



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S. C.

---

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS BASE Pt Y Pd PARA  
LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO**

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

---

MAESTRÍA EN CIENCIA EN MATERIALES

---

PRESENTA

**MERCEDES YUDITH ORTEGA LÓPEZ**

DIRECTORES DE TESIS

**DRA. VIRGINIA H. COLLINS MARTÍNEZ  
DR. ALEJANDRO LÓPEZ ORTIZ**

CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO

OCTUBRE 2009

## ***Agradecimientos y reconocimientos***

Esté trabajo de tesis representa el fin de una etapa de mi vida y el comienzo de nuevas etapas. Por esto y más agradezco a todas aquellas personas que de una u otra forma han colaborado o participado en la realización de esta investigación, haciendo extensivo mi más sincero agradecimiento.

A mi familia, a Bruno por el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida.

A mis asesores la Dra. Virginia Collins Martínez y el Dr. Alejandro López Ortiz por poner a mi disposición sus conocimientos; mostrándome el amplio, fructífero e inagotable mundo de la investigación, su apoyo, su ayuda, su confianza, sus consejos, sus conocimientos, su disposición y su paciencia han sido invaluable para poder llevar a término éste trabajo.

Agradezco también el apoyo y asesoramiento técnico de los laboratorios de difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión con la participación entusiasta del Ing. Enrique Torres Moya, la M.C. Karla Campos Venegas, al M.C. Wilber Antúnez Flores, al M.C. Manuel Román Aguirre, al Ing. Jesús Manuel Salinas Gutiérrez y muy especialmente por su apoyo y tiempo en la realización de este proyecto al M.C. Manuel David Delgado Vigil. Así como al Ing. Guadalupe Ramos Sánchez y al Lic. José Jesús Salvador Pascual por su asesoramiento en la parte electroquímica.

Finalmente agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C, al área de posgrado por brindarme la oportunidad de adquirir los conocimientos necesarios para la realización de este trabajo, así como por el apoyo económico otorgado al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

*"Para alcanzar los sueños primero debes cumplir tus metas y mientras más metas cumplidas tengas estarás más cerca de tus sueños".*

## Índice

1. Introducción.....	13
1.1. Celdas de combustible.....	13
1.1.1. Origen e historia de las Celdas de Combustible.....	13
1.1.2. Principio de funcionamiento de las Celdas de Combustible .....	11
1.1.3. Reacciones en ánodo y cátodo.....	12
1.1.4. Transformación de energía .....	13
1.2. Celda de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)Partes de la celda de combustible .....	?
1.2.1. Descripción general y componentes de la celda de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) .....	14
1.3. Aplicaciones de las celdas de combustible .....	18
1.4. Trabajo de tesis .....	24
1.4.1. Justificación .....	24
1.4.2. Hipótesis .....	25
1.4.3. Objetivo general.....	25
1.4.4. Objetivo particulares .....	25
2. Metodología experimental.....	26
2.1. Electrocatalizadores.....	26
2.1.1. Materiales sintetizados .....	26
2.2.1. Procedimiento de síntesis.....	27
2.3. Caracterización estructural y morfológica .....	29
2.3.2. Difracción de rayos X.....	29
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido y EDS .....	29
2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión .....	30
2.4. Caracterización Electroquímica .....	30
2.4.1. Preparación de las tintas catalíticas .....	32
2.4.2. Preparación de electrodos de trabajo .....	32

2.4.3. Preparación de la celda o montaje electroquímico .....	?
2.4.4. Voltametría cíclica .....	33
2.4.5. Voltametría lineal .....	¿
2.5. Tratamiento de datos .....	30
3. Resultados y Discusión .....	38
3.1. Propiedades estructurales y morfológicas .....	38
3.1.2. Difracción de rayos X.....	¿
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido y EDS .....	?
3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión .....	?
3.2. Propiedades electrocatalíticas .....	60
3.2.1. Voltametría cíclica .....	60
3.2.2. Cinética de la reacción de reducción de oxígeno .....	61
3.2.3. Interacción electrónica del del Pd con el Co y Ni.....	69
4. Conclusiones.....	70
5. Trabajo a futuro.....	70
6. Referencias bibliográficas .....	71
7. Anexos .....	72
7.1. Actividades científicas realizadas durante la maestría.....	72
7.1.1. Trabajos presentados en congresos.....	73

## Índice de Figuras

- Figura 3.* (a) Componentes básicos de una celda de combustible con Membrana de Intercambio Protónico de Ballard, Inc. (b) Celda de combustible tipo PEM ensamblada ..... 2
- Figura 4. Estructura de la membrana Nafion® (membrana convencional de uso extendido)..... 2
- Figura 5. Zona de Triple Contacto: Carbón-Catalizador-Electrolito..... 2
- Figura 6. Representación de una placa con microcanales ..... 2
- Figura 7. Se muestra el sistema usado para la síntesis de los electrocatalizadores ..... 2
- Figura 8. Sistema usado para el secado de la síntesis ..... 2
- Figura 9. Esquema representativo de una celda para disco ..... 2
- Figura 10. (a) Equipo donde se llevó a cabo la experimentación. (b) Celda electroquímica con electrodos ..... 2
- Figura 11. La muestra es colocada dentro de un vial cilíndrico con fondo cónico en ultrasonido durante 20 minutos para una mejor dispersión de los materiales..... 2
- Figura 12. Se aprecia el electrodo de trabajo sobre el cual se depositan los 5 µl de la tinta catalítica ..... 2
- Figura 13. Difractogramas de los distintos materiales: Pd puro, PdCo 85:15 y PdCo 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pd puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pd-Co..... 2
- Figura 14. Difractogramas de los distintos materiales: Pd puro, PdNi 85:15 y PdNi 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pd puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pd-Ni ..... 2
- Figura 15. Difractogramas de los distintos materiales: Pt puro, PtCo 85:15 y PtCo 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pt puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pt-Co ..... 2

- Figura 16. Difractogramas de los distintos materiales: Pt puro, PtNi 85:15 y PtNi 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pt puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pt-Ni ..... 2
- Figura 17. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de Pd puro a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 18. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Pt puro a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 19. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdCo 50:50 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 20. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdNi 85:15 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 21. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdNi 50:50 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 22. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtCo 85:15 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 23. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtCo 50:50 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 50 kX y (b) 75 kX..... 2
- Figura 24. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtNi 85:15 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2
- Figura 25. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtNi 50:50 (20 wt%) a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX..... 2

	..... 2
--	---------



## Índice de Tablas

Tabla I. Electrocatalizadores obtenidos por el método de reducción química.....	26
Tabla II. Cantidades utilizadas para la preparación de los electrocatalizadores .....	32
Tabla III. Materiales para los cuales se determinaron sus propiedades electrolíticas. En la primer columna se indica el nombre del material, en la segunda columna el porcentaje en peso de las nanopartículas y en la tercera el método de síntesis de estas .....	34
<i>Tabla IV. Resultados en nm del tamaño de partícula de los materiales estudiados .....</i>	<i>41</i>
Tabla V. Parámetros cinéticos obtenidos de los catalizadores PdCo y PdNi .....	61



# CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen español</b> .....	i
<b>Resumen inglés</b> .....	ii
<b>Dedicatorias</b> .....	iii
<b>Agradecimientos</b> .....	iv
<b>Contenido</b> .....	v
<b>Lista de Figuras</b> .....	vii
<b>Lista de Tablas</b> .....	ix
<b>Capítulo I. Introducción o bien I. Introducción</b> .....	
<i>(El nombre de cada capítulo debe ir en negritas)</i>	
<i>* El título de cada subcapítulo o apartado, se escribe justificado a la izquierda (sin sangría) a renglón sencillo, separado con renglón 1.5 del siguiente capítulo y siguiendo la numeración en romanos.</i>	
<b>Capítulo II. Nombre del capítulo</b> .....	
<b>Capítulo III. Nombre del capítulo</b> .....	
<b>Capítulo IV. Nombre del capítulo</b> .....	
<b>Bibliografía, Literatura citada o Referencias</b> .....	

*Si debe continuar en otra(s) página(s) deberá colocar nuevamente el título y entre paréntesis escribir (continuación), ver siguiente página:*

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<b>Página</b>
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	

*\* Los números de Figura se escriben a renglón sencillo, separado entre cada uno por renglón 1.5.*

*\* Si debe continuar en otra(s) página(s) deberá colocar nuevamente el título y entre paréntesis escribir (continuación).*

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I	
II	
III	
IV	
V	

*\* La numeración de tablas es con números romanos, a renglón sencillo y separado entre cada una por renglón 1.5.*

*\* Si debe continuar en otra(s) página(s) deberá colocar nuevamente el título y entre paréntesis escribir (continuación)*

*\* En caso de que le hayan aceptado la escritura en inglés, deberá entregar adicionalmente la lista de Figuras y tablas en español.*

## Lista de acrónimos

Acrónimo	Significado
CE	Electrodo auxiliar
CIMAV	Centro de investigación en materiales avanzados
CV	Voltametría cíclica
EDS X	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos
FCC	Cúbica centrada en caras
K-L	Koutecky-Levich
MEA	Arreglo de electrodos y membrana
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno
PEMFC	Celda de combustible de membrana polimérica ( <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> )
RE	Electrodo de referencia
RHE	Electrodo de hidrógeno de referencia
RDE	Electrodo Disco Rotatorio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
WD	Distancia de trabajo
WE	Electrodo de trabajo
XRD	Difracción de rayos X

## Resumen

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos (Pd-Ni y Pd-Co) nanoestructurados base Pd, además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros.

Los catalizadores base paladio (Pd, Pd-Co y Pd-Ni) y platino puro (referencia) fueron sintetizados a través de la reducción del cloruro del metal utilizando como agente reductor borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM). La evaluación electroquímica de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE). Para esto, se prepararon electrodos de trabajo en carbón vítreo, en los cuales se depositó una película delgada compuesta del material en estudio soportado en carbón Vulcan XRC-72, alcohol etílico y Nafion<sup>®</sup> líquido. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras conteniendo Pd revelan únicamente la estructura cristalográfica del paladio, con la diferencia de que los patrones de los compuestos bimetálicos presentan un desplazamiento de los picos, el cual puede ser atribuido a que tanto el níquel como el cobalto entran a la estructura del Paladio. Las imágenes de TEM de los materiales en estudio muestran la formación de nanopartículas homogéneas de compuestos bimetálicos, así como aglomerados también de tamaño nanométrico.

Los resultados preliminares de la evaluación electroquímica indican que la incorporación del segundo metal (Ni o Co) al catalizador de Pd, favorecen la estabilidad química del material y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno al compararse con las respuestas del Pd puro. Y al confrontarlos con los resultados del de Pt puro estos llegan a estar considerablemente cercanos.

## Abstract

The aim of this work is to synthesize and characterize bimetallic materials (Pd and Pd-Ni-Co) nanostructured Pd base, as well as to assess their catalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) in acid medium and compared with those who exhibit palladium catalysts and pure platinum. The palladium-based catalysts (Pd, Pd-Co and Pd-Ni) and pure platinum (reference) were synthesized through the reduction of metal chloride used as reducing agent sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ). The characterization of the materials was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and transmission (TEM and SEM). The electrochemical evaluation of the synthesized materials was carried out using the technique of rotating disc electrode (RDE). For this, working electrodes were prepared in glassy carbon, which deposited a thin film composed of the material under study supported on Vulcan carbon XRC-72, ethyl. The patterns of X-ray diffraction of Pd containing alcohol and liquid Nafion samples reveal only the crystallographic structure of palladium, with the difference that the patterns of bimetallic compounds show a shift of the peaks, which can be attributed to both the nickel Cobalt enters the structure of palladium. The TEM images of materials in this study show the formation of homogeneous compounds bimetallic nanoparticles and agglomerates of nanometric size also. Preliminary results of the evaluation indicate that the electrochemical incorporation of the second metal (Ni or Co) to the Pd catalyst, favoring the chemical stability of the material and its catalytic activity towards oxygen reduction reaction compared with the responses of pure Pd. And when confronted with the results of these come from pure Pt to be considerably close.

## **1. Introducción**

### **1.1. Celdas de Combustible**

#### **1.1.1. Origen e Historia de las Celdas de Combustible**

Las celdas de combustible fueron inventadas y descubiertas en 1839. El alemán/suizo Christian Friedrich Schönbein publicó un artículo sobre el hidrógeno-oxígeno en enero de 1839. Alrededor de la misma fecha el inglés Sir William Robert Grove (1811-1896) estaba trabajando en conexión en serie y paralelo en su poderosa batería platino-zinc. En el artículo que publicó en febrero de 1839, Sir Grove indicaba la posibilidad de la reacción del hidrógeno-oxígeno para generar electricidad. Grove presentó en todos los detalles la celda de combustible. Por ende, a William Grove se le reconoce como el "Padre de las celdas de combustible"; además, fue un juez y honorable científico. Gracias a sus experimentos en 1839 en electrólisis del agua Grove razonó que debe ser posible invertir el proceso, demostrando que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor. [Fernández, 2001]

Por su parte, las celdas de combustible comenzaron a tomar auge a partir de su empleo en naves espaciales, pero su desarrollo se ha disparado recientemente por la crisis ambiental y del combustible.

En los años 60's el programa espacial de los Estados Unidos eligió las celdas de combustible para proveer a las naves de energía y agua pura, por encima de sistemas nucleares como demasiado riesgosos, baterías como demasiado pesadas y de corta vida y sistemas solares por costosos. [Mora, 2009]

#### **1.1.2. Principio de funcionamiento de las Celdas de Combustible**

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten convertir directamente la energía química de reacción de enlaces químicos ( $H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ , HCs) en energía eléctrica. La diferencia principal con las baterías convencionales es que estas son acumuladores de energía en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos. Las celdas de combustible, por el contrario, son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos. Sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica de las celdas de combustible.

Se trata, por lo tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente.

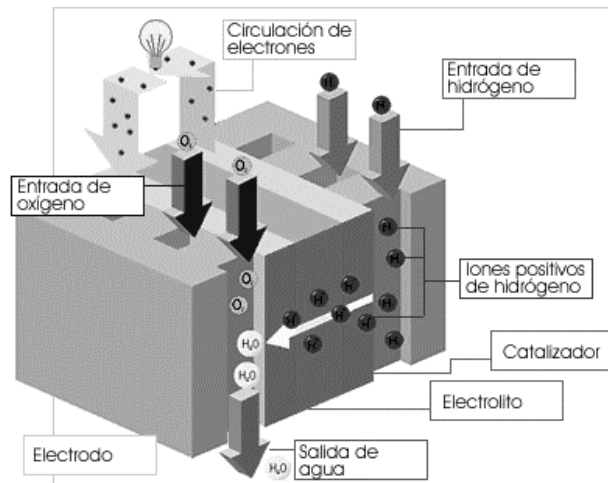


Figura 1. Principio básico de funcionamiento de una celda de combustible.

El hidrógeno ( $H_2$ ) penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos  $H^+$  y electrones. El oxígeno ( $O_2$ ) procedente del aire penetra por el electrodo opuesto (cátodo) y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones  $O^{2-}$ . Los iones positivos del hidrógeno se escapan a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los electrones libres en el ánodo.

Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se vuelven a combinar para formar moléculas de agua (ver Figura 1). [Calderón et al., 2004]

### 1.1.3. Reacciones en ánodo y cátodo

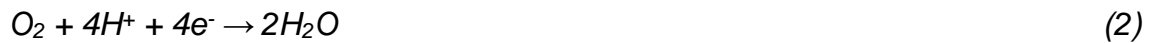
En las celdas de combustible tipo membrana polimérica (PEM) o de membrana de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC) los gases reactantes son  $H_2$  y  $O_2$  o aire. En este caso, hay una oxidación del hidrógeno en el ánodo:



Se trata de una reacción catalizada. El átomo de hidrógeno reacciona liberando electrones que circulan en el circuito eléctrico del ánodo al cátodo

En el cátodo, hay una reducción catalizada del oxígeno:





El balance da al final:



#### 1.1.4. Transformación de energía

Cuando un combustible se quema en atmósfera de aire, la fuerza que impulsa esta reacción química es la afinidad, es decir, la tendencia que presenta el combustible a reaccionar con el oxígeno. En una combustión normal, la energía resultante de la oxidación del combustible se libera en forma de calor.



Este proceso se emplea también para la "generación de energía" en las centrales térmicas en las que, a través de la producción de vapor, se obtiene energía mecánica que luego se transforma en energía eléctrica. Sin embargo, es también posible conseguir que esta reacción siga un camino directo de forma que, como consecuencia de la transformación de la energía, se libere inmediatamente energía eléctrica. El dispositivo que permite llevar a cabo este proceso se denomina "celda de combustible". [Eduardo H. D'Elía, 2003]

En un proceso térmico la energía química se transforma en energía eléctrica después de convertirse sucesivamente en energía térmica y mecánica:



En una celda de combustible se produce un proceso electroquímico directo:



### 1.2. Tipos de Celdas de Combustible

#### 1.2.1. Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)

El componente que le da el nombre a este tipo de celda es típicamente un polímero (membrana plástica) intercambiador de protones que utilizan como electrolito para el transporte de iones de hidrógeno, que en este caso son

protones. Dicho polímero tiene como propiedad baja permeabilidad de los gases reactantes de esta celda: hidrógeno y oxígeno.

### 1.2.2. Descripción general y componentes de una celda de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)

Los componentes básicos de una celda de combustible tipo PEM son resumidos como: dos electrodos impregnados con electrocatalizador, la membrana conductora de protones y finalmente las placas colectoras de corriente. En realidad estos componentes, además de tener más de una función, tienen un gran contenido de ingeniería de diseño y de manufactura, sin ellos, el alto desempeño práctico que hoy presentan las celdas no se hubiese alcanzado.

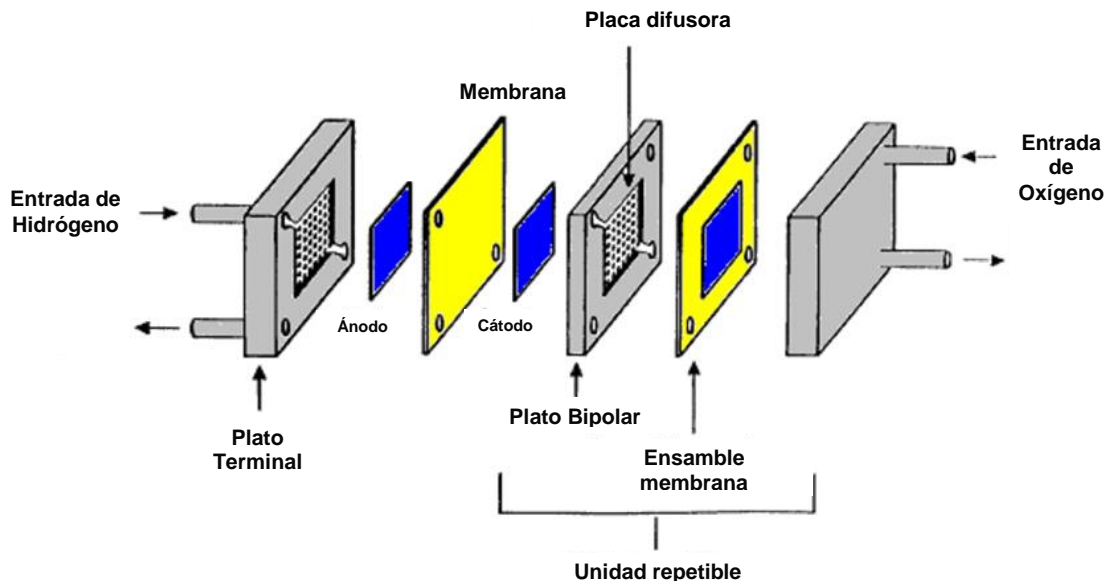


Figura 2. Componentes básicos de una celda de combustible con Membrana de Intercambio Protónico de Ballard Inc.

En la Figura 2 se muestra un ensamble de los electrodos (ánodo y cátodo) y un electrólito. El corazón de la celda es el llamado ensamble membrana-electrodo o MEA (Membrane Electrode Assembly). En su forma más simple, el electrodo de este ensamble es una capa delgada de unos 5 a 50  $\mu\text{m}$  de espesor, el cual contiene los electrocatalizadores.

La capa catalizadora está en íntimo contacto con la membrana ionomérica, la cual sirve como electrólito y como separador de los gases reactantes y de los electrodos de la celda. El electrocatalizador tiene como función esencial promover la oxidación del hidrógeno en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo de la celda. Así, un MEA consiste de una membrana ionomérica con

capas delgadas de catalizador a cada lado de ella (superficies mayores), con una estructura de una celda electroquímica, electrodo/electrólito/ electrodo empacada en la forma de un emparedado de tres capas. [Cano et al., 2000]

A continuación se describe mas a detalle las partes que componen la celda de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC).

### 1.2.2.1. Membrana

Una de las características esenciales de cada tipo de celda es su electrolito. Para las PEMFC el electrolito es una membrana polimérica iónica de tipo ácido: En este tipo de electrolito, los iones negativos son retenidos en la estructura de la membrana. Sólo los iones hidrogeno  $H^+$  son móviles y libres de transportar carga positiva a través de la membrana, del ánodo hacia el cátodo. Es este movimiento, asociado a la circulación de los electrones, el origen de la corriente producida. La conductividad iónica de la membrana depende de la temperatura, de la concentración en grupo ácido y de la hidratación de la membrana: esta siempre debe ser humidificada para permitir el desplazamiento de los iones  $H^+$ .

El material usado actualmente como membrana electrolítica es el Nafion® (ver Figura 3), un polímero perfluorado (con átomos de flúor en lugar de hidrógeno) compuesto por cadenas de tipo teflón de las que derivan cadenas laterales con grupos iónicos. El precio elevado de este material y su baja estabilidad a temperaturas altas ha motivado que se busque su sustitución por otros materiales más baratos y resistentes.



Figura 3. Estructura de la membrana Nafion® (membrana convencional de uso extendido).

Para la construcción de los electrodos ánodo-cátodo se deben de seguir las siguientes etapas:

- Etapa de impregnación.
- Etapa de reducción y filtrado.
- Etapa de secado y prensado.

En las cuales se deben experimentar con los factores de presión de prensado, temperatura de prensado, tiempo de prensado, % de capa de catalizador y carbón, de forma que se encuentre un equilibrio entre resistencia mecánica y porosidad para el soporte, para que éste posea una textura aceptable (resistente mecánicamente y con superficie homogénea y sin fisuras).

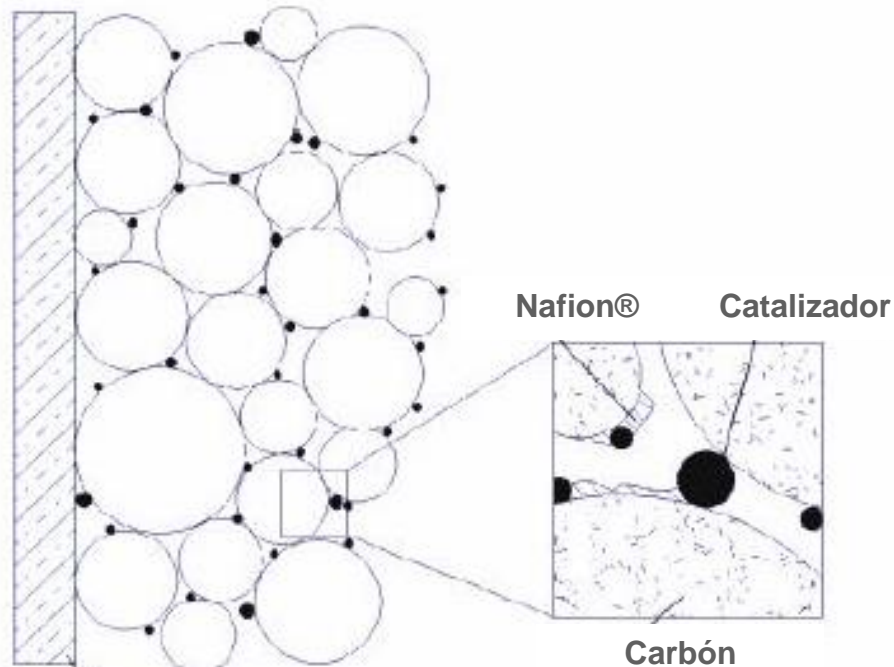
El electrodo está compuesto de una capa de catalizador donde tiene lugar la reacción electroquímica y un sustrato donde la capa de catalizador esta soportada mecánicamente.

Acople final de todas las piezas que conforman la celda.

En primera instancia, se debe hacer un sándwich entre la matriz y los dos electrodos. El procedimiento para lograr unir estas tres partes es el de *prensado en caliente*; proceso que se debe de llevar a cabo controlando la presión y la temperatura y cuyo producto final adopta la apariencia de un sándwich. Este sándwich va en medio de los platos distribuidores y se pone lo más centradamente posible. En el canal más externo de cada plato se coloca un empaque y la acción combinada de estos dos empaques ajustan el borde más externo del sándwich. De esta forma se previenen el paso de gases del ánodo al cátodo y viceversa, evitando así el corto circuito. Estos platos a su vez se ponen en medio de dos placas de cobre (colectoras de electricidad) y todo el conjunto se ajusta a través de cuatro tornillos, (o más dependiendo del tamaño final), que están aislados eléctricamente.

#### **1.2.2.2. Electrodos**

En las PEMFC, los electrodos son constituidos por un metal precioso, sobretodo de platino, a una concentración de 0,1 a 1 mg/cm<sup>2</sup>. Este se encuentra en forma de partículas muy finas sobre carbono activo con una gran superficie específica. Los electrodos deben permitir la disociación del hidrógeno y la transferencia de los protones hacia el electrolito por ello son del tipo poroso. De esta forma puede establecerse un buen contacto entre las tres fases que participan en la reacción. En estos puntos se forma la interfase ternaria a través de la que entran en contacto el gas de reacción, el electrodo (carbón, catalizador) y el electrolito. El contacto en el ensamble MEA se genera por termo-presión. Esta condición genera los sitios activos donde se realizan las semi-reacciones en los electrodos, denominándose “Zona de Triple Contacto” (ver Figura 4).



*Figura 4. Zona de Triple Contacto: Carbón-Catalizador-Electrolito.*

En una parte de los poros se alcanza el equilibrio entre la fuerza capilar y la presión del gas. En ellos tiene lugar la reacción en la que se generan la corriente y la tensión. Por tanto, en un electrodo poroso sólo contribuyen a la generación de energía eléctrica aquellos poros en los que la presión capilar y la presión del gas se equilibran (poros en equilibrio). Los poros demasiado estrechos se llenan totalmente de electrolito por efecto de la presión capilar, por lo que en ellos no puede tener lugar la reacción. En los poros demasiado anchos, el gas circula libremente sin llegar a reaccionar.

En el ánodo, el hidrógeno circula a través del material hasta que encuentre una partícula de platino. Con la acción del catalizador, la molécula de hidrógeno se rompe en 2 átomos de hidrógeno. Estos forman un enlace con 2 átomos de platino, y entonces cada uno se rompe en un electrón y un protón  $H^+$  que podrá después atravesar la membrana del ánodo hacia el cátodo.

En el cátodo, se usan también catalizadores a base de platino. El mecanismo de reacción se compone de etapas múltiples.

### **1.2.2.3. Placas Difusoras (Los Backings)**

Alrededor de los electrodos, se encuentran las placas de difusión (los *Backings*) hecho de tejido de carbón o de papel carbón poroso, que es tratado con politetrafluoroetileno (PTFE) para hacerlo hidrofóbico del lado opuesto a la membrana, de un espesor de 100 a 300  $\mu\text{m}$  tienen un doble papel:

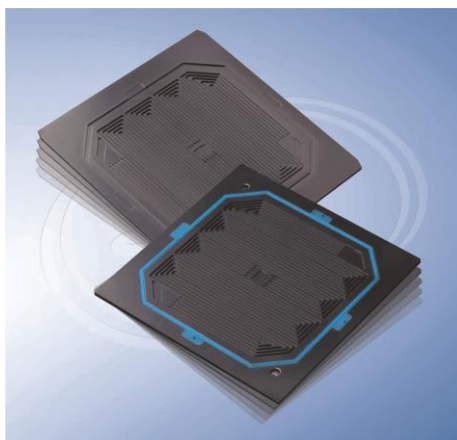
- Permitir la difusión de los gases hasta los electrodos,
- Permitir la transferencia de los electrones del ánodo hacia el cátodo.

Las placas de difusión necesitan ser conductoras y porosas. Además tienen un papel esencial en la gestión del agua, permitiendo humidificar la membrana y evacuar el agua.

La naturaleza porosa de estos soportes permiten a los gases difundirse y entrar en contacto con la superficie entera de la membrana.

### **1.2.2.4. Platos bipolares (polares)**

Estas placas son a menudo hechas con grafito de alta densidad, pero otra posibilidad es utilizar espumas metálicas. Sirven para la distribución homogénea de los gases reactivos sobre la superficie porosa de los electrodos y la evacuación del agua: Para esto, una de las caras está recorrida de microcanales de dimensión del orden de 0,8 mm. Pero son también colectores de corriente. Los electrones producidos por la oxidación del hidrogeno atraviesan el soporte de ánodo y la placa, pasan por el circuito exterior y llegan al cátodo. Colectan la corriente generada en el ánodo sobre todos los puntos de reacción en el ánodo, para el cátodo se considera la recepción de la corriente eléctrica, así como su distribución sobre la superficie del electrodo catódico. Los elementos MEA (membrana-electrodo) están pegados y conectados los unos a los otros gracias a estas placas (soportan el ensamble MEA). A estas placas se añaden dos placas terminales a cada extremidad de la celda.



*Figura 5. Representación de una placa con micros canales.*

Las placas deben presentar una buena estabilidad con los reactivos, en particular el agua y los ácidos, así como una permeabilidad débil al hidrógeno.

Las placas de soporte presentan las siguientes características principales:

- 1) La capacidad de soportar a la celda (ensamble y placas polares).
- 2) Permitir la alimentación de los gases.
- 3) Servir de medio para controlar la temperatura de la celda.

### **1.3. Aplicaciones de las Celdas de Combustible**

Las celdas de combustible son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos, como por ejemplo naves espaciales, estaciones meteorológicas alejadas, parques grandes, localizaciones rurales, y en ciertos usos militares.

Aplicaciones de cogeneración (uso combinado de calor y electricidad) para viviendas, edificios de oficinas y fábricas. Este tipo de sistema genera energía eléctrica de manera constante y al mismo tiempo produce aire y agua caliente gracias al calor que desprende.

Las celdas de combustible tienen el potencial de ser muy eficientes por las siguientes razones:

1. Las bajas emisiones son el resultado de la baja temperatura de oxidación y de la selección del combustible cuando se usa un reformador con hidrocarburos. En el caso del hidrógeno (el combustible ideal), el único subproducto es el agua.
2. Ninguna energía del combustible es perdida por calentamiento durante el proceso de conversión. El combustible es oxidado a baja temperatura en

lugar de ser “quemado” a muy altas temperaturas como ocurre en la máquina de combustión interna. Los rangos de eficiencia eléctrica son elevados, en comparación a los motores de combustión, que se ven limitados por el ciclo de Carnot, las celdas tienen una eficiencia de entre un 40 y un 60 por ciento dependiendo del tipo y diseño. Si además de la electricidad también es aprovechado el calor producido la eficiencia puede alcanzar valores de entre 70 y 90 por ciento.

3. Las celdas de combustible son silenciosas, apenas emiten 60 decibeles.
4. Tienen gran flexibilidad de combustible: gas natural, gas de carbón, metanol y otros combustibles que contengan hidrocarburos. Esto permite el poder utilizarlas inclusive cuando las reservas de combustible primario se agoten. [Roll et al, 2007]

#### **1.4. Problemática de los electrocatalizadores**

1. Alto costo de fabricación debido en gran medida al uso de Pt como electrocatalizador.
2. Reservas de Pt escasas, por lo tanto poca disponibilidad para satisfacer la demanda mundial.
3. El Pt poco tolerante a la presencia de CO provoca Envenenamiento.
4. Métodos de síntesis de los electrocatalizadores de Pt complejos y costosos.

#### **1.5. Características de un buen Electrocatalizador**

1. Elevada actividad específica hacia la ORR.
2. Alta conductividad electrónica (Protónica).
3. Habilidad para descomponer las especies intermedias.
4. Materiales de bajo costo.
5. Porosos, alta área superficial y gran dispersión de fase activa (nanopartículas).
6. Tolerantes a contaminantes (envenenamiento).
7. Estabilidad estructural y química (resistente a la oxidación en medio ácido).
8. Alta capacidad de adsorción de O<sub>2</sub>.



## 1.6. Estudios Previos

### **Liu H. and Manthiram A. [2008]**

Trabajaron con aleaciones de Pd ( $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{30}$ ), obteniendo tamaños de cristalita en el rango de 8 nm. Reportan alta actividad catalítica para la ORR.

### **Tarasevich M. R., et al. [2007]**

Reportan que los sistemas binarios (PdCo, PtCo) presentan mayor actividad catalítica para la ORR, indicando que son candidatos a sustituir al Pt como electrocatalizadores en el cátodo de las celdas de combustible.

### **Salvador Pascual J. J., et al. [2007]**

Realizan una reducción química de sales de paladio con  $\text{NaBH}_4$ , obtienen un tamaño promedio de partícula de 4 nm, concluyen que el paladio es menos activo para la ORR que materiales bimetalicos de Pt-Ru.

### **Rodríguez Varela, et al. [2007]**

Trabajan con catalizadores a base Pd (Pd,PdCo) y base Pt (PtCo/C, PtCr/C) sintetizados por sputtering (pulverización catódica por bombardeo de iones), los cuales presentan alta actividad hacia la ORR, concluyendo que PtCo exhibe el mejor desempeño.

