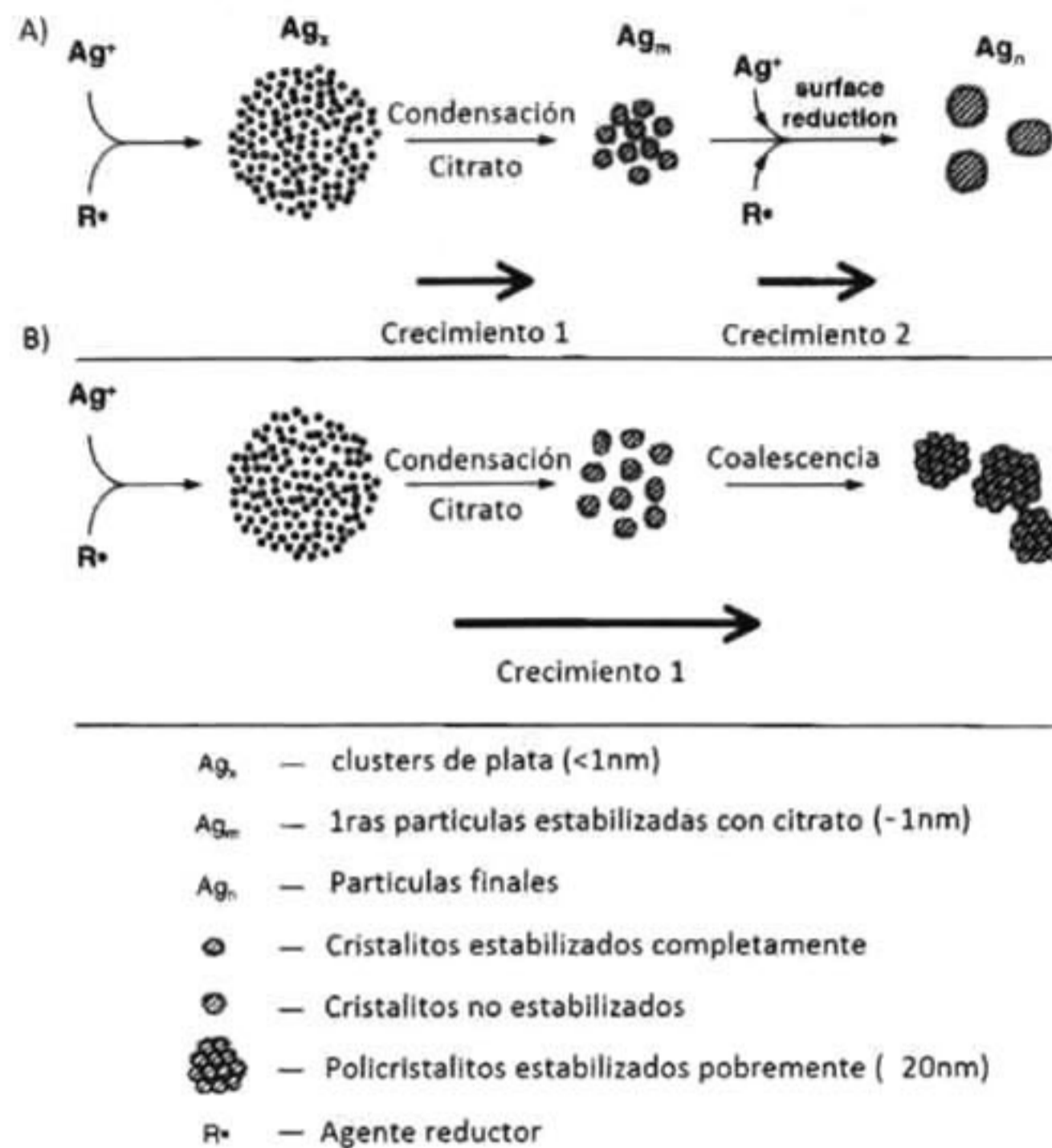


Figura 3.2, Diagrama esquemático de los diferentes mecanismos de aglomeración de las partículas utilizando citrato de sodio^[67].

3.1.3 Síntesis de Estructura Núcleo-Coraza

Las estructuras núcleo-coraza son caracterizadas por poseer un núcleo recubierto superficialmente por una capa o coraza de elementos de naturaleza distinta al núcleo. La naturaleza del núcleo y la coraza es variable, pudiendo ser de naturaleza orgánica o inorgánica, o de naturaleza monometálica o polimetálica. Para el caso particular de sistemas inorgánicos, diversas metodologías han sido desarrolladas para la generación de este tipo de estructuras. El método de reducción sucesiva puede ser considerada la forma más corta para producir nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza, este método consiste en el depósito de una capa delgada de un elemento metálico sobre nanopartículas metálicas de otro elemento previamente obtenido^[68]. Otro método, es el de reducción simultánea de los iones de los precursores metálicos, para producir nanopartículas bimetálicas. Aun cuando este segundo método ha demostrado ser exitoso para la síntesis de estructuras núcleo-coraza^[69], esta

metodología ha sido comúnmente usada para generar aleaciones, más que para obtener nanopartículas del tipo núcleo-coraza^[70,71]. Por otra parte, los métodos de electrodeposición, aunque más complejos que los dos métodos anteriores, han demostrado ser otra alternativa para la obtención de este tipo de estructuras. Este último método, involucra el desplazamiento galvánico de una monocapa de algún elemento "x", depositado sobre un sustrato de nanopartículas metálicas, por un metal con mayor potencial de reducción que el elemento "x" ^[72].

3.2 Sonoquímica

Ultrasonido, se define como el sonido cuya frecuencia es mayor que aquella audible para el ser humano (Fig. 3.3A). La sonoquímica está relacionada con la capacidad de la energía, transportada por ondas sonoras, para provocar y acelerar reacciones químicas, para ello, la energía mecánica es convertida a energía acústica a través de un transductor o piezoeléctrico. El proceso sonoquímico consiste en la aplicación de una diferencia de potencia a un piezoeléctrico (el cual provocara cambios dimensionales), por lo que el material responderá vibrando, esta vibración se transmitirá mediante ondas a través de un medio, induciendo un movimiento vibracional de expansión y compresión de las moléculas. Cuando la frecuencia de la onda es demasiado alta, las fuerzas intramoleculares no podrán mantener la estructura molecular intacta, al vencerse estas fuerzas se formaran las burbujas de cavitación, las cuales pueden incrementar de tamaño hasta llegar a un equilibrio con la frecuencia del sonido (cavitación de equilibrio) o crecer hasta cierto tamaño, capaz de generar interferencia entre otras burbujas del líquido, haciéndolos colapsar violentamente (cavitación transiente) en el orden de algunos cientos de nanosegundos^[73]. Un típico aparato para sonoquímica es esquematizado en la Figura 3.3B.

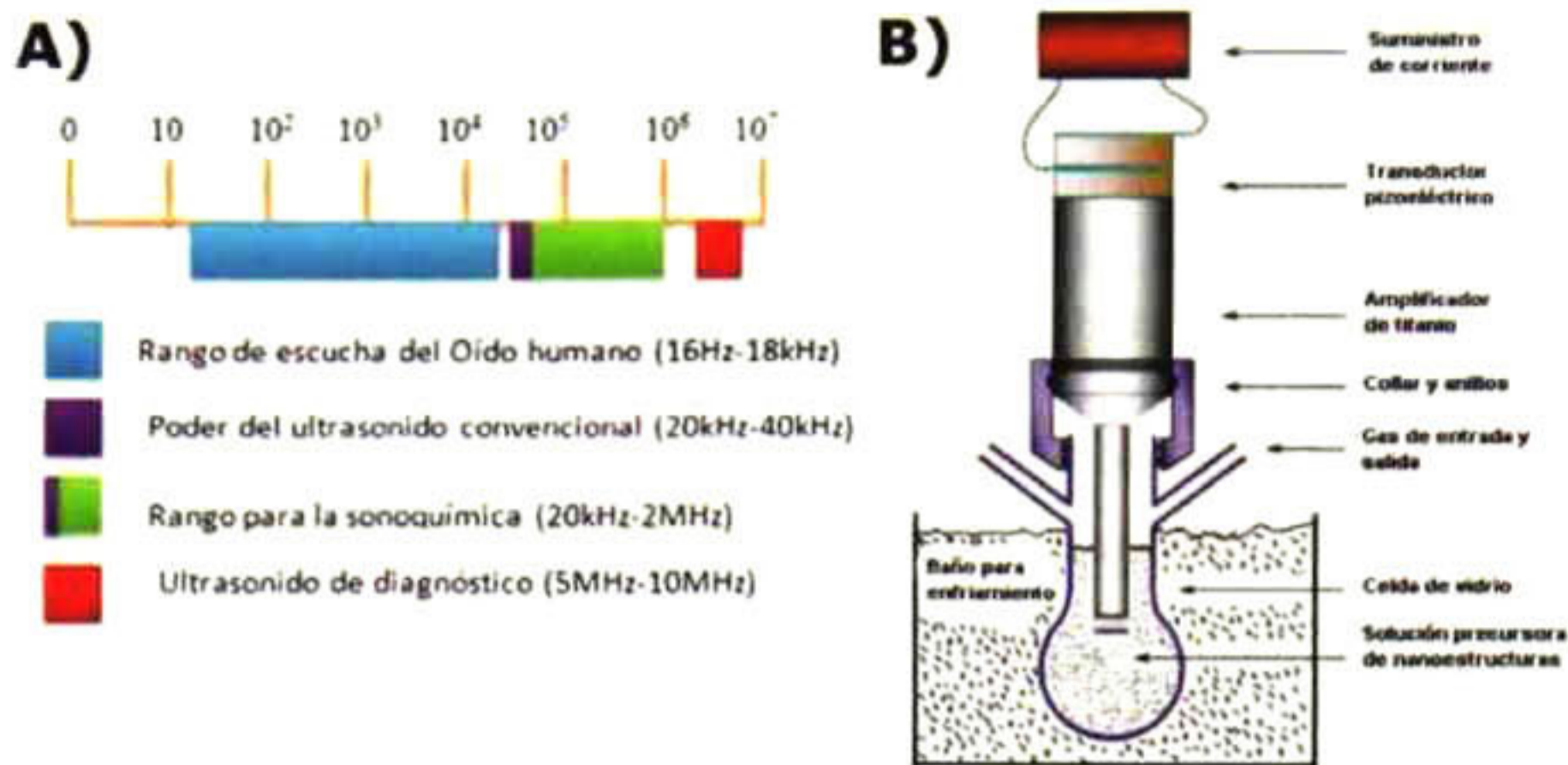


Figura 3.3, A) Rango de frecuencias del sonido, B) Diagrama esquemático de un Sonotrodo^[73].

En resumen y de manera general, la cavitación (responsable del fenómeno de sonoquímica), es caracterizado por tres pasos consecutivos: la formación, crecimiento y colapso implosivo de gas o vapor dentro de una burbuja generada por someter a un líquido a ondas ultrasónicas (Fig. 3.4).

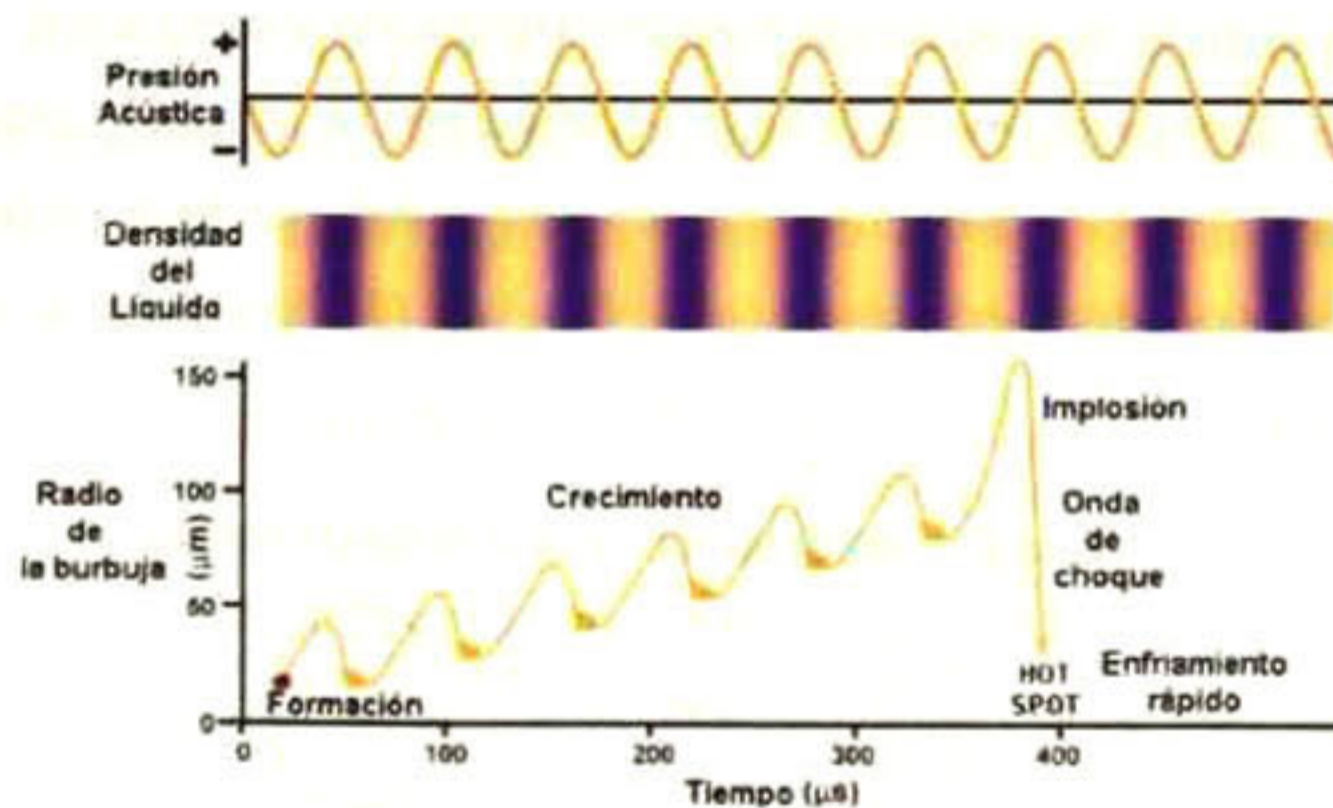


Figura 3.4, Diagrama ilustrativo del fenómeno de sonoquímica^[73].

Las ondas de ultrasonidos actuando sobre el líquido generaran miles de pequeñas burbujas en el interior, con temperaturas de 5000K y 1000bars. Las millonésimas de segundo que dura la “vida” de estas burbujas son suficientes para que en su interior se produzcan multitud de reacciones químicas. Por lo tanto, la onda ultrasónica es capaz de romper las

fuerzas de cohesión de un líquido generando microcavidades o microburbujas. Una vez que ha pasado la onda, el líquido tiende a restituir su forma provocando el colapso de las burbujas, y así restituyen las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno⁷³⁻⁷⁵.

3.2.1 Sonoquímica como Método de Dispersión.

La dispersión y el tamaño de las nanopartículas son termodinámicamente metaestables, por lo que su crecimiento puede darse de manera espontánea de varias maneras^[76]:

- Con el tiempo, los cristales pequeños se disuelven, y se vuelven a depositar en grandes cristales mediante un proceso conocido como maduración de Ostwald.
- O mediante el crecimiento del tamaño del núcleo a través de la adición molecular, el cual está asociado a la difusión, absorción e incorporación de estas especies al núcleo.
- Además, debido a las altas áreas y energías superficiales, las partículas pueden crecer mediante la agregación de partículas pequeñas o núcleos inestables.

Un método que se utiliza comúnmente para estabilizar las nanopartículas es depositarlas en un soporte para impedir su sinterización, re-cristalinización y agregación. En este sentido, la aplicación de ultrasonido en un sistema heterogéneo, ha mostrado generar un colapso distorsionado de la burbuja cerca de una superficie, induciendo a ondas de impacto y microjets, con velocidades superiores a los 100 m/seg. (360km/h) en la interface liquido-solido^[73] (Fig. 3.5).

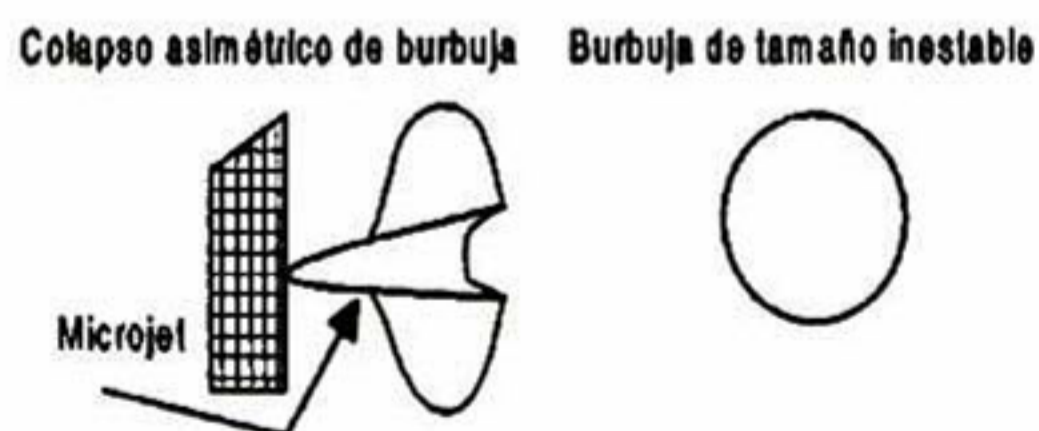


Figura 3.5, Efecto del fenómeno de cavitación en un medio heterogéneo^[73].

Los efectos físicos descritos anteriormente a menudo son utilizados para depositar partículas dentro de la superficie de un substrato, produciendo una dispersión altamente uniforme de las nanopartículas. Además, la aplicación de ultrasonido en sistemas

heterogéneos facilita el anclaje de las partículas sobre el substrato, sin la necesidad de modificar su propiedades superficiales^[73,77-79], manteniendo de esta manera las altas áreas superficiales de los materiales.

3.3 Síntesis de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C

Las nanoestructuras metálicas sintetizadas fueron denominadas como Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C, donde los sub-índices "x", "y" y "z", indican la fracción molar de los elementos metálicos para definir la cantidad de Pt, Pd de las capas superficiales y Ag de las capas subyacentes, respectivamente.

Todas las nanoestructuras Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C fueron sintetizadas a partir de las sales metálicas de ácido hexacloroplatinico hexahidratado (H₂PtCl₆·6H₂O), nitrato de paladio dihidratado (Pd(NO₃)₂·2H₂O) y nitrato de plata (AgNO₃). El proceso de síntesis consistió en dos etapas secuenciales:

- En la primera etapa, las nanopartículas de plata fueron sintetizadas a partir de AgNO₃, utilizando citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) como agente modificador de la superficie (surfactante) y borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor. Inicialmente, una solución acuosa 6.87mM de AgNO₃ fue preparada, luego 151.5mg de Na₃C₆H₅O₇ fue añadida a la solución. Posteriormente, los iones de plata fueron reducidos mediante la adición de 100mL de una solución acuosa 6.87mM de NaBH₄.
- En la segunda etapa, la solución de plata metálica coloidal fue sometido a sonicación de alta intensidad (Sonic and Materials-VC750, con una punta de 0.5 pulgadas de diámetro) durante tres periodos de 5 minutos. En el primer periodo, 50mL de una solución acuosa equimolar (1.71mM) de Pt y Pd fue añadido, seguido por la adición de 50mL de una solución acuosa de NaBH₄ (0.0026mM). En el último periodo, 733mg de carbón Vulcan XC-72 (previamente sometido a un proceso de limpieza con HCl) fue incorporado como medio de soporte. El conjunto de partículas metálicas coloidales ancladas a las partículas de carbón precipitaron de la solución, formando las partículas electrocatalíticas (Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C). El

precipitado fue sometido a un proceso de lavado con agua desionizada para remover trazas de reactivos sin reaccionar, para finalmente ser secado en un horno a 90°C. Este procedimiento llevo a la síntesis del catalizador $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ con una relación equimolar de Pt-Pd y un contenido en peso de 12%w/w de metales (2%, 1% y 9%w/w de Pt, Pd, y Ag, respectivamente) y 88%w/w de carbón.

Con el fin de comparar la actividad catalítica en función de la identidad del metal, se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pt/C y Pd/C, así como un catalizador bimetalico con una relación equimolar de Pt:Pd ($\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$) y todos con el mismo porcentaje nominal en peso de Pt y Pd que el utilizado en $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$. De manera adicional se sintetizo el catalizador Ag/C con un contenido de 20%w/w de plata. El procedimiento para la síntesis de los materiales antes mencionados (Ag/C, Pt/C, Pd/C y $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$), consistió en usar 100mL de una solución acuosa 0.463, 0.051 y 0.094mM de precursores de Ag, Pt y Pd para las partículas de metales puros, y 0.068 y 0.066mM de precursores de Pt y Pd para la aleación, respectivamente. Posteriormente, 102.2, 11.3, 20.7 y 14.6mg de citrato de sodio fue añadido a las soluciones y reducidas con 100mL de soluciones acuosas de borohidruro de sodio 0.669mM, 0.153, 0.0283 y 0.0198mM, respectivamente. Finalmente, las partículas fueron soportadas sobre 200, 490, 990 y 333mg de carbón, respectivamente. Adicionalmente, un catalizador comercial 20% en peso de platino de Etek (Pt_{20}/C) fue utilizado para comparar las actividades electrocatalíticas de los catalizadores sintetizados.

3.4 Caracterización Físicoquímica de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$

Los catalizadores fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas mediante espectrofotometría UV-Vis., microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (XRD)

3.4.1 Espectrofotometría UV-Vis

La Figura 3.6 muestra los espectros de absorción de las distintas suspensiones coloidales de las partículas de Ag, Pt, Pd, $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ y $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ a una concentración 0.156mM. Ag

reveló un plasmon alrededor de 390nm, la cual es una señal característica de nanopartículas esféricas menores de 20nm de diámetro [80-82] Pt y Pd monometálico, así como las partículas bimetálicas Pt_{0.5}Pd_{0.5}, no mostraron ninguna señal en la región entre los 300 y 600nm, el cual es consistente con la literatura [80,83,84]. Por su parte, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} mostró un disminución de la señal característica de la plata, este decremento en el plasmon está asociado a la incorporación de los elementos de Pt y Pd sobre la superficie de la Ag [80,83-85], siendo este resultado un primer indicativo de la formación de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd.

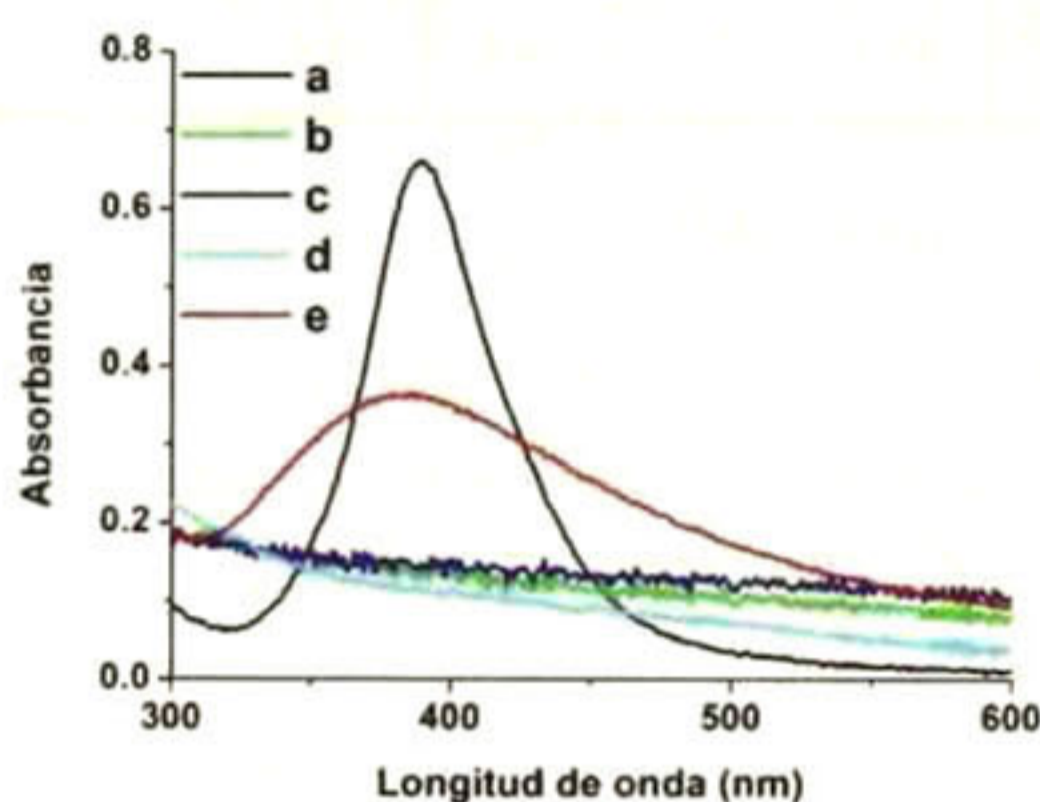


Figura 3.6, Espectro de absorción UV-Vis, (a) Ag, (b) Pt, (c) Pd, (d) Pt_{0.5}Pd_{0.5} y (e) Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} medidos en una suspensión coloidal 0.156mM.

3.4.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis elemental semicuantitativo obtenido mediante EDS (Anexo 3), muestra que el porcentaje de Pt en los catalizadores Pt/C, Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C y Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C estuvieron muy cercanos a los porcentajes nominales de 2%. Además una composición equimolar de Pt y Pd alrededor de 0.5% fue obtenida para el catalizador bimetálico Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C. Por otra parte, las composiciones molares de la Ag, Pt y Pd presentes en el catalizador Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C estuvieron alrededor de 0.8, 0.1 y 0.1%, respectivamente (Tabla 3.1). Estos resultados muestran una excelente correlación entre las concentraciones asignadas a los metales en los catalizadores para el proceso de síntesis (concentraciones nominales) y las obtenidas de manera experimental, sugiriendo una completa reducción de las iones de Ag, Pt y Pd y el correcto depósito de las partículas metálicas sobre el soporte de carbón.

Tabla 3.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.

Catalizador	Ag (%mol)	Pd (%mol)	Pt (%mol)	Ag (%w/w)	Pd (%w/w)	Pt (%w/w)	C (%w/w)
Ag/C	100	0	0	20.3	0	0	79.7
Pd/C	0	100	0	0	1.4	0	98.6
Pt/C	0	0	100	0	0	2.6	97.4
Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C	0	46.5	53.5	0	1.7	3.6	94.7
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C	80.0	9.2	10.8	11.4	1.3	2.8	84.5

3.4.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas de los catalizadores Ag/C, Pt/C, Pd/C, Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C y Pd₂₀/C obtenidos como parte de la caracterización estructural, correspondieron a los patrones de difracción estándar de tales metales (Fig. 3.7B), sin embargo, el difractograma mostrado por Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C no correspondió a ninguno de los patrones de los metales individuales (Fig. 3.7C). Una mirada más detallada en la región entre los 35-43° (Fig. 3.7D), permite observar un corrimiento de los picos de difracción hacia mayores y menores ángulos respecto a los picos de característicos de Ag y PtPd, respectivamente, sugiriendo que algunos átomos de Ag han sido desplazados por átomos más pequeños de Pt y Pd, llevando a una contracción de la red de la plata y simultáneamente a una expansión de la red del Pt y del Pd. Adicionalmente, los valores de los parámetros de red obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer^[86] (Tabla 3.2) muestran una constante de red de alrededor de 0.23517 Å para Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C. La constante de red distinta y en el rango a la mostrada por Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C y Ag/C, hacen sugerir con mayor fuerza la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag. Este comportamiento es congruente con otros trabajos reportados en la literatura, en el que efectos de expansión o contracción de la red han sido característicos durante la formación de estructuras de tipo núcleo-coraza (Core-shell)^[4,87-89]. Los resultados obtenidos en esta sección corroboran los resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-Vis.

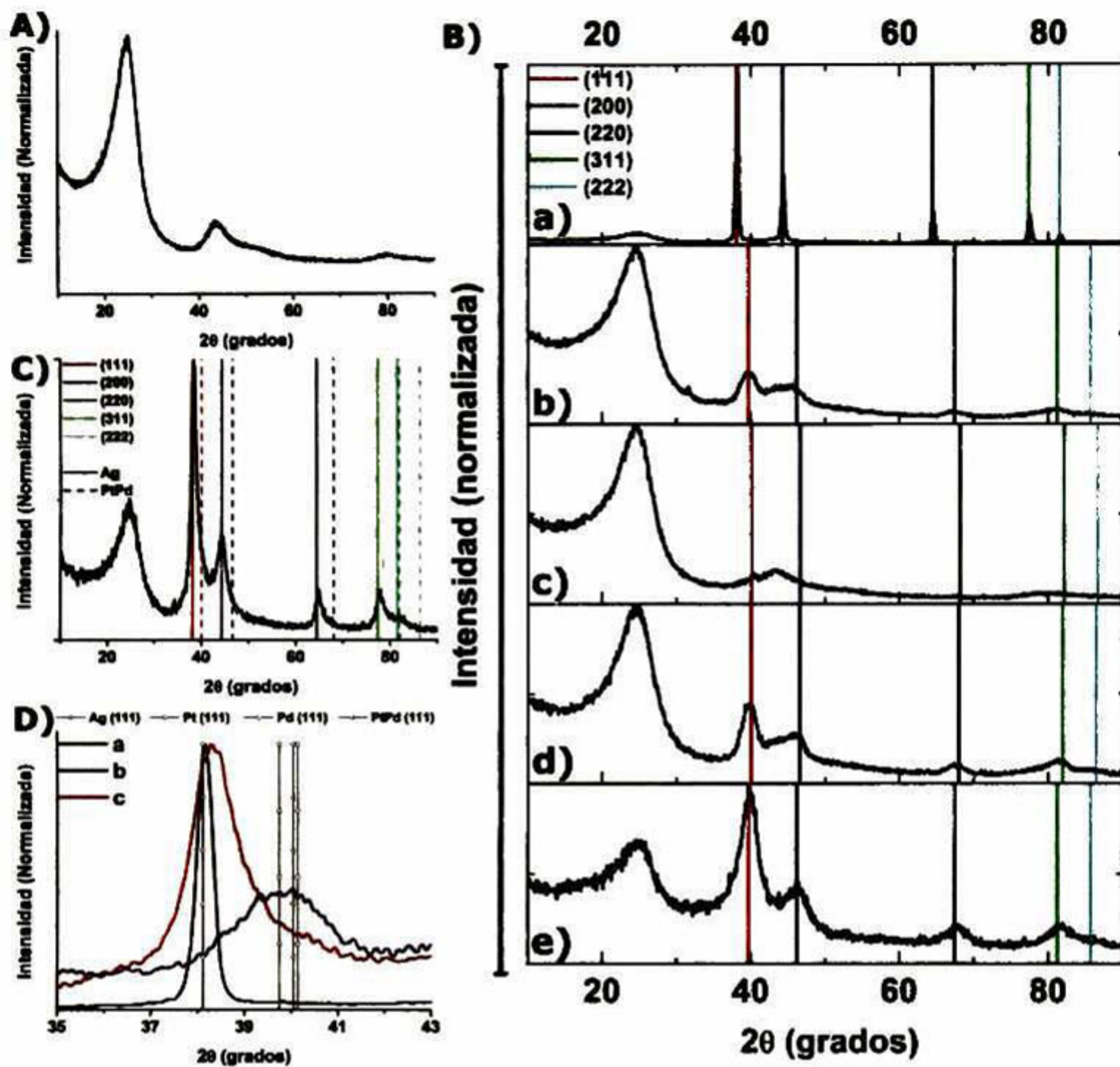


Figura 3.7, Patrones de XRD, A) Carbón. B) (a) Ag/C, (b) Pt/C, (c) Pd/C, (d) $Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C$, (e) Pt_{20}/C . C) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$. D) XRDs en la región de $35-43^\circ$ para: (a) Ag/C, (b) $Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$.

Tabla 3.2. Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.						
Catalizador	Ag/C	Pd/C	Pt/C	$Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C$	$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	Pt_{20}/C
Tamaño de cristalita (nm)	23.0 ± 0.2	----	4.3 ± 0.2	4.3 ± 0.1	6.4 ± 0.2	3.4 ± 0.1
Constante de Red (Å°)	0.23574	----	0.22802	0.22621	0.23517	0.22562
Tamaño de partícula promedio (nm), TEM	8.4 ± 2.1	2.5 ± 0.5	3.00 ± 0.6	3.4 ± 0.8	9.1 ± 0.6	1.9 ± 0.5

3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Imágenes representativas de las nanopartículas metálicas sobre los soportes de carbón son mostradas en la Figura 3.8. Las partículas no muestran aglomeración, sin embargo, zonas de alta y baja concentración fueron observadas (Fig. 3.8a-a'), este efecto podría deberse a la naturaleza del carbón que podría estar limitando la correcta distribución de las nanopartículas y el cual ha sido ampliamente reportada^[90,91] La distribución del tamaño de partículas es ilustrada en el inserto de cada figura, distribuciones estrechas, con un tamaño promedio menor a 5nm, fueron encontradas para las partículas monometálicas (Fig. 3.8a-d). Por otra parte, $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ mostró un tamaño de partícula promedio de 9.1nm, alrededor de 8.6% más grande que las partículas de Ag, atribuible a la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag. Este incremento en el tamaño promedio de partícula se ajusta perfectamente a tener nanopartículas esféricas de 393nm^3 , conteniendo una capa esférica 0.2 molar de Pt y Pd con un volumen de 84nm^3 , recubriendo la superficie de nanopartículas de Ag con un volumen de 309nm^3

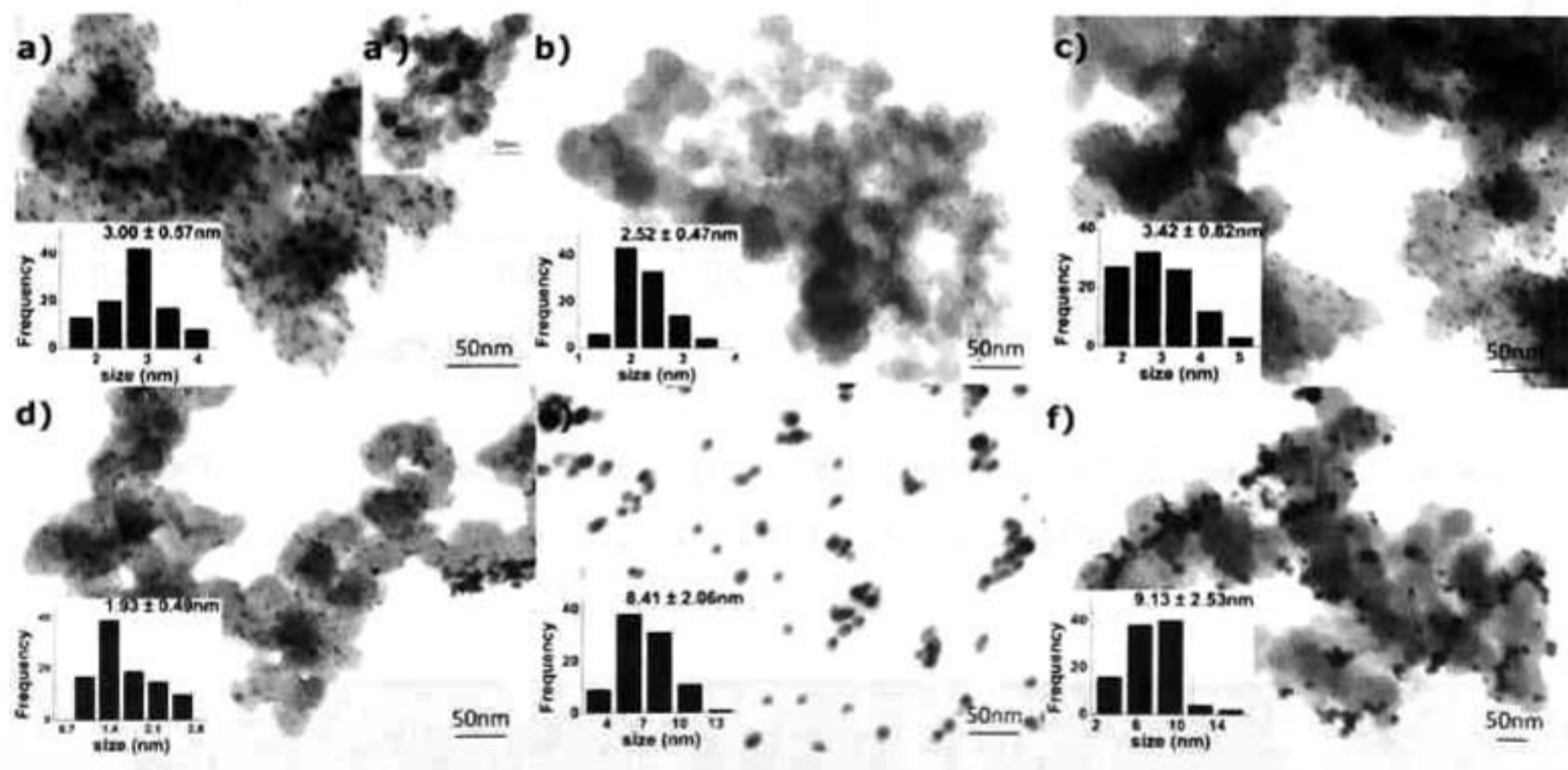


Figura 3.8, Imágenes TEM, (a-a') Pt/C, (b) Pd/C, (c) $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (d) Pt_{20}/C , (e) Ag y (f) $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$. La distribución de tamaño de partícula se representa en las grafica de barras insertada en cada imagen.

3.5 Caracterización Electroquímica de los Electrocatalizadores: Ag/C, Pt/C, Pt/C, Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C.

El primer paso para la caracterización electroquímica, fue la preparación de la tinta catalítica, el cual consistió en mezclar 25µl de isopropanol, 5µl de Nafion (5%w/w, Du Pont 1000EW) y 1mg de catalizador (Metal y Carbón Vulcan XC-72) en un baño ultrasónico de baja intensidad durante 20min. La preparación del electrodo de trabajo consistió en depositar 6µl de la tinta catalítica sobre un disco de carbón vítreo (diámetro =5mm, área= 0.198cm²) embebido en un cilindro de Teflon, el cual representa una carga de catalizador (metal + carbón) en el electrodo de trabajo de 1mgcm⁻². Por otra parte, una malla de platino fue usada como contraelectrodo y un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio (Hg/Hg₂SO₄ - 0.5M H₂SO₄, 0.680V vs NHE) como electrodo de referencia, así como una solución acuosa 0.5M de H₂SO₄, preparada con agua desionizada (resistividad=18MΩ·cm) fue utilizado como electrolito. Una vez depositada la tinta catalítica, el electrolito fue saturado con N₂ de alta pureza por 20min, en seguida el catalizador fue sometido a barridos de potencial cíclico (voltamperometrías cíclicas, CV) entre +1.38 a +0.01V vs NHE a una velocidad de 50mVs⁻¹. Posteriormente, el electrolito fue saturado con O₂ durante 30min y finalmente fueron llevado a cabo los barridos de potencial lineal (voltamperometría lineal de electrodo de disco rotatorio, LV-RDE) entre +0.28 a +1.0V vs NHE a una velocidad de barrido 5mVs⁻¹ y velocidades de rotación del electrodo de trabajo de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600rpm.

3.5.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

Los voltamperogramas cíclicos revelan un intenso y ancho pico anódico entre 0.7 y 1.3 V vs NHE y un pico catódico entre 0.35 y 0.65V para el catalizador Ag/C (Fig 3.9A). Ambos picos decrecieron rápidamente con el número de barridos, hasta obtener un voltamperograma idéntico al del soporte de carbón (inserto de la Fig. 3.9A), demostrando la rápida disolución de la plata cuando el potencial excede un potencial de 0.7V vs NHE, estos resultados son acorde a los potenciales termodinámicos de disolución de Ag en un medio ácido ya reportados en la literatura^[58]. Por otra parte, el catalizador Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C (Fig. 3.9B) reveló después de 10 ciclos de barrido, un voltamperograma estable y similar al

reportado para los catalizadores bimetalicos de Pt y Pd^[2]. Finalmente, dentro de los primeros ciclos para Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C (Fig 3.9C), picos similares a los mostrados por Ag/C son observados, indicando la presencia de trazas de Ag en la superficie de las nanopartículas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}. Sin embargo, en contraste con Ag/C, después de 10 ciclos, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C reveló una señal similar al mostrado por Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C.

