

SEP



DGEST

## **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA**

### **CENTRO DE GRADUADOS E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA**

**“Síntesis y Caracterización de Electrocatalizadores PdNi  
para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno”**

**TRABAJO DE TESIS**

Presentado por

Ing. Cesar Ivan Yañez Tinoco

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN QUIMICA**

Directora de Tesis:

Dra. Rosa María Félix Navarro

Tijuana, B.C.

Diciembre de 2022



Tijuana, Baja California, 16/febrero/2023

Oficio No. 63/CG/2023

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**

**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
PRESENTE**

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado "Síntesis y Caracterización de Electrocatalizadores PdNi para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno", presentado por el C. Cesar Iván Yañez Tinoco, (con número de control M21210005), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Maestría en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

**A T E N T A M E N T E**

**DRA. ROSA MARÍA FÉLIX NAVARRO**  
Presidente

**DR. ADRIÁN OCHOA TERRÁN**  
Secretario del Jurado

**DRA. CAROLINA SILVA CARRILLO**  
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación  
C.p. Expediente  
C.p. Interesado  
RMPN/AOT/CSC



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664)



Tijuana, Baja California, 22/marzo/2023  
OFICIO No. 026/DEPI/2023  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis y Caracterización de Electrocatalizadores PdNi para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno". Presentado por C. Cesar Iván Yañes Tinoco, alumno de la Maestría en Ciencias en Química con número de control M21210005; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien Autorizar la impresión de Tesis, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
Excelencia en Educación Tecnológica.  
Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México.



**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
**JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo  
GRE/lap



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtémoc,  
Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
dir\_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



Tijuana Baja California, **15/marzo/2023****INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA****DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN****CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS**

En la ciudad de Tijuana, B.C. hoy 15 marzo de 2023 el Ing. Cesar Ivan Yañez Tinoco alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química con número de control M21210005, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro y ceden los derechos del trabajo titulado "Síntesis y Caracterización de Electrocatalizadores PdNi para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno" al Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la directora del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico [rmfelix@tectijuana.mx](mailto:rmfelix@tectijuana.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y cita la fuente del mismo.

**ATENTAMENTE****Ing. Cesar Ivan Yañez Tinoco**

Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
[dir\\_tijuana@tecnm.mx](mailto:dir_tijuana@tecnm.mx) | [tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [tijuana.tecnm.mx](http://tijuana.tecnm.mx)



## ÍNDICE

Lista de Figuras	<b>viii</b>
Lista de tablas	<b>xiii</b>
Lista de acrónimos y abreviaturas	<b>xiv</b>
Vita, publicaciones y áreas de estudios	<b>xv</b>
Resumen	<b>xvi</b>
Agradecimientos	<b>xviii</b>
I. INTRODUCCIÓN	<b>1</b>
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	<b>5</b>
2.1 Justificación	<b>5</b>
2.2 Objetivo general	<b>5</b>
2.3 Objetivos específicos	<b>5</b>
III. ANTECEDENTES	<b>7</b>
3.1 Nanotecnología	<b>7</b>
3.2 Nanopartículas metálicas	<b>7</b>
3.3 Nanopartículas bimetálicas	<b>8</b>
3.4 Catalizadores	<b>9</b>
3.5 Electrocatalizadores	<b>9</b>
3.6 Reacción de oxidación de hidrógeno	<b>10</b>
3.7 Propiedades oxofílicas	<b>12</b>
3.8 Antecedentes de electrocatalizadores para la ROH en medio alcalino	<b>13</b>
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	<b>26</b>
4.1 Materiales, reactivos y equipos	<b>26</b>
4.1.1 Equipos	<b>26</b>
4.2 Preparación del soporte carbonáceo	<b>27</b>
4.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas PdNi e impregnación en soporte	<b>28</b>
4.3.1 Síntesis de nanopartículas bimetálicas PdNi	<b>28</b>
4.3.2 Soporte de las NPs bimetálicas PdNi sobre C	<b>29</b>
4.3.3 Tratamiento térmico de los materiales bimetálicos soportados sobre C	<b>29</b>

4.4 Síntesis de nanopartículas PdNi soportadas sobre C	30
4.4.1 Tratamiento térmico de los materiales bimetálicos soportados sobre C	31
4.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales	31
4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
4.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	31
4.5.3 Difracción de rayos-X (DRX)	31
4.5.4 Espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo (ICP-ES)	31
4.6 Caracterización electroquímica	32
4.6.1 Celda electroquímica y tinta catalítica	32
4.6.2 Análisis de redisolución de CO (CO Stripping)	33
4.6.3 Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH	33
V. Resultados y discusión	35
5.1 Resultados de la determinación del contenido metálico en los catalizadores y de la estabilidad térmica	35
5.2 Resultados de la microscopia electrónica de barrido (SEM)	37
5.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	39
5.4 Caracterización electroquímica de los catalizadores PdNi/C	44
5.4.1 Determinación del área electroquímicamente activa	44
5.4.2 Estudios de activación del catalizador por voltamperometría cíclica	47
5.4.3 Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH	55
5.4.4 Catalizadores PdNi soportados sobre C	63
CONCLUSIONES	66
VI. BIBLIOGRAFIA	67
VII. ANEXOS	71
Anexo I	71
Anexo II	77

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representación de una PEMFC (izquierda) y una AEMFC (derecha).	<b>3</b>
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de algunos patrones de mezcla posibles: a) núcleo-coraza, b) subgrupo segregado, c) mixto, d) tres capas. Las imágenes muestran secciones transversales de los racimos.	<b>8</b>
<b>Figura 3.</b> Acción catalítica en la síntesis del amoníaco.	<b>9</b>
<b>Figura 4.</b> Construcción de superficies de empacado denso de los metales fcc y bcc	<b>10</b>
<b>Figura 5.</b> Gráfico del volcán para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio ácido.	<b>12</b>
<b>Figura 6.</b> Representación esquemática de la ROH sobre Ni(OH) <sub>2</sub> / Pt(111)	<b>13</b>
<b>Figura 7.</b> Esquema de las nanopartículas modelo de Pt, PtNi y PtNi ácido	<b>13</b>
<b>Figura 8.</b> a) Redisolución de CO en Pt/C y b) PtRu/C en soluciones H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M y KOH 0.1 M. Voltamperometría cíclica de Pt/C y PtRu/C en soluciones de c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M y d) KOH 0.1 M.	<b>15</b>
<b>Figura 9.</b> Gráfico tipo volcán de a) densidad de corriente de intercambio y b) actividad superficial específica de catalizadores Pt <sub>x</sub> Ni.	<b>16</b>
<b>Figura 10.</b> Análisis DFA de a) nanopartículas Pt <sub>5</sub> Ni y b) nanopartículas Pt <sub>3</sub> Ni.	<b>17</b>
<b>Figura 11.</b> a) Curvas de polarización REH de Pt/C, Pt <sub>3</sub> Ni/C y Pt <sub>3</sub> Ni/C-ácido. b) Curvas de polarización ROH de catalizadores Pt/C, Pt <sub>3</sub> Ni/C y Pt <sub>3</sub> Ni/C-ácido	<b>18</b>
<b>Figura 12.</b> Perfiles de energía libre para reacciones de oxidación de hidrógeno en Pt(111), Pt <sub>3</sub> Ni(111) y Pt <sub>3</sub> Ni(111)@Pt.	<b>19</b>
<b>Figura 13.</b> Ruta de síntesis de estructuras IrNi@Ir	<b>20</b>
<b>Figura 14.</b> Corriente de intercambio y actividad másica de los materiales estudiados por Liu y colaboradores.	<b>20</b>
<b>Figura 15.</b> a) Barridos anódicos y catódicos para Pd/Ni y solo Pd a 900 rpm. b) Voltaje de celda vs densidad de corriente de AEMFC con catalizador de	<b>21</b>

ánodo de Pd/Ni (círculos azules), en comparación con celdas equivalentes con un ánodo de solo Pd.

**Figura 16.** Esquema de la estructura de la capa del catalizador del ánodo (izquierda) y un acercamiento para mostrar el efecto catalítico bifuncional de la superficie bimetálica de Pd/Ni (derecha) **22**

**Figura 17.** a) Voltamperogramas a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  del electrodo de Níquel en KOH 0.1 M. b) Curvas de polarización catódica de Pd/Ni y Ni en  $\text{H}_2$  0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$  KOH. Velocidad de rotación: 1225 rpm. **23**

**Figura 18.** a) Patrones DRX de PdCu/C-crudo y PdCu/C-T ( $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). b) Curvas de polarización ROH/REH **24**

**Figura 19.** Actividad ROH de muestras de PdNi y una película delgada de Pd puro en KOH 0.1 M: a) corrientes geométricas de muestras recocidas a 1600 rpm,  $50 \text{ mV/s}$ . b) actividades geométricas de muestras recocidas y recocidas tratadas con ácido a  $0.1 \text{ V}$ . **25**

**Figura 20.** Diagrama esquemático que resume grupos de superficie posibles en nanotubos oxidados. **27**

**Figura 21.** Análisis termogravimétrico de los catalizadores PdNi en proporciones diferentes soportados sobre C Ketjenblack **36**

**Figura 22.** Imágenes SEM de NPs de Ni. **37**

**Figura 23.** Imágenes SEM de NPs de  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1$  **38**

**Figura 24.** Imágenes SEM de NPs de  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_1$  **38**

**Figura 25.** Imágenes SEM de NPs de  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1$  **39**

**Figura 26.** Imágenes SEM de NPs de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1$  **39**

**Figura 27.** Patrones de DRX de Ni/C y  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  sin tratamiento térmico. **40**

**Figura 28.** Patrones de DRX de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  sin tratamiento térmico. **41**

**Figura 29.** Patrones de DRX de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ -crudo y  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ -T ( $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). **42**

**Figura 30.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales a)  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ , b)  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , c)  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$  y d)  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  de la desorción de CO (azul) **45**

comparados con los voltamperogramas obtenidos en ausencia de CO (rosa). Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

**Figura 31.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales tratados térmicamente a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C, c) Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C de la desorción de CO (azul) comparados con los voltamperogramas obtenidos en ausencia de CO (rosa). Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>. **47**

**Figura 32.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales crudos Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>. **49**

**Figura 33.** Voltamperograma cíclico de activación de un catalizador PdNi/C que indica las cargas  $Q_{Ni(III)R}$ ,  $Q_{NiO}$ ,  $Q_{PdR}$  y  $Q_{HUPD}$  **50**

**Figura 34.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>. **51**

**Figura 35.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C calcinado a 500 °C (línea sólida) y crudo (línea punteada). Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>. **53**

**Figura 36.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores crudos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. **56**

**Figura 37.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores crudos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Actividad expresada en corriente másica. **58**

**Figura 38.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. **59**

- Figura 39.** Actividad en la ROH de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 rpm en KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub>. **62**
- Figura 40.** a) Actividad en la ROH de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C calcinados a 500 °C sintetizados sobre C (línea sólida) y los mismos catalizadores, pero sintetizados como nanopartículas y después impregnados sobre C (línea punteada). b) Comparación de los catalizadores bimetalicos soportados sobre C y el catalizador comercial Pd/C 20%. Curvas de polarización a 1600 rpm en KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub>. **64**
- Figura 41.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución KOH 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores crudos de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. **71**
- Figura 42.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución 0.1 M KOH 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo, b) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-300 °C, c) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-400 °C, d) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500 °C y e) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-600 °C **72**
- Figura 43.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución 0.1 M OH 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores calcinados a 500 °C de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. **73**
- Figura 44.** Comparación de la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 RPM en KOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub> **74**
- Figura 45.** Comparación de la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 RPM en KOH 0.1 M saturada en O<sub>2</sub> **74**

- Figura 46.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub>. **75**
- Figura 47.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub>. **76**
- Figura 48.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (REO) de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub> **76**
- Figura 49.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (REO) de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub> **77**
- Figura 50.** Patrones de DRX de Ni/C, Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C sin tratamiento térmico y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C tratados a 500 °C. **79**

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Distancia interatómica Pt-Pt, densidad de corriente de intercambio y densidad de corriente específica de electrocatalizadores Pt <sub>x</sub> Ni.	<b>16</b>
<b>Tabla 2.</b> Volumen de solución de Pd agregado y cantidad de borohidruro de sodio en cada una de las síntesis de nanopartículas bimetálicas.	<b>29</b>
<b>Tabla 3.</b> Cantidad de CH <sub>3</sub> COONi, de Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> agregado y cantidad de borohidruro de sodio en cada una de las síntesis de nanopartículas bimetálicas soportadas sobre C	<b>30</b>
<b>Tabla 4.</b> Resumen de resultados de TGA y ICP-EE de los materiales PdNi/C.	<b>36</b>
<b>Tabla 5.</b> Porcentaje de cristalinidad y tamaño de cristal de los catalizadores Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C crudo y sometido a tratamiento térmico a temperaturas diferentes.	<b>44</b>
<b>Tabla 6.</b> Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos PdNi/C	<b>47</b>
<b>Tabla 7.</b> Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos PdNi/C tratados térmicamente	<b>47</b>
<b>Tabla 8.</b> Cargas calculadas de la integración de los picos de la voltamperometría cíclica realizado en una solución KOH 1.0 M.	<b>55</b>
<b>Tabla 9.</b> Cálculos de área superficial de Ni y Pd.	<b>56</b>
<b>Tabla 10.</b> Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en proporciones PdNi diferentes	<b>57</b>
<b>Tabla 11.</b> Parámetros cinéticos para la ROH del electrocatalizador Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C crudo y calcinado a temperaturas diferentes.	<b>62</b>
<b>Tabla 12.</b> Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en proporciones diferentes PdNi calcinados a 500 °C	<b>64</b>
<b>Tabla 13.</b> Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores PdNi sintetizados sobre C y calcinados a 500 °C (en negrita) y los mismos catalizadores sintetizados como nanopartículas y después impregnados sobre C ketjenblack.	<b>66</b>

## Lista de acrónimos y abreviaturas

**AEMFC:** Celda de combustible de membrana de intercambio de aniones

**C:** Carbón

**Co:** Cobalto

**CO:** Monóxido de carbono

**Cu:** Cobre

**DRX:** Difracción de rayos X

**H:** Hidrógeno

**ICP:** Plasma de acoplamiento inductivo

**KOH:** Hidróxido de potasio

**Ni:** Níquel

**OH:** Hidróxido

**Pd:** Paladio

**PdNi:** Paladio níquel

**REH:** Reacción de evolución de hidrógeno

**RHE:** Electrodo reversible de hidrógeno

**ROH:** Reacción de oxidación de hidrógeno

**RPM:** Revoluciones por minuto

**RRO:** Reacción de reducción de oxígeno

**SEM:** Microscopia electrónica de barrido

**TEM:** Microscopia electrónica de transmisión

**TGA:** Análisis termogravimétrico

## VITA

Sept. 10, 1994	Nacido en Tijuana, Baja California.
2017	Licenciatura en Ingeniería en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana.
2017-2018	Trabajo en Industria. JyG Herramientas y Matrices.
2019-2023	Trabajo en Docencia. Universidad Tecnológica de Tijuana.
2023	Maestría en Ciencias. Química. Instituto Tecnológico de Tijuana.
2021-2023	Becario CONACyT.

## AREAS DE ESTUDIO

Área principal: Electroquímica.

Estudios electroquímicos y caracterización de catalizadores para las reacciones de ánodo y cátodo de celdas de combustible.

## Resumen

### **“Síntesis y Caracterización de Electrocatalizadores PdNi para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno”**

por

**Cesar Ivan Yañez Tinoco**

Maestro en Ciencias en Química

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2023

**Dra. Rosa María Félix Navarro**

Directora de Tesis.

El desarrollo de electrocatalizadores eficientes y económicos es un reto para los sistemas de energía limpia. En este trabajo se estudió la actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio alcalino de electrocatalizadores bimetálicos PdNi en proporciones metálicas distintas. La síntesis de los electrocatalizadores se realizó por reducción directa usando como plantillas nanopartículas (NPs) de Ni, secuenciado por la adición de Pd como segundo metal y posteriormente se impregnaron en un soporte de carbono Ketjenblack.

El estudio de actividad para la ROH comparando las proporciones másicas PdNi muestran que el electrocatalizador mejor es el que tiene una relación másica Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>. También se realizó un estudio del efecto del tratamiento térmico en la actividad del catalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>, encontrándose que la temperatura óptima de calcinación es 500 °C. Todos los electrocatalizadores bimetálicos PdNi en proporciones metálicas distintas se sometieron a tratamiento térmico a 500 °C y en todos los casos mejoró la

actividad electrocatalítica en la ROH con respecto a sus homólogos crudos (sin tratamiento térmico).

El electrocatalizador con propiedades catalíticas mejores para la ROH es el Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>-500 °C, el cual se sintetizó en una cantidad suficiente para que se pruebe como electrocatalizador anódico en una celda de combustible de membrana alcalina (AEMFC).

## **Agradecimientos**

A mi esposa, Mirsa Suastegui Rodríguez por su apoyo incondicional durante esta etapa de mi vida, sin su ayuda hubiese sido muy complicada la culminación de esta fase.

A mi directora de tesis, Dra. Rosa María Félix Navarro, por su guía durante este proyecto, así como por compartir conmigo numerosos saberes durante estos dos años. A mi codirectora de tesis, Dra. Carolina Silva Carrillo por su instrucción en técnicas diferentes y conocimientos que compartió durante el desarrollo de mi maestría. Al Dr. Adrián Ochoa Terán por formar parte de mi comité y por sus sugerencias para el trabajo.

Al grupo de electroquímica, especialmente al M.C. Ivan Cruz Reyes por asistirme en el trabajo en laboratorio.

Al CONACYT por la beca otorgada para estudiar el posgrado. A la fuente de financiamiento, SENER-CONACyT-292862 bajo el proyecto “Desarrollo de Tecnologías de Almacenamiento de Energía de Bajo Costo: Baterías de Flujo y Celdas de Combustible Alcalinas”.

Por último, a todos mis compañeros del posgrado por hacer del tiempo en la escuela más entretenido y llevadero.

## I. INTRODUCCIÓN

La energía juega un papel muy importante en la sociedad actual, especialmente los derivados del petróleo. Sin embargo, durante la utilización de estos recursos se producen grandes cantidades de óxidos de carbono y otros contaminantes, los cuales son causantes principales del efecto invernadero. El consumo elevado de energía está llevando a que la contaminación general de la tierra y su atmósfera sea muy elevada, con consecuencias graves para los ecosistemas, la salud de las personas y el clima. Una solución a esto es el uso de energías alternas o renovables. Entre las energías renovables se encuentran la energía eólica, la geotérmica, la hidroeléctrica, la mareomotriz y la solar, entre otras.<sup>1</sup>

El hidrógeno es un combustible que se puede considerar una fuente de energía limpia. A pesar de que el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, el producirlo de forma limpia y económica lo vuelve una fuente de energía secundaria prometedora para los próximos años.<sup>1</sup>

Las celdas de combustible son dispositivos prometedores para la producción eficiente de energía, han sido implementadas desde hace varias décadas, la NASA desde 1960 las ha usado en sus programas espaciales, sin embargo, no se le ha dado la importancia que esta tecnología debería tener.<sup>2</sup> Las celdas de combustible son dispositivos análogos a las baterías convencionales, ambos poseen un polo positivo, un polo negativo y un electrolito, solo que a diferencia de las baterías que pueden proporcionar potencia por un tiempo antes de tener que ser reemplazadas o recargadas, las celdas de combustible seguirán proporcionando potencia en tanto se les suministre un combustible y un agente oxidante.<sup>3</sup>

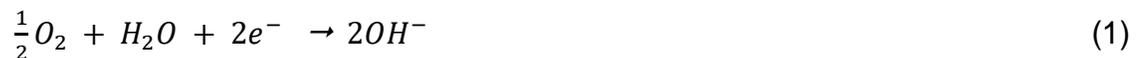
Este tipo de dispositivos no son nuevos, el primer antecedente de celdas de combustible se remite a 1842, cuando William Robert Grove presentó una celda de

combustible en la que se convertía hidrógeno y oxígeno en energía eléctrica sobre dos electrodos.<sup>4</sup>

Existen tipos diversos de celdas de combustible, entre las que destacan: celdas de metanol directo (DMFC), celdas de electrolito de membrana de intercambio protónico (PEMFC), celdas alcalinas (AFC), celdas de ácido fosfórico (PAFC), celdas de carbonato fundido (MCFC) y celdas de óxidos sólidos (SOFC).<sup>5</sup>

Esfuerzos grandes se han dedicado al desarrollo de celdas de combustible tanto en medio ácido como alcalino. En comparación con las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), las celdas de combustible de membrana de intercambio de aniones (AEMFC) brindan los beneficios de usar catalizadores libres de metales del grupo Pt para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) disminuyendo el costo de producción.<sup>6</sup>

En una AEMFC la especie aniónica es el ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), generado en el cátodo de acuerdo con la reacción de reducción de oxígeno, RRO.

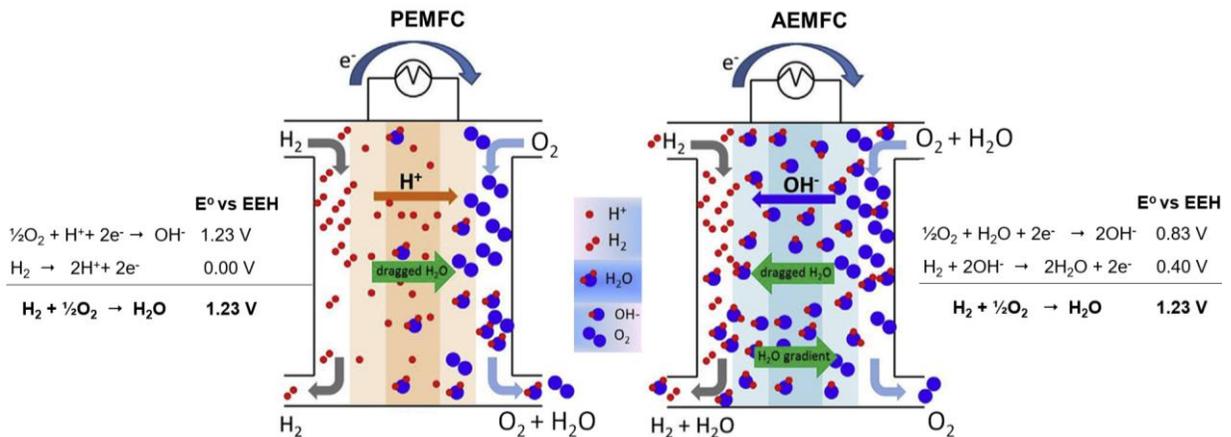


El ion  $\text{OH}^-$  es transportado al ánodo, en donde el hidrógeno se oxida generando energía y agua como subproducto.



En medio alcalino la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) presenta una velocidad de reacción más lenta comparada con la misma en medio ácido, dos órdenes de magnitud, pero tiene la ventaja de brindar estabilidad mayor a los catalizadores a base de Pt, además de permitir la disminución de la carga metálica del metal más caro. Uno de los parámetros a mejorar es la energía del enlace de hidrógeno con la superficie catalítica. En la Figura 1 se muestra una representación de los dos tipos de celdas. A la izquierda se encuentra la celda PEMFC, en este medio ácido se requiere que tanto el ánodo como el cátodo tengan presencia de metales nobles al ser un ambiente agresivo con el catalizador. En la derecha está la celda AEMFC, en la cual

existe la posibilidad de usar catalizadores a base de metales no nobles en el cátodo. Las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en ambas celdas están colocadas a los laterales de las mismas.<sup>6</sup>



**Figura 1.** Representación de una PEMFC (izquierda) y una AEMFC (derecha).

Para comprender la cinética más lenta de ROH, se han propuesto dos teorías principales. La primera involucra la energía de enlace de hidrógeno como un descriptor principal de ROH; y la segunda implica la teoría bifuncional basada en las contribuciones de la adsorción de hidrógeno e hidróxido para la ROH en electrolito alcalino.<sup>6</sup>

Para que el proceso de la celda de combustible sea eficiente se requiere que las reacciones ocurran a una velocidad adecuada, para ello se usan electrocatalizadores. Un electrocatalizador es un material que puede catalizar la reacción electroquímica, disminuyendo la energía de activación. En muchas reacciones electroquímicas, los metales de transición del grupo del platino como Pt, Pd, Ir, y Ru presentan una actividad catalítica alta, una conductividad eléctrica buena, resistencia a la corrosión en soluciones electrolíticas diversas y son capaces de adsorber químicamente sustancias diversas de manera reversible. Estas propiedades los hacen muy atractivos para aplicaciones diversas, entre las que se encuentra su utilización en celdas de combustibles y electrolizadores.<sup>7</sup>

Por otro lado, metales como Ni, Fe, Co y Cu presentan energías de enlace metal-hidrógeno más bajas y, además, son metales oxofílicos, es decir, tienden a atraer moléculas oxigenadas; esta propiedad resulta interesante al diseñar un electrocatalizador de naturaleza bimetálica, porque puede ayudar en la desorción de los productos, y, por lo tanto, regeneración de los sitios activos del electrocatalizador.<sup>7</sup>

En este proyecto se sintetizarán electrocatalizadores bimetálicos PdNi, en diferentes proporciones, a fin de encontrar la relación ideal entre estos dos materiales. De esta manera, se aprovechan tanto las propiedades del metal noble, Pd, así como las del metal oxofílico, Ni. Además, se estudiará el efecto del tratamiento térmico a diferentes temperaturas de recocido, con el fin de encontrar el valor óptimo de esta variable. Se espera que los cambios que estos recocidos provoquen en la estructura del material resulten en una mejora de la actividad catalítica para la ROH.

## II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 2.1 Justificación

La cinética de la ROH es más lenta en medio alcalino comparado con el medio ácido, sin embargo, en medio alcalino los catalizadores muestran estabilidad mejor. Además, las celdas de combustible alcalinas brindan la posibilidad de utilizar catalizadores diferentes al Pt. Si bien los mejores catalizadores monometálicos pertenecen a ese grupo, es posible obtener resultados de actividad similares o incluso superiores haciendo uso de nanopartículas bimetálicas debido a la contribución del metal no noble. También, se ha visto que recibir tratamiento térmico mejora las propiedades de algunos catalizadores bimetálicos. Contar con esta clase de opciones más viables resulta prometedor para el desarrollo de energías limpias. Por lo cual, la idea de utilizar catalizadores PdNi tratados térmicamente, resulta prometedora para el cumplimiento de estas premisas.