### **C. Salgado J. R., et al. [2005 y 2004]**

Sintetizaron por reducción química bajo diferentes pH materiales base Pt: PtCo,  $\text{Pt}_{70}\text{Ni}_{30}$ ,  $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ ,  $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}$  y concluyen que la historia química de los materiales influye considerablemente en su comportamiento electroquímico.

### **Xiong Liufeng and Manthiram Arumugam [2004]**

Trabajaron con PtCo, variando los contenidos del Co de 10 a 50% en peso, sintetizados por reducción química y sugieren que el incremento en la actividad catalítica de estos materiales es dependiente del ordenamiento del Co en la estructura del Pt.

### **Savadoago O., et al. [2003]**

Obtuvieron bimetalicos de PdCo por sputtering, concluyen que estos presentan mayor actividad catalítica hacia la RRO que el Pt, además de ofrecer un incremento en la estabilidad química.

### **Mukerjee and Srinivasan [1993]**

Estudiaron aleaciones binarias de Pt (PtNi, PtCr y PtCo) en relaciones como electrocatalizadores para la ORR en medio ácido y encontraron que sus actividades son más altas que las que presenta el Pt puro comercial.

Los electrocatalizadores utilizados en las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) han sido estudiados por largo tiempo con el fin de alcanzar mayor actividad catalítica y estabilidad a bajo costo. Entre los catalizadores para cátodos en PEMFC, los materiales base Pt son los que más extensamente han sido estudiados con el fin de mejorar la actividad en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Sin embargo la cinética de esta reacción aun es lenta. En los últimos años se han llevado a cabo estudios para reducir la carga de Pt por el incremento de su eficiencia y/o remplazando a este por un material de menor costo [1, 2]. Sobre este último punto, se han realizado trabajos sobre combinaciones de metales no-platino, óxidos metálicos, calcogenuros y complejos inorgánicos-organometálicos entre otros [3–5]. Sin embargo, la actividad catalítica que presentan estos materiales es relativamente baja. Investigaciones recientes sobre catalizadores base Paladio (puro e intermetálicos) muestran actividades notables hacia la reacción de reducción de oxígeno. Raghuvver et al. [6] reportaron que los electrocatalizadores base paladio tales como Pd-Co-Au, Pd-Ti y Pd-Co-Mo sintetizados por reducción química mediante borohidruro y por el microemulsión en reversa, mostraron actividades catalíticas comparables a las del Pt para la ORR. El incremento en la actividad catalítica de las superficies bimetalicos comparada con la de las superficies de metales puros puede ser atribuido a un efecto electrónico en el cual uno de los elementos altera las propiedades electrónicas del otro resultando en una superficie catalítica más activa. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos (Pd-Ni y Pd-Co) nanoestructurados base Pd, además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros.

[1] H.A. Gasteiger, S.S.Kocha, B.Sompalli, F.T.Wagner, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 9–35.

[2] U.B. Demirci, *J. Power Sources* 173 (2007) 11–18.

[3] N.R. Rivera, H.N. Castillo, A. Soto-Guzmán, B.O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 457–460.

[4] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 105–109.

[5] N. Alonso Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 567–576.

[6] V. Raghuvver, A.Manthiram, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22909–22912.

## 1.7. Justificación

¿Por qué trabajar en bimetálicos para celdas de combustible?

Uno de los orígenes de la investigación de las celdas de combustible viene de las reservas limitadas en energía fósiles (petróleo, gas, carbono) y de las dudas de aprovisionamiento. Estas energías fósiles son, para los países industriales un factor de dependencia energética importante: por tal motivo se están

buscando otras fuentes de energía, al mismo tiempo se trata de no quedarse atrás en lo que se refiere a avances tecnológicos de las celdas de combustible.

El hidrógeno es a menudo presentado como el combustible del futuro, la solución a los problemas expuestos anteriormente. Las pilas de combustible son una tecnología eficiente para la transformación de la energía del hidrógeno en energía eléctrica. Uno de los principales retos con las celdas de combustible es bajar el contenido de metal o metales preciosos, para de esta forma reducir costos de manera significativa.

A la fecha no se cuenta con un estudio sistemático que compare a los materiales bimetalicos base Pt y base Pd, utilizando las mismas condiciones de evaluación electrocatalítica con la finalidad de definir su aplicación como posibles candidatos para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.

### **1.8. Hipótesis**

El método de síntesis de co-reducción permite obtener materiales bimetalicos nanométricos base Pt y base Pd, los cuales al ser soportados sobre carbón presentan propiedades catalíticas comparables a las del Pt/C para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno bajo condiciones ácidas.

### **1.9. Objetivo general Trabajo de tesis**

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades de nanopartículas bimetalicas Pt-Ni, Pt-Co, Pd-Ni, y PdCo con relaciones 85:15 y 50:50 soportadas sobre carbón Vulcan XRC-72 con un 20%W de catalizador. Los materiales fueron electroquímicamente evaluados con la técnica de voltametría cíclica y voltametría lineal en electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. Se estudió la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) de disco rotatorio (RDE). Se utilizó el catalizador Pd/C 20 wt% y Pt/C 20 wt% como comparativo.

Sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos nanoestructurados base Pt (Pt-Ni y Pt-Co) y base Pd (Pd-Ni y Pd-Co), además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros.

#### **1.9.1. Objetivos particulares**

Este trabajo de tesis tiene los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar por el método de co-reducción química nanopartículas de Pt-M y Pd-M (M=Ni, Co) y soportarlos sobre carbón.

- Estudiar las propiedades morfológicas y estructurales por XRD, SEM, EDS, y TEM de los materiales sintetizados.
- Estudiar la estabilidad química y la capacidad de adsorción de los electrocatalizadores mediante voltametría cíclica.
- Por medio de voltametría lineal estudiar la cinética de la reacción de reducción del oxígeno de los materiales utilizando el electrodo de disco rotatorio.

## **2. Metodología Experimental**

A continuación se describen los tipos de materiales a investigar, el método de síntesis, de análisis y pruebas propuestas.

Los materiales se prepararon por el método de coreducción química (reducción del cloruro del metal, consiste en reducir una sal precursora y formar un complejo metálico de las sales precursoras) que consiste en la descomposición simultánea de precursores metálicos. Como soporte se utilizó el carbón Vulcan XRC-72.

La caracterización de estos materiales se llevó a cabo, mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM, TEM) y posteriormente mediante métodos electroquímicos: voltamperometría, electrodo de disco rotatorio.

### **2.1. Síntesis**

En este trabajo se reporta la síntesis de 10 materiales con diferentes composiciones Pt-Ni, Pt-Co, Pd-Ni y Pd-Co así como Pt y Pd puros.

Las cantidades de los precursores fueron mezcladas en proporciones definidas para obtener las relaciones de porcentaje en peso de Pt-Ni, Pt-Co, Pd-Ni y Pd-Co 85:15 y 50:50 respectivamente. En las muestras de Pt/C, PtNi/C, PtCo/C y Pd/C, PdNi/C, PdCo/C, el 20% en peso corresponde al material catalítico y el 80% corresponde al soporte de carbón Vulcan XRC-72.

Los nombres de los materiales sintetizados se asignaron en base a los elementos contenidos en los precursores de estos materiales, así como con su respectiva composición, los cuales fueron clasificados como se indica en la siguiente Tabla I.

Tabla I. Electrocatalizadores obtenidos por el método de co-reducción química.

Nombre de la muestra sin soporte	Nombre de la muestra soportada con 20 wt%
Pt puro	Pt puro
Pt-Ni (85:15)	PtNi/C (85:15)
Pt-Ni (50:50)	PtNi/C (50:50)
Pt-Co (85:15)	PtCo/C (85:15)
Pt-Co (50:50)	PtCo/C (50:50)
Pd puro	Pd puro
Pd-Co (85:15)	PdCo/C (85:15)
Pd-Co (50:50)	PdCo/C (50:50)
Pd-Ni (85:15)	PdNi/C (85:15)
Pd-Ni (50:50)	PdNi/C (50:50)

Para la síntesis de nanopartículas metálicas fueron utilizados el hexacloroplatinato hexahidratado ( $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca Sigma-Aldrich grado reactivo, el tetracloropaladato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ) marca Sigma-Aldrich 97%, el cloruro de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca Fluka Analytical  $\geq 98.0\%$  y el cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca Riedel-deHaën 99% como precursores fuente de Pt, Pd, Ni y Co para sintetizar las nanopartículas de Pt, Pt-Ni, Pt-Co y Pd, Pd-Ni, Pd-Co y como agente reductor (precipitador) se utilizó el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) marca Sigma-Aldrich 99%, se trata de un agente reductor de carácter selectivo el cual se añadió por medio de una bomba peristáltica marca Watson-Marlow modelo 323 E/D con un flujo aproximado de 5ml/min a las solución de hexacloroplatinato hexahidratado ( $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), tetracloropaladato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ), cloruro de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) todas con una concentración de 0.1M. El pH de los reactivos precursores que se utilizaron en fase acuosa fue controlado con un pHmetro modelo 211 marca Hanna Instruments llevándolo a un pH básico de 9, para ello se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) marca J.T.Baker 28-30%. El hecho de realizar la reacción en un medio básico (pH=9) es debido a que en la literatura se reporta que es posible controlar el tamaño de partícula en función del pH inicial de la solución, ya que el pH influye en la velocidad de reducción del complejo; en un medio alcalino la reducción del complejo es más rápida y por lo tanto el tamaño de partícula es menor.

Todo el proceso se realizó en un ultrasonido ULTRA sonik 104x NEY, todo este sistema fue montado dentro de una campana extractora. Este proceso duro poco menos de media hora, durante la síntesis se pudo ver el cambio de las soluciones a un color negro y se podía apreciar el precipitado de color negro, este cambio se dio a los pocos segundos de que el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) entró en contacto con los precursores. La síntesis fue llevada a temperatura ambiente. (Ver Figuras 6 a y b).

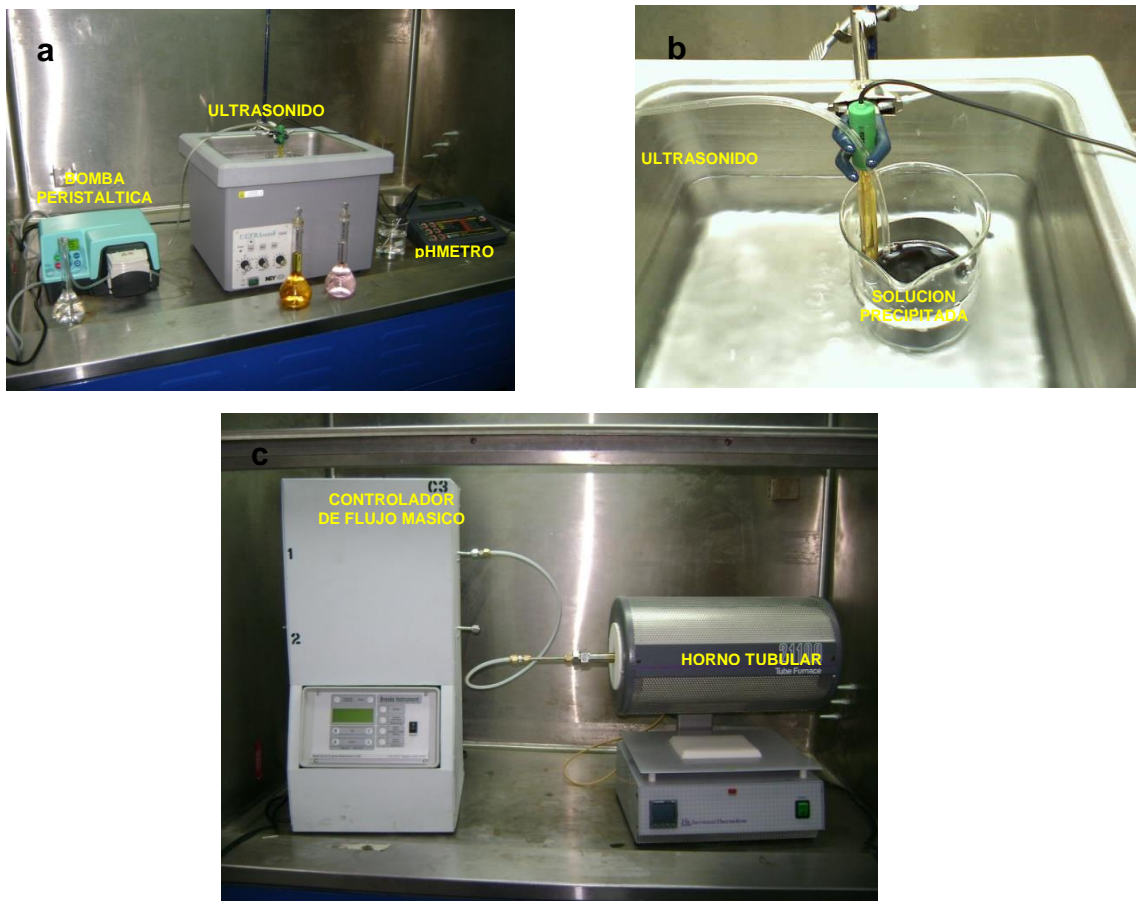


Figura 6. (a), (b) y (c). Equipo utilizado para la síntesis de los electrocatalizadores.

Después de que se terminó de agregar el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) la solución acuosa que se obtuvo fue lavada y filtrada varias veces, los primeros lavados se hicieron con agua destilada, seguido de lavados con alcohol etílico desnaturalizado ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) marca J.T.Baker con 99.6%.

Cuando se terminó con el proceso de filtrado se procedió a colocar la muestra en un tubo de vidrio cerrado por ambos lados y con una abertura en la parte superior en un horno tubular Thermolyne 21100 para el secado de la muestra, este procedimiento consistió en mantener la muestra a  $90^\circ\text{C}$  durante dos horas haciendo pasar un flujo de argón de  $80\text{ml}/\text{min}$  para eliminar la humedad y activar la superficie de las nanopartículas por medio de un controlador de flujo másico con dos salidas. Posteriormente se apagó el horno y se bajó el flujo a  $10\text{ml}/\text{min}$  para dejarse así durante toda la noche. (Ver Figura 6 c).

Al día siguiente la muestra fue colocada en un vial de vidrio para su futura caracterización.

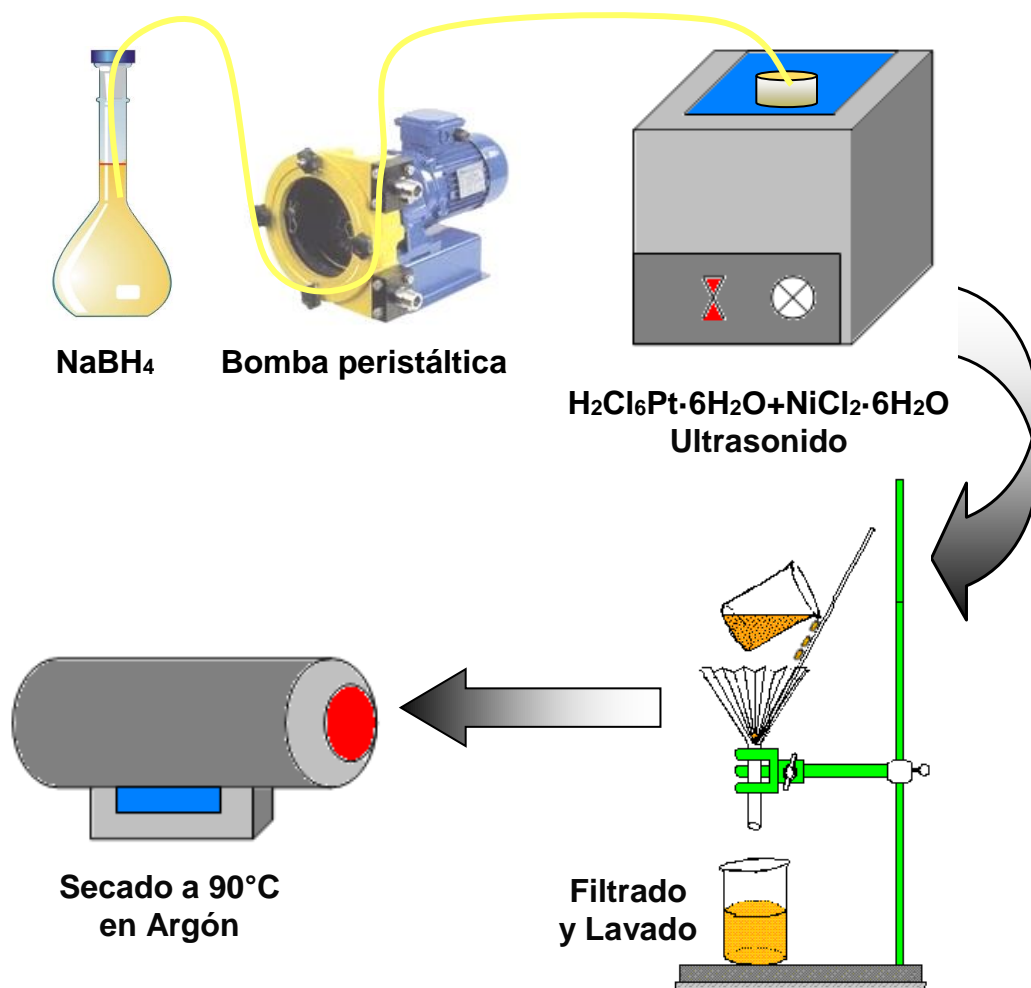
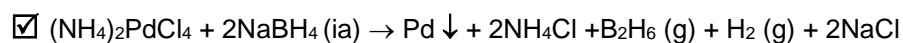
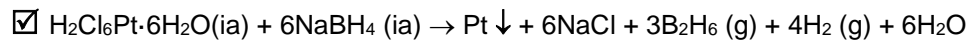


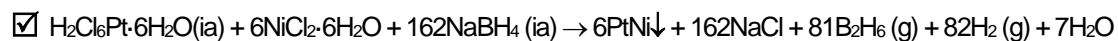
Figura 7. Esquema del sistema empleado para la síntesis de los electrocatalizadores.

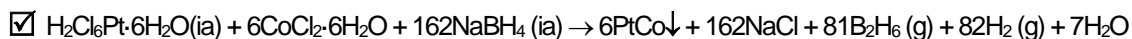
### Reacciones químicas:

#### Materiales Puros



#### Materiales Bimetálicos





## 2.3. Caracterización estructural y morfológica

### 2.3.2 Difracción de rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos para determinar la estructura de los materiales. Se utilizó un difractómetro PANalytical modelo X'Pert PRO con detector X'Celerator. Se usó la radiación emitida por Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). El ángulo inicial fue de  $2\theta = 20^\circ$  y el ángulo final de  $100^\circ$ , con un paso de  $0.05^\circ$ .

El espectro de difracción obtenido se analizó con el programa Match Phase Identification from Powder Diffraction versión 1.9.

### 2.3.3 Microscopía electrónica de barrido y EDS

Se estudió la morfología de los materiales con un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM 5800-LV con filamento de tungsteno, equipado con sistema de microanálisis EDS (Energy Dispersive Spectrometer) marca EDAX mod DX prime. Se realizó análisis elemental de los materiales con el Sistema de Microanálisis. Se tomaron varios análisis EDS de zonas diferentes.

La muestra se preparó fijando aprox. 5 mg de material colocado sobre cinta de cobre y recubriendo con una película delgada de oro sobre el portamuestras metálico del SEM para hacerlas conductoras.

Las micrografías fueron tomadas en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, JSM-7401F utilizando un voltaje de aceleración de 5.0kV y con una distancia de trabajo (WD) de 8.0mm. Se utilizaron las señales de electrones secundarios (SE). Se utilizaron las microrejillas que fueron empleadas en el microscopio electrónico de transmisión para la obtención de estas micrografías.

### 2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

Se estudió la morfología de los materiales utilizando un microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200 operando con un voltaje de aceleración de 200 kV con un filamento de LaB<sub>6</sub> (hexaboruro de lantano) como fuente de electrones. La muestra se preparó dispersando aproximadamente 0.0001 g del



material en 1ml de alcohol isopropílico (grado reactivo), y puesto en ultrasonido por alrededor de 10 min. Se aplicó una gota de esta suspensión sobre una microrejilla de Cu y se evaporó el alcohol por medio del calor de una lámpara.

## **2.4 Caracterización Electroquímica**

Las técnicas más utilizadas para la caracterización de los materiales empleados como catalizadores en las PEMFC son las denominadas técnicas de mediciones electroquímicas potenciodinámicas.

Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron voltamperometría cíclica (CV) y electrodo de disco rotatorio (RDE); la primera para investigar las características electroquímicas de adsorción-desorción y de reducción-oxidación de especies adsorbidas, la segunda se utilizó para probar el catalizador para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a 25°C.

La técnica CV consiste en hacer un barrido lineal de potencial de un electrodo de trabajo. Pero con la ventaja de que el producto de una reacción de transferencia de electrones que ocurre en un barrido hacia delante puede ser probado otra vez en el barrido inverso. Por lo anterior se puede considerar a esta técnica como un arma bastante eficiente para determinar la cinética de las reacciones de electrodo, entre otros. El empleo de esta técnica es esencialmente para la limpieza electroquímica de los electrodos, realizando barridos de potencial con la finalidad de reducir u oxidar impurezas que puedan ocasionar respuestas erróneas del material electro catalítico que se este estudiando, así mismo lograr la activación del electrodo.

Existen varias técnicas electroquímicas con el electrodo en movimiento con respecto a la solución., los denominados métodos hidrodinámicos, que permiten separar los procesos de transferencia de masa de los procesos de transferencia de electrones.

### **2.4.1 Preparación de las tintas catalíticas**

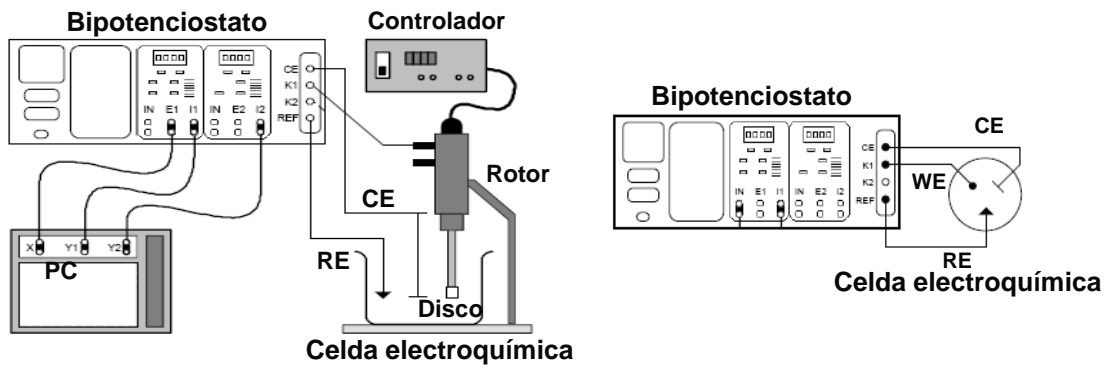


Figura 8. Esquema representativo del equipo y celda para mediciones electroquímicas.

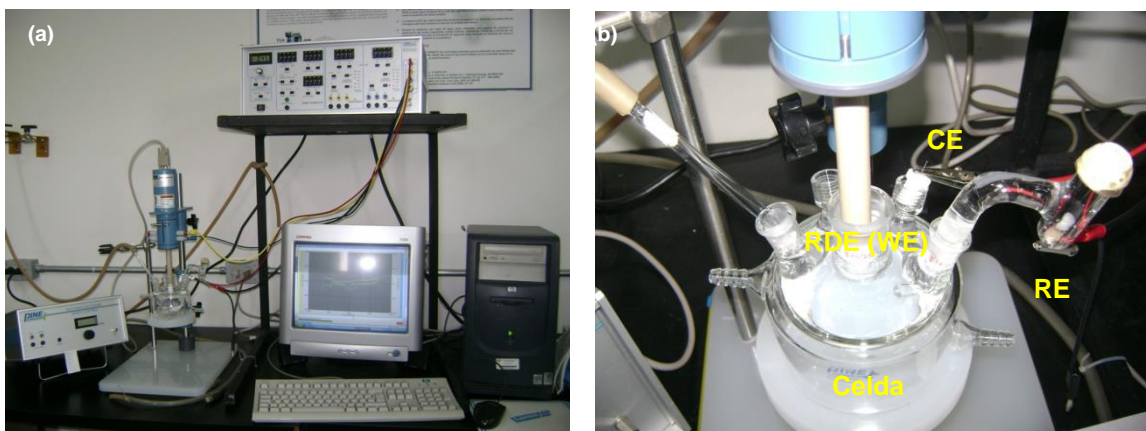


Figura 9. (a) Equipo donde se llevó a cabo la experimentación. (b) Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos.

Se preparó una tinta catalítica para cada una de las muestras obtenidas de las síntesis, con cargas de 20%w (20% representa el catalizador y el 80% el soporte) soportadas en carbón Vulcan XRC-72 como conductor eléctrico, es decir, el carbón Vulcan® funciona como soporte para asegurar la conductividad electrónica dentro del electrodo, este método de soportado consiste en realizar una mezcla física en ultrasonido, se utilizó alcohol etílico desnaturalizado (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) marca J.T.Baker 99.6% como disolvente y Nafion® líquido 5% en peso como adhesivo para dar la conductividad protónica, con las proporciones que se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Cantidades utilizadas para la preparación de los electrocatalizadores.

Material	Cantidad medida
Catalizador	0.4mg
Carbón Vulcan XC-72R	1.6mg

Alcohol etílico	80 $\mu$ l
Nafion® líquido	10 $\mu$ l

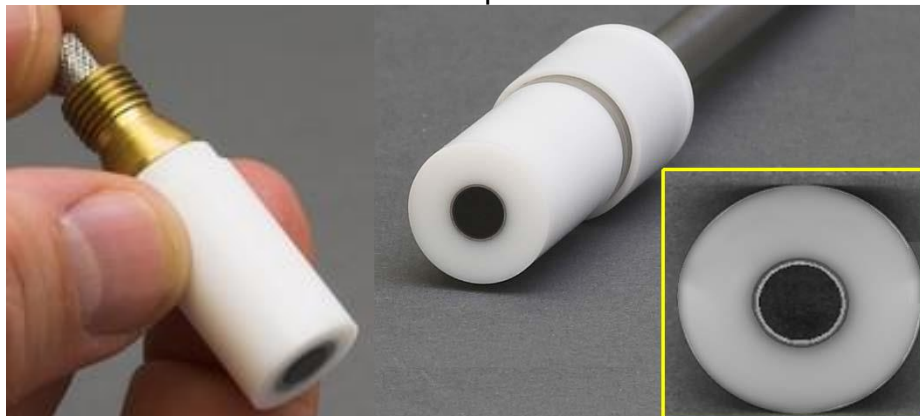
Se llevó a un baño ultrasónico por 20 minutos, para facilitar el proceso de depósito en la membrana de intercambio protónico y homogeneizar las tintas catalíticas, hasta obtener una suspensión homogénea.



Figura 10. La muestra es colocada dentro de un vial cilíndrico con fondo cónico en ultrasonido durante 20 minutos para una mejor dispersión de los materiales.

#### 2.4.2 Preparación de electrodos de trabajo

El electrodo de trabajo (WE) se preparó como sigue: el disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro fue pulido con alúmina de 5 y 0.05  $\mu$ m, lavado y secado con alcohol etílico. En la superficie del carbón vítreo se depositaron 5  $\mu$ l de material electrocatalítico en una sola pasada, se dejó secar durante 30 min a temperatura ambiente (al evaporarse el solvente se formó una capa de electrocatalizador poroso), es así como se obtiene el electrodo de trabajo que se usa durante la caracterización electroquímica.



*Figura 11. Se aprecia el electrodo de trabajo sobre el cual se depositan los 5  $\mu$ l de la tinta catálitica.*

### **2.4.3 Preparación de la celda o montaje electroquímico**

Los catalizadores se caracterizaron electroquímicamente por las técnicas de Voltamperometría Cíclica (CV) y Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), utilizando un bipotenciostato modelo AFCBP1 controlado por una computadora, una unidad de control de velocidad rotor PINE Instrument y un electrodo de disco rotatorio (RDE).

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente en una celda electroquímica convencional de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo (WE): se utilizó un disco de carbón vítreo de 5mm de diámetro con un área geométrica de 0.1963 cm<sup>2</sup>.
- Electrodo de referencia: se utilizó un electrodo de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4(sat)</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4(0.5M)</sub>.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE): se utilizó un espiral de platino puro.

Además, fue utilizada una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M como electrolito. Todos los potenciales fueron referidos al RHE.

### **2.4.4 Voltametría cíclica (Activación de los materiales)**

Previo a los estudios con RDE existe una etapa de activación electroquímica de la superficie del electrodo, la cual se llevó a cabo a través de sucesivas perturbaciones con voltametrías cíclicas que consiste en realizar barridos de potencial en la dirección catódica y el barrido correspondiente en la dirección inversa. Este proceso de reducción-oxidación de la superficie aumenta las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores, debido a la eliminación de capas de óxidos, oxígeno molecular y otras especies electroactivas adsorbidas en la superficie del electrodo, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Para el proceso de activación, el electrolito fue desoxigenado al ser sumergido en una solución preparada con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) marca J. T. Baker con pureza de 98.3% y agua destilada (H<sub>2</sub>O), dicha solución con una concentración 0.5 M, burbujeándosele N<sub>2</sub> comprimido de alta pureza de Praxair durante 20 minutos

para remover (desplazar) el oxígeno disuelto en la solución y la activación de la superficie del electrodo se realizó llevando a cabo barridos cíclico, en un rango de potencial de -680 a 700 mV (creo se reporta en volts, vi en un ejemplo k decía 0 V a 1.3 V, 0.8 a 0 V/ENH) durante 20 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV seg<sup>-1</sup>.

#### 2.4.5 Voltametría lineal (Cinética de la Reacción de reducción de oxígeno (ORR))

Las mediciones de la cinética de la reacción de reducción del oxígeno (ORR) se realizaron con los mismos equipos que se utilizaron para las mediciones de CV. Adicionalmente se utilizó un electrodo de disco rotatorio (RDE) con un regulador de velocidad rotor PINE Instrument.

RDE se utilizó para obtener la cinética de la Reducción de Oxígeno. La solución empleada fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada con oxígeno de alta pureza durante 20 min para poder determinar la actividad electrocatalítica de los materiales, posteriormente el electrodo de trabajo se colocó en rotación para obtener las voltamperometrías lineales y se realizó un barrido catódico a 5mV/s. Los experimentos se repitieron variando la velocidad de rotación del electrodo en el rango de 200 a 2500 rpm e inyectando O<sub>2</sub> por cinco minutos antes década corrida.

En la Tabla III se muestra una lista de las tintas electrocatalíticas que se evaluaron electroquímicamente. Las tintas se prepararon de dispersiones acuosas de los polvos catalíticos. Las dispersiones consistieron de 80 μl de etanol y 10 μl de una solución de Nafion® (5% Aldrich) y 0.004g de los polvos catalíticos.

*Tabla III. Materiales para los cuales se determinaron sus propiedades electrocatalíticas. En la primer columna se indica el nombre del material, en la segunda columna el porcentaje en peso de las nanopartículas y en la tercera el método de síntesis de estas.*

Material	Nanopartículas (wt%)	Método
Pt puro	20	Co-Reducción química
PtNi/C (85:15)	20	Co-Reducción química
PtNi/C (50:50)	20	Co-Reducción química
PtCo/C (85:15)	20	Co-Reducción química
PtCo/C (50:50)	20	Co-Reducción química
Pd puro	20	Co-Reducción química
PdNi/C (85:15)	20	Co-Reducción química
PdNi/C (50:50)	20	Co-Reducción química
PdCo/C (85:15)	20	Co-Reducción química
PdCo/C (50:50)	20	Co-Reducción química

#### Electrodo de Oxígeno

La reacción del oxígeno se conoce cómo la reacción más lenta y complicada para describir los caminos de reacción debido a su irreversibilidad. La reducción del oxígeno ocurre por dos caminos diferentes:

1. Reducción directa de cuatro electrones
2. Envolvimiento del peróxido.

El primero usualmente envuelve una serie de intermediarios, en algunas peróxido adsorbido. Estas reacciones son predominantes en electrocatalizadores de metales nobles, algunos metales de óxido de transición. El oxígeno en los electrocatalizadores metálicos va evolucionando hasta cambiar la estructura de éstos en óxidos de metal. El Pt (en su forma reducida) es el mejor electrocatalizador para la reducción del oxígeno, sin embargo no lo es para la evolución del oxígeno, se corroe muy fácilmente.

#### *Principios de diseño de los electrodos de Oxígeno*

Debido a la cinética lenta que envuelve la electroquímica del oxígeno, se requieren electrodos porosos con alta área superficial para lograr altas densidades de corriente.

Así se pudo determinar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados a través de los parámetros cinéticos de la ORR, pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga.

Experimentalmente se obtienen curvas corriente-potencial ( $I-E$ ) a diferentes velocidades de rotación, empleando la técnica de RDE. Aparte se obtienen los gráficos lineales de  $j^{-1}$  vs.  $\omega^{1/2}$ , con una ordenada al origen igual a  $j_k^{-1}$ , que si se conoce la concentración de la especie electro activa presente en la solución, nos es posible obtener la constante de velocidad  $k$  para una reacción electródica.

Para obtener las curvas del gráfico de Tafel, densidad de corriente contra potencial ( $j-E$ ), se deberán corregir los datos por la etapa controlante, la difusión.

## **2.5 Tratamiento de Datos**

A continuación se describe de manera muy general el tratamiento matemático de los datos experimentales que se obtienen por la técnica de RDE, de los cuales se pueden determinar los parámetros catalíticos del material.