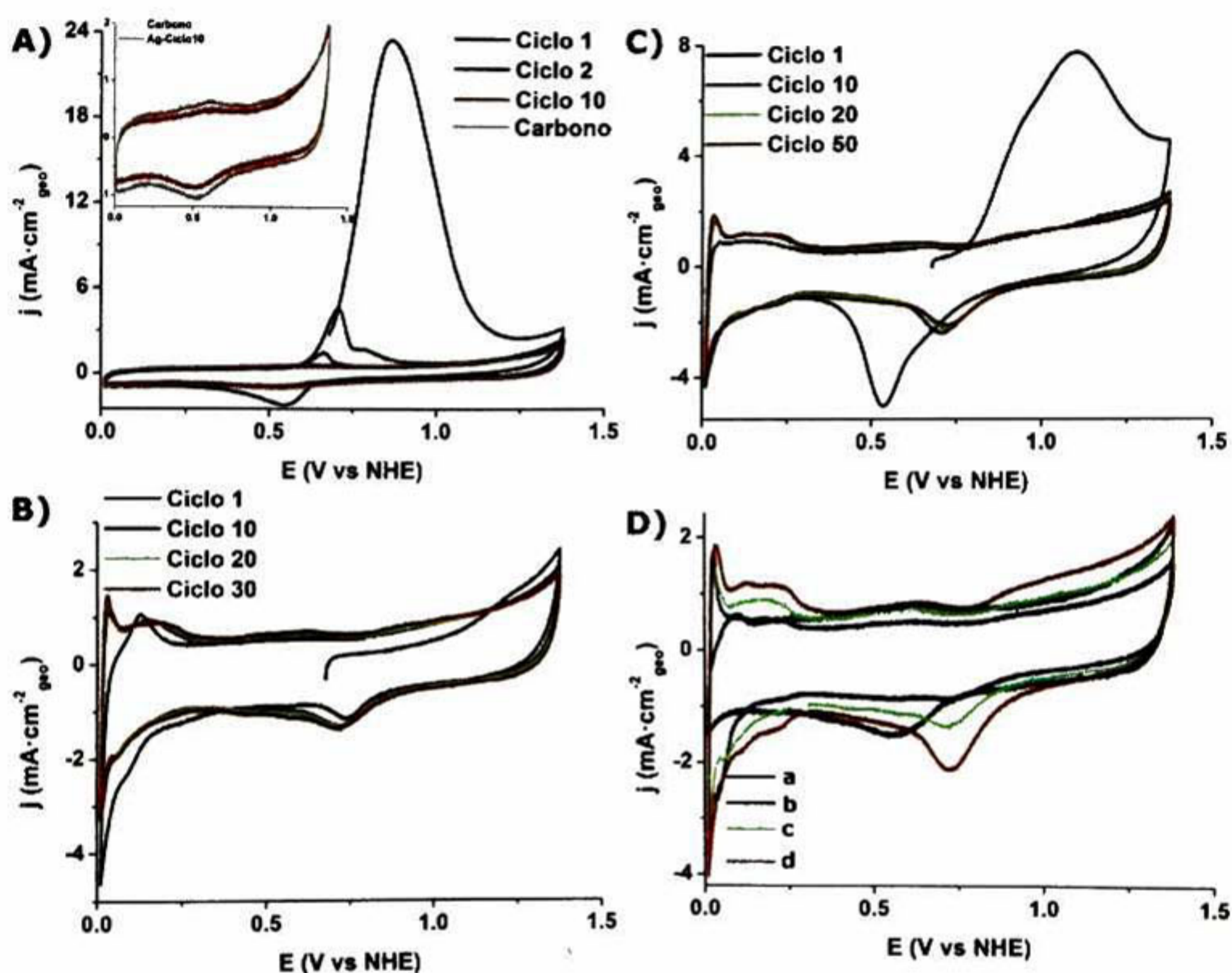


Figura 3.9, Voltamperogramas cíclicos secuenciales, A) Ag/C, – Señal del carbón Vulcan XC-72 sin metales, inserto: Voltamperograma comparativo de carbón y Ag después de 10 ciclos. B) Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C. C) Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C. D) Voltamperogramas comparativos para: (a) Pd/C, (b) Pt/C, (c) Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C y (d) Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C obtenidos en una solución de H₂SO₄ (0.5M) saturada de N₂ a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los subsecuentes ciclos (10-40) realizados a Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C no revelaron cambios significativos, demostrando que cualquier impureza o exceso de Ag fueron removidos durante los primeros 10 ciclos de barridos de potencial, permaneciendo una capa estable

rica en átomos de Pt y Pd. Estos voltamperogramas concuerdan con los resultados de UV-Vis, XRD, y TEM, y sugieren que el método de síntesis ha llevado a la obtención de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd.

Adicionalmente, los voltamperogramas cíclicos del Pt/C, Pd/C, Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C (Fig. 3.9D) mostraron un comportamiento similar al Pt₂₀/C (Anexo 1), caracterizado por las regiones de evolución de hidrógeno y de oxígeno, separados por la región capacitiva^[59], esto sugiere que a pesar de las diferencias estructurales en los materiales, las cinéticas de absorción-oxidativa y desorción-reductiva de las especies oxígeno son similares. La carga Coulombica para la desorción del hidrógeno (Q_H) en la región de evolución de hidrógeno y las ecuaciones 3.2 y 3.23, fueron utilizadas para calcular el área superficial electroquímicamente activa (ESA, por sus siglas en ingles), Fig. 3.10. En tales ecuaciones, [M] representa la carga del Pt (mg·cm⁻²) sobre el electrodo de trabajo, Q_H es la carga de desorción del hidrógeno (μC·cm⁻²), y 210 μC·cm⁻² es la carga necesaria para oxidar una monocapa de hidrógeno^[92].

$$Q_H = \frac{1}{\nu} \int idV \quad (3.2)$$

$$ESA = \frac{Q_H}{210[M]} \quad (3.3)$$

Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C reveló un ESA de 449.5cm² por mg de metales (Pt+Pd), el cual es alrededor de dos veces más grande que el mostrado por los catalizadores de Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C (255.9cm² por mg de metales) y Pt/C (264.6cm² por mg de Pt), esto sugiere que, la incorporación de Ag como substrato de los átomos de Pt y Pd, mejora el porcentaje de utilización del Pt mediante el incremento en la exposición de los sitios activos. El mayor ESA mostrado por Pt₂₀/C (553.2cm² por mg de Pt) es atribuido a la presencia de una mayor cantidad de material activo (alrededor de 10 veces más contenido de Pt), aunado a su alta dispersión sobre el carbón y a su menor tamaño de partícula (alrededor de 5 veces más pequeño comparado con Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C). Los resultados obtenidos demuestran que el uso de nanopartículas de plata como substrato de los átomos de Pt y Pd son una nueva alternativa para incrementar la utilización del Pt, aun con mayores tamaños de partícula, (ejemplo; las nanopartículas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C de 10nm con un área activa de 450cm² por

miligramo de metales comparado con nanopartículas de 3.5nm de $Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C$ con un área activa de 256 cm^2 por mg de metales), poniendo una vez más en manifiesto, que tal grado de utilización de metales activos por parte de $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, es solamente posible si los átomos de Pt y Pd en $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ están localizados sobre la superficie de la nanopartículas de Ag. Los ESAs calculadas anteriormente y las cargas nominales en el catalizador, fueron utilizadas para normalizar la corriente de RRO observadas en los estudios de LV-RDE, con el fin de determinar las actividades específicas (corrientes por unidad de área, SA) y las actividades másicas (corrientes por unidad de masa de Pt, MA).

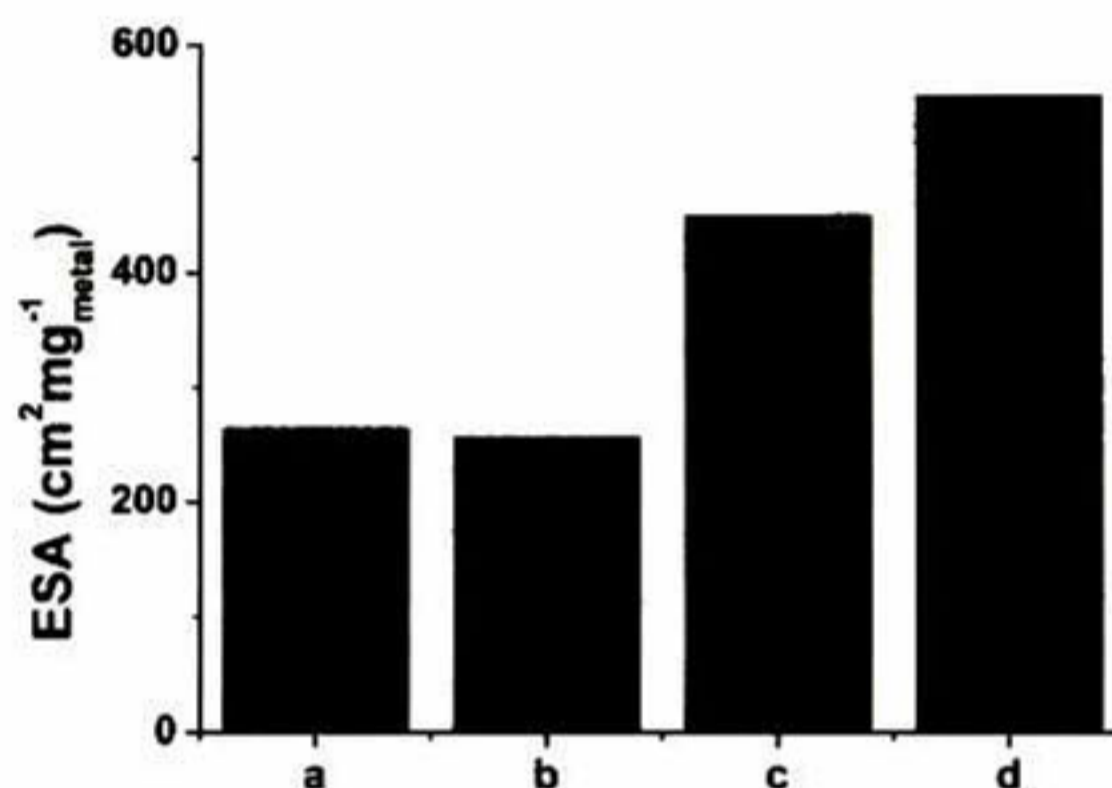


Figura 3.10, Valores del ESA, (a) Pt/C , (b) $Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C$ (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ y (d) Pt_{20}/C .

3.5.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (VL-RDE).

Las actividades catalíticas sobre la RRO y los parámetros cinéticos de los distintos catalizadores, fueron evaluados mediante pruebas de voltamperometría lineal con un electrodo de disco rotatorio (VL-RDE). La Fig. 3.11A muestra los voltamperogramas lineales de los distintos catalizadores a velocidades de rotación (ω) de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600rpm. La corriente tomada a 0.68V para cada una de las curvas a distintas velocidades de rotación, fue utilizado para construir las curva de Koutecky-Levich (i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$, Fig 3.11B). Pendientes de K-L muy cercanas a la pendiente teórica ($10.63 \times 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2} \text{ rpm}^{-0.5}$) fueron obtenidos en todos los casos, sugiriendo que el mecanismo de reducción de oxígeno llevado a cabo sobre los electrodos, es a través de la transferencia de 4 electrones para la formación directa de agua^[93]. Estos resultados son consistente con la literatura, en el

cual un mecanismo directo para la formación de agua durante la RRO, sobre las superficies de catalizadores de Pt y Pd ha sido ampliamente documentado^[1,7,46], además se demuestra que el uso de la plata en la estructura $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ como sustrato de los átomos de Pt y Pd no modifica el mecanismo de la RRO.

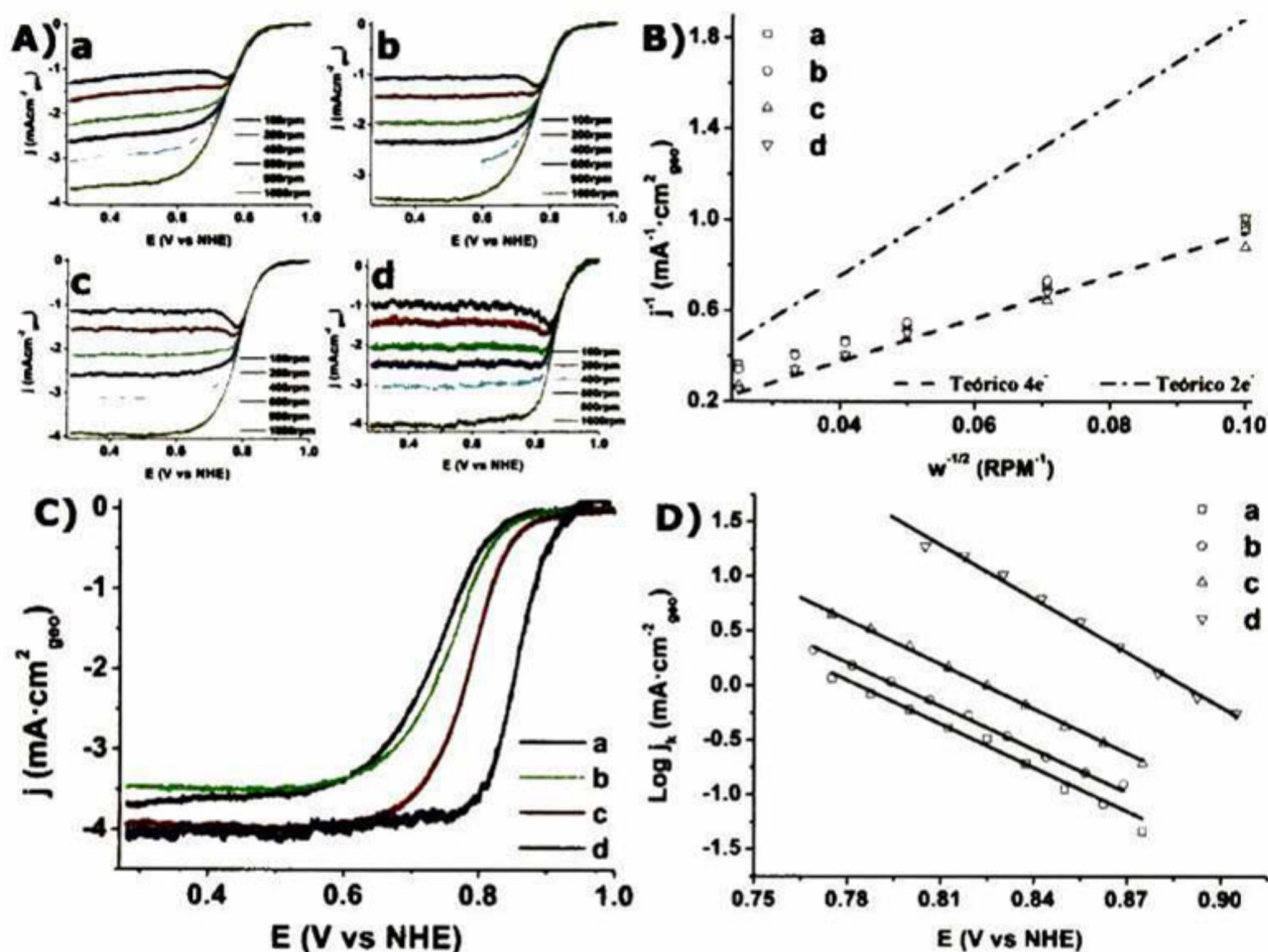


Figura 3.11, A) Voltamperogramas lineales obtenidos a distintas revoluciones. B) Curvas de Koutecky-Levich. C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm. D) Curvas de Tafel para: (a) Pt/C, (b) $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (c) $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ y (d) Pt_{20}/C .

La grafica comparativa de los voltamperogramas lineales a 1600rpm obtenidos a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} son ilustrados en la Figura 3.11C. La ausencia de corriente para el carbón Vulcan y para Ag/C hace evidente la inactividad sobre la RRO por parte de estos materiales, el cual es consistente con los resultados de las CVs y corrobora que Ag sobre carbón Vulcan es inestable en medio ácido. El voltamperograma lineal de Pd/C desplazado hacia muy bajos potenciales, revela que Pd/C es muy poco activo para la RRO. A partir de los voltamperogramas lineales a 1600rpm de Pt/C , $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$

y Pt₂₀/C se construyeron los gráficos de Tafel (Fig. 3.11D), los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estas curvas, revelan una pendiente de Tafel (*b*) con valores alrededor de 2.3RTF⁻¹ (Tabla 3.3) para cada uno de los catalizadores, sugiriendo que el paso determinante en el mecanismo de la RRO, es la transferencia del primer electrón al oxígeno absorbido sobre la superficie del catalizador^[94]. Adicionalmente, dentro de los catalizadores sintetizados, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C mostró el mejor desempeño cinético (densidad de corriente de intercambio, *j*₀), mostrando incluso, una velocidad de la RRO alrededor de 40% más rápido que el catalizador comercial Pt₂₀/C. Estos resultados sugieren que el ambiente electrónico del Pt para llevar a cabo la RRO es favorecido por la presencia de átomos de Ag y Pd, y demuestra que Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C puede catalizar la RRO a mayores velocidades que los catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos de Pt y Pd.

Tabla 3.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE

Catalizador	$B \times 10^{-2}$ ($\text{mAcm}^{-2}\text{rpm}^{-0.5}$)	j_0 ($\text{mAcm}_{\text{geom}}^{-2}$)	b (mVdec^{-1})	ESA ($\text{cm}^2\text{mg}_{\text{metal}}^{-1}$)	$j_{k_{0.85}}$ ($\text{mAcm}_{\text{real}}^{-2}$)	$j_{m_{0.85}}$ ($\text{mA}\mu\text{g}_{\text{pt}}^{-1}$)
Pt/C	12.10	1.14×10^{-6}	75.08	264.6	0.0253	0.0067
Pt _{0.5} Pd _{0.5} /C	11.50	1.89×10^{-6}	75.82	255.9	0.0240	0.0092
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C	12.11	3.31×10^{-6}	73.97	449.5	0.0324	0.0218
Pt ₂₀ /C	10.47	2.38×10^{-6}	60.79	553.2	0.0418	0.0231

3.5.3 Actividad Másica y Específica

La Figura 3.12 muestra la corriente obtenida a +0.85V y normalizado por unidad de área activa real (actividad específica) y por unidad de masa de Pt (actividad másica) para (a)Pt/C, (b)Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, (c)Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C y (d)Pt₂₀/C. Los resultados resumidos en la Tabla 3.3, revelan que Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C tiene alrededor de 1.3 y 1.4, así como 3.3 y 2.4 veces más actividad específica y másica comparados con Pt/C y Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, respectivamente, así como una actividad másica prácticamente igual que la del catalizador comercial con 20% en peso de Pt. La alta actividad mostrada por Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C es atribuido a la elevada cantidad de sitios activos, así como las elevadas velocidades de la RRO que presentaron las estructuras Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C. Estos resultados demuestran que la

incorporación de la plata en la estructuras $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, es una nueva alternativa para hacer nuevos catalizadores con muy bajos contenidos de platino y altamente activos, y por lo tanto de muy bajo costo y altamente eficientes.

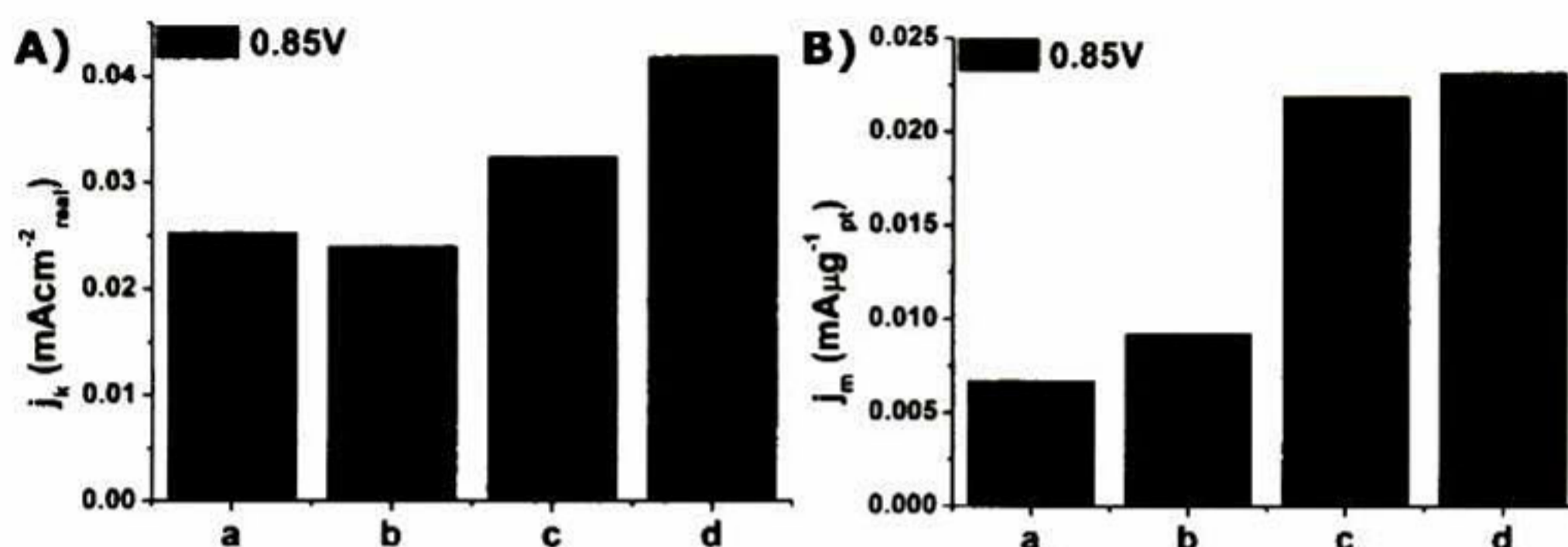


Figura 3.12, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para: (a) Pt/C, (b) Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C, (c) Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C y (d) Pt₂₀/C obtenidas de las corrientes cinéticas corregidas por la transferencia de masa obtenidas en los experimentos de LV-RDE de la Fig 3.11B.

3.6 Conclusiones

El conjunto de resultados obtenidos muestran la rápida disolución de Ag en medio ácido, y demuestran que la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag, funcionan como una barrera protectora evitando la disolución de la plata, haciéndola estable y mejorando la utilización de los elementos superficiales (Pt y Pd). La alta utilización de los metales superficiales y los posibles cambios electrónicos del Pt debido a los átomos Pd y Ag en las estructuras $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, han llevado a la obtención de altas cinéticas de reacción ($\times 10^{-6} \text{mA cm}^{-2}$), así como altas actividades másicas ($0.03 \text{ mA μg}_{\text{Pt}}$) y específicas para la RRO (0.02 mA cm^{-2}), haciendo de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ un fuerte candidato para ser utilizado como catalizador catódico dentro de una PEMFC.

CAPITULO 4. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: EFECTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO AL SOPORTE SOBRE LA RRO.

4.1 Introducción

El carbón Vulcan, ha sido ampliamente utilizado como material de soporte de los catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, debido a sus múltiples ventajas, tales como elevada área superficial (alrededor de $250\text{m}^2\text{g}^{-1}$)^[95] y alta estabilidad tanto en medios ácidos como en medios básicos. Por otra parte, la superficie inerte del carbón, en muchas ocasiones requiere una adecuada modificación química con el fin de favorecer su interacción con las partículas catalíticas. Los métodos químicos utilizados comúnmente para el proceso de funcionalización del carbón, suelen ser llevados a cabo en fase gas, tal como los tratamientos con ozono, o en fase líquida, tal como el uso de soluciones ácidas o soluciones acuosas de peróxidos de hidrógeno e hidróxido de potasio, entre otros^[90,96,97]. El uso de tratamientos químicos mediante soluciones ácidas, han demostrado ser capaces de incorporar grupos funcionales base oxígeno sobre la superficie del carbón, los cuales al funcionar como sitios de anclaje, tanto para los precursores como para las partículas metálicas, modifican las propiedades fisicoquímicas y consecuentemente las propiedades catalíticas de los elementos sobre su superficie. Algunos autores han mostrado que el uso de ciertos tratamientos químico en sistemas específicos generan un impacto positivo hacia el mejoramiento de las actividades catalíticas^[90]. Este capítulo, tiene la finalidad de estudiar el efecto de funcionalización del soporte de carbón como una posible ruta para el mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C sobre la RRO.

4.2 Procesos de Tratamientos Químico a los Soportes de Carbón

El tratamiento químico al carbón (Carbón Vulcan XC-72) utilizados como soporte de las catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C, consistió en colocar al carbón bajo reflujo con distintas soluciones de ácidos (0.2M HCl, 5% HNO₃ y 10% HNO₃) a 120°C durante 2 horas, Fig. 4.1. Las propiedades catalíticas de la estructura Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C soportados sobre los carbones sometidos a los distintos tratamientos fueron comparados con el catalizador

Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C soportado sobre el carbón Vulcan sin ningún tipo de tratamiento, así como con el catalizador comercial con 20% de platino (Pt₂₀/C).



Figura 4.1, Imagen ilustrativa del proceso de tratamiento químico del Carbón Vulcan XC-72.

4.3 Síntesis de los Electrocatalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C Soportados en Distintos Soportes.

El método de síntesis llevada a cabo en este estudio, fue el mismo que se describió en la sección 3.3. En la Tabla 4.1 se resumen las cantidades de los precursores metálicos utilizados durante la síntesis de los catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C. Una relación molar de citrato de sodio y borohidruro de sodio de 0.75 y 1.5 respecto a la plata fue utilizado en la primera etapa (síntesis de Ag), y una relación molar de borohidruro de 3 respecto al contenido total de Pt y Pd fue utilizado en la segunda etapa (síntesis núcleo@coraza). El procedimiento y las concentraciones utilizadas llevaron a las síntesis de los catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C, con un porcentaje nominal de 20% de metales (Pt+Pd+Ag) y 80% w/w de carbón, así como una relación equimolar de Pt:Pd.

Tabla 4.1, Concentraciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C				
Catalizador	AgNO ₃ (mg)	Pd(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O (mg)	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O (mg)	Carbono (mg)
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C	116.70	22.88	44.48	400

4.4 Caracterización Fisicoquímica

4.4.1 Espectrofotometría UV-Vis

La Figura 4.2 muestra los espectros de absorción UV-Visible antes y después de depositar los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag a una concentración 0.156mM. Los plasmones con intensidades similares para cada uno de las soluciones de nanopartículas de Ag, así como la misma tendencia y magnitud decreciente del plasmon de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}, sugieren la formación de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd (como fue discutido en la sección 3.4.1), así como un buen control y por tanto una buena reproducibilidad del proceso de síntesis.

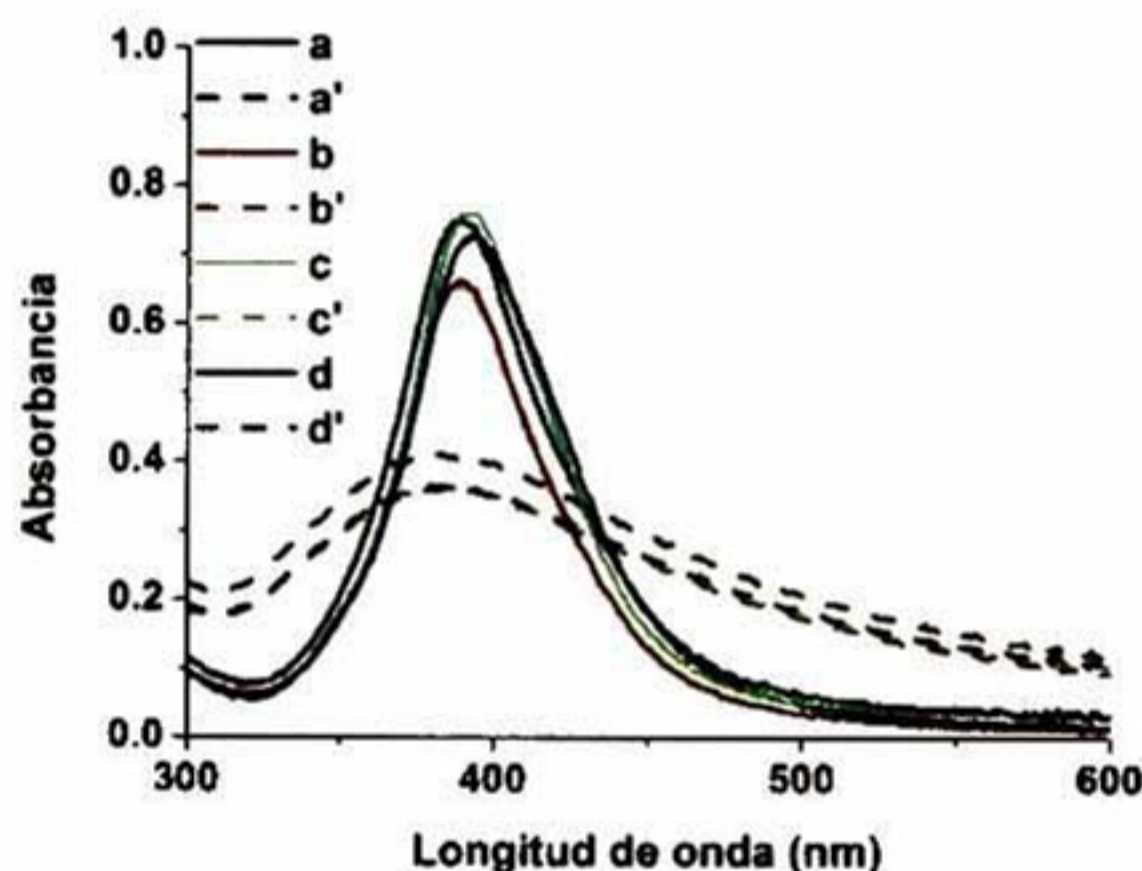


Figura 4.2, Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-d) y después (a'-d') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM. Plasmones de las nanopartículas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} que posteriormente fueron depositadas en el carbón (a') sin tratamientos y tratadas con: (b') 0.2M HCl, (c') 5% HNO₃ y (d') 10% HNO₃

4.4.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) Y Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis elemental (Tabla 4.2) obtenido mediante EDS (Anexo 3), muestra que tanto la relación de composiciones molares de la Ag, Pt y Pd, como la composición en peso de metales (Ag+Pt+Pd) presentes en el catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C estuvieron alrededor de las concentraciones nominales, corroborando la reproducibilidad del proceso de síntesis.

Tabla 4.2, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.

Catalizador	Ag	Pd	Pt	Ag	Pd	Pt	C
	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(%w/w)	(%w/w)	(%w/w)	(%w/w)
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{ST}	78.9	9.8	11.3	15.2	1.9	4.0	78.9
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{HCl}	79.6	9.6	10.8	15.6	1.9	3.8	78.7
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{5HNO3}	76.2	11.6	12.2	16.3	2.5	4.7	76.5
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{10HNO3}	79.3	9.1	11.6	17.3	1.9	4.6	76.2

El análisis estructural mediante XRD, muestra que los picos asociados a las estructuras gráficas del carbón no sufrieron cambios con los distintos tratamientos químicos, como puede ser observado en los difractogramas de la Figura 4.3A.

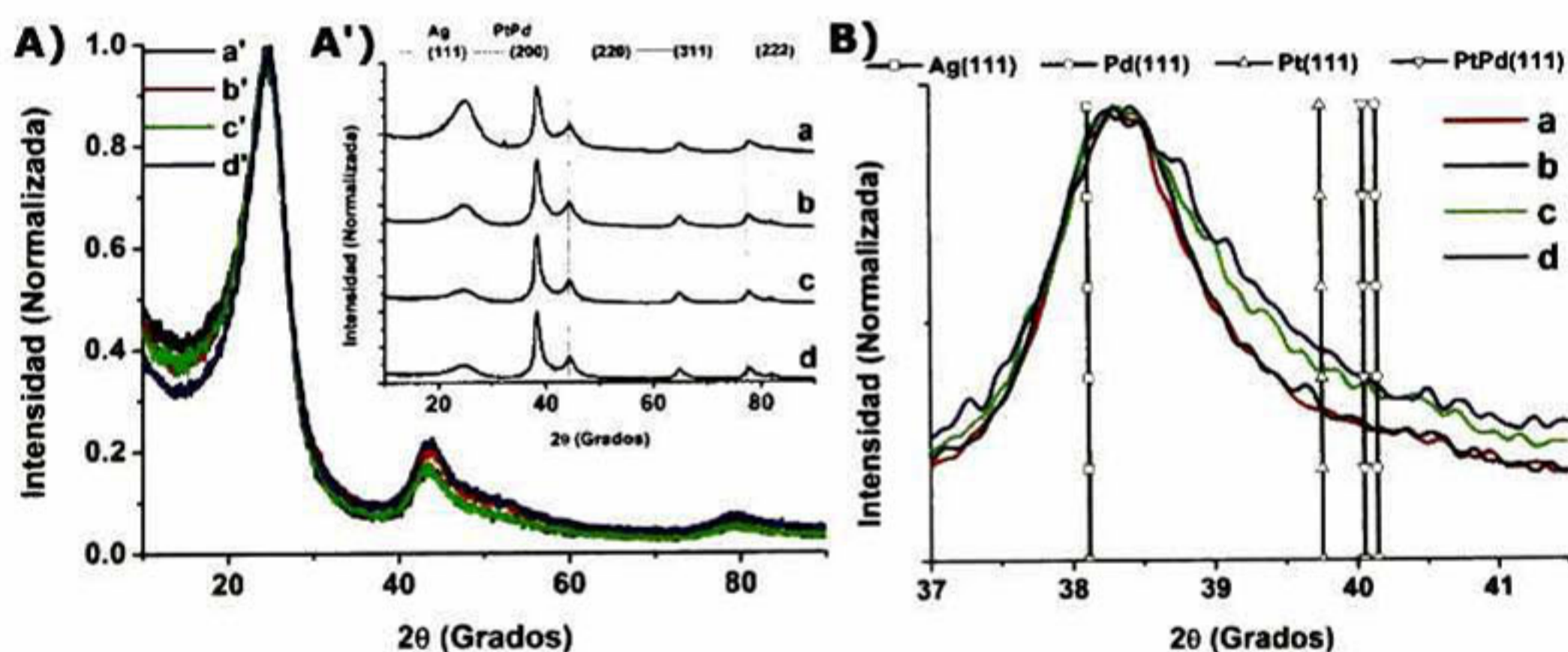


Figura 4.3, Patrones de XRD de A) los carbonos y A') Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportadas en el carbón (a'-a) sin tratamiento y en los carbonos tratados con: (b'-b) 0.2M HCl, (c'-c) 5% HNO₃ y (d'-d) 10% HNO₃. B) XRDs comparativas en la región de 37-41° para (a-d).

La incorporación de los metales sobre los distintos soportes de carbón, tampoco generó un cambio estructural sobre los catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C (inserto, Fig. 4.3A'), caracterizados por el corrimiento de los picos de difracción hacia mayores y menores ángulos respecto a los picos de característicos de Ag y PtPd, respectivamente. Un zoom en la región en los 37-41° (Fig. 4.3B), demuestra de manera más clara, que la estructura del

catalizador $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ es independiente de la naturaleza del soporte, además revela un ensanchamiento en el pico de difracción conforme fue incrementado la severidad del tratamiento ($\text{ST} < \text{HCl} < 5\% \text{HNO}_3 < 10\% \text{HNO}_3$), el cual sugiere un decremento en el tamaño de partícula conforme el tratamiento es más severo. Los tamaños de cristalita y los parámetros de red evaluados mediante la ecuación de Scherrer^[86] son resumidos en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.

Catalizador	$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}_{\text{ST}}$	$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}_{\text{HCl}}$	$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}_{5\text{HNO}_3}$	$\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}_{10\text{HNO}_3}$
Tamaño de cristalita (nm)	7.2 ± 0.2	6.9 ± 0.2	5.8 ± 0.2	5.5 ± 0.2
Constante de Red (Å°)	0.23518	0.23533	0.23541	0.23483
Tamaño de partícula promedio (nm) TEM	8.9 ± 4.2	8.52 ± 2.3	7.0 ± 2.1	5.40 ± 2.1

4.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Imágenes representativas de las nanopartículas metálicas sobre los soportes de carbón son mostradas en la Figura 4.4. La distribución del tamaño de partículas ilustrada en el inserto de cada figura reveló tamaños de partículas menores a 10nm en todos los casos. Las nanopartículas soportadas en carbón tratado con HCl mostraron un tamaño de partícula ligeramente menor que las soportadas sobre carbón sin tratar, además, un decremento significativo en el tamaño de partícula respecto a la severidad del tratamiento con HNO_3 fue observado, corroborando los resultados de XRD. El decremento en el tamaño de partícula, sugiere que cuando la severidad del tratamiento incrementa, la cantidad de grupos funcionales sobre el carbón también lo hace, llevando consecuentemente a una mayor cantidad de sitios funcionales para el anclaje de las nanopartículas, y finalmente, a reducir su crecimiento. Estos resultados concuerdan con otros estudios ya reportados en la literatura, en donde un incremento de grupos funcionales base oxígeno ha sido observado cuando el soporte es tratado con HNO_3 ^[98]. A pesar de que el tamaño de partícula decreció con respecto a la severidad del tratamiento, la aglomeración fue una constante que se

presentó de manera independiente de la naturaleza del soporte (Fig. 4.5). Estos resultados demuestran que los tratamientos químicos con soluciones ácidas, propicia un decremento en los fenómenos de crecimiento de las partículas (sinterización, re-cristalinización y/o agregación), además sugieren que la funcionalización mediante HNO_3 genera una distribución muy cercana de los grupos funcionales en la superficie del carbón, llevando consecuentemente a que las partículas se encuentren muy cerca una de otra, propiciando su aglomeración.

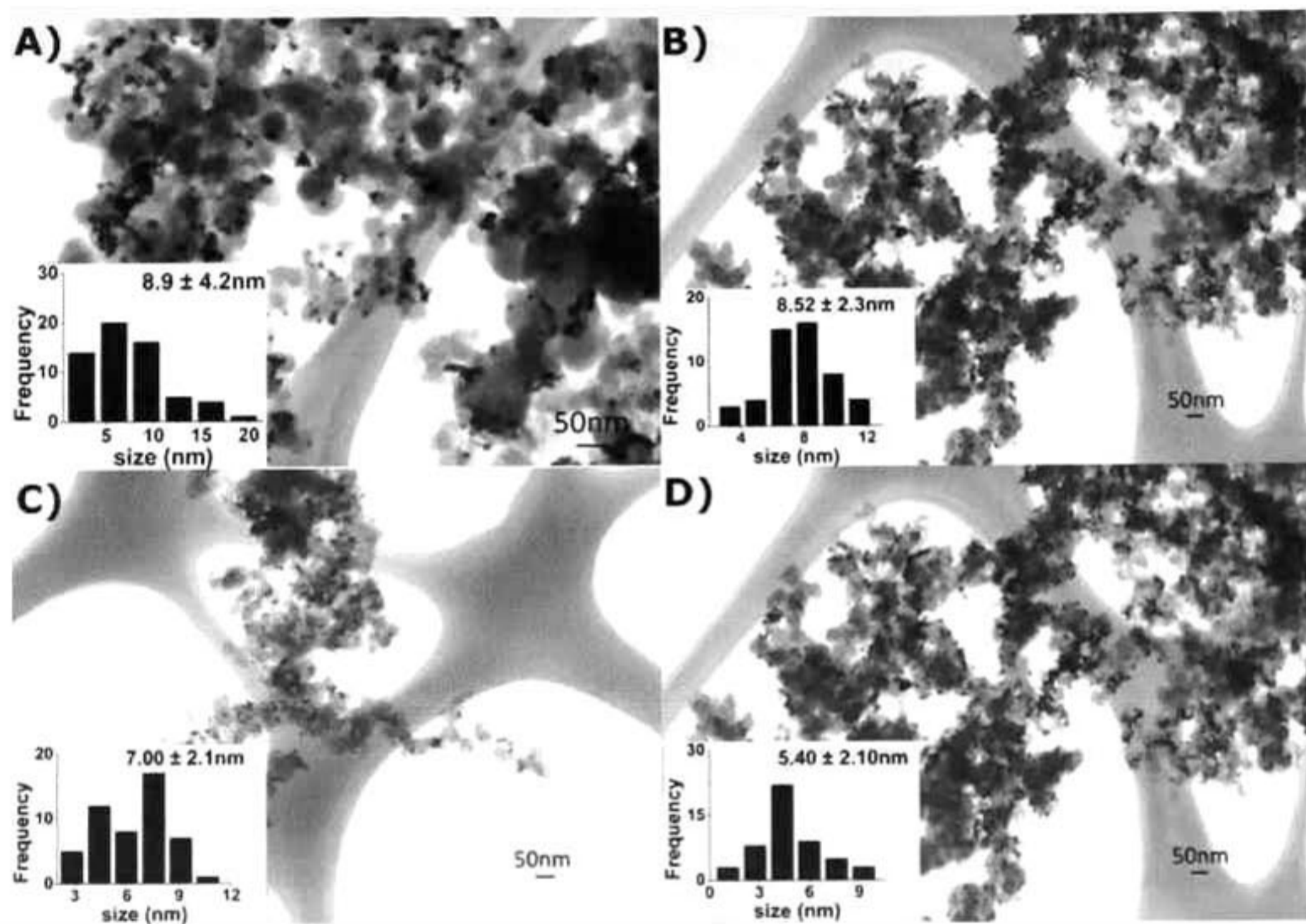


Figura 4.4, Imágenes TEM de las nanopartículas de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ depositadas en el carbón (A) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (B) 0.2M HCl, (C) 5% HNO_3 y (D) 10 % HNO_3 .