### 2.2 Objetivo general

Sintetizar y evaluar la actividad catalítica de electrocatalizadores bimetálicos PdNi con proporciones metálicas diferentes para la ROH en condiciones alcalinas.

### 2.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar los electrocatalizadores bimetálicos Pd<sub>x</sub>Ni con proporciones diferentes de Pd.
2. Caracterizar los electrocatalizadores sintetizados por espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo (ICP-ES), microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y redisolución anódica de monóxido de carbono.
3. Estudiar la actividad catalítica de los materiales como electrocatalizadores en la ROH en medio alcalino.
4. Realizar tratamiento térmico a los catalizadores Pd<sub>x</sub>Ni y estudiar su actividad electrocatalítica en la ROH en medio alcalino.

5. Seleccionar el catalizador que haya resultado con actividad electrocatalítica mejor para la ROH en medio alcalino con la finalidad de probarse en una celda de combustible de membrana alcalina.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1 Nanotecnología

La definición de nanotecnología es la comprensión y control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nm, donde los fenómenos únicos permiten aplicaciones nuevas. Aunque los humanos se han visto expuestos a las nanopartículas a lo largo de la historia, su auge inicia hasta la revolución industrial. El término "nanómetro" fue acuñado por vez primera por Richard Zsigmondy, Premio Nobel de Química de 1925. Define el término nanómetro explícitamente para caracterizar el tamaño de las partículas y fue el primero en medir el tamaño de partículas usando un microscopio.<sup>8</sup>

#### 3.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas (NPs) metálicas se han estudiado de forma amplia como catalizadores y materiales ópticos, porque las NPs muestran propiedades únicas que son diferentes del estado en bulto.<sup>9</sup>

El primer parámetro importante para controlar las propiedades de la NP es el tamaño, de esto depende una variedad de propiedades que incluyen la actividad catalítica, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y la conductividad iónica. Además, el tamaño de la partícula afecta el comportamiento de fase de los metales, por ejemplo, las temperaturas de transición de fase y el punto de fusión se alteran drásticamente con la disminución del tamaño de partícula.<sup>9</sup>

Recientemente, el campo de la síntesis de NPs de metales nobles ha avanzado significativamente, y el control de forma se ha convertido en un parámetro clave para ajustar las propiedades de las NPs.<sup>9</sup>

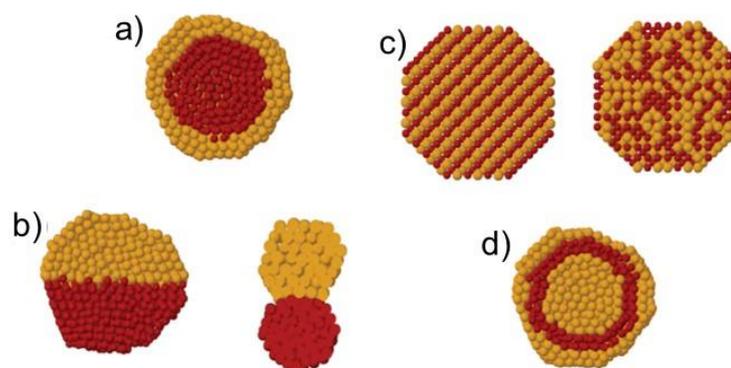
Por ejemplo, se ha demostrado que la actividad y la selectividad de un catalizador se pueden mejorar en gran medida mediante el uso de nanocristales con planos cristalinos específicos que son intrínsecamente más activas para una reacción en particular.<sup>10</sup>

### 3.3 Nanopartículas bimetálicas

Las NPs bimetálicas presentan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas muy interesantes, además que mejoran el desempeño con respecto a sus contrapartes monometálicas.<sup>11</sup>

En términos generales se pueden clasificar según su patrón de mezcla (también denominado ordenación química) y su estructura geométrica. Existen cuatro tipos principales de patrones de mezcla (véase Figura 2) en las NPs bimetálicas.<sup>12</sup>

Las NPs núcleo coraza (Figura 2a) consisten en una capa de un tipo de átomo (B) que rodea un núcleo de otro (A), aunque puede haber cierta mezcla entre las capas. Las NPs segregadas en subgrupos (Figura 2b) consisten en subgrupos A y B, que pueden compartir una interfase mixta (izquierda) o pueden tener solo una pequeña cantidad de enlaces A-B (derecha). Las NPs A-B mixtas (Figura 2c) pueden ser ordenadas (izquierda) o aleatorias (es decir, una solución sólida, derecha). Las NPs multicapa (Figura 2d) pueden presentar capas -A-B-A- alternas en capas o en forma de cebolla.<sup>12</sup>

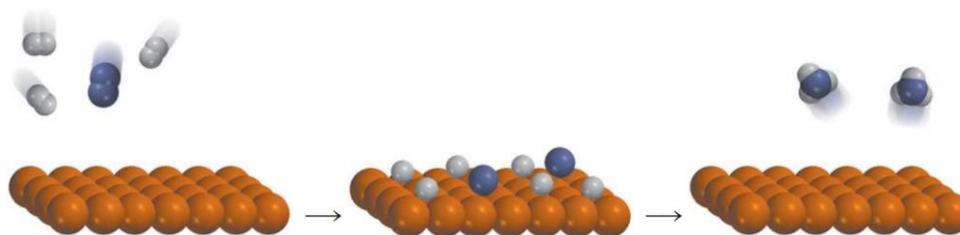


**Figura 2.** Representación esquemática de algunos patrones de mezcla posibles: a) núcleo-coraza, b) subgrupo segregado, c) mixto, d) tres capas. Las imágenes muestran secciones transversales de los racimos.

### 3.4 Catalizadores

La catálisis se entiende como un proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una especie química denominada catalizador. Un catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción mediante la disminución de la energía de activación.<sup>13</sup>

En la catálisis heterogénea los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. Generalmente la superficie del catalizador sólido es el sitio donde se lleva a cabo la reacción. Por ejemplo, la acción catalítica en la síntesis del amoníaco, como se observa en la Figura 3, ocurre cuando las moléculas de  $H_2$  y  $N_2$  se unen a la superficie del catalizador. Esta interacción debilita los enlaces covalentes de las moléculas y, por último, ocasiona que se disocien. Los átomos de H y de N, altamente reactivos, se combinan para formar moléculas de  $NH_3$  que abandonan la superficie.<sup>14</sup>



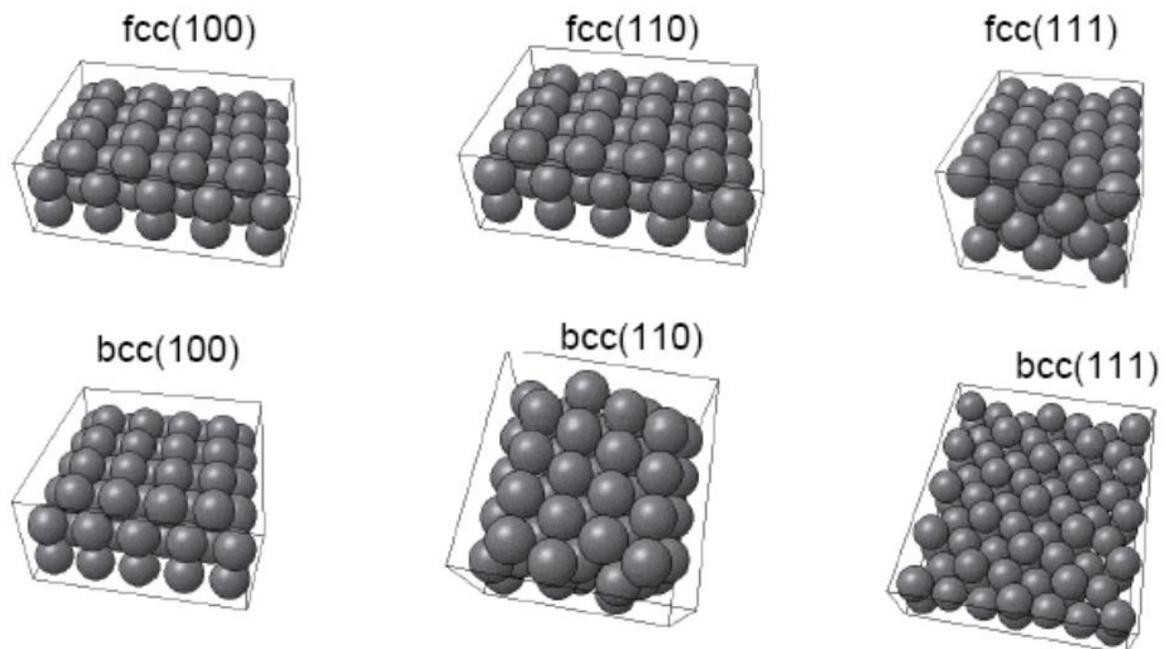
**Figura 3.** Acción catalítica en la síntesis del amoníaco.

### 3.5 Electrocatalizadores

La catálisis en sistemas electroquímicos se llama electrocatálisis. Esta rama de la catálisis se define como el estudio de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura.<sup>15</sup>

Los grupos del VIII al XI de la tabla periódica son los metales más importantes para la electrocatálisis, entre ellos sobresalen tres tipos de estructura cristalina, fcc (cúbica centrada en las caras), hcp (hexagonal compacto) y bcc (cúbica centrada en el cuerpo). Las estructuras fcc y hcp son más compactas y tienen alrededor de un 26%

de espacio vacío y cada átomo tiene 12 vecinos, mientras que la bcc tiene un 32% de espacio vacío y cada átomo cuenta solo 8 vecinos. La reactividad de una superficie depende del número de enlaces no saturados. Un enlace no saturado es aquel que se forma de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie. La estructura bcc contiene más espacios vacíos que la estructura fcc, como se muestra claramente en la Figura 4.<sup>15</sup>



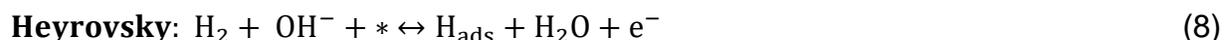
**Figura 4.** Construcción de superficies de empaqueo denso de los metales fcc y bcc

### 3.6 Reacción de oxidación de hidrógeno

La reacción anódica que tiene lugar en las celdas de combustible de membrana polimérica es la oxidación del hidrógeno.<sup>16</sup> En medio ácido la ROH puede describirse mediante dos pasos elementales que involucran especies de hidrógeno solamente, estos son, adsorción disociativa de  $H_2$  sin transferencia de electrones (paso de Tafel), o con transferencia de un electrón (paso de Heyrovsky) y la desorción del hidrógeno adsorbido ( $H_{ads}$ ) (paso de Volmer). Los pasos elementales de la reacción ROH en medio ácido son:<sup>6</sup>



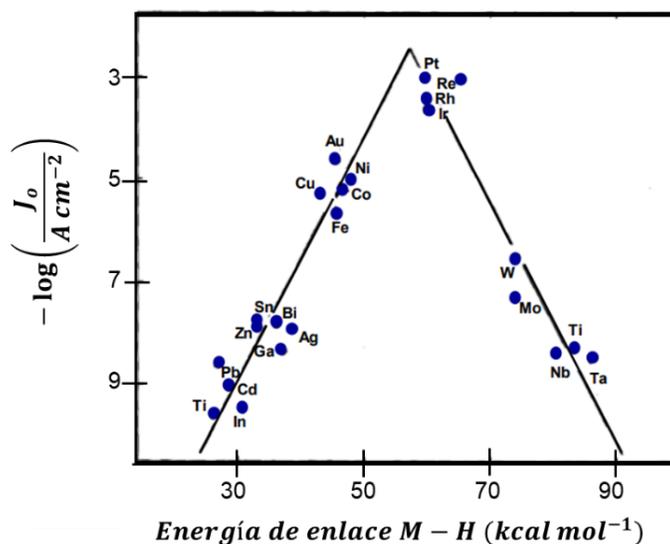
En medio alcalino, el ion  $\text{OH}^-$  participa en la reacción y los pasos se escriben de la siguiente manera:



La ROH se evalúa principalmente mediante dos parámetros cinéticos. Uno es la densidad de corriente,  $j$ , o sea la intensidad de corriente por unidad de superficie, a un potencial fijo. El otro es la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , que está relacionado con la velocidad de transferencia de electrones en el equilibrio (condiciones reversibles). Tanto  $j$  como  $j_0$  se calculan a partir de la curva de polarización.<sup>17</sup>

Es posible correlacionar la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) con la energía de adsorción de hidrógeno de catalizadores monometálicos diferentes. Como se muestra en la Figura 5, existe una correlación tipo volcán; entre más cercano se encuentra a la cúspide el desempeño del catalizador es mejor para la reacción de evolución de hidrógeno (REH).<sup>7</sup>

Los ejes de la Figura 5 son energía de enlace metal-hidrógeno en las abscisas y la relación logarítmica de la densidad de corriente en el eje de las ordenadas. De esta manera se permite visualizar en forma lineal el comportamiento de los diferentes metales como catalizadores en la ROH.

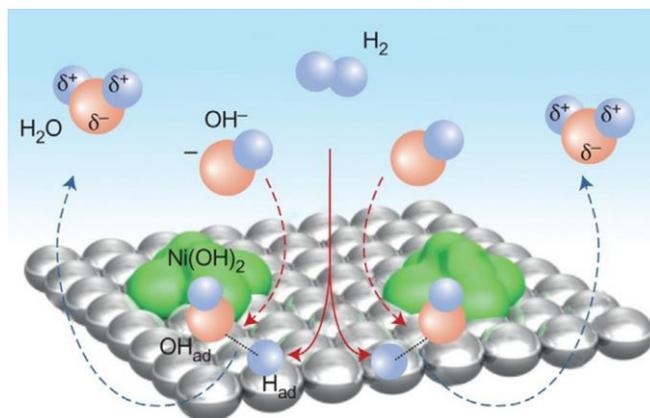


**Figura 5.** Gráfico del volcán para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio ácido.

### 3.7 Propiedades oxofílicas

Si bien es cierto que la cinética de reacción para la ROH depende de la energía de enlace de hidrógeno, aún deja lugar a dudas porque la actividad del Pt en medios alcalinos es mucho menor. Por lo cual se sugiere que la velocidad de la reacción se rige por un equilibrio delicado entre la interacción de ambos tipos de especies involucradas, hidrógeno e hidróxido adsorbidos,  $H_{ad}$  y  $OH_{ad}$ , respectivamente.<sup>18</sup>

La Figura 6 muestra la representación de la ROH sobre un catalizador bifuncional PtNi donde se ve que el hidrógeno se adsorbe sobre el Pt, mientras que el hidróxido se adsorbe sobre la superficie de Ni promoviendo la formación del agua.<sup>18</sup>



**Figura 6.** Representación esquemática de la ROH sobre Ni(OH)<sub>2</sub> / Pt(111)

### 3.8 Antecedentes de electrocatalizadores para la ROH en medio alcalino

Lu y Zhuang diseñaron un experimento con el objetivo de comprender el papel del OH<sup>-</sup> durante el proceso electrocatalítico en la ROH en electrolitos alcalinos. A fin de aislar la influencia del OH<sup>-</sup> se hace uso de NPs basadas en Pt con superficie controlada como catalizadores modelo.<sup>19</sup>



**Figura 7.** Esquema de las nanopartículas modelo de Pt, PtNi y PtNi ácido

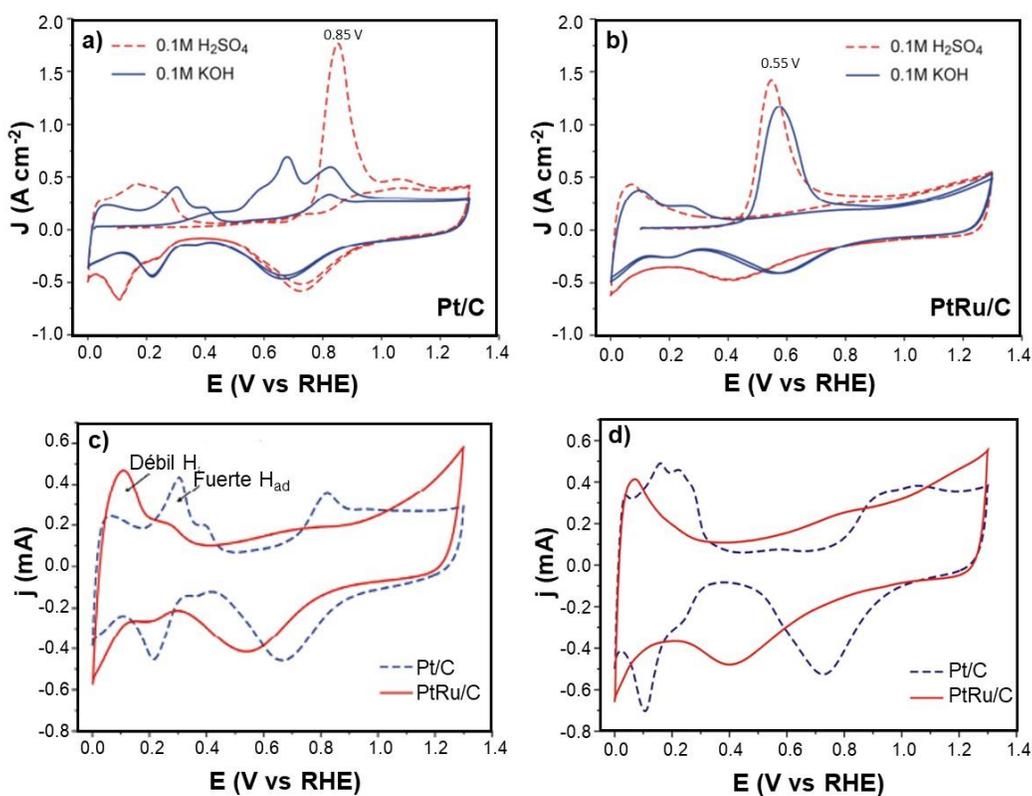
Como se describió en la introducción hay dos teorías principales para explicar la cinética de la ROH. La primera involucra la energía de enlace de hidrógeno (HBE) y la segunda implica un mecanismo bifuncional basado en las contribuciones de la adsorción de hidrógeno e hidróxido.<sup>6</sup> A fin de apoyar una u otra teoría, Lu y Zhuang sintetizaron nanopartículas de Pt, PtNi y PtNi ácido (PtNi lavadas con ácido perclórico para remover el níquel superficial). El esquema de los materiales estudiados se

muestra en la Figura 7. Ambas partículas bimetálicas tienen energía de enlace de hidrógeno similar, pero energía de enlace de  $\text{OH}^-$  diferente, esto debido a que el níquel es oxofílico y promueve la adsorción de  $\text{OH}^-$  en su superficie.<sup>19</sup>

Este estudio mostró una mejora de 3 veces la actividad catalítica del Pt en la ROH cuando se utilizan aleaciones Pt/Ni. Es importante destacar que la actividad de los catalizadores bimetálicos PtNi y PtNi ácido fue similar, lo que permitió postular que la adsorción de hidróxido tiene menos impacto en la ROH que la adsorción de hidrógeno. Por lo tanto, la reacción se da mediante la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del catalizador para formar  $\text{H}_{\text{ad}}$ , seguido de la transferencia de carga y liberación del protón, después el protón se combina con  $\text{OH}^-$  del electrolito para generar agua. De acuerdo con estos resultados la energía de enlace de hidrógeno es el factor que más influye en la actividad para ROH y la adsorción de OH no juega un papel tan fundamental.<sup>19</sup>

Zhuang y colaboradores encontraron una mejora en la ROH en Pt con la introducción de Ru, atribuyendo la mejora en actividad electrocatalítica a la optimización en la energía de enlace de hidrógeno y no a las propiedades oxofílicas del catalizador. En este trabajo se realizaron estudios de redisolución de CO y deposición a subpotencial de hidrógeno (H-UPD) como se muestra en la Figura 8. El potencial se mantuvo a 0.1 V en soluciones saturadas de CO durante 10 min (en el caso de Pt/C en solución de KOH, el potencial inicial se extendió a 0.02 V para una mejor observación en el inicio temprano de la extracción de CO), y luego, después de purgar la solución con Ar durante 10 min, ciclado dos veces en  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . En el medio alcalino aparecen múltiples picos anódicos y el potencial de inicio cambia a  $\sim 0.20 \text{ V}$ , un potencial aún más negativo que el inicio de la oxidación de CO en PtRu/C ( $\sim 0.35 \text{ V}$ ) en medios ácidos o alcalinos (veanse las Figuras 8a y 8b). Este hallazgo indica que en un ambiente alcalino la especie hidróxido, ya sea  $\text{OH}_{\text{ad}}$  u  $\text{OH}^-_{\text{ad}}$ , puede adsorberse en ciertos sitios en la superficie de Pt más favorablemente que en la superficie PtRu; pero cuando se alea con Ru se suprime la reactividad superficial del Pt, por lo tanto, no aparecen especies de hidróxido reactivo en la región potencial negativa a  $0.35 \text{ V}$ .<sup>20</sup>

Además, las voltametrías cíclicas en las Figuras 8c y 8d muestran cómo el pico de desorción de hidrógeno se desplaza hacia potenciales más bajos al alearse el Pt con Ru, un metal diferente. Este desplazamiento se asocia directamente con un cambio en la energía de enlace de hidrógeno, volviendo más débil la interacción de éste con el metal, favoreciendo de esta forma el fenómeno de adsorción-desorción. Con base en las observaciones anteriores, el efecto de promoción de Ru en la catálisis de la ROH en medio alcalino difícilmente puede explicarse como un efecto oxófilico.<sup>20</sup>



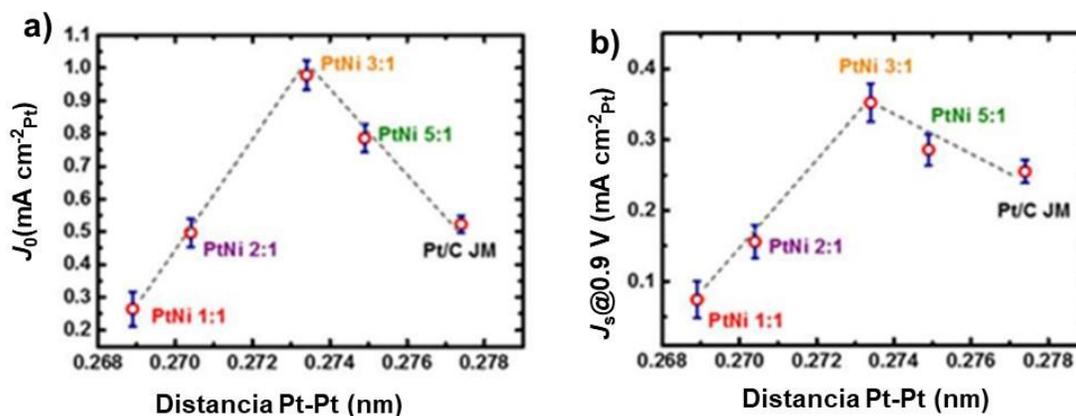
**Figura 8.** a) Redisolución de CO en Pt/C y b) PtRu/C en soluciones  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M y KOH 0.1 M. Voltamperometría cíclica de Pt/C y PtRu/C en soluciones de c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M y d) KOH 0.1 M.

Campos y colaboradores examinaron la actividad para la ROH, así como la cinética de la RRO en medio alcalino para aleaciones  $\text{Pt}_x\text{Ni}$ . La actividad máxima en ambos procesos se obtuvo con la aleación  $\text{Pt}_3\text{Ni}$ . Si bien los resultados alcanzados con  $\text{PtNi}$  y  $\text{Pt}_2\text{Ni}$  fueron bajos (véase Tabla 1), los resultados con  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  y  $\text{Pt}_5\text{Ni}$  son favorables.<sup>21</sup>

**Tabla 1.** Distancia interatómica Pt-Pt, densidad de corriente de intercambio y densidad de corriente específica de electrocatalizadores Pt<sub>x</sub>Ni.

Catalizadores	Distancia Pt-Pt (nm)	$J_0$ (mA cm <sup>-2</sup> Pt)	$J_s@0.9$ V (mA cm <sup>-2</sup> Pt)
Pt/C JM	0.2774	0.523 ± 0.056	0.255 ± 0.016
PtNi/C	0.2689	0.264 ± 0.082	0.074 ± 0.026
Pt <sub>2</sub> Ni/C	0.2704	0.497 ± 0.073	0.156 ± 0.023
Pt <sub>3</sub> Ni/C	0.2724	0.978 ± 0.074	0.352 ± 0.027
Pt <sub>5</sub> Ni/C	0.2749	0.786 ± 0.072	0.286 ± 0.022

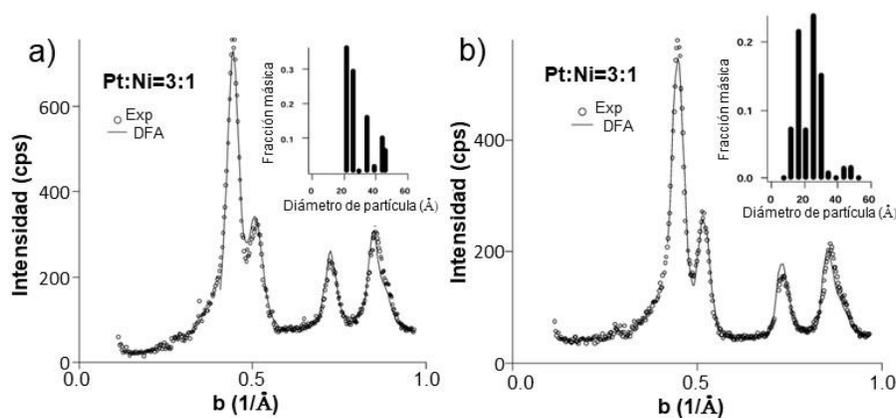
Con el fin de correlacionar la actividad de los catalizadores se estudió la distancia interatómica Pt-Pt como un parámetro que afecta el estado electrónico del material. La Figura 9a) muestra el comportamiento de la densidad de corriente de intercambio  $J_0$ , donde se visualiza un comportamiento tipo volcán con la cúspide en la actividad del catalizador Pt<sub>3</sub>Ni. La Figura 9b) muestra un comportamiento similar en la corriente a 0.9 V. Por lo tanto, asumen que el valor óptimo de distancia interatómica Pt-Pt es de 0.2734.<sup>21</sup>



**Figura 9.** Gráfico tipo volcán de a) densidad de corriente de intercambio y b) actividad superficial específica de catalizadores Pt<sub>x</sub>Ni.