Los datos experimentales obtenidos son corriente ( $I/\mu A$ ) y una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia ( $\Delta E/mV$ ), así que debemos tener las unidades de  $mA$  y de  $V$  con respecto al Electrodo Normal de Hidrogeno (RHE).

En los estudios de cinética química, se puede simplificar el análisis de las reacciones multielectrónicas si se reconoce que una de las etapas del mecanismo es más lenta que todas las otras etapas, a la cual se le llama etapa determinante de la velocidad de reacción (EDVR) ya que ésta controla la velocidad global de la reacción. Se considera que en la cinética de la RRO, involucrada en la conversión de energía, existe una EDVR global, por lo que se puede decir que es una reacción de orden uno. Para encontrar esta EDVR se debe realizar un estudio cinético de los resultados obtenidos con RDE. Partiendo de la ecuación:

$$B = 0.2nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \quad (4)$$

Donde:

0.2 es una constante cuando se utilizan velocidades de rotación en rpm,  $C_{O_2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $D_{O_2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Tomando como base estudios previos con otros electrocatalizadores de platino, se **consideró una transferencia de 4e<sup>-</sup>**. Escogiendo diferentes potenciales se calcularon las corrientes límites correspondientes a las diferentes velocidades de rotación del electrodo a partir de la ecuación

$$i_L = B\omega^{1/2} \quad (5)$$

Un método preciso para evaluar el orden de reacción se basa en la utilización de la expresión

$$\log i = m \log(1-i/i_L) + \log i_k \quad (6)$$

Donde  $m$  es el orden de reacción determinada de la pendiente de la recta al graficar,  $\log i$  vs  $\log(1-i/i_L)$  a un potencial determinado y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. El orden de reacción se determinó a partir de las corrientes límite,  $i_L$ ,

En los libros de texto (Bard & Faulkner, 2001) se puede encontrar la siguiente expresión para la densidad de corriente cinética

$$j^{-1} = j_k^{-1} + j_d^{-1}$$

Donde  $j$  es la corriente medida en el disco del electrodo,  $j_k$  es la densidad de corriente cinética y determinada por la transferencia de carga y  $j_d$  es la densidad de

corriente difusional límite debida a la transferencia de masa. De la ecuación de Koutecky-Levich (K-L):

$$j^{-1} = (nFkC_{O_2})^{-1} + (B\omega^{1/2})^{-1}$$

$$= (nFkC_{O_2})^{-1} + (0.62nFAC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2})^{-1}$$

donde  $k$  es la constante de razón de reacción,  $n$  es el número de electrones intercambiado por molécula de  $O_2$ ,  $F$  la constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>),  $B$  representa la pendiente K-L,  $A$  el área geométrica del electrodo (0.07 cm<sup>2</sup>),  $C_{O_2}$  la concentración de oxígeno en el electrolito (1.1 x 10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>),  $D_{O_2}$  es coeficiente de difusión de oxígeno molecular (1.4 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), la viscosidad cinemática del electrolito (0.01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Hsueh *et al.*, 1983).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC^o} + \frac{1}{0.62nF\nu^{1/6}D^{2/3}C^o\omega^{1/2}}$$

De la ecuación (2) se puede realizar una gráfica de  $j^{-1}$  contra  $\omega^{-1/2}$  y determinar en función de la linealidad del gráfico, el orden de la reacción.

Los diferentes parámetros cinéticos se calcularon realizando las correcciones a la corriente total por la contribución del transporte de masa. El comportamiento corregido de densidad de corriente cinética vs potencial, se obtuvo utilizando la ecuación 4 para determinar la corriente cinética promedio,  $i_k$ .

$$i_k = \frac{ii_L}{i_L - i} \quad (7)$$

Una relación semi-logarítmica, denominada pendiente de Tafel es la que tiene un comportamiento descrito por la siguiente ecuación:

$$\eta = a - b \log i \quad (8)$$

Donde las constantes empíricas  $a$  y  $b$  se identifican como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_o \quad = \quad b \quad \log \quad i_o \quad (9)$$



$$Y_b = \frac{2.3RT}{aF} \quad (10)$$

Donde  $b$  es la pendiente de Tafel y  $a$  es el valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente, dependiente de  $i_0$  y  $b$ .

Los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno en los materiales sintetizados fueron obtenidos a partir del análisis de las curvas de polarización en estado estacionario registradas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de los parámetros obtenidos, se muestran en la Tabla, donde se incluyen pendientes de Tafel, densidades de corriente de intercambio ( $j_0$ ) y coeficientes de transferencia de carga ( $\alpha$ ).

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Propiedades estructurales y morfológicas

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos-x (XRD).
- Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

##### 3.1.2 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los catalizadores (óxidos) fue determinada mediante difracción de rayos X, usando un difractómetro PANalytical modelo X'Pert PRO con radiación emitida por Cu-K $\alpha$ . La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos-X en el material, este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X permitiendo obtener un patrón característico del elemento.

Con el propósito de estudiar la estructura de los materiales sintetizados, se realizó difracción de rayos X (XRD). En las Figuras 12, 13, 14 y 15 se muestran los difractogramas de los distintos materiales sintetizados. Se pueden apreciar los picos principales tanto del platino, como del paladio. Las señales de difracción obtenidas fueron comparadas con los patrones estándares.

Se identificaron los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222) dichos planos presentan un pequeño corrimiento en su posición, debido a la interacción, es decir, tanto el níquel como el cobalto entran a la estructura del platino y del paladio: Pt-Ni, Pt-Co, Pd-Ni y Pd-Co.

Ambos materiales presentan difracciones correspondientes a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) típicas del platino y paladio metálico; no obstante, no fue posible correlacionar claramente difracciones asociadas con níquel o cobalto metálico u óxidos de los mismo. Se asume que las señales de níquel y de cobalto se encuentran en fase amorfa y se traslapan con platino o paladio según sea el caso.

Esto podría indicar la posible alteración de la celda unitaria FCC del platino y paladio por la introducción de los átomos de níquel y cobalto, en la celda,

formándose así una solución sólida o aleación. Así mismo, no se observan picos en los difractogramas de los materiales de platino y paladio que correspondan al níquel u óxido de níquel (NiO), ni del cobalto u óxido de cobalto (CoO). Esto nuevamente apoya la afirmación de que el níquel y el cobalto se encuentren formando una solución sólida con el platino y el paladio. Sin embargo la posición del máximo del pico (111) del platino y el paladio presente en los materiales no es totalmente clara, ya que este pico es muy ancho. Esta gran anchura indica un tamaño de cristal muy pequeño o bien un material pobremente cristalino. El pico (200) del platino y el paladio no se pudo apreciar con claridad para ninguno de los materiales sintetizados, debido a la baja intensidad de este con respecto al (111).

No se pudo detectar la presencia de níquel o de cobalto en XRD, posiblemente debido a la baja sensibilidad de la técnica a cantidades pequeñas de estos materiales, para difractar los rayos X. Su presencia si es confirmada por EDS para todos los materiales estudiados.

Las nanopartículas de platino y paladio sintetizadas fueron caracterizadas por el método de difracción de polvos de rayos X, el cual genero los difractogramas mostrados en las Figuras 12 a la 14, en los que se aprecian los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222) correspondientes a platino y paladio con una estructura cúbica centrada en sus caras.

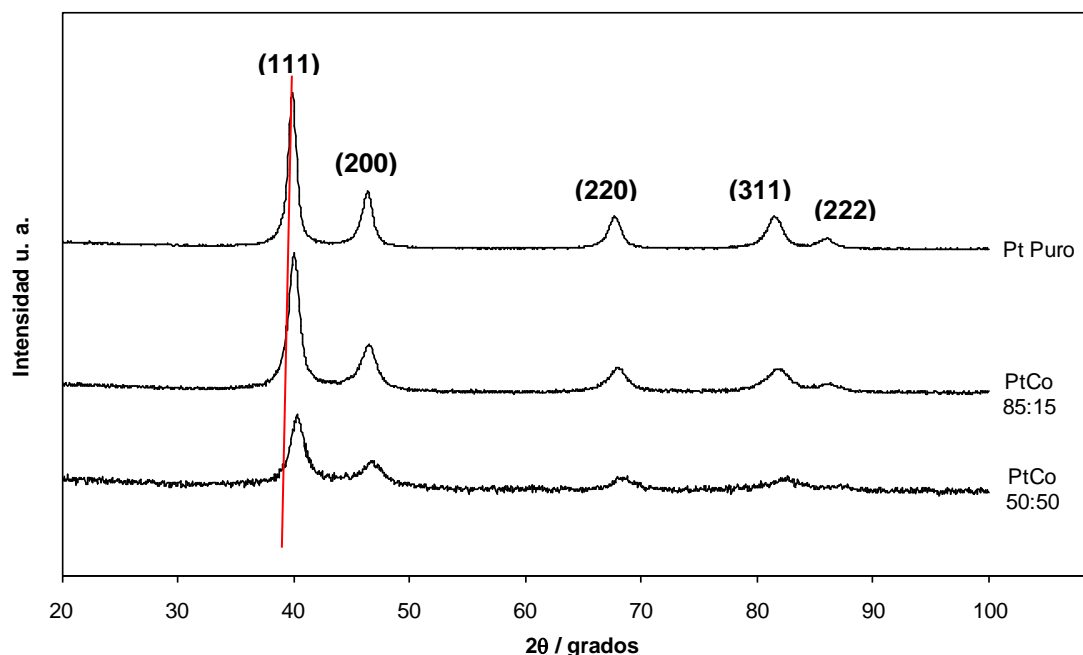


Figura 12. Difractogramas de los distintos materiales: Pt puro, PtCo 85:15 y PtCo 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pt puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pt-Co.

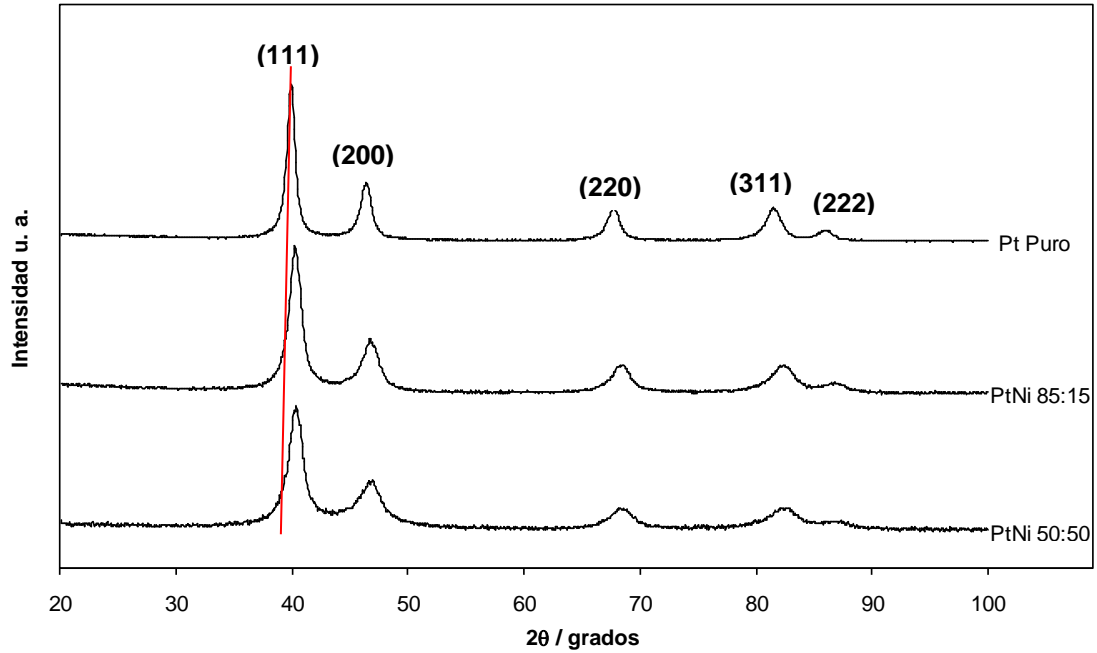


Figura 13. Difractogramas de los distintos materiales: Pt puro, PtNi 85:15 y PtNi 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pt puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pt-Ni.

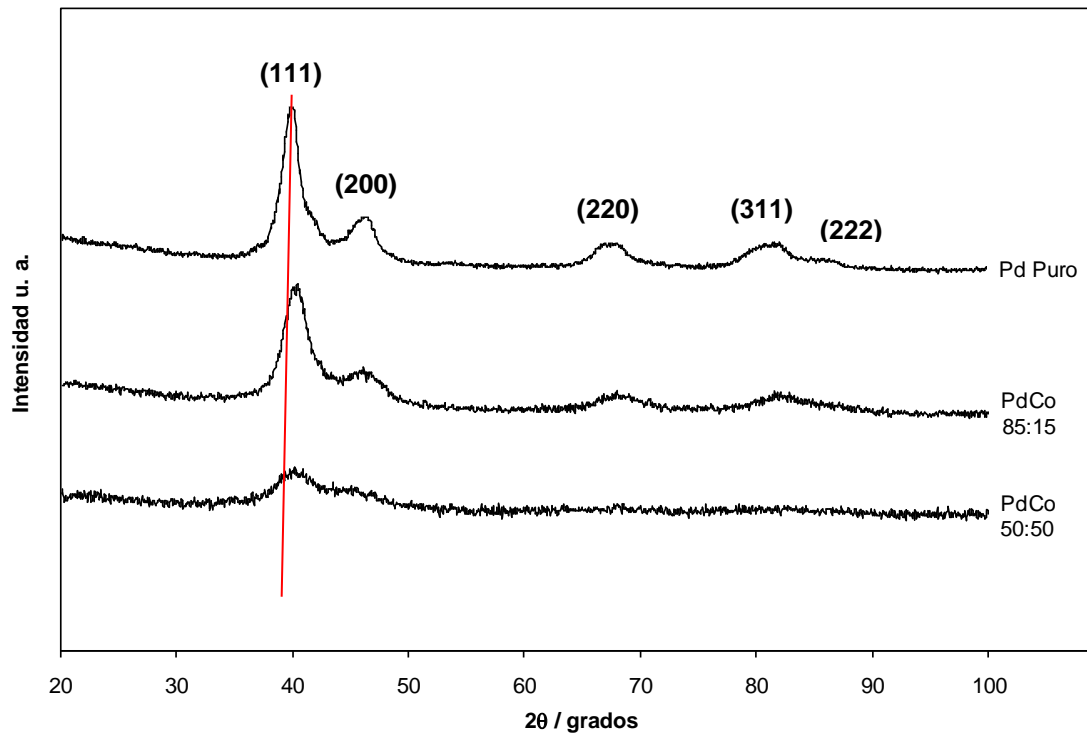


Figura 14. Difractogramas de los distintos materiales: Pd puro, PdCo 85:15 y PdCo 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pd puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pd-Co.

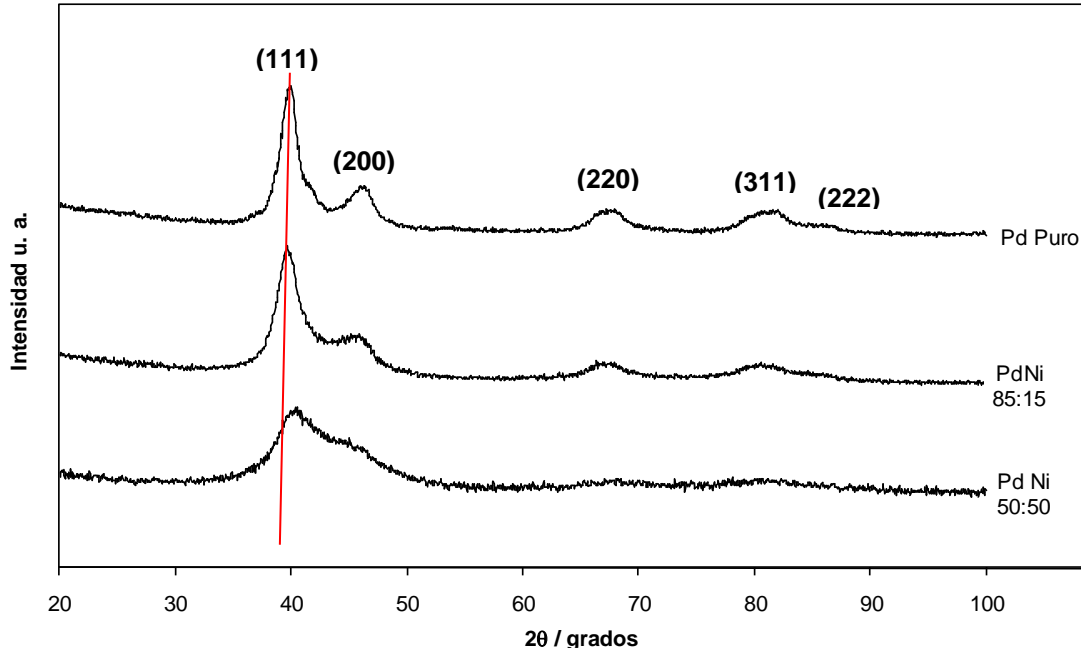


Figura 15. Difractogramas de los distintos materiales: Pd puro, PdNi 85:15 y PdNi 50:50 (20 wt%). La línea vertical en el pico (111) de Pd puro es para indicar el desplazamiento de este pico para los bimetálicos a base de Pd-Ni.

### Tamaño de cristal de las partículas

Utilizando la fórmula de Scherrer se calcularon los tamaños de cristal de los materiales:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4)$$

Donde:

t : Tamaño de la cristalita.

$\theta_B$  : Ángulo de Bragg.

$\lambda$  : Longitud de Onda.

B : Ancho del Pico a la Mitad de la Intensidad.

Por lo anterior se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla IV.

Tabla IV. Resultados en nm del tamaño de partícula de los materiales estudiados.

Material	Tamaño (nm)
Pt puro	9.8
PtNi (85:15)	6.8
PtNi (50:50)	6.1
PtCo (85:15)	7.8
PtCo (50:50)	6.2
Pd puro	4.9
PdNi (85:15)	3.9
PdNi (50:50)	1.7
PdCo (85:15)	3.6
PdCo (50:50)	2.4

Se observa que los tamaños de partícula no sobrepasan los 10 nm, y se llegan a tener hasta tamaños de partícula de alrededor de 2 nm en este caso para el PdNi 50:50. El obtener tamaños de estas magnitudes es favorable y es uno de los objetivos de la síntesis, debido a que tamaños pequeños favorecen la actividad electrocatalítica de nuestros materiales.

### 3.1.3 Microscopía electrónica de barrido y EDS

La microscopía electrónica de barrido examina fundamentalmente la superficie (morfología y topografía de la muestra), con una penetración muy pequeña; además de contar con un aditamento constituyente de una microsonda que permite detectar la composición química cualitativa de puntos seleccionados en la superficie (EDAX).

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología de los materiales sintetizados.

Podemos observar partículas homogéneas y aglomeradas de compuestos bimetálicos.

A continuación se muestran las micrografías de los materiales sintetizados, así mismo los resultados obtenidos para los análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) realizados a los electrocatalizadores sintetizados.

En cuanto a los EDS es importante hacer énfasis en que en la literatura es un dato que no es reportado ampliamente. En nuestro caso no solo nos sirvió para ver que nuestros materiales se redujeron correctamente, es decir que nuestro método de síntesis fue bueno, sino que también pudimos confirmar las proporciones de los catalizadores bimetalicos sin soporte y a la vez estos ya soportados, teniendo así la certeza de que las proporciones que calculamos previas a la síntesis fueron muy similares a las que se nos reportaron en los EDS.

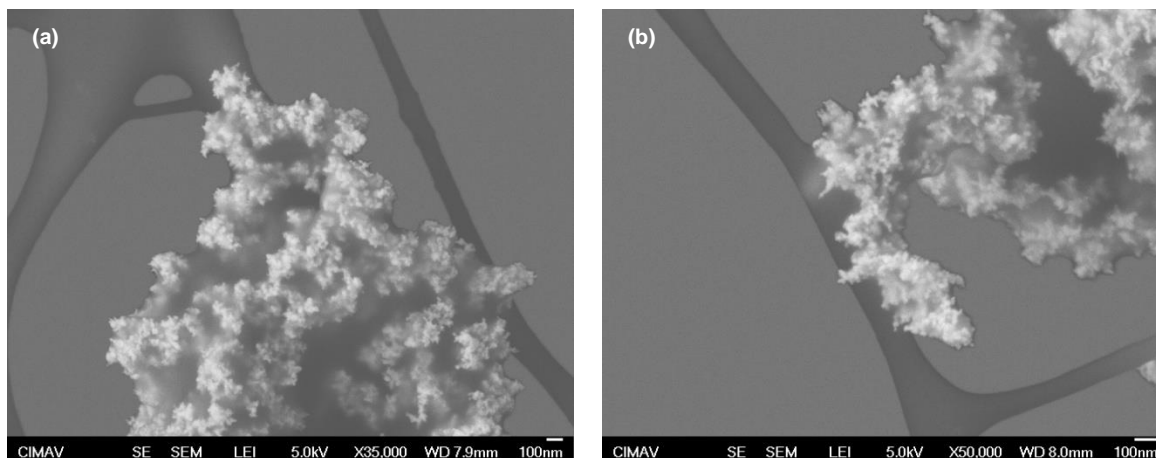


Figura 16. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Pt puro a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

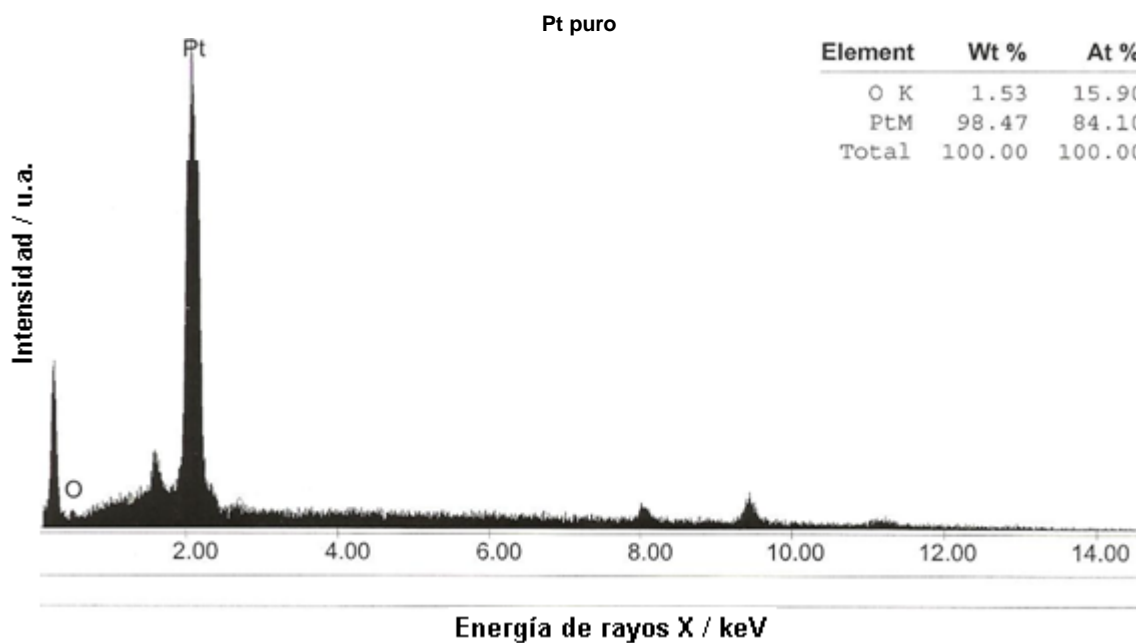


Figura 17. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del Pt puro.

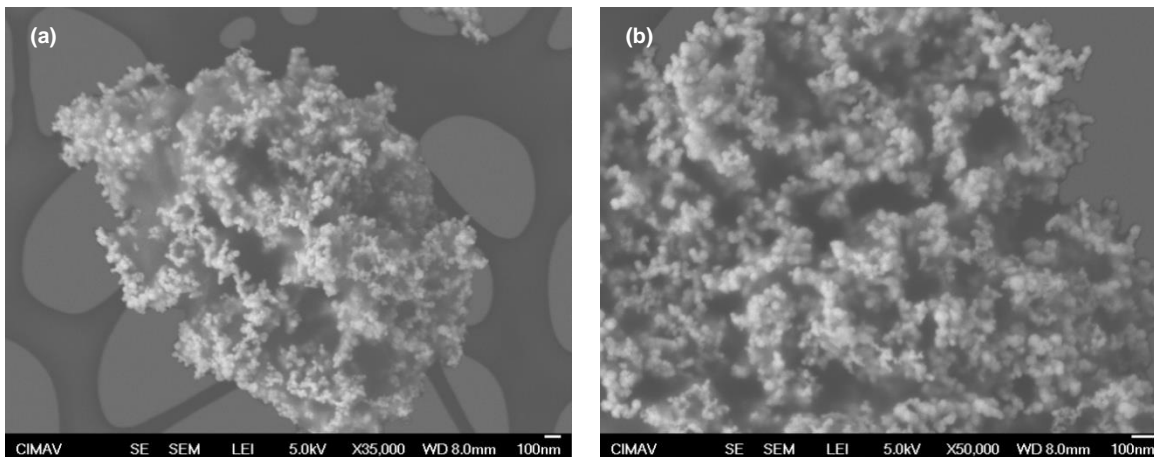


Figura 18. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtCo 85:15 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

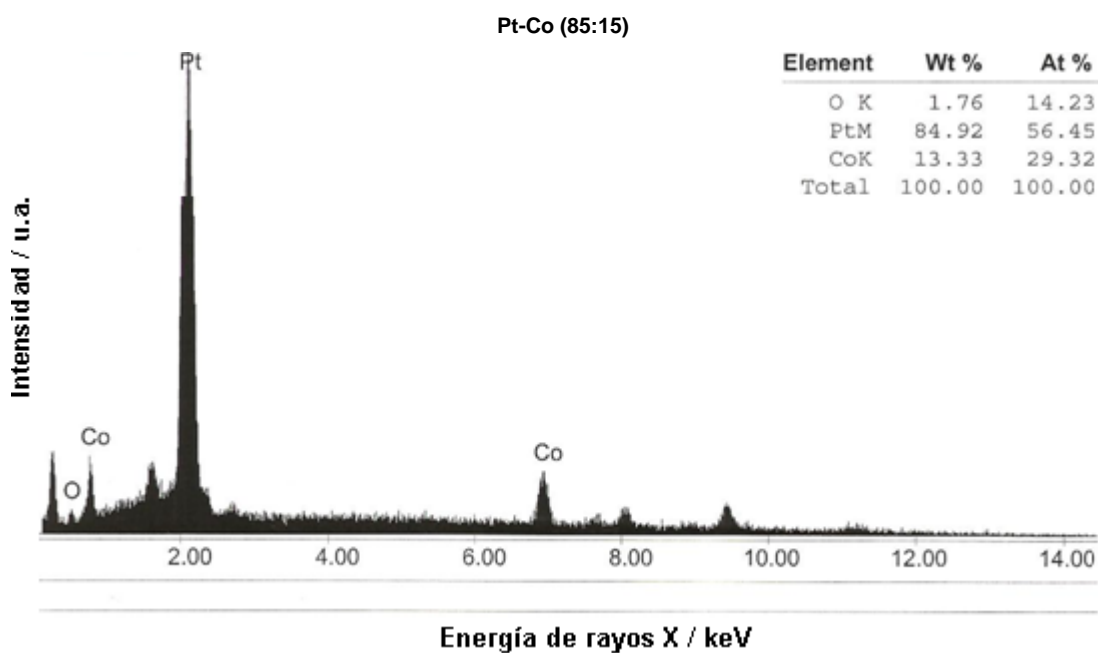


Figura 19. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PtCo 85:15.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 84.92 wt% de platino, la cual es muy cercana a la que se calculó previo a la síntesis. El cobalto de igual manera está en una proporción cercana a lo establecido y en cuanto al oxígeno,



la cantidad existente es muy baja.

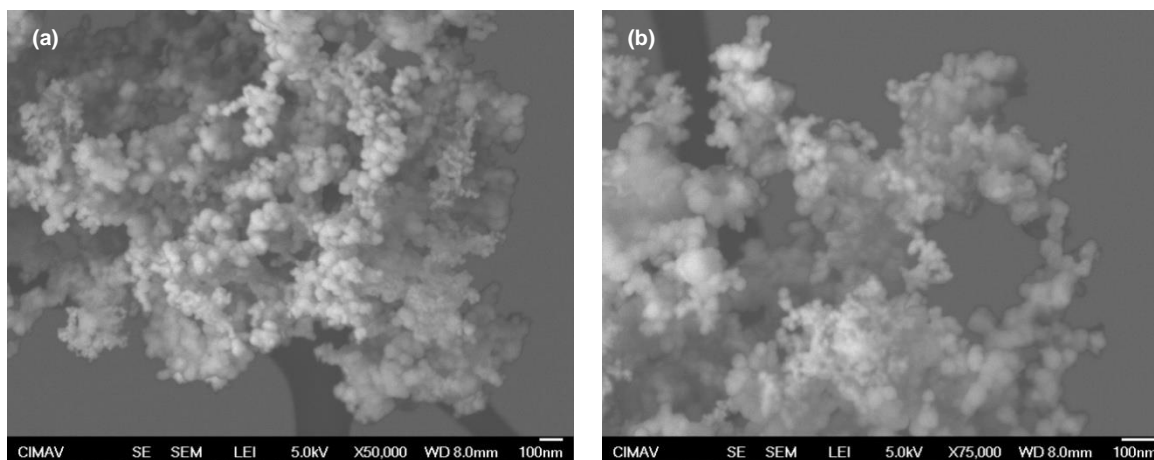


Figura 20. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtCo 50:50 a magnificaciones de (a) 50 kX y (b) 75 kX.

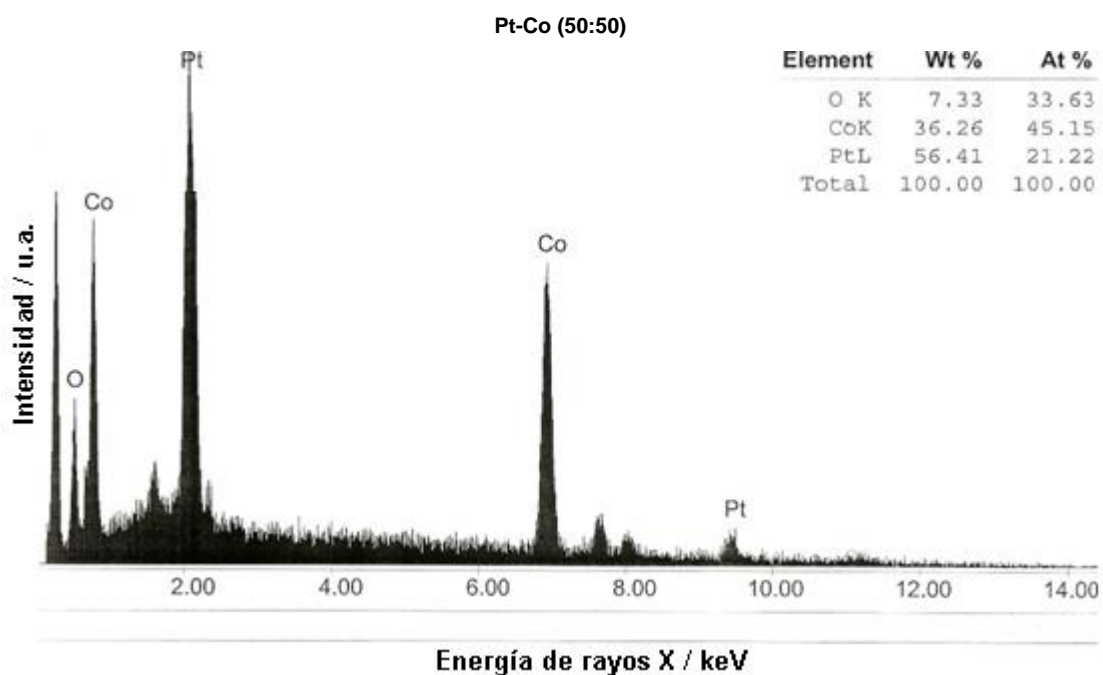


Figura 21. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PtCo 50:50.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 56.41 wt% de platino, la cual es mayor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del platino (en particular el aglomerado) no se sintetizó totalmente con el níquel y el análisis enfoca mayor proporción de este, por ello también el cobalto en esta zona quizá se vio disminuido. En cuanto al oxígeno, la cantidad existente es de 7.33 wt%.