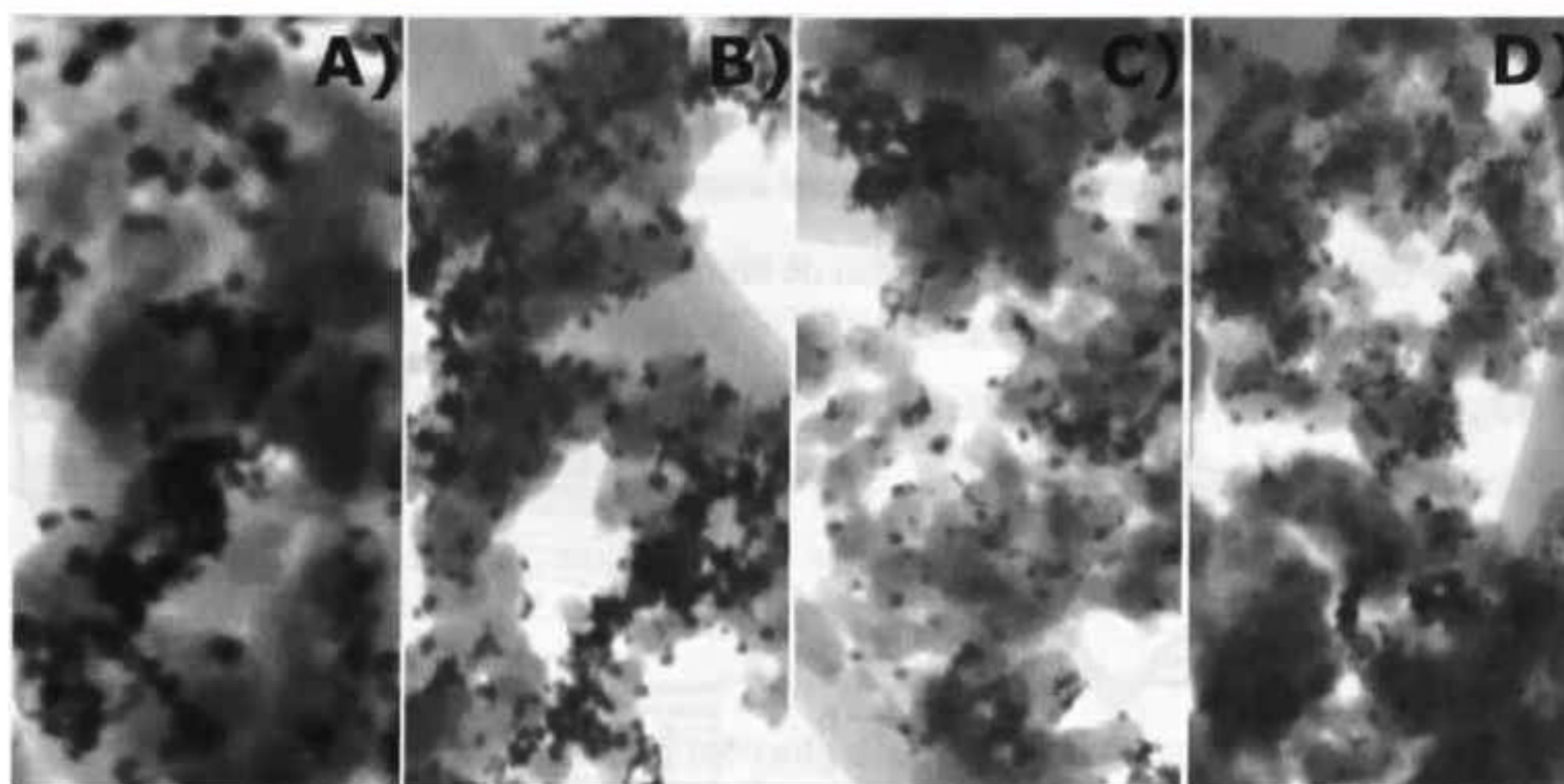


Figura 4.5, Zoom de las imágenes de TEM de las nanopartículas de $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ depositadas en el carbón (A) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (B) 0.2M HCl, (C) 5% HNO_3 y (D) 10% HNO_3 .

4.5 Caracterización Electroquímica

4.5.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

Un incremento en el área de la región de la doble capa (región capacitiva) con respecto a la severidad del tratamiento químico fue observado en los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 4.6A. Este incremento de carga en la región capacitiva esta asociado principalmente al incremento de grupos funcionales base oxígeno (C_xO), tales como grupos carboxílicos, carbonilos, quinonas, etc., los cuales generan una mayor afinidad hacia los protones y consecuentemente un aumento en la acumulación de carga en la interfase entre el electrodo de trabajo y el electrolito^[99]

Las elevadas capacitancias (Fig. 4.6C) obtenidas a partir ecuación 4.1^[59,100,101] (Fig. 4.6B), corrobora el efecto de los tratamientos con HNO_3 sobre la interfase entre el electrodo de trabajo y el electrolito. Además, los bajos valores de capacitancia obtenidos para las nanopartículas soportadas sobre el carbón tratado con HCl concuerdan con literatura, en donde el uso de tratamientos químicos con HCl sobre el carbón, han llevado a la remoción de grupos funcionales de oxígeno^[98]

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (4.1)$$

donde i es la corriente medida a un potencial constante, C es el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica y $\frac{dV}{dt}$ es la velocidad de barrido.

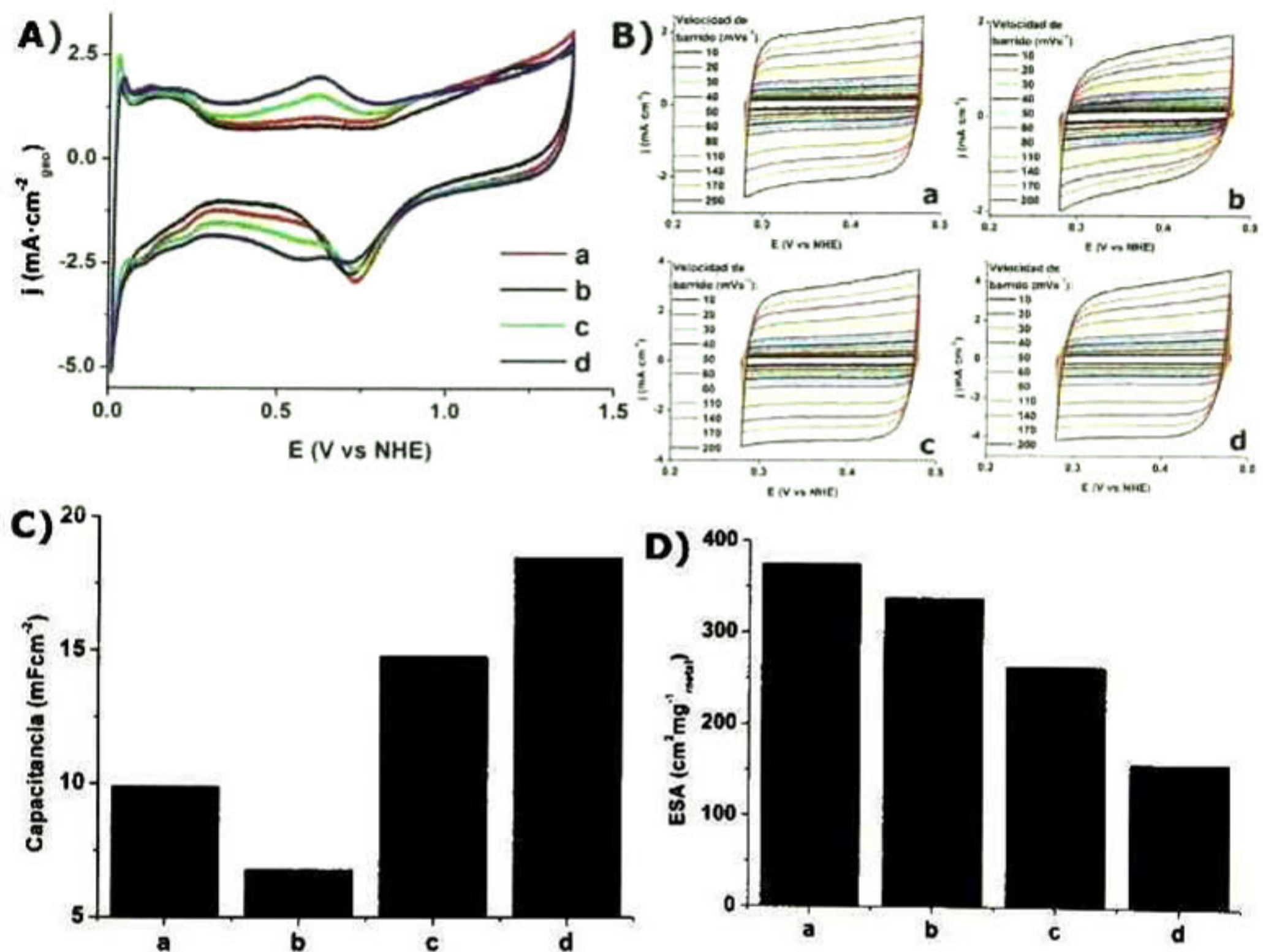


Figura 4.6, A) Voltamperogramas cíclicos a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, B) Voltamperogramas cíclicos dentro de la región capacitiva a distintas velocidades de barrido, C) Capacitancia obtenidos a partir de B, D) Área electroquímicamente activa para $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl , (c) $5\%\text{HNO}_3$ y (d) $10\%\text{HNO}_3$, obtenidos en una solución de H_2SO_4 (0.5M) saturada de N_2 .

Por otra parte, el tratamiento químico llevó la reducción del área electroquímicamente activa (ESA, Tabla 4.4). La disminución del ESA a pesar de los menores tamaños de partículas obtenidos con respecto a la severidad del tratamiento, sugiere que el efecto de aglomeración, como fue ilustrado en las imágenes TEM, está actuando como un fenómeno

limitante para la obtención de una mayor cantidad de sitios activos. Adicionalmente, los posibles cambios texturales del carbón, el cual ya ha sido documentado en otros estudios, como un efecto consecuente del tratamiento químico, tal como posibles incrementos en el volumen de los microporos (poros menores a 2nm) y decrementos en el volumen de los mesoporos (poros menores a 2-50nm) ^[90,102-104], aunado al descenso en el tamaño de partícula (efectos que han mostrado ser dependientes de la severidad del tratamiento químico), aumentaría la probabilidad, de que una mayor cantidad de nanopartículas se “hundán” dentro de los poros, impidiendo o dificultando la correcta interacción con los gases de reacción.

4.5.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE)

Las actividades catalíticas sobre la RRO y los parámetros cinéticos de los distintos catalizadores, fueron evaluados mediante pruebas de voltamperometría lineal con un electrodo de disco rotatorio (VL-RDE). La Fig. 4.7B ilustra las pendientes de Koutecky-Levich (K-L, i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$), construidas a partir de la densidad de corriente (j) a un potencial de 0.68V para los voltamperogramas lineales obtenidos a distintas velocidades de rotación del electrodo de trabajo (Fig 4.7A). Pendientes de K-L muy cercanas a la pendiente teórica ($10.63 \times 10^{-2} \text{mAcm}^{-2} \text{rpm}^{-0.5}$) fueron obtenidos en todos casos, sugiriendo que el mecanismo de reducción de oxígeno llevado a cabo sobre los electrodos, es a través de la transferencia de 4 electrones para la formación directa de agua^[93], y demuestra que el soporte no modifica el mecanismo de reacción.

Los voltamperogramas lineales obtenidos a 1600rpm (Fig. 4.7C), fueron utilizados para construir la curvas de Tafel para el análisis de cinético, Fig. 4.7D. Todos los catalizadores mostraron una pendiente de Tafel (b) con valores alrededor de $2.3RTF^{-1}$ (Tabla 4.4), sugiriendo que el paso determinante en el mecanismo de la RRO, es la transferencia del primer electrón al oxígeno absorbido sobre la superficie del catalizador^[94], además corrobora que el mecanismo de reacción es independiente de la naturaleza del soporte. Por otra parte, los catalizadores $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ mostraron en todos los casos, mayores velocidades de la RRO respecto a Pt_{20}/C , corroborando los resultados obtenidos en la Capítulo 3, acerca de que la RRO procede mucho más rápido sobre los átomos de Pt

encontrándose sobre la superficie de las nanopartículas de plata, y simultáneamente en contacto con átomos vecinos de Pd, además de sugerir una vez más que el ambiente electrónico del Pt para la RRO es favorecido por la presencia de átomos de Ag y Pd. Adicionalmente, un incremento en la velocidad de la RRO cuando los nanoestructuras de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ fueron soportadas sobre carbones tratados con ácido nítrico fue observado, sugiriendo que la disminución en el tamaño de partícula en este tipo de estructuras estaría favoreciendo la cinética de la RRO, este punto será discutido con más detalle en la siguiente sección.

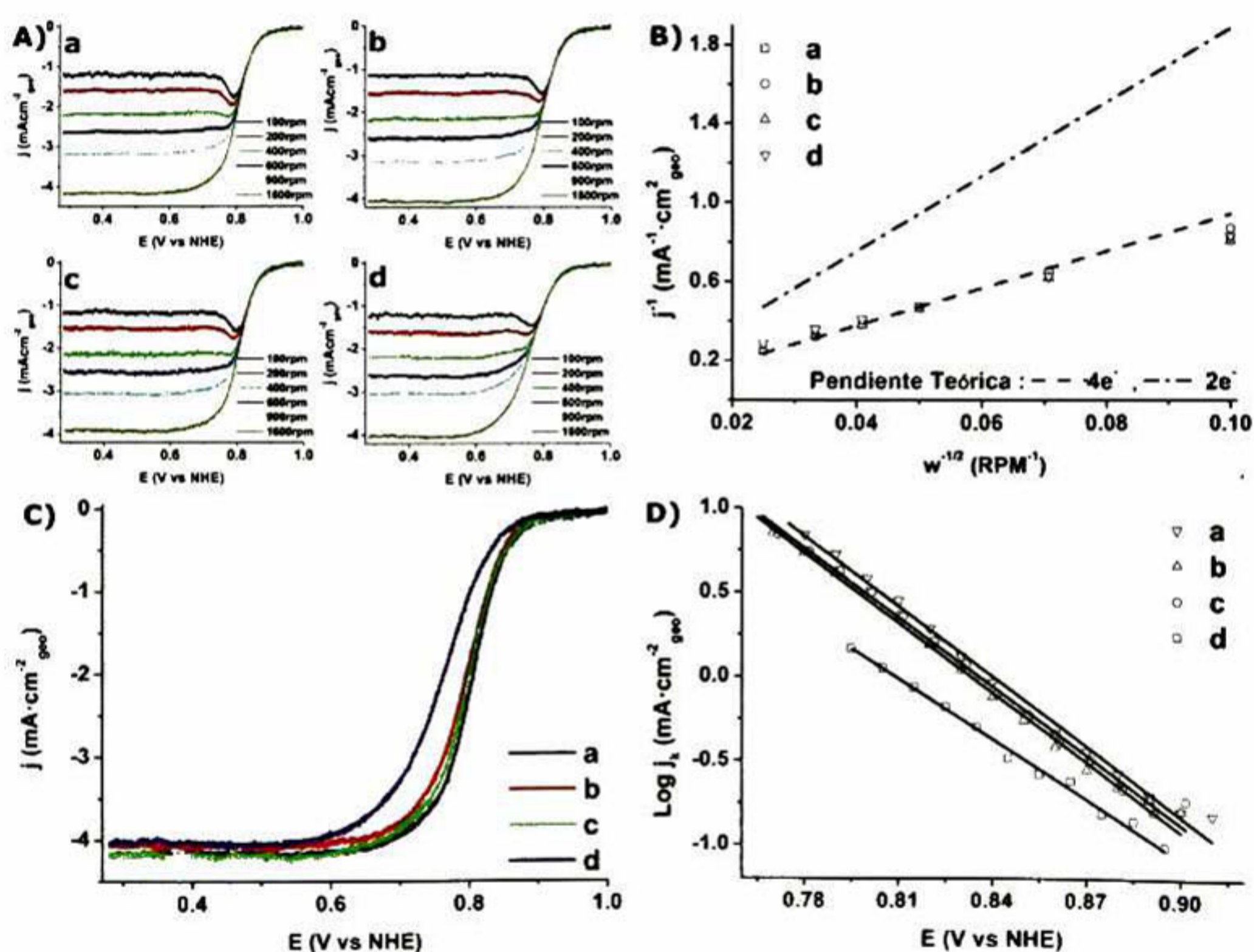


Figura 4.7, A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, D) Curvas de Tafel para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl, (c) 5% HNO_3 y (d) 10% HNO_3 .

4.5.3 Actividad Másica y Específica

La Figura 4.8 muestra las graficas de actividad específica (corriente por unidad de área activa real, j_k) y actividad másica (corriente por unidad de masa de Pt, j_m) del catalizador $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ sobre los distintos soportes. Los resultados resumidos en la Tabla 4.4, revelan que el uso de soportes de carbón tratados con ácido nítrico, mejoran la actividad específica de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$, respecto al soporte sin tratar y al tratado con HCl. Dentro de este conjunto de catalizadores, las nanopartículas de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ soportadas en carbón tratado al 5% de HNO_3 reveló la mejor actividad específica, incluso, mostró ser capaz de producir 12% más corriente por área que un catalizador comercial con 20% de Pt, Fig. 4.8A.

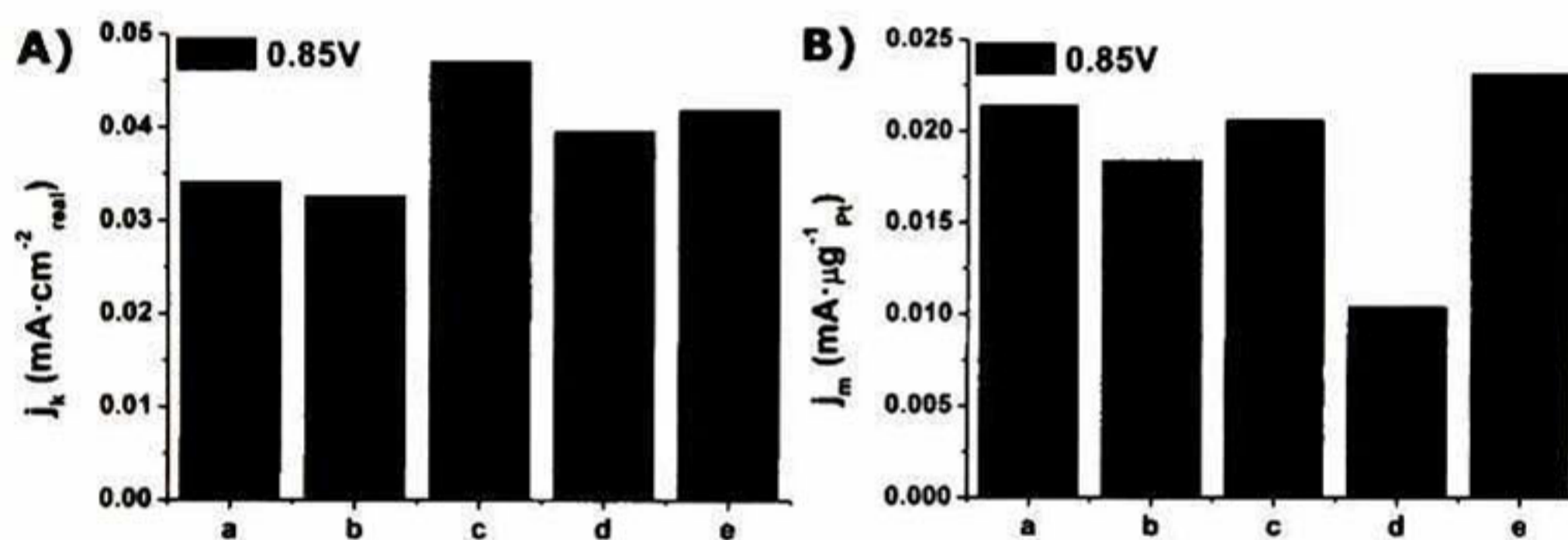


Figura 4.8, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ depositadas en el carbón (a) Sin tratamiento y en los carbones tratados con (b) 0.2M HCl, (c) 5% HNO_3 (d) 10% HNO_3 y (e) Pt_{20}/C .

La elevada actividad específica ($\frac{\text{Corriente, mA}}{\text{Área activa, cm}^2}$) obtenida, a pesar de los bajos valores de área activa (ESA), por parte de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ soportado en carbones tratados con ácido nítrico y en específico el catalizador con el soporte tratado al 5% de HNO_3 , es indicativo de que a pesar de que el área activa está decreciendo, la corriente producida por sitio activo del catalizador está incrementando o no está decreciendo o está decreciendo pero de manera no significativa. Esta suposición es corroborado en los resultados de actividad másica (Fig 4.8B), observándose que la corriente producida por masa de platino de la estructura $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$ soportado sobre carbón tratado al 5% de HNO_3 es prácticamente igual al

corriente producida por el catalizador soportado sobre carbón sin tratamiento y superior a los catalizadores soportados en los carbones tratados con HCl y 10% de HNO₃. Estos resultados ponen en manifiesto, que algún otro fenómeno debe estar dominando por sobre la área activa del catalizador. Respecto a esto, ciertos estudios, tales como el de Mihua y colaboradores^[105], revelan que los átomos de Pt en las caras del plano (111) son más activas sobre la RRO que los átomos en las esquinas, en los bordes o en las caras del plano (100), es decir, que dentro de una estructura, siempre habrá átomos más reactivos que otros. Al decrecer el tamaño de partícula, la cantidad de estos átomos altamente reactivos incrementa, llevando consecuentemente a un incremento en la actividad catalítica. Los tamaños de partícula de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportado sobre carbón tratado al 5% de HNO₃ de alrededor de 30 y 20% menores que los tamaños de partículas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportado sobre carbón sin tratamiento y sobre carbón tratado con HCl, respectivamente, sugiere, la presencia de una mayor cantidad de átomos en posiciones preferenciales para la RRO en las estructuras Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportado sobre carbón tratado al 5% de HNO₃, conduciendo a que la reacción se lleve a cabo a velocidades más elevadas y consecuentemente a mayores actividades específicas (Tabla 4.4). Por otra parte, siguiendo la hipótesis antes descrita, se esperaría, que la mayor actividad específica hubiera sido presentada por el catalizador soportado en carbón tratado con 10% de HNO₃, debido al hecho de haber mostrado el menor tamaño de partícula. Sin embargo, las partículas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportadas en carbón tratado con 10% de HNO₃ revelaron actividades específicas y másicas menores a las mostradas por el catalizador soportado sobre carbón tratado al 5% de HNO₃. La posible causa al hecho anterior, podría estar relacionado a un posible decremento en la conductividad del soporte debido a la alta concentración de grupos funcionales base oxígeno sobre su superficie, el cual ya ha sido observado en otros estudios^[106] y estaría generando una caída de potencial en el sistema, limitando la actividad de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}. Las múltiples variables influyendo de manera simultánea en las propiedades físicoquímicas y electrónicas sobre el soporte, las cuales han mostrado repercutir de manera directa sobre propiedades físicoquímicas y catalíticas de la estructura Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}, dejan ver la complejidad de este tipo de estudios, el cual sigue siendo un tema de debate y de extensa investigación, además pone en manifiesto que la naturaleza del soporte juega un papel importante en actividades catalíticas sobre la RRO, y demuestra que las estructuras de

Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportadas sobre carbón tratado al 5% de HNO₃ son un nuevo candidato para ser utilizado como cátodo dentro de una PEMFC.

Tabla 4.4, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y VL-RDE

Catalizador	$B \times 10^{-2}$ ($\text{mAcm}^{-2}\text{rpm}^{-0.5}$)	j_o (mAcm_{geom}^{-2})	b (mVdec^{-1})	ESA ($\text{cm}^2\text{mg}_{metal}^{-1}$)	$j_{k_{0.85}}$ (mAcm_{real}^{-2})	$j_{m_{0.85}}$ ($\text{mA}\mu\text{g}_{pt}^{-1}$)
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{ST}	12.87	3.91×10^{-6}	72.15	374.8	0.0342	0.0214
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{HCl}	11.97	3.38×10^{-6}	72.51	337.1	0.0327	0.0184
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{5HNO3}	13.08	4.15×10^{-6}	73.20	262.9	0.0470	0.0206
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C _{10HNO3}	13.63	9.32×10^{-6}	83.61	157.1	0.0396	0.0104
Pt ₂₀ /C	10.47	2.38×10^{-6}	60.79	553.2	0.0418	0.0231

4.6 Conclusiones

Los tratamientos químicos de funcionalización del soporte afectan directamente las propiedades físicoquímicas y catalíticas de la estructura Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C. La elevada velocidad de reacción, así como la elevada actividad específica y másica para la reducción de oxígeno mostrada por Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} soportadas sobre carbón tratado al 5% de HNO₃, hacen de este catalizador un nuevo candidato para ser utilizado como cátodo dentro de una PEMFC y abre la posibilidad de trabajar en la optimización de la interacción Metal-Soporte, con el fin de obtener materiales más activos para catalizar la RRO.

CAPITULO 5. Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C: EFECTO DE LA CARGA METALICA SOBRE LA RRO.

5.1 Introducción

La calidad del catalizador a menudo depende de la técnica de preparación. Uno de los requerimientos para los catalizadores metálicos soportados en carbón, es que el metal presente una alta dispersión sobre el soporte. Algunos trabajos han mostrado que elevadas carga metálicas incrementa la tendencia a la aglomeración, generando un disminución del área activa y un pérdida en la actividad catalítica^[107], otros trabajos han mostrado que el uso de sonoquímica permite el depósito de altas cargas metálicas altamente dispersas sobre la superficie del carbón. Además, se ha encontrado que los menores tamaños de partícula obtenidos a menores cargas pueden llevar a la obtención de mejores actividades catalíticas respecto al uso de cargas metálicas elevadas^[78]. Contrario a lo anterior, otros estudios, han encontrado que un mayor porcentaje de carga metálica soportada sobre el carbón produce una disminución del espesor de la capa activa, mejorando el suministro de los gases de reacción a los sitios electrocatalíticos, así como la disminución del sobrepotencial óhmico dentro del electrodo y por tanto la obtención de mayores actividades catalíticas sobre la RRO^[108] Por otra parte, se ha encontrado para ciertos sistemas un valor de carga optimo para la obtención de elevados desempeños catalíticos sobre la RRO, y que cargas metálicas por encima de este valor, repercute en un incremento sobre la aglomeración de las partículas, generando un decremento en el área activa y por lo tanto la disminución de las actividades catalíticas sobre la RRO^[109] Aunque el efecto de la carga metálica sobre la RRO sigue siendo un tema de debate, es claro que existe una dependencia de la carga metálica sobre la RRO, por lo que este capítulo, tiene la finalidad de estudiar el efecto del porcentaje de la carga metálica de las nanoestructuras Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1} sobre el soporte de carbón, como una posible ruta para el mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C sobre la RRO.

5.2 Síntesis de los Electrocatalizadores $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ con Distintas Cargas Metálicas.

El método de síntesis, así como las cantidad en masa de precursores metálicos, de agente reductor y de agente surfactante para la síntesis de las nanoestructuras $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$, fue el mismo que se describió en el capítulo 4. Las nanoestructuras fueron soportadas en 1.9, 0.9, 0.4 y 0.23g de carbón Vulcan sin ningún tipo de tratamiento, llevando a los catalizadores con un porcentaje nominal de metales totales de 5, 10, 20 y 30%, respectivamente.

5.3 Caracterización Fisicoquímica

5.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

La figura 5.1 muestra los espectros de absorción Uv-Vis antes y después de depositar los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag. Los plasmones con intensidades similares para cada una de las soluciones de Ag, así como la misma tendencia y magnitud decreciente del plasmon de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$, sugieren la formación de nanopartículas de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd (como fue discutido en los capítulos anteriores) y demuestra la reproducibilidad del proceso de síntesis.

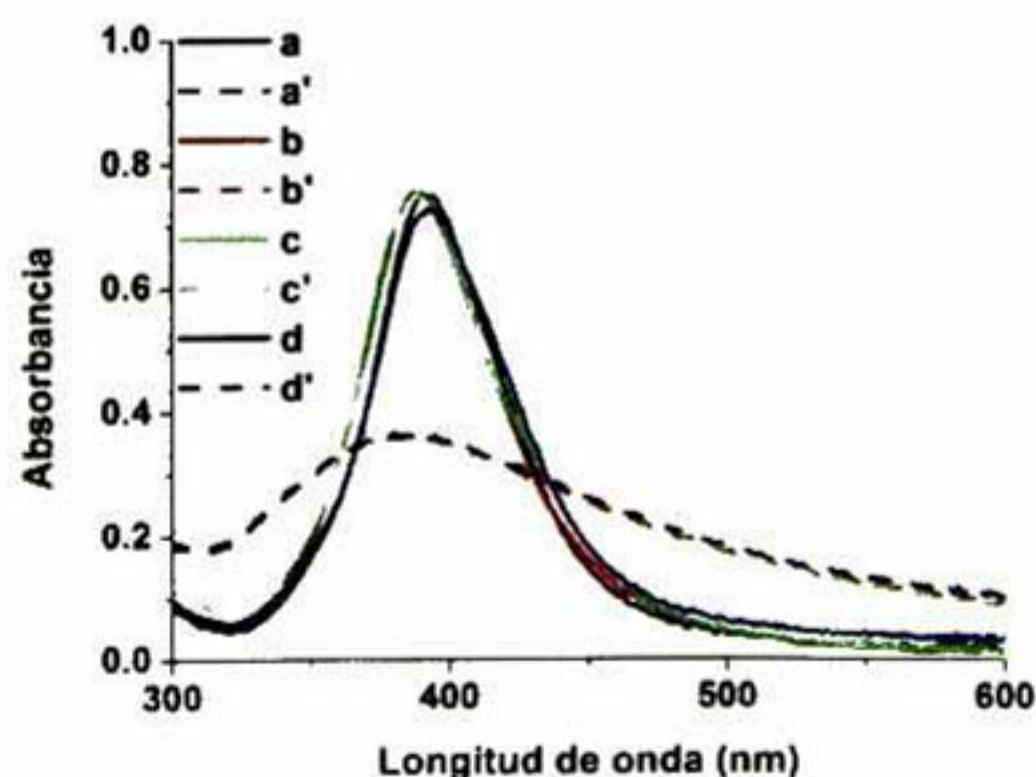


Figura 5.1, Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-d) y después (a'-d') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM. Plasmones de las nanopartículas de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}$ que posteriormente fueron depositadas en los carbones con un porcentaje en peso de: (a') 5%, (b') 10%, (c') 20% y (d') 30%.

5.3.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis elemental (Tabla 5.1) obtenido mediante EDS (Anexo 3), muestra que tanto la relación de las composiciones molares de la Ag, Pt y Pd, como el porcentaje total de metales en peso (Ag+Pt+Pd) presentes en los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ estuvieron alrededor de las concentraciones nominales.

Tabla 5.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.

Catalizador	Ag (%mol)	Pd (%mol)	Pt (%mol)	Ag (%w/w)	Pd (%w/w)	Pt (%w/w)	C (%w/w)
$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{5\%}/C$	79.6	9.7	10.7	6.2	0.7	1.4	91.7
$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{10\%}/C$	80.1	8.4	11.5	10.4	1.1	2.7	85.8
$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{20\%}/C$	78.9	9.8	11.3	15.2	1.9	4.0	78.9
$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{30\%}/C$	79.9	9.8	10.3	22.7	2.8	5.3	69.2

El análisis estructural mediante RDX (Fig. 5.2A y Tabla 5.2), reveló parámetros estructurales similares para todos catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, los cuales están acorde con resultados previos (capítulo 3 y 4), demostrando que estos patrones de difracción son característicos para la estructura $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$. Un zoom en la región en los 37-41° (Fig. 5.2B), demuestra de manera más clara, que la estructura del catalizador $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ es independiente del contenido de metales sobre el soporte.

Tabla 5.2, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.

Catalizador	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{5\%}/C$	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{10\%}/C$	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{20\%}/C$	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1})_{30\%}/C$
Tamaño de cristalita (nm)	7.0±0.2	7.1±0.2	7.2±0.2	6.4±0.2
Constante de Red (Å)	0.23554	0.23562	0.23518	0.23528
Tamaño de partícula promedio (nm) TEM	8.5±3.8	7.5±2.5	8.9±4.2	9.0±2.9

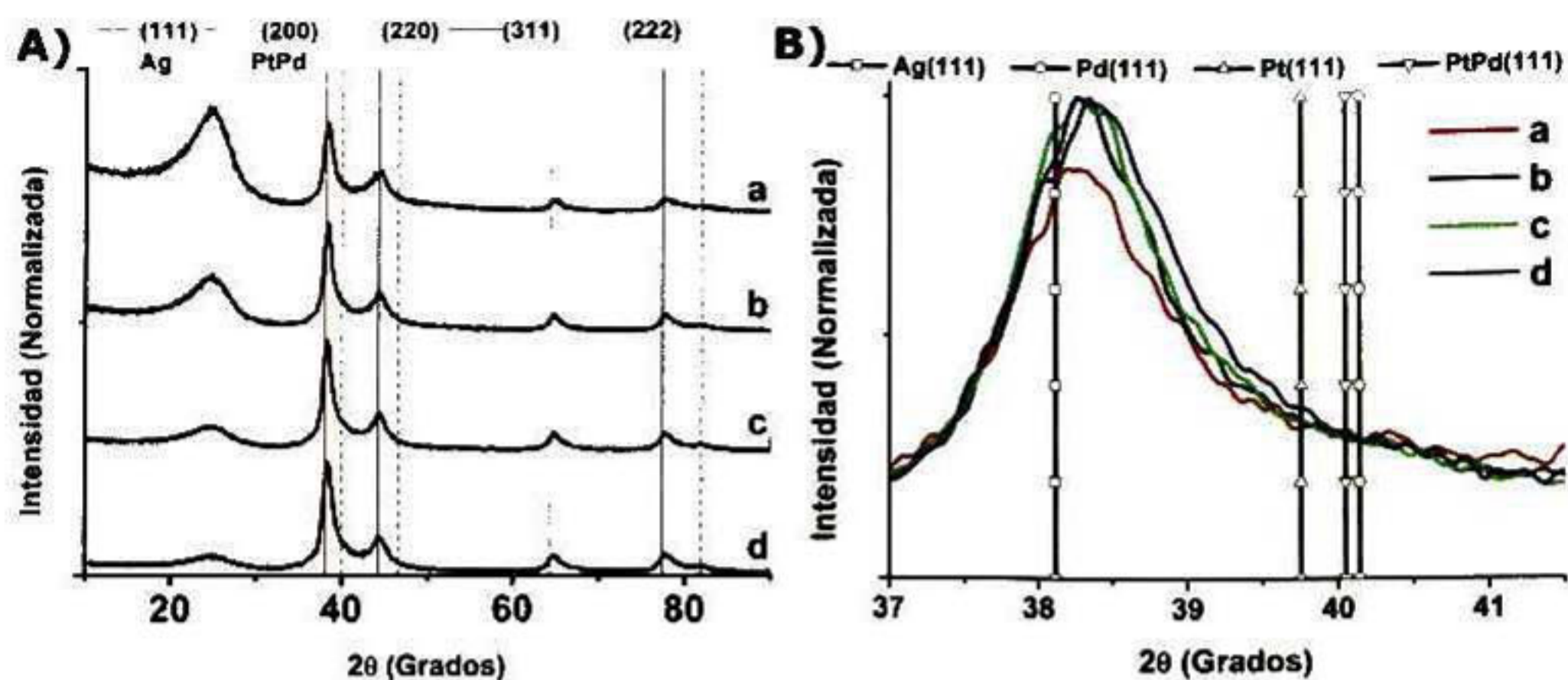


Figura 5.2, Patrones de XRD de A) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso. B) XRDs comparativas en la región de 37-41° para (a-d)

5.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

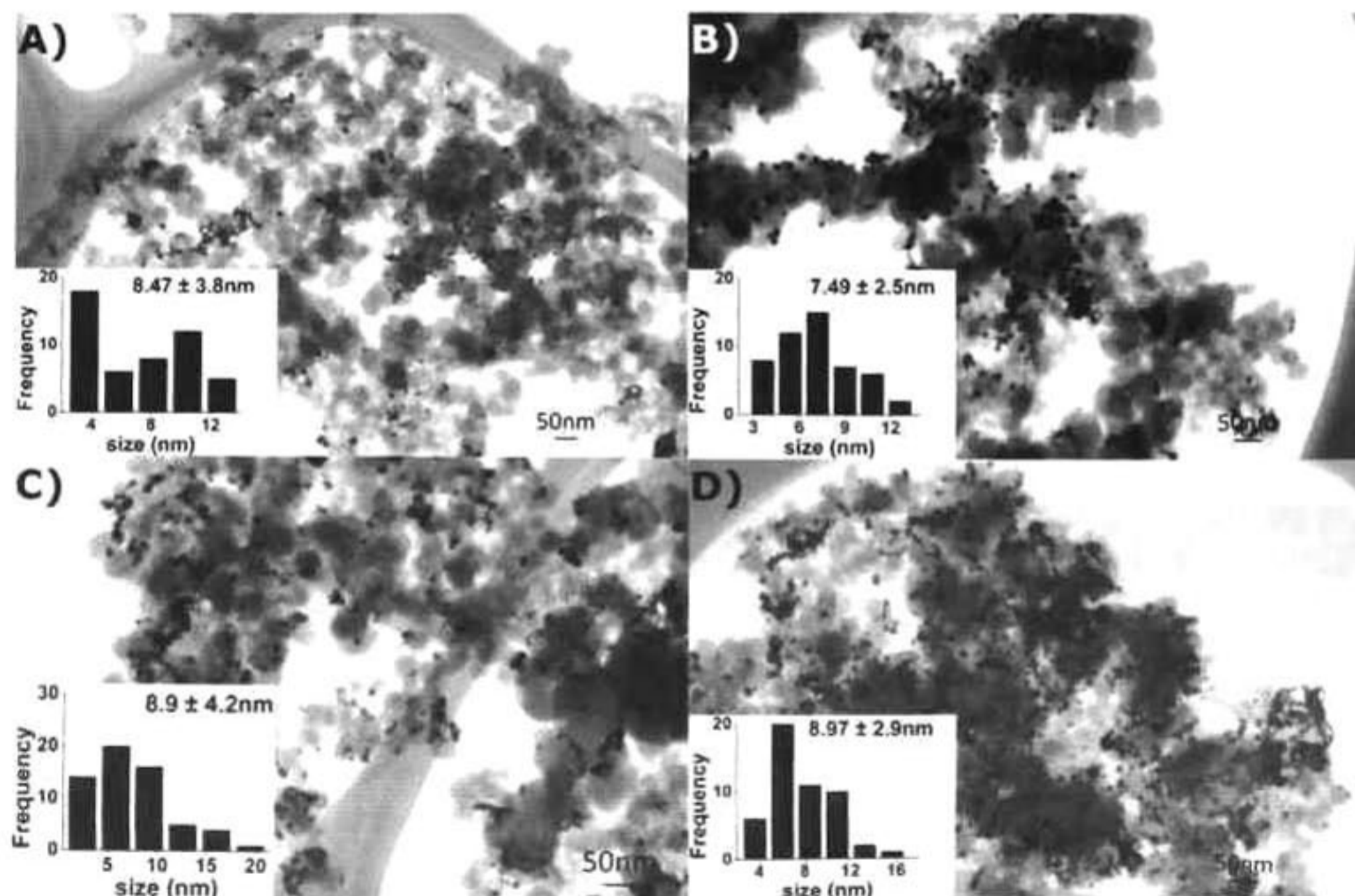


Figura 5.3, Imágenes TEM de las nanopartículas de $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$ con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso.

Imágenes representativas de las nanopartículas con distintas cargas metálicas sobre el soporte de carbón son mostradas en la Figura 5.3. La distribución del tamaño de partículas es ilustrada en el inserto de cada figura. Los tamaños de partículas promedio estuvieron alrededor de 8nm en todos los casos. El catalizador con 5% en peso de metales mostró una alta dispersión de las nanopartículas, mientras que el catalizador con una carga metálica de 30% reveló una alta densidad de partículas sobre un área determinada, sugiriendo que bajas cargas metálicas lleva a mejores dispersiones debido a la mayor área disponible para la distribución de las partículas

5.4 Caracterización Electroquímica

5.4.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

Un incremento en el área de la región de absorción y desorción de hidrógeno con el incremento de carga metálica fue observado en los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 5.4A, sugiriendo que el aumento de partículas catalíticas sobre la superficie del carbón genera un incremento de sitios activos. Los valores del área electroquímicamente activa (ESA), Fig. 5.4B, revelan un claro incremento de sitios activos cuando la carga metálica sobre la superficie del carbón incrementó de 10 a 30% w/w, corroborando la hipótesis anterior, y el cual es acorde con otros estudios ya reportados en la literatura^[110]. Por otra parte, dentro de los materiales sintetizados, el catalizador con 5% en peso de metales reveló los valores más altos de ESA (Tabla 5.3), mostrando un área activa entre 3.5 y 1.5 veces más grande que los catalizadores con cargas del 10 y el 30%, respectivamente, este comportamiento es atribuido a su elevada dispersión, como pudo ser observado en las imágenes TEM.

Los resultados obtenidos demuestran dos alternativas para el incremento del área activa; mediante el aumento de material activo o mediante el aumento de la dispersión de las partículas catalíticas sobre la superficie del soporte, siendo la segunda opción una alternativa más eficiente como se ha observado en estos resultados.