Además, los análisis de pendientes Tafel permiten obtener los valores de densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , por medio de un ajuste de Butler-Volmer. Los materiales Pt<sub>3</sub>Ni/C y Pt<sub>5</sub>Ni/C en la tabla 1, muestran valores más altos de  $j_0$  que Pt/C. Por lo que se propuso que a una correcta relación PtNi, en este caso 3:1, es posible acelerar la velocidad del paso de Volmer, favorecido por el efecto oxofílico del Ni y coadyuvado por el efecto de tensión producido por la aleación.<sup>21</sup>

Vante y colaboradores profundizaron en este análisis, realizaron un modelado computacional matemático que permite aproximar la distancia interatómica Pt-Pt, utilizando datos experimentales de DRX. El método consiste en una simulación del patrón de difracción experimental mediante una combinación lineal de la intensidad calculada para las partículas modelo (funciones de Debye). Este análisis permitió la determinación precisa de la distancia interatómica en las nanopartículas.<sup>22</sup>



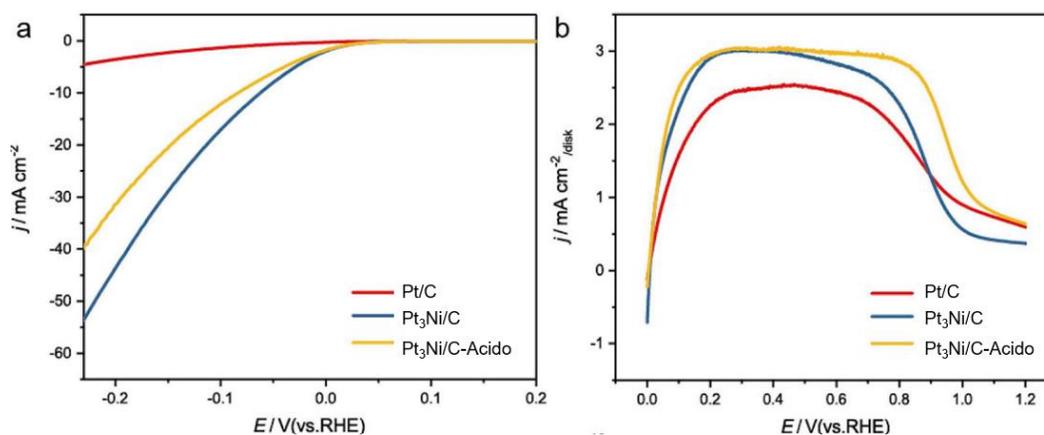
**Figura 10.** Análisis DFA de a) nanopartículas Pt<sub>5</sub>Ni y b) nanopartículas Pt<sub>3</sub>Ni.

En esta simulación se modelaron dos materiales: Pt<sub>5</sub>Ni y Pt<sub>3</sub>Ni. La simulación que se observa en la Figura 10, proporciona información sobre la estructura cristalina y la simetría de los catalizadores. En el sistema Pt<sub>5</sub>Ni se encontró el mejor resultado usando un sistema cúbico centrado en las caras (fcc por sus siglas en inglés) de partículas con defectos, o sea orientación invertida en un plano de reflexión. Sin embargo, en el sistema Pt<sub>3</sub>Ni se observa un ajuste mejor para la estructura FCC sin defectos. Estos análisis de función de Debye (DFA por sus siglas en inglés) se

observan en la Figura 10 como una línea que se ajusta al dato experimental obtenido en DRX.<sup>22</sup>

Shi-Gang y colaboradores estudiaron el efecto oxofílico en la ROH y REH depositando  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre un disco de Pt. En la técnica de XPS se observa la disminución de la energía de enlace Pt  $4f_{5/2}$ , aproximadamente en un valor de 0.27 eV. Este efecto es inducido por la interacción fuerte entre los metales, lo que provoca a su vez un debilitamiento en el enlace Pt- $\text{H}_{\text{ad}}$  favoreciendo la actividad en ROH/REH.<sup>23</sup>

Por ejemplo, la REH del catalizador  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$  incremento en un factor de 8 contra la de Pt/C (véase Figura 11), lo que lleva a la conclusión de que el Ni superficial favorece la actividad promoviendo la adsorción de hidróxido. Sin embargo, los resultados para ROH son diferentes. La comparación de Pt/C,  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$  y  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$ -ácido muestra que las densidades de corriente aumentaron frente al potencial aplicado, junto con el  $J_0$  mayor, lo que indica actividades ROH más altas. La curva de polarización de  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$  es cercana a la de  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$ -ácido, y no se observa una mejora aparente como en la región REH.<sup>23</sup>

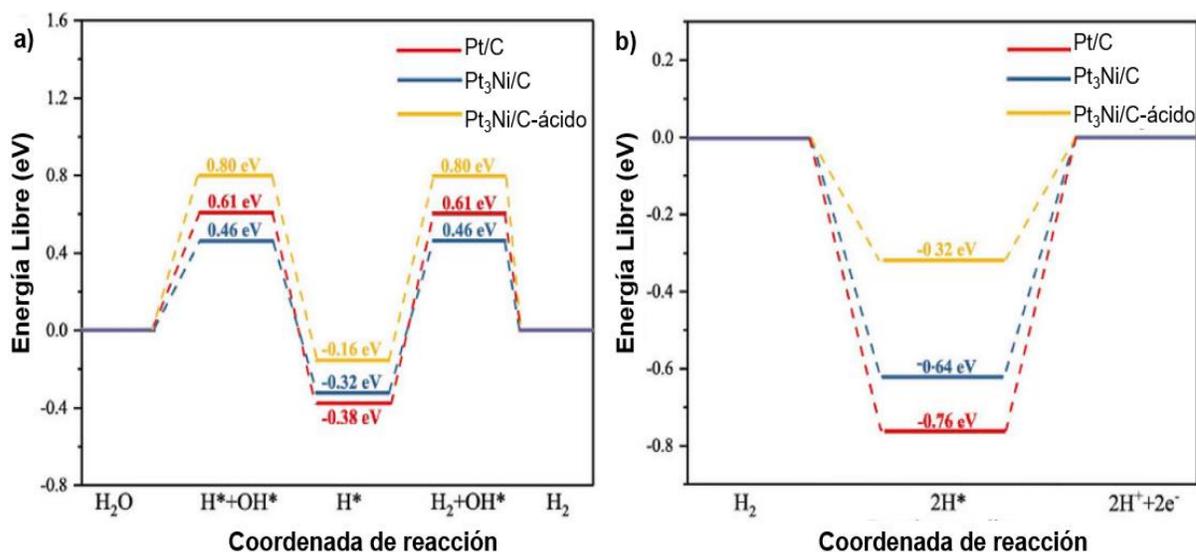


**Figura 11.** a) Curvas de polarización REH de Pt/C,  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$  y  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$ -ácido. b) Curvas de polarización ROH de catalizadores Pt/C,  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$  y  $\text{Pt}_3\text{Ni/C}$ -ácido

Los diagramas de energía libre permiten entender las diferencias entre los resultados de ambas reacciones. En la Figura 12a se observan los perfiles de energía para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino vía mecanismo de Heyrovsky, es decir el paso de Volmer, seguido del paso de Heyrovsky, donde el  $\text{H}_{\text{ads}}$

se combina para formar  $H_2$ . Los perfiles de energía considerando ambos pasos quedan en el siguiente orden: Pt (111) (0.99 eV) < Pt<sub>3</sub>Ni (111) Acido < Pt<sub>3</sub>Ni (111) (0.78 eV).

En la ROH el primer paso es la disociación de  $H_2$  y el segundo paso es el paso de Volmer para la disociación de  $H^*$  en solución. Es obvio que el valor de la energía de adsorción de  $H^*$  más cercano a cero indica la actividad mayor. La Figura 12b muestra que las actividades para la ROH están en el orden de: Pt (111) (0.76 eV) < Pt<sub>3</sub>Ni (111) (0.64 eV) < Pt<sub>3</sub>Ni (111) Acido (0.32 eV).<sup>23</sup>



**Figura 12.** Perfiles de energía libre para reacciones de oxidación de hidrógeno en Pt(111), Pt<sub>3</sub>Ni(111) y Pt<sub>3</sub>Ni(111)@Pt.

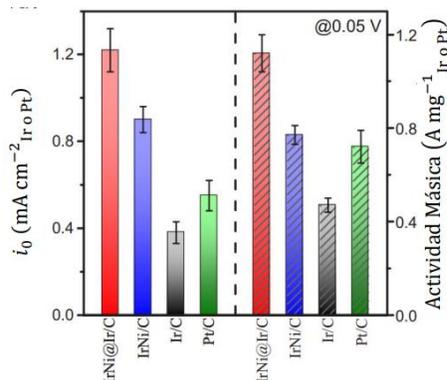
Liu y colaboradores reportaron un trabajo en el que debilitaron la energía de enlace de hidrógeno en los catalizadores basados en Ir para mejorar la actividad de la ROH en electrolitos alcalinos. En este estudio sintetizaron estructuras núcleo-coraza de IrNi@Ir/C que mostraron una actividad catalítica mejor que el Pt.<sup>24</sup>

El esquema de síntesis se muestra en la Figura 13. En este caso se utilizan dos precursores de iridio, acetilacetato de iridio, precursor de reactividad alta, el cual reacciona primero junto con el acetilacetato de níquel para formar el núcleo bimetalico. Posteriormente se añade cloruro de iridio, precursor de reactividad baja, debido a la gran habilidad para coordinar del cloruro permite formar la coraza de iridio.<sup>24</sup>



**Figura 13.** Ruta de síntesis de estructuras IrNi@Ir

Los resultados de estudio de actividad se pueden resumir en la gráfica de densidad de corriente de intercambio de cada uno de los catalizadores mostrados en la Figura 14. El catalizador IrNi@Ir/C fue el que tuvo densidad de corriente de intercambio mayor (1.22 mA cm<sup>-2</sup>), 2.2 veces la marca del Pt/C y 3.2 la del Ir/C, las densidades de corriente de intercambio altas indican actividad mayor. También se muestra la actividad másica a 0.05 V, nuevamente IrNi@Ir/C obtiene el desempeño mejor (1.12 mA cm<sup>-2</sup>) para la ROH, comparado con el catalizador IrNi y los monometálicos de Ir y de Pt, demostrando que estos electrocatalizadores trimetálicos son una opción excelente en la ROH.<sup>24</sup>

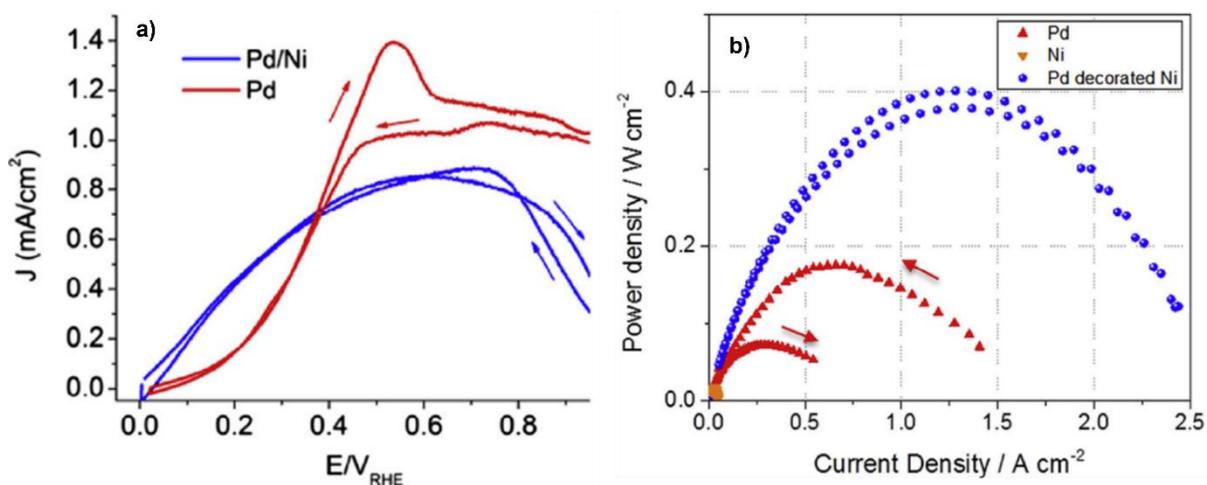


**Figura 14.** Corriente de intercambio y actividad másica de los materiales estudiados por Liu y colaboradores.

El grupo de Zitoun sintetizó NPs bimetálicas PdNi en solución acuosa por medio de reducción de Pd(II) a Pd(0) bajo condiciones alcalinas. Esta reacción ocurre selectivamente en la superficie del Ni, además de obtenerse un rendimiento cercano

al 100% y estar limitada solamente por la concentración de Pd(II). Por la tanto la estequiometría de reacción puede ajustarse con la concentración de Pd(II).<sup>25</sup>

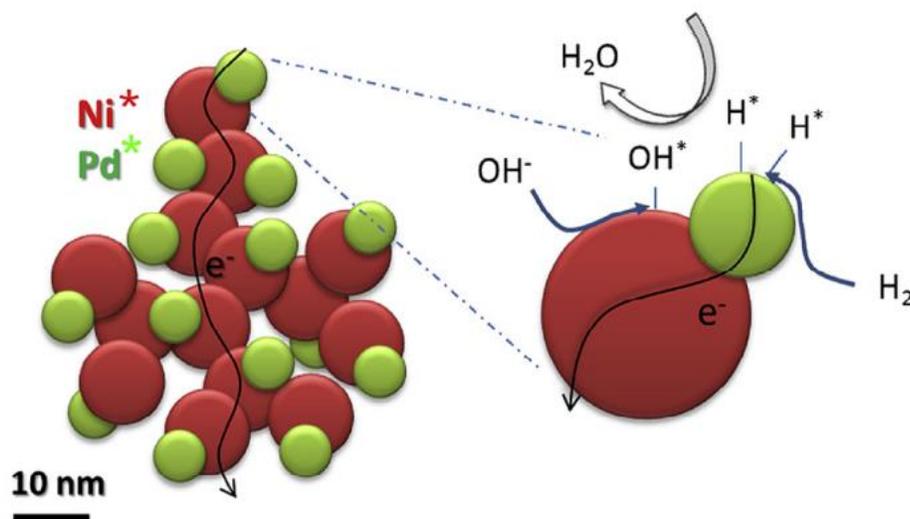
La caracterización DRX mostró estructuras FCC para ambos metales, sin presencia de óxidos, hidróxidos o aleaciones. Por microscopía electrónica de transmisión se determinó que el diámetro de partícula es en promedio  $7 \pm 3$  nm. Este catalizador Pd/Ni mostró un potencial de inicio de 0.03 V vs RHE, dato solo reportado para catalizadores de platino (Figura 15). Esta actividad mayor en ROH es la causa principal de los resultados mejores en AEMFC.<sup>25</sup>



**Figura 15.** a) Barridos anódicos y catódicos para Pd/Ni y solo Pd a 900 rpm. b) Voltaje de celda vs densidad de corriente de AEMFC con catalizador de ánodo de Pd/Ni (círculos azules), en comparación con celdas equivalentes con un ánodo de solo Pd.

Estos resultados indicaron un beneficio al añadir un metal oxofílico facilitando la reacción por un efecto bifuncional. La Figura 16 muestra un esquema del mecanismo bifuncional propuesta para el nanocompuesto de Pd/Ni. Las NPs de Ni\* representadas por esferas rojas actúan como soporte de las nanopartículas de Pd\* más pequeñas representadas por esferas verdes. Las NPs de Ni proporcionan enlaces superficiales para las especies  $OH_{ads}$  en la interfase Ni/electrolito, habilitada por la naturaleza oxófila de la superficie de Ni bajo las condiciones dadas de pH y potencial de ánodo, mientras que las superficies cristalinas de Pd son activas en la quimisorción disociativa de hidrógeno y en la unión de las especies de  $H_{ads}$ . Sin las especies de superficie  $OH_{ads}$  proporcionadas por las NPs de Ni, los átomos de  $H_{ads}$  en Pd no pueden oxidarse a una

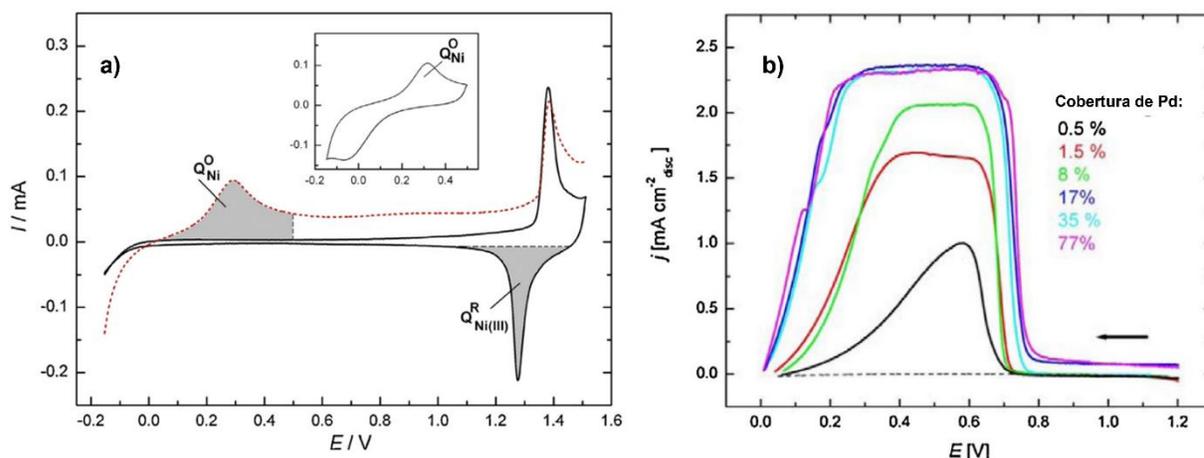
velocidad alta cuando entran en contacto con el electrolito alcalino, lo que a su vez reduce la actividad en el catalizador monometálico de Pd.<sup>25</sup>



**Figura 16.** Esquema de la estructura de la capa del catalizador del ánodo (izquierda) y un acercamiento para mostrar el efecto catalítico bifuncional de la superficie bimetalítica de Pd/Ni (derecha)

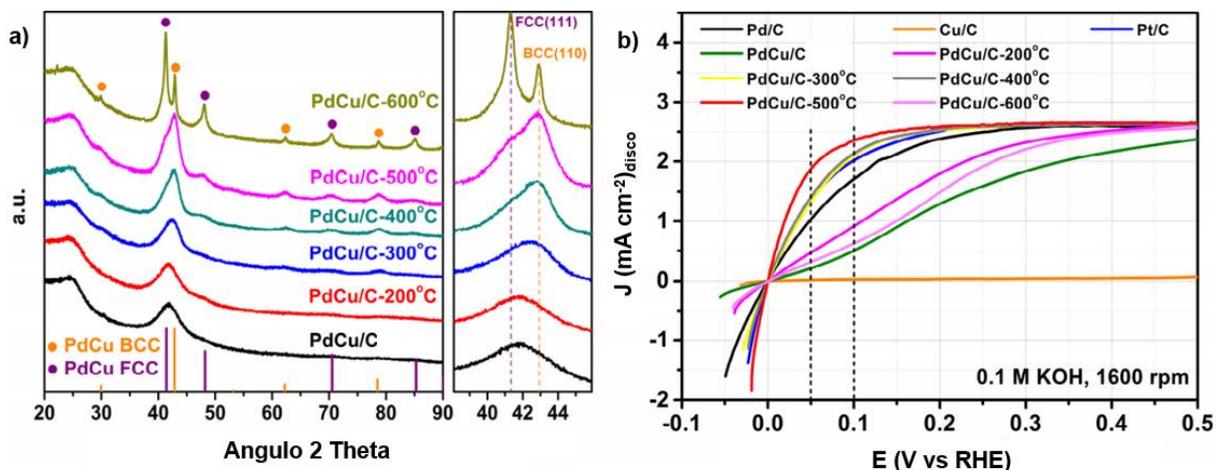
Bakos y colaboradores propusieron un estudio sistemático para observar la influencia de la superficie que ejerce una cobertura de Pd en un sistema de Ni, usando desplazamiento galvánico. Electrodo de Ni cubiertos entre 1 a 80% de Pd fueron investigados para la ROH. Las áreas respectivas de Pd y Ni fueron verificadas por medio de los voltamperogramas cíclicos (Figura 17a) midiendo los picos catódicos Pd(II)-Pd(0) y Ni(III)-Ni(II).<sup>26</sup>

Los resultados del experimento muestran que desde una cobertura aproximada de 17% Pd, ya no existe variación notable en la actividad (Figura 17b), por lo que constituye el uso más efectivo del metal noble. Los cálculos arrojan como resultado una carga de Pd de alrededor de  $0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  y un grosor del depósito de 7 capas atómicas. Estos resultados indican la posibilidad del diseño de electrocatalizadores efectivos con una cantidad mínima de Pd.<sup>26</sup>



**Figura 17.** a) Voltamperogramas a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  del electrodo de Níquel en  $\text{KOH } 0.1 \text{ M}$ . b) Curvas de polarización catódica de Pd/Ni y Ni en  $\text{H}_2 \text{ } 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ . Velocidad de rotación: 1225 rpm.

En la investigación de Qiu y colaboradores se estudiaron las diferencias de actividad entre estructuras cristalinas diferentes de nanopartículas PdCu. Mientras que a temperaturas bajas predomina una estructura fcc, a temperaturas altas de recocido ( $300$  a  $500^\circ\text{C}$ ) la estructura bcc es dominante (figura 18a). Los resultados de las nanopartículas PdCu soportadas en carbón sin recocido exhiben una actividad menor a la del catalizador de Pd monometálico, sin embargo, los resultados de las nanopartículas que recibieron tratamiento térmico muestran una actividad mayor y un potencial de media onda menor. El resultado mejor de actividad se obtiene con PdCu/C- $500^\circ\text{C}$ , llegando a ser entre 4 veces mayor que el resultado para Pd/C. La comparación (Figura 18b) muestra un aumento de actividad conforme la temperatura de recocido aumenta, alcanzando su máximo en  $500^\circ\text{C}$ , y luego descende. En consecuencia, es posible establecer una correlación entre la estructura cristalina de las nanopartículas y su actividad en la ROH.<sup>27</sup>

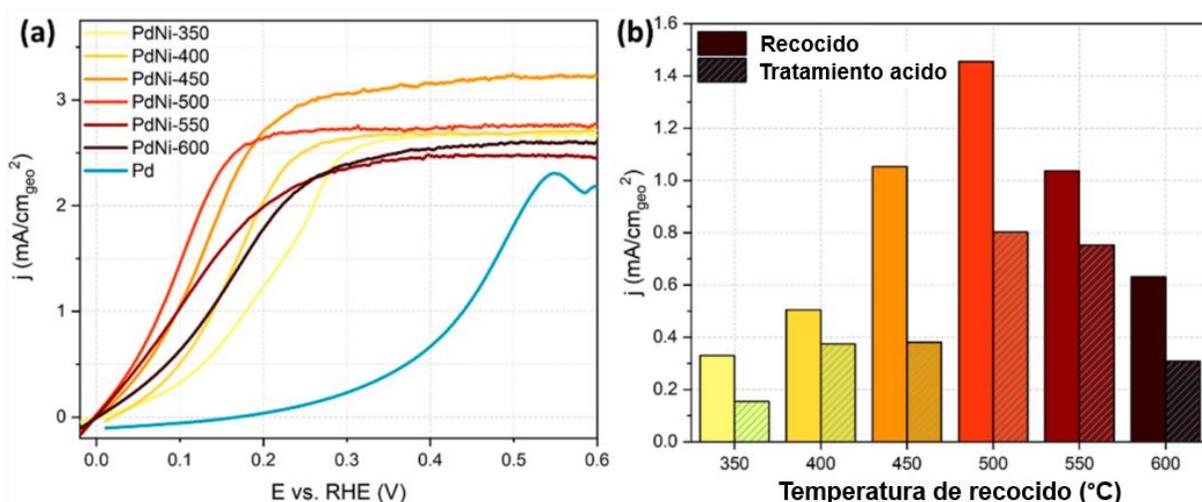


**Figura 18.** a) Patrones DRX de PdCu/C-crudo y PdCu/C-T ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). b) Curvas de polarización ROH/REH

Montserrat y colaboradores probaron láminas delgadas bimetálicas PdNi en estudios de ROH y RRO. Las láminas recibieron tratamiento térmico a temperaturas diferentes con el fin de estudiar el efecto que producen los cambios en la estructura de la superficie y su efecto en ambas reacciones. Finalmente, estos mismos materiales recibieron un tratamiento ácido que actúa removiendo el níquel superficial, esto con el propósito de observar las diferencias de actividad entre los materiales con níquel expuesto y aquellos que no lo tienen en la superficie.<sup>28</sup>

Las mediciones de ROH revelaron que tanto el efecto electrónico como el bifuncional juegan un rol al acelerar la cinética de la reacción. El responsable principal de este efecto es una HBE menor en el Pd como resultado de la adición del níquel. El tratamiento ácido condujo a una actividad menor en la ROH proveyendo la evidencia de que el níquel superficial mejora la cinética de la ROH al proveer sitios oxofílicos para la adsorción de  $\text{OH}^-$ . A la vez que las láminas tratadas con ácido mostraban ser catalizadores más efectivos en RRO, lo que se puede atribuir a efectos electrónicos que favorecen la desorción de las especies oxigenadas. Por último, se corrobora que los efectos estructurales son un factor importante que tomar en cuenta en la ROH y RRO.<sup>28</sup>

De entre los materiales que recibieron tratamiento térmico a temperatura diferente, el material que mostró una actividad mejor para la ROH fue el tratado a 500 °C (Figura 19a). El comportamiento tipo volcán (figura 19b) que exhiben los materiales tratados a temperaturas distintas se explica por dos factores, primero el grado de aleación de PdNi se reporta como máximo a 500 °C y se mantiene constante a partir de ahí. El segundo factor se relaciona con el nivel de interdifusión mediada por defectos, cuyo valor óptimo suele encontrarse alrededor de 0.3 veces la temperatura de fusión del metal considerando entonces las temperaturas del Ni (1455 °C) y Pd (1555 °C) el valor de 500 °C cae en el intervalo del mezclado atómico mayor.<sup>28</sup>



**Figura 19.** Actividad ROH de muestras de PdNi y una película delgada de Pd puro en KOH 0,1 M: a) corrientes geométricas de muestras recocidas a 1600 rpm, 50 mV/s. b) actividades geométricas de muestras recocidas y recocidas tratadas con ácido a 0.1 V.