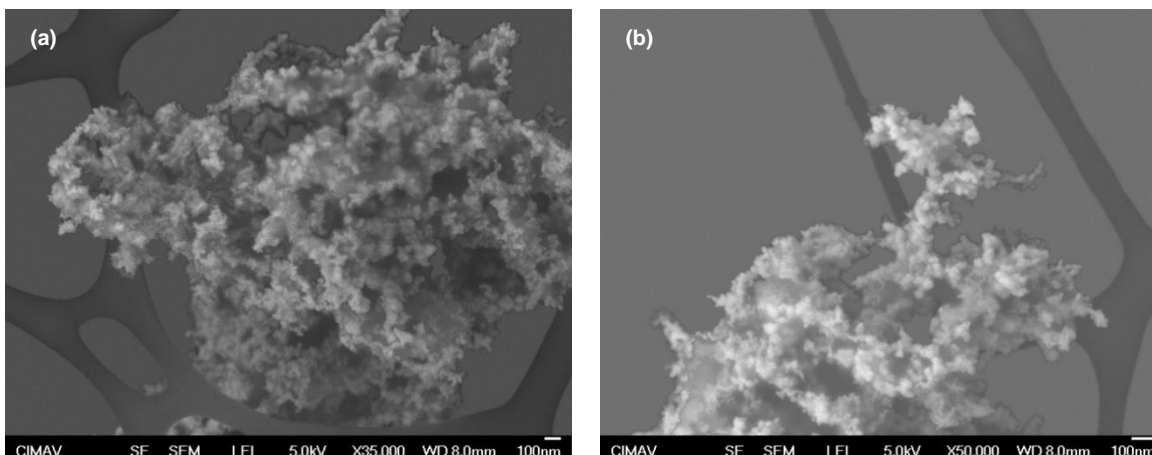


Figura 22. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtNi 85:15 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

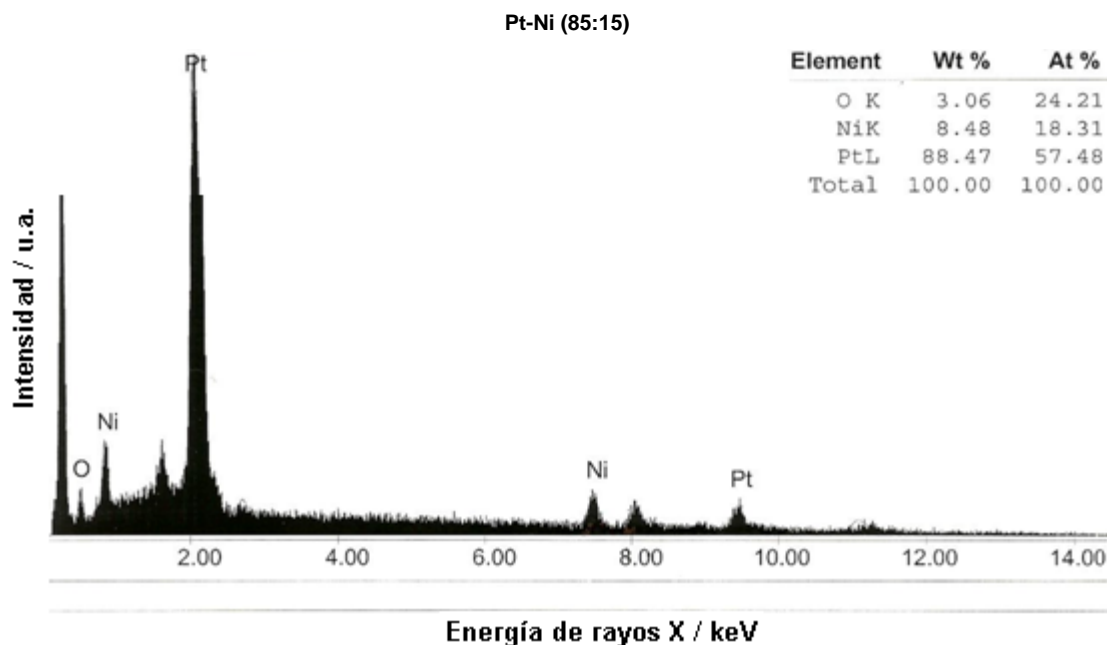


Figura 23. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PtNi 85:15.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 88.47 wt% de platino, la cual es mayor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del platino (en particular el aglomerado) no se sintetizó totalmente con el níquel y el análisis enfoca mayor proporción de este, por ello también el níquel en esta zona quizá se vio disminuido. En cuanto al oxígeno, la cantidad existente es baja.

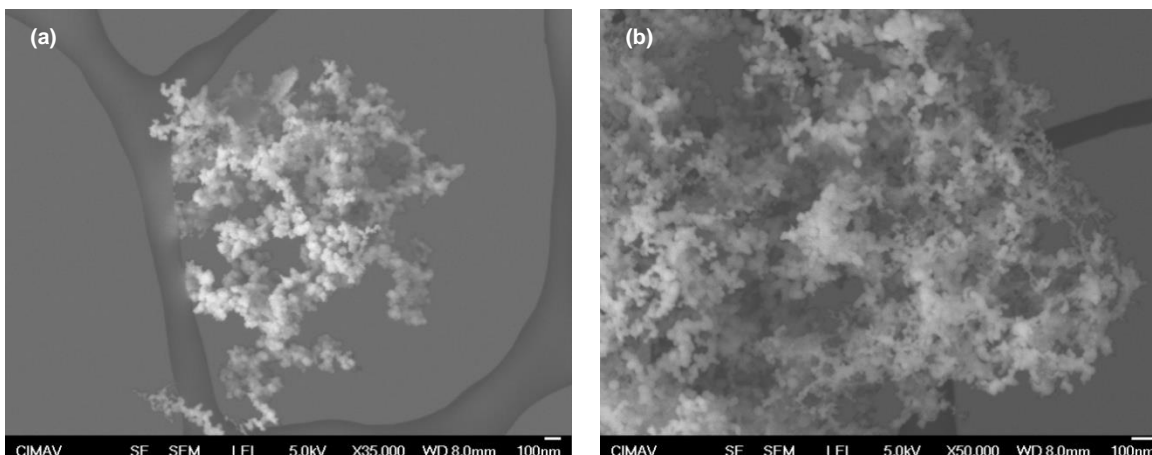


Figura 24. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PtNi 50:50 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

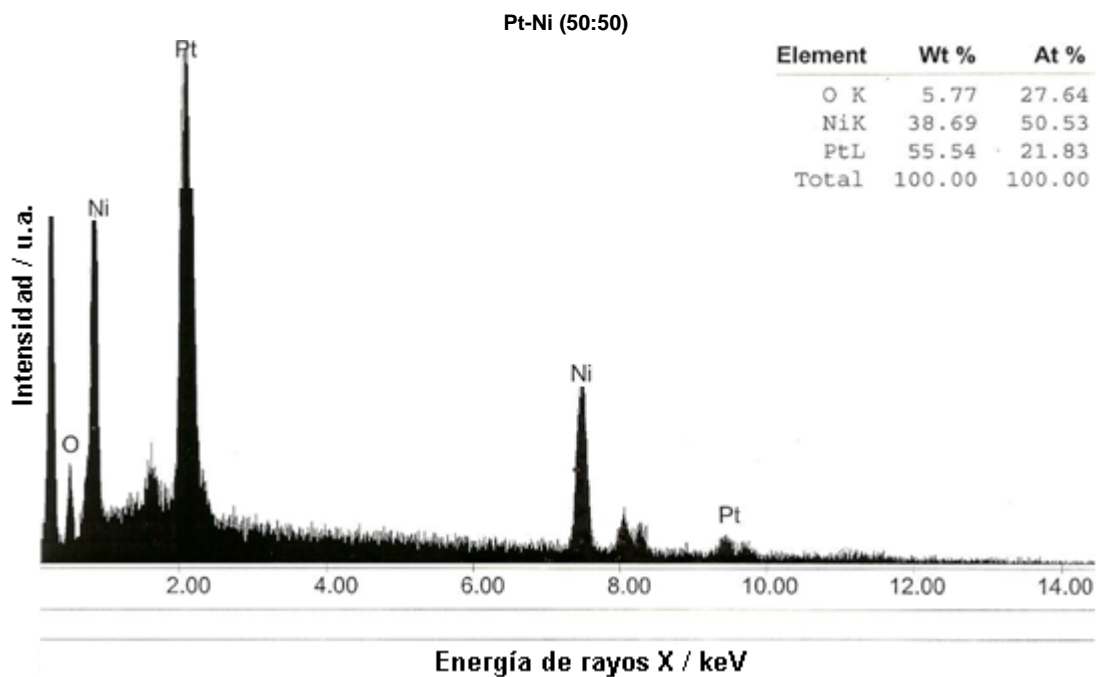


Figura 25. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del Pt:Ni 50:50.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 55.54 wt% de platino, la cual es mayor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del platino (en particular el aglomerado) no se sintetizó totalmente con el níquel y el análisis enfoca mayor proporción de este, por ello también el cobalto en esta zona quizá se vio disminuido. En cuanto al oxígeno, la cantidad existente es relativamente baja.

Se sugiere que la discrepancia en cuanto a que las proporciones sean aproximadas y no exactas es debido a la pérdida de Pd, Pt, Ni o Co no reducidos durante la síntesis con el NaBH<sub>4</sub>.

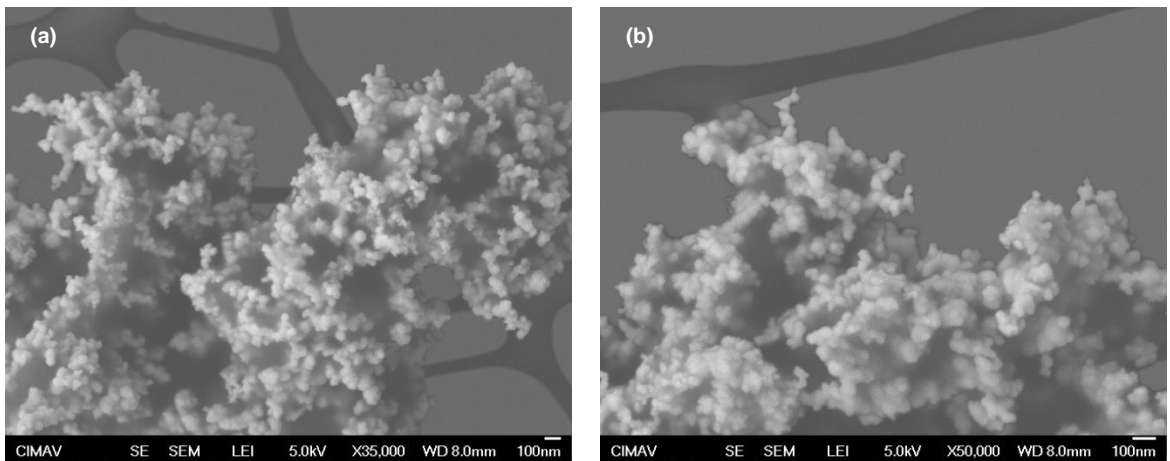


Figura 26. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de Pd puro a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

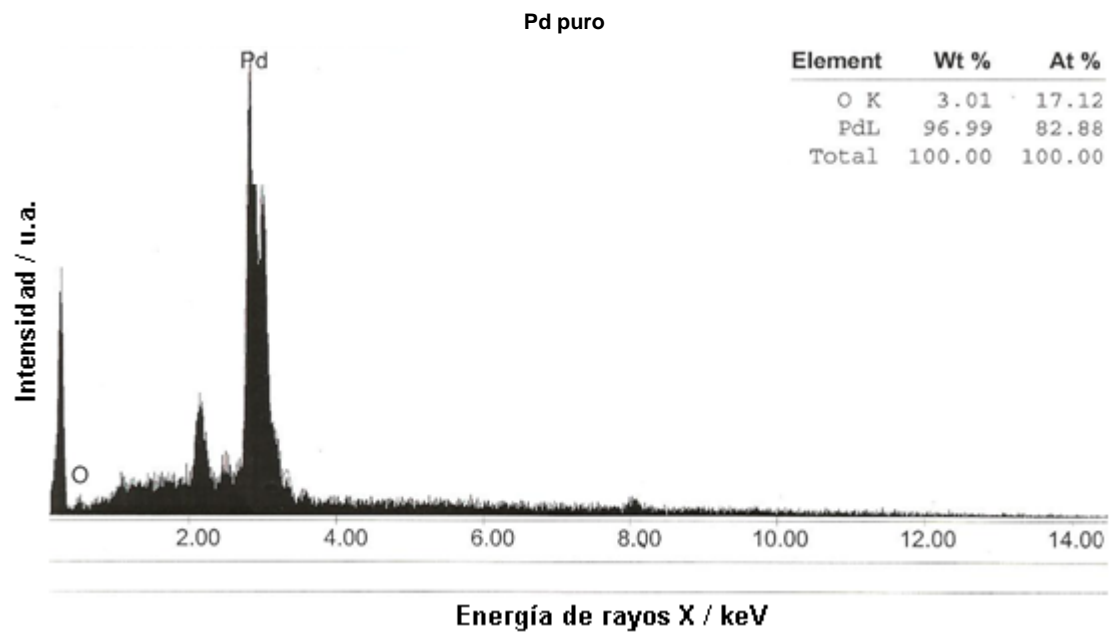


Figura 27. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del Pd puro.

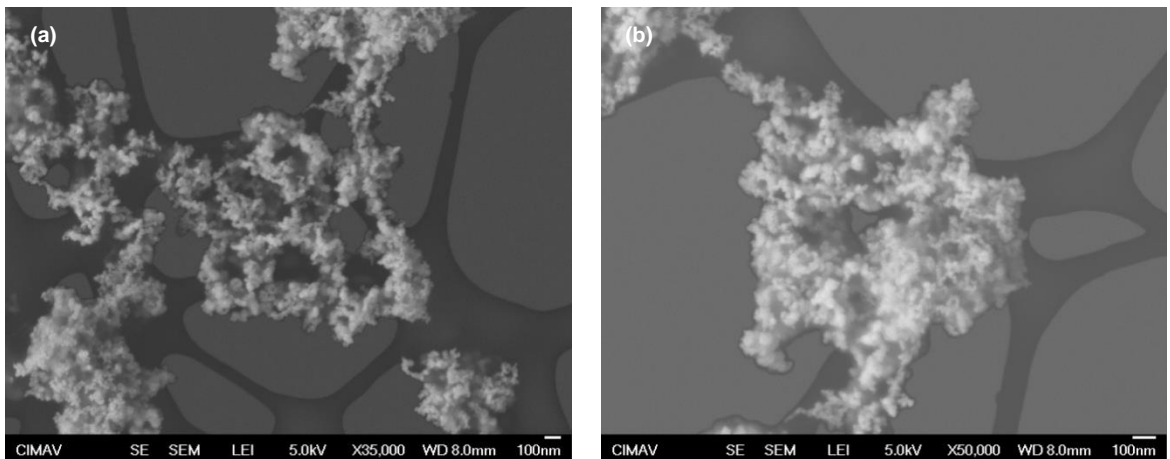


Figura 28. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdCo 85:15 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

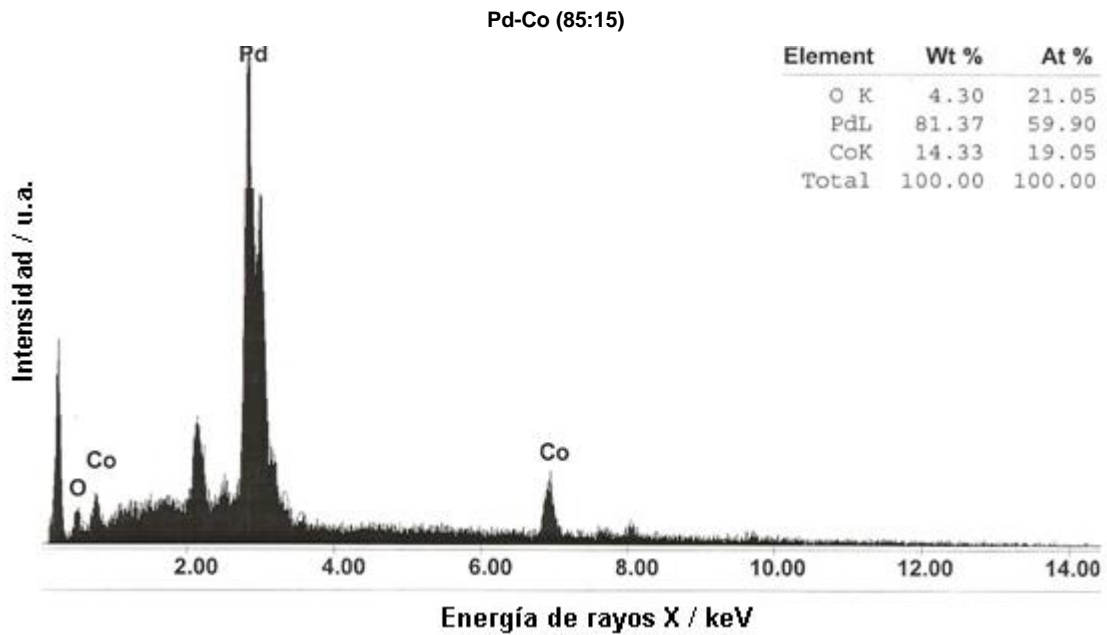


Figura 29. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PdCo 85:15.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 81.37 wt% de paladio, la cual es menor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del paladio (en particular el aglomerado) pudo haberse perdido durante los lavados del material con agua y alcohol etílico ya que probablemente no se ha establecido un enlace lo suficientemente fuerte con el soporte o parte del material inicial no fue reducido y se disolvió con los lavados. El cobalto está en una proporción mucho más cercana a lo establecido y en cuanto al oxígeno, la cantidad existente es relativamente baja.

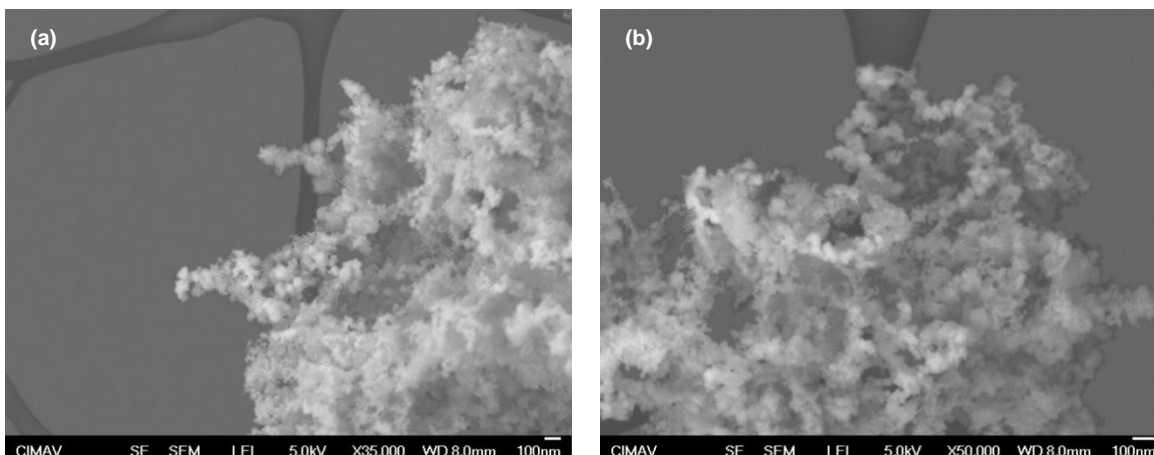


Figura 30. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdCo 50:50 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

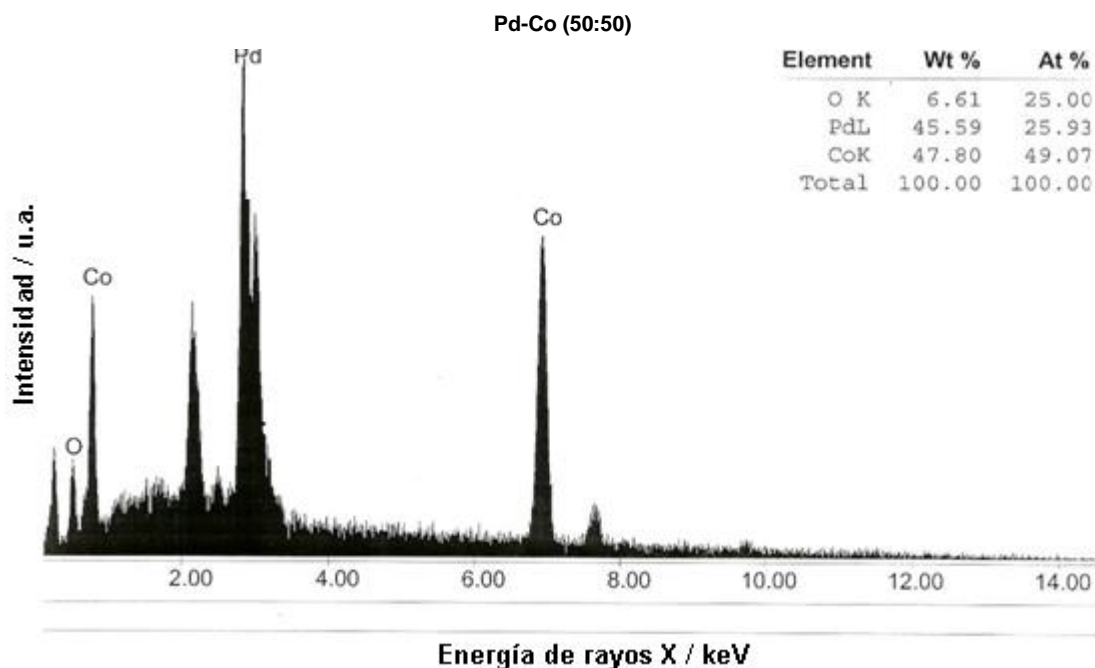


Figura 31. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PdCo 50:50.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 45.59 wt% de paladio, la cual es menor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del paladio (en particular el aglomerado) pudo haberse perdido durante los lavados del material con agua y alcohol etílico ya que probablemente no se ha establecido un enlace lo suficientemente fuerte con el soporte o parte del material inicial no fue reducido y se disolvió con los lavados. El cobalto está en una proporción mucho más cercana a lo establecido y en cuanto al oxígeno, la cantidad existente es relativamente baja.

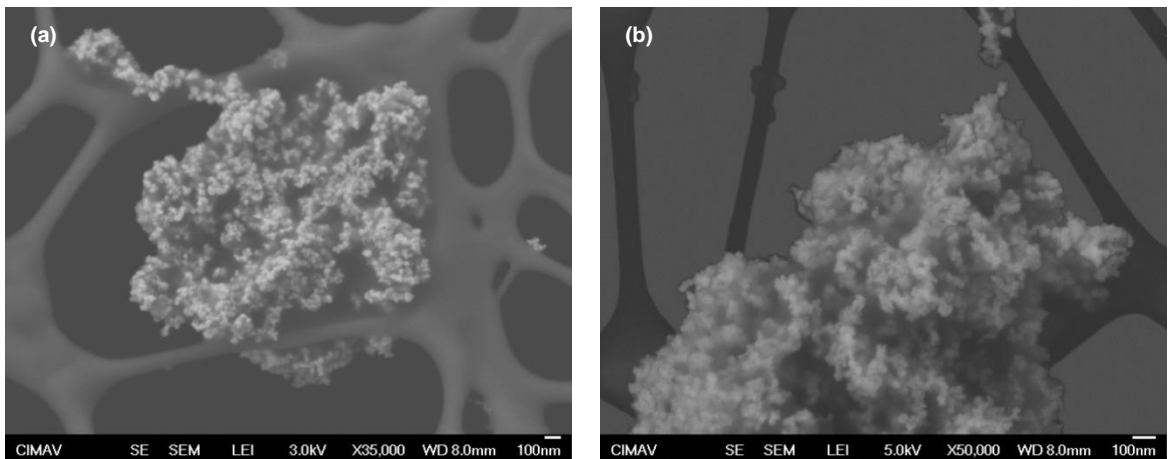


Figura 32. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdNi 85:15 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

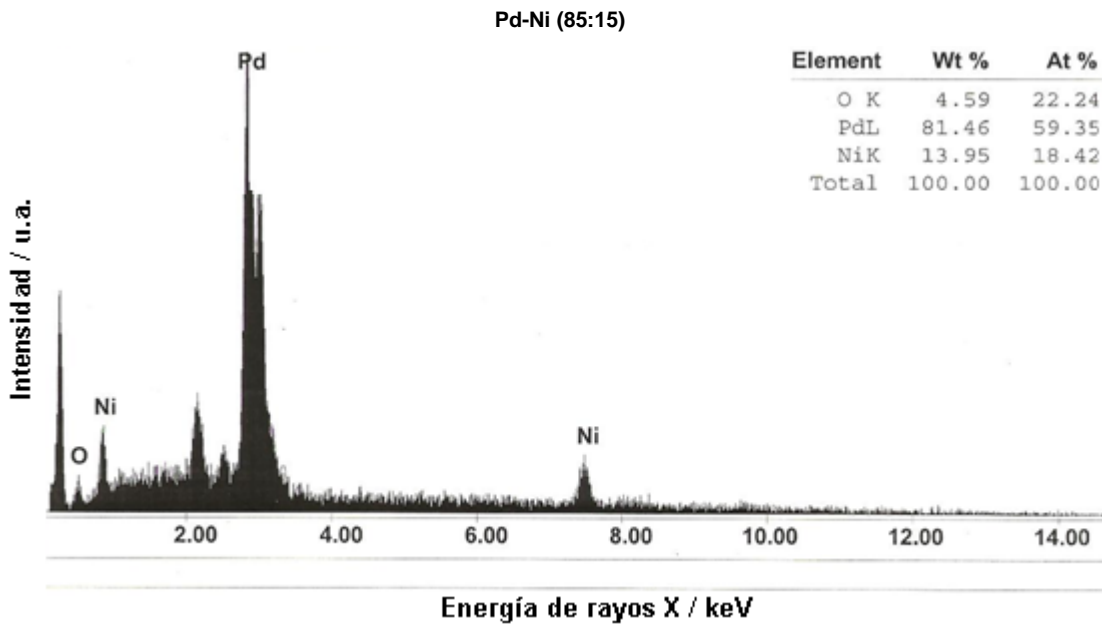


Figura 33. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PdNi 85:15.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 81.46 wt% de paladio, la cual es menor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del paladio (en particular el aglomerado) pudo haberse perdido durante los lavados del material con agua y alcohol etílico ya que probablemente no se ha establecido un enlace lo suficientemente fuerte con el soporte o parte del material inicial no fue reducido y se disolvió con los lavados. El níquel está en una proporción mucho más cercana a lo establecido y en cuanto al oxígeno, la cantidad existente es relativamente baja.



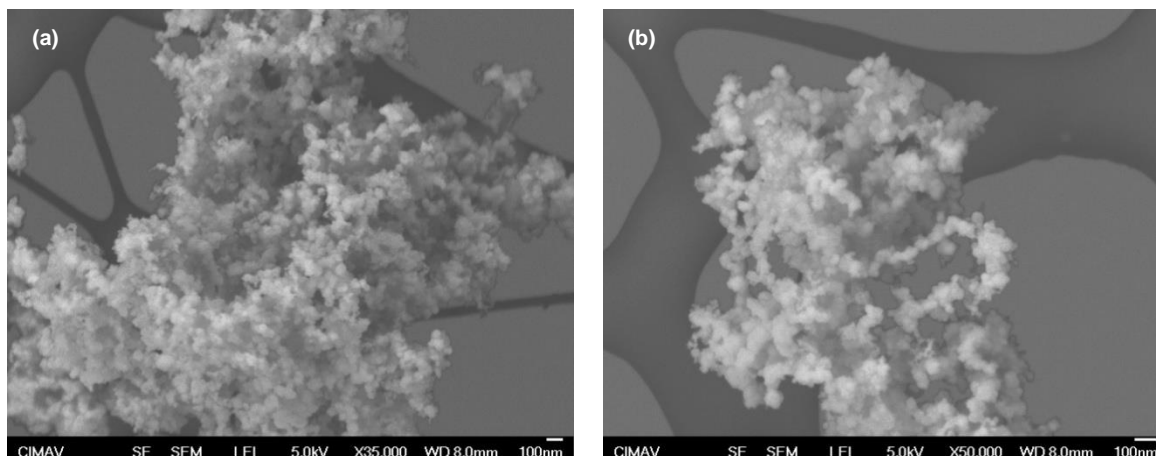


Figura 34. Microscopía electrónica de barrido (SEM) PdNi 50:50 a magnificaciones de (a) 35 kX y (b) 50 kX.

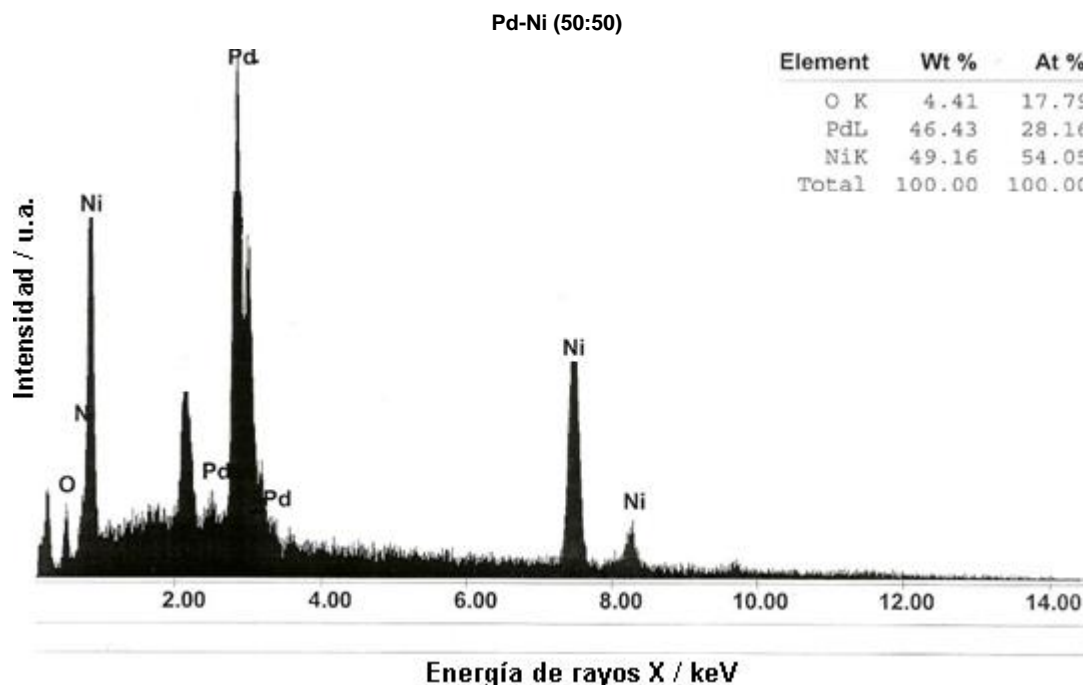


Figura 35. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del PdNi 50:50.

El análisis EDS revela una cantidad porcentual de 46.43 wt% de paladio, la cual es menor a la que se calculó previo a la síntesis. Esto puede deberse a que parte del paladio (en particular el aglomerado) pudo haberse perdido durante los lavados del material con agua y alcohol etílico ya que probablemente no se ha establecido un enlace lo suficientemente fuerte con el soporte o parte del material inicial no fue reducido y se disolvió con los lavados. El níquel está en una proporción muy cercana a lo establecido y en cuanto al oxígeno, la cantidad existente es relativamente baja.

En general los análisis se encuentran muy cercanos a las proporciones esperadas previamente calculas.

Tabla V. EDS de catalizadores bimetalicos sin soporte.

Nombre	Elementos	Composición en por ciento %
PtNi 85:15	Pt	85.71
	Ni	14.29
PtNi 50:50	Pt	49.75
	Ni	50.25
PtCo 85:15	Pt	86.43
	Co	13.57
PtCo 50:50	Pt	51.78
	Co	48.22
PdCo 85:15	Pd	85.03
	Co	14.97
PdCo 50:50	Pd	48.82
	Co	51.18
PdNi 85:15	Pd	85.38
	Ni	14.62
PdNi 50:50	Pd	48.85
	Ni	51.15

Tabla VI. EDS de catalizadores bimetalicos soportados sobre carbón.

Nombre	Soporte y bimetalico	Composición en porciento %	Nombre	Soporte y bimetalico	Composición en porciento %
Pt Puro 20%	Pt/ C	19.22 80.78	Pd Puro 20%	Pd/C	19.89 80.11
PtNi 85:15	PtNi/ C	17.04 2.84 80.12	PdNi 85:15	PdNi/ C	13.66 3.63 82.70
PtNi 50:50	Pt Ni/ C	8.80 7.16 84.08	PdNi 50:50	PdNi/ C	9.19 8.37 82.44
PtCo 85:15	PtCo/ C	17.56 2.20 80.24	PdCo 85:15	PdCo/ C	17.03 2.46 80.52
PtCo 50:50	PtCo/ C	12.76 5.99 81.25	PdCo 50:50	PdCo/ C	10.09 7.57 82.35
Pt E-Tek 5%	Pt/ C	3.82 96.18			

### 3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión

La morfología, tamaño de partícula se determina con microscopía electrónica de transmisión (TEM). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de imagen en virtud del cual un haz de electrones que se transmite a través de una muestra forma una imagen, ampliada y dirigida a proyectarse ya sea en una pantalla fluorescente o capa de película fotográfica.

Con el propósito de estudiar la morfología del material con una mayor resolución, se realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las imágenes de TEM de los materiales en estudio PtNi, PtCo, PdNi y PdCo con proporciones 85:15 y 50:50 muestran la formación de nanopartículas homogéneas de compuestos bimetalicos, así como aglomerados también de tamaño nanométrico.

Las barras indican una escala de 20 o 10 nm según sea el caso. En las micrografías se observa una distribución homogénea de las nanopartículas metálicas de platino sobre el carbón en dos zonas diferentes de la muestra. La morfología de las nanopartículas es esférica con un tamaño promedio de 10nm.

Sin embargo, también se encontraron algunos aglomerados de que llegan a ser de magnitudes mayores.