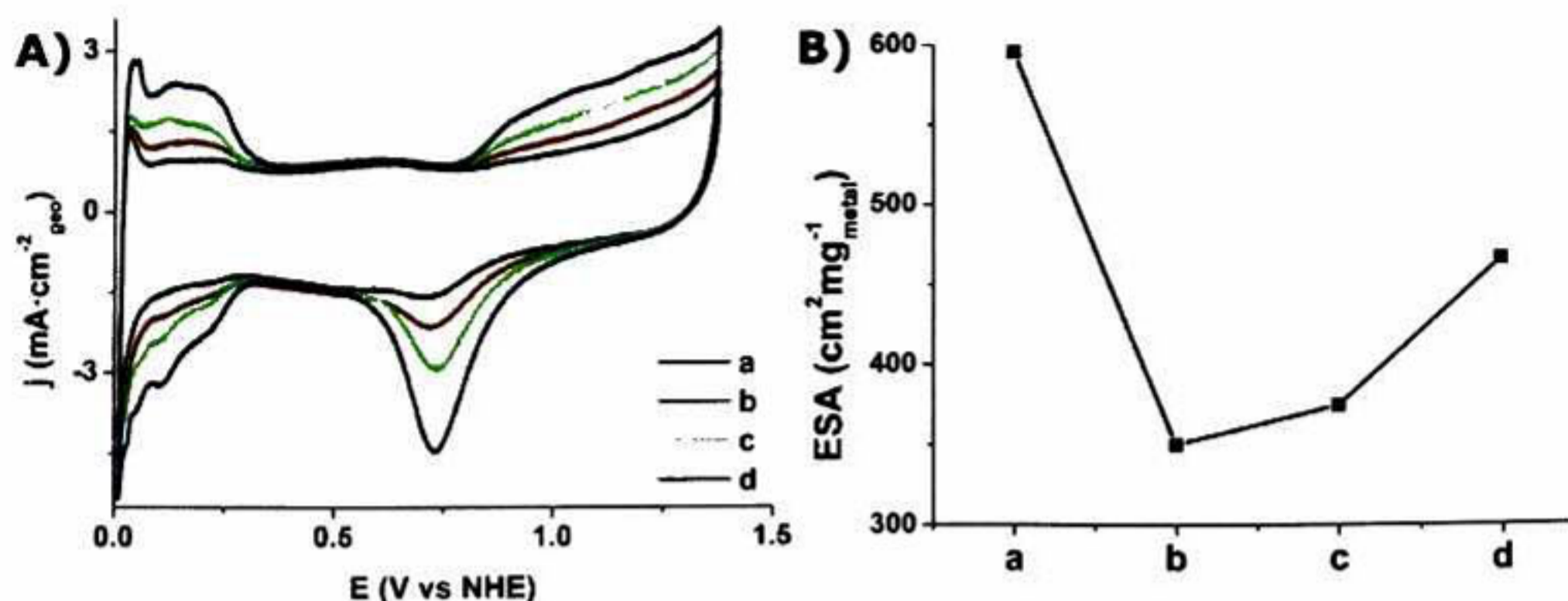


Figura 5.4, A) Voltamperogramas cíclicos a $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$, B) Área electroquímicamente activa para $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso.

5.4.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE)

Las actividades catalíticas sobre la RRO y los parámetros cinéticos de los distintos catalizadores, fueron evaluados mediante pruebas de voltamperometría lineal con un electrodo de disco rotatorio (VL-RDE). La Fig. 5.5B ilustra las pendientes de Koutecky-Levich (K-L, i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$), construidas a partir de la densidad de corriente (j) a un potencial de 0.68V para los voltamperogramas lineales obtenidos a distintas velocidades de rotación del electrodo de trabajo (Fig 5.5A). Pendientes de K-L muy cercanas a la pendiente teórica ($10.63 \times 10^{-2} \text{mAcm}^{-2} \text{rpm}^{-0.5}$) fueron obtenidos en todos casos, sugiriendo que el mecanismo de reducción de oxígeno llevado a cabo sobre los electrodos, es a través de la transferencia de 4 electrones para la formación directa de agua^[93], y demuestra que la carga metálica no modifica el mecanismo de reacción.

Los voltamperogramas lineales obtenidos a 1600rpm (Fig. 5.5C), fueron utilizados para construir la curvas de Tafel para el análisis de cinético, Fig. 5.5D. Todos los catalizadores mostraron una pendiente de Tafel (b) con valores alrededor de $2.3RTF^{-1}$ (Tabla 5.3), sugiriendo que el paso determinante en el mecanismo de la RRO, es la transferencia del primer electrón al oxígeno absorbido sobre la superficie del catalizador^[94], y corroborando que el mecanismo de reacción es independiente de la carga metálica del catalizador. Por otra parte, todos los catalizadores $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ mostraron velocidades de la RRO muy cercanas (alrededor de $4 \times 10^{-6} \text{mAcm}^{-2}$) y superiores respecto a Pt_{20}/C (Tabla 5.3),

corroborando los resultados obtenidos en los capítulos previos, acerca de que la RRO procede a velocidades mucho más rápidas sobre estas nuevas nanoestructuras.

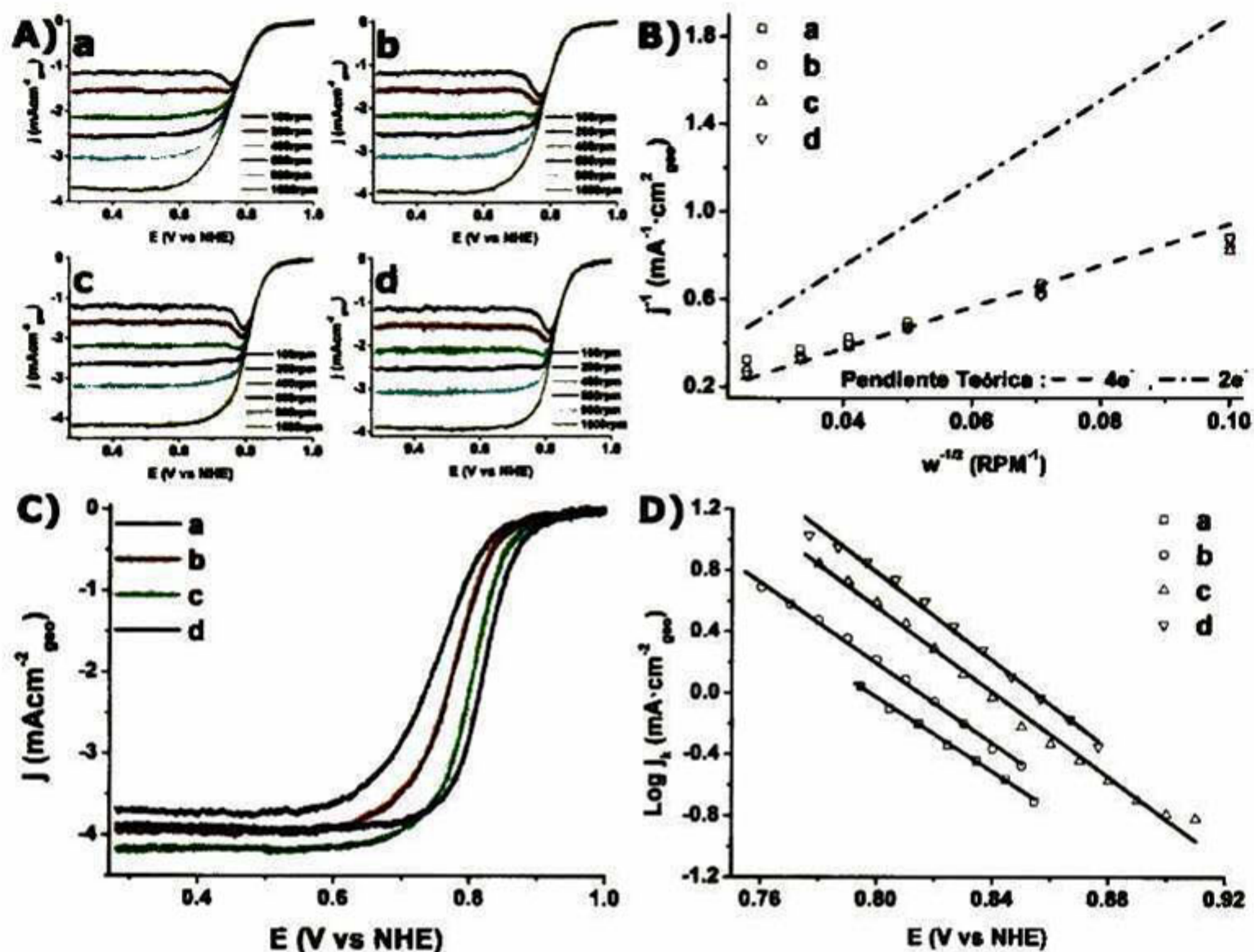


Figura 5.5, A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, D) Curvas de Tafel para $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso.

5.4.3 Actividad Másica y Específica

La Figura 5.6 muestra las graficas de actividad específica (corriente por unidad de área activa real, j_k) y actividad másica (corriente por unidad de masa de Pt, j_m) del catalizador $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ con distintas cargas metálicas. Los resultados resumidos en la Tabla 5.3, revelan para el catalizador con la menor carga metálica, una actividad específica en un rango entre 14 y 26% más alto respecto a los otros catalizadores sintetizados. La menor actividad específica fue presentada por catalizador con el 30% en peso de metales. Los resultados anteriores son atribuidos al grado dispersión de las partículas sobre el soporte del

carbón, y demuestran que altas dispersiones son necesarias para la obtención de elevadas corrientes por unidad de área (actividad específica). Adicionalmente, Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C con 5% en peso de metales mostró una actividad másica del 38 y 9% más alto respecto a los catalizadores con cargas del 10 y 20%, respectivamente, así como una actividad másica ligeramente más alta que el catalizador con una carga metálica del 30% y que el catalizador comercial con 20% en platino (Pt₂₀/C).

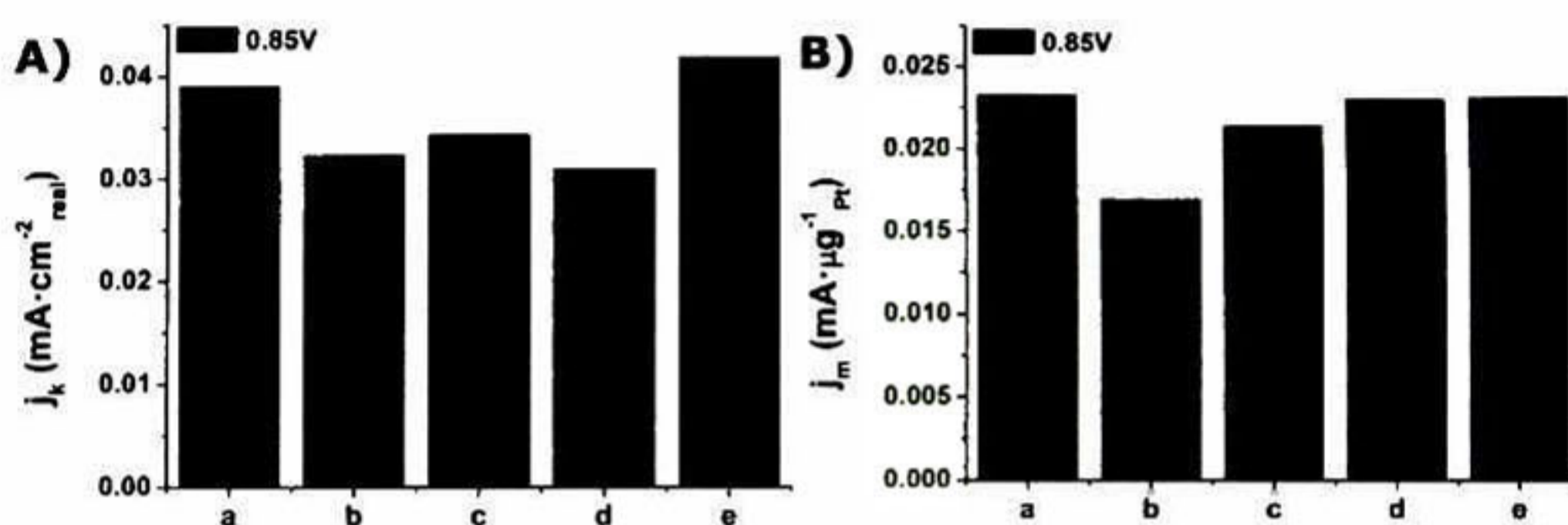


Figura 5.6, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C con una carga metálica de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% y (d) 30% en peso.

Tabla 5.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE

Catalizador	$B \times 10^{-2}$ (mAcm ⁻² rpm ^{-0.5})	j_o (mAcm ⁻² _{geom})	b (mVdec ⁻¹)	ESA (cm ² mg ⁻¹ _{metal})	$j_{k_{0.85}}$ (mAcm ⁻² _{real})	$j_{m_{0.85}}$ (mAμg ⁻¹ _{pt})
(Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1}) _{5%} /C	12.35	5.55x10 ⁻⁶	82.24	596.0	0.0390	0.0234
(Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1}) _{10%} /C	12.71	3.71x10 ⁻⁶	76.39	350.2	0.0323	0.0170
(Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1}) _{20%} /C	12.87	3.91x10 ⁻⁶	72.15	374.8	0.0342	0.0214
(Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1}) _{30%} /C	12.17	3.83x10 ⁻⁶	69.35	465.3	0.0309	0.0230
Pt ₂₀ /C	10.47	2.38x10 ⁻⁶	60.79	553.2	0.0418	0.0231

Estos resultados demuestran que los catalizadores Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C presentan actividad catalítica sobre la RRO con incluso contenidos de Pt menores al 1%. Además, demuestran que estas estructuras con muy bajas concentraciones metálicas (5%) son capaces de competir con catalizadores con elevados contenidos de platino (Pt₂₀/C con 20% de Pt),

5.5 Conclusiones

Las actividades específicas y másicas muestran ser dependientes de la carga metálica. Las nanoestructuras $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ han demostrado ser catalizadores versátiles en un rango amplio de concentraciones metálicas (5-30%), capaces de ser altamente activos e incluso a concentraciones cercanas al 1%. Las elevadas actividades mostradas por $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$ a concentraciones alrededor del 5% son atribuidas a la alta dispersión y por lo tanto a la elevada utilización de los átomos de Pt, lo que pone en manifiesto, la factibilidad para el desarrollo de nuevos catalizadores altamente activos con contenidos de Pt extremadamente bajos ($\sim 1\%$).

CAPITULO 6. $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PLATINO Y PALADIO SOBRE LA RRO

6.1 Introducción

Diversos estudios han demostrado que la incorporación de un elemento aleante modifica la estructura inicial del catalizador, lo cual produce cambios en la distancia interatómica entre los átomos del metal, cambiando a su vez, la energía de enlace entre el oxígeno y el metal, y repercutiendo en la actividad catalítica sobre la RRO^[72,111-113]. Para catalizadores tipo núcleo-coraza ($M_1@Pt-M_2/C$) compuestas por un núcleo (M_1) cubiertas por partículas bimetalicas ($Pt-M_2$), la actividad catalítica ha mostrado ser dependiente no solo de la naturaleza del segundo metal, sino también, de la relación entre este metal y el platino^[2,10,47,72,111,114]. Además, el efecto del substrato (M_1) de los elementos superficiales, ha mostrado tener la capacidad en ciertos casos, de ser el efecto dominante sobre el ambiente electrónico del Pt, llevando al incremento de la actividad catalítica sobre la RRO^[72,294]. Por lo tanto, la optimización de la relación entre el Pt y el agente aleante, son un parámetro clave para "explotar" al máximo las propiedades catalíticas de las estructuras $M_1@Pt-M_2/C$. Este capítulo tiene la finalidad de estudiar el efecto de la concentración de Pd, el cual de manera paralela reflejara el efecto de Ag sobre las propiedades catalíticas del Pt, siendo el conjunto de estos efectos una posible ruta para el mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas de las estructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ sobre la RRO.

6.2 Síntesis de los Electrocatalizadores $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$

El método de síntesis llevada a cabo en este estudio, fue el mismo que se describió en la sección 3.3. En la Tabla 6.1 se resumen las cantidades de los precursores metálicos utilizados durante la síntesis de los catalizadores $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$. Una relación molar de citrato de sodio y borohidruro de sodio de 0.75 y 1.5 respecto a la plata fue utilizado en la primera etapa (síntesis de Ag), y una relación molar de borohidruro de 3 respecto al contenido total de Pt y Pd fue utilizado en la segunda etapa (síntesis núcleo@coraza). El procedimiento y las concentraciones utilizadas llevaron a las síntesis de los catalizadores

$Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, con un porcentaje nominal de 20% de metales (Pt+Pd+Ag) y 80% w/w de carbón, siendo los subíndices x , y y z , la fracción molar nominal de los elementos de Pt, Pd y Ag, respectivamente. Las propiedades de los catalizadores $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ fueron comparadas con las del catalizador comercial 20% w/w de Pt (Pt_{20}/C)

Tabla 6.1. Concentraciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$

Catalizador	$AgNO_3$ (mg)	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (mg)	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (mg)	Carbono (mg)
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	116.70	22.88	44.48	400
$Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$	76.12	19.90	116.04	400
$Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$	44.90	17.61	171.11	400
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$	87.74	68.81	44.59	400
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$	58.64	114.98	44.70	400
$Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}C$	81.52	42.62	82.85	400
$Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$	50.86	59.82	116.29	400

6.3 Caracterización Físicoquímica.

6.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

La Figura 6.1 muestra los espectros de absorción Uv-Visible antes y después de depositar las partículas de Pt y Pd sobre la superficie de las nanopartículas de Ag. $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$, reveló una disminución de la banda del plasmon de Ag cuando los átomos de Pt y de Pd cubrieron la superficie de las nanopartículas de plata, el cual es consistente con los resultados previos (capítulos 3-5), demostrando que esta señal es característica para este tipo de estructuras con $x=y=0.1$. Por otra parte, la señal del plasmon de Ag desapareció completamente para las nanoestructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y$ con x y $y > 0.1$ (Fig 6.1A-C), sugiriendo que concentraciones molares de Pt y Pd superiores a 0.2, son necesarias para el recubrimiento completo de todas las nanopartículas de Ag, o para reducir los defectos superficiales y por tanto producir un recubrimiento más homogéneo sobre Ag por los átomos de Pt y Pd. Estos resultados sugieren la correcta formación de una superficie rica en átomos Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag^[80]

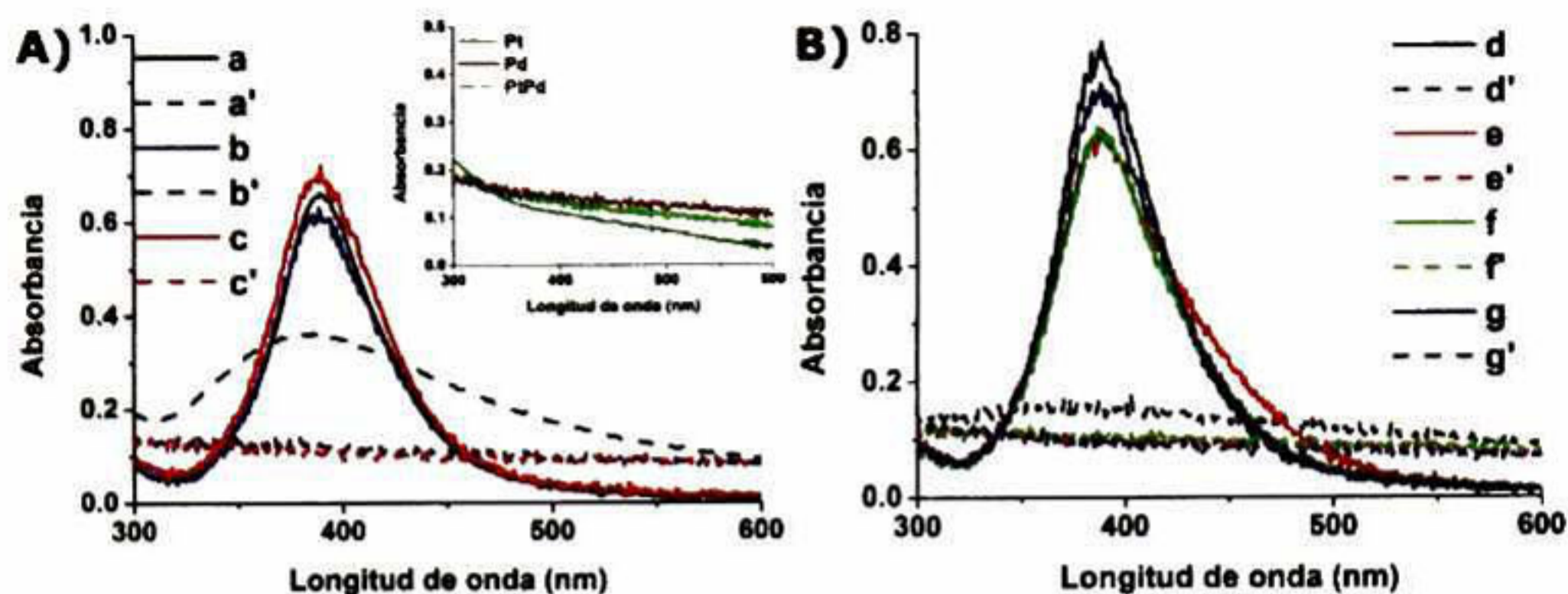


Figura 6.1, Espectro de absorción UV-Visible, para las plata antes (a-g) y después (a'-g') de haber sido depositados los átomos de Pt y Pd sobre las nanopartículas de Ag, A) (a-a') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}$, (b-b') $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}$, (c-c') $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}$; B) (d-d') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}$, (e-e') $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}$, (f-f') $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}$, (g-g') $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}$, medidos en una suspensión coloidal 0.156mM. Inserto de la Fig. 1A) Plasmones de las partículas monometálicas de Pt, Pd y bimetalicas de Pt y Pd.

6.3.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X

En la Tabla 6.2 se resumen el análisis elemental de las estructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ obtenidas mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Anexo 3).

Tabla 6.2, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.

Catalizador	Ag	Pd	Pt	Ag	Pd	Pt	C
	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(%w/w)	(%w/w)	(%w/w)	(%w/w)
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	78.9	9.8	11.3	15.2	1.9	4.0	78.9
$Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$	60.2	10.2	29.6	11.2	1.9	10.0	76.9
$Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$	41.3	47.9	10.8	6.4	1.6	13.3	78.7
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$	64.0	27.9	8.1	17.2	7.5	4.0	71.3
$Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$	41.9	50.9	7.2	9.4	11.4	3.0	76.2
$Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$	60.5	19.6	19.9	12.6	4.0	7.5	75.9
$Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$	42.1	31.4	26.5	7.0	5.1	8.0	79.9

Los resultados del análisis elemental muestran que la relación de las composiciones molares de Ag, Pt y Pd, así como el porcentaje total de metales en peso (Ag+Pt+Pd) presentes en los catalizadores $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ estuvieron alrededor de las concentraciones nominales. Demostrando una vez más, que el proceso para la síntesis de este nuevo tipo de nanoestructuras, es un proceso controlado y reproducible, que permite la correcta interacción entre los metales, así como el correcto depósito de los metales sobre el soporte de carbón.

Los difractogramas para las estructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ son mostrados en la Figura 6.2A.

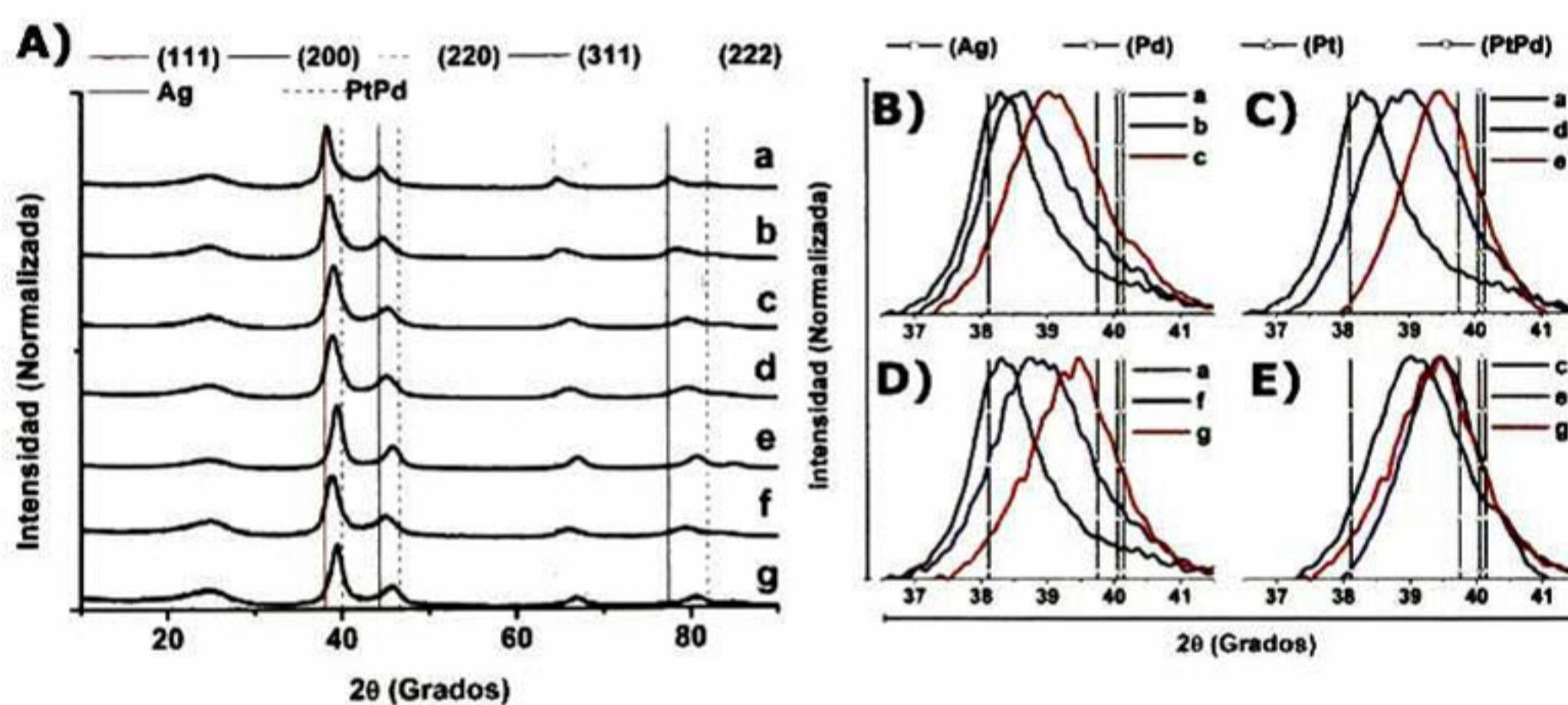


Figura 6.2, Patrones de XRD, A) (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$; B-E) XRDs comparativas en la región de $36.5-41.5^\circ$ para (a-g)

Un zoom en la región de 36.5 a 41.5° (Fig. 6.2B-E) permite observar que los patrones de difracción de las nanoestructuras $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ no corresponden a ninguno de los metales puros, el cual es consistente con los resultados previos (capítulo 3-5) y demuestra que el depósito de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de las nanopartículas de Ag lleva a una contracción de la red de Ag y al mismo tiempo a una expansión de la red del PtPd. El esfuerzo de expansión de la red de los átomos de Pt y Pd fue menos fuerte cuando la concentración atómica de Pt y/o Pd incremento sobre la superficie de Ag (Fig. 6.2B-D). La Figura 6.2E muestra que para los catalizadores con una concentración atómica de Ag de

0.4, la expansión de la red de PtPd aumentó en el siguiente orden: $\text{Ag}@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C < \text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C < \text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, una tendencia similar fue observada con una concentración atómica de Ag de 0.6 ($\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C < \text{Ag}@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C < \text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$). Estos resultados demuestran que la relación y la identidad de los elementos sobre la superficie de Ag modifican los parámetros estructurales de las catalizadores $\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$. Mayores esfuerzos expansivos de la red de Pt han sido asociados a mayores energías de enlace Pt-O y por lo tanto a cinéticas para la RRO más bajas^[115], por lo tanto se espera que $\text{Ag}@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$ con la menor constante de red (0.22817nm), el cual sugiere una menor expansión de la red de Pt, presente las mejores propiedades catalíticas dentro de esta serie de catalizadores. En la tabla 6.3 se resumen los parámetros de red evaluados mediante la ecuación de Scherrer^[86]

Tabla 6.3, Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.

Catalizador $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$	$@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	$@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$	$@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$	$@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$	$@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$	$@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$	$@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$	Pt_{20}/C
Tamaño de cristalita (nm)	7.2±0.2	5.1±0.1	4.8±0.1	4.6±0.1	5.6±0.1	4.9±0.1	5.2±0.1	3.4±0.1
Constante de Red (Å)	0.23518	0.23294	0.23077	0.23098	0.22817	0.23211	0.22828	0.22717
Tamaño de partícula promedio (nm) TEM	8.9±4.2	7.0±3.0	7.4±2.0	7.0±1.9	7.6±1.9	7.6±2.4	7.4±2.3	2.1±0.5

6.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 6.3 muestra las imágenes representativas de las estructuras $\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$. Una distribución estrecha (inserto de cada figura) con tamaños promedio de partícula alrededor de 8nm fueron encontrados para todos los catalizadores $\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, haciendo evidente, que la relación y la naturaleza de los elementos sobre la superficie de la plata, no modifican de manera significativa el tamaño promedio de las nanopartículas.

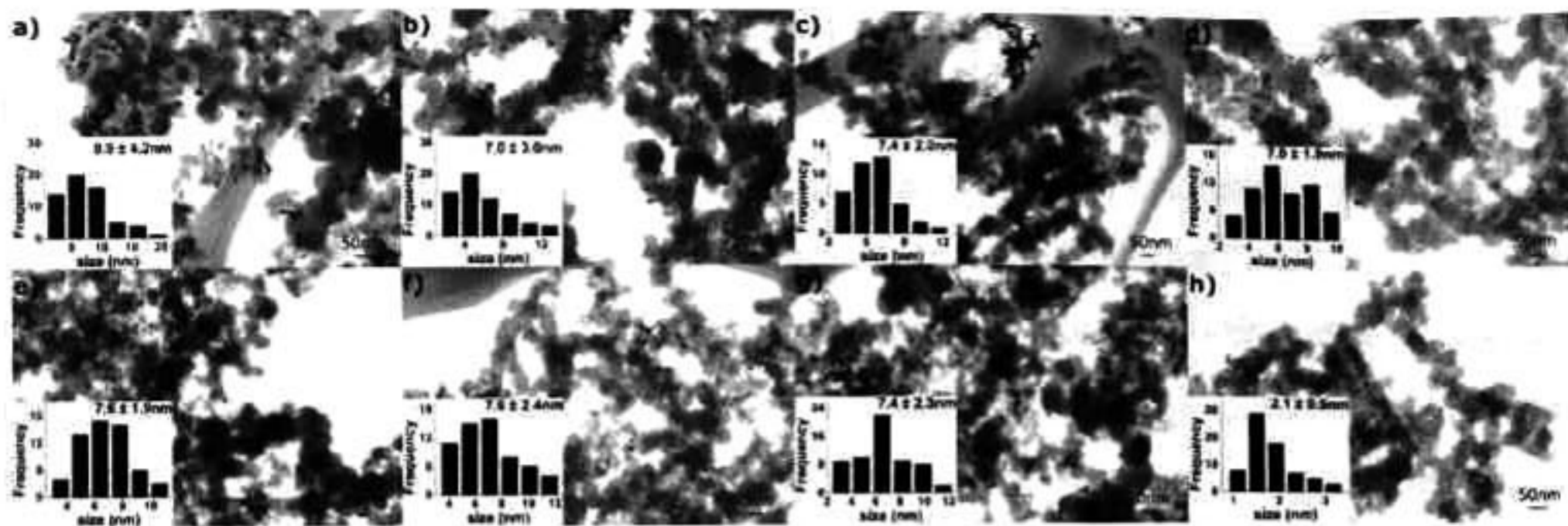


Figura 6.3, Imágenes TEM: (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C . La distribución del tamaño de partícula es la grafica de barras insertada en cada imagen.

6.3.4 Perfil Lineal de Espectroscopia de Energía Dispersiva

El análisis elemental mediante el perfil de intensidades de EDS a través de una nanopartícula de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, revela bajas concentraciones de Ag a los 15 y 30 nm, los cuales corresponden a los bordes de la nanopartícula, así como una alta concentración en el centro de la partícula (Fig 6.4).

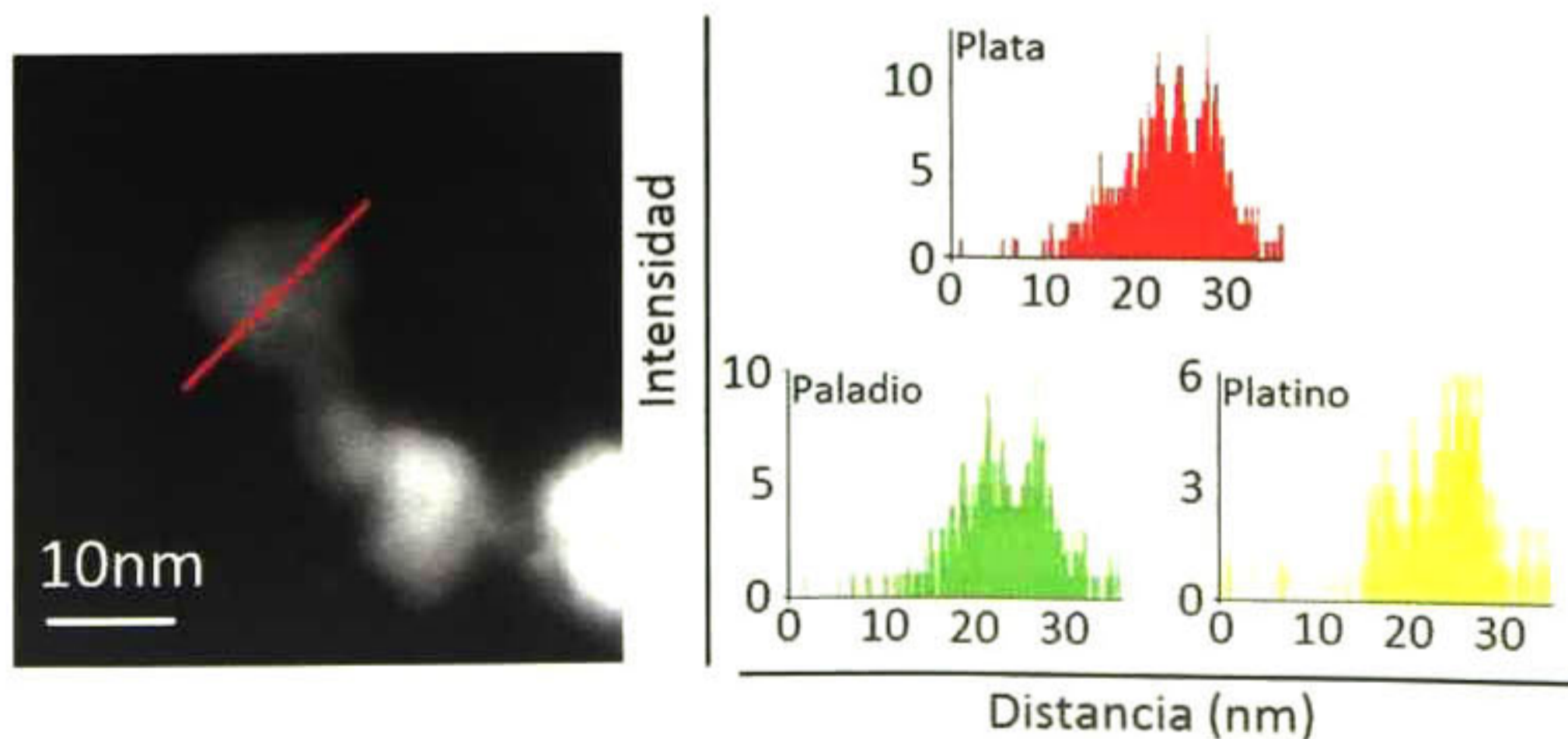


Figura 6.4, EDS del perfil lineal de la sección transversal para una partícula de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$.

Por otra parte, las mayores concentraciones de Pt y Pd fueron encontrados en los bordes externos. Estas observaciones son consistentes con las observaciones realizadas en las

caracterizaciones de Uv-Vis, XRD, TEM y Electroquímica, obtenidos en los capítulos previos y en este capítulo, corroborando la formación de capas de Pt y Pd sobre un núcleo hecho de nanopartículas de plata.

6.4 Caracterización Electroquímica

6.4.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

Los voltamperogramas cíclicos (Fig. 6.5) para el grupo de nanopartículas $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, revelan incrementos en la región de desorción de hidrógeno, el cual está asociado a incrementos del área activa debido a incrementos en las concentraciones atómicas de Pt (x) y/o Pd (y), como fue discutido en la capítulo 5. En este sentido, $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ mostró el más intenso pico de oxidación del hidrógeno, el cual es característico del Pd en bulto, (Fig 6.5A), mostrando que los procesos de oxidación del H_2 ocurren más fácilmente sobre la superficie ricas en Pd que sobre superficies ricas en Pt, el cual es consistente con la literatura^[4,6]. El intenso pico del hidrógeno encontrado para $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ fue menos pronunciado, haciéndose más marcada los picos característicos del Pt policristalino para $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$ (inserto Fig 6.5B). Estos hechos implican que cuando la concentración de un metal relativo a otro metal, es incrementada en gran medida, el comportamiento de la superficie comienza a ser la del material en bulto del metal predominante. Adicionalmente, estos resultados demuestran la alta sensibilidad de la técnica de CV para detectar pequeños cambios en la superficie del catalizador.

Por otra parte, la posición del pico asociado con la reducción del O_{ads} fue desplazado hacia menores potenciales cuando el contenido de Pd incrementó en la superficie de Ag (Fig 6.5A), sin embargo, no se observó cambios significativos cuando el contenido de Pt o PtPd sobre la superficie de Ag incrementó (Fig 6.5B-C), permaneciendo el pico de reducción de oxígeno alrededor de 0.74V vs NHE, el cual es alrededor de 30mV mas positivo respecto a Pt_{20}/C (Fig 6.5D). Esta tendencia indica que la absorción oxidativa y desorción reductiva de las especies de oxígeno sobre la superficie del catalizador, es más rápida en materiales enriquecidos con altos contenidos de Pt o PtPd sobre la superficie de Ag, que sobre el catalizador de Pt monometálico (Pt_{20}/C), o sobre catalizadores enriquecidos con altos contenido de Pd sobre la superficie de Ag.

La Fig. 6.5E y la Tabla 6.4 muestra los valores de los ESAs obtenidos a partir de la región de desorción de hidrógeno. La alta dispersión de los metales (alrededor de 340cm^2 por mg de metal hasta 560cm^2 por mg de metal) mostrados por los catalizadores $\text{Ag}_{z=1-x-y}\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ demuestra y corrobora los resultados previos acerca de que la incorporación de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de una nanopartículas de Ag son una nueva forma viable para incrementar la utilización del platino.

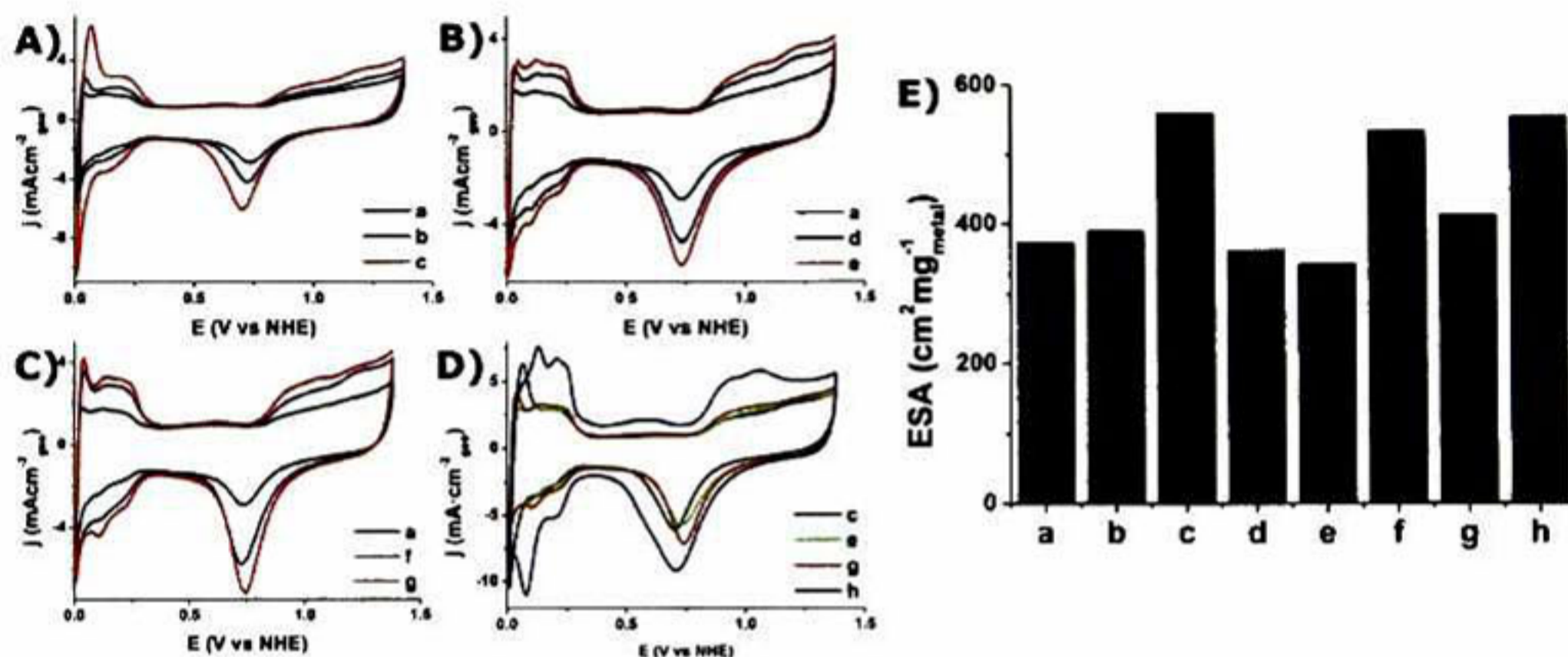


Figura 6.5, A-D) Voltamperogramas cíclicos, E) ESAs para (a) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/\text{C}$, (b) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/\text{C}$, (c) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/\text{C}$, (d) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/\text{C}$, (e) $\text{Ag}@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/\text{C}$, (f) $\text{Ag}@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/\text{C}$, (g) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/\text{C}$ y (h) Pt_{20}/C obtenidos en una solución acuosa de H_2SO_4 (0.5M) saturada de N_2 a $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.4.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE)

La Fig. 6.6B ilustra las pendientes de Koutecky-Levich (K-L, i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$), construidas a partir de la densidad de corriente (j) a un potencial de 0.68V para los voltamperogramas lineales obtenidos a distintas velocidades de rotación del electrodo de trabajo (Fig 6.6A-G). Pendientes de K-L muy cercanas a la pendiente teórica ($10.63 \times 10^{-2} \text{mAcm}^{-2} \text{rpm}^{-0.5}$) fueron obtenidos en todos casos, sugiriendo que el mecanismo de reducción de oxígeno llevado a cabo en las estructuras $\text{Ag}@Pt_x\text{Pd}_y/\text{C}$, es independiente de la relaciones de elementos de Pt y Pd sobre la superficie de nanopartículas de Ag, ocurriendo en todos los casos a través de la transferencia de 4 electrones^[93] Estos resultados demuestran que uso de Ag en proporciones entre 40% hasta 80% molar, en estructuras tipo $\text{Ag}_{z=1-x-y}\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$, mantiene

la eficiencia de la RRO, al no modificar el mecanismo de reacción directa para la formación de agua ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$).