### Hipótesis

El tratamiento térmico a catalizadores PdNi permitirá obtener electrocatalizadores con actividad catalítica mejorada para la ROH con respecto a los catalizadores sin tratamiento térmico.

## IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación, se describen las metodologías utilizadas en el estudio, se incluyen listas de materiales, reactivos y equipos. La descripción de los protocolos de síntesis de los catalizadores y se describe la caracterización fisicoquímica y electroquímica.

### 4.1 Materiales, reactivos y equipos

#### 4.1.1 Equipos

- ✓ Balanza analítica, marca ADAM, serie CPA
- ✓ Balanza termogravimétrica, modelo TA-TQ-500
- ✓ Baño de ultrasonido, marca Barson, modelo 2800
- ✓ Electrodo rotatorio de carbón vítreo, marca Pine Research Instrumentation, modelo AFESTOSOGCHT (0.2 cm<sup>2</sup>)
- ✓ Equipo con sonda de ultrasonido, marca Sonics, modelo Vibra cell
- ✓ Horno de precisión, marca Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M
- ✓ Potenciostato/galvanostato, marca BASI, modelo EPSILON
- ✓ Potenciostato, marca Bio-Logic modelo VMP-300 o SP150e
- ✓ Recirculador, marca Cole Parmer, modelo 1211-21
- ✓ Recirculador, marca Isearch, modelo 10371661

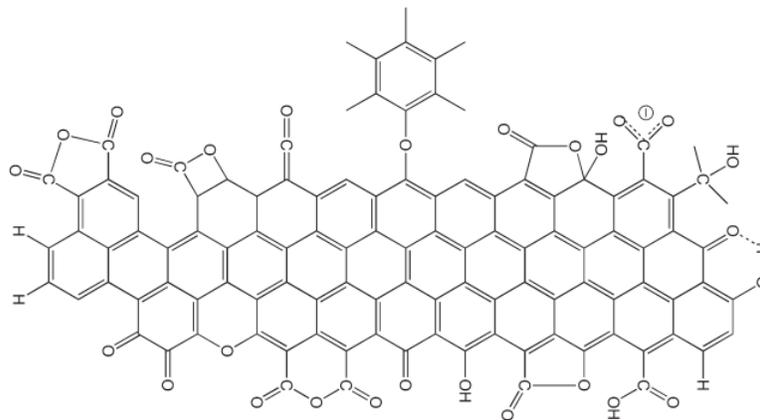
#### 4.1.2 Materiales y reactivos

- ✓ Acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 99.7%), Fermont
- ✓ Ácido clorhídrico (HCl, 36.9%), Fisher Scientific
- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 69.1%), Fermont
- ✓ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 97.3%), Fermont
- ✓ Agua desionizada (H<sub>2</sub>O, calidad MilliQ)
- ✓ Argón (Ar, 99.99%), Infra
- ✓ Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>, 96%), Sigma-Aldrich
- ✓ Carbono Ketjenblack
- ✓ Tetracloropaladato de sodio, (NaPdCl<sub>4</sub>, 98%), Sigma Aldrich

- ✓ Hidrógeno (H<sub>2</sub>, 99.999 ultra alta pureza), Infra
- ✓ Hidróxido de potasio (KOH 85%), Fermont
- ✓ Isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, 99.8%), Fermont
- ✓ Monóxido de carbono (CO, línea industrial) Infra
- ✓ Nanopartículas de níquel (5-20 nm, 99.9%) Alfa Aesar
- ✓ Nitrógeno (N<sub>2</sub>, línea industrial), Infra
- ✓ Solución de ionomérica de nafion®, (C<sub>7</sub>HF<sub>13</sub>O<sub>5</sub>S·C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, 5% peso), Sigma-Aldrich
- ✓ Tubo de cuarzo, FQ-T-9-7-4, OD 9 mm, ID 7mm, largo 1294 mm, espesor de pared 1mm.
- ✓ Barquillos de porcelana
- ✓ Filtros de membrana de celulosa regenerada, 0.45 μm, Whatman
- ✓ Filtros de papel #4, Whatman

## 4.2 Preparación del soporte carbonáceo

Dado que los grupos funcionales no se incluyen directamente durante la síntesis de materiales de carbono poroso, se puede usar la oxidación controlada para introducir grupos que contienen oxígeno (como cetona, fenol, lactona, lactol, éter, ácido carboxílico y grupos anhídrido carboxílico). En la Figura 20 se muestra un esquema de los posibles grupos funcionales sobre una superficie de C.<sup>29</sup> Estos grupos pueden mejorar la capacitancia electroquímica de los materiales de C.<sup>30</sup>



**Figura 20.** Diagrama esquemático que resume grupos de superficie posibles en C.

Funcionalización de C Ketjenback. Para llevar a cabo la oxidación se coloca el C Ketjenback en un matraz bola en una solución  $\text{HNO}_3$ . Se coloca en un baño de ultrasonido por 30 min, posteriormente se coloca en un baño de aceite en calentamiento con agitación a reflujo. Finalizado el tiempo de reacción la dispersión se decanta. Después se añade una solución  $\text{HNO}_3$ , y luego se procede a decantar dos veces más añadiendo agua caliente.

Posteriormente se realizan lavados con agua, se centrifuga a 6000 rpm hasta que la solución esté neutralizada. Después de esto se lava el material con acetona, centrifugando de la misma manera. Finalmente, el C funcionalizado se seca en estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

#### **4.3 Síntesis de NPs bimetálicas PdNi e impregnación en soporte**

Se sintetizaron NPs bimetálicas PdNi por medio de dos rutas. La primera implica el uso de NPs de Ni como plantilla, una vez obtenidos los materiales bimetálicos se impregnan en C, mientras que la segunda es un proceso en el cual se añade el precursor al soporte desde el comienzo de esta.

##### **4.3.1 Síntesis de NPs bimetálicas PdNi**

Cuatro materiales basados en NPs PdNi se prepararon en las siguientes proporciones atómicas:  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1$ ,  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1$  y  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1$ .

La síntesis NPs PdNi se llevó a cabo por el método de reducción química, siguiendo el siguiente procedimiento. En un reactor tipo probeta se colocan nanopartículas de níquel (Ni NPs, Alfa Aesar 99.9%) en agua desionizada y se dispersan en la sonda de ultrasonido por 1 min usando 53% de amplitud y pulso on\_off de 1\_1. Posteriormente se añadió una cantidad en ml de precursor de Pd a una concentración 5 mM (ver Tabla 2). Se dispersa por otros 5 minutos en la sonda de ultrasonido bajo las mismas condiciones.

La dispersión anterior se vacía en un matraz de tres bocas y se coloca a reflujo en un baño de aceite para que alcance una temperatura de reflujo. Se agrega una solución de  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor (la cantidad que se indica en la Tabla 2 se disuelve en 10 mL de agua fría). Y se deja reaccionar por 2 h. Una vez finalizada la

reacción se centrifuga, se realizan dos lavados con agua, uno con metanol y otro con acetona. Finalmente, se seca el material en un horno a 60 °C por 12 h.

**Tabla 2.** Volumen de solución de Pd agregado y cantidad de NaBH<sub>4</sub> en cada una de las síntesis de nanopartículas bimetálicas.

	mL de solución de Pd 5 mM	mmoles de NaBH <sub>4</sub>
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C	10.75	7.40
Pd <sub>0.50</sub> Ni <sub>1</sub> /C	21.50	3.70
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C	43.00	1.85
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C	86.00	0.93

#### 4.3.2 Impregnación de las NPs PdNi sobre C

Las NPs PdNi sintetizadas se impregnaron sobre C para obtener los siguientes catalizadores: Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C. La proporción metálica fue de 40% y la de C de 60%.

NPs monometálicas de Ni se colocaron en un reactor tipo probeta con 50 mL de isopropanol, dispersando por un minuto en la sonda de ultrasonido a una amplitud de 100%. Posteriormente se añade C funcionalizado y otros 50 mL de isopropanol, se dejan dispersar en la sonda por otros 5 minutos. Después se transfiere la dispersión a un vaso de precipitado y se pone en agitación por 4 h. Finalmente se realiza la purificación del material filtrando al vacío, realizando lavados con agua, etanol y acetona. Finalmente se deja secar en un horno a 100 °C por 12 h.

#### 4.3.3 Tratamiento térmico de los materiales bimetálicos soportados sobre C

Se pesaron 20 mg del catalizador y se colocó en un barquillo de porcelana que se colocó en un horno tubular en atmósfera de argón y se mantuvo la temperatura constante (300 °C, 400 °C, 500 °C y 500 °C) por 30 minutos.

#### 4.4 Síntesis de NPs PdNi soportadas sobre C

Dos materiales basados en NPs PdNi soportadas sobre C se prepararon en las siguientes proporciones atómicas: Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub> y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>.

La síntesis de NPs PdNi/C se llevó a cabo por el método de reducción química, siguiendo el siguiente procedimiento. Para preparar la plantilla de NPs Ni/C, primero se dispersa C funcionalizado en metanol en un baño de ultrasonido por 30 minutos. La dispersión se coloca a reflujo en un baño de aceite. Se agrega la solución del precursor CH<sub>3</sub>COONi y etilendiamina en metanol (las cantidades de precursor y agente reductor se especifican en la Tabla 3). Posteriormente se agrega una solución de NaBH<sub>4</sub> como agente reductor. La reacción permanece a reflujo y agitación constante por un periodo de 2 h, y luego se deja enfriar. Se filtra el material por un sistema de filtrado al vacío, realizando lavados con metanol, agua y acetona. Finalmente se deja secar en un horno a 100 °C por 12 h.

Para adicionar el metal noble (Pd) se dispersa la plantilla de NPs Ni/C en un baño de ultrasonido por 30 minutos. La dispersión anterior se vacía en un matraz de tres bocas y se coloca a reflujo en un baño de aceite. Una vez en ebullición, se agrega la solución de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> en metanol, las cantidades se pueden observar en la Tabla 3. Una vez que se alcanza la temperatura de ebullición se agrega una solución de NaBH<sub>4</sub> como agente reductor. La reacción permanece con temperatura y agitación por un periodo de 2 h. Finalizado el tiempo de reacción se filtra al vacío, realizando lavados con metanol, agua y acetona. Finalmente se deja secar en un horno a 100 °C por 12 h.

**Tabla 3.** Cantidad de CH<sub>3</sub>COONi, de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> agregado y cantidad de borohidruro de sodio en cada una de las síntesis de NPs PdNi/C

	mmoles de NiCH <sub>3</sub> COO	mmoles de Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	mmoles de NaBH <sub>4</sub>
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.80	0.27	10.57
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.53	0.36	10.57

#### 4.4.1 Tratamiento térmico de los materiales bimetálicos soportados sobre C

Se pesaron 20 mg de los catalizadores Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, se colocaron en un barquillo de porcelana que se colocó en un horno tubular en atmósfera de argón y se mantuvo la temperatura constante a 500 °C por 30 minutos.

#### 4.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las técnicas fisicoquímicas: SEM, TGA, DRX y ICP-ES.

##### 4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología del material fue realizado por SEM en un microscopio electrónico de barrido Tescan®, Vega 3. Para la preparación de la muestra, una pequeña cantidad de los materiales fue dispersada en alcohol etílico durante 10 min y se montó 5 µL de la dispersión en una cinta de carbono.

##### 4.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.<sup>31</sup>

El comportamiento térmico de los materiales y el contenido metálico total se determinó utilizando un analizador termogravimétrico (TA Instrument®, modelo Q500). Los experimentos se realizaron con 2 mg del material en un intervalo de temperatura desde 30 °C a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de aire con un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup>.

##### 4.5.3 Difracción de rayos-X (DRX)

La fase cristalina de los materiales sintetizados se identificó mediante un difractómetro de rayos-X (Brucker, D8 Advance) con una fuente de radiación de Cu K<sub>α</sub> (λ=1.541). El equipo se configuró en un arreglo típico Bragg-Brentano. Los

espectros fueron obtenidos en un intervalo de ángulo desde 20 hasta 90° de  $2\theta$  con una razón  $K\alpha_2$  de 0.5, sin monocromador, con un paso de escaneo de 0.02 de  $2\theta$  y un tiempo de paso de 15 s.

#### **4.5.4 Espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo (ICP-ES)**

La espectrometría de emisión es un método de análisis químico que utiliza la intensidad de la luz emitida por un plasma en una longitud de onda particular para determinar la cantidad de un elemento en una muestra. Este método tiene susceptibilidad baja a las interferencias químicas, la cual es un resultado directo de sus temperaturas altas. Además, arroja espectros buenos que resultan para la mayoría de los elementos con un solo grupo de condiciones de excitación. Por consiguiente, se pueden registrar en forma simultánea los espectros de docenas de elementos.<sup>32</sup>

El contenido de Pd y Ni en las NPs bimetálicas se realizó por ICP-ES usando un equipo Perkin Elmer modelo Optima 8300.

A fin de remover todo el C en los catalizadores PdNi/C se calcinaron 5 mg del material en una mufla a 800 °C de temperatura.

Se realizó una digestión pesando 1 mg de nanopartículas PdNi y se colocó en un vial de vidrio colocando 1 mL de agua regia dispersando en el baño de ultrasonido hasta la disolución completa, después se aforó a 10 mL con agua desionizada.

El agua regia se preparó con una relación volumétrica de 3 HCl: 1 HNO<sub>3</sub>.

#### **4.6 Caracterización electroquímica**

La caracterización electroquímica de los materiales se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) y los estudios de actividad electrocatalítica se realizaron por voltamperometría de barrido lineal (VBL) usando un electrodo de disco rotatorio.

##### **4.6.1 Celda electroquímica y tinta catalítica**

Se utilizó una celda convencional de tres electrodos, con un electrodo de trabajo un disco rotatorio de carbón vítreo de 0.1937 cm<sup>2</sup> de área o un electrodo de disco de 0.07 cm<sup>2</sup> de área, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

El electrodo de carbón vitreo se modificó con una tinta catalítica. Antes de modificar el electrodo de trabajo, este se pulió con alúmina de 5  $\mu\text{m}$  y posteriormente se enjuagó varias veces con agua desionizada.

Las tintas se prepararon con los electrocatalizadores dispersados en etanol y una solución de Nafion® 117 al 5% con una relación 79/21 (v/v%). En los estudios de actividad se depositaron 40  $\mu\text{L}$  de tinta sobre el electrodo de disco rotatorio de carbón vitreo (diámetro de 5 mm). En los estudios de redisolución de CO se depositaron 20  $\mu\text{L}$  de tinta sobre el electrodo de carbón vitreo (diámetro de 3 mm).

Las mediciones electroquímicas de actividad electrocatalítica para la ROH se llevaron a cabo en una estación electroquímica marca Bio-Logic, modelo VMP-300 o SP150e, usando un sistema rotatorio marca Pine modelo AFMSRCE.

Las mediciones electroquímicas de redisolución de CO se llevaron a cabo en una estación electroquímica marca BASi, modelo EPSILON.

#### **4.6.2 Análisis de redisolución de CO (CO Stripping)**

Antes de realizar las mediciones de actividad, se realizó una activación del material haciendo 20 ciclos con una velocidad de barrido de 100  $\text{mV s}^{-1}$  y 5 barridos de 25  $\text{mV s}^{-1}$  (0 a 1.1 V vs RHE) en una solución KOH 0.1 M saturada en Argón. Después la solución se satura con CO y se realiza una cronoamperometría aplicando un potencial controlado. Una vez adsorbido el CO se procede a saturar la solución de KOH con argón para medir un voltamperograma cíclico (0 a 1.1 V vs RHE) a 25  $\text{mV s}^{-1}$ . Es aquí en donde en el barrido anódico se observa la desorción del monóxido de carbono permitiendo medir la carga del pico de desorción, esta información es requerida para el cálculo de área electroquímicamente activa.

#### **4.6.3 Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH**

La activación por voltamperometría cíclica se realizó usando soluciones 1.0 M y 0.1 M de KOH saturada con nitrógeno (0 a 1.1 V vs RHE). Se realizó la activación del material haciendo 20 ciclos de potencial a 100  $\text{mV s}^{-1}$  (-0.1 V a 1.65 V vs RHE) y 8 ciclos a 50  $\text{mV s}^{-1}$  en una solución KOH 0.1 M saturada con nitrógeno

El estudio de la actividad electrocatalítica para la ROH se realizó mediante voltamperometría de barrido lineal a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  desde  $-0.3 \text{ V}$  a  $1.4 \text{ V}$  vs RHE a las velocidades de rotación del electrodo de 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm y 2500 rpm..

En el estudio de la actividad catalítica de la ROH se satura la solución de KOH 0.1 M con hidrógeno (para asegurar la saturación se burbujeo el gas durante más de 20 min y se mantuvo el flujo constante durante las mediciones). Se obtienen las curvas de polarización a las velocidades de rotación diferentes.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se sintetizaron materiales bimetálicos PdNi en proporciones diferentes, soportados sobre C Ketjenback funcionalizado, se estudió la actividad electrocatalítica para la ROH en medio alcalino de estos materiales con la finalidad de usarlos como electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible de membrana alcalina.

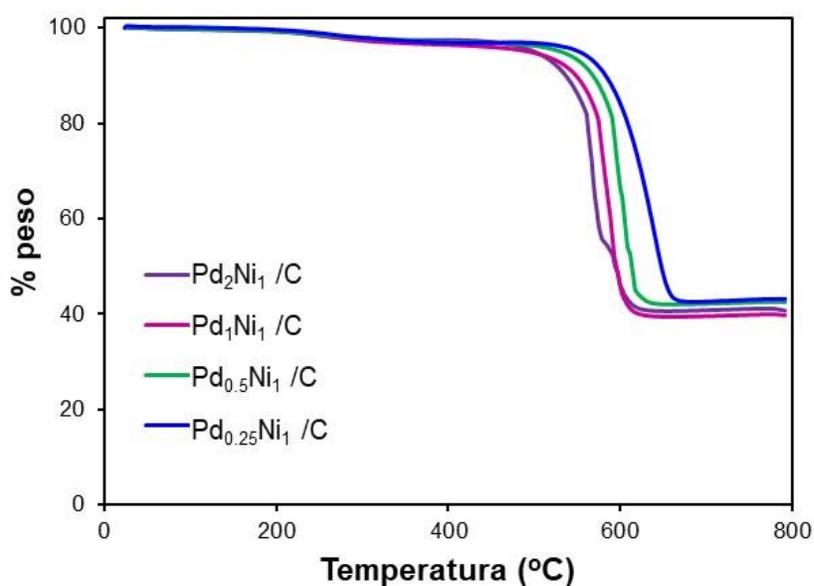
Para evaluar los resultados del proyecto, se revisan las diferentes caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los materiales. Se realizaron en el siguiente orden: análisis termogravimétrico, espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Tras lo que se examinan las pruebas electroquímicas de caracterización y actividad frente a la ROH en medio alcalino.

### 5.1 Resultados de la determinación del contenido metálico en los catalizadores y de la estabilidad térmica

En la Figura 24 se muestran los termogramas de los cuatro catalizadores bimetálicos Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. En los termogramas se observan tres etapas de descomposición del material. La primera pendiente en la zona entre 160 °C a 300 °C es atribuida a la descomposición de grupos funcionales (CHO, OH, etc.) en la superficie del C. La segunda pendiente se observa entre 305 °C a 510 °C, que es atribuida a la descomposición del carbono amorfo. La tercera etapa, es la descomposición del resto del soporte de C a temperaturas entre los 540 °C y 740 °C. Al final se observa un residuo atribuido a los óxidos metálicos de níquel y paladio. A medida que el contenido de Pd es más alto la estabilidad térmica es menor, apreciada con el corrimiento de la última caída hacia temperaturas mayores atribuida a la descomposición del soporte de C.

En la tabla 4 se muestra que los porcentajes de óxido residual obtenidos por TGA. Todos los catalizadores muestran un contenido de óxidos metálicos (PdO+NiO) de alrededor de 40 % P.

El estudio de ICP-ES permitió obtener el contenido de Pd y Ni en cada uno de los catalizadores (Tabla 4). Con los resultados de ICP-ES y TGA se obtuvo el contenido de PdNi, porcentajes cercanos al 35 % P. La relación PdNi de los catalizadores fue de 2.11, 0.94, 0.46 y 0.24 en los catalizadores Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C, respectivamente.



**Figura 21.** Análisis termogravimétrico de los catalizadores PdNi en proporciones diferentes soportados sobre C Ketjenblack rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de aire con un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup>

**Tabla 4.** Resumen de resultados de TGA y ICP-EE de los materiales PdNi/C.

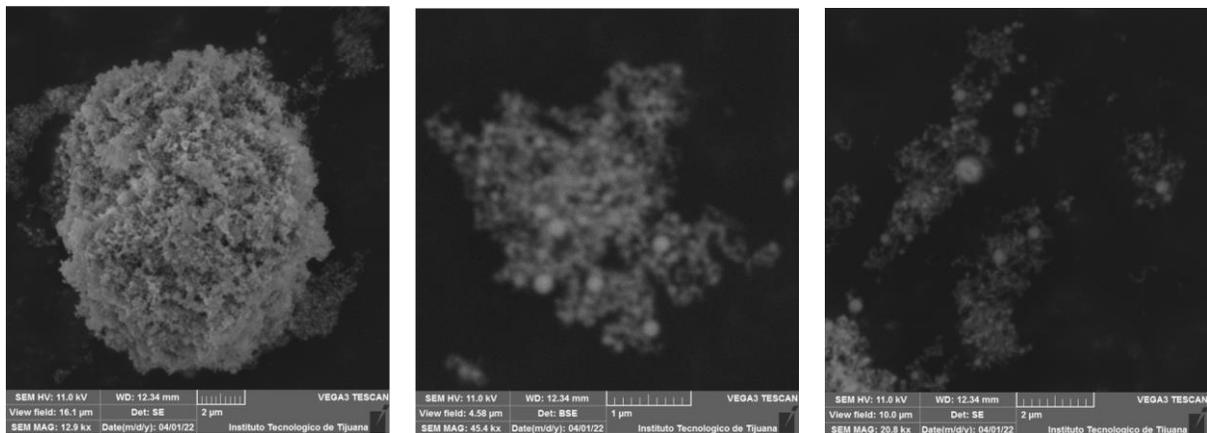
Muestra	% (PdO+NiO) (TGA)	ICP-EE		TGA+ICP-EE			Pd/Ni
		%Pd	%Ni	%Pd	%Ni	%M	
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub>	40.56	67.90	32.10	24.8	10.2	35.0	2.11
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub>	39.58	48.55	51.45	17.3	16.0	33.3	0.94
Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>1</sub>	42.34	31.74	68.26	12.1	22.7	34.8	0.46
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub>	43.00	19.40	80.60	7.5	27.2	34.7	0.24

## 5.2 Resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 25 se muestran las micrografías SEM de las NPs Ni, en donde se aprecian NPs pequeñas y grandes. En las Figuras 22-26 se muestran las imágenes SEM de las nanopartículas Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub> y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub> respectivamente. En todas se aprecia que los materiales bimetálicos conservan la morfología esférica de NPs Ni como plantilla.

Con la adición de Pd se conserva la forma en todos los casos y aparecen partículas más grandes. Además, se logra conservar el contraste entre metales, en el caso de Ni se visualiza como un material más opaco, mientras que conforme se incorpora más Pd se observa más brillo en la micrografía, efecto común en el caso de elementos con mayor peso atómico.

Evidentemente el catalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub> presenta el contraste más alto, indicando que la morfología de los catalizadores bimetálicos es de tipo núcleo coraza. El material Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub> muestra formación de algunos cristales. Esto concuerda con la metodología de síntesis, ya que se parte de las NPs Ni y la adición de Pd ocurre sobre el Ni. Es por eso que el Pd se deposita en las periferias y aumenta el tamaño de la nanopartícula, dando origen a partículas de tamaño mayor.