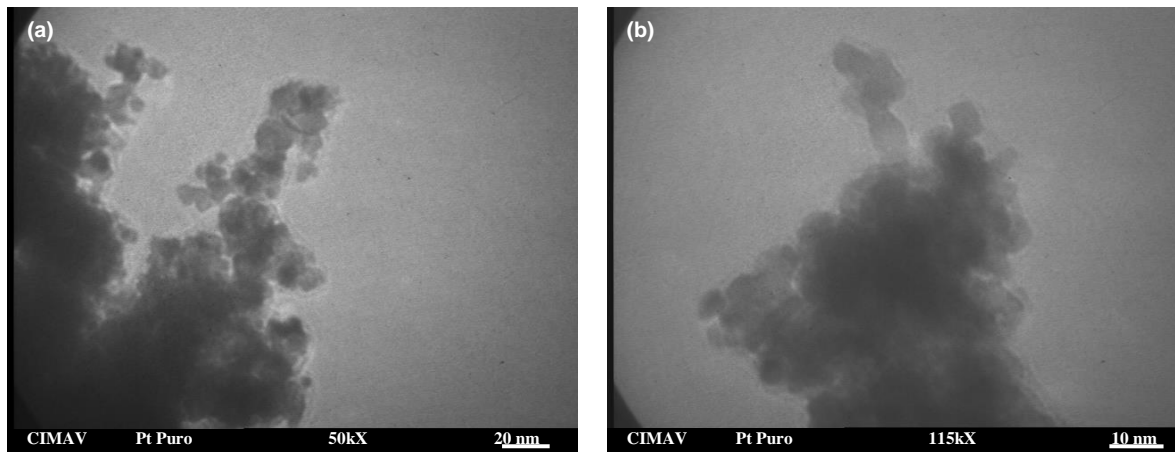


Figura 36. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material Pt puro a distintas magnificaciones (a) 50kX y (b) 115kX de diferentes zonas de la muestra.

En el caso de PtNi 85:15 se aprecian partículas mas pequeñas que para el PtNi 50:50, en este último hay una tendencia a formar al parecer aglomerados grandes de alrededor de 20 nm. Esto pudiera ser atribuido a que el método de síntesis, es decir, tal vez se debería disminuir el flujo de la bomba peristáltica para que no coprecipitaran tan rápido los materiales y no tendieran a formar un precipitado tan aglomerado.

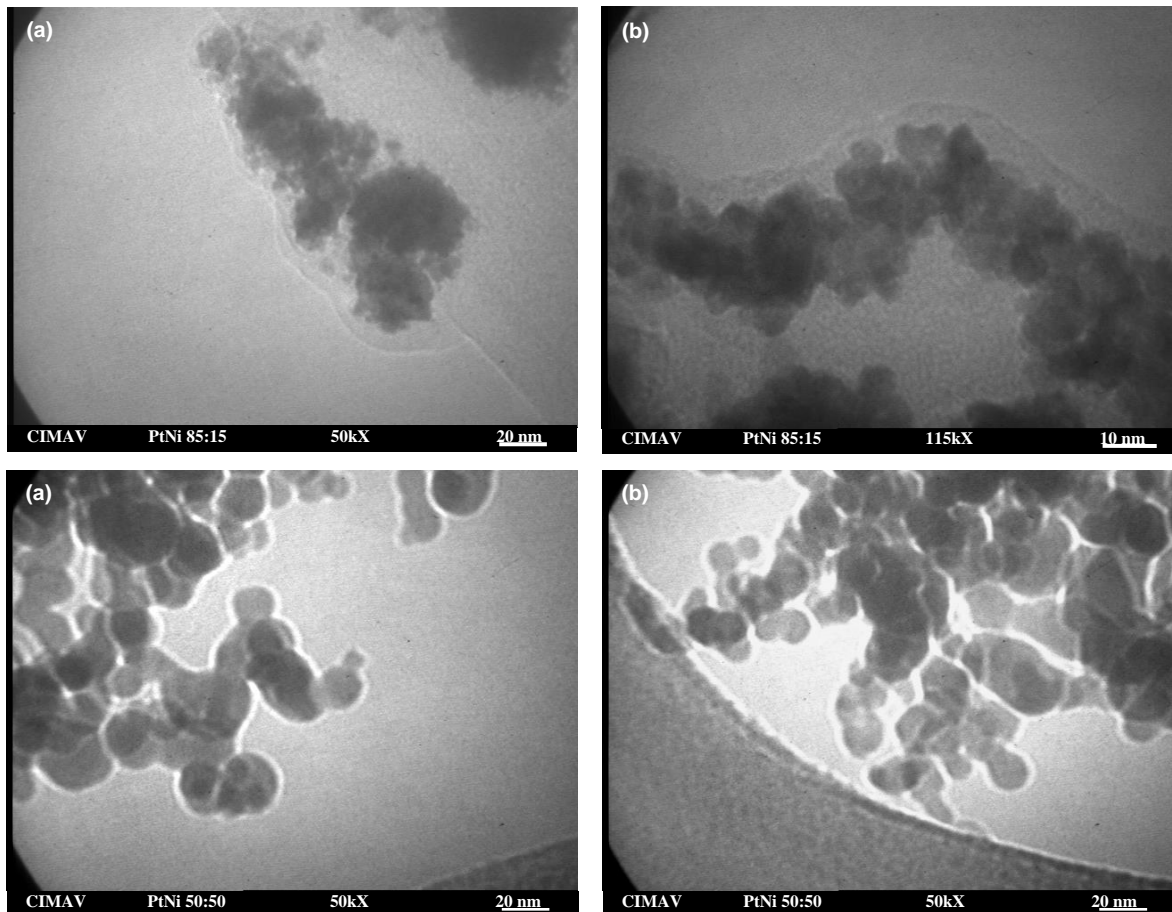


Figura 37. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material PtCo 85:15 y 50:50 a distintas magnificaciones (a) 50kX y b) 115kX y (a) y (b) 50kX de diferentes zonas de la muestra.

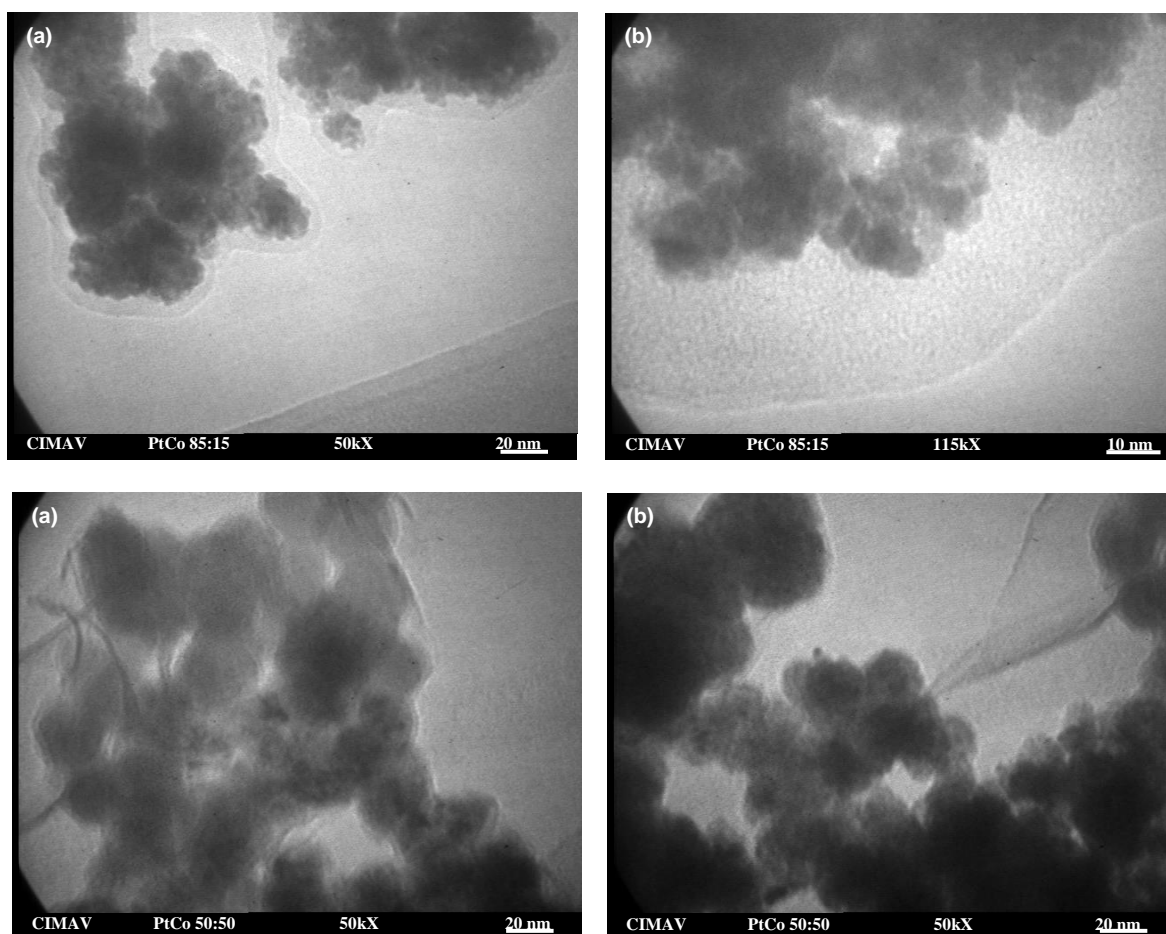


Figura 38. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material PtCo 85:15 y 50:50 a distintas magnificaciones (a) 50kX y (b) 115kX y (a) y (b) 50kX de diferentes zonas de la muestra.

Para PtCo se observa una similitud a la de los materiales de PtNi. Existe una diferencia entre los materiales de PtCo 85:15 y 50:50, esto puede ser debido a que como se mencionó anteriormente el flujo de la bomba peristáltica para la coprecipitación debería ser más lento,

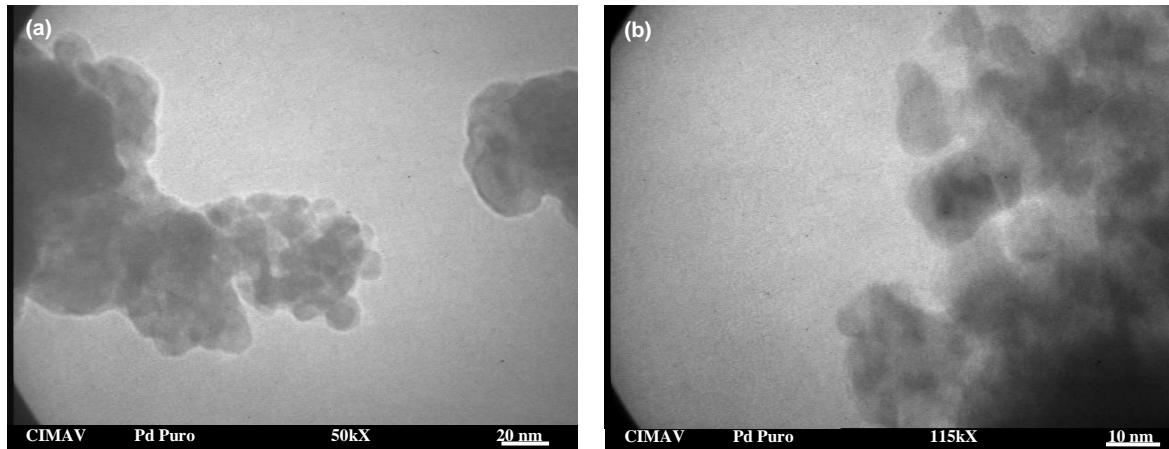
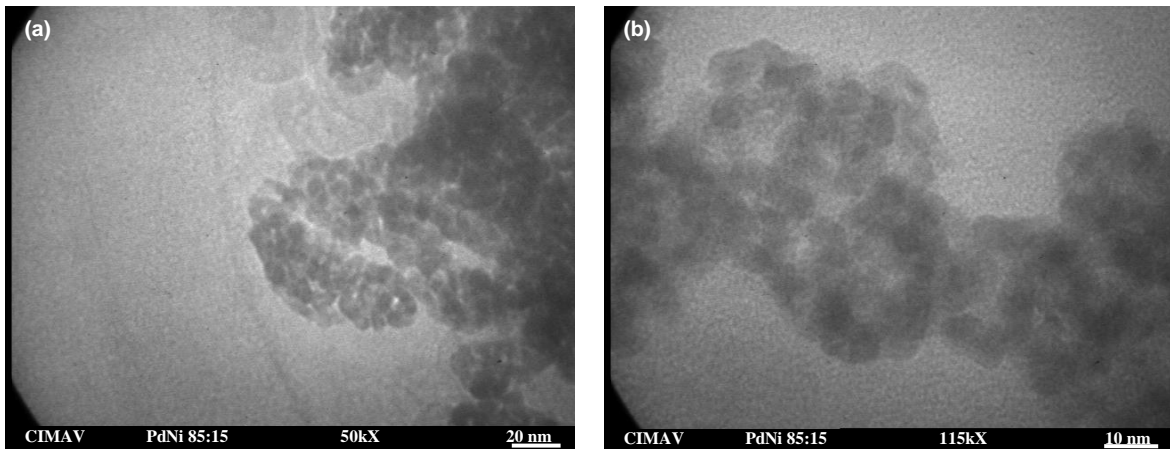


Figura 39. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material Pd puro a distintas magnificaciones (a) 50kX y (b) 115kX de diferentes zonas de la muestra.

Lo mismo que en casos anteriores sucede con los materiales de PdNi 85:15 y 50:50, PdNi 85:15 se ve el material más disperso que en el caso de PdNi 50:50. Se presentan partículas menores a 10 nm, con un ligero aumento para el caso del PdNi.



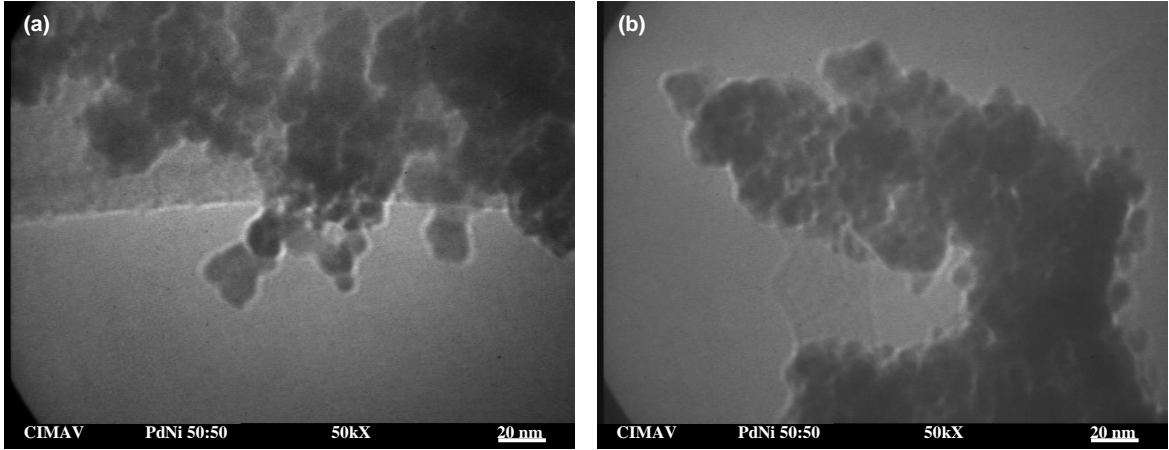


Figura 40. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material PdNi 85:15 y 50:50 a distintas magnificaciones (a) 50kX y (b) 115kX y (a) y (b) 50kX de diferentes zonas de la Muestra.

En las micrografías de la Figura 40 podemos observar nanopartículas menores a 10 nm, existe una diferencia en cuanto a que las imágenes de PdCo 85-15 se ven más definidas en comparación con PdCo 50:50, es decir se encuentran menos aglomeradas, sin embargo a la hora de evaluar los electrocatalizadores, estos son puestos en una suspensión y colocados en el ultrasonido por lo tanto el material tiende a dispersarse.

En las siguientes micrografías podemos observar los materiales de PdCo con proporciones 85:15 y 50:50 donde se observan nanopartículas homogéneas y aglomerados de baja densidad, notándose un ligero aumento en el tamaño de partícula en la proporción 50:50 lo que puede deberse a la interacción PdCo al aumentar la proporción de cobalto.

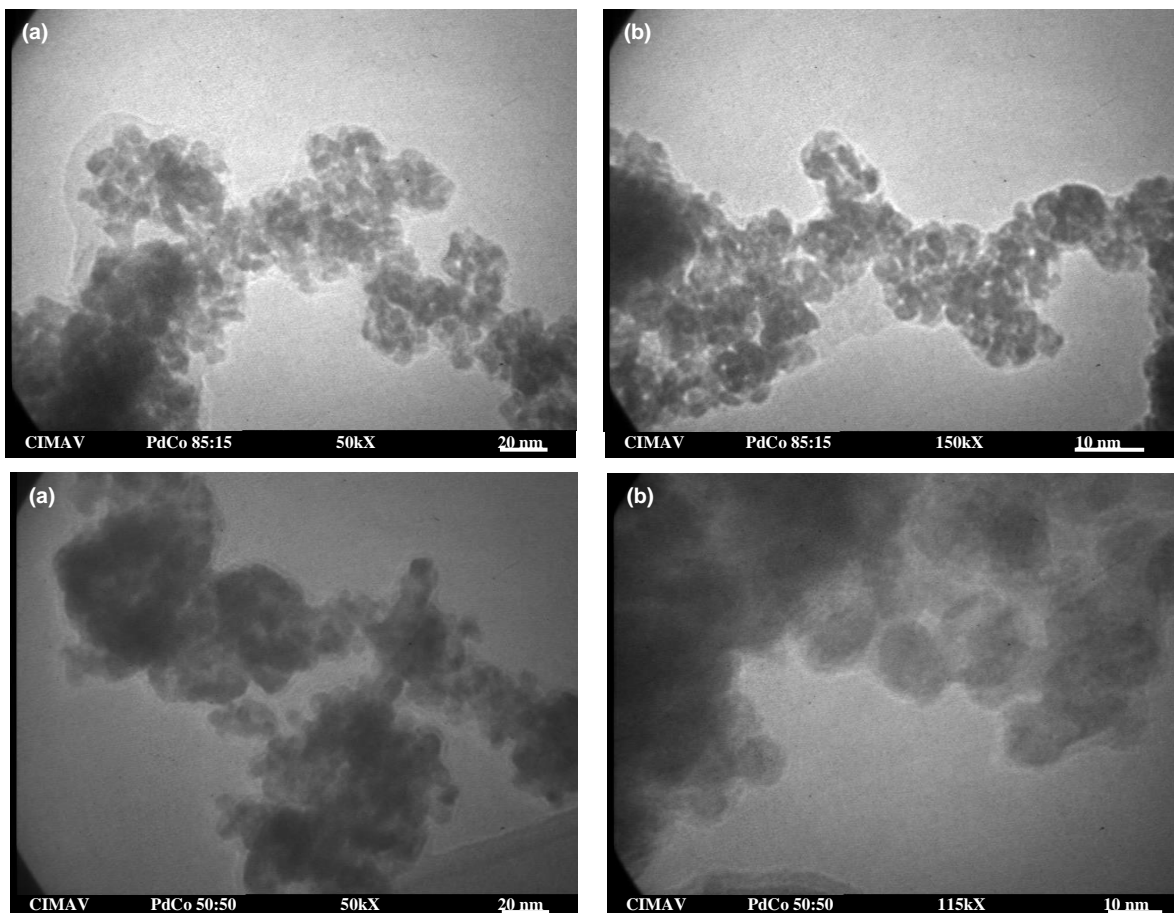


Figura 41. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material PdCo 85:15 y 50:50 a distintas magnificaciones (a) 50kX y (b) 115kX de diferentes zonas de la muestra.

### Resumen de los resultados de tamaño de partícula

Material	Tamaño (nm)
Pt puro	~10
PtNi (85:15)	~10
PtNi (50:50)	~20
PtCo (85:15)	~10
PtCo (50:50)	~20
Pd puro	~10
PdNi (85:15)	~5
PdNi (50:50)	~5
PdCo (85:15)	~5
PdCo (50:50)	~10

Material	Tamaño (nm)
Pt puro	9.8
PtNi (85:15)	6.8
PtNi (50:50)	6.1
PtCo (85:15)	7.8
PtCo (50:50)	6.2
Pd puro	4.9
PdNi (85:15)	3.9
PdNi (50:50)	1.7
PdCo (85:15)	3.6
PdCo (50:50)	2.4

### Mapeos

A continuación se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y los mapas del espectrómetro de energía dispersiva acoplado al microscopio realizados sobre los compuestos bimetálicos que se estudian en este trabajo. El mapeo en los compuestos bimetálicos muestra una distribución uniforme de cobalto y de níquel en la partícula de los materiales, no mostrando



evidencia de segregación de cobalto o de níquel en el área mapeada. Podemos concluir entonces que los mapeos de la muestras exhiben una excelente distribución del Ni y del Co en la partícula del compuesto. Además, este análisis corrobora los resultados obtenidos por XRD y EDS confirmando la presencia del Co y de Ni en nuestros materiales.

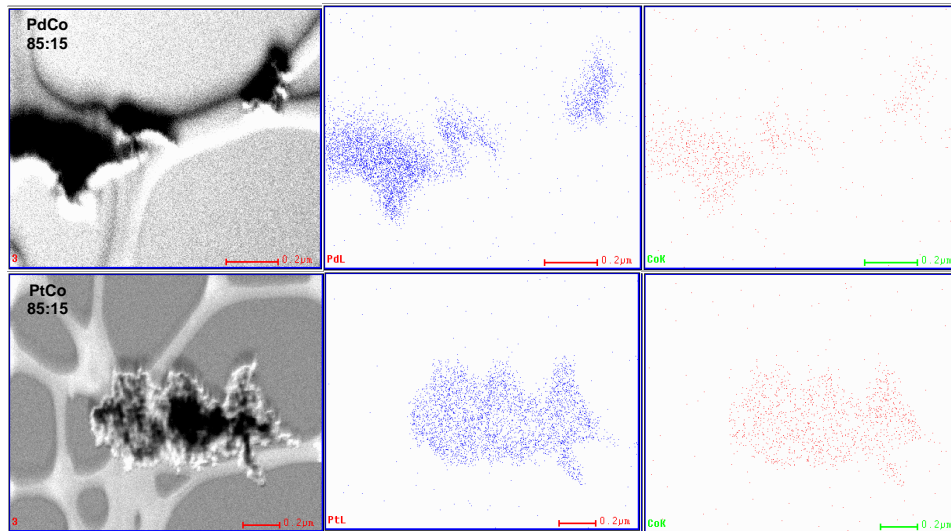


Figura 42. Mapeo realizado utilizando el microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200 para las muestras PdCo y PtCo 85:15.

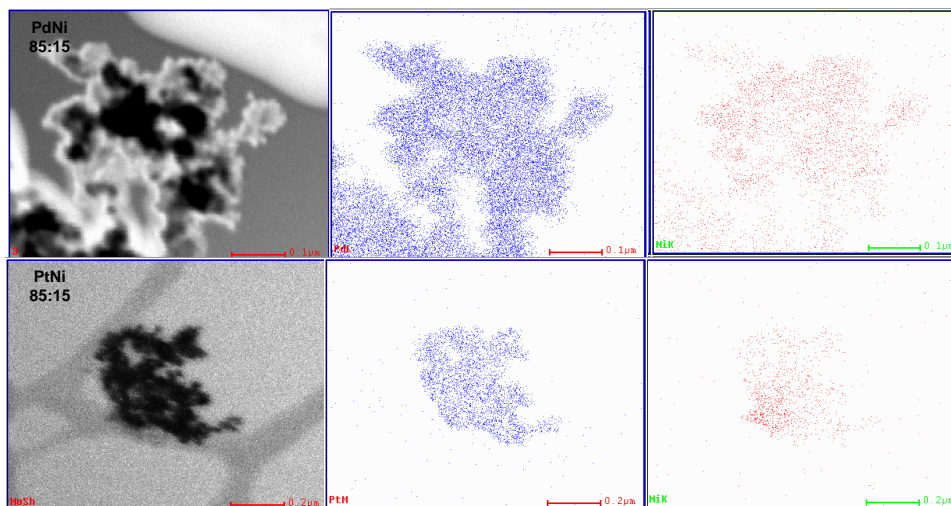


Figura 43. Mapeo realizado utilizando el microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200 para las muestras PdNi y PtNi 85:15.

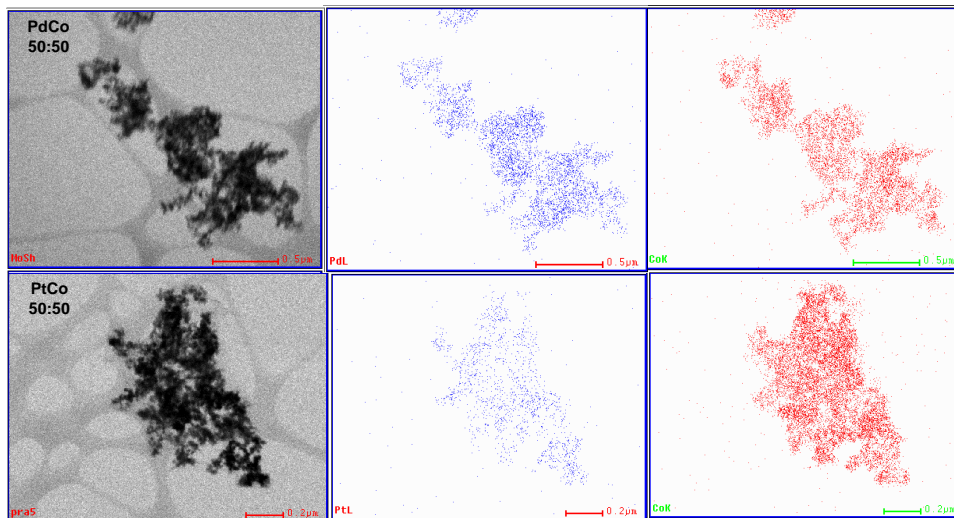


Figura 44. Mapeo realizado utilizando el microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200 para las muestras PdCo y PtCo 50:50.

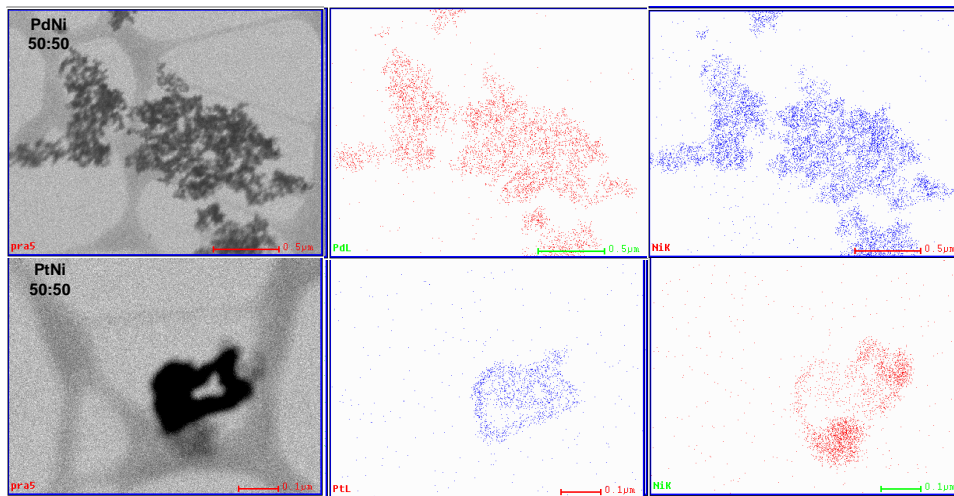


Figura 45. Mapeo realizado utilizando el microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200 para las muestras PdNi y PtNi 50:50.

### 3.2 Propiedades electrocatalíticas

#### 3.2.1 Voltametría cíclica

Con el propósito de estudiar la posible aplicación de estos materiales como cátodos de celdas de combustible tipo PEM, los materiales fueron evaluados en un electrolito de 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la técnica de voltametría cíclica. La velocidad de barrido fue de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Al cátodo se le hizo pasar un flujo de N<sub>2</sub> para hacer desplazar al oxígeno y seguido de múltiples voltametrías cíclicas con la finalidad de activar los sitios activos del cátodo.

Voltamperometrías cíclicas de electrodos de carbón vítreo con material sintetizado en electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, dan evidencia de los procesos superficiales de electrosorción de hidrógeno y oxígeno. Resultados de la técnica de electrodo disco rotatorio muestran que todos los materiales presentan actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno.

Las Figuras muestran voltamperometrías cíclicas típica de activación mostrando el ciclo final obtenida de las muestras en electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M saturado con N<sub>2</sub>, donde se midió la corriente de la celda en función del potencial de electrodo. Los picos más grandes fueron obtenidos durante el primer ciclo y los picos más pequeños en el último ciclo, cuando el tamaño y la forma de los ciclos ya no cambian. En esta gráfica se pueden distinguir tres regiones: a) la región de oxígeno a potenciales positivos, b) la región de la doble capa en el centro de la curva voltamperométrica donde solo los procesos capacitivos toman lugar y c) la región de hidrógeno encontrada a potenciales cercanos a 0 V.

Se observa un voltamperograma típico de materiales de platino y de paladio en medio ácido.

Las densidades de corriente en todos los casos están expresadas en función del área geométrica del electrodo de trabajo, 0.1963 cm<sup>2</sup>.

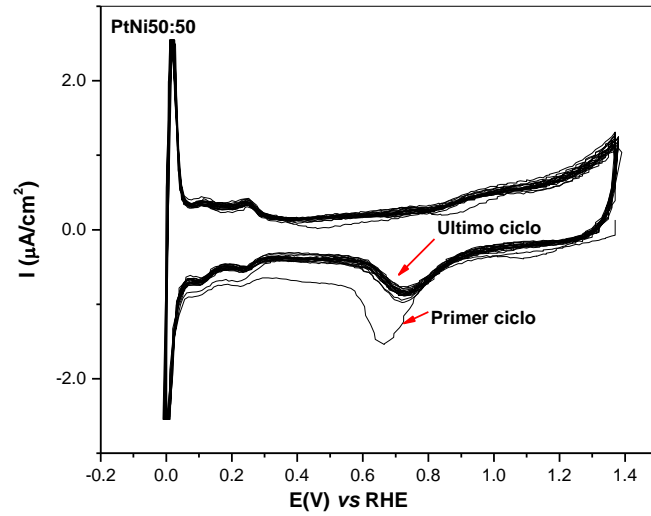


Figura 4. Voltamperograma cíclico del electrodo de PtNi 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

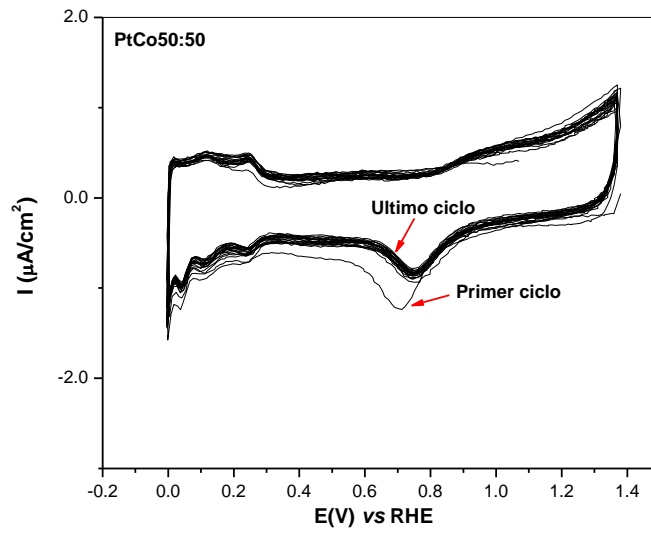


Figura 4. Voltamperograma cíclico del electrodo de PtCo 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

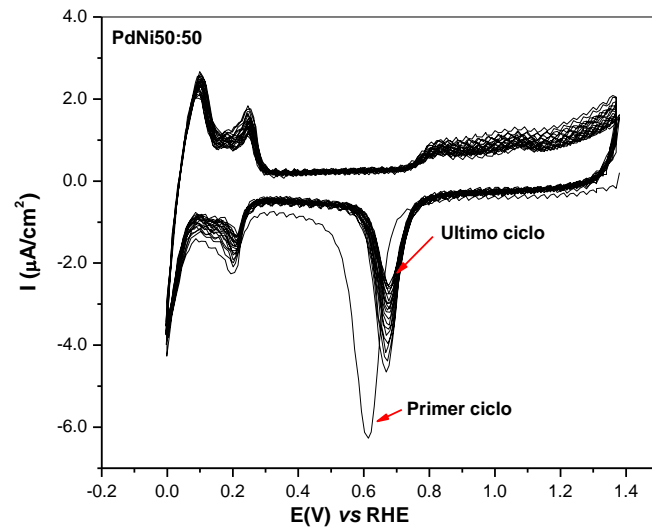


Figura 4. Voltamperograma cíclico del electrodo de PdNi 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

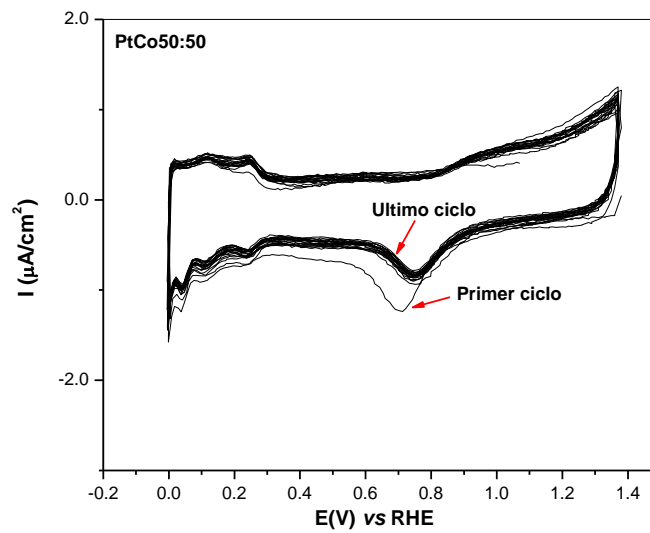


Figura 4. Voltamperograma cíclico del electrodo de PtCo 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

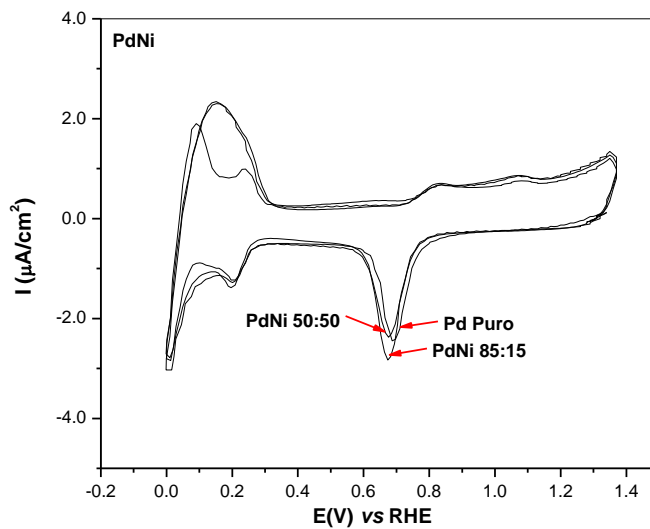


Figura 4. Comparaciones del último ciclo de las voltamperometrías cíclicas de los electrodo de Pd Puro, PdNi 85:15 y PdNi 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

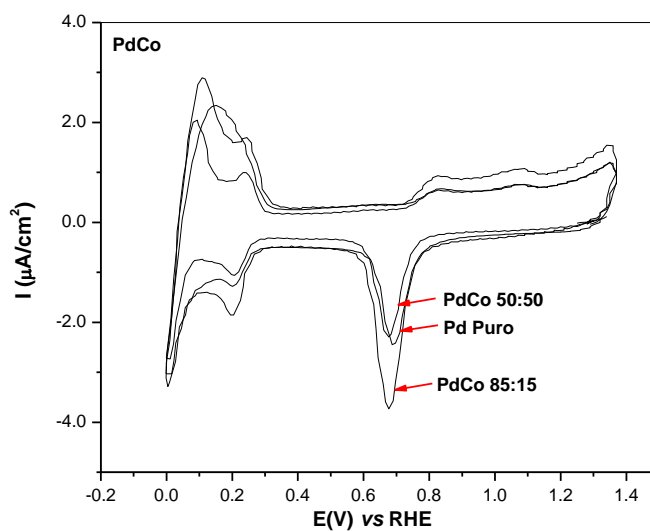


Figura 4. Comparaciones del último ciclo de las voltamperometrías cíclicas de los electrodo de Pd Puro, PdCo 85:15 y PdCo 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

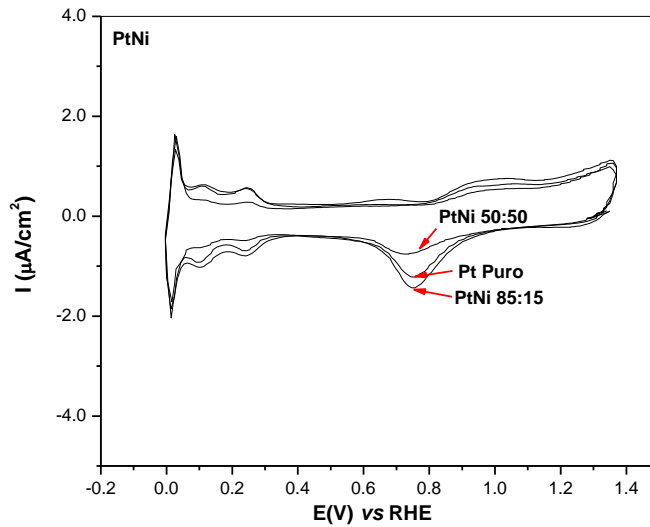


Figura 4. Comparaciones del último ciclo de las voltamperometrías cíclicas de los electrodo de Pt Puro, PtNi 85:15 y PtNi 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

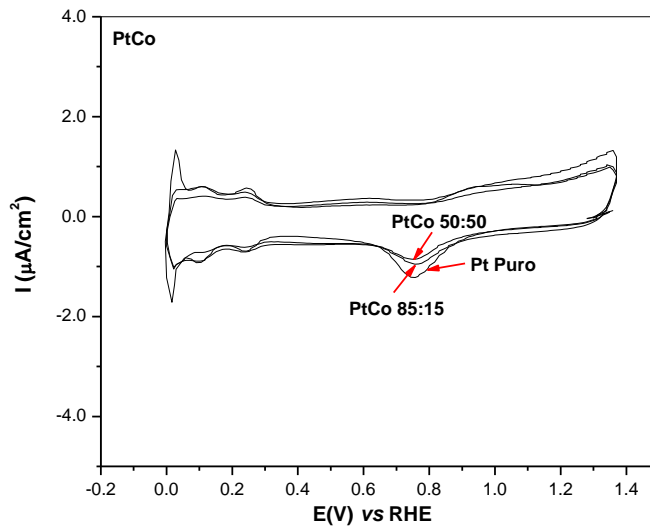


Figura 4. Comparaciones del último ciclo de las voltamperometrías cíclicas de los electrodo de Pt Puro, PtCo 85:15 y PtCo 50:50 para la reducción de oxígeno en electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M purgado con  $\text{N}_2$ .