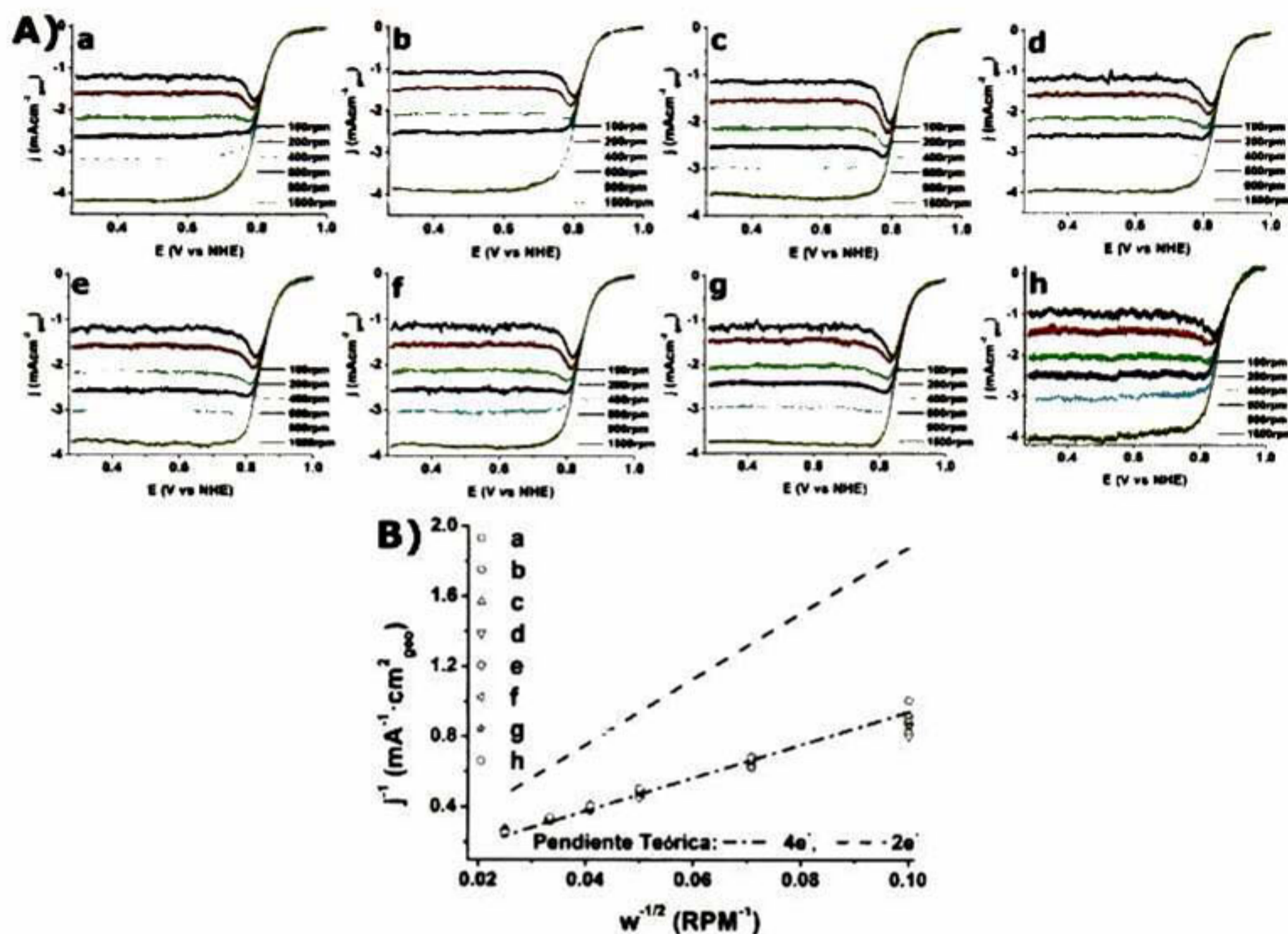


Figura 6.6, A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich para (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C .

Los voltamperogramas lineales obtenidos a 1600rpm (Fig. 6.7A), fueron utilizados para construir la curvas de Tafel para el análisis de cinético, Fig. 6.7B. Todos los catalizadores mostraron una pendiente de Tafel (b) con valores alrededor de $2.3RTF^{-1}$ (Tabla 6.4), sugiriendo que el paso determinante en el mecanismo de la RRO, es la transferencia del primer electrón al oxígeno absorbido sobre la superficie del catalizador^[94], corroborando que el mecanismo de reacción es independiente de relación de Pt y Pd sobre la superficie de las nanopartículas de Ag. Respecto a las cinéticas de la RRO, las estructuras $Ag@Pt_xPd_y/C$ revelaron un ligero decremento cuando la relación de Pd/Pt incrementó ($Ag@Pt_{0.1}Pd_y/C$ para $y = 0.1, 0.3, 0.5$). El efecto contrario, es decir, un incremento en la cinética fue

observada cuando la relación Pt/Pd incrementó ($\text{Ag}@Pt_xPd_{0.1}/C$ para $x=0.1, 0.3, 0.5$), así como cuando la concentración de Pt y Pd de las estructuras con una relación equimolar incrementaron de manera conjunta ($\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ para $x = y = 0.1, 0.2, 0.3$). Estos resultados sugieren, que efectos estructurales (como fue visto en la sección 6.1.2), así como efectos electrónicos por parte del paladio y la plata sobre el platino, modifican la interacción del oxígeno sobre la superficie del catalizador, así como su reducción y el posterior paso de desorción del producto final. Por otra parte, los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ mostraron densidades de corriente de intercambio (j_0) en un rango entre $4\text{-}7 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$, evidenciando que este tipo de estructuras pueden alcanzar velocidades para la RRO entre 1.4 y 3.2 más elevadas respecto a Pt_{20}/C (Tabla 6.4). Estos resultados, corroboran las observaciones realizadas en las pruebas de VC, acerca de que la absorción oxidativa y desorción reductiva de las especies de oxígeno sobre la superficie de las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ ocurren de manera más rápida cuando se encuentran altos contenidos de Pt y PtPd sobre la superficie de Ag.

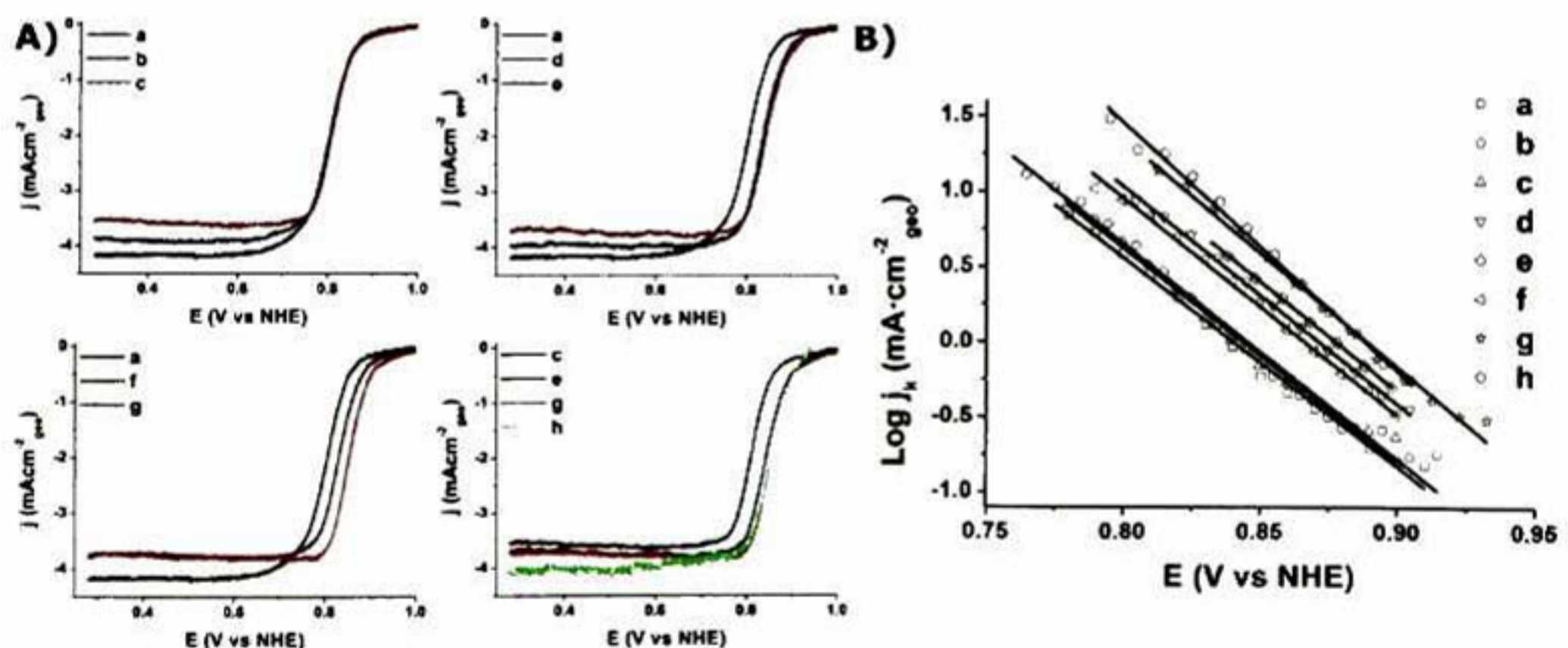


Figura 6.7, A) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, B) Curvas de Tafel para (a) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $\text{Ag}@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $\text{Ag}@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y (h) Pt_{20}/C .

6.4.3 Actividad Másica y Específica

La figura 6.8A y 6.8B muestran las actividades másicas y específicas a +0.85V. $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ reveló la más alta actividad másica y específica dentro de la serie de

catalizadores ($\text{Ag}_{z=1-x-y}\text{@Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$). Como puede ser visto en la Tabla 6.4, $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ mostró una actividad específica alrededor de 6.5 y 1.3 veces más alto, así como una actividad másica de 1.9 y 2.3 veces más grande que el mostrado por este tipo de estructuras con el mayor contenido de Pd ($\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$) y el mayor contenido de Pt ($\text{Ag@Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$), respectivamente. Además, $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ reveló una actividad específica de 1.5 y una actividad másica de 1.9 veces más grande que el revelado por el catalizador comercial (Pt_{20}/C).

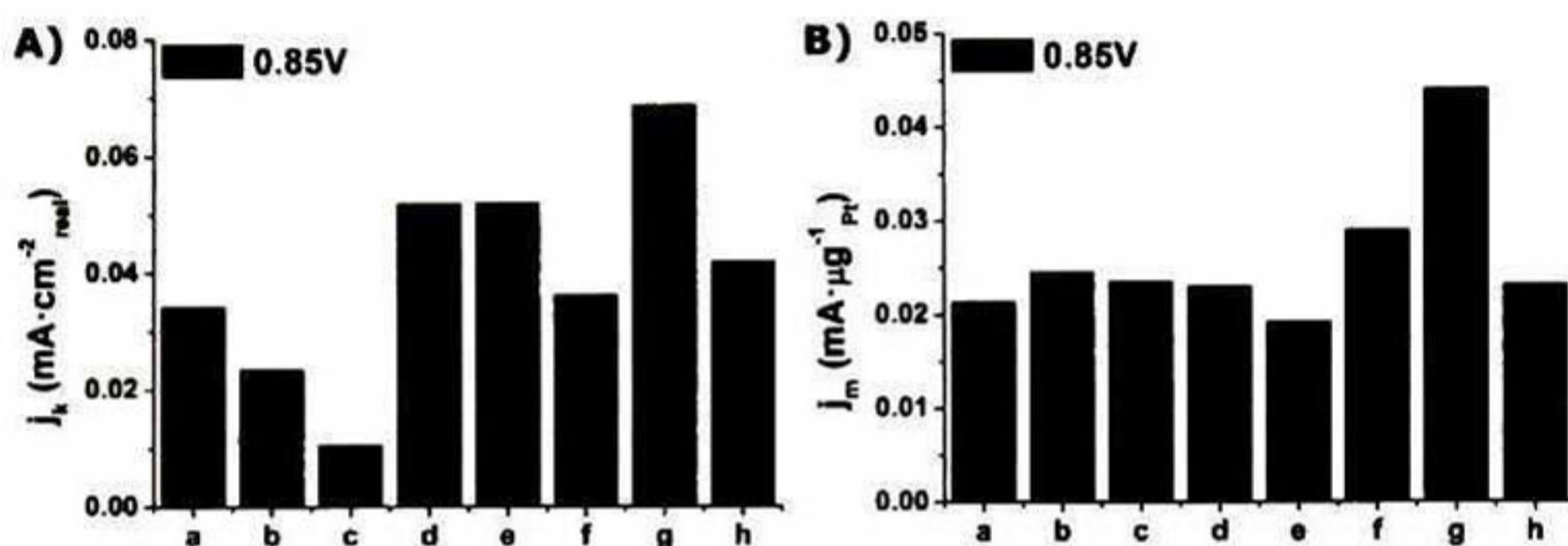


Figura 6.8, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para (a) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, (b) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, (c) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (d) $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, (e) $\text{Ag@Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, (f) $\text{Ag@Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.2}/\text{C}$, (g) $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ y (h) Pt_{20}/C .

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE

Catalizador	$B \times 10^{-2}$ ($\text{mAcm}^{-2}\text{rpm}^{-0.5}$)	j_0 ($\text{mAcm}_{\text{geom}}^{-2}$)	b (mVdec^{-1})	ESA ($\text{cm}^2\text{mg}_{\text{metal}}^{-1}$)	$j_{k_{0.85}}$ ($\text{mAcm}_{\text{real}}^{-2}$)	$j_{m_{0.85}}$ ($\text{mA}\mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$	12.87	3.91×10^{-6}	72.15	374.8	0.0342	0.0214
$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$	11.15	3.20×10^{-6}	70.03	390.8	0.0235	0.0245
$\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$	12.42	3.21×10^{-6}	70.27	561.0	0.0105	0.0235
$\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$	12.98	6.07×10^{-6}	69.35	363.2	0.0518	0.0230
$\text{Ag@Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$	13.04	7.63×10^{-6}	68.92	343.4	0.0519	0.0192
$\text{Ag@Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.2}/\text{C}$	12.22	5.92×10^{-6}	69.54	534.2	0.0362	0.0290
$\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$	11.93	7.31×10^{-6}	66.34	412.4	0.0686	0.0440
Pt_{20}/C	10.47	2.38×10^{-6}	60.79	553.2	0.0418	0.0231

Los resultados en este estudio hacen evidente que el uso de un núcleo de Ag cubierto por una coraza a base de átomos de Pt y Pd mejoran de manera considerable las cinéticas y las actividades catalíticas sobre la RRO. Además, el hecho de que $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ haya mostrado la mejor actividad catalítica para la RRO, a pesar de lo siguiente:

- de que Pt_{20}/C haya presentado el menor tamaño promedio de partícula (como pudo ser visto en los resultados de TEM) y la mayor concentración en peso de Pt de todos los catalizadores,
- de que $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ haya revelado la mejor dispersión metálica (ESA, Tabla 6.4)
- y de que $\text{Ag}@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$ haya revelado la menor constante de red (como pudo ser visto en los resultados de XRD), así como la más alta concentración atómica de Pt sobre la superficie de Ag en este tipo de nanoestructuras.

Pone en evidencia, que la mayor actividad por parte de $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, es debida prioritariamente por cambios electrónicos producidos por el efecto ligando de Ag y los átomos vecinos de Pd sobre los átomos de Pt más que los esfuerzos tensiles, el tamaño de partícula o la dispersión. Las modificaciones electrónicas antes mencionadas, ya han sido reportados como el origen en la actividad en muchas de estructuras núcleo-coraza^[28,29,46,115], sugiriendo que estos cambios electrónicos, producen una energía más favorable de absorción del oxígeno y los productos intermediarios (tales como las especies -OH) sobre la superficie de $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$. Estos resultados demuestran que nanocatalizadores incorporando un núcleo de Ag bajo una coraza de Pt y Pd mejoran la utilización del platino y por tanto son una alternativa para decrecer los costos de una celda de combustible. Además, demuestra que la relación molar de Pt y Pd sobre Ag en las nanopartículas metálicas de $\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, tiene un papel importante sobre las propiedades electrónicas y estructurales y por lo tanto en las actividades catalíticas. Es claro que una relación óptima de Pt y Pd en la nanopartículas $\text{Ag}_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$, ha llevado a una superficie metálica con átomos de Pt en un ambiente electrónico más favorable, y por lo tanto, a la obtención de un catalizador ($\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$) capaz de llevar a cabo la RRO a una velocidad 3 veces más alta, así como la capacidad de producir una corriente de 0.069mAcm^{-2} y una corriente de $23\text{mA}\mu\text{g}^{-1}_{Pt}$, los cuales representan el doble de corriente

por unidad de área y la misma corriente con la mitad de masa platino respecto a un catalizador comercial con alto contenido de platino (Pt_{20}/C).

6.4.4 Estabilidad Electrocatalítica

La estabilidad electrocatalítica de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ (Fig. 6.9D-F), el cual reveló las más altas actividades catalíticas sobre la RRO, fueron evaluadas en función del porcentaje de pérdida de actividad electrocatalítica a 0.85V (Ec. 6.1), a partir de las pruebas de LV-RDE (Fig. 6.9D) después de cada 1000 ciclos de barridos de potencial cíclico (Fig. 6.9E). La estabilidad revelada por $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ fue comparada con la estabilidad presentada por el catalizador comercial Pt_{20}/C (Fig. 6.9A-C).

$$\% \text{ Actividad} = \frac{(\text{Actividad final})_{\text{después de cada 1000 ciclos de VC}}}{\text{Actividad inicial}} \times 100 \quad (6.1)$$

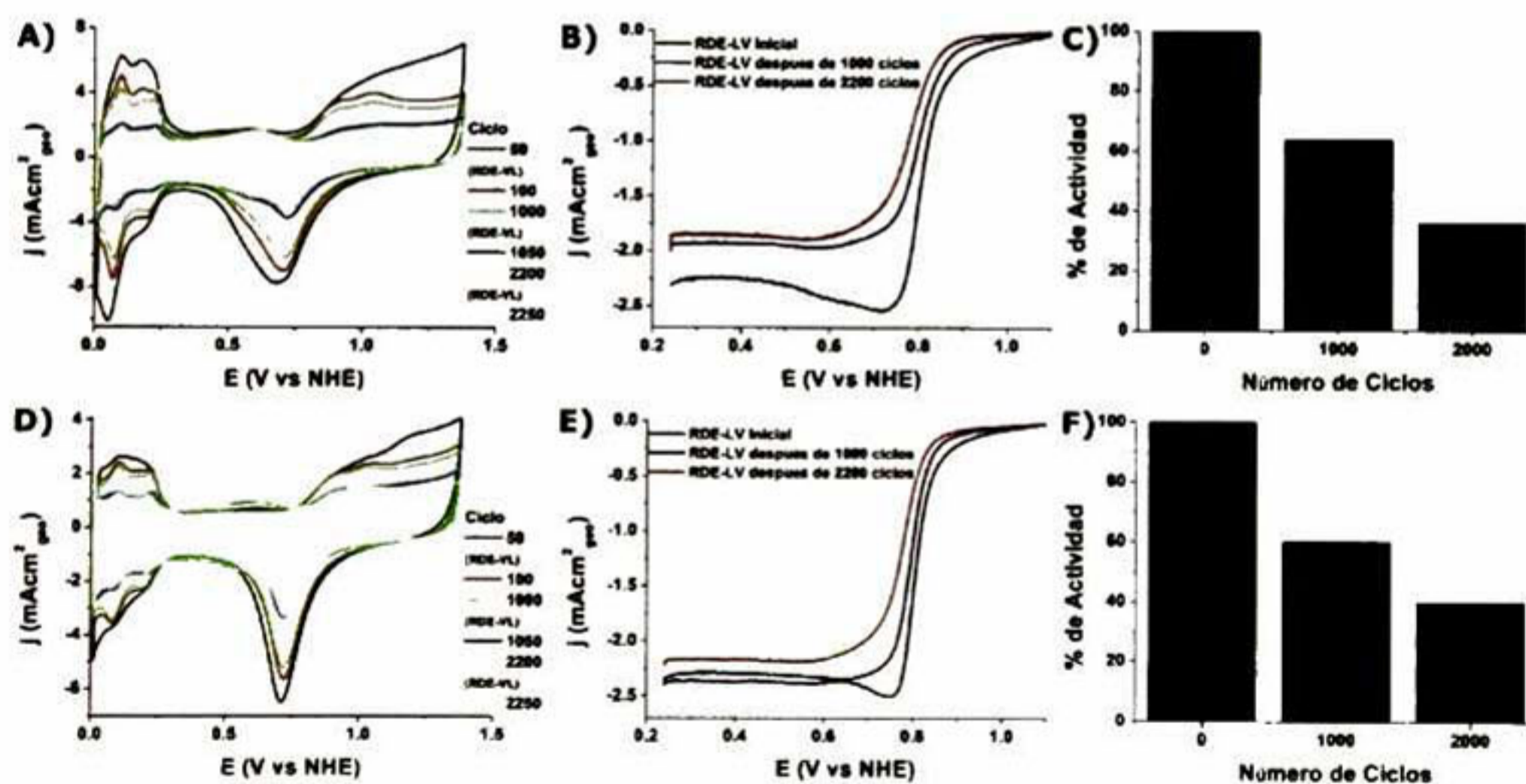


Figura 6.9*, A) Voltamperometrías Cíclicas, B) Voltamperometrías lineales y C) Porcentaje de Actividad para Pt_{20}/C . D) Voltamperometrías Cíclicas, E) Voltamperometrías lineales y F) Porcentaje de Actividad para $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$.

*Estas mediciones fueron desarrolladas en un electrolito 0.5M de H_2SO_4 , utilizando Carbón Vítreo como contraelectrodo y un electrodo de Calomel como electrodo de referencia.

Los resultados revelan un decremento en la actividad electrocatalítica en la RRO del 36 y 64% por parte del catalizador Pt_{20}/C , mientras que $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ mostró un decremento del 40 y el 60% al cabo de 1000 y 2000 ciclos, respectivamente. Estos resultados demuestran que $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ presenta prácticamente la misma estabilidad que el catalizador comercial de Pt (Pt_{20}/C), demostrando que este nuevo catalizador ($Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$), es capaz de presentar la misma vida útil que el catalizador comercial Pt_{20}/C .

6.5 Conclusiones

La actividad específica y másica de las estructuras tipo $Ag_{z=1-x-y}@Pt_xPd_y/C$ han mostrado ser dependientes de la naturaleza y la relación de elementos sobre la superficie de Ag. Los resultados sugieren que la elevada actividad mostrada por $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ es producto de los cambios en el ambiente electrónico de la Ag (efectos ligando) y Pd sobre las partículas de Pt, los cuales estarían generando una energía más favorable de absorción del oxígeno y los productos intermedarios sobre la superficie de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ respecto al catalizador comercial Pt_{20}/C .

Las elevadas cinéticas y actividades catalíticas sobre la RRO, así como la alta estabilidad mostrada por $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, hacen de esta nanoestructura un nuevo catalizador barato, eficiente y durable, y por tanto, un fuerte candidato para remplazar al Pt como cátodo dentro de una celda de combustible.

CAPITULO 7. Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C: EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RRO.

7.1 Introducción

El interés para la aplicación de tratamientos térmicos a los materiales catalíticos, radica en la posibilidad de obtención de fases ordenadas, así como la posibilidad de obtener o mejorar el grado de aleación para sistemas multimetálicos. Algunos estudios de sistemas catalíticos, han mostrado que el ordenamiento de las fases, así como el mejoramiento del grado de aleación a altas temperaturas, modifican la distancia del enlace (M-M), alterando el ambiente electrónico en el que la RRO ocurre. En los casos en los que la distancia de enlace M-M ha disminuido, la mejora en la actividad catalítica sobre la RRO se ha hecho evidente^[112,113,116,117]. Sin embargo, la aplicación de tratamientos térmicos también conlleva el posible incremento en el tamaño de partícula del catalizador, el cual ha mostrado producir un decremento en el área activa, y consecuentemente en la actividad catalítica^[113,118]. Este capítulo, tiene la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades estructurales y electrocatalíticas de la nanoestructura Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C, como una posible ruta para el mejoramiento del grado de aleación y el ordenamiento de la fase, y consecuentemente al mejoramiento de las propiedades catalíticas de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C sobre la RRO.

7.1.1 Tratamiento térmico a los Electrocatalizadores Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C

Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C, siendo la nanoestructura con las mejores propiedades catalíticas sobre la RRO, como se demostró en el capítulo anterior, fue sometida a un proceso de tratamiento térmico a temperaturas de 300, 500 y 800°C, en atmósfera inerte (N₂) durante 1 hora. Los cambios estructurales y catalíticos son discutidos a continuación.

7.1.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis elemental (Tabla 7.1) obtenido mediante EDS (Anexo 3) demuestra que tanto las relaciones molares de Ag, Pt y Pd, así como el porcentaje total de metales en peso (Ag+Pt+Pd) presentes en el catalizador $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, no fueron modificados de manera significativa debido a la acción del tratamiento térmico.

Tabla 7.1, Relación elemental y composición en peso de los distintos catalizadores.

Catalizador	Ag (%mol)	Pd (%mol)	Pt (%mol)	Ag (%w/w)	Pd (%w/w)	Pt (%w/w)	C (%w/w)
$\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$	42.1	31.4	26.5	7.0	5.1	8.0	79.9
$(\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{300C}$	42.7	33.3	24.3	6.0	4.6	6.2	83.2
$(\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{500C}$	42.6	32.0	25.4	6.3	4.6	6.8	82.3
$(\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{800C}$	44.2	33.7	22.1	6.4	4.8	5.8	83.0

El análisis estructural mediante XRD (Fig. 7.1 y Tabla 7.2) revela una ligera expansión de la red de $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ cuando fue sometido a un tratamiento de 300°C, el cual se hizo más evidente a mayores temperaturas de tratamiento, sugiriendo el reacomodo de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag. El proceso de reacomodo de los átomos superficiales, ya ha sido observado en otros sistemas como efecto inherente del tratamiento térmico, en donde la expansión o contracción generada, ha mostrado ser dependiente del sustrato de los átomos superficiales^[117-120] Adicionalmente, la aparición de un segundo pico a temperaturas de 500°C y 800°C, el cual se fue desplazando hacia las posiciones de los patrones de difracción característicos del Pd, aunado a la menor energía de cohesión ya reportada de los átomos de Pd respecto a los átomos de Pt^[46,121], hace sugerir que la aparición y el desplazamiento de este segundo pico de difracción hacia posiciones del Pd, está asociado a un efecto de segregación de los átomos de Pd hacia la superficie de la estructura $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$. Un zoom en la región en los 37-41° (Fig. 7.1B), permite observar la disminución del ancho medio de los picos de difracción, el cual está asociado a un incremento en el tamaño de partícula, siendo corroborado a través del cálculo de los tamaños de cristalita y los parámetros de red mediante la ecuación de Scherrer^[86] (Tabla

7.2). Finalmente, la mayor definición de los picos de difracción, el cual está asociado a un mayor ordenamiento, hace sugerir un incremento de la cristalinidad de la estructura $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}$ a mayores temperaturas.

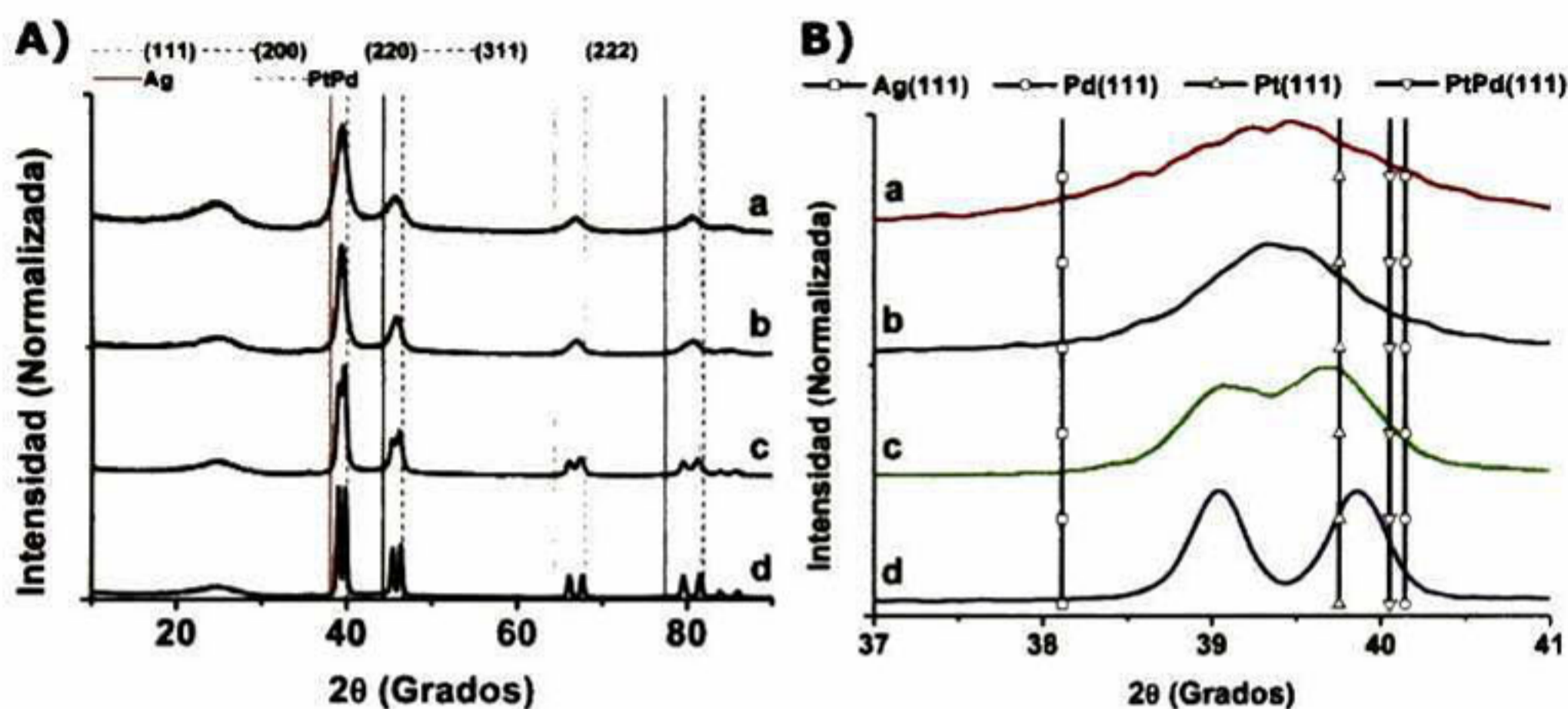


Figura 7.1, Patrones de XRD de A) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C , (c) 500°C y (d) 800°C . B) XRDs comparativas en la región de $37\text{-}41^{\circ}$ para (a-d)

Tabla 7.2. Valores de tamaño de partícula promedio y constantes de red obtenidos mediante XRD y TEM.

Catalizador	$\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C)_{300\text{C}}$	$(\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C)_{500\text{C}}$	$(\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C)_{800\text{C}}$
Tamaño de cristalita (nm)	7.2 ± 0.2	7.7 ± 0.1	$13.4 \pm 9^{(1)}$, $15.5 \pm 8^{(2)}$	$24.8 \pm 1^{(1)}$, $24.2 \pm 1^{(2)}$
Constante de Red (Å°)	0.23518	0.22884	0.23042 ⁽¹⁾ , 0.22704 ⁽²⁾	0.23063 ⁽¹⁾ , 0.22606 ⁽²⁾
Tamaño de partícula promedio (nm) TEM	8.9 ± 4.2	12.0 ± 5.1	14.5 ± 8.1	17.5 ± 10.3

Parámetros estructurales del pico recorrido a menores ángulos (1) y mayores ángulos (2)

7.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Imágenes representativas de las nanopartículas metálicas sobre los soportes de carbón son mostradas en la Figura 7.2, y la distribución del tamaño de partículas es ilustrada en el inserto de cada figura. Un incremento en los tamaños promedio de partícula, así como la presencia de aglomerados de mayor tamaño, fue observado con la aplicación de una temperatura más elevada en el tratamiento térmico. Este resultado sugiere, que el

tratamiento térmico genera un proceso de degradación química o electroquímica (corrosión) del carbón, llevando consecuentemente a la coalescencia y aglomeración de las nanopartículas de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}$.

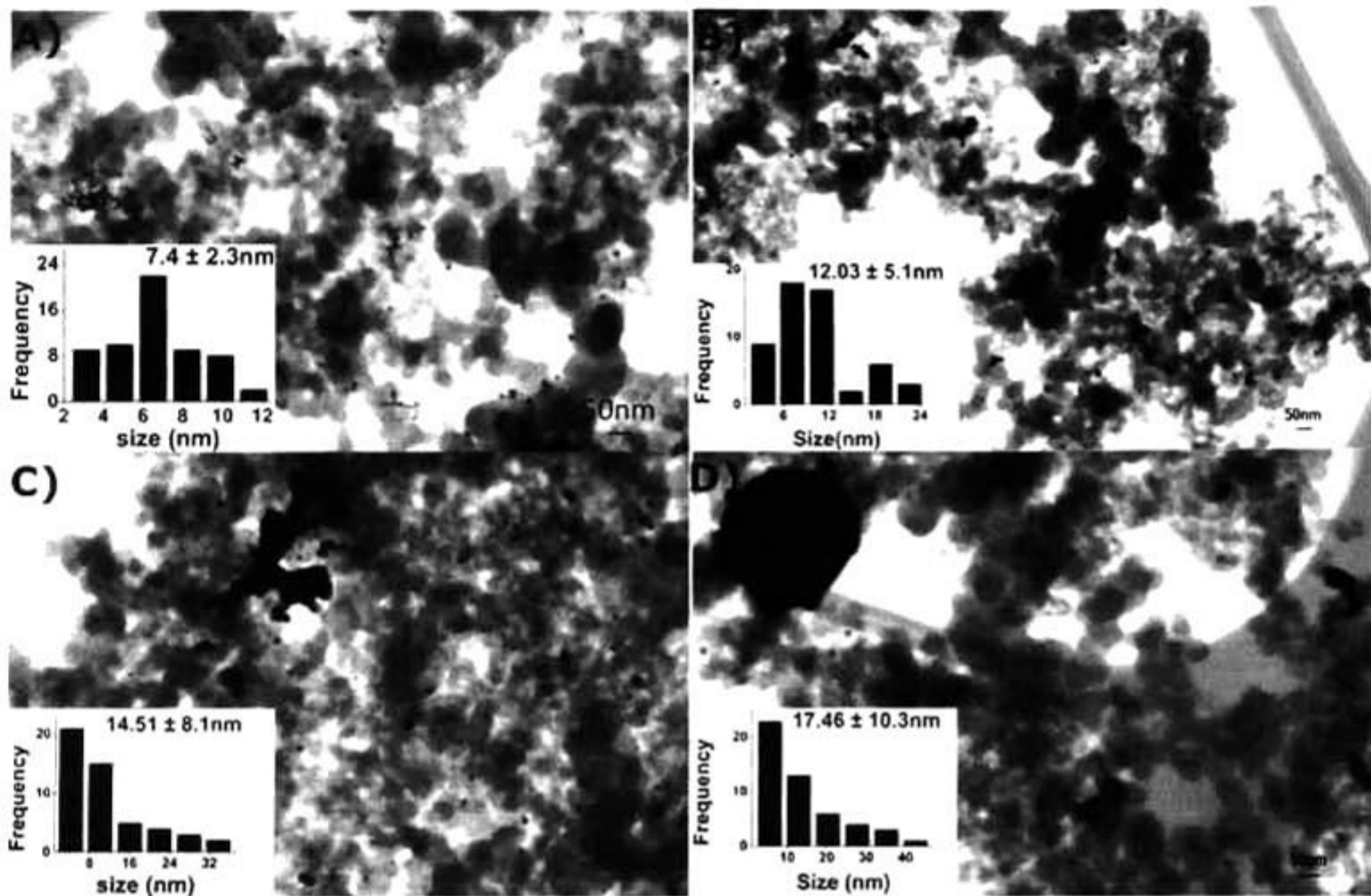


Figura 7.2, Imágenes TEM de las nanopartículas de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ tratado térmicamente a: (a) sin tratamiento, (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.

7.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Fig. 7.3 ilustra el análisis termogravimétrico llevado a cabo al carbón, en una atmósfera inerte (N_2) y en un rango de temperaturas entre 50-950°C. Los resultados demuestran un decremento en la masa del carbón respecto al incremento de la temperatura, corroborando los resultados de TEM, y demostrando que el tratamiento térmico lleva a la degradación química o electroquímica (corrosión) del carbón, y consecuentemente a la coalescencia y aglomeración de las nanopartículas de $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}$.

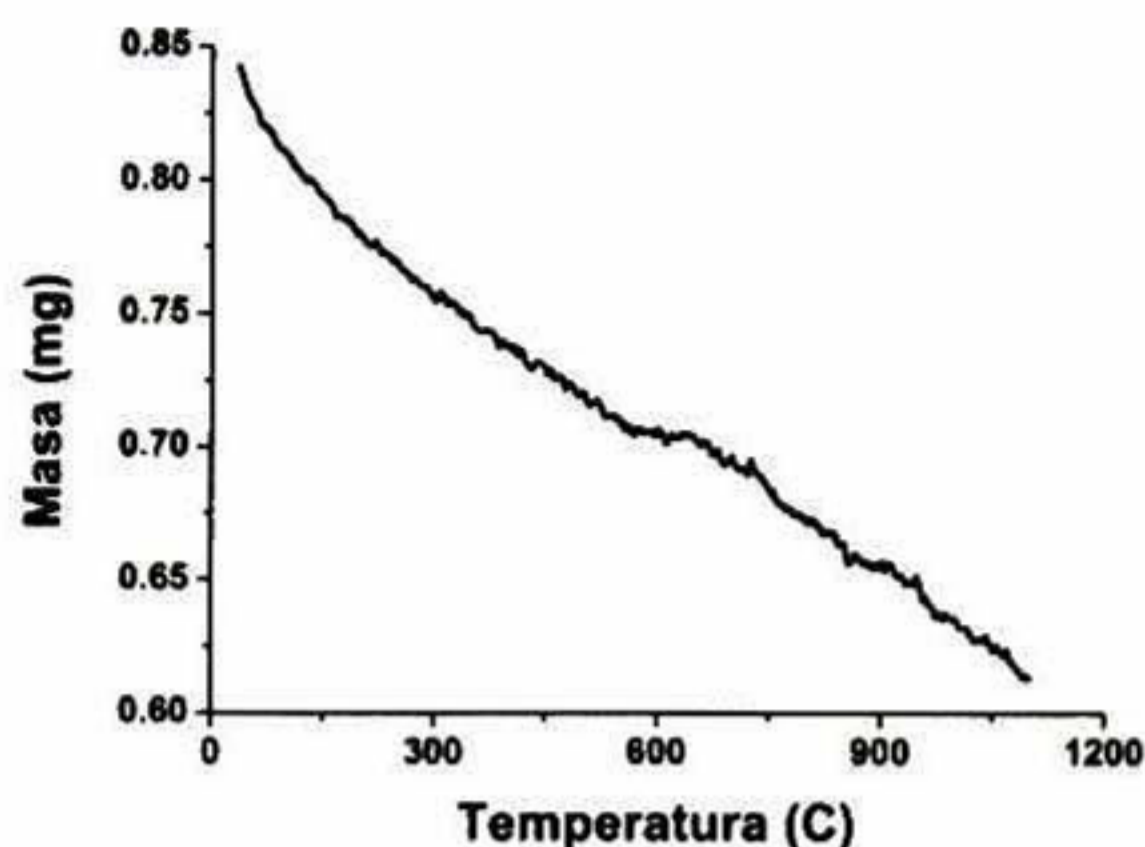


Figura 7.3, Análisis TGA del Carbón utilizado como soporte de las nanopartículas de $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.7}/C$.

7.2 Caracterización Electroquímica

7.2.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

Un decremento en el área de la región de absorción y desorción de hidrógeno con el incremento de la severidad del tratamiento térmico fue observado en los voltamperogramas cíclicos de la Fig. 7.4A, sugiriendo que el incremento en el tamaño de las partículas y la aglomeración observada en las imágenes TEM, genera un disminución de sitios activos.

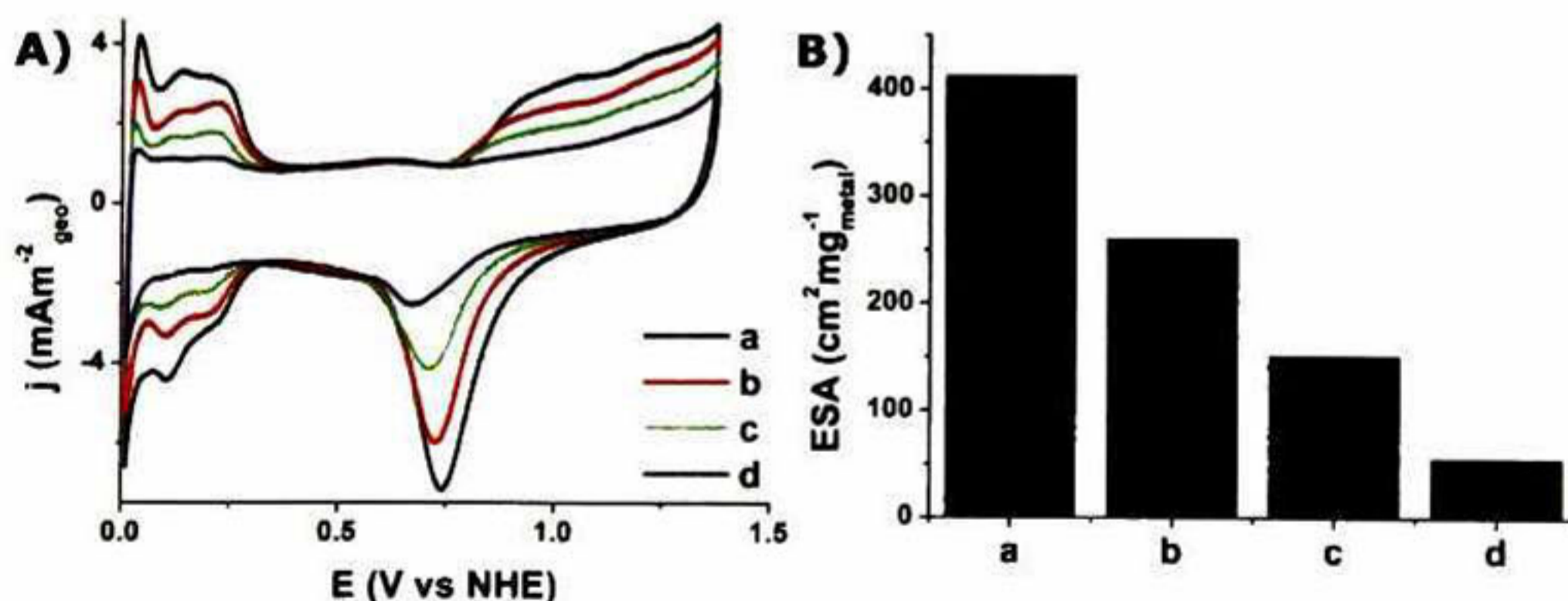


Figura 7.4, A) Voltamperogramas cíclicos a $50\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$, B) Área electroquímicamente activa para $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.7}/C$ (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C , (c) 500°C y (d) 800°C .

Los valores del área electroquímicamente activa (ESA, Fig. 7.4B), confirma el decremento de sitios activos conforme a la severidad del tratamiento térmico (Tabla 7.3) y demuestra que mayores tamaños de partícula y la presencia de mayores aglomerados repercuten de manera adversa sobre el área electroactiva del catalizador ($\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}$).

7.2.2 Voltamperometría Lineal de Electrodo de Disco Rotatorio (LV-RDE)

La Fig. 7.5B ilustra las pendientes de Koutecky-Levich (K-L, i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$), construidas a partir de la densidad de corriente (j) a un potencial de 0.68V para los voltamperogramas lineales obtenidos a distintas velocidades de rotación del electrodo de trabajo (Fig 7.5A).

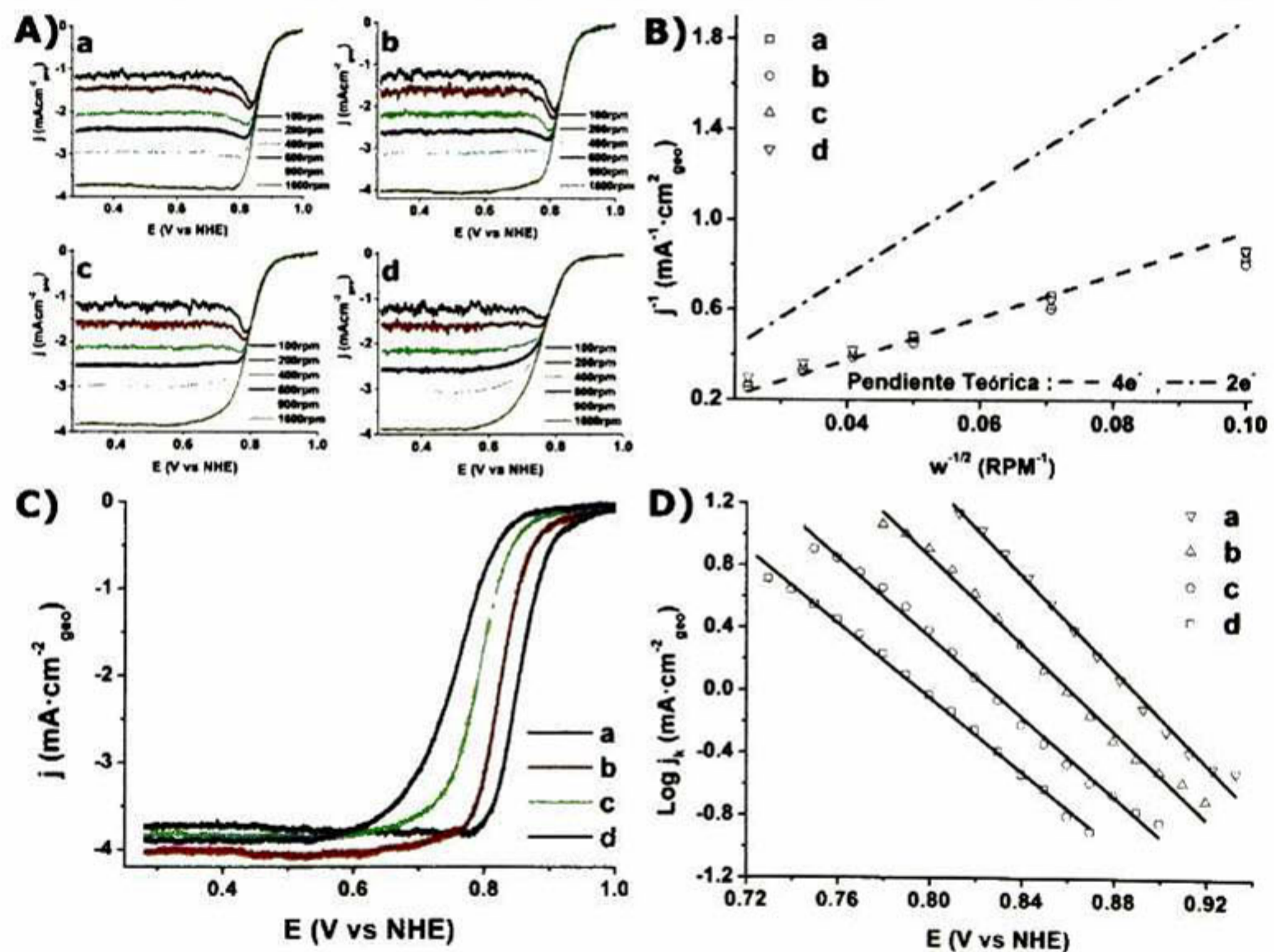


Figura 7.5, A) Voltamperograma lineal obtenidos a distintas revoluciones, B) Curvas de Koutecky-Levich, C) Voltamperogramas lineales a 1600rpm, D) Curvas de Tafel para $\text{Ag}@\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ (a) sin tratamiento y tratado térmicamente a: (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.

Pendientes de K-L muy cercanas a la pendiente teórica ($10.63 \times 10^{-2} \text{mAcm}^{-2} \text{rpm}^{-0.5}$) para un mecanismo de reducción de oxígeno, a través de la transferencia de 4 electrones para la formación directa de agua, fueron obtenidos en todos casos^[93]. Además el análisis de las curvas de Tafel (Fig. 7.5D) obtenidos a partir de los voltamperogramas lineales a 1600rpm (Fig. 7.5C), revela pendientes de Tafel (b) con valores alrededor de $2.3RTF^{-1}$ (Tabla 7.3), así como densidades de corriente intercambio (j_0) alrededor de $7 \times 10^{-6} \text{mAcm}^{-2}$, para todos los catalizadores. Estos resultados sugieren que el paso determinante en el mecanismo de la RRO, es la transferencia del primer electrón al oxígeno absorbido sobre la superficie del catalizador^[94] y demuestra que la cinética de la RRO no se modifica de manera significativa para la estructura $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}$ con tamaños de partícula promedio entre 7 y 17nm.

7.2.3 Actividad Másica y Específica

La Figura 7.6 muestra las graficas de actividad específica (corriente por unidad de área activa real, j_k) y actividad másica (corriente por unidad de masa de Pt, j_m) del catalizador $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ sometido a los distintos tratamientos térmicos. Los resultados resumidos en la Tabla 7.3, revelan un decremento tanto en la actividad específica como en la actividad másica respecto al incremento de la temperatura del tratamiento térmico.

Estructuras más cristalinas en otros sistemas han llevado al mejoramiento de la actividad catalítica de la RRO^[116]. Los resultados encontrados en este estudio sugieren un mayor ordenamiento en la estructura $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ como efecto de la aplicación de altas temperaturas durante el proceso de tratamiento térmico. Sin embargo, el posible incremento en la actividad catalítica asociado al aumento en la cristalinidad de la estructura de $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ no fue observado. Estos resultados demuestran que los efectos desfavorables atribuidos al aumento en los tamaños de partícula y la generación de aglomerados de mayor tamaño (los cuales han repercutido de manera adversa sobre el ESA), han llevado hacia un decremento en la actividad catalítica sobre la RRO.

Los resultados obtenidos en este estudio, abren la posibilidad de trabajar en nuevos procesos para obtención de estructuras de $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}$ más ordenadas (los cuales han llevado al mejoramiento de la actividad catalítica de la RRO en otros sistemas^[116]), tales como la realización del tratamiento térmico a las nanoestructuras antes de ser depositadas

sobre carbón, o mediante la incorporación de nuevos soportes, tales como el uso nanotubos de carbón, los cuales han demostrado ser más estables a elevadas temperaturas^[122,123].

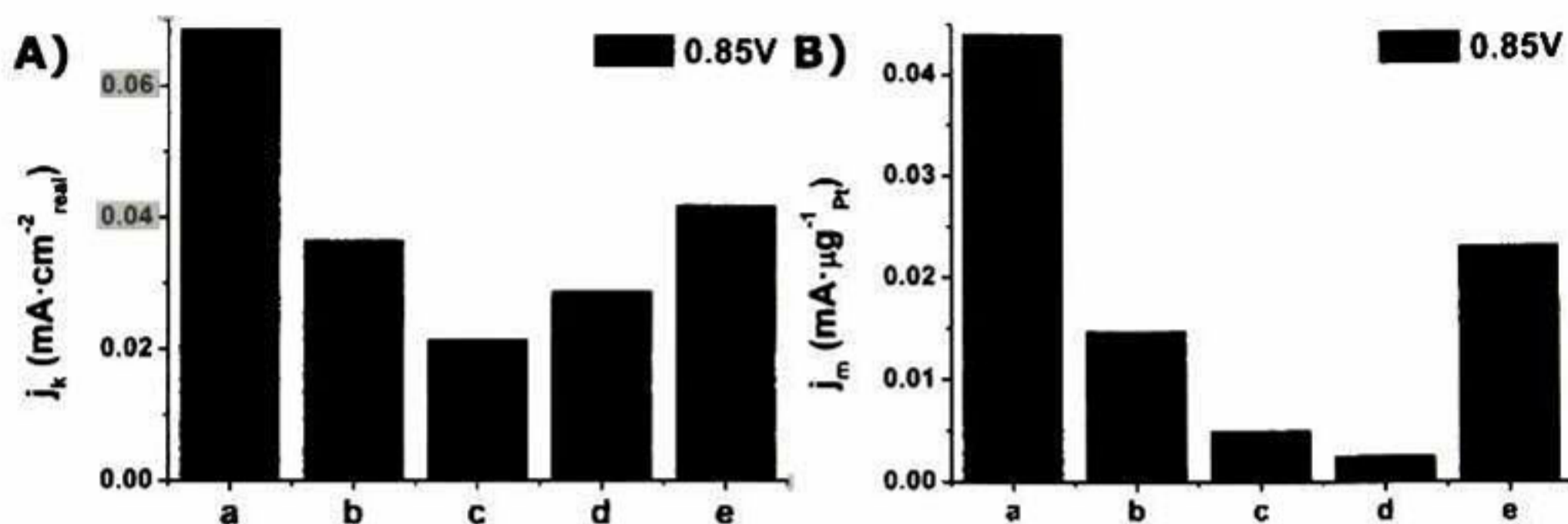


Figura 7.6, A) Actividades específicas y B) Actividades másicas para $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratado térmicamente a: (a) sin tratamiento, (b) 300°C, (c) 500°C y (d) 800°C.

Tabla 7.3, Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos mediante CV y LV-RDE

Catalizador	$B \times 10^{-2}$ ($mAcm^{-2}rpm^{-0.5}$)	j_o ($mAcm_{geom}^{-2}$)	b ($mVdec^{-1}$)	ESA ($cm^2mg_{metal}^{-1}$)	$j_{k_{0.85}}$ ($mAcm_{real}^{-2}$)	$j_{m_{0.85}}$ ($mA\mu g_{Pt}^{-1}$)
$Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$	11.93	7.31×10^{-6}	66.34	412.4	0.0686	0.0440
$(Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{300C}$	13.13	7.15×10^{-6}	71.53	260.3	0.0365	0.0148
$(Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{500C}$	13.12	7.24×10^{-6}	78.49	150.5	0.0213	0.0050
$(Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)_{800C}$	12.93	7.19×10^{-5}	84.25	55.2	0.0287	0.0025
Pt_{20}/C	10.47	2.38×10^{-6}	60.79	553.2	0.0418	0.0231

7.3 Conclusiones

La aplicación de tratamientos térmicos mayores a 300°C sobre $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ ha repercutido de manera adversa sobre sus propiedades catalíticas sobre la RRO, principalmente debido a los efectos de degradación química o electroquímica del carbón, los cuales han producido el crecimiento y aglomeración de las nanopartículas catalíticas.

CAPITULO 8. DESEMPEÑO CATALÍTICO DE LAS NANOESTRUCTURAS $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ DENTRO DE UNA PEMFC

8.1 Introducción

La actividad catalítica y los parámetros cinéticos, determinados mediante pruebas de voltamperometría lineal de electrodo de disco rotatorio (LV-RDE), realizado a la serie de catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ en los capítulos previos, demostraron las múltiples ventajas en la incorporación de átomos de Pt y Pd sobre la superficie de las nanopartículas de Ag. Dentro de la serie de catalizadores estudiados, $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ demostró ser el material con las mejores propiedades catalíticas sobre la RRO, haciéndolo un potencial candidato para ser incorporado como cátodo dentro de una PEMFC. Este capítulo tiene la finalidad de corroborar los resultados obtenidos en las pruebas de LV-RDE, y demostrar que $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, el cual ha revelado las mejores propiedades catalíticas, es capaz de ser incorporado como cátodo para catalizar la RRO dentro de PEMFC. De manera adicional, los catalizadores que obtuvieron los mejores desempeños para la RRO, fueron incorporados como ánodos para catalizar la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) dentro de la PEMFC. Estamos seguros, que este primer trabajo, con este tipo de nuevas estructuras, así como este primer estudio del funcionamiento de estos catalizadores dentro de una PEMFC, servirán de base para otros estudios, así como para el mejoramiento y la optimización de nuevos catalizadores con estructura $M_1@Pt_xM_2/C$.

8.2 Proceso de Realización del Ensamble Cátodo-Membrana-Electrodo y Parámetros de Medición.

El procedimiento previo a la caracterización de los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ en una monocelda de combustible, consistió en la limpieza de la membrana, la preparación del cátodo y la preparación del ensamble.

El proceso de limpieza de la membrana de Nafion utilizada como electrolito dentro de la celda combustible, consistió en mantener sumergida a la membrana, por periodos de 1 hora, en las siguientes soluciones y en el siguiente orden:

1. Peróxido de hidrógeno al 3%.
2. Agua desionizada.
3. Ácido sulfúrico 0.5M.
4. Agua desionizada.

La elaboración del cátodo fue llevado a cabo mediante la preparación de una tinta catalítica conteniendo 600 μ l de isopropanol, 80 μ l de Nafion y 4mg de catalizador, los cuales fueron mezclados en un baño ultrasónico durante 30min. Posteriormente, la tinta fue depositada sobre un difusor de gases de tela de carbón de 2x2cm y secado a 80°C. El procedimiento anterior llevo a una concentración del catalizador ($\text{Ag}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$) sobre la tela de carbón de 1mgcm^{-2}

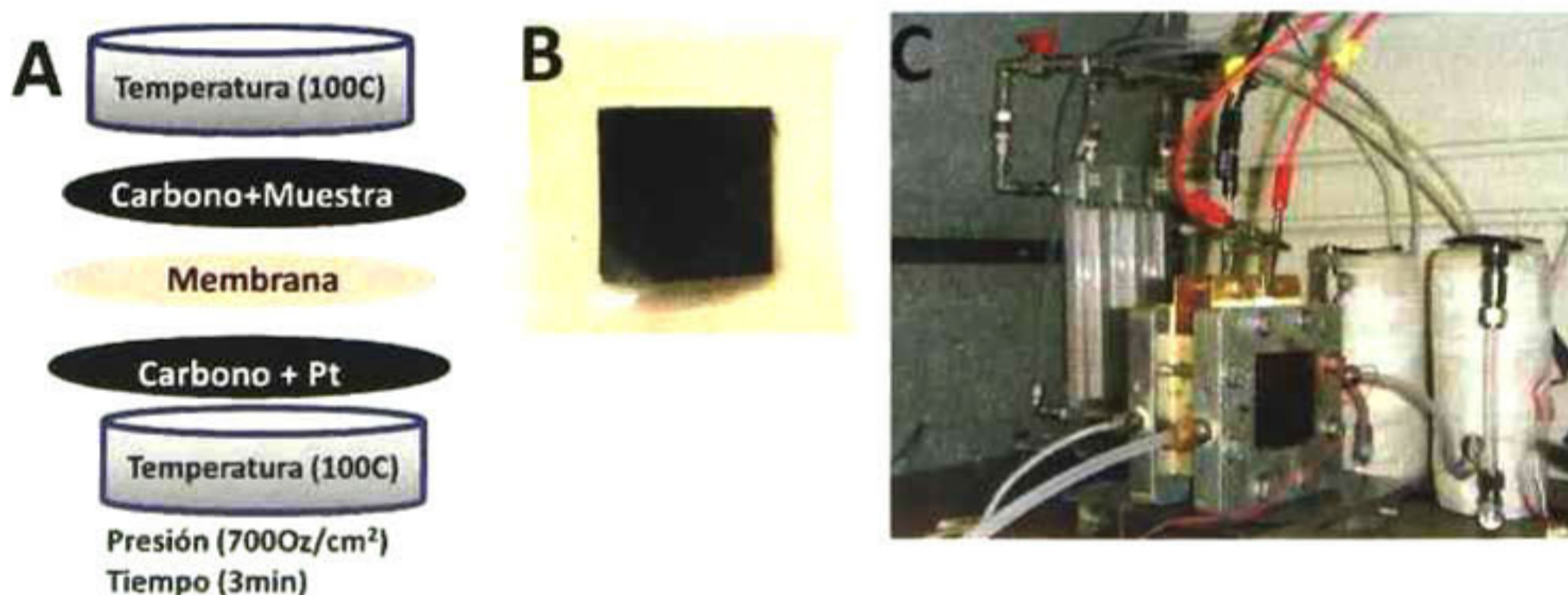


Figura 8.1, A) Proceso esquemático para la realización del ensamble, B) Ensamble (Cátodo+membrana+ánodo), C) Monocelda utilizada para la caracterización de los catalizadores $\text{Ag}@\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$.

El último paso, fue la elaboración del los ensambles (Fig. 8.1B) mediante un proceso de prensado en caliente (Fig. 8.1A). Este último paso consistió en someter a un ánodo comercial (Pt sobre una capa difusora de tela de carbón), la membrana y el cátodo, a una presión de 1950kPa ($700\text{Oz}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una temperatura de 100°C en una atmosfera de aire

durante 3min. Las condiciones de la tinta catalítica, así como la presión, temperatura y tiempo del proceso de prensado en caliente fueron elegidas como resultado de un estudio previo. La desempeño de los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ como cátodos dentro de la monocelda (Fig. 8.1C) fue llevada a cabo a temperatura ambiente, usando hidrógeno y oxígeno de alta pureza como gases de reacción y con un flujo aproximado de 100mL/min.

8.3 Desempeño Electrocatódico de las Nanoestructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ en una PEMFC

La Figura 8.2 muestra las curvas comparativas de voltaje de la celda y la densidad de potencia versus la densidad de corriente para los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ y para los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratados térmicamente. Los resultados revelan un incremento en la potencia de la celda de combustible con el incremento en el contenido de Pd y Pt en las nanoestructuras $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_y/C$ (Fig. 8.2A) y $\text{Ag}@Pt_yPd_{0.1}/C$ (Fig. 8.2B), respectivamente. Además, el incremento de los contenidos de Pt y Pd en una relación equimolar llevó a un incremento en el desempeño catalítico (Fig. 8.2C). Adicionalmente, un decremento en el desempeño fue observado para los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratados térmicamente (Fig. 8.2D). Estos resultados, concuerdan perfectamente con las tendencias observadas previamente durante el análisis de actividades catalíticas llevadas a cabo en los capítulos 6 y 7, y corroboran, que nanoestructuras compuestas de un núcleo de Ag enriquecidas superficialmente por átomos de Pt y Pd, son materiales que pueden ser utilizados como cátodos dentro de una PEMFC.

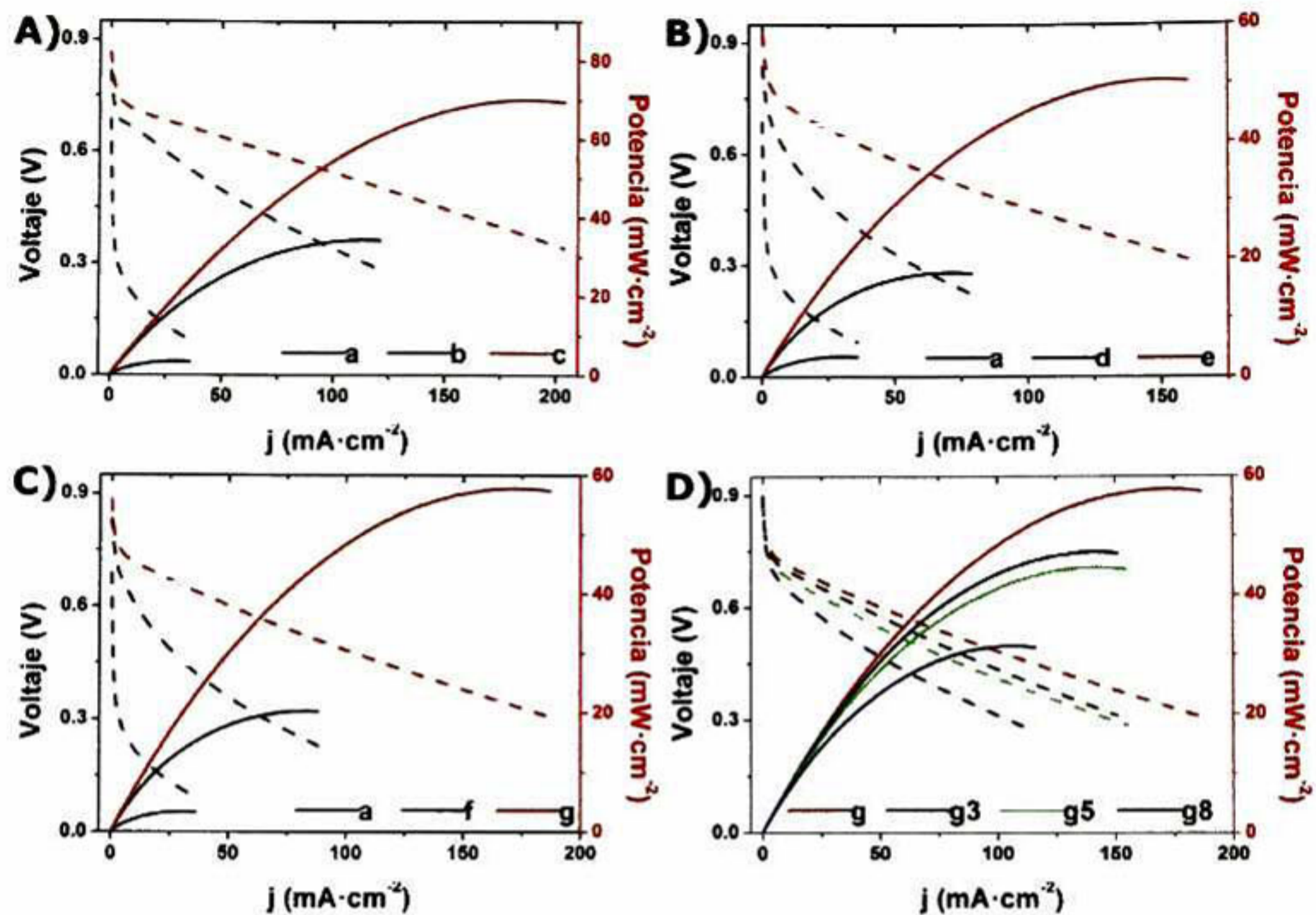


Figura 8.2, Gráficos comparativos del desempeño de una celda de combustible para los catalizadores $Ag@Pt_xPd_y/C$ respecto al incremento en el contenido de A) Pd, B) Pt, C) Pt y Pd en una relación equimolar. D) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ sometido a diferentes temperaturas de tratado térmico. Las correspondientes etiquetas de identificación son: (a) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C$, (b) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$, (c) $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, (d) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C$, (e) $Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$, (f) $Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.2}/C$, (g) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, (g3) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratado a $300^\circ C$, (g5) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratado a $500^\circ C$ y (g8) $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ tratado a $800^\circ C$.

La Figura 8.3, muestra los gráficos comparativos de los catalizadores con los mejores desempeños de las distintas series comparativas ilustradas de la Fig. 8.2. En este sentido, $Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, el cual mostró el mejor desempeño para la serie de catalizadores $Ag@Pt_{0.1}Pd_y/C$, reveló una potencia máxima de 70mWcm^{-2} a 0.37V , mientras que para la serie de catalizadores $Ag@Pt_xPd_{0.1}/C$, el mejor catalizador ($Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C$) mostró una potencia máxima de 51mWcm^{-2} a 0.33V . Por otra parte, el mejor desempeño para los catalizadores con relaciones equimolares fue mostrada por $Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ con una potencia máxima de 58mWcm^{-2} a 0.33V . Adicionalmente, el catalizador comercial Pt_{20}/C reveló una densidad de potencia de 86mWcm^{-2} a 0.38V . La Fig. 8.3B revela para Pt_{20}/C una

densidad de potencia de alrededor de 1.23 y 1.64 más grande respecto a $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ (Fig. 8.3B), sin embargo, hay que recordar, que la cantidad de Pt utilizado en Pt_{20}/C es alrededor de 6.7 y 2.2 más elevado que el usado en las estructuras $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, respectivamente. Considerando este hecho, y normalizando la potencia generada en la celda por unidad de masa de Pt presente en el catalizador, podemos observar que el uso de $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ como cátodos dentro de PEMFC, conlleva a la producción de energía de alrededor de 5.4 y 1.5 más barata que producirla con un cátodo hecho de Pt_{20}/C (Fig. 8.3C), respectivamente.

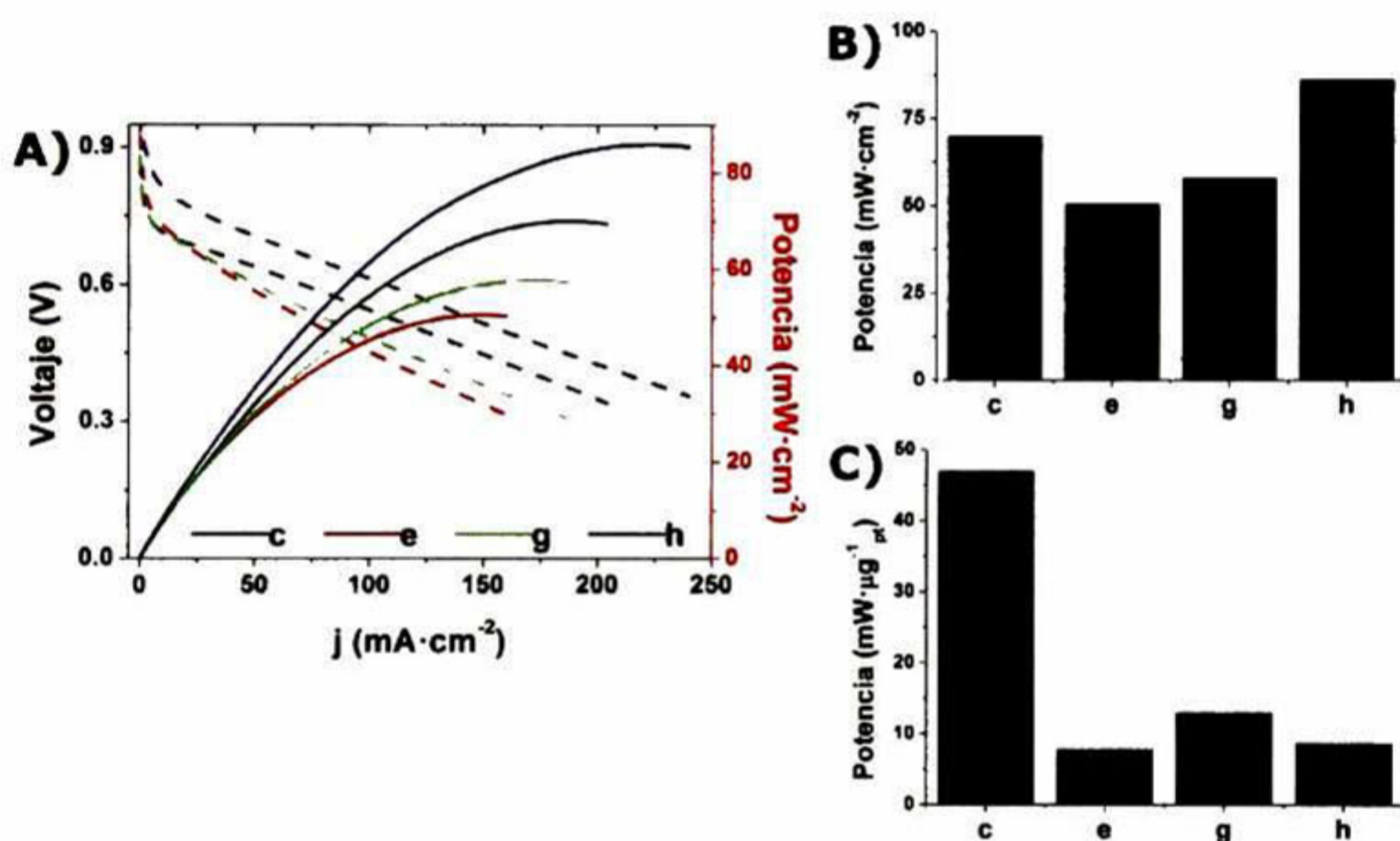


Figura 8.3, Gráficos comparativos, A) Desempeño de una celda de combustible, B) Densidad de potencia y C) Potencia másica para (c) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (e) $\text{Ag@Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.1}/\text{C}$, (g) $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ y (h) Pt_{20}/C .

Las pruebas de CV y VL-RDE, llevadas a cabo como parte de la caracterización electrocatalítica de la serie de catalizadores $\text{Ag@Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ en el capítulo 6, había mostrado a $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ como la mejor alternativa para ser usado como cátodo dentro de una PEMFC. Los resultados obtenidos en esta sección, muestran a $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$ como el catalizador con el mejor desempeño dentro de una PEMFC (dentro de la serie de catalizadores sintetizados). El mejor desempeño catalítico mostrado por $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$

respecto a $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, así como las menores densidades de potencias de ambos catalizadores respecto al catalizador comercial Pt_{20}/C , sugieren que el efecto de la presión de prensado dentro de la preparación del ensamble, el cual ha repercutido en la estructura del catalizador como puede ser observado en las mediciones de XRD (Fig. 8.4), ha repercutido en la estructura del catalizador, modificando el ambiente electrónico del Pt y llevando consecuentemente a la modificación de las propiedades catalíticas.

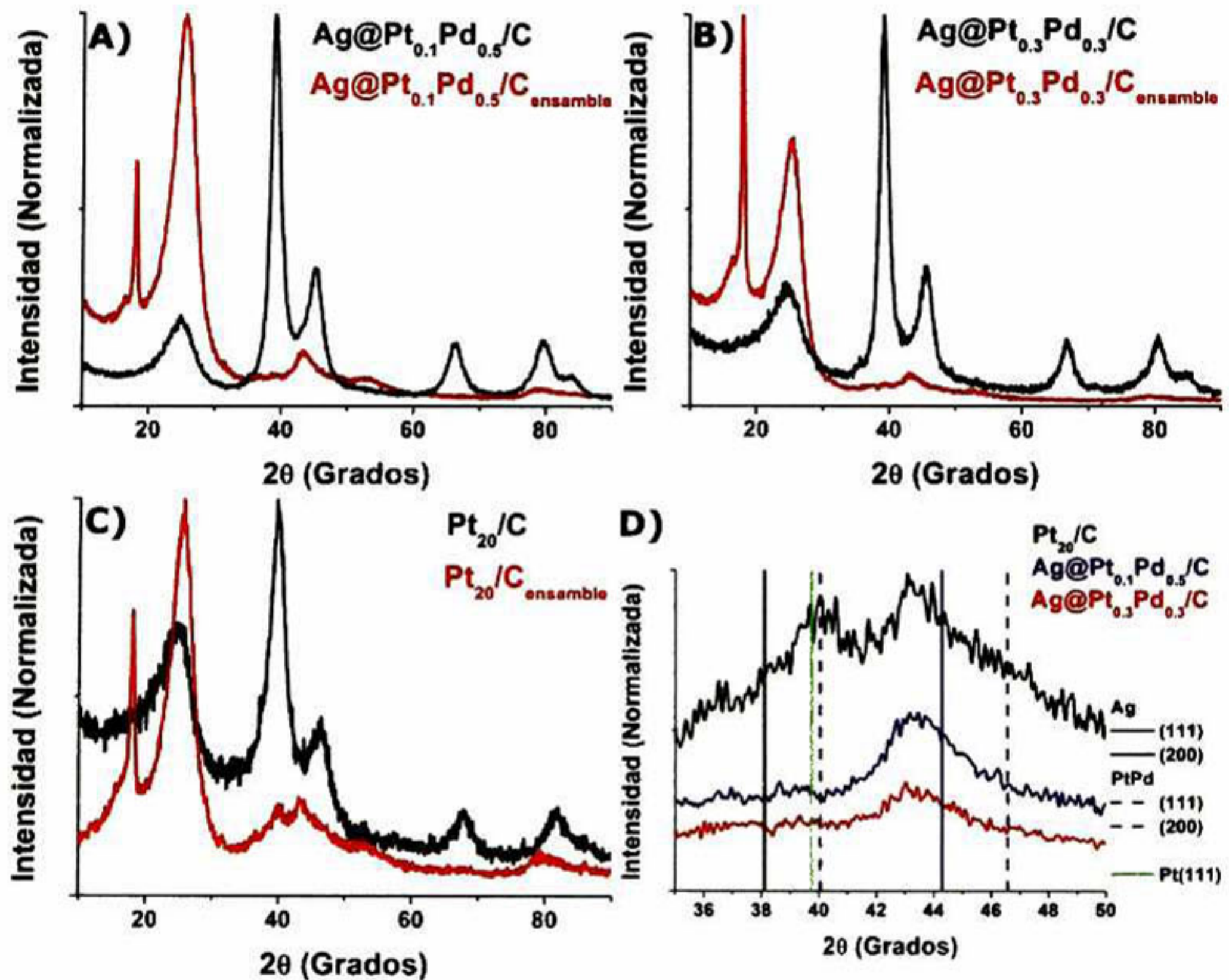


Figura 8.4, Gráficos comparativos de los patrones de XRD antes y después de la realización del proceso de prensado para la realización del ensamble de A) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (B) $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$, (C) Pt_{20}/C , D) Zoom en la región de aparición del nuevo pico de difracción ($36\text{-}50^\circ$)

Como se discutió en el capítulo 6, los patrones de difracción de las estructuras $\text{Ag@Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ eran caracterizados por un pico a 25° asociados a la estructuras grafíticas del carbón, este pico se muestra inalterable respecto al prensado. Por otra parte, un nuevo pico

por debajo de 20° se hizo presente, este nuevo pico es atribuido a las estructuras gráficas características de la tela de carbón utilizado como capa difusora de gases (Anexo 2). Adicionalmente, como se discutió en el capítulo 6, los picos de difracción de las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ son dependientes de la naturaleza y la relación de los elementos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag. Después del proceso de prensado, la desaparición total de los picos característicos de la estructura $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ y $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, así como la aparición de un nuevo pico para los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y Pt_{20}/C alrededor de 43° , demuestra que el proceso durante la preparación de los ensambles, ha llevado a una modificación estructural tanto de los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ como del catalizador comercial. La aparición de este nuevo pico de difracción en el mismo ángulo (Fig. 8.4D) en las estructuras $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, sugiere que este cambio estructural es dependiente de la presión utilizada durante el proceso de prensado, más que de la naturaleza y la relación de los elementos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag. Por lo tanto, las mejores propiedades catalíticas reveladas por $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ respecto a $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$, demuestra que la aplicación de una presión de 1950kPa durante el proceso de preparación del ensamble, ha repercutido en la estructura del catalizador, sugiriendo una modificación del ambiente electrónico del Pt, el cual ha llevado consecuentemente a un ambiente electrónico más favorable para la RRO sobre las nanoestructuras de $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ con la más alta relación de Pd/Pt ($\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$). De manera adicional, estos resultados sugieren, que los cambios estructurales, producidos como consecuencia de la presión aplicada a las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ han llevado al mejoramiento de las propiedades electrocatalíticas en estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ ricas en paladio por sobre las estructuras ricas en platino, las estructuras equimolares de Pt y Pd y por sobre las el catalizador comercial Pt_{20}/C , como puede ser observado en la Tabla 8.1. Estos resultados demuestran que $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ y $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ e incluso $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C$ son tres nuevos catalizadores, que pueden ser incorporados como cátodos dentro de motores eléctricos trabajando con una PEMFC, capaces de producir altas densidades de potencias a un menor costo comparado con catalizadores comerciales de alto contenido de platino.

Tabla 8.1, Potencias máximas obtenidas dentro de una PEMFC

Catalizador	Cátodo para la RRO		Ánodo para la ROH	
	$Potencia_{max}$ ($mWcm^{-2}$)	$Potencia_{max}$ ($mW\mu g_{Pt}^{-1}$)	$Potencia_{max}$ ($mWcm^{-2}$)	$Potencia_{max}$ ($mW\mu g_{Pt}^{-1}$)
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.1} /C	3.41	2.30	--	--
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.3} /C	34.38	23.15	--	--
Ag@Pt _{0.1} Pd _{0.5} /C	70.06	47.00	82.74	55.72
Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.1} /C	17.70	3.97	--	--
Ag@Pt _{0.5} Pd _{0.1} /C	50.53	7.85	--	--
Ag@Pt _{0.2} Pd _{0.2} /C	20.29	6.83	--	--
Ag@Pt _{0.3} Pd _{0.3} /C	57.85	12.99	86.22	19.35
Pt ₂₀ /C	85.93	8.68	93.81	9.84

8.4 Desempeño anódico de las Nanoestructuras Ag@Pt_xPd_y/C en una PEMFC

El catalizador con el mejor desempeño en las pruebas de LV-RDE (Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C), así como el catalizador con mejor desempeño en una celda de combustible (Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C) y el catalizador comercial Pt₂₀/C, fueron evaluados como ánodos dentro de la monocelda para catalizar la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). Las condiciones de mediciones fueron las mismas en las que se llevaron a cabo las pruebas de desempeño catódico (sección 8.1.2), siendo utilizado en esta ocasión, un cátodo comercial (Pt sobre una capa difusora de tela de carbón) para catalizar la RRO.

La densidad de potencia mostrado por electrocatalizadores para la oxidación del hidrógeno fueron muy similares (Fig. 8.5A-B), alcanzando valores de potencia máxima alrededor de 83, 86 y 94 $mWcm^{-2}$ para Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C, Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C y Pt₂₀/C, respectivamente (Tabla 8.1). Además, la potencia máxima producida en la celda de combustible normalizada por unidad de masa de Pt (Fig. 8.5C), revela nuevamente, que el uso de las estructuras Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C y Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C conlleva a una disminución en el costo energético (Tabla 8.1). Los resultados anteriores demuestran que el uso de ánodos de Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C y Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C en una PEMFC conlleva a la producción de energía de

alrededor de 5.7 y 2 veces más barata que producirla con un ánodo hecho de Pt_{20}/C (Fig. 8.5C), respectivamente.

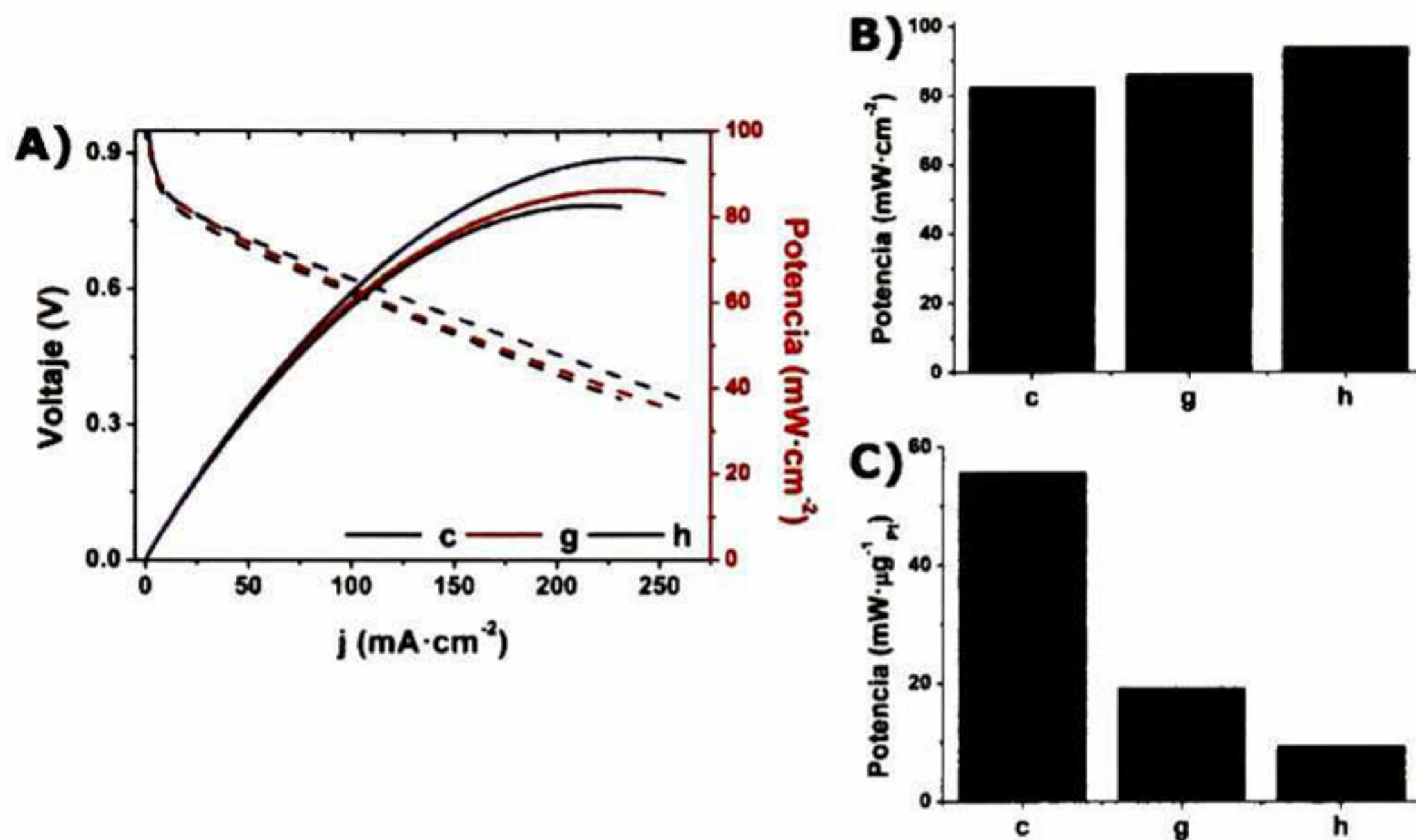


Figura 8.5, Gráficos comparativos, A) Desempeño de una celda de combustible, B) Densidad de potencia y C) Potencia másica para (c) $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/\text{C}$, (g) $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/\text{C}$ y (h) Pt_{20}/C .

Debido a que el hidrógeno puede contener pequeñas trazas ($50\text{ppm}<$) de monóxido de carbono (CO), los desempeños anódicos de $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/\text{C}$, $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/\text{C}$ y Pt_{20}/C fueron evaluadas en presencia de altas concentraciones de CO (Fig. 8.6). Un claro efecto de envenenamiento, el cual repercutió de manera adversa sobre la densidad de potencia, fue observada para todos los catalizadores. Estos resultados demuestran que $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/\text{C}$ y $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/\text{C}$ son altamente activos para la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH), capaces de generar altos desempeños de una celda de combustible con menores costos respecto al platino comercial Pt_{20}/C , y que por lo tanto, puede ser utilizados como ánodos dentro de motores eléctricos trabajando con un PEMFC e hidrógeno de alta pureza (libre de CO).

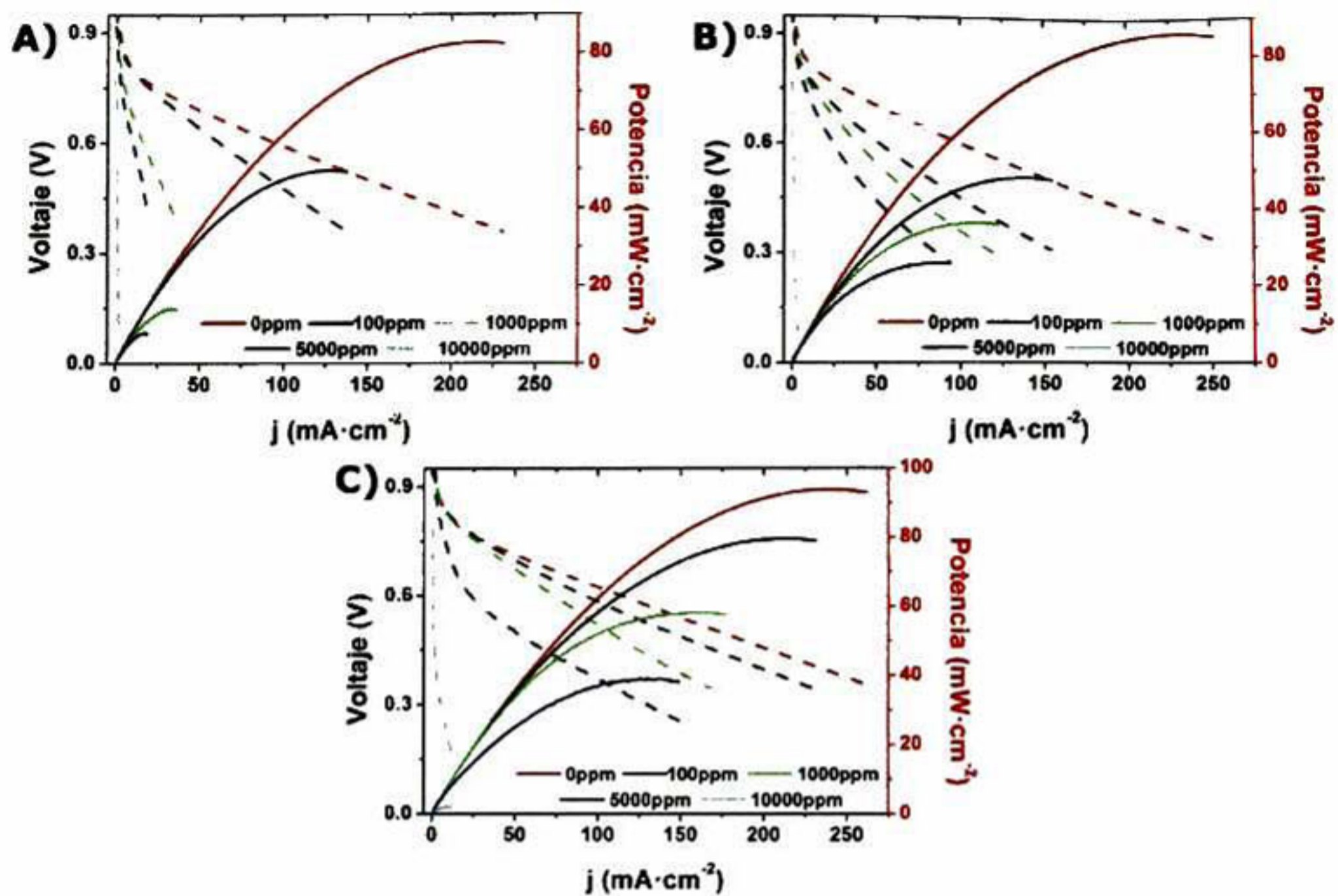


Figura 8.6, Gráficos comparativos de la resistencia al envenenamiento por CO para los catalizadores: A) $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, (B) $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ y (C) Pt_{20}/C .

8.5 Conclusiones

El desempeño de los catalizadores $\text{Ag@Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ ha demostrado ser dependiente de la naturaleza y concentración de los átomos de Pt y Pd sobre la superficie de Ag, corroborando los resultados obtenidos en el capítulo 6. La preparación del ensamble modifica la estructura de los catalizadores $\text{Ag@Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$ y por lo tanto su desempeño dentro de una PEMFC. Los altos desempeños mostrados por los catalizadores $\text{Ag@Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}/\text{C}$ y $\text{Ag@Pt}_{0.1}\text{Pd}_{0.5}/\text{C}$, demuestran que estas nanoestructuras ya pueden ser utilizadas como ánodos y cátodos dentro de motores eléctricos trabajando con una PEMFC (con hidrógeno de alta pureza y oxígeno como gases de reacción), siendo la producción de energía con menor costo una de sus principales ventajas.

CAPITULO 9. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

9.1 Conclusiones Generales

El trabajo de esta tesis ha cumplido con los objetivos propuestos inicialmente. Los resultados obtenidos demuestran la factibilidad de la incorporación de átomos de platino y paladio sobre la superficie de las nanopartículas de plata, el cual ha llevado a la obtención de catalizadores tipo $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$. La naturaleza del soporte, el porcentaje de carga metálica sobre la superficie del soporte, la naturaleza y la relación de los elementos superficiales sobre las nanopartículas de plata, así como la temperatura, han demostrado producir cambios sobre las propiedades fisicoquímicas y consecuentemente sobre las propiedades electrocatalíticas de las nanoestructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$. Adicionalmente, cada uno de los parámetros antes mencionados han demostrado ser un posible ruta para el mejoramiento de las propiedades catalíticas. Por otra parte, las pruebas dentro de una PEMFC han demostrado que las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ pueden catalizar la RRO, además de demostrar que los catalizadores $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$, pueden ser incorporados como cátodos dentro de motores eléctricos trabajando con una PEMFC, siendo la producción de energía con menor costo una de sus principales ventajas. Adicionalmente, un primer estudio acerca del comportamiento de $\text{Ag}@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C$ y $\text{Ag}@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C$ como ánodos dentro de una PEMFC, ha demostrado la factibilidad del uso de estos catalizadores para la reacción de oxidación del hidrógeno. Finalmente, este estudio abre la posibilidad de contribuir al desarrollo tecnológico y al crecimiento económico en México, a través de darle valor agregado a la plata mediante su aplicación como electrocatalizador dentro de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.

9.2 Perspectivas

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, se propone los siguientes aspectos para futuras investigaciones:

- A partir de la posibilidad de decrecer el tamaño promedio de partícula mediante la modificación de la superficie del soporte. Se propone seguir trabajando en los soportes mediante la incorporación de nuevos tratamientos al carbón, o mediante la incorporación de nuevos materiales de soportes, tales como el uso nanotubos de carbón, con la finalidad de incrementar la cantidad de sitios activos disponibles para la RRO, y reducir de manera paralela, las caídas de potencial del sistema electrocatalítico.
- El proceso de síntesis para la obtención de las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$, ha demostrado ser un proceso controlado y reproducible, en este sentido, se propone optimizar este método de síntesis, con el fin de tener un control sobre el tamaño del núcleo y el número de monocapas sobre la superficie de este núcleo, con el fin de optimizar las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y$, y por lo tanto, optimizar sus propiedades catalíticas sobre la RRO.
- Las altas actividades mostradas por los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ han sido atribuidos en parte al efecto del substrato (Ag) de los átomos de Pt y Pd, en base a esto, se propone cambiar la naturaleza del núcleo, con el fin de buscar un mayor efecto sinérgico entre los elementos superficiales y el substrato.
- Es claro, que un conjunto de factores han llevado a la obtención de altas actividades sobre la RRO por parte de las estructuras $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$, en este sentido, se propone un estudio teórico con el fin de lograr un mejor entendimiento de los factores y el efecto de estos factores sobre la reducción de oxígeno ocurriendo en la superficie de estas estructuras.
- El proceso de realización del ensamble ha demostrado modificar las propiedades estructurales de los catalizadores $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$, por lo que se propone realizar un estudio de diseño del proceso de ensamble, con el fin de optimizar las propiedades catalíticas de $\text{Ag}@Pt_xPd_y/C$ para la RRO dentro de la PEMFC

CAPITULO 10. REFERENCIAS

1. Ye, H. & Crooks, R. M. *Effect of elemental composition of PtPd bimetallic nanoparticles containing an average of 180 atoms on the kinetics of the electrochemical oxygen reduction reaction. J. Am. Chem. Soc.* 129, 3627–3633 (2007).
2. Li, H. et al. *Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction. J. Phys. Chem. C* 111, 5605–5617 (2007).
3. Chen, Z., Waje, M., Li, W. & Yan, Y. *Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions. Angew. Chemie Int. Ed.* 46, 4060–4063 (2007).
4. Liu, L. et al. *Enhanced oxygen reduction reaction activity and characterization of Pt-Pd/C bimetallic fuel cell catalysts with Pt-enriched surfaces in acid media. J. Phys. Chem. C* 116, 23453–23464 (2012).
5. Peng, Z. & Yang, H. *Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of Pt-on-Pd bimetallic heteronanostructures. J. Am. Chem. Soc.* 131, 7542–7543 (2009).
6. Wu, Y.-N., Liao, S.-J., Liang, Z.-X., Yang, L.-J. & Wang, R.-F. *High-performance core-shell PdPt@ Pt/C catalysts via decorating PdPt alloy cores with Pt. J. Power Sources* 194, 805–810 (2009).
7. Zhang, J. et al. *Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles. J. Phys. Chem. B* 108, 10955–10964 (2004).
8. Chen, Z., Waje, M., Li, W. & Yan, Y. *Supportless Pt and PtPd Nanotubes as Electrocatalysts for Oxygen-Reduction Reactions. Angew. Chemie* 119, 4138–4141 (2007).
9. Geol, S. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2012.* (2013).
10. Feng, Y.-Y., Zhang, G.-R., Ma, J.-H., Liu, G. & Xu, B.-Q. *Carbon-supported Pt ^ Ag nanostructures as cathode catalysts for oxygen reduction reaction. Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 3863–3872 (2011).
11. Godínez-García, A., Pérez-Robles, J. F., Martínez-Tejada, H. V. & Solorza-Feria, O. *Characterization and electrocatalytic properties of sonochemical synthesized PdAg nanoparticles. Mater. Chem. Phys.* 134, 1013–1019 (2012).

12. *Marbán, G. & Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? Int. J. Hydrogen Energy 32, 1625–1637 (2007).*
13. *Midilli, A. & Dincer, I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. Int. J. Hydrogen Energy 32, 511–524 (2007).*
14. *Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. Int. J. Hydrogen Energy 27, 235–264 (2002).*
15. *Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F. & Brandon, N. P. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. Energy Policy 36, 4356–4362 (2008).*
16. *Midilli, A., Ay, M., Dincer, I. & Rosen, M. A. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. Renew. Sustain. energy Rev. 9, 255–271 (2005).*
17. *Ball, M. & Wietschel, M. The future of hydrogen-opportunities and challenges. Int. J. Hydrogen Energy 34, 615–627 (2009).*
18. *Steele, B. C. H. & Heinzl, A. Materials for fuel-cell technologies. Nature 414, 345–352 (2001).*
19. *Bard, A. & Faulkner, L. Electrochemical methods: fundamentals and applications. (Wiley, 2000).*
20. *Zhang, J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. (Springer, 2008).*
21. *Holton, O. T. & Stevenson, J. W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Platin. Met. Rev. 57, 259–271 (2013).*
22. *Damjanovic, A., Genshaw, M. A. & Bockris, J. Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reactions. J. Chem. Phys. 45, 4057–4059 (1966).*
23. *Nilekar, A. U. & Mavrikakis, M. Improved oxygen reduction reactivity of platinum monolayers on transition metal surfaces. Surf. Sci. 602, L89–L94 (2008).*
24. *Patel, F. Catalyst Materials & Properties. (GRIN Verlag GmbH, 2014).*
25. *Khanna, S., Verma, N. & Kapila, B. Excel With Objective Questions In Chemistry. (Laxmi Publications Pvt Limited, 2006).*
26. *Bligaard, T., Nørskov, J. K. & Lundqvist, B. I. Understanding Heterogeneous Catalysis from the Fundamentals. Handb. Surf. Sci. 3, 269–340 (2008).*

27. Nørskov, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* 108, 17886–17892 (2004).
28. Stamenkovic, V. et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew. Chemie* 118, 2963–2967 (2006).
29. Shao, M., Liu, P., Zhang, J. & Adzic, R. Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. B* 111, 6772–6775 (2007).
30. Shao, M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *J. Power Sources* 196, 2433–2444 (2011).
31. Greeley, J. et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Chem.* 1, 552–556 (2009).
32. Lim, B. et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science* (80-.). 324, 1302–1305 (2009).
33. Wang, W. et al. One-step synthesis of carbon-supported Pd-Pt alloy electrocatalysts for methanol tolerant oxygen reduction. *Electrochem. commun.* 10, 1396–1399 (2008).
34. He, W. et al. Simple preparation of Pd-Pt nanoalloy catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction. *J. Power Sources* 195, 1046–1050 (2010).
35. He, W. et al. An efficient reduction route for the production of Pd-Pt nanoparticles anchored on graphene nanosheets for use as durable oxygen reduction electrocatalysts. *Carbon N. Y.* 50, 265–274 (2012).
36. Antolini, E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ. Sci.* 2, 915–931 (2009).
37. Edelstein, A. & Cammarata, R. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications.* (Taylor & Francis, 1998).
38. Rao, C., Müller, A. & Cheetham, A. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications.* (Wiley, 2006).
39. Zhao, Q. Q., Boxman, A. & Chowdhry, U. Nanotechnology in the chemical industry—opportunities and challenges. *J. Nanoparticle Res.* 5, 567–572 (2003).
40. Mamalis, A. G. Recent advances in nanotechnology. *J. Mater. Process. Technol.* 181, 52–58 (2007).
41. Zhou, B., Hermans, S. & Somorjai, G. A. *Nanotechnology in catalysis.* (Springer, 2007).

42. Zhong, C.-J. et al. *Fuel cell technology: nano-engineered multimetallic catalysts. Energy Environ. Sci.* 1, 454–466 (2008).
43. Zhong, C.-J. et al. *Nanostructured catalysts in fuel cells. Nanotechnology* 21, 62001 (2010).
44. Wang, D. et al. *Pt-decorated PdCo@Pd/C core-shell nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. J. Am. Chem. Soc.* 132, 17664–17666 (2010).
45. Yang, J., Lee, J. Y., Zhang, Q., Zhou, W. & Liu, Z. *Carbon-supported pseudo-core-shell Pd-Pt nanoparticles for ORR with and without methanol. J. Electrochem. Soc.* 155, B776–B781 (2008).
46. Shao, M. H. et al. *Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction. Langmuir* 22, 10409–10415 (2006).
47. Zhang, H. et al. *Pd@Pt core-shell nanostructures with controllable composition synthesized by a microwave method and their enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction and methanol oxidation. J. Phys. Chem. C* 114, 11861–11867 (2010).
48. Rai, M., Yadav, A. & Gade, A. *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnol. Adv.* 27, 76–83 (2009).
49. Shapiro, M. J. et al. *Chemical vapor deposition of silver films for superconducting wire applications. J. Alloys Compd.* 187, 331–349 (1992).
50. Rycenga, M. et al. *Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. Chem. Rev.* 111, 3669–3712 (2011).
51. Wagner, N., Schulze, M. & Gülzow, E. *Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells. J. Power Sources* 127, 264–272 (2004).
52. Chen, X. & Schluesener, H. J. *Nanosilver: a nanoparticle in medical application. Toxicol. Lett.* 176, 1–12 (2008).
53. Ahamed, M., AlSalhi, M. S. & Siddiqui, M. K. J. *Silver nanoparticle applications and human health. Clin. Chim. acta* 411, 1841–1848 (2010).
54. Lee, H.-K., Shim, J.-P., Shim, M.-J., Kim, S.-W. & Lee, J.-S. *Oxygen reduction behavior with silver alloy catalyst in alkaline media. Mater. Chem. Phys.* 45, 238–242 (1996).
55. Kostowskyj, M. A., Gilliam, R. J., Kirk, D. W. & Thorpe, S. J. *Silver nanowire catalysts for alkaline fuel cells. Int. J. Hydrogen Energy* 33, 5773–5778 (2008).

56. Gamburgzev, S., Petrov, K. & Appleby, A. J. Silver-carbon electrocatalyst for air cathodes in alkaline fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 32, 805–809 (2002).
57. Guo, J., Hsu, A., Chu, D. & Chen, R. Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions. *J. Phys. Chem. C* 114, 4324–4330 (2010).
58. Hansen, H. A., Rossmeisl, J. & Nørskov, J. K. Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni (111) surfaces studied by DFT. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 3722–3730 (2008).
59. Vielstich, C. H. H. and A. H. and W. *Electrochemistry.* (Wiley, 2007).
60. Wang, J. *Analytical electrochemistry.* (Wiley, 2006).
61. Perez, N. *Electrochemistry and corrosion science.* (Springer, 2004).
62. Hsueh, K. L., Gonzalez, E. R. & Srinivasan, S. Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. *Electrochim. Acta* 28, 691–697 (1983).
63. Rai, M., Duran, N. & Southam, G. *Metal nanoparticles in microbiology.* (Springer, 2011).
64. Mijatovic, D., Eijkel, J. C. T. & Van Den Berg, A. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up a review. *Lab Chip* 5, 492–500 (2005).
65. Biswas, A. et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Adv. Colloid Interface Sci.* 170, 2–27 (2012).
66. Mulfinger, L. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ.* 84, 322 (2007).
67. Henglein, A. & Giersig, M. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate. *J. Phys. Chem. B* 103, 9533–9539 (1999).
68. Kim, S. J., Ah, C. S. & Jang, D.-J. Optical fabrication of hollow platinum nanospheres by excavating the silver core of Ag@Pt nanoparticles. *Adv. Mater.* 19, 1064–1068 (2007).
69. Toshima, N., Kushihashi, K., Yonezawa, T. & Hirai, H. Colloidal dispersions of palladium-platinum bimetallic clusters protected by polymers. Preparation and application to catalysis. *Chem. Lett.* 1769–1772 (1989).

70. Wang, W. et al. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* 167, 243–249 (2007).
71. Loukrakpam, R. et al. Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction: an assessment of the structural and electrocatalytic properties. *J. Phys. Chem. C* 115, 1682–1694 (2011).
72. Nilekar, A. U. et al. Bimetallic and ternary alloys for improved oxygen reduction catalysis. *Top. Catal.* 46, 276–284 (2007).
73. Bang, J. H. & Suslick, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* 22, 1039–1059 (2010).
74. Suslick, K. S., Mdleleni, M. M. & Ries, J. T. Chemistry induced by hydrodynamic cavitation. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 9303–9304 (1997).
75. Suslick, K. S., Hammerton, D. A. & Cline, R. E. Sonochemical hot spot. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5641–5642 (1986).
76. *Nanoparticulate Materials Synthesis, Characterization, and Processing.*
77. Hayashi, Y., Sekino, T. & Niihara, K. Fabrication of various nano noble metal composite materials by ecological sono-process. in *Mater. Sci. forum* 439, 233–237 (2003).
78. Xing, Y. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 108, 19255–19259 (2004).
79. Okitsu, K., Yue, A., Tanabe, S. & Matsumoto, H. Sonochemical preparation and catalytic behavior of highly dispersed palladium nanoparticles on alumina. *Chem. Mater.* 12, 3006–3011 (2000).
80. Chen, L. et al. Characterization of Ag/Pt core-shell nanoparticles by UV--vis absorption, resonance light-scattering techniques. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 68, 484–490 (2007).
81. Tilaki, R. M., Mahdavi, S. M. & others. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media. *Appl. Phys. A* 84, 215–219 (2006).
82. Heard, S. M., Grieser, F., Barraclough, C. G. & Sanders, J. V. The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis. *J. Colloid Interface Sci.* 93, 545–555 (1983).

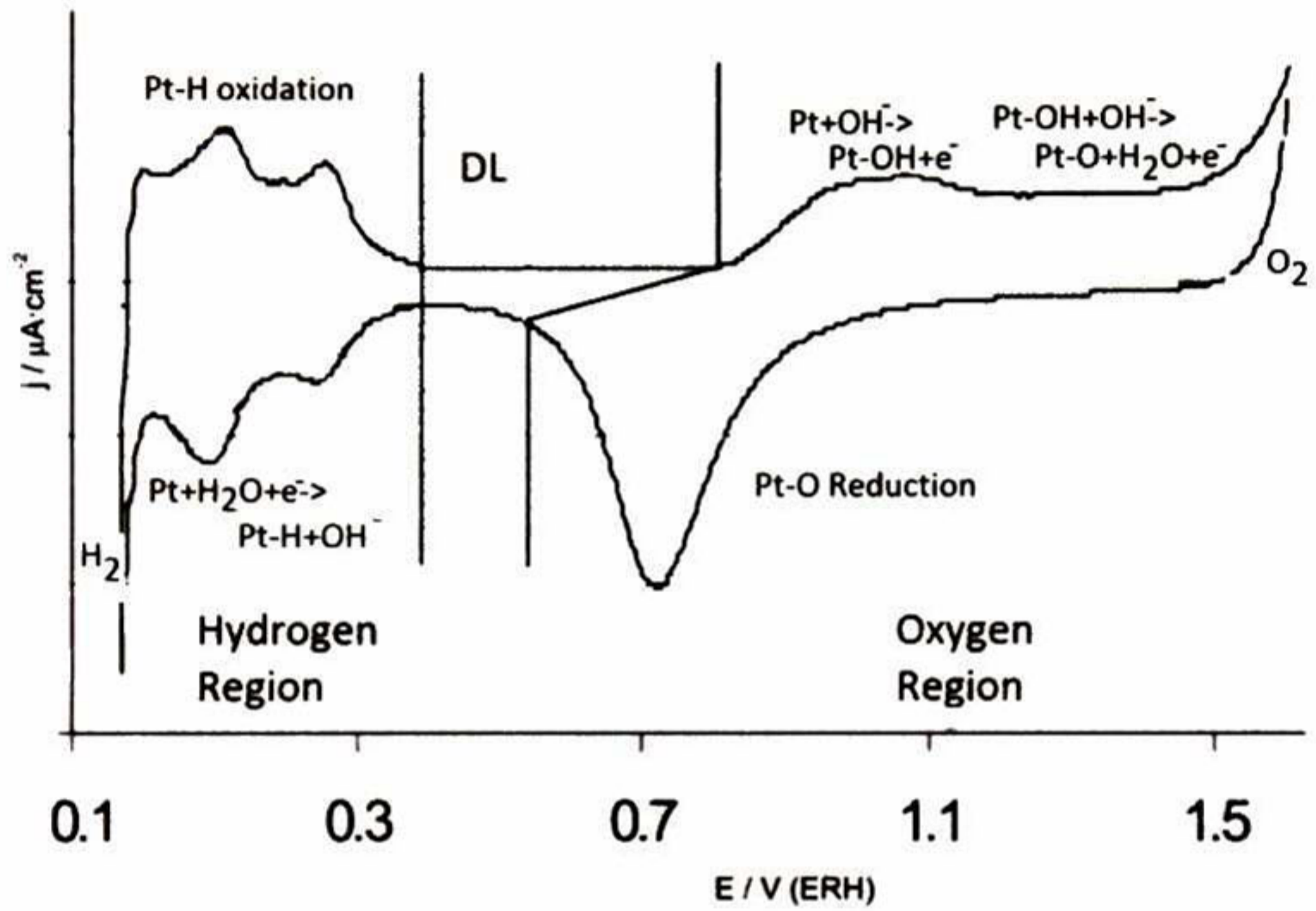
83. Yang, C.-C., Wang, Y.-Y. & Wan, C.-C. Synthesis and characterization of PVP stabilized Ag/Pd nanoparticles and its potential as an activator for electroless copper deposition. *J. Electrochem. Soc.* 152, C96–C100 (2005).
84. Esumi, K. et al. Preparation of bimetallic palladium-platinum colloids in organic solvent by solvent extraction-reduction. *Langmuir* 7, 457–459 (1991).
85. Zhao, D., Yan, B. & Xu, B.-Q. Proper alloying of Pt with underlying Ag nanoparticles leads to dramatic activity enhancement of Pt electrocatalyst. *Electrochem. commun.* 10, 884–887 (2008).
86. Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems.* (Springer, 2011).
87. Wang, D. et al. Facile Synthesis of Carbon-Supported Pd–Co Core–Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts and Their Enhanced Activity and Stability with Monolayer Pt Decoration. *Chem. Mater.* 24, 2274–2281 (2012).
88. Kuttiyiel, K. A. et al. Pt monolayer on Au-stabilized PdNi core-shell nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* 110, 267–272 (2013).
89. Zhang, J. et al. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. *J. Phys. Chem. B* 109, 22701–22704 (2005).
90. Kumar, S. M., Hidyatai, N., Herrero, J. S., Irusta, S. & Scott, K. Efficient tuning of the Pt nano-particle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 5453–5465 (2011).
91. Carmo, M., Dos Santos, A. R., Poco, J. G. R. & Linardi, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *J. Power Sources* 173, 860–866 (2007).
92. Pozio, A., De Francesco, M., Cemmi, A., Cardellini, F. & Giorgi, L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J. Power Sources* 105, 13–19 (2002).
93. Wroblowa, H. S., Razumney, G. & others. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69, 195–201 (1976).
94. Gnanamuthu, D. S. & Petrocelli, J. V. A generalized expression for the Tafel slope and the kinetics of oxygen reduction on noble metals and alloys. *J. Electrochem. Soc.* 114, 1036–1041 (1967).

95. Bevilacqua, M. et al. Improvement in the efficiency of an OrganoMetallic Fuel Cell by tuning the molecular architecture of the anode electrocatalyst and the nature of the carbon support. *Energy Environ. Sci.* 5, 8608–8620 (2012).
96. Natarajan, S. K. & Hamelin, J. Homogeneous platinum deposition on chemically modified carbon nanostructures as catalysts for PEMFCs. *Electrochim. Acta* 52, 3751–3757 (2007).
97. Yu, X. & Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* 172, 133–144 (2007).
98. Zaragoza-Martín, F., Sopena-Escario, D., Morallón, E. & de Lecea, C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells: effect of the support oxidizing treatment. *J. Power Sources* 171, 302–309 (2007).
99. Nian, Y.-R. & Teng, H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance. *J. Electrochem. Soc.* 149, A1008–A1014 (2002).
100. Kim, W. J. & Kim, D.-W. Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for electric double layer capacitors. *Electrochim. Acta* 53, 4331–4335 (2008).
101. Salitra, G., Soffer, A., Eliad, L., Cohen, Y. & Aurbach, D. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions. *J. Electrochem. Soc.* 147, 2486–2493 (2000).
102. Calvillo, L. et al. Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: effect of the surface chemistry of the support. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 9805–9814 (2011).
103. Calvillo, L., Celorrio, V., Moliner, R. & Lázaro, M. J. Influence of the support on the physicochemical properties of Pt electrocatalysts: Comparison of catalysts supported on different carbon materials. *Mater. Chem. Phys.* 127, 335–341 (2011).
104. Li, J., Ma, L., Li, X., Lu, C. & Liu, H. Effect of nitric acid pretreatment on the properties of activated carbon and supported palladium catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5478–5482 (2005).
105. Shao, M., Peles, A. & Shoemaker, K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett.* 11, 3714–3719 (2011).

106. Sebastián, D., Suelves, I., Moliner, R. & Lázaro, M. J. *The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity.* *Carbon N. Y.* 48, 4421–4431 (2010).
107. Poirier, J. A. & Stoner, G. E. *Microstructural Effects on Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Nano-Grained Thin-film Platinum in Acid Media.* *J. Electrochem. Soc.* 141, 425–430 (1994).
108. Ticianelli, E. A., Derouin, C. R. & Srinivasan, S. *Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells.* *J. Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.* 251, 275–295 (1988).
109. González-Huerta, R. G., Guzman-Guzman, A. & Solorza-Feria, O. *Optimization of Ru_xSe_y electrocatalyst loading for oxygen reduction in a PEMFC.* *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 12115–12119 (2010).
110. Nores-Pondal, F. J. et al. *Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods.* *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 8193–8203 (2009).
111. Adzic, R. R. et al. *Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts.* *Top. Catal.* 46, 249–262 (2007).
112. Shao, M.-H., Sasaki, K. & Adzic, R. R. *Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction.* *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3526–3527 (2006).
113. Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D. & Zhang, J. *Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction.* *Chem. Soc. Rev.* 39, 2184–2202 (2010).
114. Zhao, D., Wang, Y.-H., Yan, B. & Xu, B.-Q. *Manipulation of Pt/Ag nanostructures for advanced electrocatalyst.* *J. Phys. Chem. C* 113, 1242–1250 (2009).
115. Kitchin, J. R., Norskov, J. K., Barteau, M. A. & Chen, J. G. *Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces.* *Phys. Rev. Lett.* 93, 156801 (2004).
116. Wang, D. et al. *Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts.* *Nat. Mater.* 12, 81–87 (2013).
117. Xiong, L. & Manthiram, A. *Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M= Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs.* *J. Electrochem. Soc.* 152, A697–A703 (2005).

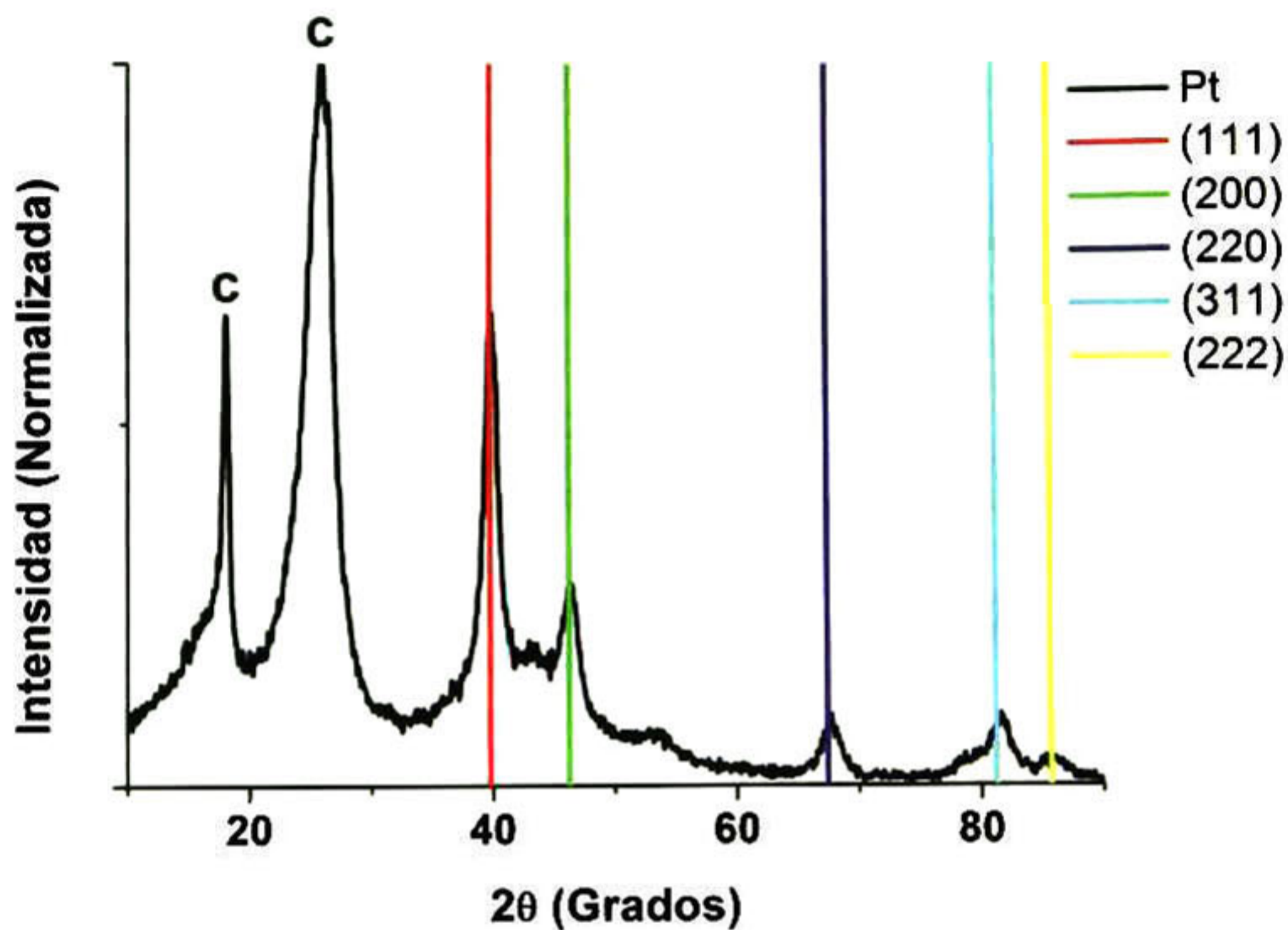
118. Zhang, L., Lee, K. & Zhang, J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochim. Acta* 52, 3088–3094 (2007).
119. Lima, F. H. B., De Castro, J. F. R., Santos, L. & Ticianelli, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. *J. Power Sources* 190, 293–300 (2009).
120. Thompsett, D. Pt alloys as oxygen reduction catalysts. *Handb. Fuel Cells* (2003).
121. Massen, C., Mortimer-Jones, T. V & Johnston, R. L. Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 4375–4388 (2002).
122. Bom, D. et al. Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry. *Nano Lett.* 2, 615–619 (2002).
123. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 253, 337–358 (2003).

ANEXOS

1. Curva Característica de Voltamperometría Cíclica para Platino^[59]

Voltamperograma característico del platino.

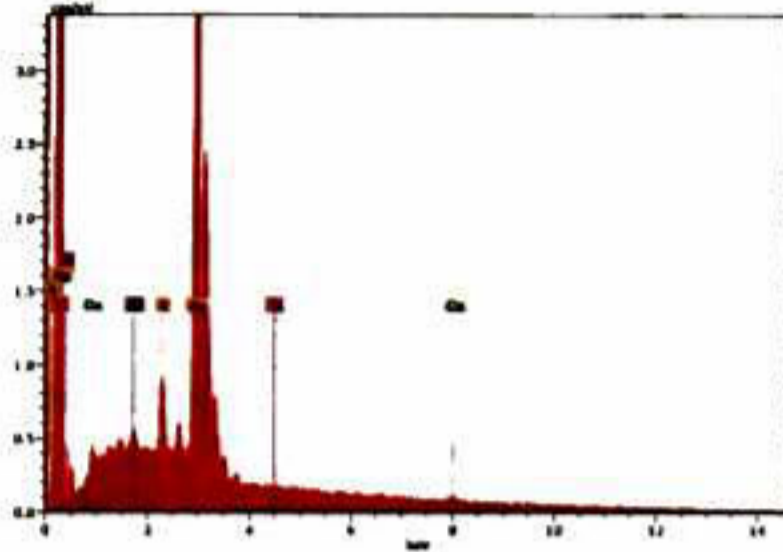
2. XRD de platino comercial utilizado en los ensambles.



Difractograma de platino embebido sobre la tela de carbón (comercial) utilizado como Ánodo en la sección 8.3, obtenido a 30kV y 20mA.

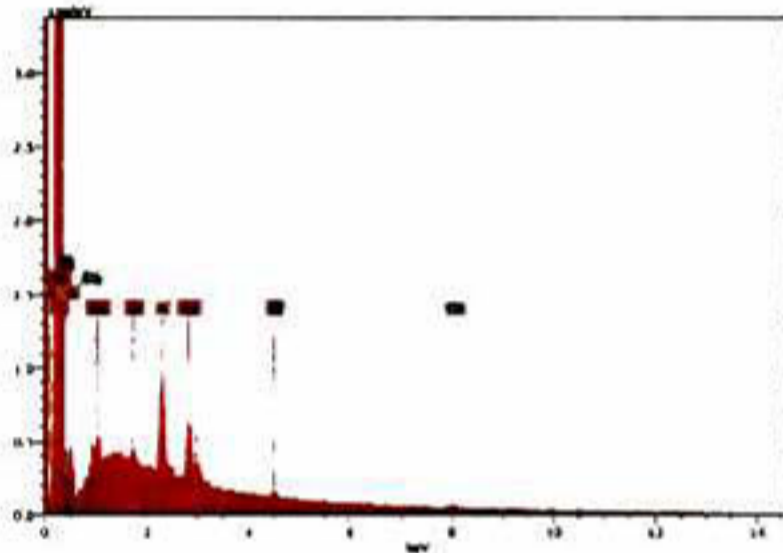
3. Análisis de Espectroscopia Dispersiva obtenido a 20kV

Capitulo 3.



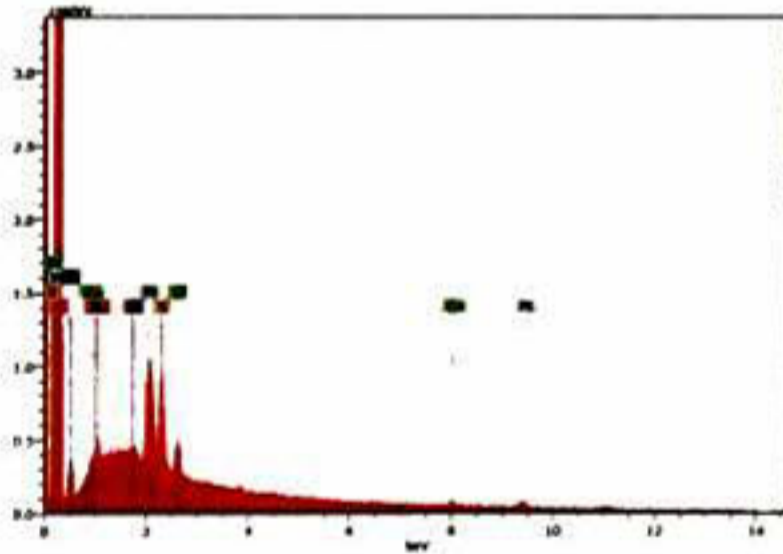
Spectrum: Ag/C.spx

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
C	6	K-series	144395	79.66	79.66	3.53
Si	14	K-series	629	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3447	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	107	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	364	0.00	0.00	0.00
Ag	47	L-series	53799	20.34	2.76	0.54
Total:			100.00	100.00	100.00	



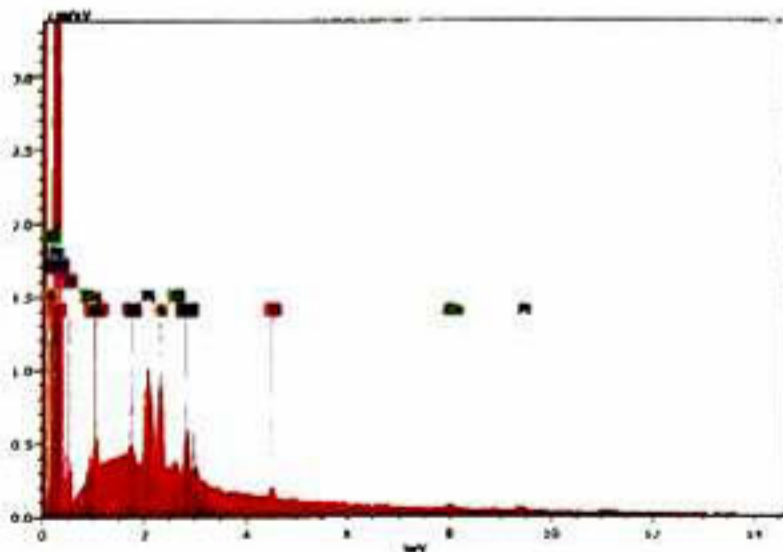
Spectrum: Pd/C.spx

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
C	6	K-series	175942	98.59	99.84	4.32
O	8	K-series	30	0.00	0.00	0.00
Na	11	K-series	828	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	489	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3609	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	301	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	238	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3785	1.41	0.16	0.06
Total:			100.00	100.00	100.00	



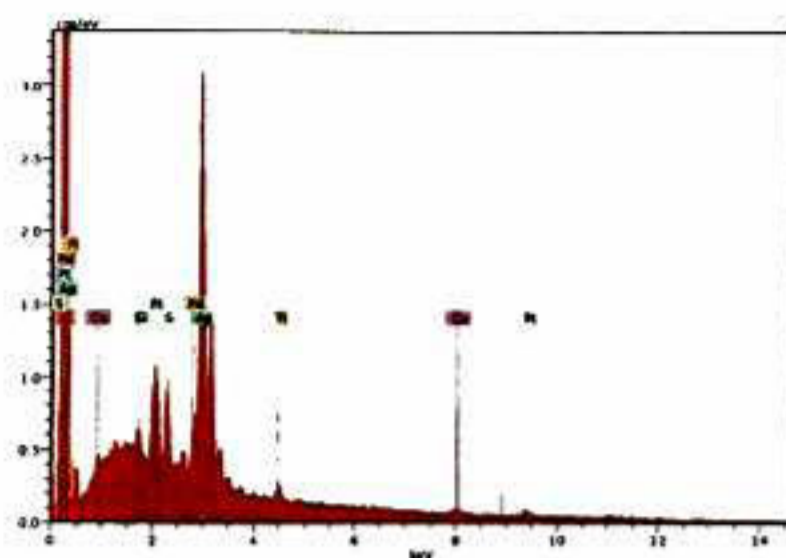
Spectrum: Pt/C.spx

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
C	6	K-series	168688	97.44	99.84	4.40
O	8	K-series	1189	0.00	0.00	0.00
Na	11	K-series	774	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	311	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3765	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	1455	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	291	0.00	0.00	0.00
Pt	78	L-series	641	2.56	0.16	0.09
Total:			100.00	100.00	100.00	



Spectrum: Pt_{0.5}Pd_{0.5}/C.spx

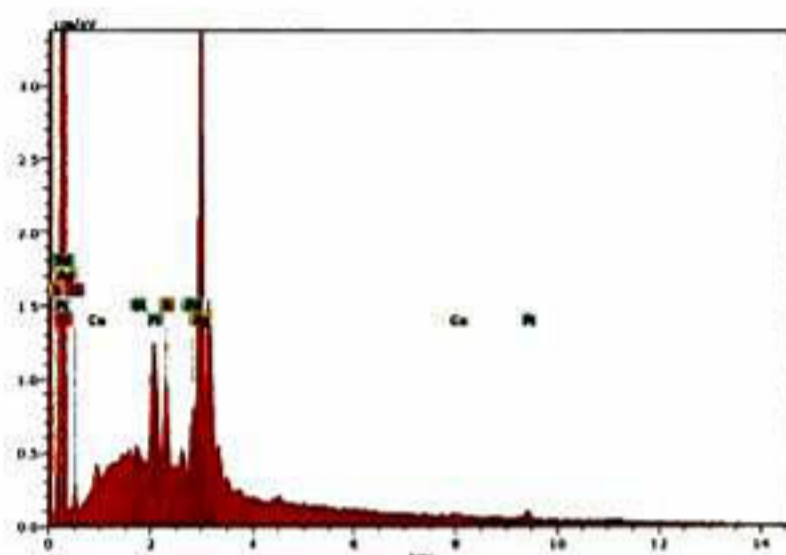
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
C	6	K-series	104602	94.72	99.57	4.32
Na	11	K-series	1006	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	500	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3690	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	670	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	552	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	338	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3168	1.68	0.20	0.07
Pt	78	L-series	599	3.59	0.23	0.11
Total:			100.00	100.00	100.00	



Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C.spx

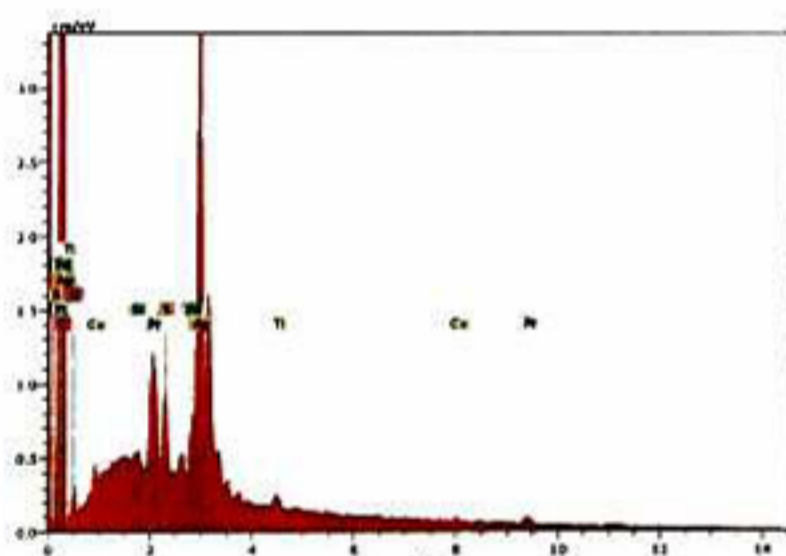
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	126172	84.46	84.46	98.15
Si	14	K-series	735	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3182	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	937	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	197	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3252	1.32	1.32	0.17
Ag	47	L-series	27222	11.45	11.45	1.48
Pt	78	L-series	615	2.77	2.77	0.20
Total:			100.00	100.00	100.00	

Capitulo 4.



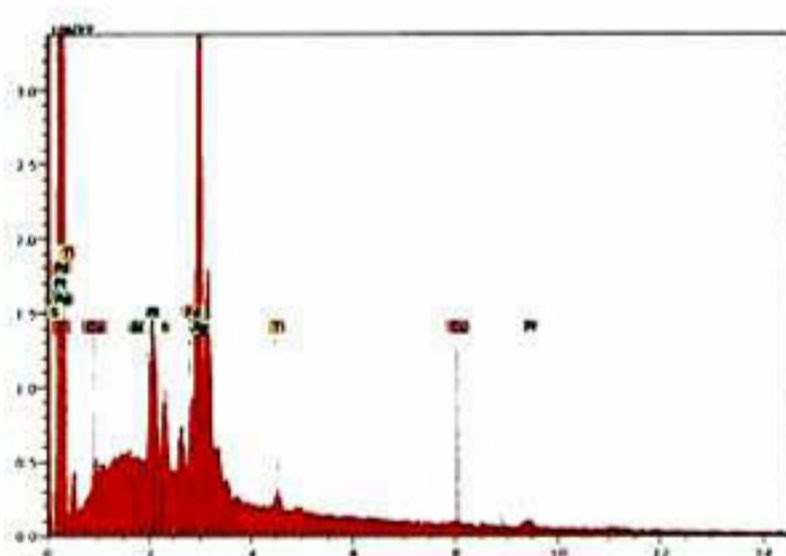
Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/Cs/T.spx

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	97938	78.91	78.91	97.34
O	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	194	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3267	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	225	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3969	1.86	1.86	0.26
Ag	47	L-series	31328	15.23	15.23	2.09
Pt	78	L-series	783	4.00	4.00	0.30
Total:			100.00	100.00	100.00	



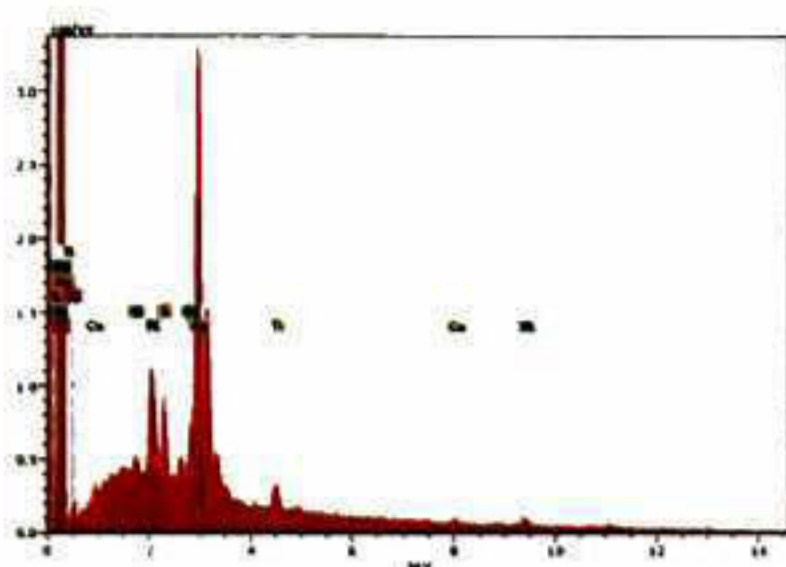
Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/CNc1.spx

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	96443	78.72	78.72	97.30
O	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	298	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3157	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	748	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	257	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3897	1.87	1.87	0.26
Ag	47	L-series	31512	15.65	15.65	2.15
Pt	78	L-series	719	3.76	3.76	0.29
Total:			100.00	100.00	100.00	



Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C5mm03.spx

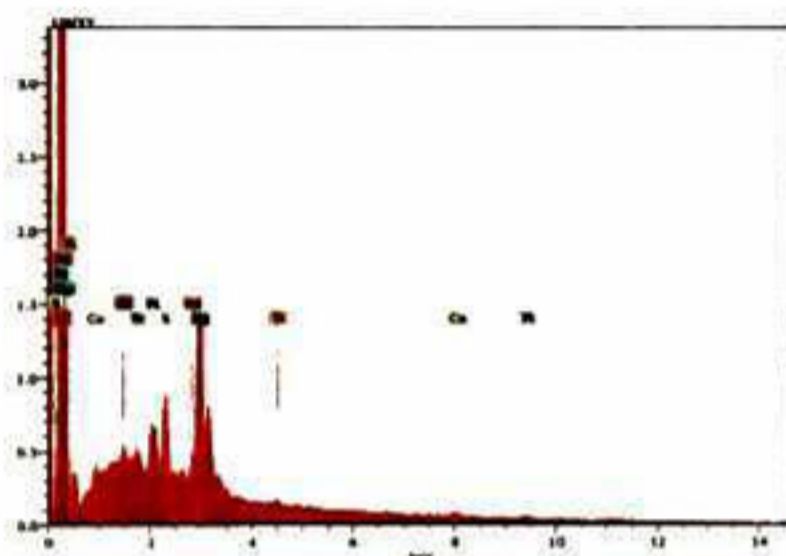
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	98640	76.53	76.53	96.98
Si	14	K-series	10	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3169	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	1026	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	225	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	5530	2.45	2.45	0.35
Ag	47	L-series	35572	16.28	16.28	2.30
Pt	78	L-series	997	4.74	4.74	0.37
Total:			100.00	100.00	100.00	



Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C_{100m0.3}.spx

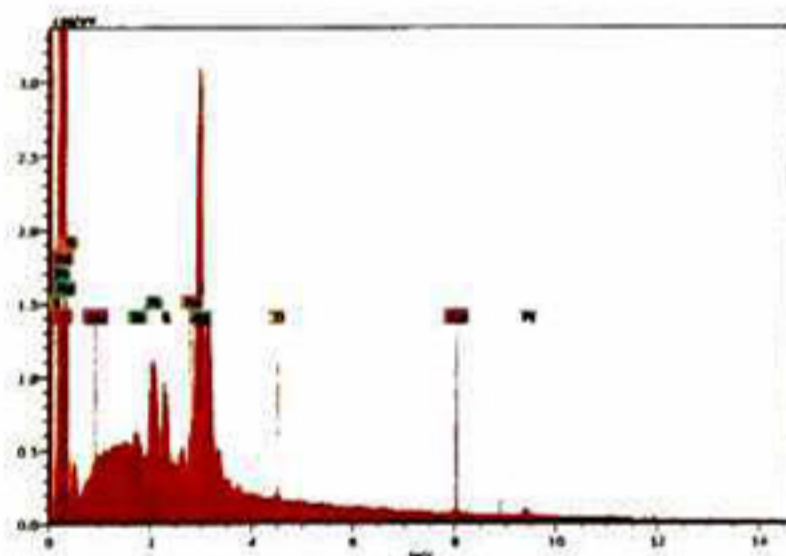
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	76383	76.20	96.92	3.53
O	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	422	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	2992	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	1623	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	178	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3367	1.92	0.28	0.07
Ag	47	L-series	29266	17.29	2.45	0.47
Pt	78	L-series	746	4.59	0.36	0.14
Total:			100.00	100.00	100.00	

Capitulo 5.



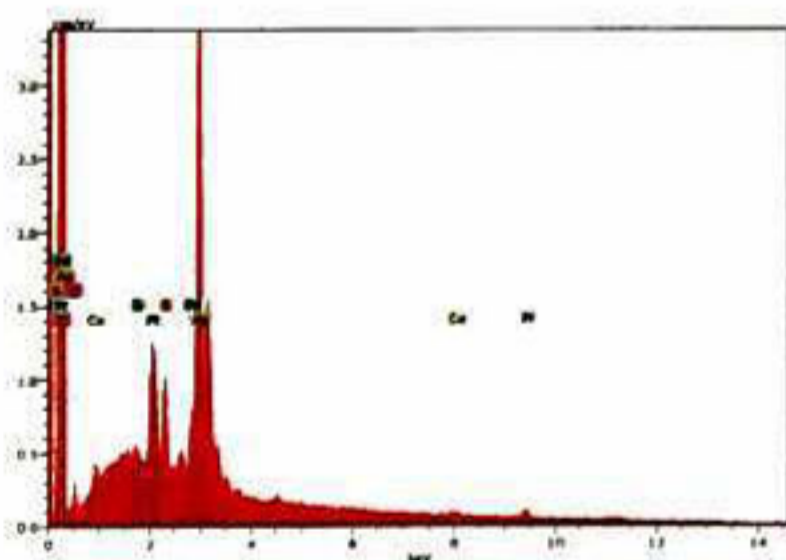
Spectrum: (Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1})₅₄/C.spx

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	129858	91.65	99.07	4.09
Al	13	K-series	368	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	410	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3476	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	214	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	345	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	1617	0.72	0.09	0.04
Ag	47	L-series	13329	6.18	0.74	0.18
Pt	78	L-series	284	1.45	0.10	0.06
Total:			100.00	100.00	100.00	



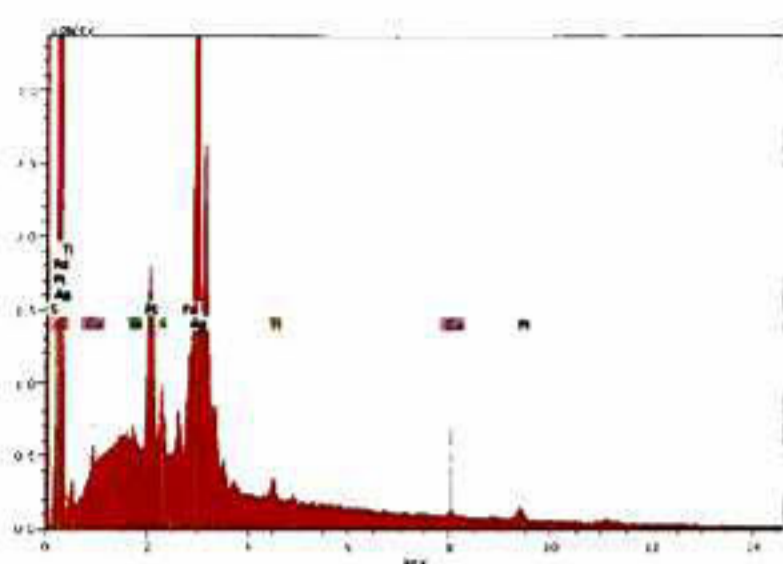
Spectrum: (Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1})₁₀₄/C.spx

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	142210	85.80	98.34	3.89
Si	14	K-series	531	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3212	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	437	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	215	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3030	1.11	0.14	0.05
Ag	47	L-series	27366	10.41	1.33	0.29
Pt	78	L-series	655	2.68	0.19	0.09
Total:			100.00	100.00	100.00	



Spectrum: (Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1})₂₀₄/C.spx

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	97938	78.91	97.34	3.63
O	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	194	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3267	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	225	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3969	1.86	0.26	0.07
Ag	47	L-series	31328	15.23	2.09	0.41
Pt	78	L-series	783	4.00	0.30	0.13
Total:			100.00	100.00	100.00	

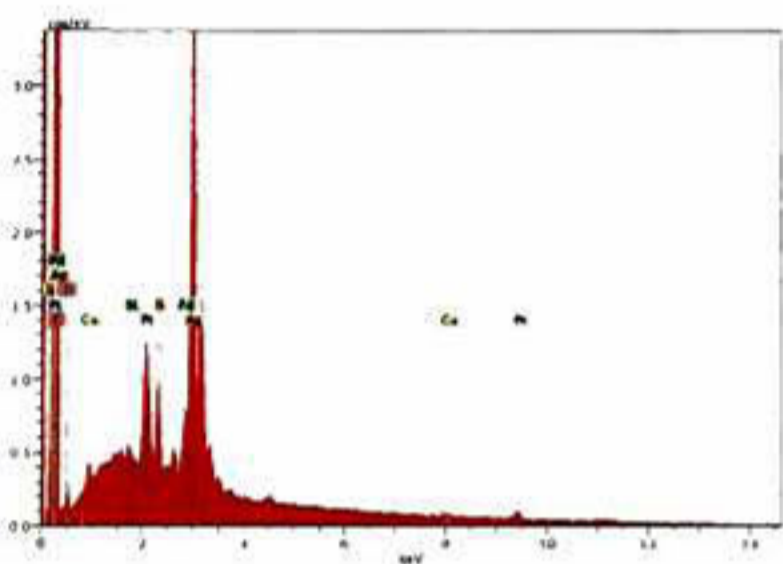


Spectrum: (Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1})₃₀₄/C.spx

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	97191	69.20	69.20	95.62
Si	14	K-series	231	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	2771	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	1172	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	360	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	6950	2.76	2.76	0.43
Ag	47	L-series	55273	22.71	22.71	3.50
Pt	78	L-series	1270	5.32	5.32	0.45

Total: 100.00 100.00 100.00

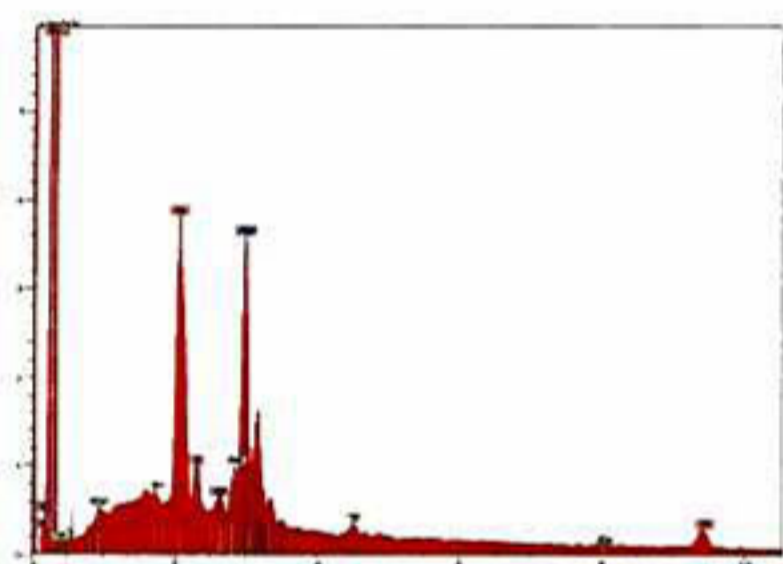
Capitulo 6.



Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.1}/C.spx

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	97938	78.91	78.91	97.34
O	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	194	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3267	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	225	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3969	1.86	1.86	0.26
Ag	47	L-series	31328	15.23	15.23	2.09
Pt	78	L-series	783	4.00	4.00	0.30

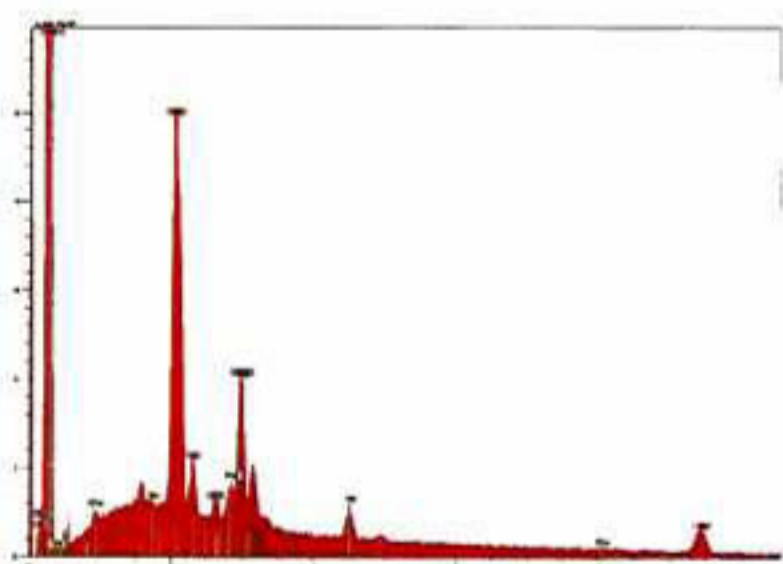
Total: 100.00 100.00 100.00



Spectrum: Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.1}/C.spx

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	56.06	76.89	97.37	6.35
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	1.37	1.88	0.27	0.08
Ag	47	L-series	8.21	11.26	1.59	0.29
Pt	78	L-series	7.27	9.97	0.78	0.28

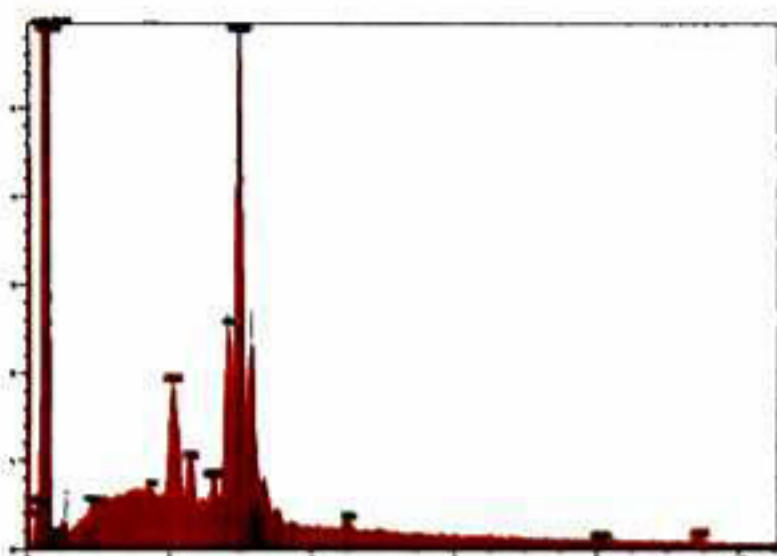
Total: 72.91 100.00 100.00



Spectrum: Ag@Pt_{0.5}Pd_{0.1}/C.spx

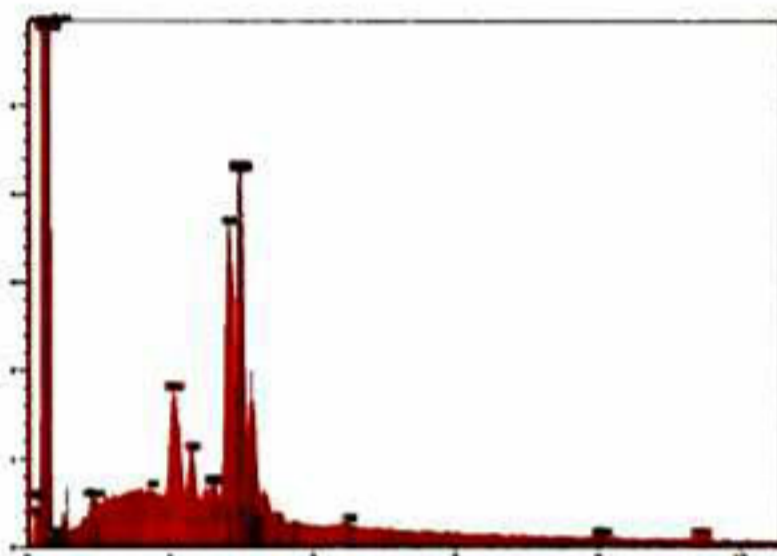
El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	59.09	78.68	97.87	6.69
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	1.23	1.64	0.23	0.07
Ag	47	L-series	4.76	6.34	0.88	0.18
Pt	78	L-series	10.02	13.34	1.02	0.36

Total: 75.11 100.00 100.00



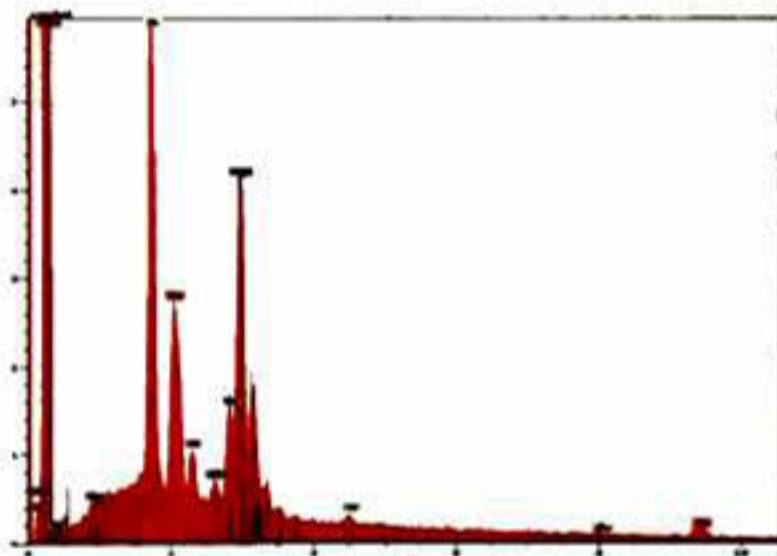
Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.3}/C.spx

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	49.57	71.25	95.95	5.62
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	5.22	7.50	1.14	0.20
Ag	47	L-series	11.96	17.20	2.58	0.40
Pt	78	L-series	2.81	4.05	0.34	0.15
Total:			69.56	100.00	100.00	



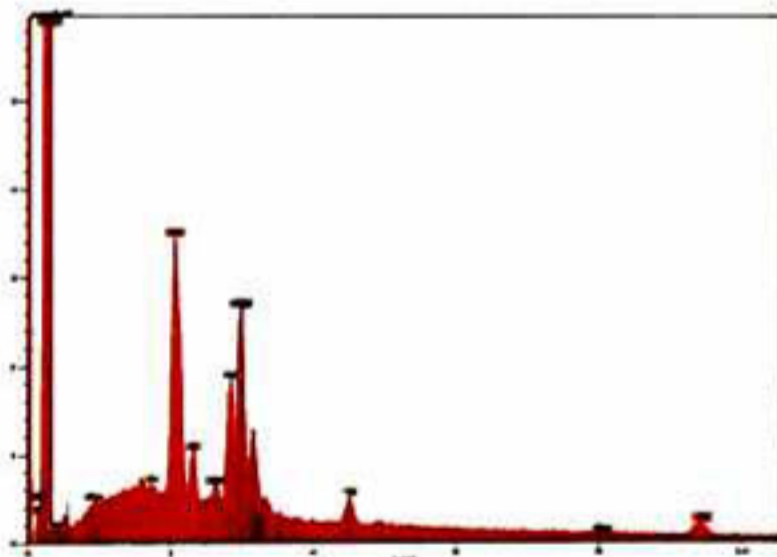
Spectrum: Ag@Pt_{0.1}Pd_{0.5}/C.spx

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	54.91	76.17	96.79	6.17
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	8.21	11.39	1.63	0.29
Ag	47	L-series	6.82	9.46	1.34	0.24
Pt	78	L-series	2.15	2.98	0.23	0.13
Total:			72.09	100.00	100.00	



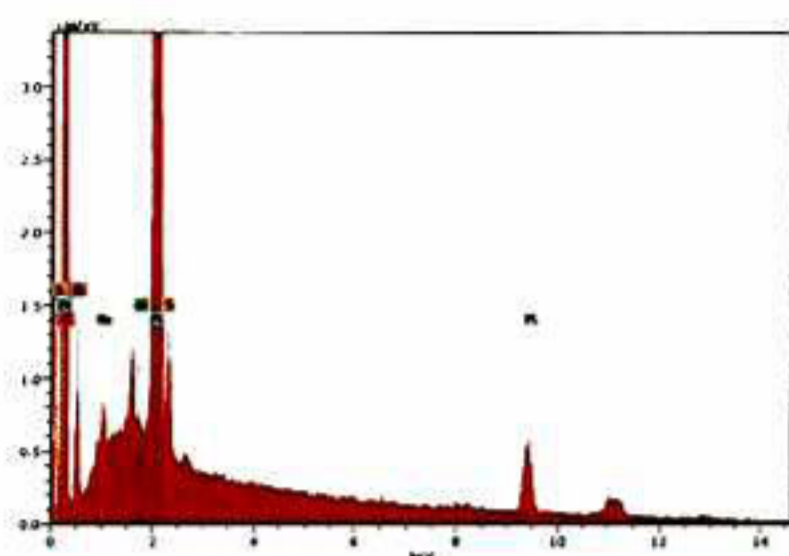
Spectrum: Ag@Pt_{0.2}Pd_{0.3}/C.spx

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	53.22	75.91	97.04	6.03
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	2.82	4.02	0.58	0.12
Ag	47	L-series	8.80	12.55	1.79	0.31
Pt	78	L-series	5.27	7.52	0.59	0.23
Total:			70.11	100.00	100.00	



Spectrum: Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C.spx

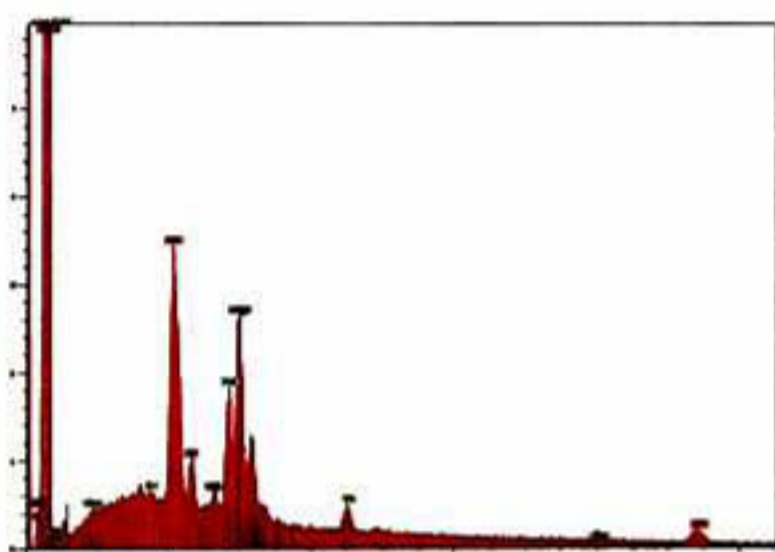
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	56.39	79.93	97.74	6.36
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3.61	5.12	0.71	0.15
Ag	47	L-series	4.94	7.01	0.95	0.19
Pt	78	L-series	5.60	7.94	0.60	0.23
Total:			70.54	100.00	100.00	



Spectrum: Pt₂₀/C.spx

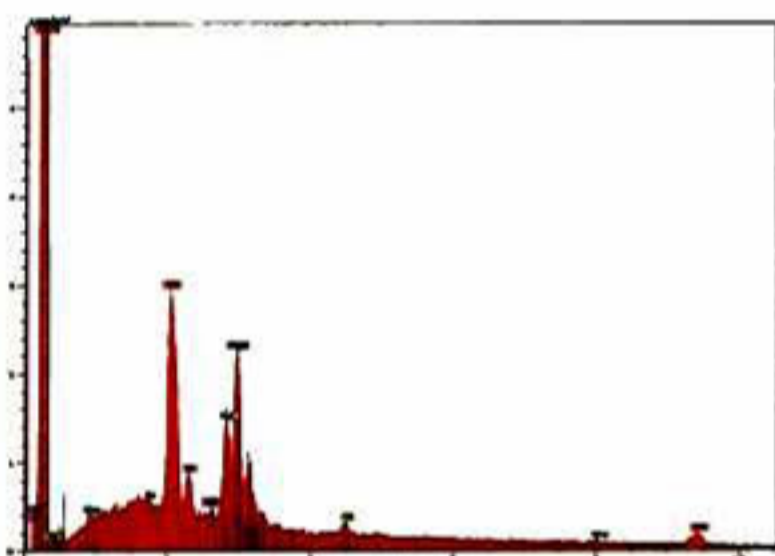
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	90866	71.82	71.82	93.99
O	8	K-series	3038	4.15	4.15	4.08
Na	11	K-series	1303	0.00	0.00	0.00
Si	14	K-series	156	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	3714	0.00	0.00	0.00
Pt	78	L-series	8588	24.03	24.03	1.94
Total:			100.00	100.00	100.00	

Capitulo 7.



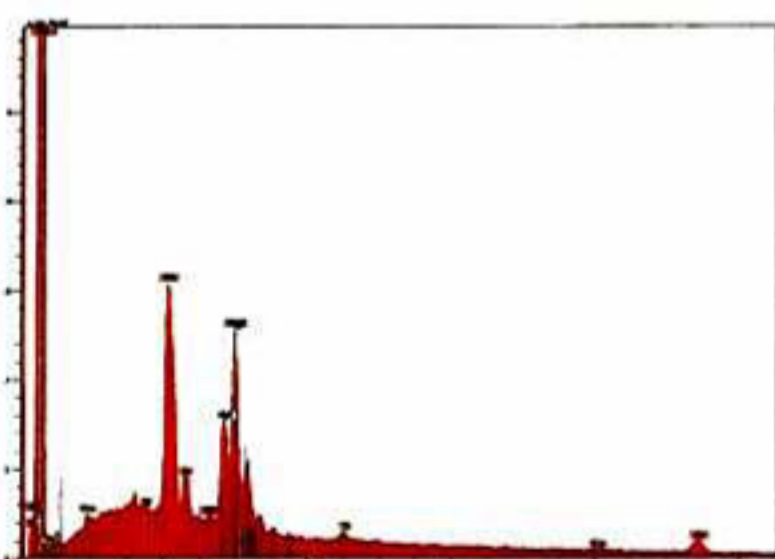
Spectrum: Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C.spx

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	56.39	79.93	97.74	6.36
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3.61	5.12	0.71	0.15
Ag	47	L-series	4.94	7.01	0.95	0.19
Pt	78	L-series	5.60	7.94	0.60	0.23
Total:			70.54	100.00	100.00	



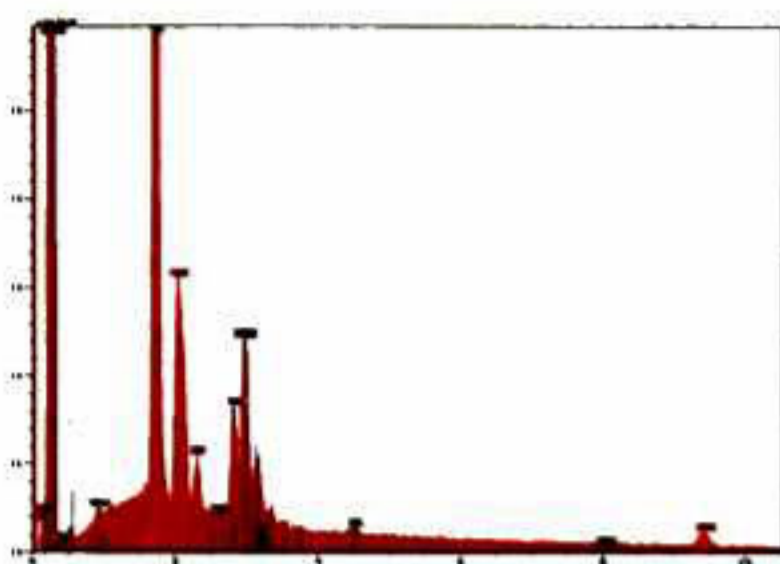
Spectrum: (Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)₃₀₀₀.spx

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	62.34	83.02	98.10	7.01
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3.61	4.80	0.64	0.15
Ag	47	L-series	4.81	6.41	0.84	0.18
Pt	78	L-series	4.33	5.77	0.42	0.19
Total:			75.09	100.00	100.00	



Spectrum: (Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)₅₀₀₀.spx

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	61.09	83.27	98.16	6.83
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3.34	4.56	0.61	0.14
Ag	47	L-series	4.40	6.00	0.79	0.17
Pt	78	L-series	4.53	6.18	0.45	0.20
Total:			73.37	100.00	100.00	



Spectrum: (Ag@Pt_{0.3}Pd_{0.3}/C)₈₀₀₀.spx

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	54.58	82.25	98.04	6.14
Si	14	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
S	16	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	17	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	22	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	46	L-series	3.09	4.66	0.63	0.13
Ag	47	L-series	4.21	6.34	0.84	0.16
Pt	78	L-series	4.48	6.75	0.50	0.20
Total:			66.36	100.00	100.00	

4. Descripción de Equipos.

- Espectrofotometría de absorción de Uv-Visible. Ocean Optics S2000 UV-visible fiber optic spectrophotometer.
- Difracción de Rayos X. Rigaku X-ray diffractometer (XRD), filamento de Cu ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), operado a 30 kV y 20 mA. Los patrones de Difracción fueron analizados utilizando el software MDI Jade 6.0.
- Espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Microscopio electrónico de barrido, Phillips XL-30 ESEM aplicando 20 kV.
- Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) puntal. Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) JEM2200FS.
- Imágenes TEM. Microscopio Electrónico de barrido de Emisión de Campo Hitachi S-4800 (FE-SEM), y utilizando un detector de electrones transmitidos, Hitachi-TEM-detector operado a 30 kV.
- Caracterización Electroquímica. Voltalab potentiostat, modelo PGZ402.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. ILDEFONSO ESTEBAN PECH PECH, TITULADA: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA ENRIQUECIDAS SUPERFICIALMENTE DE PLATINO Y PALADIO PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 06 DIAS DEL MES DE MARZO DE 2015.



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. OMAR SOLORZA FERIA



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DRA. ERIKA BUSTOS BUSTOS



DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012985