**Figura 22.** Imágenes SEM de NPs de Ni.

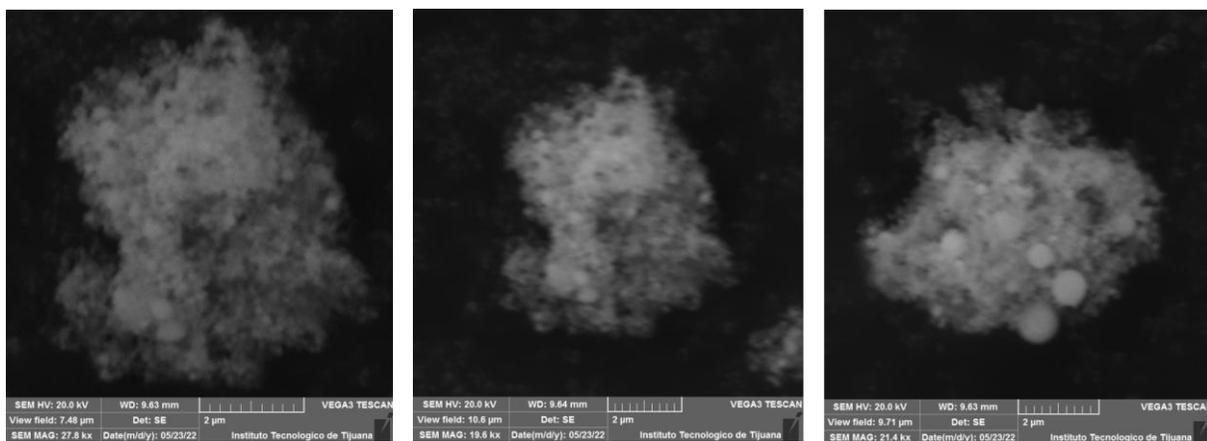


Figura 23. Imágenes SEM de NPs de Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>

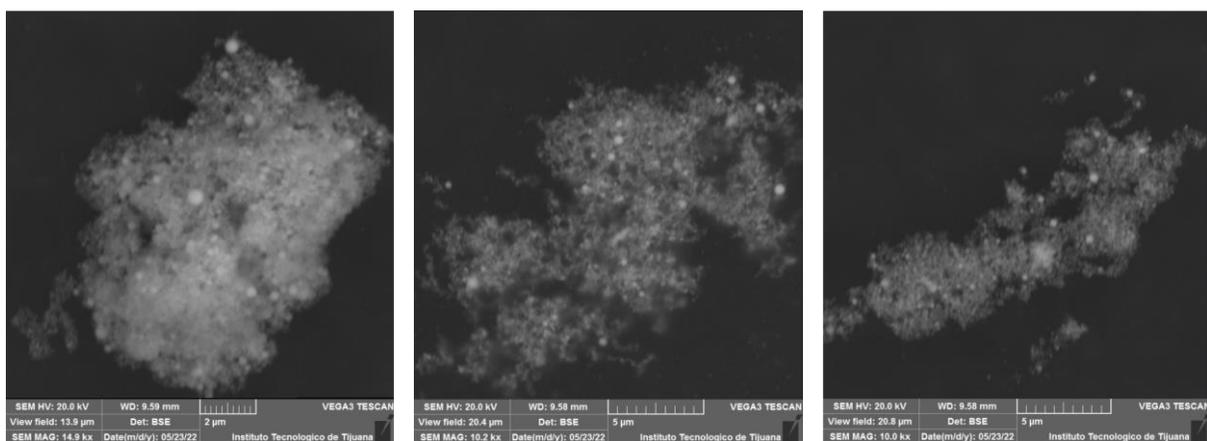
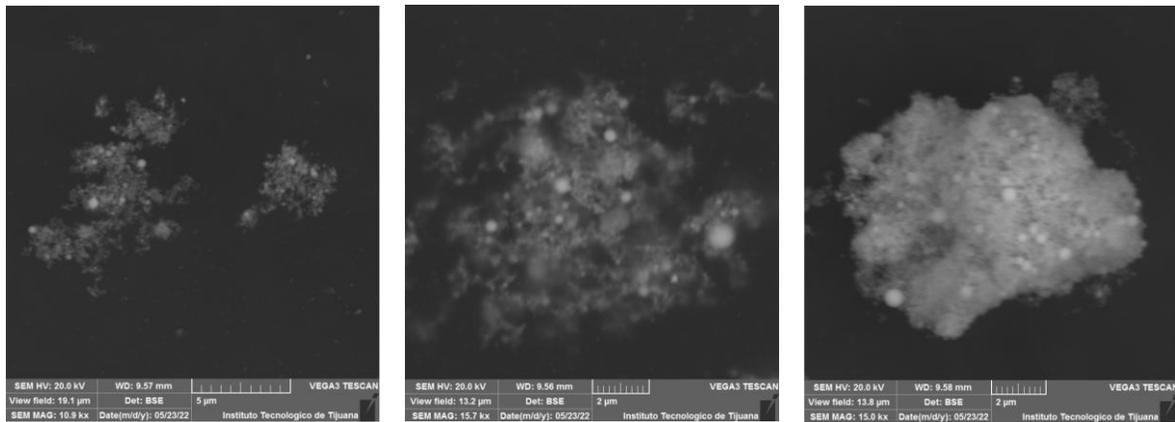
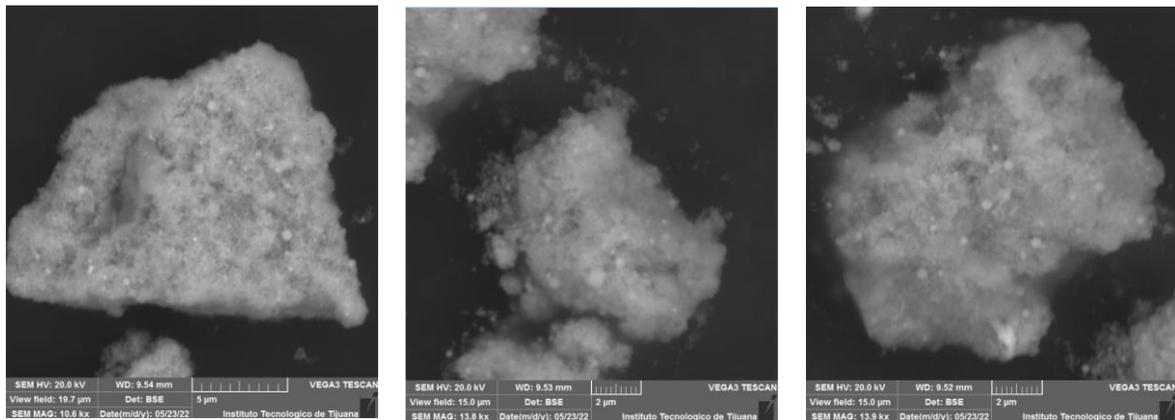


Figura 24. Imágenes SEM de NPs de Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>



**Figura 25.** Imágenes SEM de NPs de Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>

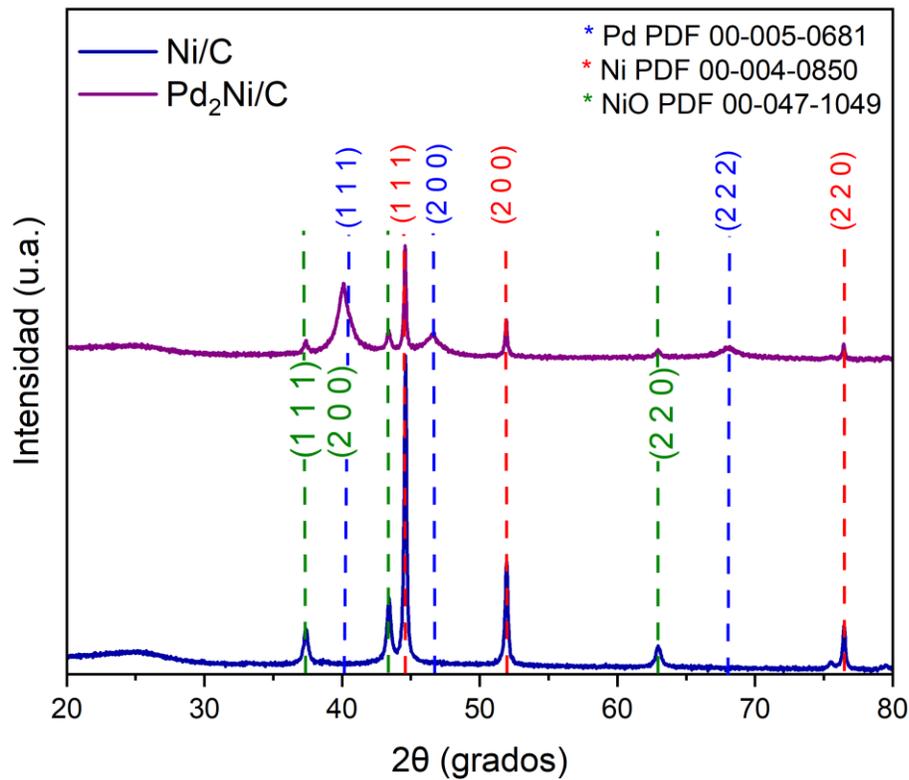


**Figura 26.** Imágenes SEM de NPs de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>

### 5.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 27 se muestran los patrones de DRX de Ni/C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C. En el patrón de DRX de Ni/C se distinguen seis picos de difracción notorios a  $2\theta$  de 37.4°, 43.4°, 44.6°, 51.9°, 62.9° y 76.5°, que corresponden a los planos 111, 200 y 220 de NiO; 111, 222 y 220 de Ni, siendo el pico más intenso el de 44.6°, o sea 111 Ni. En el patrón de DRX de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C están todos los picos mencionados de Ni, además de tres picos de difracción a 40.1°, 46.6° y 68°, atribuidos a los planos cristalinos 111, 200 y 222 de Pd.

El tamaño de cristalito se determinó en ambos materiales, Ni/C tiene un tamaño de cristal de 43.5 nm (usando el pico de 44.6°), mientras que en Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C se determinó el tamaño de cristal usando los picos a 44.6° y 40.1°, siendo de 58.6 nm en Ni y 9.7 nm en Pd.

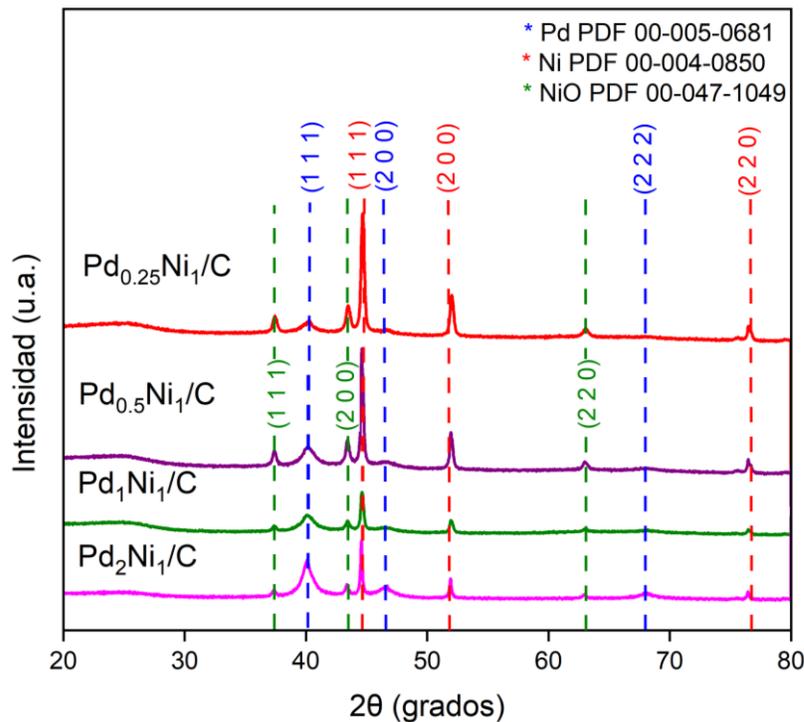


**Figura 27.** Patrones de DRX de Ni/C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C sin tratamiento térmico.

Al comparar los difractogramas con las bases de datos disponibles, es posible indexar tres tipos de picos en la zona comprendida entre 20° a 80°, los que corresponden al Pd, los correspondientes al Ni y aquellos provenientes de la señal de NiO. Los picos en 40.1°, 46.6° y 68° son asignados a los planos 111, 200 y 222 del Pd. Las señales de estos planos son típicas de Pd en una estructura FCC. Los picos en

37.4°, 43.4° y 62.9° son las señales del NiO, asignadas a los planos 111, 200 y 220 respectivamente. Por ultimo las señales de los planos 111 200 y 220 de Ni se encuentran en 44.6°, 51.9° y 76.5°.

En la Figura 28 se muestran los patrones de DRX de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Resulta evidente que los seis picos de difracción a 2θ, 37.4°, 43.4°, 44.6°, 51.9°, 62.9° y 76.5° correspondientes a que corresponden a los planos 111, 200 y 220 de NiO; 111, 222 y 220 de Ni van creciendo conforme el contenido de Pd va disminuyendo en el orden Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C y la señal a 2θ de 40.1°, correspondiente a Pd 111 va aumentando en el orden Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C < Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, concordando con los contenidos de este metal.

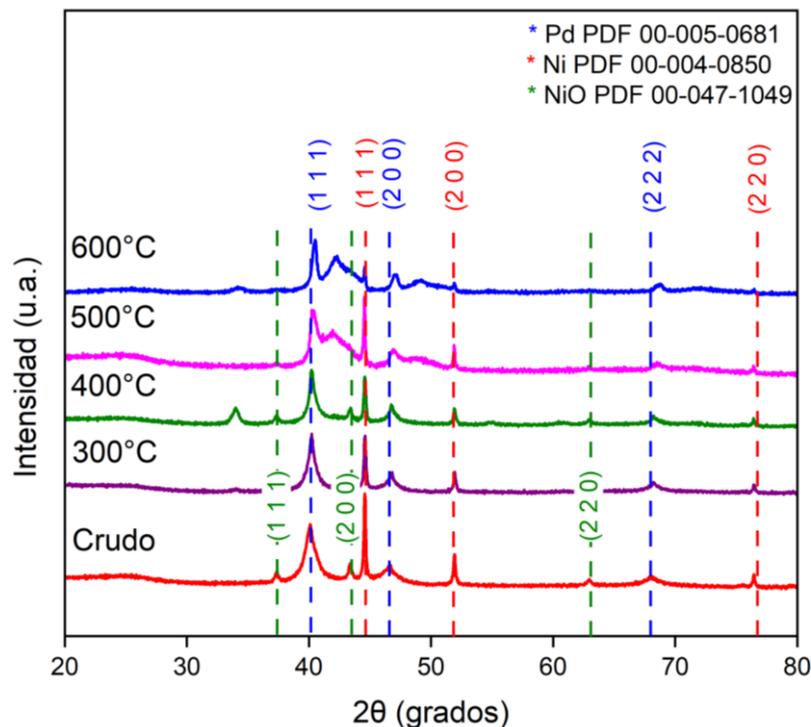


**Figura 28.** Patrones de DRX de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C sin tratamiento térmico.

Esto coincide con los resultados obtenidos por microscopia SEM, con contenido mayor de Pd las imágenes mostraban contraste mayor, apuntando a un contenido mayor de Pd en las periferias de las NPs Ni. Las señales a 2θ de 46.6° y 68°,

correspondiente a los planos 200 y 222 de Pd, son notorias en el material Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, pero se aprecian con poca intensidad en los otros materiales, atribuido al mayor contenido de Pd en este catalizador.

En la Figura 29 se muestran los patrones de DRX de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. En los patrones de DRX se puede ver que los picos de Ni/C no cambian con la calcinación, por ejemplo, los picos 2θ a 37.4°, 44.6°, 51.9°, 62.9° y 76.5°, correspondientes a los planos 111 de NiO, 111 de Ni, 220 de NiO y 220 de Ni. La señal a 43.4°, plano 200 de NiO, no cambia a 300 °C y 400 °C. Es evidente que a 500 °C y 600 °C aparece un pico ancho e intenso en aproximadamente 42°, posición cercana a los planos 111 de Pd y 220 de NiO y otro pico ancho entre 47° y 52°, modificando las señales de los planos 111 de Ni y 200 de Pd.



**Figura 29.** Patrones de DRX de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-crudo y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-T (T = 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C).

El desplazamiento de los picos 111 de Pd y 200 de Pd de las muestras calcinadas a 500 °C y 600 °C hacia ángulos mayores es evidencia del cambio de estructura de los metales. Entre estos materiales el que alcanza la reflexión cristalina mayor es la muestra tratada a 500 °C.<sup>25</sup>

En la Tabla 5 se muestra el tamaño de cristal de los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinados a temperatura diferente. Los datos tomados para determinar los tamaños de cristal son los de la señal a 44.6° asignada a Ni y a 40.1° asignada a Pd. El cálculo de tamaño de cristal se hace con la longitud de la base del pico a media altura, abreviada FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) integrando el área bajo la curva y modelando a una curva Gaussiana (o a la curva más probable), tras lo cual se saca altura media. Esta se analiza en la ecuación de Scherrer con una constante K=0.89. El cálculo nos proporciona el valor de tamaño de cristal.

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (10)$$

En general se ve una tendencia de aumento del tamaño de cristal con respecto a temperaturas mayores de calcinación. Es posible observar un aumento también en la cristalinidad del material bimetálico conforme la temperatura de tratamiento aumenta. El tamaño de cristal grande para Ni se da precisamente la temperatura de 500 °C.

Montserrat y Wickman observaron un efecto similar en el estudio de laminillas de PdNi, los estudios por DRX muestran cambios en el pico a 40.1° conforme la temperatura de recocido aumenta, observando la altura de pico mayor a 550 °C. El cambio en el pico del plano 111 de Pd lo atribuyen a un aumento en la mezcla real de los dos elementos.<sup>30</sup> Qiu y colaboradores realizaron un análisis similar en el estudio de aleaciones PdCu. Ellos mostraron que la señal a 40.1° del plano 111 de Pd, se desplaza hacia ángulos mayores conforme la temperatura de recocido aumenta, hasta llegar a 600 °C donde el pico claramente se divide en dos. Sus conclusiones apuntan

a un cambio en la estructura cristalina de FCC a BCC.<sup>29</sup> En ambos materiales el cambio en la estructura cristalina propicio un aumento en la actividad electrocatalítica.

**Tabla 5.** Porcentaje de cristalinidad y tamaño de cristal de los catalizadores Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y sometido a tratamiento térmico a temperaturas diferentes.

	% cristalinidad	Tamaño de cristal (44.6°)	Tamaño de cristal (40.1°)
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C crudo	54.8	58.6 nm	9.67 nm
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C 300 °C	50.7	46.7 nm	15.7 nm
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C 400 °C	53.5	45.0 nm	18.2 nm
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C 500 °C	64.7	72.1 nm	15.3 nm
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C 600 °C	68.2	67.6 nm	21.7 nm
Ni/C	72.9	43.5 nm	-

## 5.4 Caracterización electroquímica de los catalizadores PdNi/C

### 5.4.1 Determinación del área electroquímicamente activa

Los voltamperogramas cíclicos del análisis de redisolución de CO en la Figura 30 permiten observar los catalizadores sin y con adsorción de monóxido de carbono. En el ciclo con CO se suprime la desorción de hidrogeno debido al envenenamiento del catalizador, y se observa un pico amplio en el barrido anódico a 0.85 V vs RHE, atribuida a la oxidación del monóxido de carbono. Este pico se integró para determinar el valor de carga. Una vez desorbido el CO se aprecia en el barrido anódico a 0.2 V vs RHE la señal de desorción de hidrogeno.

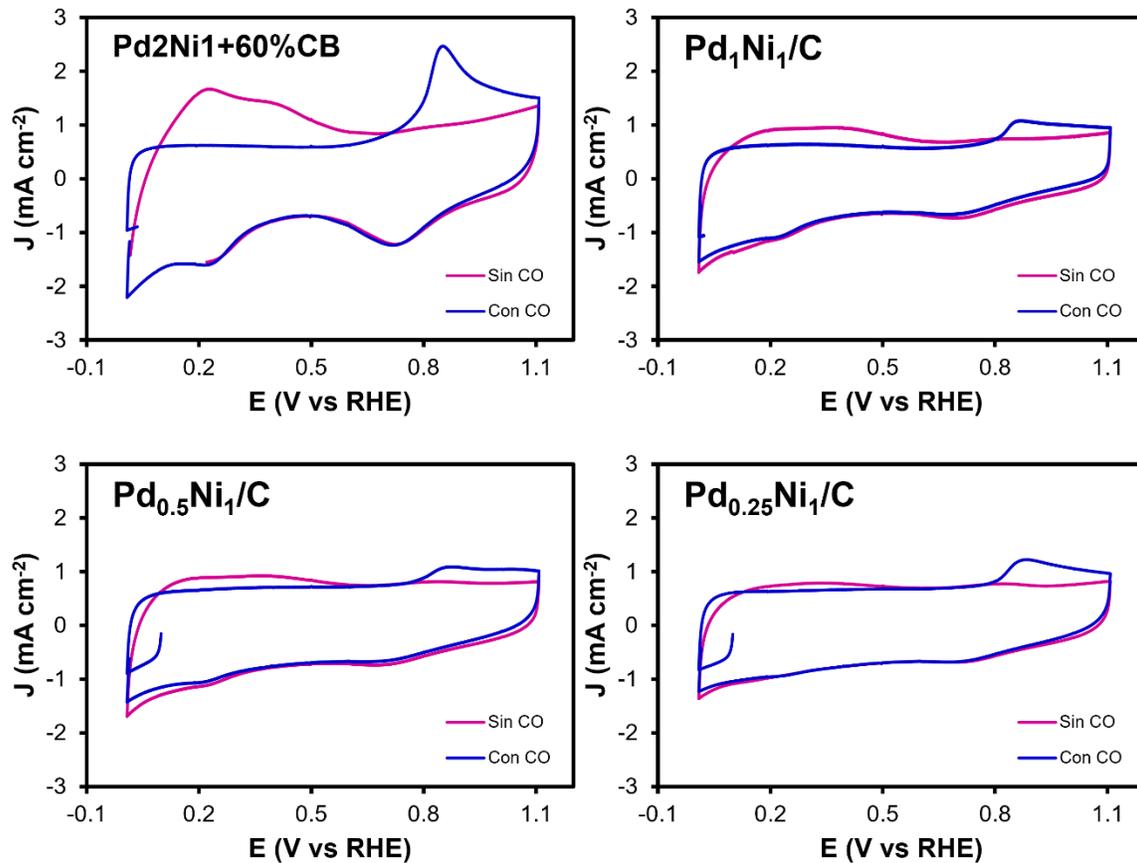
El cálculo área electroquímicamente activa (ECSA) se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$ECSA_{Pd} = \frac{Q_{CO}}{0.420 \text{ mC/cm}^2 L_{Pd}} \quad (11)$$

donde Q<sub>CO</sub> es el área bajo la curva anódica integrada por la desorción de CO, la densidad de carga específica es 0.420 mC cm<sup>-2</sup> y L<sub>Pd</sub> es la masa de paladio.

$L_{Pd}$  se calculó como se muestra en la ecuación 12, a partir del %Pd en cada uno de los catalizadores, los datos del volumen de tinta y contenido metálico en la tinta que se depositó en el electrodo de carbón vítreo.

$$L_{Pd} = \frac{(0.002 \text{ g})(20 \mu\text{L})}{(700 \mu\text{l})} * \frac{\%Pd}{100\%} \quad (12)$$



**Figura 30.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C de la desorción de CO (azul) comparados con los voltamperogramas obtenidos en ausencia de CO (rosa). Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

El resultado en gramos ya contiene las unidades requeridas para el cálculo de ECSA. Dado que las unidades de ECSA generalmente son requeridas en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, resulta necesario aplicar la conversión respectiva a la densidad de carga específica.

Como se observa en la Tabla 6, el valor más alto de carga es obtenido con el catalizador con contenido de Pd más elevado, mostrando que este posee una cantidad mayor de metal noble expuesto. Este resultado concuerda con lo observado en las microscopias SEM, donde el catalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C mostraba intensidad mayor.

Los valores de área electroquímicamente activa de los materiales se encuentran entre 1.19 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 3.38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.** Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos PdNi/C

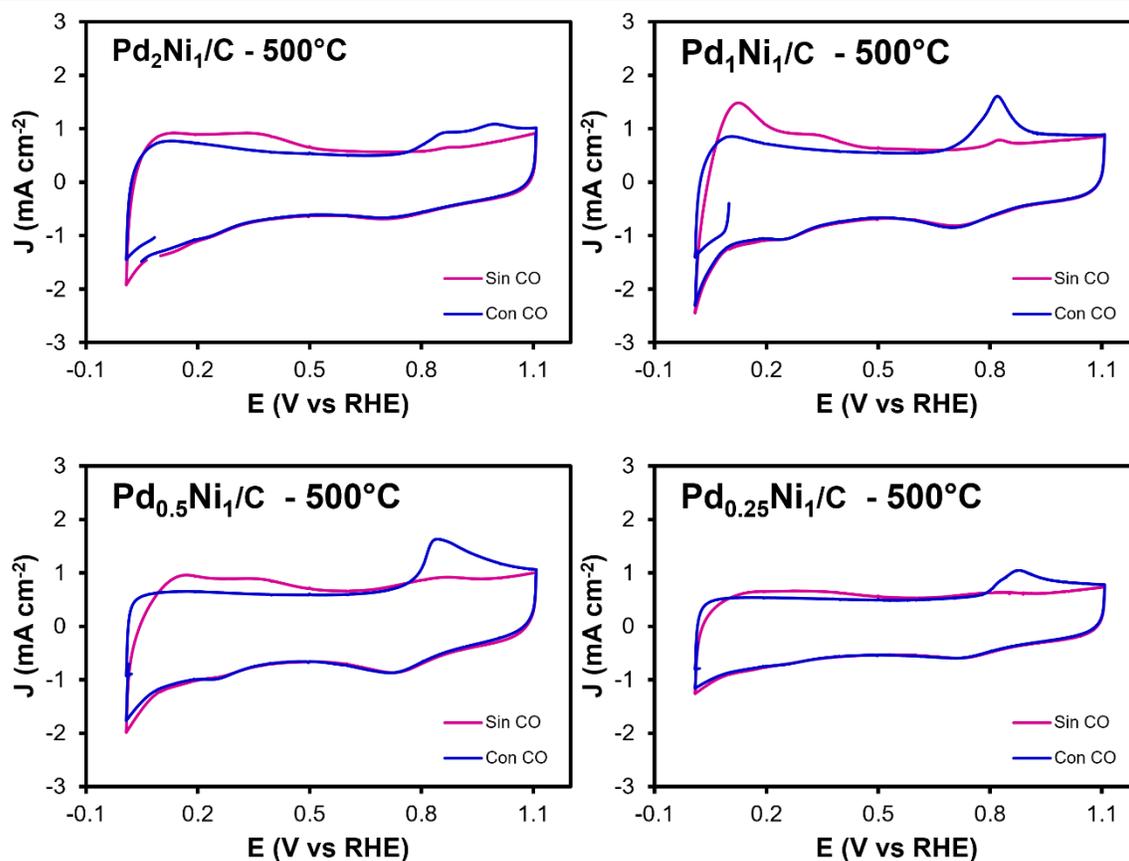
<b>Electrocatalizador</b>	<b>Q<sub>CO</sub> (mC cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Pd (μg)</b>	<b>ECSA (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.2018	14.2091	3.3814
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.0483	9.9128	1.1601
Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.0399	6.8977	1.3772
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.0216	4.3014	1.1956

La Figura 31 y Tabla 7 muestran los resultados de la técnica de redisolución de CO aplicada a los catalizadores tratados térmicamente a 500 °C. Los catalizadores Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C exhiben un ECSA mayor después del tratamiento, aproximadamente 3 veces mayor. Esto indica que después del tratamiento térmico tienen una mayor cantidad de Pd expuesto, y además coincide con las observaciones en DRX, donde se observaban modificaciones principalmente en los picos de los planos cristalinos Pd 111 y Ni 111, ya que estos cambios se atribuyen a cambios en la estructura de los materiales estudiados. El único diferente es el material Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, el cual muestra una disminución de ECSA después del tratamiento térmico. La presencia

de una mayor cantidad de Pd en la superficie podría ser la causa de un cambio diferente al resto de los catalizadores al ser calcinados.