### 3.2.2 Cinética de la reacción de reducción de oxígeno

En reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante, dependiendo de su velocidad relativa. En las curvas de polarización de las Figuras se pueden apreciar tres zonas, una a bajos sobrepotenciales entre 0.97 y 0.85 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que  $i$  es independiente de  $\omega$  (diferentes velocidades de rotación).

A altos sobrepotenciales, entre 0.7 y 0.2 V, se observa una variación de la densidad de corriente de saturación o límite con la velocidad de rotación, logrando mesetas bien definidas, lo que indica que el proceso está controlado por el transporte de masa. Una zona con control mixto se observa entre 0.85 y 0.70 V/ENH, donde la transferencia electrónica y el transporte de masa, contribuyen a la velocidad de reacción.

Con el propósito de estudiar la cinética de la reacción de reducción del  $O_2$  (ORR) se realizaron curvas de polarización con el electrodo de disco rotatorio (RDE) en electrolito de  $H_2SO_4$  0.5M purgado con  $O_2$ . Se llevaron a cabo las pruebas a diferentes velocidades de rotación: 200, 400, 600, 900, 1200 y 1600 rpm. La velocidad de barrido fue  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Previo a los experimentos se burbujeó el electrolito  $H_2SO_4$  con  $O_2$ .

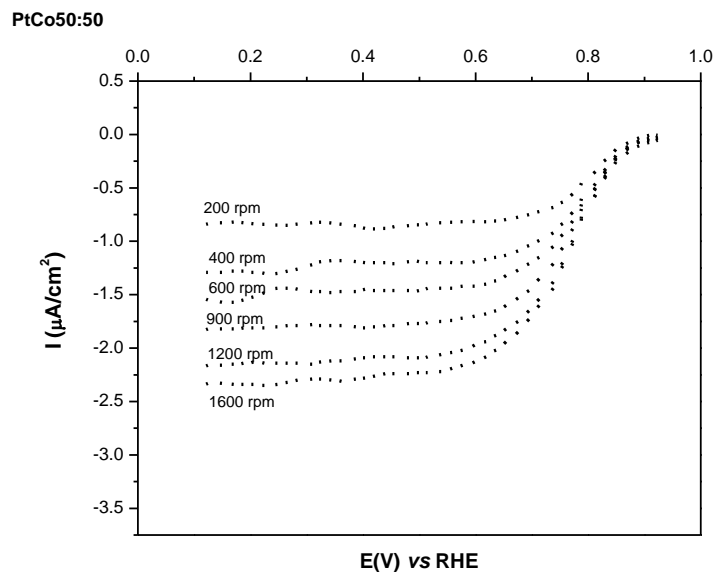




Figura 4. Curvas de polarización de PtCo 50:50 nanométrico en electrolito de  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de Oxígeno a diferentes velocidades de rotación, velocidad de barrido 5 mVs<sup>-1</sup>.

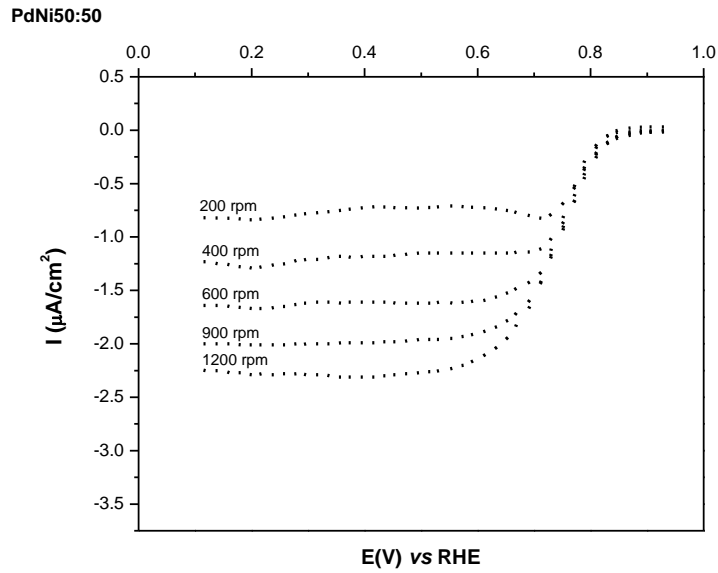


Figura 4. Curvas de polarización de PdNi 50:50 nanométrico en electrolito de  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de Oxígeno a diferentes velocidades de rotación, velocidad de barrido 5 mVs<sup>-1</sup>.

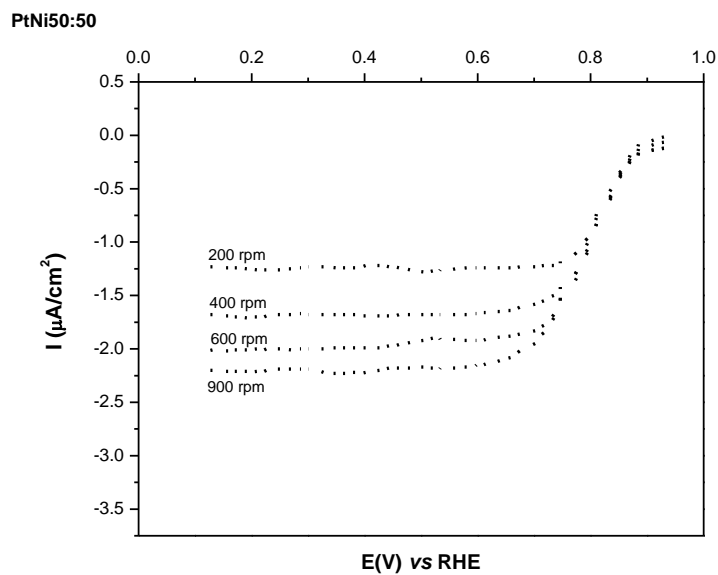


Figura 4. Curvas de polarización de PtNi 50:50 nanométrico en electrolito de  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de Oxígeno a diferentes velocidades de rotación, velocidad de barrido 5 mVs<sup>-1</sup>.

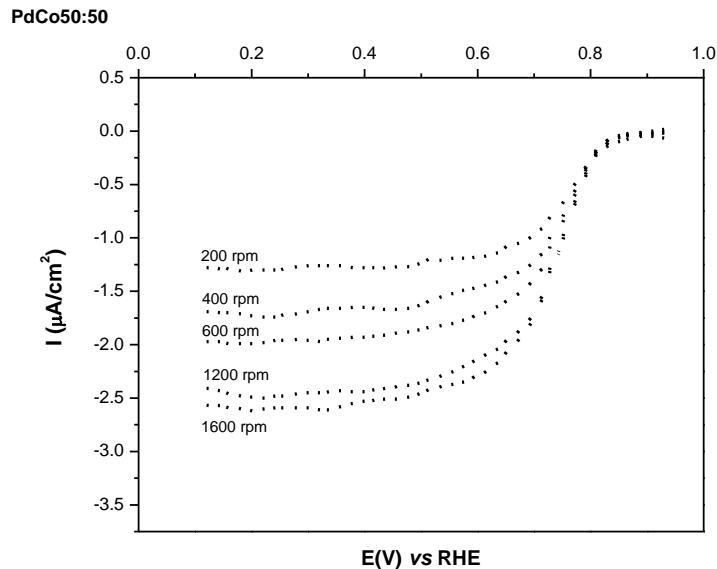


Figura 4. Curvas de polarización de PdCo 50:50 nanométrico en electrolito de  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de Oxígeno a diferentes velocidades de rotación, velocidad de barrido 5 mVs<sup>-1</sup>.

Las Figuras anteriores muestran gráficos de voltamperometrías lineales de electrodo de PtNi, PtCo, PdNi y PdCo 50:50 para la reducción de oxígeno en 0.5M  $H_2SO_4$ . Esta presenta una alta actividad electrocatalítica, observándose zonas bien marcadas por control de transferencia de carga, zona mixta y transporte de masa. Cuando se incrementa la velocidad de rotación en el electrodo la densidad de corriente aumenta en la región por transporte de masa debido a que difunde más oxígeno a la superficie del electrodo y por lo tanto mayor reducción de oxígeno.

Como se esperaba, a potenciales más bajos, al aumentar la velocidad de rotación, conduce a un incremento en la densidad de corriente

### Determinación de la cinética electroquímica, grafico de Koutecky-Levich y orden de reacción

Las curvas obtenidas de la reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación muestran que las densidades de corriente están expresadas en función del área geométrica. Se observa un potencial de circuito abierto de 1 V/ ENH, lo cual significa un sobrepotencial de 0.23 V del potencial a circuito abierto respecto al oxígeno (1.23 V). En el rango de 0.88-1 V, se observa que las curvas son independientes de la velocidad de rotación, lo que indica que este es un rango exclusivamente cinético. A potenciales más catódicos de -0.05-0.88 V, la corriente está influenciada simultáneamente por el efecto cinético y el

efecto de transporte de masa. En esta zona de control mixto se puede calcular la densidad de corriente total a distintos potenciales, de acuerdo a la ecuación de Koutecky-Levich.

En las siguientes Figuras se presentan gráficos obtenidos por la ecuación de Koutecky-Levich, donde se observa el comportamiento teórico de un proceso bajo control difusional con una transferencia global de cuatro electrones  $n = 4e^-$ , encontrándose que los datos experimentales presentan una inclinación similar a la pendiente de la recta teórica con una transferencia electrónica de cuatro electrones, lo que significa que la ORR sobre los materiales produce directamente agua, como ocurre típicamente sobre platino en medio ácido, además de que la linealidad de los datos experimentales nos indica que es una reacción de primer orden.

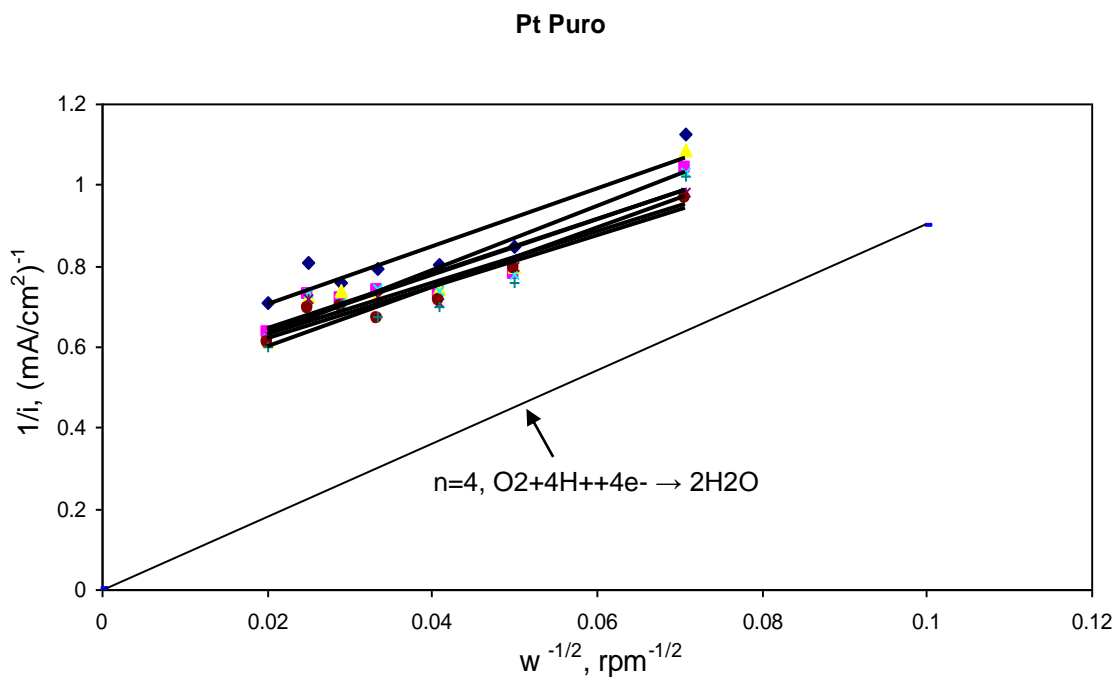


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por Pt Puro.

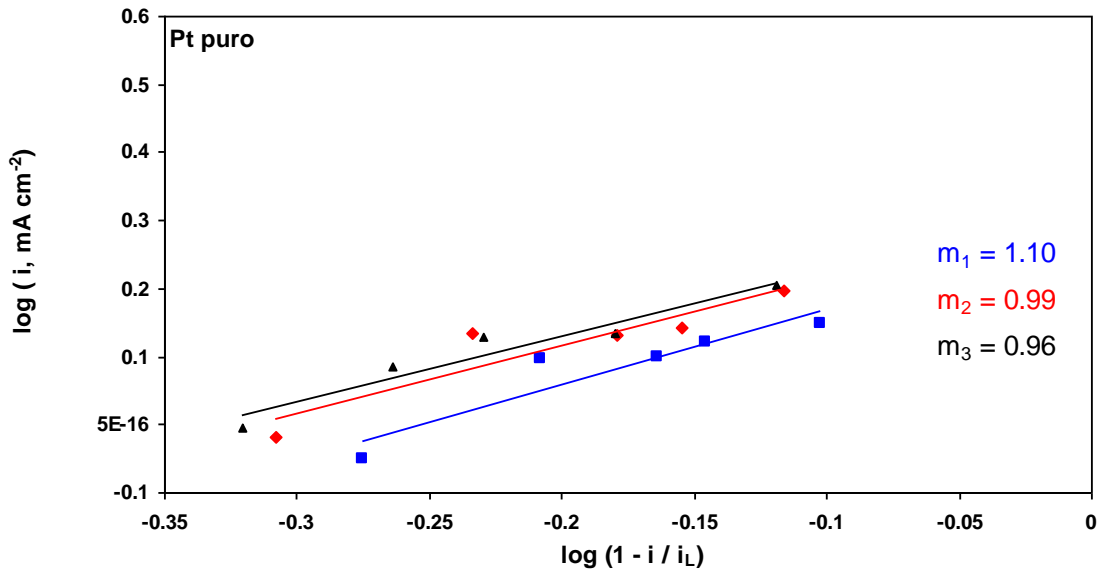


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de Pt Puro.

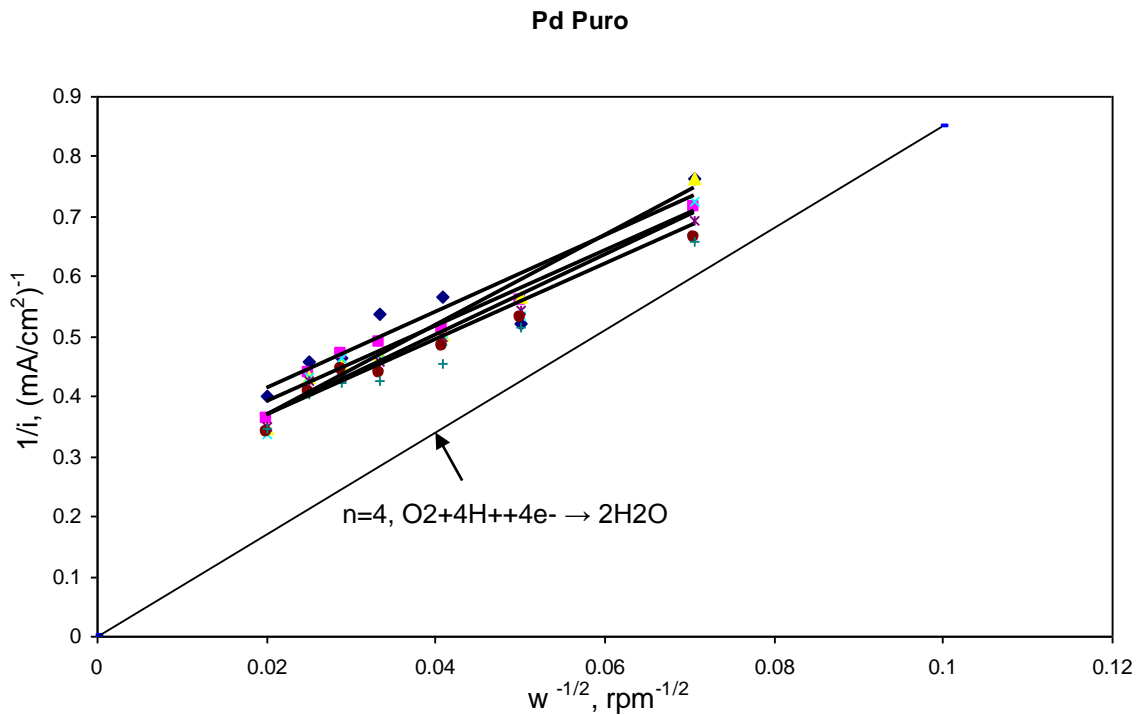


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por Pd Puro.

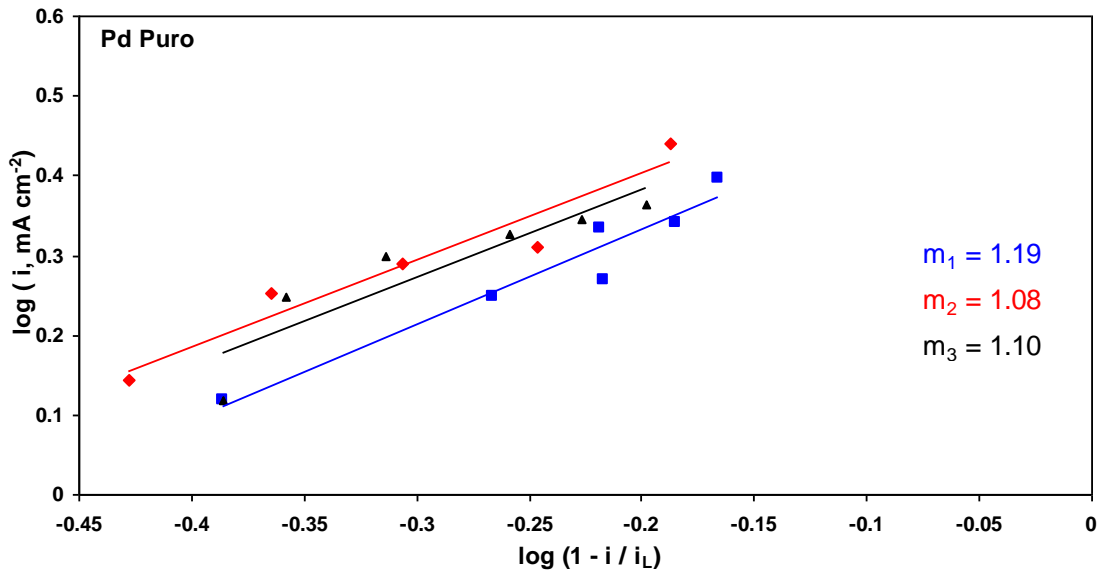


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de Pd Puro.

### Tafel y los Parámetros cinéticos

En las siguientes Figuras se presenta el gráfico de Tafel corregido por difusión, a partir del cual se pueden calcular los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel ( $b$ , mV/dec), coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) y corriente de intercambio ( $i_0$ , mA/cm<sup>2</sup>), los valores obtenidos para Pt son presentados en la Tabla VII. Resultados similares fueron obtenidos para los catalizadores de Pd los cuales se resumen en la Tabla VIII.

Curva de Tafel Pt

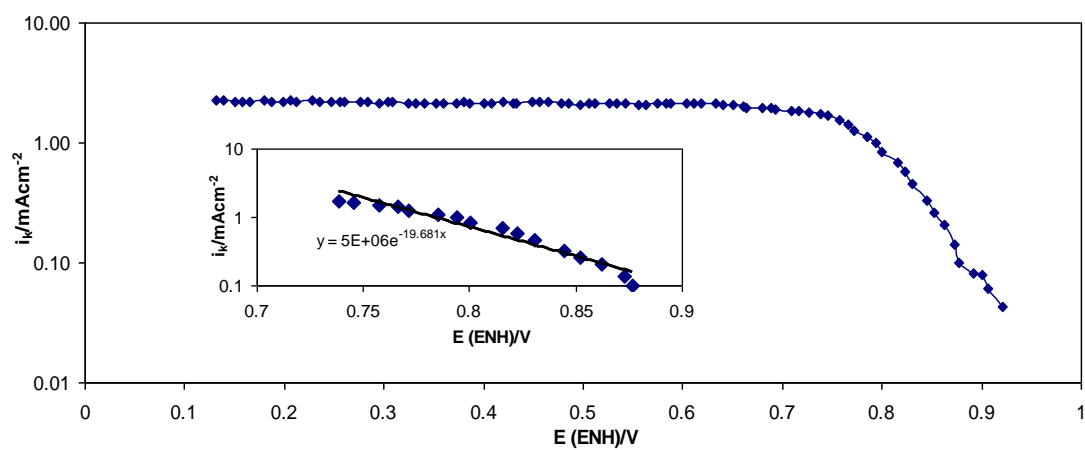


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de Pt.

Curva de Tafel Pd Puro

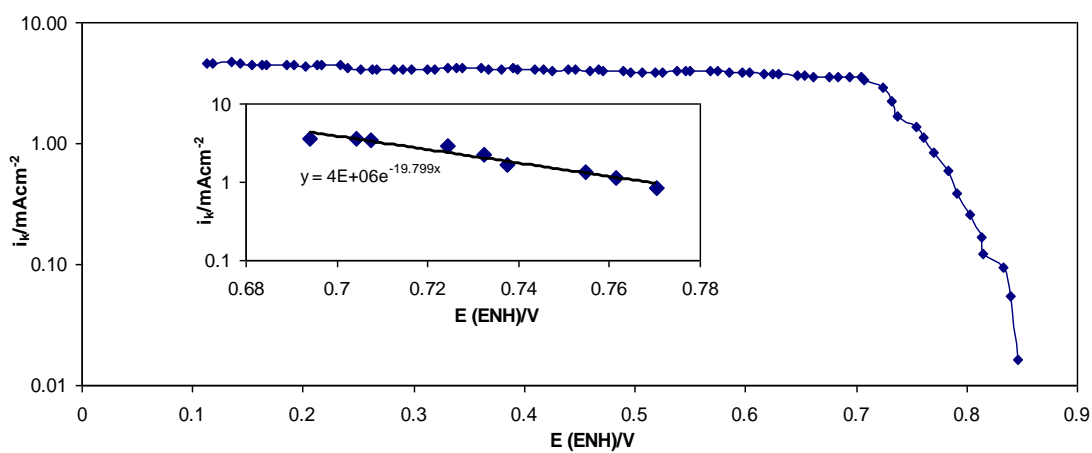


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de Pd.

Tabla VII. Tabla comparativa de los parámetros cinéticos obtenidos de los catalizadores de base Pt y bimetálicos.

Catalizador	$\alpha$	-b (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_o$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Pt puro	0.51	117	1.650E-04
PtNi 85:15	0.51	116	2.782E-04

PtNi 50:50	0.51	116	2.053E-04
PtCo 85:15	0.51	116	1.650E-04
PtCo 50:50	0.51	116	1.744E-04

Tabla VIII. Tabla comparativa de los parámetros cinéticos obtenidos de los catalizadores de base Pd y bimetálicos.

Catalizador	$\alpha$	-b (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Pd puro	0.51	116	1.142E-04
PdNi 85:15	0.51	115	1.131E-04
PdNi 50:50	0.52	114	1.856E-04
PdCo 85:15	0.51	115	1.900E-04
PdCo 50:50	0.51	116	0.805E-04

#### Densidad de Corriente de Intercambio

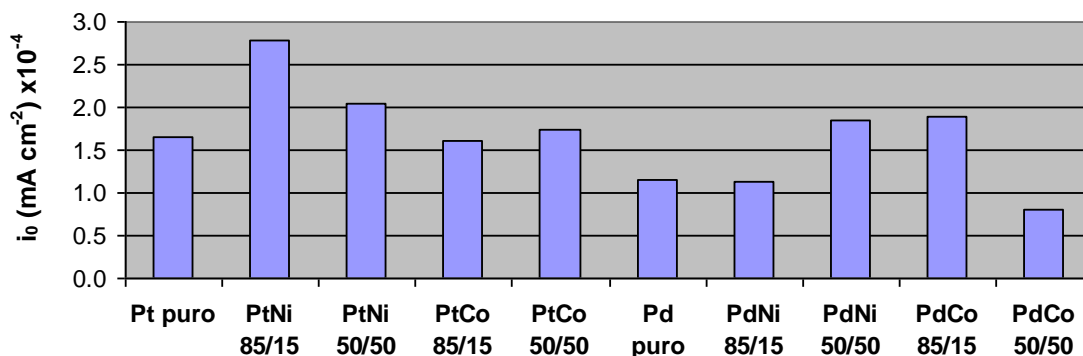


Figura 6. Gráfico comparativo de las densidades de corriente de intercambio de los materiales analizados para la ORR.

En las tablas VII y VIII se presentan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos de los catalizadores sintetizados.

El coeficiente de transferencia  $\alpha$  es una medida de la simetría de la barrera de energía, un  $\alpha < 0.5$  es indicativo que el estado de transición es más parecido a los productos y se verá favorecida la reacción de reducción, en cambio,  $\alpha > 0.5$  indicaría que el estado de transición es más parecido a los reactantes y la

reacción de oxidación se vería más favorecida. Aunque en este caso las muestras presentan valores de  $\alpha$  muy cercano a 0.5 no es un buen parámetro para obtener conclusiones importantes. Las densidades de corriente de intercambio son las que nos pueden proporcionar información más confiable, densidades de corriente más grandes indican que la velocidad de reacción es más rápida, así se observa que la velocidad de la ORR se ve aumentada en las muestra. Por lo tanto son indicativos de mejores electrocatalizadores.

La rápida aparición de corriente catódica debido a la reducción del  $O_2$ , denotan una rápida activación del catalizador. Como es de esperarse y de acuerdo la corriente catódica se incrementa conforme aumenta la velocidad de rotación del electrodo. Esto es debido a que se incrementa la difusión de las especies en el material.

### 3.2.3 Interacción electrónica del Pd con el Co y Ni

En base a los resultados electroquímicos que se muestran en este trabajo, se sugiere que existe una interacción electrónica entre los átomos de Co, Ni con el Pt y Pd para los materiales PtNi, PtCo, PdNi y PdCo, confiriéndoles unas propiedades electrocatalíticas particulares que no son exhibidas por el Pt y el Pd puro.

Los resultados de la evaluación electroquímica indican que la incorporación del segundo metal (Ni o Co) al catalizador de Pd, favorecen la estabilidad química del material y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno al compararse con las respuestas del Pd puro. La confrontación con los resultados del Pt puro y el Pd puro indica que estos materiales pueden llegar a considerarse como potenciales para utilizarse como electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM.

## 3. Conclusiones

- Se lograron sintetizar las nanopartículas de Pt-M y Pd-M (M=Ni, Co) por el método de co-reducción química, el cual es un método simple, económico y reproducible.



- Se obtienen materiales bimetálicos nanoparticulados en las relaciones en peso deseadas.
- Se determina que los materiales bimetálicos son cristalinos y se encuentran en solución sólida con el Pt y el Pd respectivamente.
- El método de elaboración de la tinta es eficiente dado que se obtiene el porcentaje en peso de las nanopartículas bimetálicas sobre el soporte conforme a lo esperado.
- Los compuestos nanoestructurados de Pt-M y Pd-M (M=Ni, Co) presentan actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.
- Las propiedades de adsorción se mejoran con materiales bimetálicos para el caso del Pd.
- El comportamiento electroquímico indica que la incorporación del segundo metal (Ni o Co) al catalizador de Pd, favorecen la estabilidad química del material y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno al compararse con las respuestas del Pd puro.
- La confrontación con los resultados del Pt puro, sugieren que estos materiales pueden llegar a considerarse como potenciales para utilizarse como electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM.

## **5. Trabajo a futuro**

- Determinar la composición óptima de los electrocatalizadores que mejor comportamiento presentaron hacia la ORR.

- Realizar estudios a diferentes temperaturas, para obtener la energía de activación y analizar el comportamiento de los parámetros cinéticos con respecto a la temperatura.
- Determinar porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por medio de la técnica de electrodo disco-anillo.

## **6. Referencias bibliográficas**

*Acres, G. J. K., Frost, J. C., Hards, G. A., Potter, R. J., Ralph, T. R., Thompsett, D., Burstein, G. T., Hutchings, G. J., Electrocatalysts for fuel cells, Catalysis Today, Volume 38, Issue 4, 29 November 1997, Pages 393-400.*

Aguer Hortal, Mario, Miranda Barreras, Angel Luis, *Hidrogeno, Fundamento de un futuro equilibrado: una introducción al estudio del hidrógeno como vector energético*, Ediciones Díaz de Santos, 2005.

Antolini, E., Salgado, J.R.C., Giz, M.J., González, E.R., *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 11, September 2005, Pages 1213-1220.

Antolini, Ermete, Salgado, Jose R.C., González, Ernesto R., *The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 63, Issues 1-2, 22 March 2006, Pages 137-149.

Antolini, Ermete, Salgado, José R.C., González, Ernesto R., *Oxygen reduction on a Pt<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>/C electrocatalyst prepared by the borohydride method in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH solutions*, *Journal of Power Sources*, Volume 155, Issue 2, 21 April 2006, Pages 161-166.

Alcaide, Francisco, Álvarez, Garbiñe, Miguel, Oscar, Lázaro, María Jesús, Moliner, Rafael, López-Cudero, Ana, Solla-Gulló, n José, Herrero, Enrique, Aldaz, Antonio, *Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells*, *Electrochemistry Communications*, Volume 11, Issue 5, May 2009, Pages 1081-1084.

Bai, Liuyang, Yuan, Fangli, Tang, Qing, *Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route*, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 15, 31 May 2008, Pages 2267-2270.

*Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical methods 2nd edition, John Wiley & Sons Inc. (2001). 833 pp.*

Bayrakçeken, Ayşe, Smirnova, Alevtina, Kitkamthorn, Usanee, Aindow, Mark, Türker, Lemi, Eroğlu, İnci, Erkey, Can, *Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique*, *Journal of Power Sources*, Volume 179, Issue 2, 1 May 2008, Pages 532-540.

*Calderón, Marco Tulio, Mesa P., Leonardo de J., Principios de funcionamiento y construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)*, *Scientia et Technica Año X, No 25, Agosto 2004.*

*Cano Castillo, Ulises, Rejón García, Leonardo, Ojeda Hernández, Mirna,*

*Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: clave para su pronto uso, Boletín iie, julio-agosto del 2000.*

Demarconnay, L., Coutanceau, C., Léger, J. -M., *Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol, Electrochimica Acta, Volume 49, Issue 25, 1 October 2004, Pages 4513-4521.*

*D'Elía, Eduardo H., Pilas de combustible, Diciembre 2003.*

Escudero, M. J., Hontañón, E., Schwartz, S., Boutonnet, M., Daza, L., *Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC, Journal of Power Sources, Volume 106, Issues 1-2, 1 April 2002, Pages 206-214.*

*Fernández, Rojel Daniel, Las celdas de combustible, una alternativa ecoeficiente en la generación de energía eléctrica, 2001.*

Gasteiger, Hubert A., Kocha, Shyam S., Sompalli, Bhaskar, Wagner, Frederick T., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 56, Issues 1-2, 10 March 2005, Pages 9-35.*

Gharibi, Hussien, Abdullah, Mirzaie, Rasol, Shams, Elias, Zhiani, Mohammad, Mehdi Khairmand, *Preparation of platinum electrocatalysts using carbon supports for oxygen reduction at a gas-diffusion electrode, Journal of Power Sources, Volume 139, Issues 1-2, 4 January 2005, Pages 61-66.*

Grigoriev, S.A., Lyutikova, E.K., Martemianov, S., Fateev, V.N., *On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 17, December 2007, Pages 4438-4442.*

Grigoriev, S.A., Millet, P., Fateev, V.N., *Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers, Journal of Power Sources, Volume 177, Issue 2, 1 March 2008, Pages 281-285.*

*Hoogers, G, Fuel cell technology handbook, CRC Press, (2003).*

Hu, Fengping, Chen, Cuilian, Wang, Zhengyou, Wei, Guoying, Shen, Pei Kang, *Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd–NiO/C electrocatalyst, Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 3, 12 November 2006, Pages 1087-1091.*

*Inasaki, Takeshi, Kobayashi, Shū, Particle size effects of gold on the kinetics of the oxygen reduction at chemically prepared Au/C catalysts, Electrochimica Acta, Volume 54, Issue 21, 30 August 2009, Pages 4893-4897.*

*Jun-Sheng, Zheng, Ming-Xia, Wang, Xin-Sheng, Zhang, Yun-Xia, Wu, Ping Li, Xing-Gui, Zhou, Wei-Kang, Yuan, Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction, Journal of Power Sources, Volume 175, Issue 1, 3 January 2008, Pages 211-216.*

*Kristian, Noel, Yu, Yaolun, Gunawan, Poernomo, Xu, Rong, Deng, Weiqiao, Liu, Xuwei, Wang, Xin, Controlled synthesis of Pt-decorated Au nanostructure and its promoted activity toward formic acid electro-oxidation, Electrochimica Acta, Volume 54, Issue 21, 30 August 2009, Pages 4916-4924.*

*Leontyev, I.N., Chernyshov, D. Yu., Guterman, V.E., Pakhomova, E.V., Guterman, A.V., Particle size effect in carbon supported Pt–Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization, Applied Catalysis A: General, Volume 357, Issue 1, 31 March 2009, Pages 1-4.*

*Llorca, M. J., Feliu, J. M., Aldaz, A., Clavilier, J., Formic acid oxidation on Pd<sub>ad</sub> + Pt(100) and Pd<sub>ad</sub> + Pt(111) electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 376, Issues 1-2, 10 October 1994, Pages 151-160.*

*Lopes, T., Antolini, E., González, E.R., Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 20, October 2008, Pages 5563-5570.*

*Lović, J.D., Tripković, A.V., Gojković, S.Lj., Popović, K.Dj., Tripković, D.V., Olszewski, P., Kowal, A., Kinetic study of formic acid oxidation on carbon-supported platinum electrocatalyst, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 581, Issue 2, 1 August 2005, Pages 294-302.*

*Liu, H., Manthiram, A., Tuning the electrocatalytic activity and durability of low cost Pd<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> nanoalloy for oxygen reduction reaction in fuel cells, Electrochemistry Communications, Volume 10, Issue 5, May 2008, Pages 740-744.*

*Martín, A.J., Chaparro, A.M., Daza, L., Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt–Co alloy,*

*Journal of Power Sources*, Volume 169, Issue 1, 10 June 2007, Pages 65-70.

*Mora, Enrique, La Evolución de la celda de combustible, Breakthrough Technologies Institute / Fuel Cells 2000, marzo 2009.*

*Moreira, J., del Angel, P., Ocampo, A. L., Sebastián, P. J., Montoya, J. A., Castellanos, R. H., Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 29, Issue 9, August 2004, Pages 915-920.*

*Mukerjee, Sanjeev, Srinivasan, Supramaniam, Appleby, A. John, Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, Electrochimica Acta, Volume 38, Issue 12, August 1993, Pages 1661-1669.*

*Mukerjee, Sanjeev, Srinivasan, Supramaniam, Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 357, Issues 1-2, 15 October 1993, Pages 201-224.*

*Mukerjee, Sanjeev, Srinivasan, Supramaniam, Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 357, Issues 1-2, 15 October 1993, Pages 201-224.*

*Podesta, J. J., Piatti, R. C. V., Arvia, A. J., Ekdunge, P., Jüttner, K., Kreysa, G., The behaviour of Ni---Co---P base amorphous alloys for water electrolysis in strongly alkaline solutions prepared through electroless deposition, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 17, Issue 1, 1992, Pages 9-22.*

*Ramos-Sánchez, G., Yee-Madeira, H., Solorza-Feria, O., PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media, International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, Available online 29 April 2008.*

*Roll, Nilda, Owsiak, Ramón, Celdas de combustible, Argentina, 2007.*

*Salgado, José R.C., Antolini, Ermete, González, Ernesto R., Carbon supported Pt<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, Volume 141, Issue 1, 16 February 2005, Pages 13-18.*

*Salgado, J. R. C., Antolini, E., González, E. R., Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the*

effect on the performance of the catalyst, *Journal of Power Sources*, Volume 138, Issues 1-2, 15 November 2004, Pages 56-60.

Salvador-Pascual, J.J., Citalán-Cigarroa, S., Solorza-Feria, O., *Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media* *Journal of Power Sources*, Volume 172, Issue 1, 11 October 2007, Pages 229-234.

Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K. -I., *New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium*, *Electrochemistry Communications*, Volume 6, Issue 2, February 2004, Pages 105-109.

Shao, Minhua, Sasaki, Kotaro, Marinkovic, Nebojsa S., Zhang, Lihua, Adzic, Radoslav R., *Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports*, *Electrochemistry Communications*, Volume 9, Issue 12, December 2007, Pages 2848-2853.

Spiegel, R.J., *Platinum and fuel cells*, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, Volume 9, Issue 5, September 2004, Pages 357-37.

Suryanarayanan, R., Frey, Claire A., L. Sastry, Shankar M., *Mechanical properties of nanocrystalline copper produced by solution-phase synthesis*, 13 October 1995.

Tarasevich, M.R., Zhutaeva, G.V., Bogdanovskaya, V.A., Radina, M.V., Ehrenburg, M.R., Chalykh, A.E., *Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system*, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 15, 20 April 2007, Pages 5108-5118.

Travitsky, N., Rippenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L., Peled, E., *Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells*, *Journal of Power Sources*, Volume 161, Issue 2, 27 October 2006, Pages 782-789.

Verde, Ysmael, Alonso, Gabriel, Ramos, Victor, Zhang, Hua, Jacobson, Allan J., Keer, Arturo, *Pt/C obtained from carbon with different treatments and  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  as a Pt precursor*, *Applied Catalysis A: General*, Volume 277, Issues 1-2, 8 December 2004, Pages, 201-20.

Yamauchi, Yusuke, Komatsu, Masaki, Takai, Azusa, Sebata, Ryusuke,

Sawada, Makoto, Momma, Toshiyuki, Fuziwara, Minekazu, Osaka, Tetsuya, Kuroda, Kazuyuki, *Direct deposition of nanostructured Pt particles onto a Ni foam from lyotropic liquid crystalline phase by displacement plating*, *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 2, 1 December 2007, Pages 604-609.

Yao, K., Cheng, Y.F., *Electrodeposited Ni-Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia*, *Journal of Power Sources*, Volume 173, Issue 1, 8 November 2007, Pages 96-101.

Yi-Fu, Yang, Yun-Hong, Zhou, Chuan-Sin, Cha, *Electrochemical reduction of oxygen on small palladium particles supported on carbon in alkaline solution*, *Electrochimica Acta*, Volume 40, Issue 16, November 1995, Pages 2579-2586.

Yong-Hun, Cho, Baeck, Choi, Yoon-Hwan, Cho, Hyun-Seo, Park, Yung-Eun, Sung, *Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell* *Electrochemistry Communications*, Volume 9, Issue 3, March 2007, Pages 378-381.

Xiong, Liufeng, He, Ting, *Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction*, *Electrochemistry Communications*, Volume 8, Issue 10, October 2006, Pages 1671-1676.

Xin, Wang, I-Ming, Hsing, *Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*, *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issue 18, 18 July 2002, Pages 2981-2987.

Wei, Z.D., Chan, S.H., Li, L.L., Cai, H.F., Xia, Z.T., Sun, C.X., *Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction* *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 11, 1 April 2005, Pages 2279-2287.

Witkowska, Agnieszka, Dsoke, Sonia, Principi, Emiliano, Marassi, Roberto, Di Cicco, Andrea, Rossi Albertini, Valerio, *Pt-Co cathode electrocatalyst behaviour viewed by in situ XAFS fuel cell measurements*, *Journal of Power Sources*, Volume 178, Issue 2, 1 April 2008, Pages 603-609.

Wu, Mei, Shen, Pei Kang, Wei, Zidong, Song, Shuqin, Nie, Ming, *High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*, *Journal of Power Sources*, Volume 166, Issue 2, 15 April 2007, Pages 310-316.

Zaragoza-Martín, F., Sopenña-Escario, Morallón, D., E., Salinas-Martínez de Lecea, C., *Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells: Effect of the support oxidizing treatment* *Journal of Power Sources*, Volume 171, Issue



2, 27 September 2007, Pages 302-309.

Zhang, Lei, Lee, Kunchan, Zhang, JiuJun, *Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd-Co alloy electrocatalysts*, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 28, 1 November 2007, Pages 7964-7971.

Zignani, Sabrina C., Antolini, Ermete, González, Ernesto R., *Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt-Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources*, Volume 182, Issue 1, 15 July 2008, Pages 83-90.

Páginas de internet:

Ballard Power System: <http://www.Ballard.com>

<http://www.fuelcelltoday.com/>

<http://worldwide.fuelcells.org/>

[http://es.wikipedia.org/wiki/pila\\_de\\_combustible](http://es.wikipedia.org/wiki/pila_de_combustible)


## 7. Anexos

### 7.1 Actividades científicas realizadas durante la maestría


#### 7.1.1 Trabajos presentados en congresos

Durante el periodo de la maestría se presentaron 2 trabajos:

- Presentación en forma de cartel en Congreso Nacional: Electrocatalizadores base paladio para Celdas de Combustible tipo PEM. XI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS “CATÁLISIS Y NANOTECNOLOGÍA” EN EL CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA, ENSENADA, B.C. MÉXICO, 2009.
- Presentación en forma de cartel en Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno: Síntesis, Caracterización y Evaluación de Electrocatalizadores base Pd para las Celdas de Combustible tipo PEM. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA DEL HIDRÓGENO, SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO, 2009.



XI Congreso Mexicano de Catálisis  
2 al 5 de Junio de 2009, Ensenada, B. C., México





<b>ELECTROCATALIZADORES BASE PALADIO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM</b>
<b>Ortega López Mercedes Yudit<sup>1</sup></b> , Delgado Vigil Manuel D., Salinas Gutiérrez Jessa, López Ortiz Alejandro, Collón Martínez Virginia
<i>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Depto. de Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, C. P. 31100, Chihuahua, Chih., México</i>

**Introducción**  
Los electrocatalizadores utilizados en las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) han sido estudiados por largo tiempo con el fin de alcanzar mayor actividad catalítica y estabilidad a bajo costo. Entre los catalizadores para celdas de PEMFC, los materiales base Pt son los que más extensamente han sido estudiados con el fin de mejorar la actividad en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Sin embargo la cinética de esta reacción aun es lenta. En los últimos años se han llevado a cabo estudios para reducir la carga de Pt por el incremento de su eficiencia y/o reemplazando a este por un material de menor costo [1, 2]. Sobre este último punto, se han realizado trabajos sobre combinaciones de metales no-platina, óxidos metálicos, calcogenuros y complejos inorgánicos-organo metálicos entre otros [3-5]. Sin embargo, la actividad catalítica que presentan estos materiales es relativamente baja. Investigaciones recientes sobre catalizadores base Paladio (puro e intermetálicos) muestran actividades notables hacia la reacción de reducción de oxígeno. Raghuvver et al. [6] reportaron que los electrocatalizadores base paladio tales como Pd-Co-Au, Pd-Ti y Pd-Co-Mo sintetizados por reducción química mediante borohidruro y por el microemulsión en reversa, mostraron actividades catalíticas comparables a las del Pt para la ORR. El incremento en la actividad catalítica de las superficies bimetalicas comparada con la de las superficies de metales puros puede ser atribuido a un efecto electrónico en el cual uno de los elementos altera las propiedades electrónicas del oro resultando en una superficie catalítica más activa. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos (Pd-Ni y Pd-Co) nanoestructurados base Pd, además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros.

**Proceso Experimental**  
Los catalizadores base paladio (Pd, Pd-Co y Pd-Ni) y platino puro (referencia) fueron sintetizados a través de la reducción del cloruro del metal utilizando como agente reductor borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>). La caracterización de los materiales se realizó mediante

<sup>1</sup> [mdl@ciqma.uqam.ca](mailto:mdl@ciqma.uqam.ca) Programa de Maestría en Química de Materiales del CINAV.

 Centro de Nanociencias y Nanotecnología





IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

<b>SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES BASE Pd PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM</b>
<b>M. Y. Ortega-López</b> , M. D. Delgado-Vigil, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collón-Martínez
<i>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Depto. de Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, CP 31100, Chihuahua, Chih., México</i> Tel: (614) 4091120, fax: (614) 4091130, e-mail: <a href="mailto:mdl@ciqma.uqam.ca">mdl@ciqma.uqam.ca</a>

Mediada en mil  
**RESUMEN**

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos (Pd-Ni y Pd-Co) nanoestructurados base Pd, además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros. Los catalizadores base Paladio (Pd, Pd-Co y Pd-Ni) y Platino puro (referencia) fueron sintetizados a través de la reducción del cloruro del metal utilizando como agente reductor borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>). La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM). La evaluación electroquímica de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de cíclicos de voltaje (CV). Se prepararon electrodos de trabajo depositando una película delgada de paladio compuesto del material en estudio sobre un carbon Vulcan XC72, sobre el carbon y NaOH<sup>0</sup> líquido. Los patrones XRD de las muestras contenidas Pd revelan únicamente la estructura cristalina del paladio, con la diferencia de que los patrones de los compuestos bimetalicos presentan un desplazamiento de los picos, el cual puede ser atribuido a que tanto el níquel como el cobalto entran a la estructura del Paladio. La imagen de TEM de los materiales muestran la formación de nanopartículas homogéneas de compuestos bimetalicos (~5 y 10 nm), así como aglomerados también de tamaño nanométrico. Los resultados preliminares de la evaluación electroquímica indican que la incorporación del segundo metal (Ni o Co) al catalizador de Pd, favorece la estabilidad química del material y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno al compararse con la respuesta del Pd puro. La confirmación con los resultados del Pt puro, indica que estos materiales pueden llegar a ser utilizados como potencialmente para utilizarse como electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM.  
*Palabras clave:* Electrocatalizadores Paladio, Bimetalicos celdas tipo PEM.



Gráficos de los materiales de PtNi, PtCo, PdNi y PdCo.

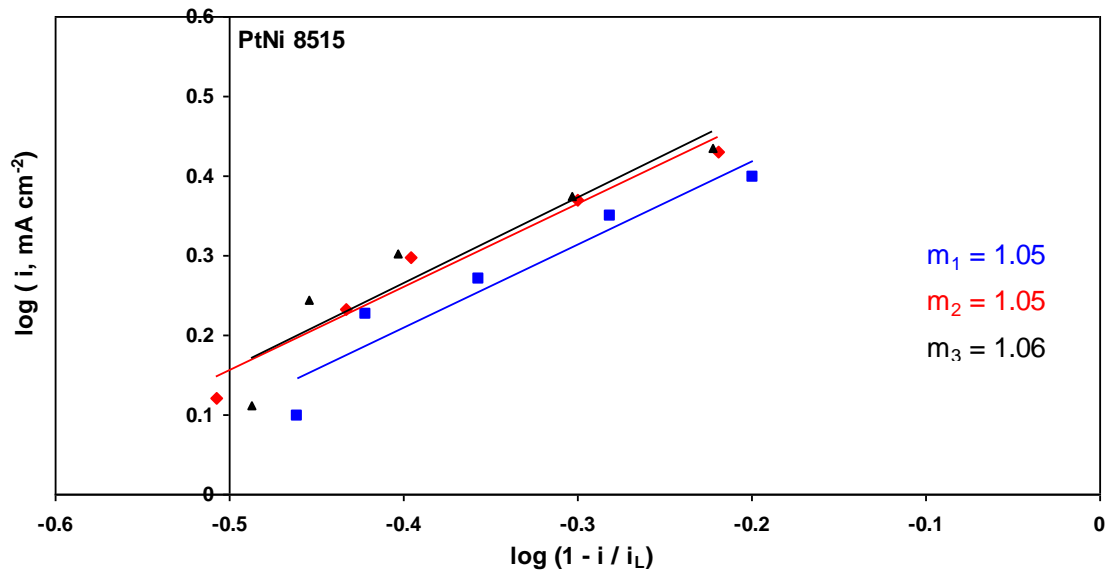


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PtNi 85:15.

Curva de Tafel PtNi 8515

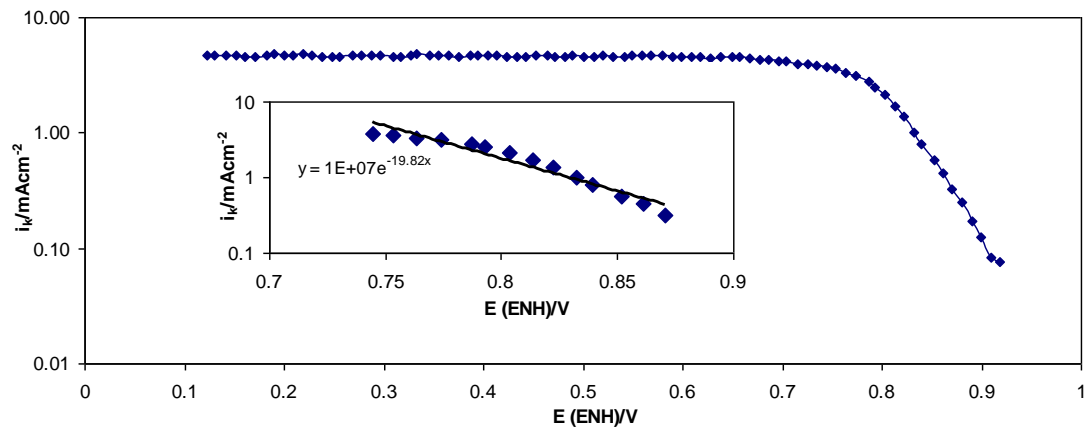


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PtNi 85:15.

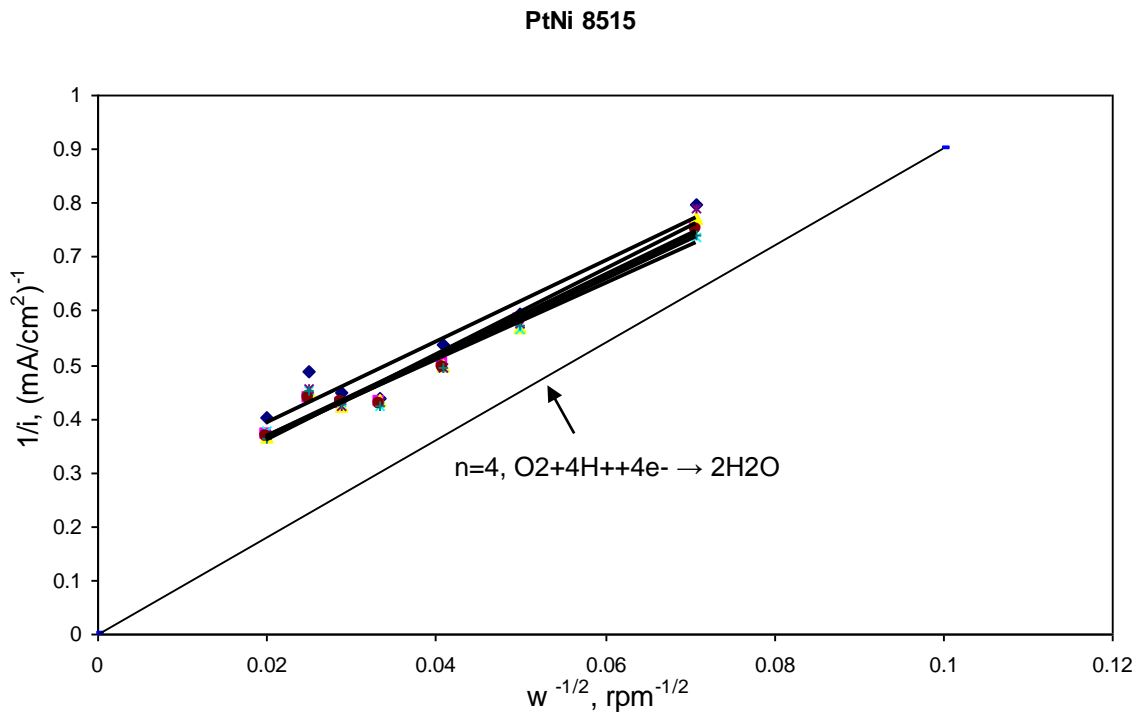


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PtNi 85:15.

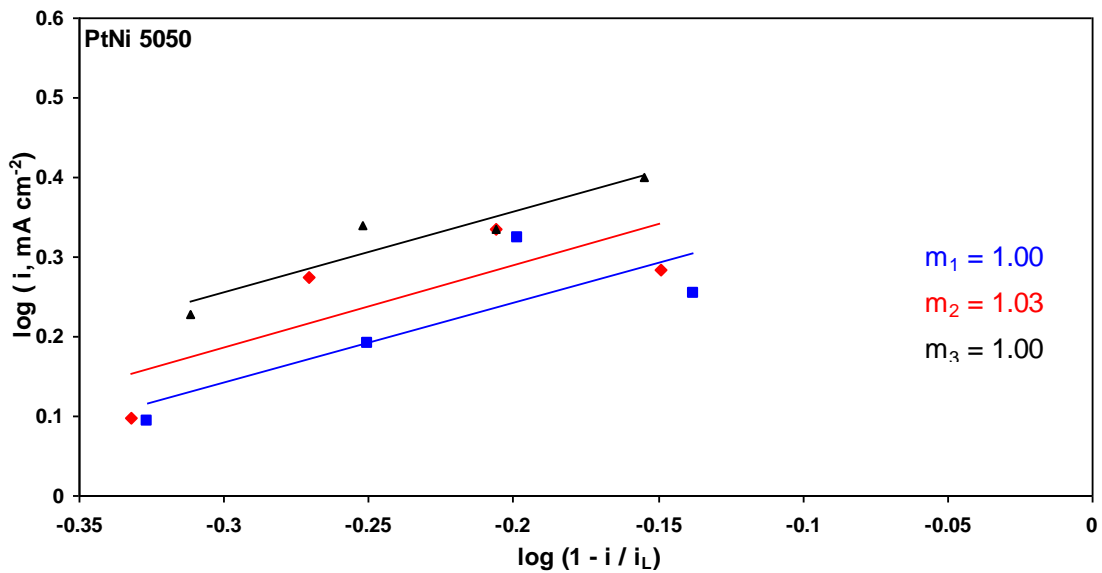


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PtNi 50:50.

Curva de Tafel PtNi 5050

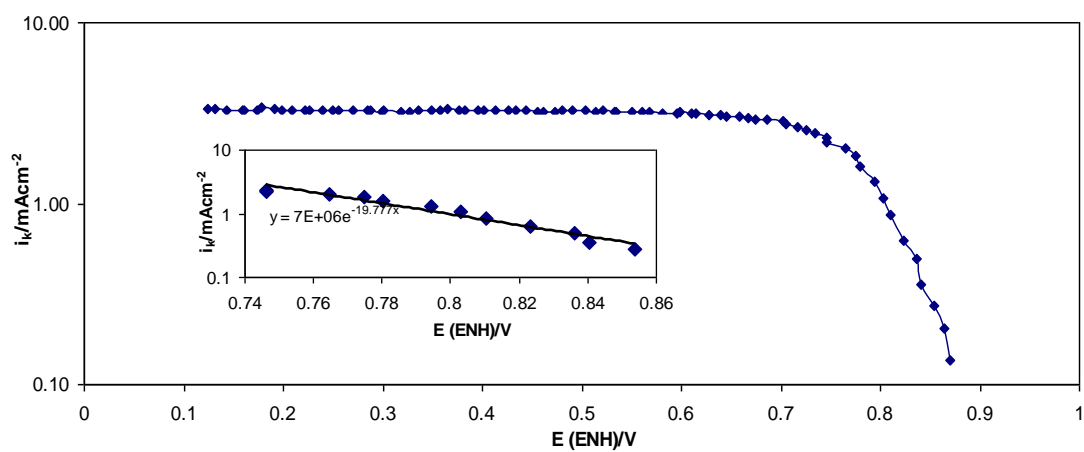


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PtNi 50:50.

PtNi 5050

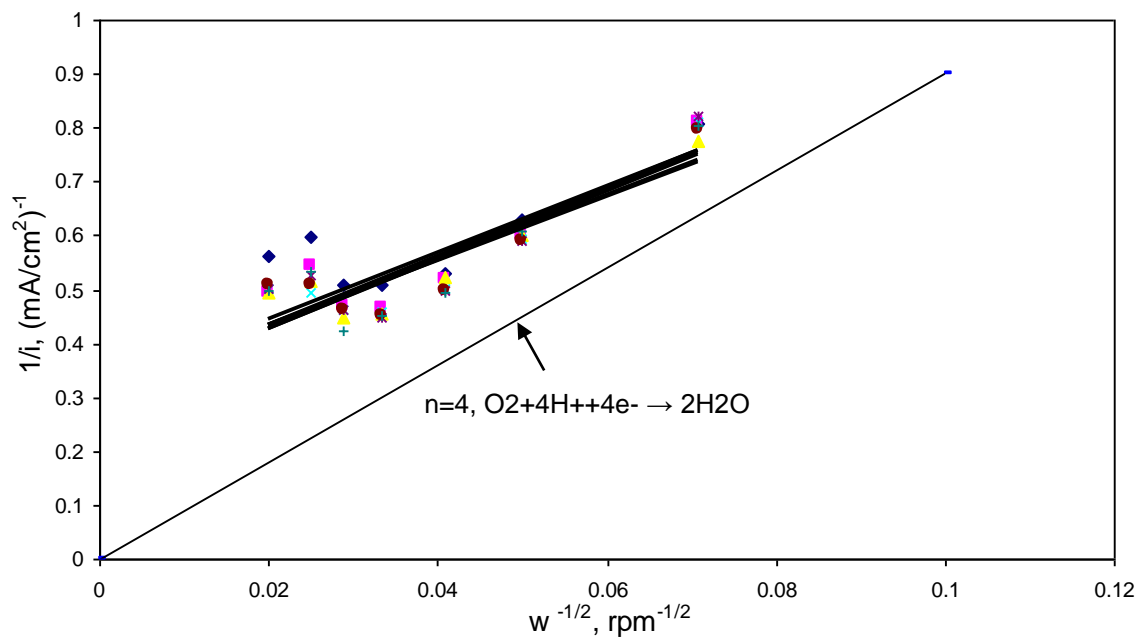


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PtNi 50:50.

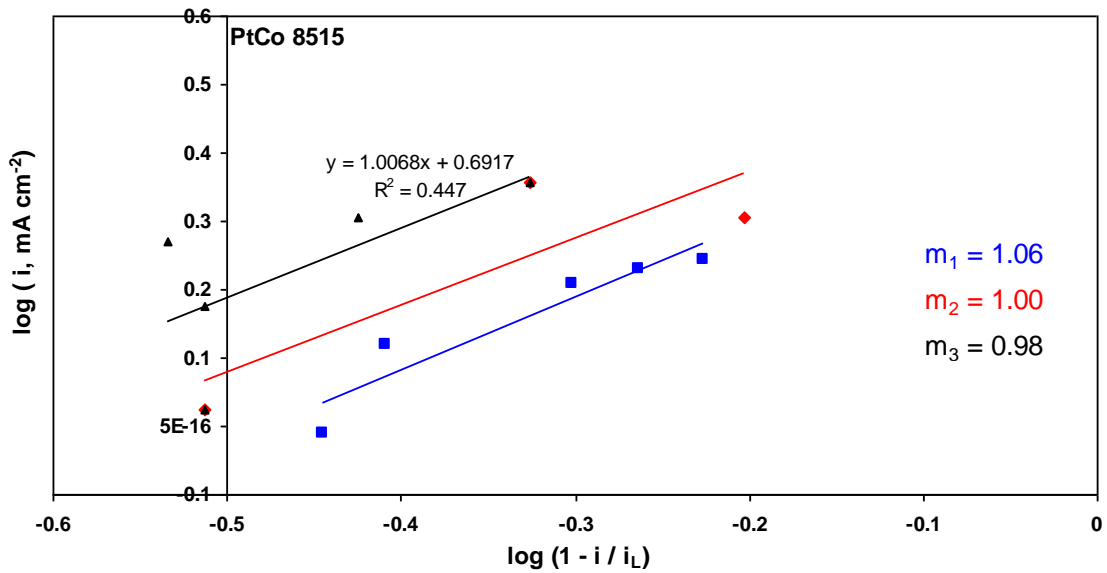


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PtCo 85:15.

**Curva de Tafel PtCo 8515**

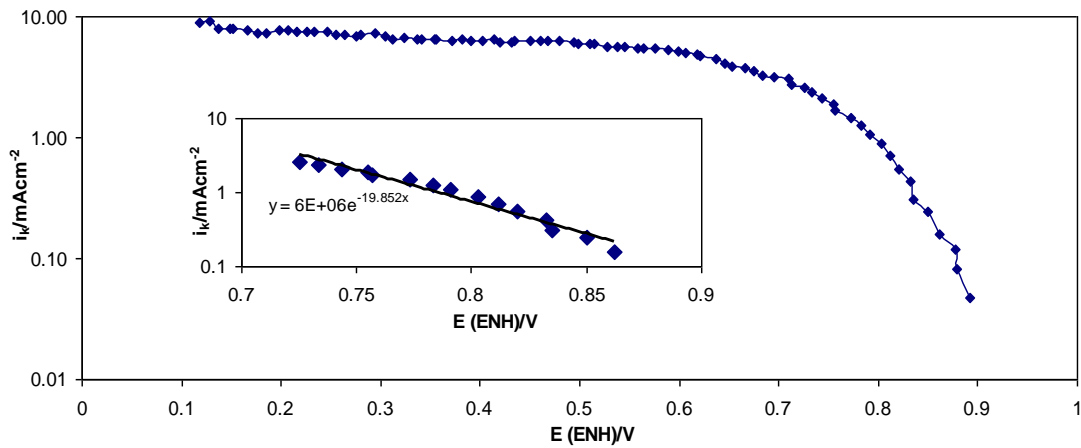


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PtCo 85:15.