**Tabla 7.** Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos PdNi/C tratados térmicamente

Electrocatalizador	$Q_{CO}$ (mC cm <sup>-2</sup> )	Pd (μg)	ECSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.1084	14.2091	1.8164
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.1369	9.9128	3.2881
Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.1021	6.8977	3.5242
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.0606	4.3014	3.3543

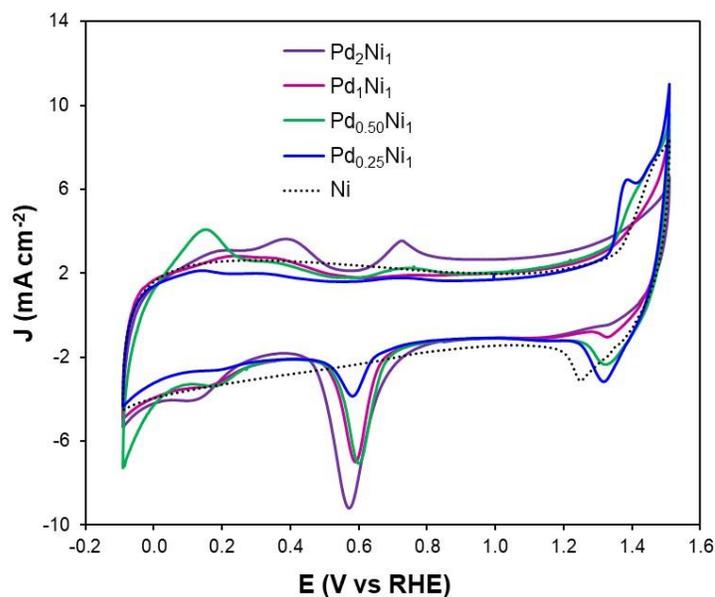


**Figura 31.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales tratados térmicamente a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C, c) Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C de la desorción de CO (azul) comparados con los voltamperogramas obtenidos en ausencia de CO (rosa). Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2 Estudios de activación del catalizador por voltamperometría cíclica

Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo con la finalidad de realizar la activación del electrocatalizador y conocer su superficie activa.

En la Figura 32 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los materiales crudos PdNi en proporciones metálicas diferentes. De manera general en los voltamperogramas se observa en potenciales altos entre 1.20 y 1.50 V vs RHE la región de hidróxido de Ni, donde al oxidarse la superficie en medio alcalino se forma la especie  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . En potenciales bajos se aprecia la zona de deposición a subpotencial de H ( $H_{\text{UPD}}$ , por sus siglas en inglés, underpotential deposition). En el barrido catódico desde aproximadamente 0.30 V ocurre la adsorción de hidrógeno y cuando se invierte el barrido, en el barrido anódico se desorbe el hidrógeno adsorbido. Un pico catódico muy evidente se tiene a 0.60 V indicando de la reducción de  $\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}$ . También hay un pequeño pico anódico a 0.78 V producto de la oxidación de la superficie de Pd. Se puede apreciar que en el barrido anódico por encima de 1.30 V un aumento de corriente debido a la oxidación de  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{II})$  ( $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ ) se visualiza un pico para el material  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$ , que es el que contiene más Ni y menos Pd. Los otros materiales también muestran esta señal, pero la intensidad va disminuyendo a medida que el contenido de Ni disminuye y el Pd aumenta en el siguiente orden  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ . La señal de reducción de óxido de  $\text{Pd}^{2+}$  entre 0.40 a 0.80 V vs RHE es más intensa en  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ , aproximadamente igual en  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , además es mucho más pequeño en  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$ . Lo anterior concuerda con los resultados de ECSA, dado que, a una mayor cantidad de Pd expuesto, las señales de oxido reducción del metal fueron mayores. El pico catódico más evidente es el de reducción de óxido de  $\text{Pd}^{2+}$  en el cual se alcanza a observar un comportamiento descendente en la altura de pico conforme la relación de Pd es menor.



**Figura 32.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales crudos Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>.

El área electroquímicamente activa de Ni ( $A_{Ni}$ ) se puede obtener a partir de las cargas de oxidación ( $Q_{Ni}^O$ ) y la carga de reducción oxidación ( $Q_{Ni(III)}^R$ ) mediante las ecuaciones 12 y 13:

$$A_{Ni}[cm^2] = f * \frac{(Q_{Ni(III)}^R[\mu C])}{514 \mu C/cm^2} \quad (12)$$

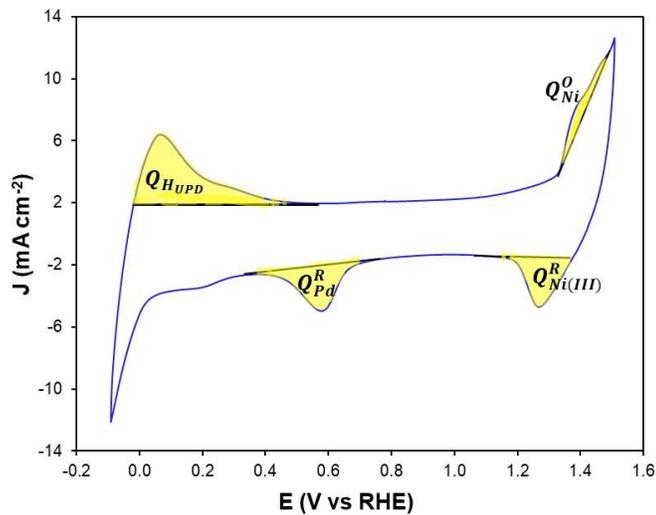
$$f = \frac{(Q_{Ni}^O)}{Q_{Ni(III)}^R} \quad (13)$$

Donde  $514 \mu C/cm^2$  es la carga de óxido-reducción de Ni.<sup>27</sup>

El área superficial de paladio ( $A_{Pd}$ ) se calcula a partir de los voltamogramas asumiendo que a 1.50 V vs RHE se forma una monocapa de óxido, y se necesita una carga de  $424 \mu C/cm^2$  para la reducción de esta monocapa de óxido, lo que resulta en el pico anódico a 0.60 V vs RHE (Ecuación 14).<sup>33, 34</sup>

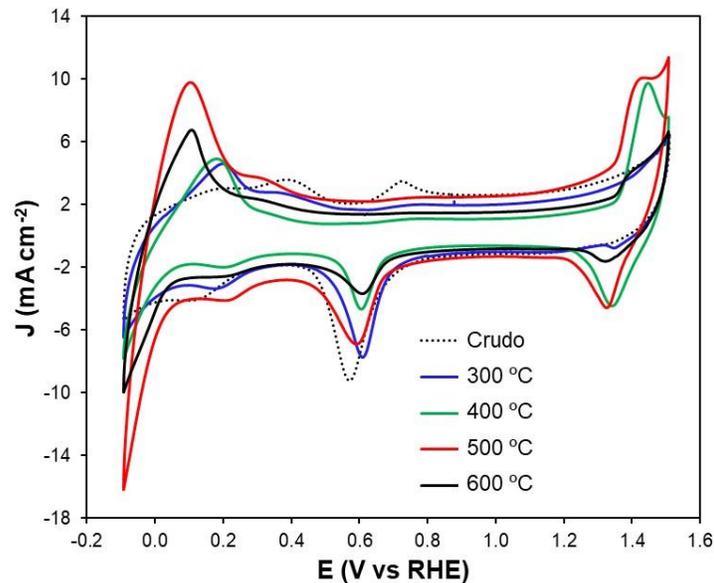
$$A_{Pd} [cm^2] = \frac{(Q_{Pd}^R [\mu C])}{424 \mu C/cm^2} \quad (14)$$

En la Figura 33 se marcan las zonas correspondientes a las cargas  $Q_{Ni(III)}^R$ ,  $Q_{Ni}^O$ ,  $Q_{Pd}^R$ ,  $Q_{HUPD}$ , que se requieren calcular a partir del voltamperograma cíclico.



**Figura 33.** Voltamperograma cíclico de activación de un catalizador PdNi/C que indica las cargas  $Q_{Ni(III)}^R$ ,  $Q_{Ni}^O$ ,  $Q_{Pd}^R$  y  $Q_{HUPD}$ .

En la Figura 34 se muestran los voltamperogramas cíclicos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y el mismo material sometido a tratamiento térmico a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. El catalizador crudo no muestra señales de oxidación y reducción de Ni alrededor de 1.40 V, pero muestra un pico de reducción de Pd intenso a 0.60 V. Esto sucede porque la cantidad de Pd expuesto es mayor, de manera que hay más sitios activos para las reacciones de óxido reducción con este metal. El pico de reducción de Pd es característico del metal e indica la desorción de hidróxido sobre el mismo. Según lo observado en la técnica de DRX, los tamaños de cristal de Ni y de Pd son más grandes con el tratamiento térmico, además el porcentaje de cristalinidad aumenta. Esto se refleja en la modificación de las cargas que alcanzan estos picos, con un patrón claro ascendente conforme la temperatura de tratamiento es mayor.



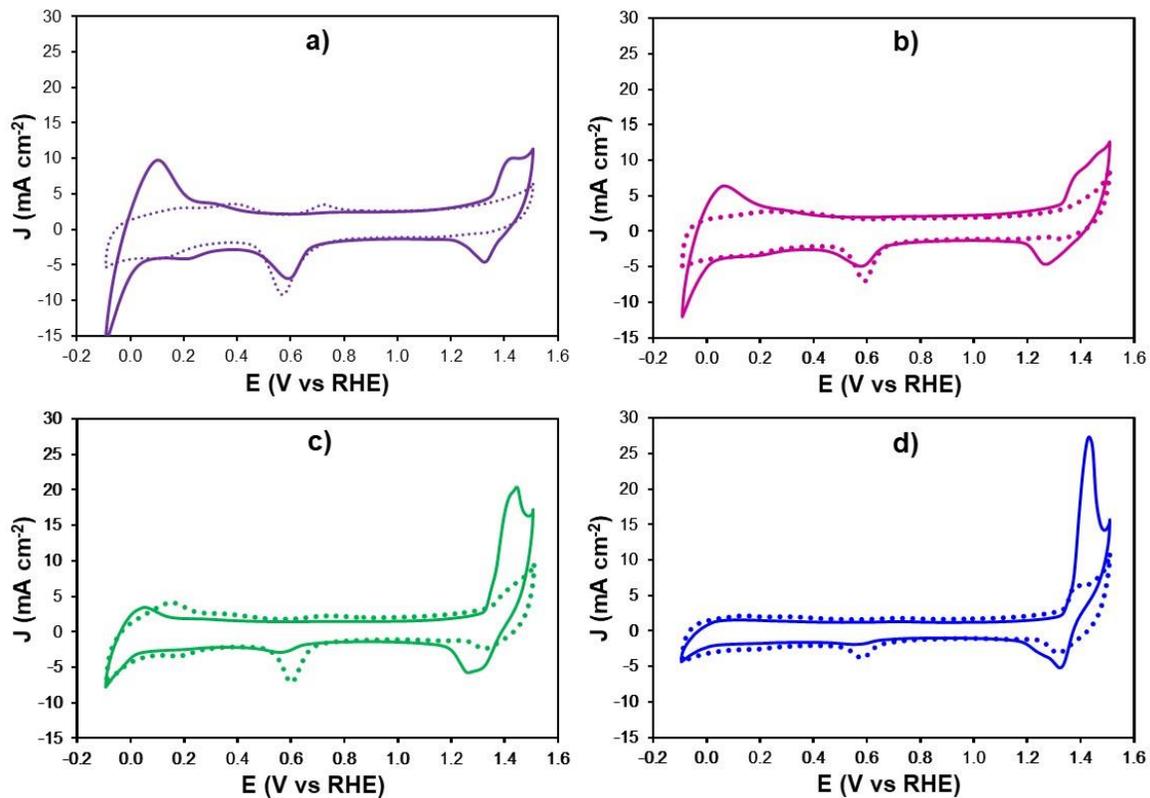
**Figura 34.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Solución de KOH 1.0 M a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Además, la técnica de redisolución de monóxido de carbono muestra mayor cantidad de metal noble expuesto, y mayor  $A_{Pd}$  cuando el material es tratado. En la voltamperometría cíclica esto se observa en la zona de desorción de hidrógeno, correspondiente al pico en 0.32 V. Con el tratamiento térmico esta zona de desorción de hidrógeno se intensifica y se desplaza a potenciales menores en los materiales tratados a 300 °C y 400 °C, y aún más a 500 °C y 600 °C. Este cambio es benéfico, ya que los catalizadores de metales nobles que tienen una adsorción de H débil y/o un gradiente de energía de adsorción de H pequeño, así como una fuerte adsorción de OH, favorecen los procesos de adsorción/desorción de H y por lo tanto, la ROH.<sup>36</sup> Además, la incorporación de Ni plantea un efecto electrónico en el debilitamiento de la interacción Pd-H<sub>ads</sub>, lo que beneficia la desorción oxidativa de H<sub>ads</sub>, el paso determinante de la velocidad de ROH en medios alcalinos.<sup>37</sup> El pico de desorción más intenso se obtiene con el material obtenido a un tratamiento térmico de 500 °C.

Con base en los resultados, se concluye que el material que tiene las mejores propiedades oxofílicas, cargas mayores en los picos de oxido reducción de níquel, con

la señal mejor de adsorción/desorción de hidrógeno, dada tanto por el desplazamiento del pico hacia potenciales menores como por la carga de éste, es el material tratado a 500 °C. Una vez determinado el material óptimo en base a esta variable, se realizó la misma prueba para los materiales preparados en proporciones diferentes.

En la Figura 35 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los materiales PdNi en proporciones diferentes tratados térmicamente a 500 °C y su comparación con los materiales crudos. Se observa que el material Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo no presenta la señal de oxidación y reducción de Ni, pero si un pico muy intenso de desorción de hidrógeno a 0.22 V. A medida que el contenido de Ni aumenta y el de Pd disminuye la señal de oxidación reducción de Ni se intensifica, la señal de desorción de hidrógeno se desplaza hacia potenciales menores. En el material Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C casi no se observa la señal de desorción de hidrógeno. En el caso de Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C las señales de oxidación reducción de Ni se intensifican con el tratamiento térmico. En todos los casos la señal de reducción de Pd se ve disminuida con el tratamiento térmico, sin embargo, la señal de adsorción/desorción de hidrógeno se desplaza a potenciales menores y aumenta su valor de carga. De acuerdo con las observaciones de Zhuang, estos cambios en la energía de enlace de metal hidrógeno resultan favorables, ya que el hidrógeno se desorbe más fácilmente, dejando el sitio catalítico libre para que la reacción continúe ocurriendo.<sup>36</sup>



**Figura 35.** Voltamperogramas cíclicos de los materiales a)  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ , b)  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , c)  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_1/\text{C}$  y d)  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (línea sólida) y crudo (línea punteada). Solución de  $\text{KOH}$   $1.0\text{ M}$  a una velocidad de barrido de  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

En la Tabla 8 se resumen los valores de las cargas de los materiales diferentes. En el caso de los cuatro materiales crudos los picos de oxidación/reducción de Ni se aprecian únicamente en los materiales donde el Ni predomina. Sin embargo, después del tratamiento térmico todos los materiales exhiben estos picos de forma clara, lo que indica un cambio en la estructura del material al calcinarlo. Este cambio resulta en la presencia de más Ni expuesto y, por lo tanto, en un incremento en el valor de carga de estas señales. En el tratamiento a temperaturas diferentes, el valor de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}-500\text{ }^\circ\text{C}$  resulta en los valores de carga más altos para estas señales.

Existe tendencia de aumento de carga en la señal de reducción de Pd conforme la cantidad de éste aumenta en el compuesto. Esta misma tendencia se observa en el valor de  $H_{\text{UPD}}$ , con excepción de  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_1/\text{C}$ .

Casi todos los catalizadores muestran un aumento en la señal  $H_{UPD}$  después del tratamiento térmico, denotando una desorción de hidrógeno mayor, lo cual señala posibles mejoras en la ROH.

Comparando el valor de  $H_{UPD}$  de los materiales tratados a temperaturas diferentes se concluye que 500 °C es la temperatura ideal, dado que su valor es 2.6 mayor que en el material crudo, esta comprobación llevo a la elección de esta temperatura para todos los recocidos.

Entre las excepciones de estos resultados se encuentra el catalizador  $Pd_{0.25}Ni_1/C$ , cuyo valor de  $H_{UPD}$  es menor una vez que se le calcina.

**Tabla 8.** Cargas calculadas de la integración de los picos de la voltamperometría cíclica realizado en una solución KOH 1.0 M.

Electrocatalizador	$Q_{Ni(III)}^R (\mu C)$	$Q_{Ni}^O (\mu C)$	$Q_{Pd}^R (\mu C)$	$Q_{H_{UPD}} (\mu C)$
$Pd_2Ni_1/C$	---	---	1353.0	709.1
$Pd_1Ni_1/C$	93.8	---	677.2	553.8
$Pd_{0.5}Ni_1/C$	310.4	7.4	709.1	745.8
$Pd_{0.25}Ni_1/C$	457.8	120.4	297.1	300.9
$Pd_2Ni_1/C-300\text{ °C}$	76.4	---	977.5	1053.0
$Pd_2Ni_1/C-400\text{ °C}$	381.3	161.4	265.2	769.2
$Pd_2Ni_1/C-500\text{ °C}$	522.1	206.9	826.3	1870.0
$Pd_2Ni_1/C-600\text{ °C}$	309.5	23.9	382.2	1322.0
$Pd_2Ni_1/C-500\text{ °C}$	522.1	206.9	826.3	1870.0
$Pd_1Ni_1/C-500\text{ °C}$	643.2	188.3	507.2	1383.0
$Pd_{0.5}Ni_1/C-500\text{ °C}$	1081.0	995.6	196.9	822.7
$Pd_{0.25}Ni_1/C-500\text{ °C}$	1151.0	1520.0	118.8	182.1

La Tabla 9 resume los valores de área superficial de Ni y Pd. Como era de esperar en los materiales crudos entre mayor es el contenido de Pd, su  $A_{Pd}$  es mayor,

a excepción del Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C que muestra un área ligeramente superior a Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, pero sin superar al valor de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C.

Al comparar los resultados de  $A_{Pd}$  de los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C tratados térmicamente, se observa que el resultado mejor es obtenido con el catalizador calcinado a 500 °C, dado que cuenta con los valores mejores tanto de reducción de Ni como de desorción de hidrógeno.

Una vez tratados, todos los materiales tienen un área superficial de Ni mayor, pero una disminución de área superficial de Pd, reafirmando el hecho de que el tratamiento térmico cambia la estructura del catalizador, resultando en una superficie con cantidad mayor de Ni expuesto. Los valores obtenidos por la prueba de desorción de monóxido de carbono muestran un comportamiento similar, ya que la mayoría de las cargas aumenta cuando el material se calcinaba, además que el valor de  $A_{Pd}$  era es más alto cuando los materiales se tratan térmicamente.

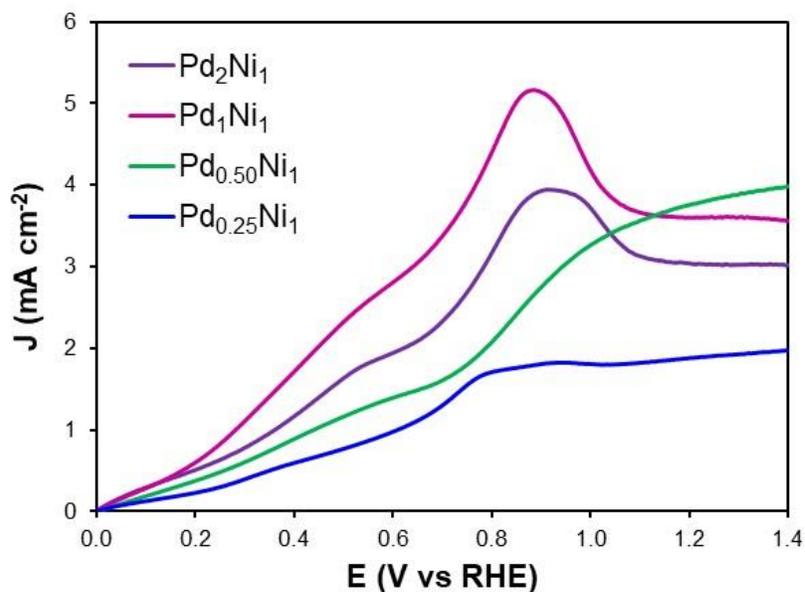
**Tabla 9.** Cálculos de área superficial de Ni y Pd.

	$A_{Ni}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{Pd}$ (cm <sup>2</sup> )
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C	---	3.19
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C	---	1.59
Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.01	1.67
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.23	0.70
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-300 °C	---	2.30
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-400 °C	0.31	0.62
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	0.40	1.94
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-600 °C	0.04	0.90
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	0.40	1.94
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	0.36	1.19
Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	1.93	0.46
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	2.95	0.28

#### 5.4.3 Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH

En la Figura 36 se muestran los voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores crudos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C y

Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C muestran el comportamiento más favorable para la ROH en medio alcalino, alcanzando mejores pendientes y una mayor densidad de corriente en potenciales bajos. En la Tabla 10 se muestran los parámetros cinéticos calculados para todos los catalizadores. Se advierte que los resultados más destacados corresponden a los catalizadores con un contenido mayor de metal noble. Entre éstos, Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C muestra valores destacados en el potencial a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> y la corriente de intercambio de 0.35 V y  $9.78 \times 10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Sin embargo, el valor de densidad de corriente del electrocatalizador Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C es más destacable, obtiene un valor de 2.8 mA cm<sup>-2</sup> a 0.60 V, lo que representa 1.4 veces el de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Si alcanza mayores densidades de corriente a potenciales menores implica que el catalizador es un buen candidato para mejorar la cinética de reacción de la ROH. Si  $J_0$  es muy elevada la resistencia a la transferencia de carga es muy baja, en cambio si  $J_0$  es muy pequeña la resistencia a la transferencia de carga será muy alta. Por lo que Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C se considera como el mejor para esta reacción.



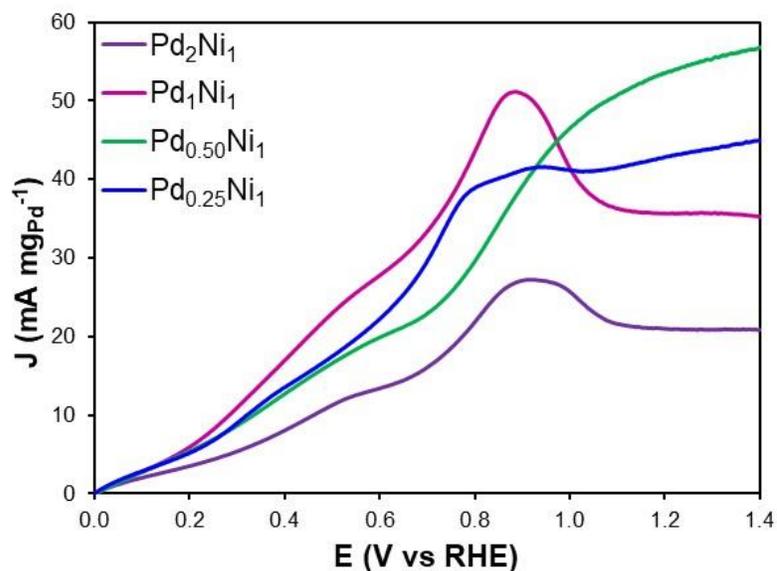
**Figura 36.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores crudos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C.

**Tabla 10.** Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en proporciones PdNi diferentes

	$E_{1.0 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	$J_{0.60 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Pendiente Tafel (mV dec <sup>-1</sup> )	$J_0$ (A cm <sup>-2</sup> )
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.61	0.98	52.93	4.54x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>0.50</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.44	1.40	35.66	6.26x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.28	2.80	38.24	9.31x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C	0.35	1.98	44.16	9.78x10 <sup>-5</sup>

El valor de pendientes Tafel de todos los catalizadores se encuentran cercanos en el intervalo de 40 a 60 mV dec<sup>-1</sup>. De acuerdo con las observaciones de Cong y colaboradores, valores de pendiente Tafel cercanos a 30 mV dec<sup>-1</sup> indican que el paso determinante de la reacción es la etapa de Tafel, por lo cual es lógico concluir que estos catalizadores favorecen la ROH por medio del mecanismo de Tafel-Volmer. Debido a que en este mecanismo el hidrógeno debe adsorberse en la superficie del catalizador, en todos estos materiales el valor de energía de enlace de hidrógeno será una variable importante que tomar en cuenta.<sup>19</sup>

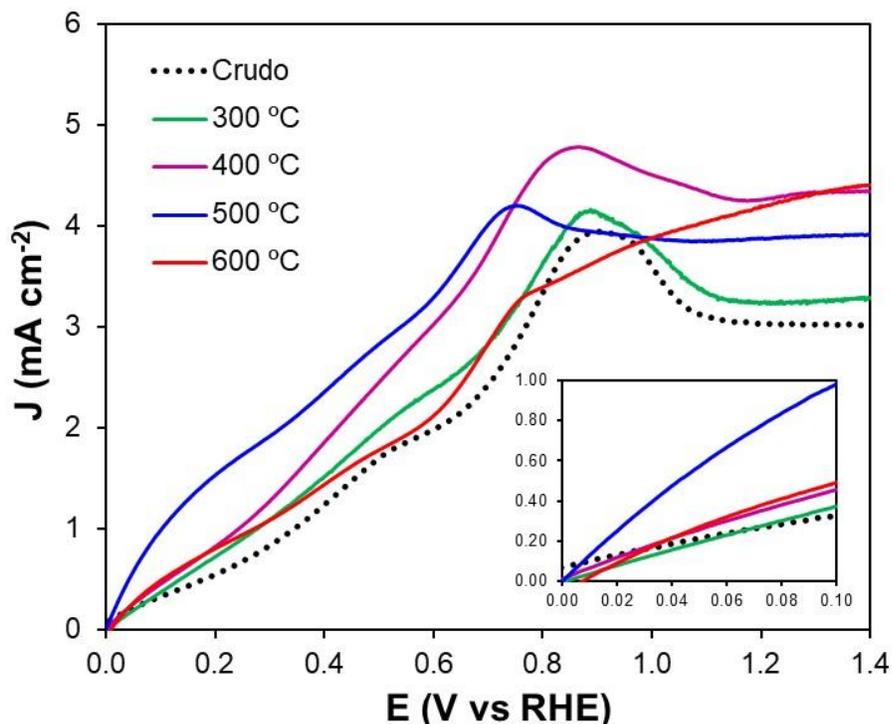
En la Figura 37 se presentan los voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> para los catalizadores crudos de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. La actividad esta expresada en corriente másica. El Ni juega un papel fundamental en mejorar la ROH, la introducción del metal oxofílico modifica las propiedades del material favoreciendo la actividad de los materiales. El comportamiento mejor se obtiene con el catalizador Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, postulándose como un buen prospecto para su uso como catalizador en celdas de combustible de membrana alcalina.



**Figura 37.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en  $H_2$  para los catalizadores crudos de  $Pd_2Ni_1/C$ ,  $Pd_1Ni_1/C$ ,  $Pd_{0.50}Ni_1/C$ ,  $Pd_{0.25}Ni_1/C$ . Actividad expresada en corriente másica.

En la Figura 38 se muestran las curvas de polarización para la ROH del catalizador  $Pd_2Ni_1/C$  crudo y tratado térmicamente a temperaturas diferentes. El tratamiento térmico favorece la actividad electrocatalítica mejorándola conforme se incrementa la temperatura de 300 °C, 400 °C y 500 °C. A una temperatura de 600 °C la actividad se ve desfavorecida, principalmente porque los defectos que se producen en la estructura a temperaturas mayores decrementan la actividad del material. De modo que el valor más alto de corriente a potenciales bajos se obtiene con el catalizador  $Pd_2Ni_1/C$ -500 °C, esto se observa de forma más clara en el acercamiento en la parte inferior derecha, donde se ve la densidad de corriente a potenciales muy bajos, el catalizador  $Pd_2Ni_1/C$ -500 °C alcanza valores de densidad de corriente mucho más altos que el material tratado a otras temperaturas. Este resultado concuerda con lo obtenido por Monserrat y Wickman, donde la temperatura óptima de 500 °C se explicó como un efecto del grado de aleación. Las aleaciones recocidas suelen exhibir una interdifusión mayor mediada por defectos a temperaturas de recocido de alrededor de 0.3 de las temperaturas de fusión. Por lo tanto, para Ni (1455 °C) y Pd (1555 °C), 500 °C cae en el intervalo de temperatura en el que tiene lugar la mezcla atómica mayor por difusión,

lo que da como resultado un grado mayor de aleación superficial. De manera similar, el aumento del tamaño de los cristalitas con el aumento de la temperatura de recocido podría ser la razón por la que disminuye la actividad después de 500 °C.<sup>30</sup>



**Figura 38.** Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución KOH 0.1 M saturada en  $\text{H}_2$  para los catalizadores de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C.

Los resultados de desorción de CO y  $A_{Pd}$  muestran que los materiales  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$  tienen un contenido de Pd mayor en las nanopartículas, dando como resultado una cantidad mayor de sitios catalíticos para la adsorción y desorción de hidrógeno. Este también fue corroborado por DRX, donde al analizar el pico de 40.1°, característico del plano Pd (111), en la intensidad aumenta de acuerdo con su proporción en el catalizador. La técnica de desorción de monóxido aporta más información sobre el área electroquímicamente activa, donde los catalizadores  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$  presentan valores más altos de carga en el pico de desorción de monóxido. Además, las voltamperometrías cíclicas realizadas en parte como

activación del material llevaron a observar el buen desempeño de estos materiales en los picos de adsorción desorción de hidrógeno. Lo anterior postula a este par de materiales como los mejores, por lo que las pruebas relativas a tratamiento térmico se hicieron partiendo del conocimiento de que a estas proporciones se obtienen los resultados mejores.

En los materiales PdNi los resultados de DRX muestran cambios en la estructura cristalina del metal, incrementando el tamaño de cristal de ambos metales. El porcentaje de cristalinidad aumenta también. Las señales presentan mayor variación en el ancho de los picos de las señales característico de Pd y Ni a 500 °C y 600 °C. Además, las pruebas de desorción de monóxido de carbono muestran también un incremento en  $A_{Pd}$  con el tratamiento térmico. Asimismo, los resultados de voltamperometría cíclica muestran que el material Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500 °C tiene señales buenas en adsorción desorción de hidrógeno. Tomando en cuenta todo esto se puede sugerir que la temperatura óptima en el tratamiento térmico para el catalizador bimetalico Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C es de 500 °C.

Lo anterior concuerda con la conclusión de Sung y colaboradores. En su estudio de materiales PtCo encontraron que a temperaturas menores a 500 °C estos metales no alcanzaban el máximo grado de interdifusión, el grado adecuado solamente se presentaba a temperaturas mayores. El resultado de DRX demuestra que conforme la temperatura de tratamiento aumenta el Co se va incorporando por sustitución en la estructura cristalina fcc del Pt.<sup>38</sup> Por último, es sabido que el tratamiento térmico introduce vacancias de níquel en la superficie del catalizador, lo que da como resultado una conductividad eléctrica mejorada y una transferencia de carga eficiente.<sup>39</sup>

Los parámetros cinéticos del catalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C se presentan en la Tabla 11, aquí se puede apreciar la superioridad del material tratado a 500 °C sobre los recocidos a otras temperaturas. El material tratado a 500 °C exhibe el potencial menor a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> y la densidad de corriente de intercambio mayor (alcanzando un valor 3.5 veces mayor que el

catalizador crudo), por lo tanto, la resistencia a la transferencia de carga de este material será mucho menor favoreciendo la ROH.

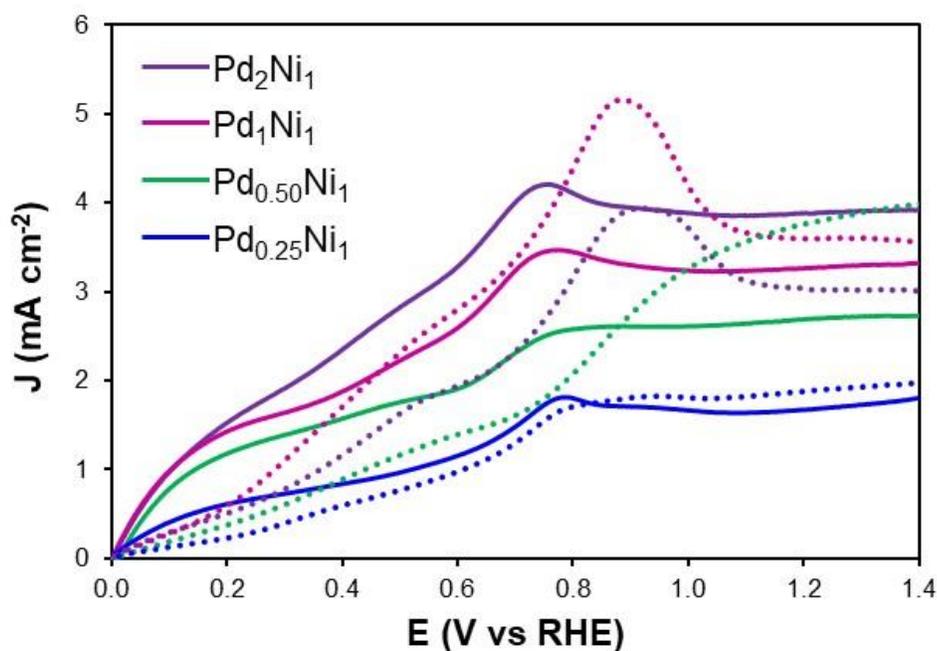
Los valores de pendientes Tafel en el intervalo de los 40 a 60 mV dec<sup>-1</sup> indican que el paso determinante de la ROH es el paso de Tafel y, por lo tanto, el mecanismo de Tafel-Volmer domina en la ROH.

Todos los materiales recocidos muestran una mejora en sus parámetros cinéticos sobre el crudo, quedando en el siguiente orden: Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500 °C < Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-400 °C < Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-600 °C < Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-300 °C < Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo.

**Tabla 11.** Parámetros cinéticos para la ROH del electrocatalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo y calcinado a temperaturas diferentes.

	$E_{1.0 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	$J_{0.60 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Pendiente Tafel (mV dec <sup>-1</sup> )	$J_o$ (A cm <sup>-2</sup> )
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C crudo	0.35	1.98	44.16	9.78x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-300 °C	0.28	2.38	54.83	11.09x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-400 °C	0.24	3.03	59.91	14.73x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500 °C	0.10	3.29	52.02	34.19x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-600 °C	0.27	2.13	53.12	20.58x10 <sup>-5</sup>

Una vez determinado que 500 °C es la temperatura óptima de tratamiento térmico, se procedió a hacer este tratamiento a los otros materiales: Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C. Los resultados de actividad en la ROH de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos y calcinados a 500 °C se muestran en la Figura 39. Las curvas de polarización son a 1600 rpm en KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub>. Todos los materiales presentan mejoras notables en su actividad. Se visualiza el incremento de la pendiente a potenciales menores respecto a los materiales en crudo, lo cual señala un aumento de la densidad de corriente a potenciales menores, apuntando a un mejor comportamiento en AEMFC.



**Figura 39.** Actividad en la ROH de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 rpm en KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub>.

En la Tabla 12 se muestran los parámetros cinéticos para la ROH de los cuatro catalizadores PdNi con proporciones diferentes tratados térmicamente a 500 °C. Comparado con los parámetros mostrados en la Tabla 10, todos mejoran los parámetros cinéticos con el tratamiento térmico. Por ejemplo, la densidad de corriente de intercambio aumentó de 3 a 5 veces con el tratamiento térmico, este valor es un indicio claro de la resistencia de transferencia de carga, entre más alto aumenta su eficiencia como catalizador en ánodo de celda de combustible. Los valores de pendientes Tafel se mantuvieron similares, por lo que el mecanismo por el cual ocurre la ROH no ha sufrido cambios. Cabe destacar que el catalizador Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C obtuvo un valor de  $J_0$  de  $32.25 \times 10^{-5}$  y una  $J_{0.60 \text{ V}}$  de 1.91, valores muy buenos considerando la baja proporción que tiene este material de Pd. Además, los potenciales necesarios para alcanzar 1 mA cm<sup>-2</sup> son más bajos en todos los catalizadores, hasta 0.10 V en el caso de Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C. Es notorio que estos dos últimos catalizadores producen los mejores resultados en parámetros

cinéticos y sus gráficas nos dan una señal de su efectividad. Sin embargo, dada la cantidad de Pd necesaria para producirlos, y el mejor resultado obtenido con Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C en corriente de intercambio, 35.49x10<sup>-5</sup> A cm<sup>-2</sup>, se propone a éste como el electrocatalizador óptimo para ser utilizado en ánodo de celda de combustible de membrana alcalina. La cantidad menor de metal noble tiene un efecto positivo en sentido económico, facilitando de esta manera sus aplicaciones a escala mayor en celdas de combustible.

**Tabla 12.** Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en proporciones diferentes PdNi calcinados a 500 °C

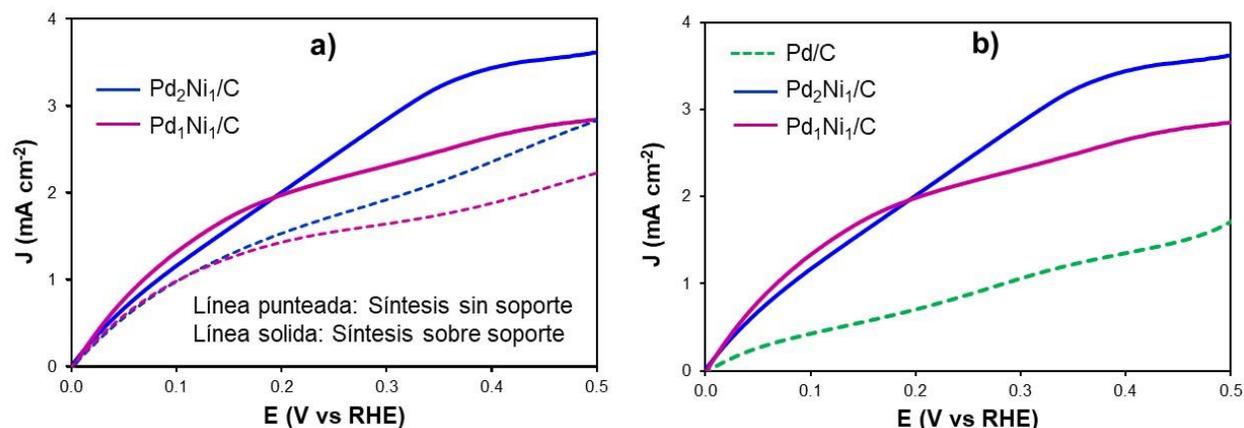
	$E_{1.0 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	$J_{0.60 \text{ V vs RHE}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Pendiente Tafel (mV dec <sup>-1</sup> )	$J_0$ (A cm <sup>-2</sup> )
Pd <sub>0.25</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.52	1.16	49.63	12.92x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>0.50</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.15	1.91	39.63	32.25x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.10	2.60	36.12	35.49x10 <sup>-5</sup>
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /C-500°C	0.10	3.29	52.02	34.19x10 <sup>-5</sup>

#### 5.4.4 Electrocatalizadores PdNi soportados sobre C

En base a los resultados previos, se sintetizaron los catalizadores Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C realizando la síntesis de NPs PdNi soportadas sobre C, metodología en la que se prepara primero la plantilla de Ni soportada sobre C y posteriormente se añade el Pd. A estos materiales también se les dio tratamiento térmico a 500 °C.

En la Figura 40a se muestran los voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH en una solución 0.1 M de KOH saturada en H<sub>2</sub> de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C calcinados a 500 °C sintetizados sobre C (línea sólida) y los materiales sintetizados con el prime metodo, que fueron sintetizados como NPs y después impregnados sobre C (línea punteada). Las curvas de polarización en la ROH muestran claramente que el catalizador bimetálico soportado sobre C muestra mayor

densidad de corriente. En la Figura 40b se muestran las curvas de polarización obtenidas con los catalizadores sintetizados sobre C y el comparativo con el Pd/C comercial. Es evidente que los catalizadores bimetalicos presentan mayor densidad de corriente y corrimiento a potenciales más bajos en la ROH.



**Figura 40.** a) Actividad en la ROH de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C calcinados a 500 °C sintetizados sobre C (línea sólida) y los mismos catalizadores, pero sintetizados como nanopartículas y después impregnados sobre C (línea punteada). b) Comparación de los catalizadores bimetalicos soportados sobre C y el catalizador comercial Pd/C 20%. Curvas de polarización a 1600 rpm en KOH 0.1 M saturada en H<sub>2</sub>.

En la Tabla 13 se muestran los parámetros cinéticos de los materiales Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C sintetizados sobre el soporte de C (en negritas) y sus homólogos que se sintetizaron como nanopartículas y después se impregnaron sobre C tratadas a 500 °C, además del catalizador monometálico Pd(20%)/C comercial. Los catalizadores Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500°C soportados sobre C presentan  $J_0$  mejor que el electrocatalizador monometálico de Pd/C, tienen potencial mejor para alcanzar 1.0 mA cm<sup>-2</sup>, densidad de corriente y densidad de corriente de intercambio mayor, lo que implica una resistencia menor a la transferencia de carga y un mejor desempeño como catalizador para ánodo en celda de combustible.

Los electrocatalizadores sintetizados sobre C preparando primero la plantilla de Ni soportada sobre C y añadiendo el Pd, presentan desempeño mejor que aquellos en que se sintetizaron las nanopartículas bimetalicas y después se impregnaron sobre C.

Esto se evidencia en el potencial para alcanzar  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  se reduce a  $0.084 \text{ V}$  y  $0.069 \text{ V}$  para los catalizadores  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , respectivamente. También la densidad de corriente de intercambio se incrementa a  $40.60 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  y  $51.10 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , respectivamente.

De acuerdo con estos resultados se muestra que el catalizador con propiedades electrocatalíticas mejores en la ROH es el  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}-500^\circ\text{C}$  sintetizado sobre C.

**Tabla 13.** Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores PdNi sintetizados sobre C y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  (en negrita) y los mismos catalizadores sintetizados como nanopartículas y después impregnados sobre C ketjenblack.

	$E_{1.0 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	$J_{0.60 \text{ V vs RHE}}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Pendiente Tafel ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$J_o$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )
Pd/C comercial	0.284	1.72	44.51	$19.90 \times 10^{-5}$
<b><math>\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}-500^\circ\text{C}</math></b>	<b>0.069</b>	<b>2.85</b>	<b>39.71</b>	<b><math>51.10 \times 10^{-5}</math></b>
<b><math>\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}-500^\circ\text{C}</math></b>	<b>0.084</b>	<b>3.62</b>	<b>44.22</b>	<b><math>40.60 \times 10^{-5}</math></b>
$\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}-500^\circ\text{C}$	0.100	2.60	36.12	$35.49 \times 10^{-5}$
$\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}-500^\circ\text{C}$	0.100	3.29	52.02	$34.19 \times 10^{-5}$

## CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron exitosamente cuatro electrocatalizadores basados en nanopartículas PdNi con proporciones metálicas diferentes. Se comprobó por SEM que los catalizadores tienen morfología esférica.
- ✓ Los catalizadores Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C después del tratamiento térmico tienen una mayor cantidad de Pd expuesto, exhiben un ECSA aproximadamente 3 veces mayor.
- ✓ En DRX se observaban modificaciones principalmente en los picos de los planos cristalinos Pd 111 y Ni 111, estas modificaciones señalan cambios en la estructura de los materiales estudiados.
- ✓ De los cuatro catalizadores sintetizados: Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, el catalizador Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub> es el que presentó actividad mejor electrocatalítica para la ROH.
- ✓ Se estudió el efecto del tratamiento térmico sobre la actividad para la ROH del catalizador Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, encontrándose que la temperatura óptima de calcinación fue 500 °C.
- ✓ Todos los electrocatalizadores bimetálicos PdNi/C en proporciones metálicas distintas se sometieron a tratamiento térmico a 500 °C y en todos los casos mejoraron la actividad electrocatalítica para la ROH. El electrocatalizador con mejores propiedades catalíticas para la ROH fue el Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C -500 °C.
- ✓ La estrategia de síntesis del electrocatalizador sobre el soporte carbonáceo es mejor que la de sintetizar las NPs y después impregnarlas sobre el soporte carbonáceo.
- ✓ El electrocatalizador seleccionado para probarse como ánodo en una AEMFC fue Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C -500 °C

---

## VI. BIBLIOGRAFIA

1. Roldan, J. *Fuentes de energía*; Editorial Paraninfo: Madrid, 2008; p 2-5
2. Rincón, E.; García, J.; Bermúdez, J. Estado del arte de las celdas de combustible *Rev. Colomb. Tecno.* **2020**, *33*, 36-49
3. Cibercita en: <http://www.fuelcells.org/fuel-cells-and-hydrogen/types/>, **2018**
4. Sundmacher, K. Fuel cell engineering: toward the design of efficient electrochemical power plants *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10159-10182.
5. Dicks, A.; Rand, D. *Fuel Cell Systems Explained*; Sussex Occidental: Wiley, 2018; p 1-5
6. Yang, Q.; Xiaohong, X.; Wenzhen, L.; Yuyan, S. Electrocatalysts development for hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism understanding to materials design *Chinese Journal of Catalysis* **2021**, *42*, 2094–2104.
7. Trasatti, J. *Electroanal. Chem* **1972**, *39*, 163-184
8. Hulla, J.; Hayes, A. Nanotechnology: History and future *HET* **2015**, *34*, 1318–1321.
9. Kusada, K.; Kitagawa, H. A route for phase control in metal nanoparticles: a potential strategy to create advanced materials *Adv. Mat.* **2016**, *28*, 1129-1142.
10. Lim, B.; Jiang, M.; Tao, J.; Camargo, P.; Zhu, Y.; Xia, Y. Shape-controlled synthesis of pd nanocrystals in aqueous solutions *Adv. Func. Mat.* **2009**, *19*, 189-200.
11. Aguilar, A.; Zanella, R. Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones *Mundo Nano* **2017**, *10*, 72-92.
12. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles *Chem. Rev.* **2008** *108*, 845-910

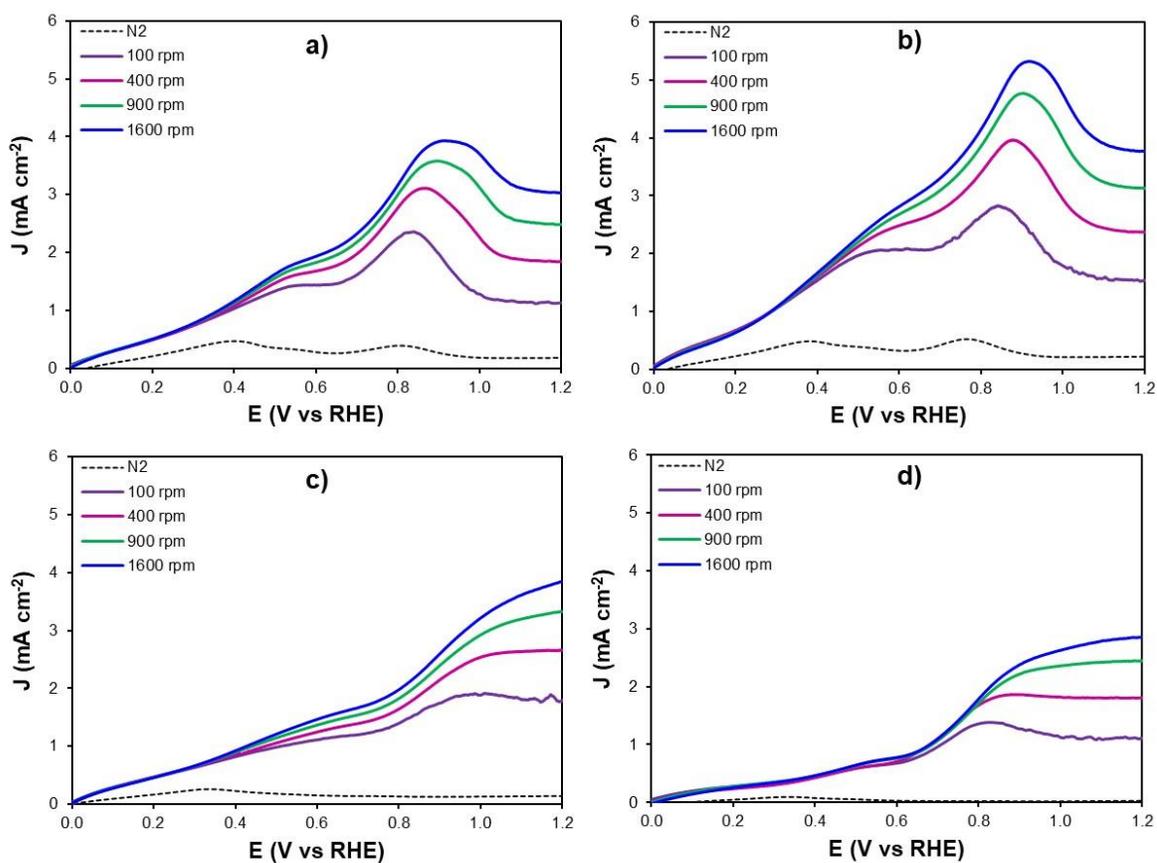
- 
13. Ramírez Sanabria, A. E.; Rodríguez Pérez, J. R. Catalizadores organometálicos en la industria química *Publicaciones E Investigación* **2015**, *9*, 51-64.
  14. Chang, R. *Chemistry*; The McGraw-Hill Companies, Inc, 2013; p 601-607.
  15. Vante, A. *Electroquímica y electrocatálisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones* Buenos Aires, 2002; p 55-67.
  16. Hernández, P. Diseño de electrocatalizadores PtM/C (M = Au, Ru, Co) para la reacción de electroreducción de O<sub>2</sub>. Relevancia en pilas de combustible poliméricas alimentadas por hidrógeno o metanol. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2009, p 18-35.
  17. Cong, Y.; Yi, B.; Song, Y. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: from mechanism to recent electrocatalysts *Nano Energy* **2017**, *44*, 288-303.
  18. Strmcnik, D.; Uchimura, M.; Wang, C.; Subbaraman, R.; Danilovic, N.; Vliet, D.; Paulikas, A.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 300-306.
  19. Lu, S.; Zhuang, Z. Investigating the influences of the adsorbed species on catalytic activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5156–5163.
  20. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Zhuang, L. Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 177-181.
  21. Campos, C.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Alonso-Vante, N. Alkaline hydrogen electrode and oxygen reduction reaction on Pt<sub>x</sub>Ni nanoalloys *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *857*, 113449.
  22. Alonso-Vante, N.; Yang, H.; Vogel, W.; Lamy, C. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported pt-ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 11024-11034.

- 
23. Shen, L.; Lu, B.; Qu, X.; Ye, J.; Zhang, J.; Yin, S.; Sun, S.; Does the oxophilic effect serve the same role for hydrogen evolution/oxidation reaction in alkaline media? *Nano Energy* **2019**, *62*, 601-609.
24. Liu, D.; Lu, S.; Xue, Y.; Guan, Z.; Fang, J.; Zhu, W.; Zhuang, Z. One-pot synthesis of IrNi@Ir core-shell nanoparticles as highly active hydrogen oxidation reaction electrocatalyst in alkaline electrolyte *Nano Energy* **2019**, *59*, 26-32.
25. Alesker, M.; Page, M.; Shviro, M.; Paska, Y.; Gershinsky, G.; Dekel, D.; Zitoun, D. Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell *J. Power Sources* **2016**, *304*, 332-339.
26. Bakos, I.; Paszternák, A.; Zitoun, D. Pd/Ni synergistic activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline conditions *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 1074-1082.
27. Qui, Y.; Xin, L.; Li, Y.; McCrum, I.; Guo, F.; Ma, T.; Li, W. Bcc-Phased PdCu alloy as a highly active electrocatalyst for hydrogen oxidation in alkaline electrolytes *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16580–16588
28. Montserrat, G.; Wickman, B. PdNi thin films for hydrogen oxidation reaction and oxygen reduction reaction in alkaline media *Electrochim. Acta* **2022**, *420*, 140425
29. Fanning, P.; Vannke, A. A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation *Carbon* **1993**, *31*, 721-730.
30. Stein, A.; Wang, Z.; Fierke, M. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 265-293.
31. Rubinson, K.; Rubinson, J. *Analisis Instrumental*; Pearson Educacion: Madrid, 2001; p 299, 300.
32. Skoog, D. *Principios de análisis instrumental*; Cengage Learning, 2009; p 894-900.

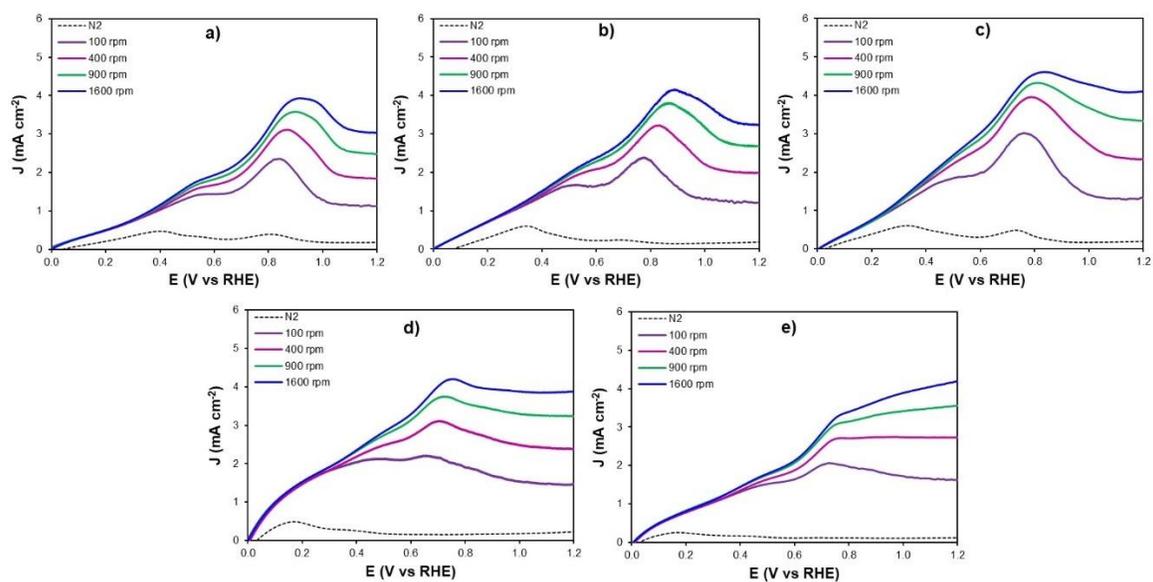
- 
33. Woods, R. En: *Electroanalytical Chemistry: a series of advances*; Bard, A. J., Ed.; Electroanalytical chemistry: a series of advances: New York, 1976; pp 9-10.
34. Grden, M.; Lukaszewski, M.; Jerkiewicz, G.; Czerwinnski, A. Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7583–7598.
35. Wang, H.; Abruña, H. Designing synergistic electrocatalysts for H<sub>2</sub> oxidation and evolution reactions in alkaline media *J. Phys. Chem.* **2021**, *125*, 7188-7203.
36. Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L. Pt-Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 177-181.
37. Wang, R.; Li, H.; Ji, S.; Wang, H.; Lei, Z. Pt decorating of PdNi/C as electrocatalysts for oxygen reduction *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1519–1522.
38. Sung D.; Robertson A.; Warner J.; Ouk S.; Kim H. Low-temperature chemical vapor deposition synthesis of pt-co alloyed nanoparticles with enhanced oxygen reduction reaction catalysis *Adv. Mat.* **2016**, *28*, 7115-7122.
39. Yang Y.; Huang Y.; Zhou S.; Liu Y.; Shi L.; Isimjan T.; Yang X. Delicate surface vacancies engineering of Ru doped MOF-derived Ni-NiO@C hollow microsphere superstructure to achieve outstanding hydrogen oxidation performance *J. Energy Chem.* **2022**, *72*, 395-404.

## VII. ANEXOS

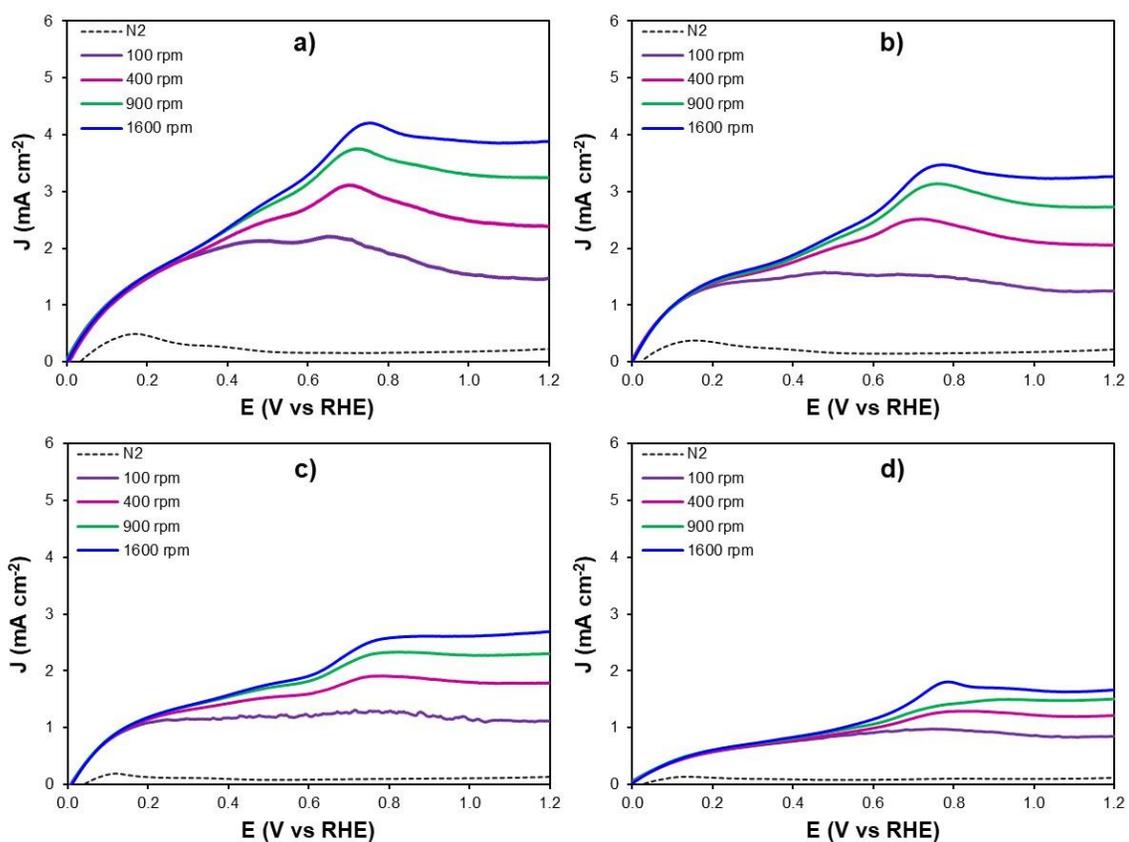
## Anexo I



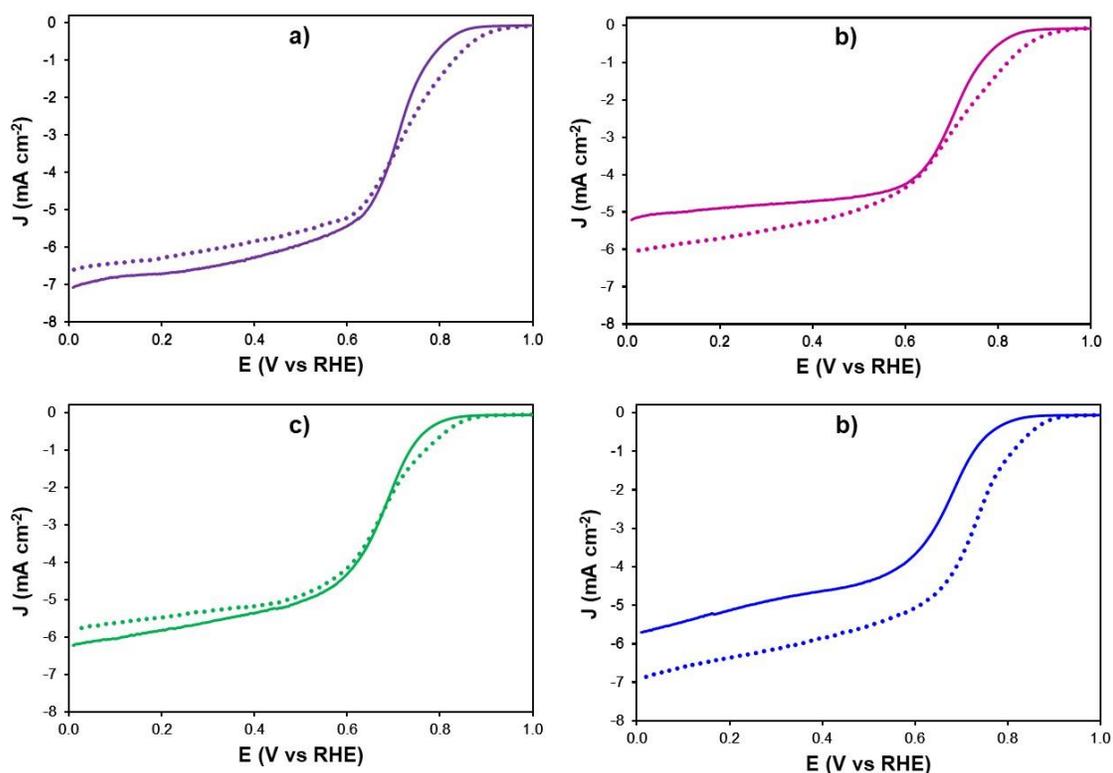
**Figura 41.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución KOH 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores crudos de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C.



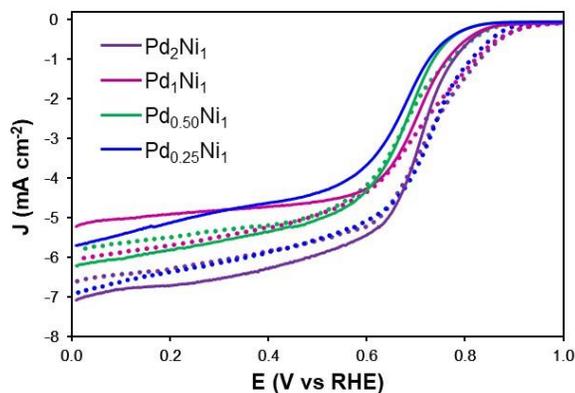
**Figura 42.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución 0.1 M KOH 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudo, b) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-300 °C, c) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-400 °C, d) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-500 °C y e) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C-600 °C



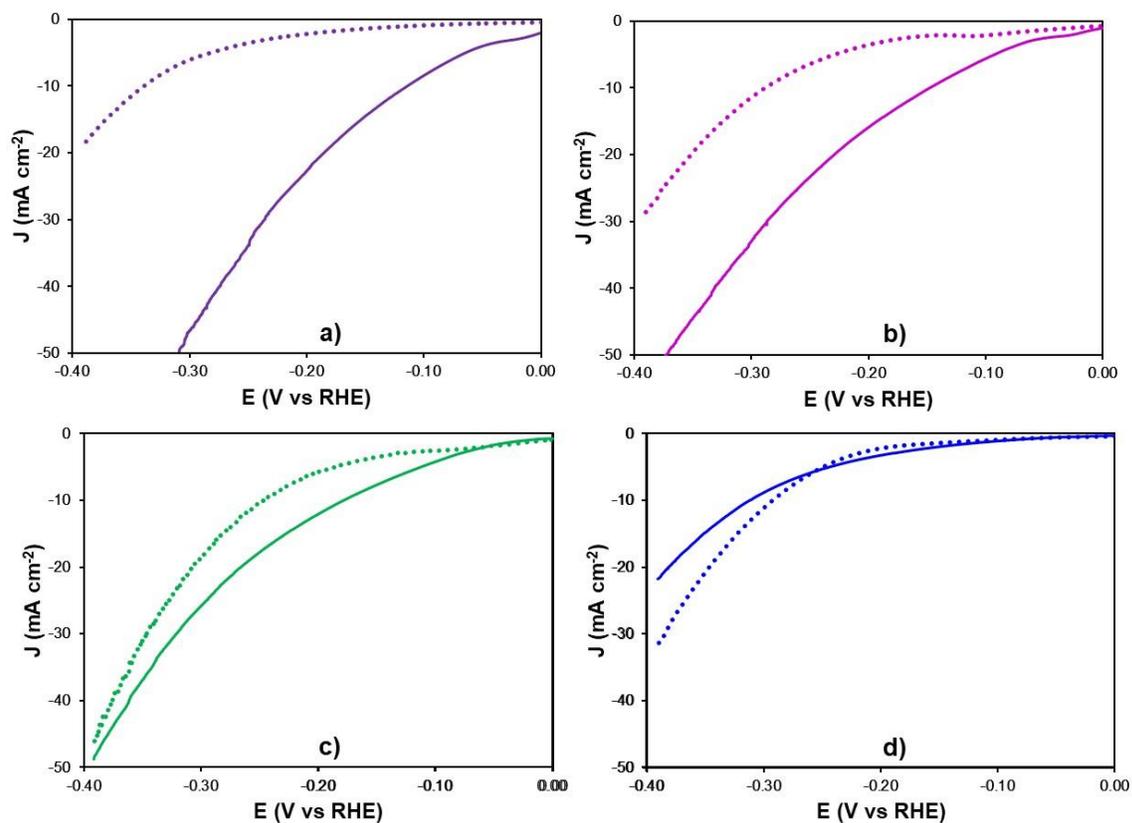
**Figura 43.** Voltamperogramas de barrido lineal para la ROH en una solución 0.1 M OH<sup>-</sup> 0.1 M a velocidades de rotación diferentes para los catalizadores calcinados a 500 °C de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C, d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C.



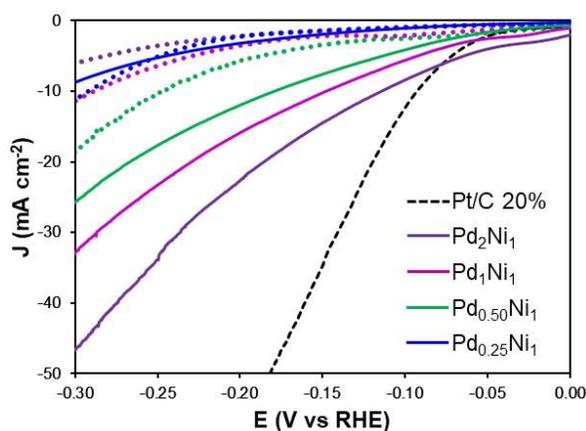
**Figura 44.** Comparación de la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los catalizadores de a)  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ , b)  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , c)  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$  y d)  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  crudos (línea punteada) y calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 RPM en KOH 0.1 M saturada en  $\text{O}_2$



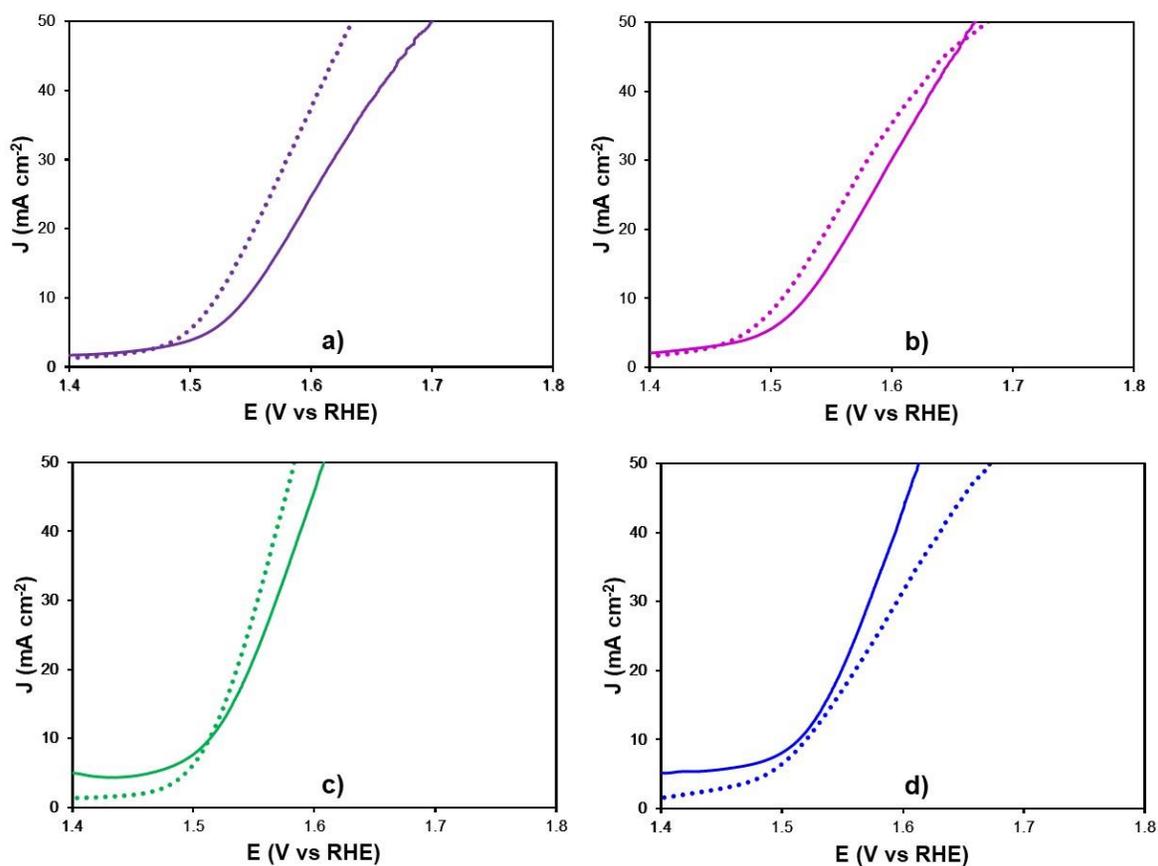
**Figura 45.** Comparación de la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) de los catalizadores de  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$  y  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  crudos (línea punteada) y calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (línea sólida). Curvas de polarización a 1600 RPM en KOH 0.1 M saturada en  $\text{O}_2$



**Figura 46.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) de los catalizadores de a)  $\text{Pd}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ , b)  $\text{Pd}_1\text{Ni}_1/\text{C}$ , c)  $\text{Pd}_{0.50}\text{Ni}_1/\text{C}$  y d)  $\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_1/\text{C}$  crudos (línea punteada) y calcinado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (línea sólida). Curvas de polarización a  $10\text{ mV s}^{-1}$  en  $\text{KOH } 1.0\text{ M}$  saturada en  $\text{N}_2$ .

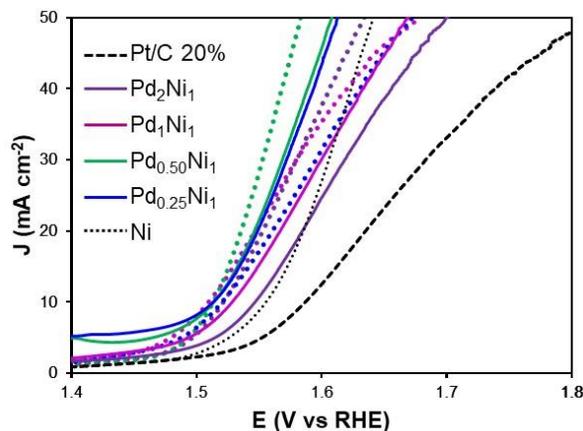


**Figura 47.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub>.



**Figura 48.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (REO) de los catalizadores de a) Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, b) Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, c) Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y d) Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C

crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub>

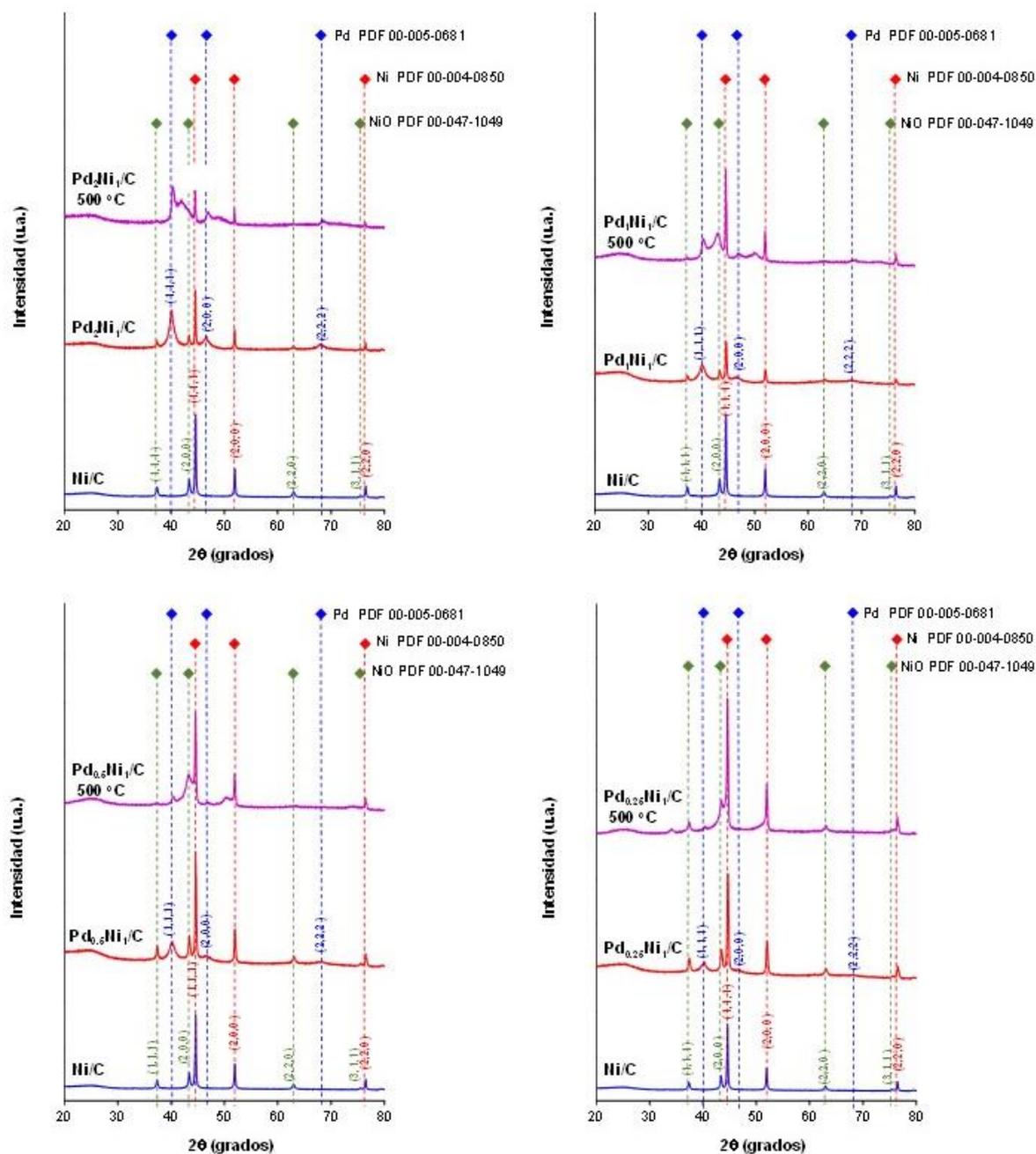


**Figura 49.** Comparación de la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (REO) de los catalizadores de Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.50</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C crudos (línea punteada) y calcinado a 500 °C (línea sólida). Curvas de polarización a 10 mV s<sup>-1</sup> en KOH 1.0 M saturada en N<sub>2</sub>

## Anexo II

La Figura 50 muestra los Patrones de DRX para cada uno de los catalizadores diseñados en el presente proyecto, tanto en crudo como en su versión tratada a una temperatura óptima de 500 °C, demostrada por medio de los estudios electroquímicos de actividad. En todos los casos resulta evidente las modificaciones que sufren los picos, especialmente la señal para el plano 111 de Pd, así como en la del plano 200 de NiO. El aumento en la altura y definición de los picos es indicativo del aumento en la cristalinidad del material. Además, el ensanchamiento y posterior solapamiento de los picos antes mencionados, es prueba de los cambios en la estructura cristalina. Estos se podrían explicar cómo un aumento en la interdifusión de los metales ya sea por la creación de defectos en la estructura del cristal, o por un cambio en la fase. Se espera entonces que estas reestructuraciones deriven en un cambio en la actividad electrocatalítica de los materiales. Esto último debido a que una transformación en la estructura cristalina supone un cambio en la manera en que los orbitales atómicos de

los metales se solapan, provocando una variación en las densidades de estado dentro del metal, lo cual a su vez resulta en un efecto directo en la manera que un átomo se adsorbe en la superficie.<sup>15</sup> En el caso del proyecto, esto afectará a la energía de enlace hidrógeno-metal, generando diferencias en las corrientes alcanzadas a determinados potenciales.



**Figura 50.** Patrones de DRX de Ni/C, Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C sin tratamiento térmico y Pd<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/C, Pd<sub>0.5</sub>Ni<sub>1</sub>/C y Pd<sub>0.25</sub>Ni<sub>1</sub>/C tratados a 500 °C.