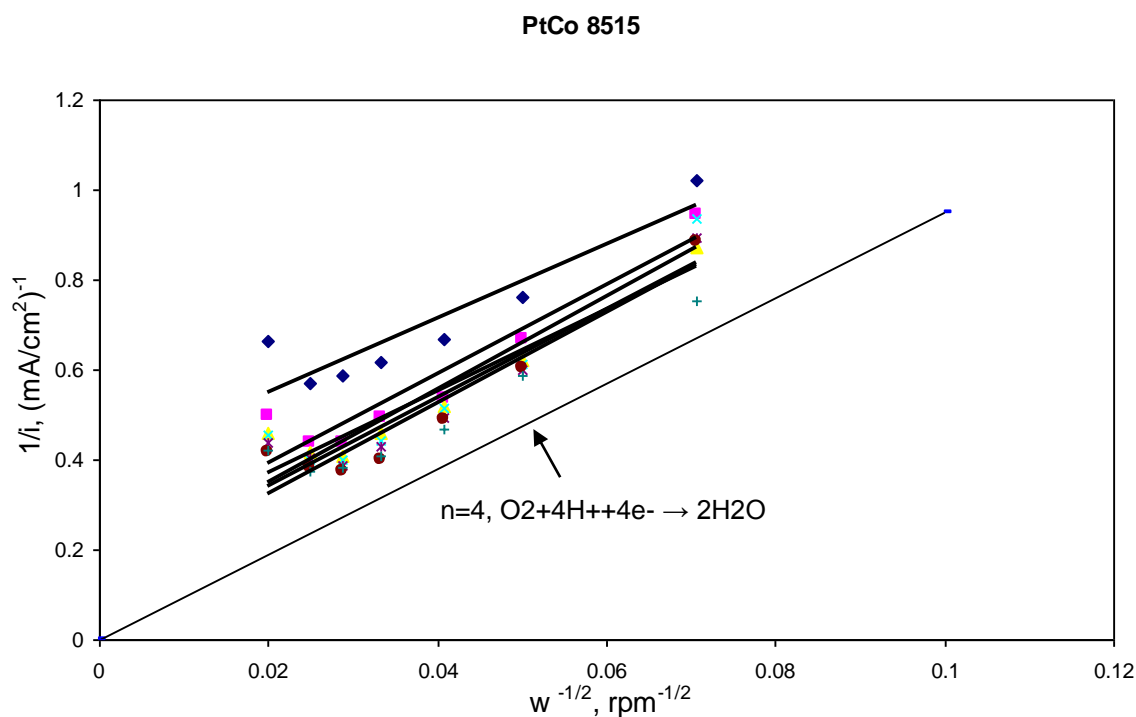


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PtCo 85:15.

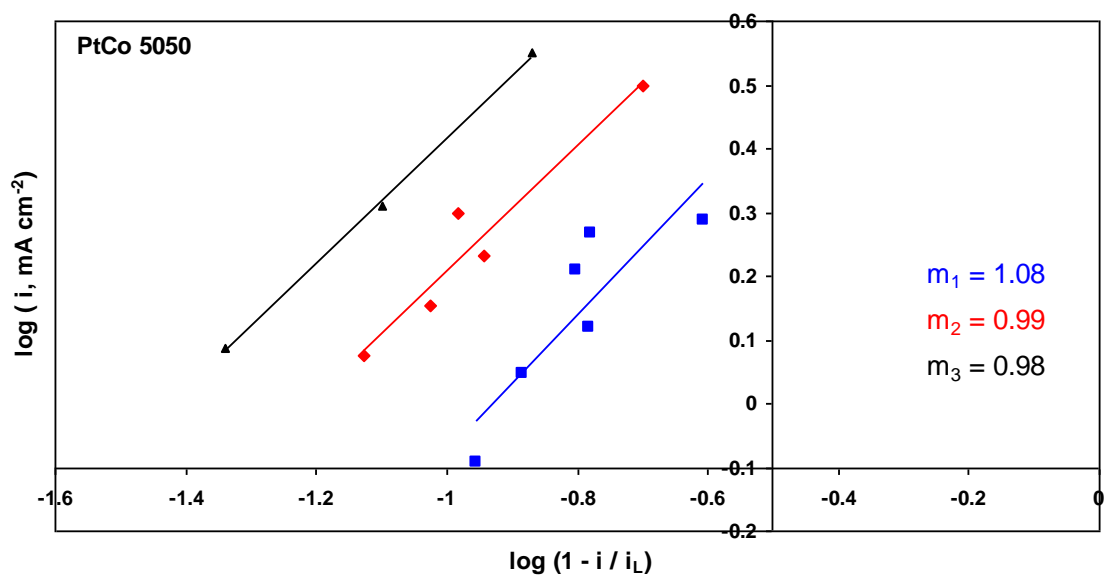


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PtCo 50:50.

Curva de Tafel PtCo 5050

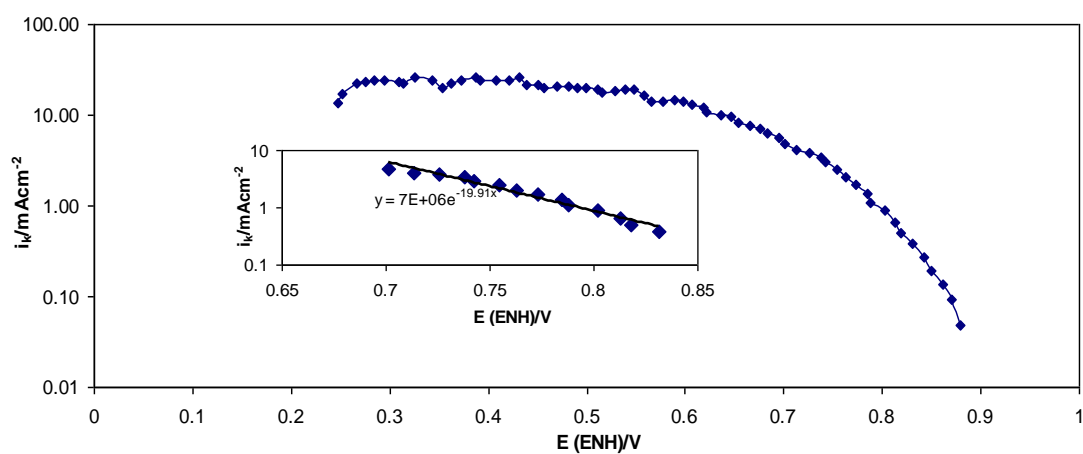


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PtCo 50:50.

PtCo 5050

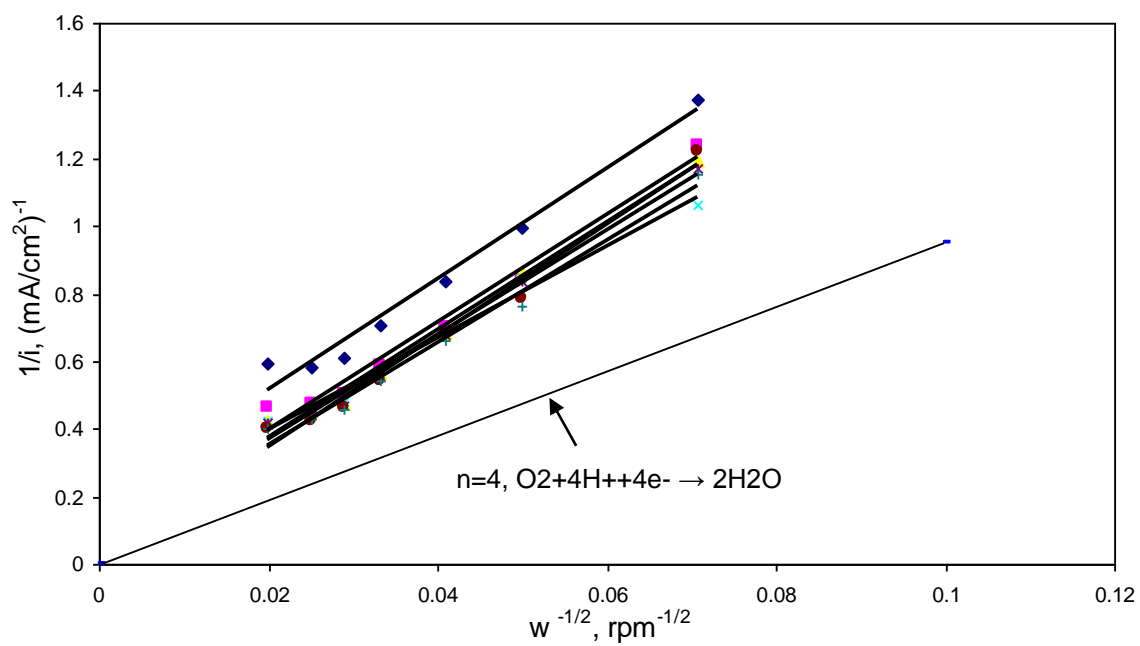


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PtCo 50:50.



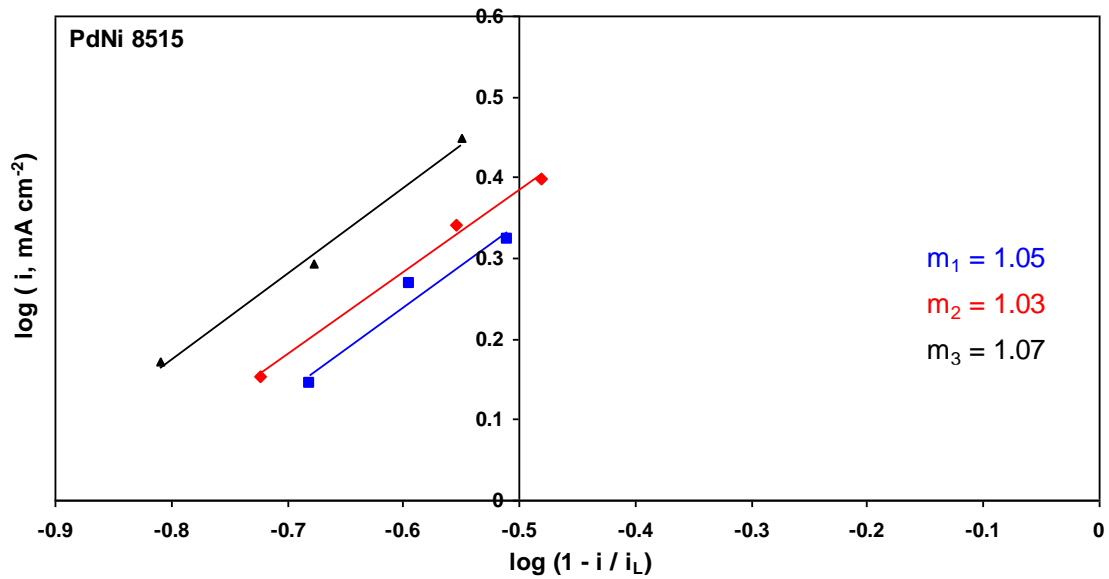


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PdNi 85:15.

**Curva de Tafel PdNi 8515**

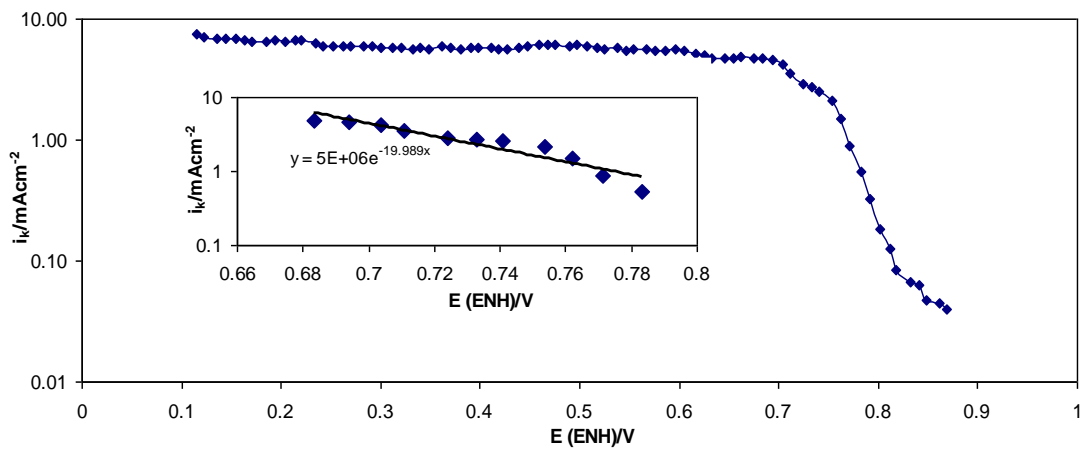


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PdNi 85:15.

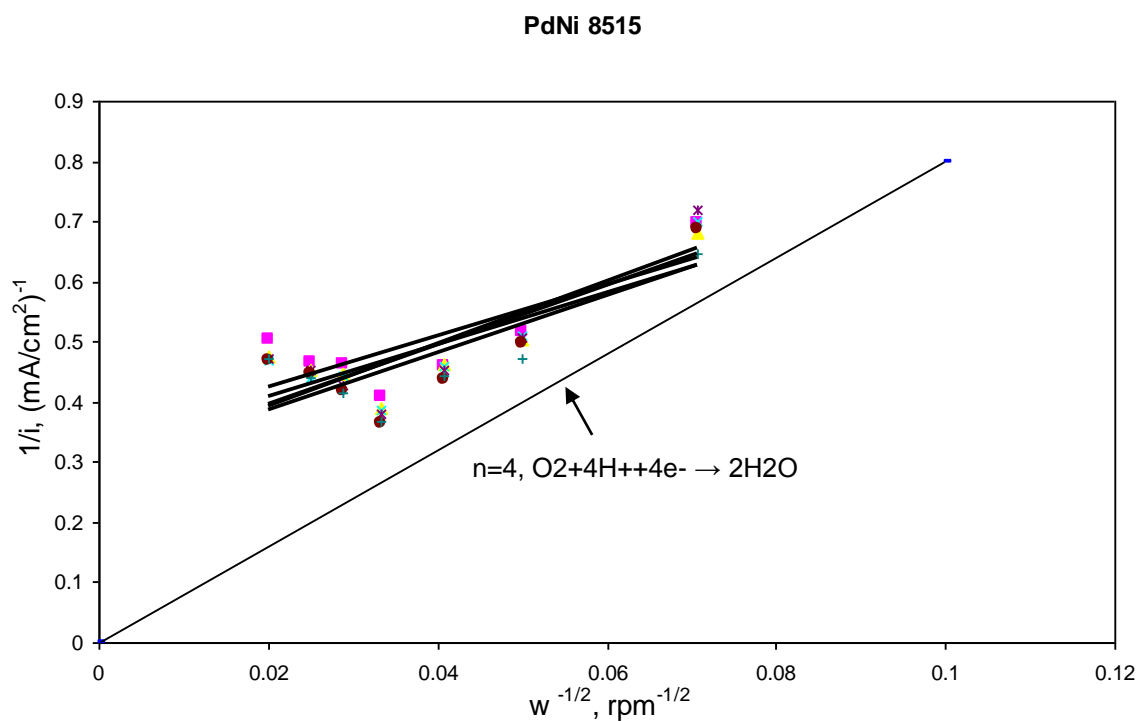


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PdNi 85:15.

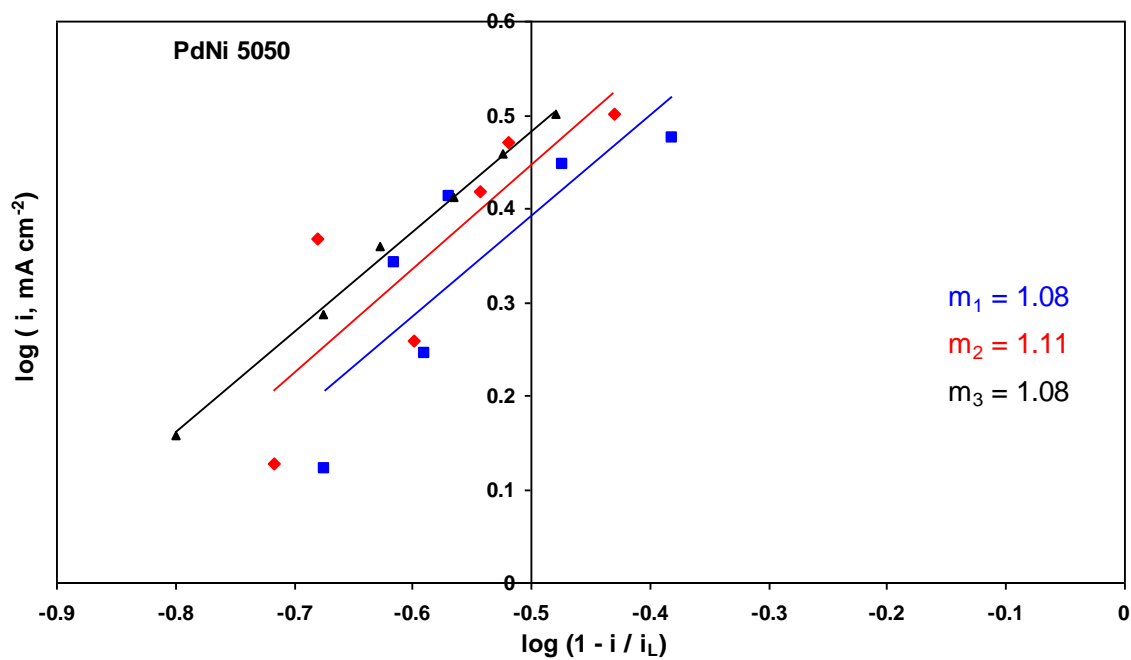


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PdNi 50:50.

Curva de Tafel PdNi 5050

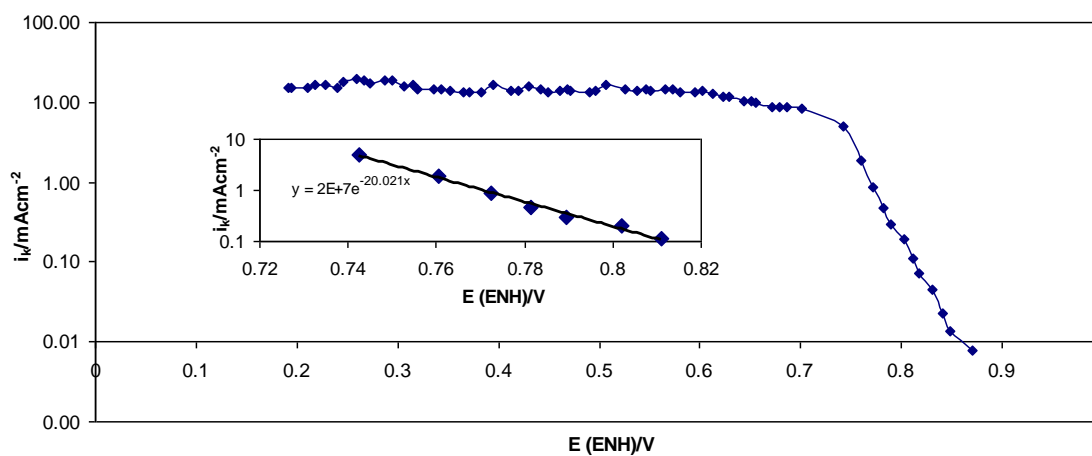


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PdNi 50:50.

PdNi 5050

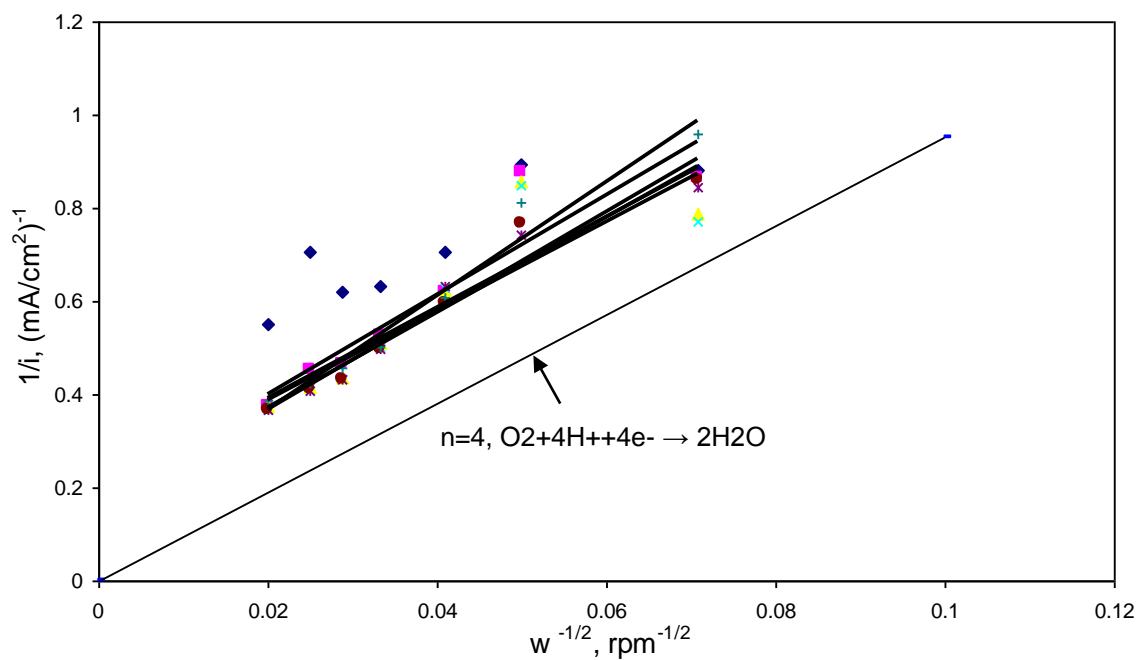


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PdNi 50:50.

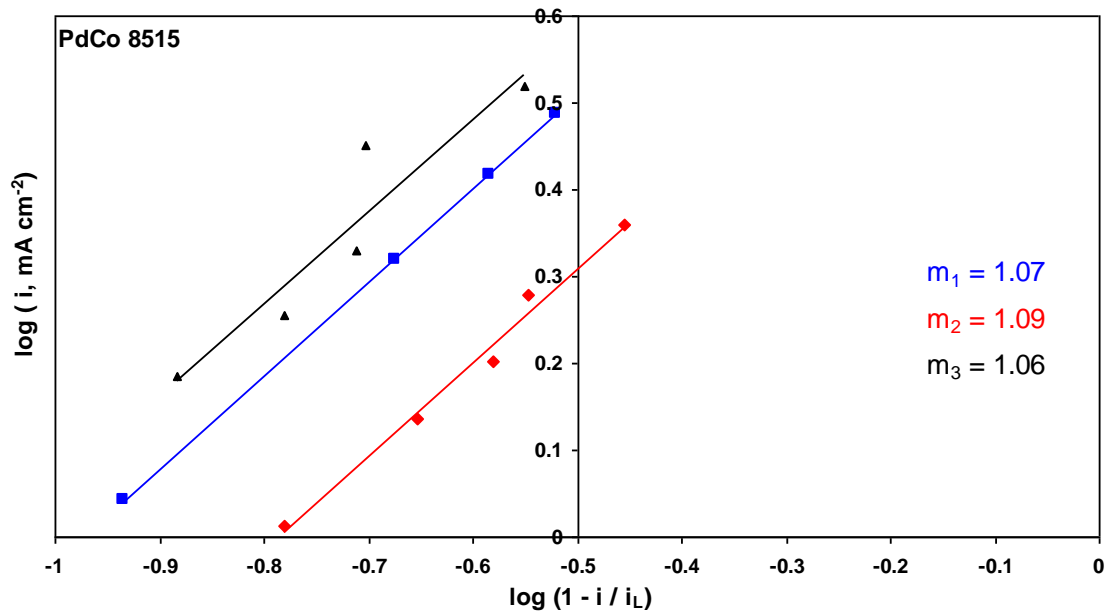


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PdCo 85:15.

#### Curva de Tafel PdCo 8515

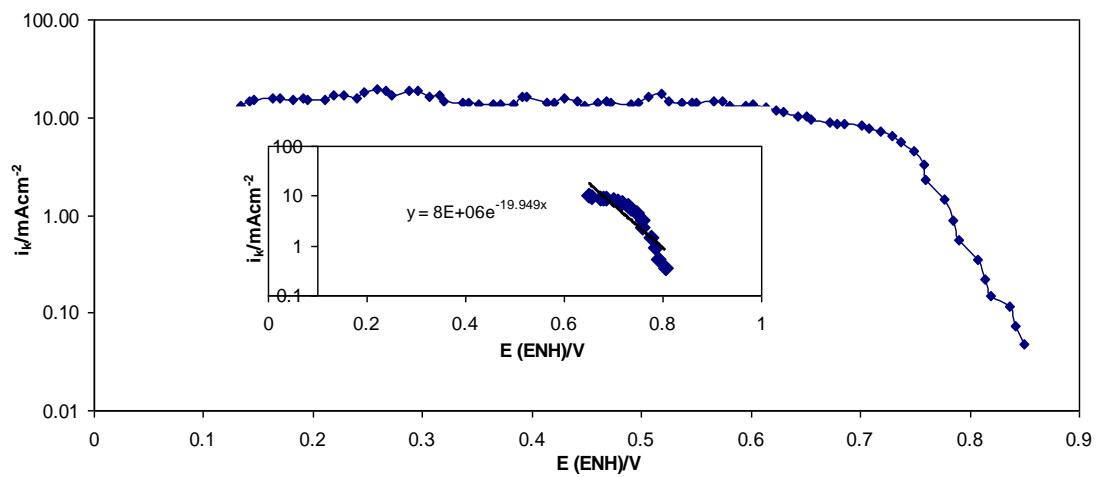


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PdCo 85:15.

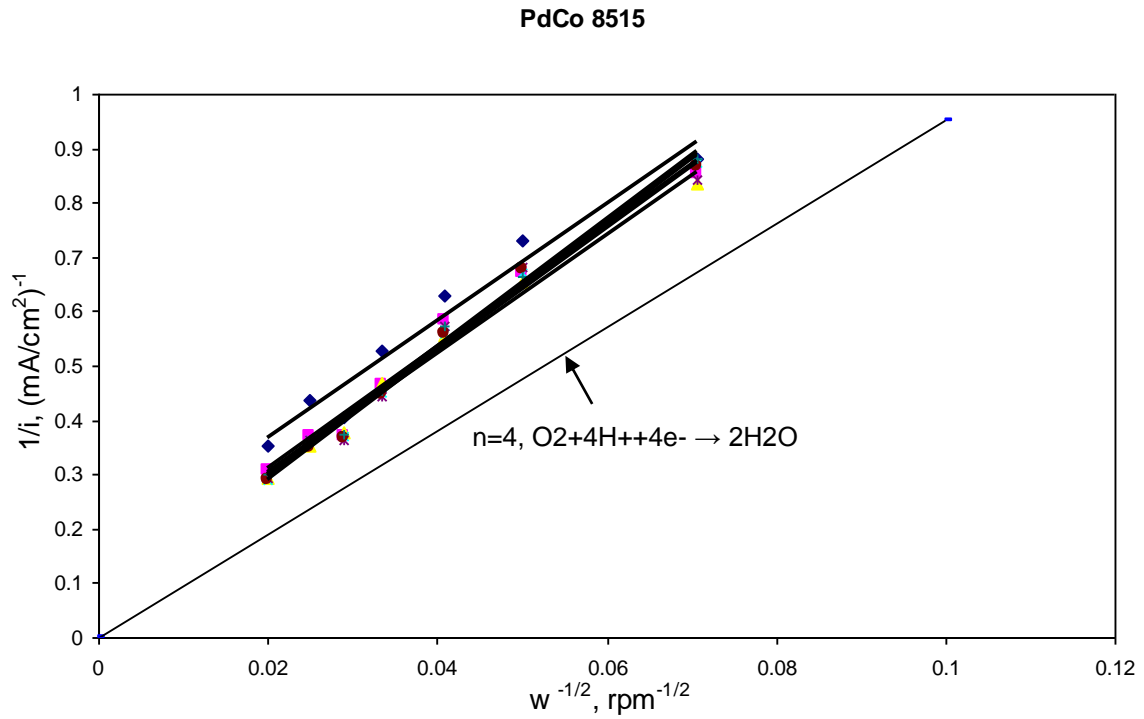


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PdCo 85:15.

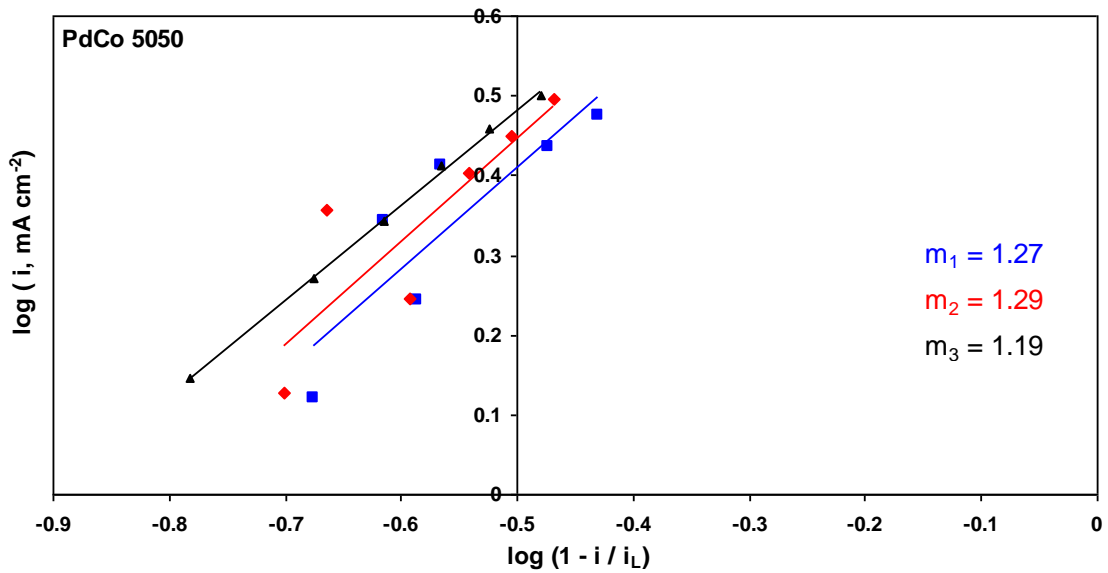


Figura 5. Gráfica para determinar el orden de reacción de una muestra de PdCo 50:50.

Curva de Tafel PdCo 5050

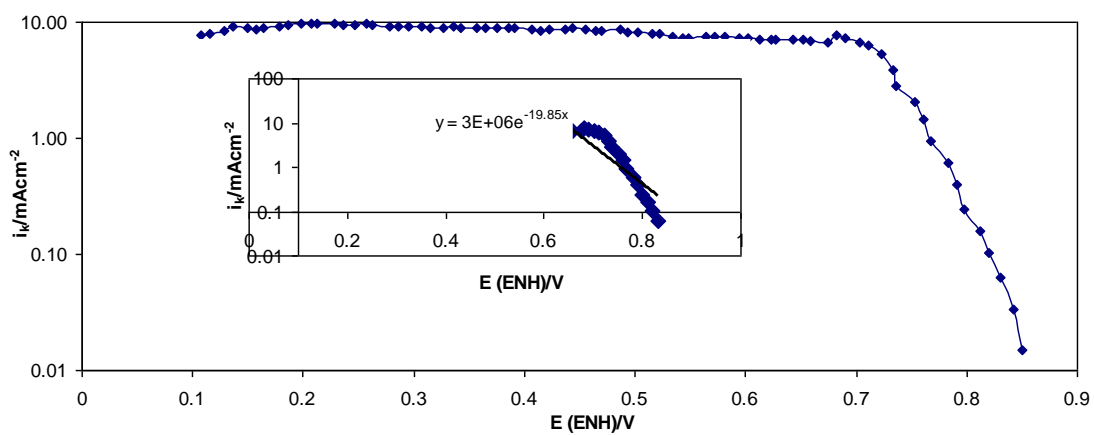


Figura 6. Gráfica de Tafel para la ORR de PdCo 50:50.

PdCo 5050

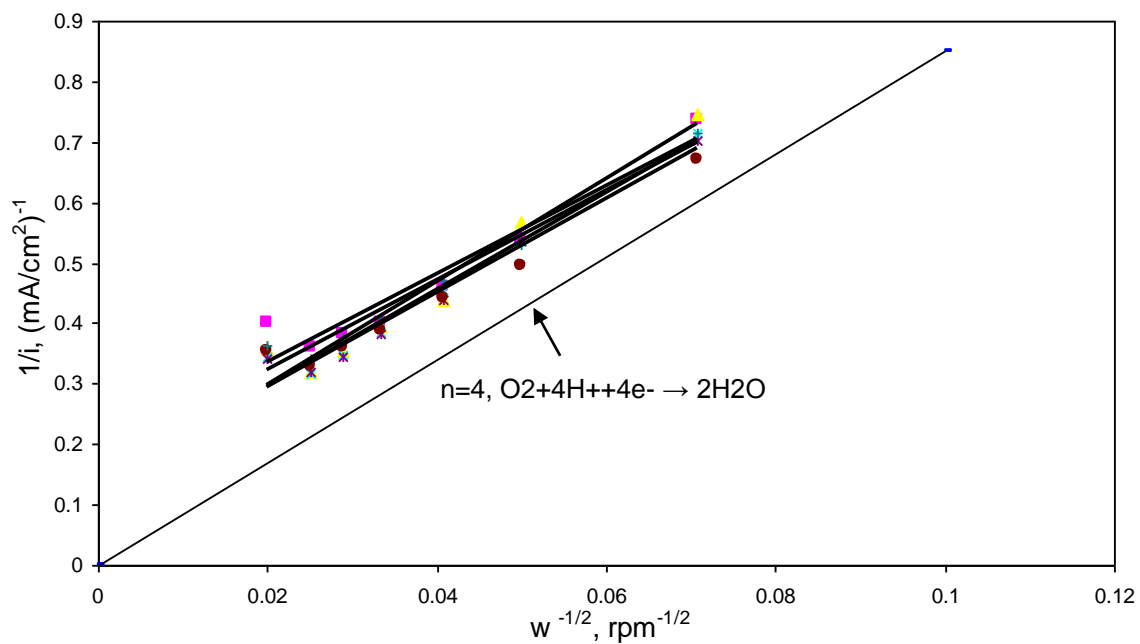


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich para la ORR electrocatalizada por PdCo 50:50.



JULIO VERNE: "La Isla Misteriosa"

"...creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor".