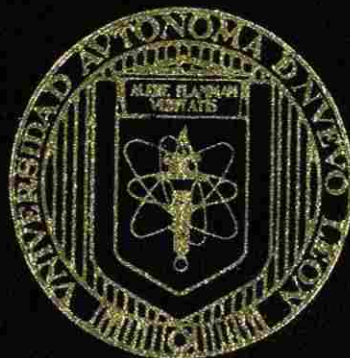


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



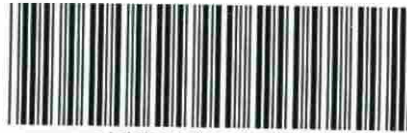
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS  
DE COMBUSTIBLE

POR  
MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑON  
TESIS  
EN OPCION AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2007

FD  
Z6651  
FCFM  
2007  
G37

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES  
MANIOBRADOS PARA CELDAS  
DE COMBUSTIBLE



1020160584



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

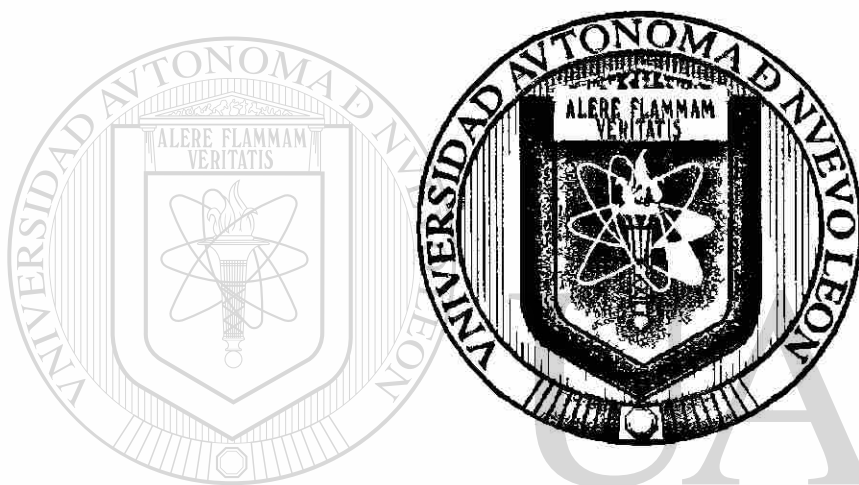


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE.**  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**POR**

**MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑÓN**

**TESIS  
EN OPCIÓN AL GRADO DE :  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

Cd. Universitaria

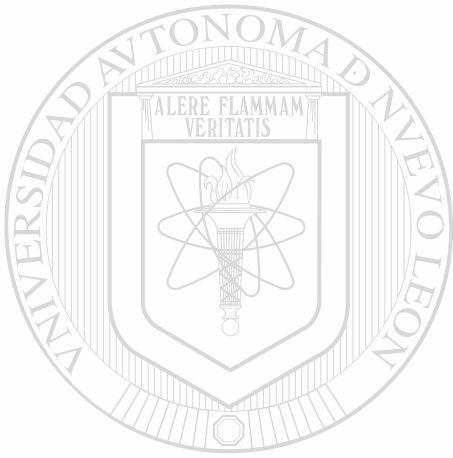
Noviembre de 2007.

1045846

TD  
Z6651  
FCFM  
2007  
.G37



FONDO  
TESIS  
020108



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

14-VIII-08  
M. S. M. S.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE.** ®  
DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

**POR**

**MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑÓN**

**TESIS  
EN OPCIÓN AL GRADO DE :  
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**Cd. Universitaria**

**Noviembre de 2007.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

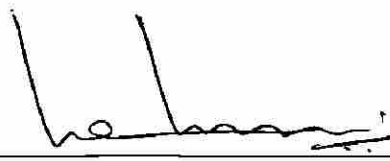
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados para celdas de combustible”** realizada por el Ing. Mauricio Alberto Garza Castañón sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis



---

Asesora  
Dra. Oxana Vasilievna Kharissova




---

Co-asesor  
Dr. Velumani Subramaniam



---

Revisor  
Dr. Ubaldo Ortiz Méndez




---

Revisor  
Dr. Mikhail Basin

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



---

Revisor  
Dr. Edgar Reyes Melo

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre de 2007

## DEDICATORIA

### **A Dios.**

Por darme la fortaleza para superar todas y cada una de las dificultades en el camino de mi vida para poder ser un hombre de bien.

### **A mis padres. Macario y Benita**

Por ayudarme a venir a experimentar la vida en este mundo, por sus desvelos y sacrificios, por la enseñanza de principios y valores que me han formado en el hombre que soy.

### **A mi esposa e hijo. Norma y Mauricio**

Por su maravillosa compañía y por sus palabras de aliento en medio de las dificultades. Por soportar los tiempos difíciles de mis estudios de Doctorado.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



### **A mis hermanos. Oscar, Alfonso, Aracely, Alfredo, Luis, Ana y Laura**

Por su apoyo y por sus palabras de aliento en medio de las dificultades.



## AGRADECIMIENTOS

**Dra. Oxana Vasilievna Kharissova.** Por su acertada dirección y asesoría, por su comprensión, experiencia y amistad. Por haber depositado su confianza en mí y encausar mi trabajo hacia aplicaciones benéficas para el mundo.

**Dr. Velumani Subramaniam.** Por su asesoría, su tiempo y su disponibilidad para que nada nos faltara durante el desarrollo de este trabajo, por su amistad y guía.

**Dr. Ubaldo Ortiz Méndez.** Por sus atenciones y acertados consejos durante la fase experimental de este trabajo, honrado con su experiencia y profesionalismo.

**Dr. Edgar Reyes Melo.** Por su dedicación y atenciones, por tener siempre tiempo para escuchar mis dudas y plantear alternativas y soluciones con su experiencia.

**Dr. Mikhail Basin.** Por su apoyo a lo largo de todo el Doctorado, por sus palabras de aliento y su amistad.

---

**Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses, Dr. Luis Miguel Apátiga y Dra. Genoveva (CFATA-UNAM).** Por su desinteresada colaboración y acertados consejos durante la fase final de este trabajo, por su tiempo y esfuerzo.

**A mis compañeros del DIFI.** Por su amistad desinteresada y por su inigualable compañerismo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al Doctorado en Ingeniería Física Industrial de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas por su apoyo para la realización de este trabajo.

A todos ellos, Muchas gracias.

# ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	4
Resumen.....	6
Capítulo 1.....	9
INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 <i>Objetivos y metas de la presente tesis.</i> .....	9
1.1.1 <i>Objetivo general</i> .....	9
1.1.2 <i>Objetivos particulares</i> .....	9
1.2 <i>Hipótesis de la presente tesis.</i> .....	10
1.3 <i>Contribuciones.</i> .....	12
1.3.1 <i>Contribuciones del procedimiento de simulación computacional.</i> .....	12
1.3.2 <i>Contribuciones del procedimiento experimental.</i> .....	13
Capítulo 2.....	14
ANTECEDENTES.....	14
2.1 <i>Principios de celdas de combustible.</i> .....	14
2.2 <i>Funcionamiento de una celda de combustible.</i> .....	15
2.3 <i>Componentes principales de una celda de combustible.</i> .....	16
2.4 <i>Tipos de celdas de combustible.</i> .....	18
2.4.1 <i>Celda de combustible alcalina.</i> .....	18
2.4.2 <i>Celda de combustible de carbonato fundido.</i> .....	19
2.4.3 <i>Celda de combustible de intercambio de protones.</i> .....	19
2.4.3.1 <i>Celda de combustible de metanol directo.</i> .....	20
2.4.4 <i>Celda de combustible de ácido fosfórico.</i> .....	20
2.4.5 <i>Celda de combustible de óxido sólido.</i> .....	21
2.4.6 <i>Sumario de tipos de celdas de combustible.</i> .....	21
2.5 <i>Problemas inherentes a la operación de una celda de combustible.</i> .....	22
2.5.1 <i>Tamaño de partícula de catalizador.</i> .....	22
2.5.2 <i>Monóxido de Carbono.</i> .....	22
2.6 <i>Técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.</i> .....	26
2.6.1 <i>Método de química húmeda asistida por azúcares.</i> .....	26
2.6.2 <i>Electrodeposición pulsada (PED).</i> .....	27
2.6.3 <i>Deposición electroquímica en condiciones oxidantes (EDOC).</i> .....	28
2.6.4 <i>Erosión iónica.</i> .....	29
2.6.5 <i>Encapsulamiento en dendritas.</i> .....	29
2.6.6 <i>Síntesis asistida por plasma de microondas.</i> .....	30
2.6.7 <i>Ruta sol-gel templada por microemulsión.</i> .....	31
2.6.8 <i>Condensación de gas inerte.</i> .....	31
2.7 <i>Comparación de técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.</i> .....	32
2.8 <i>Técnicas de simulación computacional.</i> .....	34
2.8.1 <i>Técnica de primeros principios.</i> .....	34
2.8.1.1 <i>Breve descripción de módulo CASTEP.</i> .....	35
2.8.2 <i>Técnica de dinámica molecular.</i> .....	35
Capítulo 3.....	36
METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.....	36
3.1 <i>Metodología.</i> .....	36
Capítulo 4.....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
4.1 <i>Introducción.</i> .....	39
4.2 <i>Equipo utilizado.</i> .....	39

4.2.1	Equipo de generación de nanopartículas.....	39
4.2.2	Evaporador al vacío JEOL JEE-400.....	40
4.2.3	Equipo de caracterización.....	41
4.2.3.1	Difractómetro de rayos X.....	41
4.2.3.2	Microscopio de fuerza atómica.....	41
4.2.3.3	Espectrómetro infrarrojo de la transformada de Fourier.....	42
4.2.3.4	Espectrómetro Auger.....	43
4.2.3.5	Celda de combustible tipo PEM.....	43
4.3	<b>Materia prima.....</b>	<b>44</b>
4.3.1	Materia prima utilizada para la obtención de nanopartículas.....	44
4.3.2	Membrana polimérica.....	45
Capítulo 5.....		46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		46
5.1	<b>Resultados de simulación.....</b>	<b>46</b>
5.1.1	Modelación atomística de catalizadores.....	46
5.1.1.1	Modelación atomística de Pt.....	46
5.1.1.2	Modelación atomística de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .....	47
5.1.1.3	Modelación atomística de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	48
5.1.1.4	Modelación atomística de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$ .....	49
5.1.1.5	Modelación atomística de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .....	50
5.1.2	Validación de modelos atomísticos de catalizadores.....	51
5.1.2.1	Validación de modelo atomístico de Pt.....	52
5.1.2.2	Validación de modelo atomístico de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .....	54
5.1.2.3	Validación de modelo atomístico de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	56
5.1.2.4	Validación de modelo atomístico de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$ .....	58
5.1.2.5	Validación de modelo atomístico de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .....	60
5.1.3	Estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno.....	61
5.1.3.1	Capacidad de disociación del $\text{H}_2$ para Pt.....	63
5.1.3.2	Capacidad de disociación del $\text{H}_2$ para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .....	64
5.1.3.3	Capacidad de disociación del $\text{H}_2$ para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	66
5.1.3.4	Capacidad de disociación del $\text{H}_2$ para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$ .....	68
5.1.3.5	Capacidad de disociación del $\text{H}_2$ para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .....	70
5.1.3.6	Sumario de entalpías de reacción para catalizadores.....	72
5.1.4	Estimación de la tolerancia al CO.....	73
5.1.4.1	Tolerancia al CO por parte de Pt.....	77
5.1.4.2	Tolerancia al CO por parte de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .....	79
5.1.4.3	Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	82
5.1.4.4	Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$ .....	84
5.1.4.5	Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .....	86
5.1.4.6	Sumario de tolerancia al CO por catalizadores analizados.....	88
5.1.5	Estimación de la Densidad de estados electrónicos (DOS).....	89
5.2	<b>Resultados experimentales.....</b>	<b>94</b>
5.2.1	Validación estructural de target de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	94
5.2.2	Validación de composición de target de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	97
5.2.3	Síntesis de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	99
5.2.4	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ .....	101
5.2.4.1	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 3 nm.....	101
5.2.4.2	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 4 nm.....	104
5.2.4.3	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 5 nm.....	106
5.2.4.4	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 8 nm.....	108
5.2.4.5	Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 10 nm.....	110
5.2.5	Criterios de selección de nanopartículas catalíticas.....	112
5.2.6	Caracterización por espectroscopia Auger de partículas de 3 nm.....	113
5.2.7	Preparación de ensamble membrana-electrodos (MEA).....	115
5.2.7.1	Preparación de electrodos.....	115
5.2.7.2	Preparación de soportes de carbono para electrodos.....	115
5.2.7.3	Ventajas del método de preparación y arreglo propuesto.....	116
5.2.8	Caracterización por FTIR de Pd-Co-Mo/Si (100) y Pd-Co-Mo/C/Nafion 112.....	119
5.2.9	Caracterización en celda de combustible tipo PEM.....	124
5.2.9.1	Prueba de voltaje de circuito abierto.....	124

5.2.9.2 Prueba con dispositivo eléctrico conectado.....	124
5.3 Costos.....	125
5.3.1 Costo de MEA de Pt.....	125
5.3.2 Costo de MEA de C/Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> /Nafion 112.....	125
5.3.3 Comparación de costos de ensamble membrana-electrodos.....	127
Capítulo 6.....	128
CONCLUSIONES.....	128
6.1 Conclusiones referentes a las hipótesis planteadas.....	128
6.2 Conclusiones generales para el ensamble membrana-electrodos.....	129
6.3 Trabajos futuros.....	131
Referencias.....	132
<u>CURRICULUM VITAE</u> .....	138

### ÍNDICE DE FIGURAS

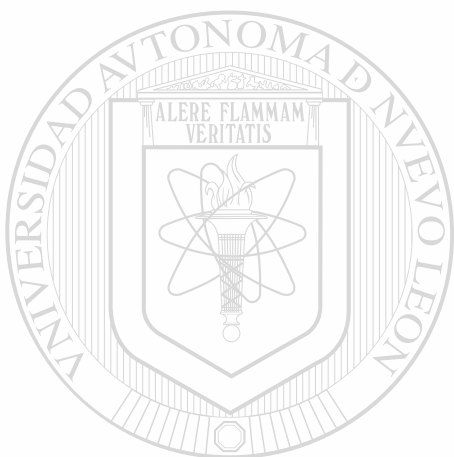
Figura 2.1 Composición esquemática de celda de combustible.....	15
Figura 2.2 Funcionamiento de una celda de combustible. <sup>3</sup> .....	16
Figura 4.1 Configuración de sistema de deposición de nanocluster Nanosys 500. <sup>106</sup> .....	40
Figura 5.1 Modelo atomístico de Pt.....	47
Figura 5.2 Modelo atomístico de Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> .....	48
Figura 5.3 Modelo atomístico de Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> .....	49
Figura 5.4 Modelo atomístico de Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Au <sub>10</sub> .....	50
Figura 5.5 Modelo atomístico de Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> .....	51
Figura 5.6 Patrón de difracción para Pt : a) literatura <sup>96</sup> y b) calculado.....	53
Figura 5.7 Patrón de difracción para Co <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> : a) literatura <sup>114</sup> y b) calculado.....	55
Figura 5.8 Patrón de difracción para Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> : a) literatura <sup>115</sup> y b) calculado.....	57
Figura 5.9 Patrón de difracción para Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Au <sub>10</sub> : a) literatura <sup>116</sup> y b) calculado.....	59
Figura 5.10 Patrón de difracción calculado para Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> .....	60
Figura 5.11 Reactantes Pt (111)-H <sub>2</sub> .....	63
Figura 5.12 Producto Pt (111)-H <sub>2</sub> .....	64
Figura 5.13 Reactantes CoNi (111)-H <sub>2</sub> .....	65
Figura 5.14 Producto CoNi (111)-H <sub>2</sub> .....	66
Figura 5.15 Reactantes Pd-Co-Mo (111)-H <sub>2</sub> .....	67
Figura 5.16 Producto Pd-Co-Mo (111)-H <sub>2</sub> .....	68
Figura 5.17 Reactantes Pd-Co-Au (111)-H <sub>2</sub> .....	69
Figura 5.18 Producto Pd-Co-Au (111)-H <sub>2</sub> .....	70
Figura 5.19 Reactantes Pd-Co-Ni (111)-H <sub>2</sub> .....	71
Figura 5.20 Producto Pd-Co-Ni (111)-H <sub>2</sub> .....	72
Figura 5.21 Cristal de CO.....	75

Figura 5.22 Variación de la energía del Cristal de CO con respecto al parámetro de red. ....	76
Figura 5.23 Superficie (110) de Pt.....	77
Figura 5.24 CO en Super-celda Pt(110) : a) "short-bridge", b) "on-top". ....	78
Figura 5.25 Superficie (110) de CoNi.....	80
Figura 5.26 CO en Super-celda CoNi(110) : a) "short-bridge", b) "on-top". ....	81
Figura 5.27 Superficie (110) de PdCoMo.....	83
Figura 5.28 Super-celda CO/ PdCoMo (110) (short bridge).....	84
Figura 5.29 Superficie (110) del compuesto PdCoAu.....	85
Figura 5.30 Super-celda de CO / PdCoAu (110).....	86
Figura 5.31 Superficie (110) del compuesto PdCoNi.....	87
Figura 5.32 Super-celda de CO / PdCoNi (110).....	88
Figura 5.33 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Pd, (c) Co, (d) Au, (e) Mo, (f) Ni.....	92
Figura 5.34 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Co-Ni, (c) Pd antes y después de la reacción de disociación de hidrógeno.....	93
Figura 5.35 Patrón de difracción de rayos X para Pd-Co-Mo (a) experimental (b) calculado.....	97
Figura 5.36 Espectro Auger de target Pd-Co-Mo.....	98
Figura 5.37 Curvas de producción de nanopartículas por tamaño : (a) 3, (b) 4, (c) 5 y (d) 8 nm.....	100
Figura 5.38 Partículas de Pd-Co-Mo de 3 nm análisis de tamaño.....	103
Figura 5.39 Partículas de Pd-Co-Mo de 4 nm análisis de tamaño.....	105
Figura 5.40 Partículas de Pd-Co-Mo de 5 nm análisis de tamaño.....	107
Figura 5.41 Partículas de Pd-Co-Mo de 8 nm análisis de tamaño.....	109
Figura 5.42 Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm análisis de tamaño.....	111
Figura 5.43 Localización de las regiones de la muestra a analizar por AES.....	113
Figura 5.44 Espectro Auger de Pd-Co-Mo : (a) target, (b) región 1 y (c) región 2 de muestra de partículas de 3 nm.....	114
Figura 5.45 Topografía AFM de Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).....	117
Figura 5.46 Análisis de tamaño de nanopartículas trimetálicas Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).....	118
Figura 5.47 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/Si(100) : (a) 3nm, 75 minutos, (b) 8 nm, 75 minutos.....	120
Figura 5.48 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 : (a) 30 minutos, (b) 8 minutos.....	122
Figura 5.49 Prueba de voltaje de circuito abierto.....	124
Figura 5.50 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos.....	127

#### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Especificaciones de celdas de combustible.....	21
Tabla II. Tamaños promedio de partículas obtenidos por química húmeda asistida por azúcares.....	27
Tabla III. Comparación de algunos métodos de síntesis de nanopartículas.....	33

Tabla IV. Especificaciones de puntas utilizadas. ....	42
Tabla V. Especificaciones técnicas del "kit" PEM Hydro-genius. <sup>112</sup> .....	44
Tabla VI. Entalpías de reacción para los catalizadores analizados. ....	73
Tabla VII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre Pt (110). ....	79
Tabla VIII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre CoNi (110). ....	82
Tabla IX. Cambio en la energía de quimisorción para CO/catalizador. ....	89
Tabla X. Parámetros de sistema Nanosys 500 con blanco de Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> . ....	99
Tabla XI. Verificación dimensional de nanopartículas de Pd <sub>70</sub> Co <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> . ....	101
Tabla XII. Posición de las bandas de absorción experimentales y las reportadas en la literatura. ....	123



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Resumen

El platino (Pt) es el elemento más utilizado como catalizador en las reacciones de oxidación del hidrógeno (HOR) y de reducción del oxígeno (ORR), reacciones importantes en las celdas de combustible de hidrógeno. Sin embargo, el alto costo del Pt como catalizador aunado a su baja tolerancia al monóxido de carbono, una especie contaminante presente en el entorno de operación de una celda de combustible, hacen necesario el desarrollo de catalizadores menos costosos, que posean una mayor durabilidad durante su operación.

Existen en la actualidad muchos trabajos de investigación enfocados al desarrollo de nuevos catalizadores que pretenden reducir la carga de metal precioso e incrementar su tolerancia al CO, mediante el empleo de partículas catalíticas de menor tamaño y cuya composición química consta de dos o más elementos.

Existen en la literatura trabajos enfocados al desarrollo de aleaciones basadas en Pt con otros metales y óxidos metálicos, sintetizados a escala nanométrica con la finalidad de incrementar el área superficial disponible para la catálisis, mencionando la dificultad de alcanzar eficiencias comparables a las del Pt puro, aunque mostrando una mayor capacidad de resistencia al envenenamiento por CO.

Diferentes técnicas de síntesis de aleaciones catalíticas se encuentran reportadas en la literatura, como por ejemplo: la ruta gas-partícula, métodos de química húmeda, encapsulamiento en dendritas, erosión iónica entre otras.

Por otra parte, las técnicas de simulación computacional se han convertido en herramientas útiles para predecir con un alto grado de confiabilidad las propiedades estructurales, termodinámicas, electrónicas y catalíticas de los diferentes tipos de elementos y aleaciones.

En el presente trabajo se utiliza un método de preparación que se apoya en la técnica de simulación computacional de primeros principios para estimar las propiedades estructurales y catalíticas de diferentes aleaciones y compararlas con las propiedades catalíticas del Pt puro. Una vez determinadas las propiedades requeridas de los materiales estudiados, se selecciona la aleación en base a los

critérios de actividad catalítica y de tolerancia al CO, para ser sintetizado a nivel nanométrico (para tener una mayor superficie disponible para la catálisis), y depositado mediante la técnica de condensación de gas inerte (IGC) sobre la membrana de intercambio de protones, Nafion 112<sup>MR</sup>, en ambas caras para ser utilizado como catalizador de las reacciones de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. Después de esto, se deposita sobre la membrana recubierta de nanopartículas catalíticas una capa de carbón hidrofóbico (grafito), que servirá como parte de los electrodos en un ensamble membrana-electrodos (MEA) sin contenido de Pt. La técnica de preparación del ensamble membrana-electrodos propuesta, muestra las ventajas de la síntesis de nanopartículas del compuesto catalítico en



ultra-alto vacío y de la deposición de grafito en condiciones de vacío, sin tener el riesgo de dañar la membrana polimérica por acciones mecánicas o procesos de alta temperatura.

La conclusión más importante de este trabajo de investigación es que la utilización del compuesto tri-metálico  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  tiene una eficiencia del 25 % (con respecto al catalizador de Pt comercial) en condiciones de circuito abierto comparado con la operación de un ensamble comercial con carga de Pt puro, pero es importante remarcar que el  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  tiene una mayor tolerancia al CO, estimación realizada mediante las técnicas de simulación computacional de primeros principios, además de tener un costo mucho menor al del catalizador de Pt, ya que es un catalizador con cero contenido de Pt.

Los resultados de la caracterización en el ambiente real de operación de una celda de combustible tipo PEM muestran un decaimiento en el voltaje entre terminales cuando se le conecta un dispositivo eléctrico, lo cual es consecuencia de la menor disponibilidad de electrones portadores de carga por el reducido espesor de carbono, aunado a la menor capacidad de disociación del hidrógeno en condiciones de circuito abierto. A nivel de preparación del ensamble, este inconveniente puede ser resuelto mediante la deposición de capas de compuestos más reactivos, reduciendo el tiempo de exposición del compuesto tri-metálico a la oxidación del aire y optimizando el electrodo de carbono mediante el empleo de nanotubos o nanofibras de carbono.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Objetivos y metas de la presente tesis.

#### 1.1.1 Objetivo general.

Obtener un ensamble membrana-electrodos (MEA) con una aleación catalítica nanoestructurada seleccionada entre los compuestos  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  y  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$  (M: Au, Mo, Ni), con una adecuada metodología de simulación, síntesis y ensamble.

#### 1.1.2 Objetivos particulares.

1.- Estimar las propiedades de disociación de hidrógeno y quimisorción de CO para los compuestos  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  y  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$  (M: Au, Mo, Ni), y comparar con las obtenidas para Pt puro, por medio de simulación computacional.

2.- Producir por condensación de gas inerte (IGC) nanopartículas catalíticas de tamaño entre 3-10 nm del compuesto elegido de acuerdo con los resultados del punto 1 para ser empleadas como catalizadores en una celda de combustible tipo PEM.

- 3.- Caracterizar el tamaño de las nanopartículas obtenidas mediante AFM.
- 4.- Deposición por IGC de nanopartículas trimetálicas sobre ambas caras de la membrana de nafion 112<sup>MR</sup>.
- 5.- Deposición por arco eléctrico de soporte de carbono en ambas caras de membrana.
- 6.- Caracterizar la composición de ánodo y cátodo mediante espectroscopia Auger y FTIR.
- 7.- Caracterizar MEA en celda de combustible tipo PEM.

## 1.2 Hipótesis de la presente tesis.

La tecnología actual para el desarrollo de catalizadores para su uso en celdas de combustible requiere ser mejorada en los aspectos de eficiencia catalítica y tolerancia al CO.

En el caso de la eficiencia catalítica, algunos trabajos <sup>1, 5</sup> nos muestran que la reducción del tamaño de partícula del catalizador contribuye a incrementar los sitios activos responsables de la catálisis, de lo cual podemos inferir que a medida que

tengamos una mayor área superficial disponible para las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo y de reducción del oxígeno en el cátodo la probabilidad de disociación del hidrógeno por parte del catalizador se incrementará, permitiéndonos emplear menos carga del mismo y consecuentemente reduciendo su costo.

Para la tolerancia al CO, los trabajos reportados <sup>1-7</sup> dejan en claro que las aleaciones de elementos catalíticos como Pt en compuestos bimetálicos, polimetálicos y óxidos contribuyen a incrementar la capacidad del catalizador para tolerar el CO, incrementando con ello su tiempo de vida útil.

La disponibilidad de técnicas computacionales de primeros principios para estimar las propiedades de los materiales nos permite plantear la primera hipótesis: es posible obtener una aleación basada en un metal con buenas propiedades catalíticas para incrementar su probabilidad de disociación de hidrógeno, reducir la carga de metal precioso en el catalizador y con ello su costo, empleando para ello técnicas de modelación atómica y simulación computacional de primeros principios para estimar las propiedades requeridas antes de sintetizar el catalizador, reduciendo con ello el tiempo de desarrollo.

En base a lo discutido con respecto al tamaño de partícula catalítica se plantea la segunda hipótesis: Si el tamaño de partícula de metales con propiedades catalíticas es un factor determinante para la eficiencia del mismo, la obtención de nano-partículas catalíticas de 3-10 nm permitirá reducir la carga de catalizador en el ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) de una celda de

combustible de hidrógeno de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés).

Con respecto a la tolerancia al CO por parte del catalizador, se plantea la tercera hipótesis: Si la aleación de un metal que posee buenas propiedades catalíticas con otros metales u óxidos metálicos incrementa la tolerancia del mismo al CO, entonces la síntesis de nanopartículas a partir de una aleación ternaria permitirá incrementar la tolerancia al CO del ensamble membrana-electrodos (MEA) de una celda de combustible tipo PEMFC.

### **1.3 Contribuciones.**

#### **1.3.1 Contribuciones del procedimiento de simulación computacional.**

Los resultados del procedimiento de simulación computacional demuestran que tener una estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno y de la capacidad de tolerancia al CO para los materiales que se investigan en el presente trabajo como un paso previo a la síntesis y preparación experimental, el tiempo y los recursos materiales para el desarrollo de un catalizador se pueden optimizar, al permitir tener información “a priori” de las propiedades que se requieren de un material.

### 1.3.2 Contribuciones del procedimiento experimental.

Se propone una técnica de preparación por métodos físicos (sin el empleo de precursores químicos dañinos para el medio ambiente) que permitirá tener menos contaminación del catalizador durante el proceso de síntesis, además de someter el ensamble membrana electrodos (MEA) resultante a una menor degradación térmica y mecánica.

Además, el producto final de este trabajo será un ensamble membrana electrodos libre de Pt.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Capítulo 2

### Antecedentes

#### 2.1 Principios de celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de la reacción de un combustible (hidrógeno, metano, gas natural) con un agente oxidante (O<sub>2</sub>, aire) directamente en un flujo de electrones el cual puede ser utilizado para energizar un dispositivo eléctrico o electrónico.<sup>8</sup>

Las celdas de combustible de hidrógeno han sido objeto de amplio estudio<sup>9-20</sup>, ya que representan una opción limpia y segura para la generación de energía eléctrica.

La tecnología de la celda de combustible está esencialmente basada en la reacción dada por la ecuación (2.1):



La Figura 2.1 muestra esquemáticamente los componentes de una celda de combustible.

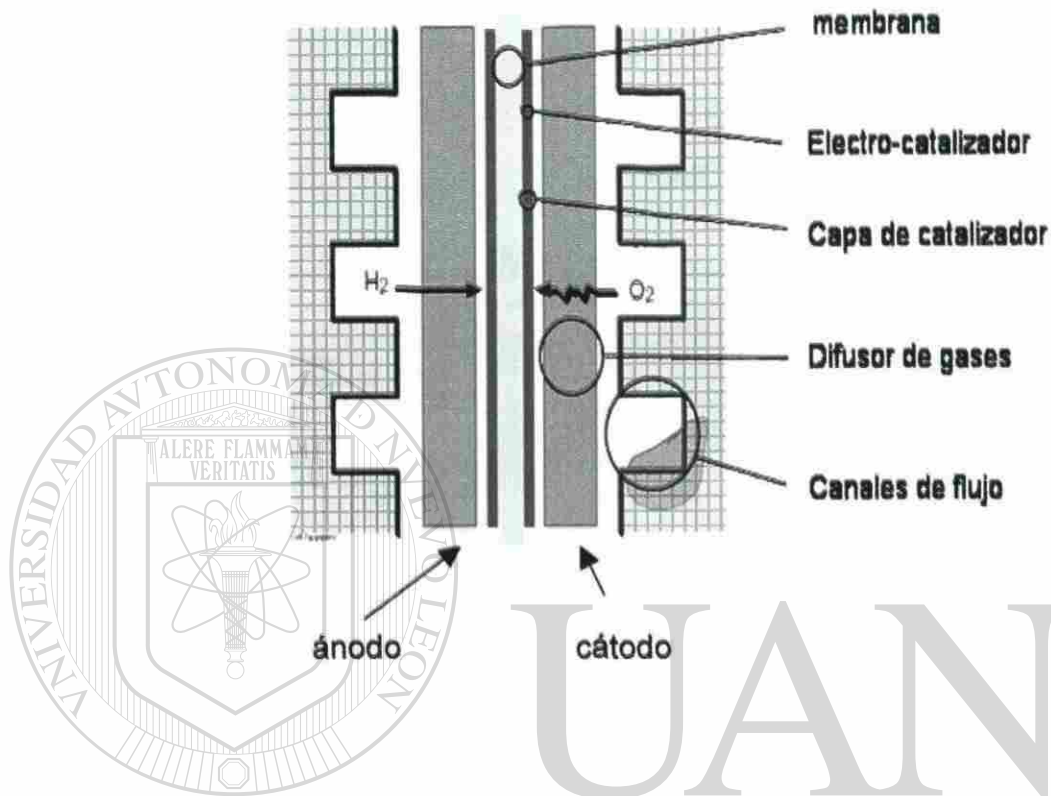


Figura 2.1 Composición esquemática de celda de combustible.

## 2.2 Funcionamiento de una celda de combustible.

Se suministra combustible (hidrógeno) al ánodo para ser dissociado en un ión hidronio ( $H^+$ ) y un electrón ( $e^-$ ), mientras el agente oxidante se suministra al cátodo. El combustible se oxida electroquímicamente en la superficie del ánodo y el oxidante se reduce en la superficie del cátodo. Los iones hidronio ( $H^+$ ) generados en estas reacciones fluyen a través del electrolito, mientras que los electrones o portadores de



carga negativa fluyen de los colectores de corriente hacia el dispositivo eléctrico conectado, como se muestra en la Figura 2.2.

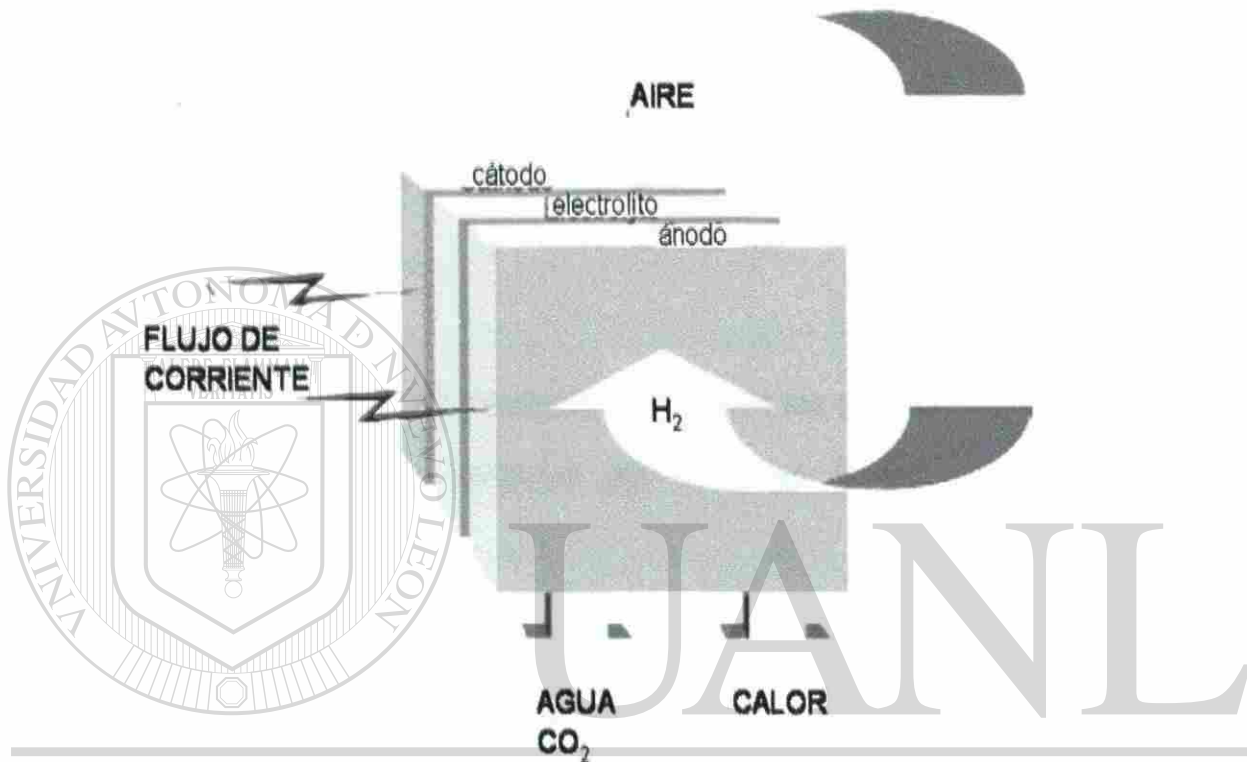


Figura 2.2 Funcionamiento de una celda de combustible.<sup>3</sup>

### 2.3 Componentes principales de una celda de combustible.

Una configuración típica de una celda de combustible se compone de:

1.- Electrolito

A través de este fluyen los iones positivos generados en la reacción anódica.

## 2.- Cátodo

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés).

## 3.- Ánodo

En el ánodo se lleva a cabo la reacción de disociación de hidrógeno en la que se generan los electrones para la conducción eléctrica.

## 4.-Colectores de corriente

Como su nombre lo indica, se encargan de conducir los electrones generados en la reacción anódica para ser utilizados por la carga conectada a la celda de combustible.

## 5.- Auxiliares

Cables, sustratos, tornillería y demás dispositivos empleados en el ensamble.

## 6.- Unidad de Control

Mantiene la generación de corriente eléctrica a un nivel sostenible para que no haya condiciones de alta temperatura y/o corto-circuito.

## 7.- Acumulador

Almacena la energía generada por el ensamble de la celda de combustible.

## 8.- Reformador

Su función es la de reformar (convertir en  $H_2$ ) el combustible empleado por la celda.

## 9.- Electrolizador

Genera el hidrógeno molecular necesario para la reacción anódica.

### 2.4 Tipos de celdas de combustible.

Existen varios tipos de celdas de combustible que se clasifican de acuerdo con la tecnología de funcionamiento del ensamble membrana-electrodos que se utiliza. Los más conocidos son:

- Celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés).

#### 2.4.1 Celda de combustible alcalina.

La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés) es llamada así porque su membrana electrolítica es de materiales alcalinos en estado líquido. La temperatura de operación de la AFC se encuentra alrededor de los  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , y se

pueden obtener potencias de 1-100 KW para aplicaciones aero-espaciales y en la industria del transporte. El elemento utilizado como catalizador es Pt.

#### **2.4.2 Celda de combustible de carbonato fundido.**

En la celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés), el electrolito es una mezcla fundida de carbonatos metálicos alcalinos. Su temperatura de operación es de alrededor de 650 °C, y se pueden fabricar celdas con potencias desde 500 KW hasta 10 MW para aplicaciones estacionarias. El elemento catalizador es de Ni.

#### **2.4.3 Celda de combustible de intercambio de protones.**

La celda de combustible de intercambio de protones, también llamada de polímero electrolítico (PEFC, por sus siglas en inglés), tiene una membrana sólida fija de protones, tecnología con la cual se simplifica el proceso de fabricación que permite reducir la corrosión de la membrana. Su temperatura de operación es de alrededor de 80 °C, y se pueden fabricar para potencias desde 1 W hasta 10 MW para aplicaciones portátiles, de transporte y estacionarias. El elemento catalizador es de Pt.

Debido al amplio rango de aplicaciones y a su relativamente baja temperatura de operación (80 °C), la celda de combustible de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) ha sido objeto de amplio estudio: la búsqueda de membranas

con mejor desempeño <sup>21-29</sup>, electrodos <sup>30-33</sup>, métodos de medición <sup>34-37</sup>, modelación <sup>38-40</sup> y hasta la miniaturización de los ensambles <sup>41,42</sup>.

#### **2.4.3.1 Celda de combustible de metanol directo.**

Esta celda es llamada así (DMFC, por sus siglas en inglés) debido a la forma en que se inyecta el combustible. Su membrana electrolítica es del tipo de polímero electrolítico o de intercambio de protones (PEM). El combustible empleado para este tipo de celda es una mezcla de agua y metanol. La simplicidad de operación y facilidad de almacenamiento y transporte de combustible, la hacen objeto de un creciente interés tecnológico para aplicaciones estacionarias y de transporte <sup>43</sup>. Su potencia de operación es similar a la de la celda tipo PEFC. El elemento catalizador es de Pt.

#### **2.4.4 Celda de combustible de ácido fosfórico.**

El principio de operación de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés) es muy similar al de la celda de polímero electrolítico, pero en la celda tipo PAFC el electrolito es ácido fosfórico en estado líquido. Su temperatura de operación es de alrededor de 200 °C, y se pueden fabricar para potencias desde 200 KW hasta 10 MW para aplicaciones estacionarias y de transporte. El elemento catalizador es de Pt.

## 2.4.5 Celda de combustible de óxido sólido.

La celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), emplea como electrolito un compuesto cerámico, que como se especifica más adelante, debe mantenerse a alta temperatura para que se dé la reacción de disociación del hidrógeno. Puede utilizar una buena variedad de gases combustibles<sup>44</sup>. Su temperatura de operación varía de 700 a 1000 °C, y con ella se pueden generar potencias de 100 KW a 10MW para aplicaciones estacionarias. El catalizador es de perovskita.

## 2.4.6 Sumario de tipos de celdas de combustible.

La Tabla I muestra las características de operación para los diferentes tipos de celdas de combustible mencionadas.

Tabla I. Especificaciones de celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Potencia (kW)	Aplicaciones	Catalizador
AFC	80	1-100	Transporte, aero-espaciales	Pt
MCFC	650	500-10,000	Estacionarias	Ni
PEMFC	80	0.001-10,000	Portátiles, de transporte y estacionarias	Pt
PAFC	200	200-10,000	Estacionarias y de transporte	Pt
SOFC	700-1000	100-10,000	Estacionarias	Perovskita

De la Tabla I podemos observar que a excepción de las celdas tipo MCFC y SOFC, las demás utilizan como elemento catalizador el metal precioso Pt.

## **2.5 Problemas inherentes a la operación de una celda de combustible.**

Para incrementar la probabilidad de ocurrencia de las reacciones anódica (oxidación del hidrógeno) y catódica (reducción del oxígeno), se emplean catalizadores. Sin embargo, la temperatura de operación de la celda de combustible y otros factores como el tipo de combustible utilizado hace que aparezcan especies indeseables que pueden degradar el desempeño de los catalizadores, reduciendo el tiempo de vida útil de la celda y consecuentemente su capacidad de generación de energía eléctrica. Por otra parte, el tamaño de partícula depositada también afecta el desempeño de la celda, como se verá enseguida.

### **2.5.1 Tamaño de partícula de catalizador.**

La catálisis química es un proceso de superficie, que depende principalmente de los sitios disponibles para que se lleve a cabo en la superficie del material catalítico, por lo que a medida que se incrementa el tamaño de partícula, la relación entre átomos de superficie al total de átomos de la partícula disminuye. Además, a un mayor tamaño de partícula la distribución de ellas sobre el sustrato se hace muy irregular, bloqueando aún más la cantidad de sitios disponibles para catalizar una reacción.

### **2.5.2 Monóxido de Carbono.**

Un catalizador se puede desactivar debido a alguna de las siguientes posibles causas <sup>45</sup> :

- 1.- Formación de residuos sólidos a partir de reacciones químicas secundarias, que cubren los sitios disponibles para la disociación del hidrógeno y bloquean los poros.
- 2.- Contaminación por especies moleculares indeseables presentes en el combustible que se adsorben o modifican los sitios activos a través de reacciones químicas.
- 3.- Transformaciones de estado sólido.

La producción de hidrógeno a partir de metanol, gas natural y otros compuestos <sup>46-56</sup> se está explorando como un método para alimentar el hidrógeno molecular a la celda de combustible. Sin embargo, las mezclas de gases generadas por métodos tales como el reformado de vapor y otros traen consigo altos niveles de CO y agua. Desafortunadamente, concentraciones del nivel de 100 ppm de CO son suficientes para contaminar una celda de combustible del tipo de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) <sup>57</sup>.

Algunos reportes <sup>58-66</sup> indican una alta susceptibilidad de catalizadores comerciales de Pt y Pd a daño por parte del CO<sub>2</sub> emitido durante la operación de la celda de combustible. El CO<sub>2</sub> presente en el combustible reformado en



concentraciones de hasta un 25 % puede tener un efecto negativo sobre el desempeño de la celda que va mucho más allá de los efectos de dilución asociados con un gas inerte: el CO<sub>2</sub> se reduce a monóxido de carbono (CO) en presencia del hidrógeno. Este monóxido de carbono es adsorbido de forma preferencial por el catalizador.

A las temperaturas de operación (50-85 °C) de una celda de combustible de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés), el CO ataca el platino puro en el catalizador, provocando que el catalizador se desactive para la disociación del hidrógeno (ánodo) o la reducción del oxígeno (cátodo). Es decir, se bloquean los sitios activos para la electrocatálisis del Pt <sup>67</sup>. Los efectos del CO en el desempeño del cátodo son función de la concentración del CO en el combustible, el espesor de la membrana y su porosidad, y el grado de actividad de los electrodos <sup>68</sup>.

Se ha realizado extensa investigación <sup>69-79</sup> con el fin de plantear soluciones a la contaminación de CO en los catalizadores.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para mejorar la eficiencia de los catalizadores y hacerlos más tolerantes al CO, es indispensable comprender el mecanismo de ataque del CO. Experimentalmente se está trabajando con diferentes técnicas para comprender este mecanismo <sup>80-82</sup>.

Algunos investigadores <sup>83</sup> están estudiando la distribución de corrientes en el ensamble de la celda como otro punto de vista al respecto.

Particularmente el sistema CO/ Pt(111) ha sido objeto de análisis por técnicas experimentales como microscopía de tunelamiento (STM), difracción de electrones de baja energía (LEED) y adsorción infrarroja, y también por una combinación de técnicas como desorción programada por temperatura, XPS y LEED <sup>84</sup>.

La adsorción de CO por superficies metálicas también es tema de estudio a nivel teórico <sup>85-86</sup>.

La aleación de Pt con Fe y otros metales ha mostrado incrementar la tolerancia del catalizador al CO <sup>87</sup>. Por lo tanto, es conveniente emplear catalizadores bi-metálicos, como el Pt-Ru, el cual tiene una alta constante de electro-oxidación del CO <sup>88</sup>, ya que de análisis cinético, se sabe que algunos catalizadores bi-metálicos también catalizan la oxidación de las especies adsorbidas de monóxido de Carbono a CO<sub>2</sub>. Hay una aceptación generalizada con respecto a que la aleación Pt-Ru es la que tiene mayor tolerancia al CO, pero aún persiste la discusión sobre los efectos del contenido de Ru y del tamaño de las partículas <sup>2</sup>. La aleación Pt-Mo también ha probado ser de una tolerancia mayor al CO <sup>3</sup>. Otros grupos investigan compuestos ternarios basados en Pt como PtRuSn y PtRuMo <sup>4</sup>, e incluso cuaternarios (PtRuIrOs) <sup>5</sup>.

En el caso de los catalizadores bi-metálicos, además de su tolerancia al CO, si son sintetizados a nivel nanométrico (1–1.5 nm) todos sus átomos de superficie contribuyen a una mejorada actividad catalítica de los sustratos <sup>1</sup>.

## 2.6 Técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.

Los materiales nanoestructurados son aquellos de dimensiones del orden de  $10^{-9}$  m.

Como se mencionó en la sección 2.5.1, el tamaño de partícula del catalizador determina la probabilidad de ocurrencia de la catálisis, por lo que a menor tamaño de partícula, habrá más átomos de superficie disponibles para la reacción <sup>1, 5</sup>, con lo cual se reduce la carga necesaria de catalizador, y en consecuencia el costo.

### 2.6.1 Método de química húmeda asistida por azúcares.

En el método de química húmeda asistida por azúcares, se emplea fructosa, glucosa y/o sacarosa como agentes reductores. Los metales de los que se desea obtener las nanopartículas vienen en sales (por ejemplo,  $\text{HAuCl}_4$ ). Para mayores detalles sobre la generación de nanopartículas por este método, consulte la referencia 6.

El tamaño de las partículas obtenidas por este método de acuerdo a la literatura (la cual no incluye información respecto a la dispersión estadística de tamaño de las partículas obtenidas) <sup>6</sup>, se muestra en la Tabla II:

Tabla II. Tamaños promedio de partículas obtenidos por química húmeda asistida por azúcares.

METAL	TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA (nm)
Au	1
Ag	10
Pd	20
Pt	3

### 2.6.2 Electrodeposición pulsada (PED).

Es un proceso de dos etapas:

- 1.- Formación de un alto número de núcleos
- 2.- Crecimiento controlado de los núcleos depositados.

El tamaño y número de núcleos puede ser controlado por el sobrevoltaje  $\eta$ , descrito por la ecuación 2.14:

$$r = \frac{2\sigma V}{ze_0\eta} \quad (2.14)$$

donde :

$r$  : radio de nucleación crítico

$\sigma$  : energía superficial específica

$V$  : volumen atómico en el cristal

$z$  : número de cargas elementales  $e_0$

En la ecuación 2.14 se puede observar que, a mayor sobrevoltaje, decrece el tamaño de los núcleos formados, pero se crea una alta densidad de corriente. Esta densidad de corriente es responsable de una alta velocidad de formación de núcleos. Sin embargo, esta velocidad de deposición es sostenible sólo durante unos cuantos milisegundos, ya que la concentración de iones metálicos en las cercanías del cátodo disminuye dramáticamente.

En el caso particular de Pt y Pt-Ru (con aplicación a una celda de combustible tipo PEM), se reportan <sup>7</sup> tamaños de partícula promedio de 8.7 nm con una desviación estándar de 1.2 nm (Pt), y un tamaño de partícula promedio de 8.1 nm con una desviación estándar de 1.2 nm (Pt-Ru).

### **2.6.3 Deposición electroquímica en condiciones oxidantes (EDOC).**

EDOC se lleva a cabo en un electrolito orgánico (alcoholes, THF, etilencarbonato) con sales conductoras y surfactantes. Los surfactantes previenen la aglomeración de las nanopartículas, y algunos pueden desempeñarse como sales conductoras debido a su naturaleza iónica y estructura electrónica, como en el caso del bromo-tetrabutilamonio y el cloruro-cetiltrimetilamonio.<sup>7</sup> Para una revisión detallada de este proceso, consulte la referencia 7.

De acuerdo con Natter y Hempelmann <sup>7</sup>, los tamaños de los óxidos nanocristalinos obtenidos por este método son de 5, 9 y 26 nm con desviación estándar de 1.1 nm para el tamaño de partícula promedio de 3.9 nm.

#### 2.6.4 Erosión iónica.

La erosión iónica consiste en la separación superficial de nanopartículas de una aleación por medio de un par de haces de iones de Argón orientados un ángulo que puede variar de  $10^\circ$  a  $45^\circ$  <sup>89</sup>. Los tamaños de las nanopartículas obtenidas van desde los 2 nm hasta 20 nm <sup>89</sup>.

De acuerdo con la literatura <sup>89</sup>, para el caso de síntesis de nanopartículas de Ni, el 60% se encontraba en un rango de tamaño de 3.5-4nm y el 31 % entre 4 y 4.5 nm.

#### 2.6.5 Encapsulamiento en dendritas.

Las dendritas utilizadas para este propósito son polímeros tridimensionales bien definidos con forma de esqueleto que permite tener un área superficial apreciable, sintetizados por métodos convergentes o divergentes. Debido a su excepcional topología y versatilidad química, se ha demostrado su utilidad para la actividad catalítica. Además, tienen el potencial de combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y los heterogéneos.

Los materiales compuestos Dendritación-metálico (precursores de las nanopartículas encapsuladas en dendritas), se preparan mezclando soluciones que contienen tanto dendritas como iones metálicos, como  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y otros. La reacción generalmente se lleva a cabo en agua, aunque también se

pueden utilizar solventes orgánicos. Las dendritas PAMAM (poly(amidoamina)) se utilizan extensivamente con estos fines.

La reducción de los compuestos dendrita/ión-metálico con un exceso de agente químico reductor (usualmente  $\text{NaBH}_4$ ) permite obtener casi monodispersas, cero-valentes nanopartículas metálicas intradendríticas. El tamaño de la nanopartícula se puede controlar variando la proporción dendrita/ión metálico.

Se ha reportado la síntesis de nanopartículas monometálicas con tamaños promedio de 1.7 nm (Pd) y una desviación estándar de 0.2 nm <sup>90</sup>.

#### **2.6.6 Síntesis asistida por plasma de microondas.**

En este método se requieren compuestos metalorgánicos que contengan propiamente el metal del cual se desea obtener nanopartículas. El diámetro promedio en el caso de la aleación de Co-Mo fue de 3.7 nm con una desviación estándar de 0.1 nm (portador de Ar) y de 1.56 nm con una desviación estándar de 0.04 nm en el caso de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  como gas portador. <sup>91</sup>

Otro equipo <sup>1</sup>, ha generado nanopartículas (clusters) bimetálicos mediante la termólisis de aniones carbonilato complementado con cationes como el  $\text{Et}_4\text{N}^+$  ó  $\text{PPN}^+$  {bi(trifenilfosfano)iminio}. La ventaja de este método es, además de las distribuciones de tamaño generadas (con tamaños promedio de 1-1.5 nm, sin especificar la desviación estándar) <sup>1</sup>, que los clusters carbonilato están disponibles

para una gran variedad de metales constitutivos y también son fácilmente obtenibles por síntesis diseñada.

### **2.6.7 Ruta sol-gel templada por microemulsión.**

Por esta técnica se pretende obtener nanopartículas de metales nobles con buenas propiedades de actividad catalítica combinadas con estabilidad térmica a alta temperatura (1100 °C).<sup>92</sup>

Mediante esta técnica se reporta un tamaño de partícula promedio de 8.4 nm dentro de un rango de 4-20 nm para Pt.<sup>92</sup>

### **2.6.8 Condensación de gas inerte.**

Mediante esta técnica<sup>93</sup> (IGC, por sus siglas en inglés) se induce un campo eléctrico en presencia de argón (Ar) y helio (He) sobre un blanco compuesto del material metálico del cual se desea obtener las partículas, las cuales al ser desprendidas del material pasan por una zona de condensación ajustable para permitir que los clusters metálicos se agreguen para formar partículas de mayor o menor tamaño, medidos por un filtro-analizador de masas del cual se obtiene información de cantidad de átomos por cluster, así como su masa mínima, promedio y máxima en unidades de masa atómica (u.m.a). Se proporciona al sistema de control como parámetros la densidad del material del blanco, así como su masa atómica en u.m.a.



Se procede a realizar una rutina de optimización, con la cual se pretende obtener los parámetros de voltaje (para ionizar el gas Ar y ajustar su energía cinética), flujo de Ar (el cual una vez ionizado, golpea la superficie del blanco para arrancar partículas), flujo de He (que se pretende reduzca la energía cinética de los clusters arrancados del blanco para reducir el nivel de agregación), zona de condensación (la cual es un tubo que, dependiendo de su longitud ajustada, permitirá la agregación de los clusters), y voltaje de sesgo (definido como  $0.1 \text{ eV/átomo}$ , el cual permitirá que las nanopartículas viajen desde la zona de condensación hasta alcanzar el portamuestras sin coalescer o rebotar en la superficie). Todo esto para el tamaño de nanopartícula que se desea obtener.

## **2.7 Comparación de técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados.**

---

Una vez descritas las técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados, procedemos a realizar una comparación de los mismos, considerando el tamaño y dispersión del tamaño de partículas generadas, como muestra la Tabla III.

Tabla III. Comparación de algunos métodos de síntesis de nanopartículas.

MÉTODO	Tamaño de partícula
Erosión iónica	60% en un rango de 3.5-4 nm
Condensación de gas inerte (IGC)	$\mu = 3.5$ nm, en un rango de 3.47-3.52 nm (considerando una aproximación esférica de la partícula)
Encapsulamiento en dendritas	$\mu = 1.7$ nm, $\sigma = 0.2$ nm
PED	$\mu = 8.1$ nm, $\sigma = 1.2$ nm
EDOC	$\mu = 3.9$ nm, $\sigma = 1.1$ nm
Síntesis asistida por plasma de microondas	$\mu = 1.56$ nm, $\sigma = 0.04$ nm
Ruta sol-gel templada por micro-emulsión	$\mu = 8.4$ nm, rango de 4-20 nm
Química húmeda asistida por azúcares	Tamaño de hasta 1 nm, sin especificar desviación estándar o rango

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Debido al estrecho rango de dimensiones de las nanopartículas de 3 nm generadas por IGC, y dado que este método asegura una baja contaminación de los depósitos al realizarse en condiciones de ultra-alto vacío, además de no requerir del uso de precursores químicos, esta técnica se perfila como la más adecuada para realizar la fase experimental del presente trabajo.

## 2.8 Técnicas de simulación computacional.

El empleo de técnicas computacionales para resolver problemas y estimar resultados en ciencias e ingeniería es cada vez mayor. El uso de software especializado permite predecir con cierto grado de confiabilidad propiedades que de otra manera únicamente se podrían obtener a prueba y error.

La ingeniería de materiales tiene ahora una poderosa herramienta para el cálculo y la estimación de propiedades a nivel molecular y cristalino, que bien utilizado puede ahorrar mucho tiempo de experimentación.

### 2.8.1 Técnica de primeros principios.

Las técnicas de primeros principios pueden ser utilizadas para estimar propiedades ópticas, estructurales, electrónicas y químicas de cualquier sistema cristalino.

Mucho trabajo se ha realizado por técnicas de primeros principios para estimar o evaluar propiedades de catalizadores<sup>94-105</sup>. Esto permite tener información “a priori” con respecto a características específicas de reactividad hacia compuestos como agua, CO, etcétera.

### **2.8.1.1 Breve descripción de módulo CASTEP.**

CASTEP es un módulo de cálculo de primeros principios que implementa de una manera eficiente y robusta la Teoría del Funcional de Densidades (DFT, por sus siglas en inglés) en sistemas periódicos.

### **2.8.2 Técnica de dinámica molecular.**

Mediante esta técnica es posible tener una estimación de la estructura, energías de reacción, termodinámica y espectros vibracionales de moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes, metálicos o superficies infinitas de un material, considerando las mismas como clusters gigantes de moléculas.

## Capítulo 3

### Metodología de simulación computacional

#### 3.1 Metodología.

Para el presente trabajo se dispone de una PC de 2.4 GHz, 200 GB en disco duro con el software Materials Studio <sup>MR</sup> que será utilizado para la modelación atomística de los catalizadores a analizar y para estimar por simulación sus propiedades de disociación del hidrógeno y de quimosorción del CO antes de iniciar la síntesis.

En esta etapa del proyecto se utiliza el software Materials Studio <sup>MR</sup> para estimar las propiedades de disociación del hidrógeno y de tolerancia al CO de las aleaciones a investigar:  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ ,  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$  (M: Mo, Au, Ni). Dado que estos compuestos son sólidos cristalinos, se decide emplear el módulo CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package), el cual es un módulo de cálculo de primeros principios para estructuras cristalinas periódicas. Como punto de comparación se utilizará el Pt puro usado comercialmente.

El proceso de estimación de propiedades se realizará de la siguiente forma:

1.- Se construirá un modelo atomístico para cada una de las aleaciones a investigar, con el fin de realizar las simulaciones de los procesos de disociación del hidrógeno y de quimisorción del CO basados en la información estructural y de composición química disponible en la literatura. La información obtenida de la literatura no necesariamente deberá aportar la información estructural específica para los tamaños de partícula requeridos para este trabajo (3-10 nm), por esta razón, el cálculo realizado será considerado como una estimación.

2.- Se validará cada uno de los modelos atomísticos con los patrones de difracción para las aleaciones disponibles en la literatura experimental.

3.- Se estimará la capacidad de disociación del hidrógeno para cada una de las aleaciones a investigar, calculando la entalpía de reacción para la disociación de hidrógeno por la superficie metálica (111), la cual es energéticamente preferencial para la reacción.

4.- Se estimará la capacidad de tolerancia al CO para cada una de las aleaciones a investigar, calculando el cambio en la energía de quimisorción para la reacción de adsorción de CO sobre la superficie metálica (110).

5.- Se estimará la densidad de estados electrónicos (DOS) para los elementos que componen las aleaciones a investigar, con el fin de establecer una explicación de la reactividad de los mismos.

6.- Se compararán las entalpías de reacción (reacción de disociación del hidrógeno) y el cambio en la energía de quimisorción (reacción de adsorción del CO) con las obtenidas para el Pt puro.

7.- En base a la comparación realizada en el punto 6, se seleccionará la aleación que cumpla con las condiciones requeridas: buena capacidad catalítica y mayor tolerancia al CO para ser sintetizadas en la fase experimental.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Capítulo 4

### Metodología experimental

#### 4.1 Introducción.

La estimación de propiedades llevada a cabo en el capítulo 3 nos conducirá a la selección de la aleación que será sintetizada en la fase experimental.

#### 4.2 Equipo utilizado.

##### 4.2.1 Equipo de generación de nanopartículas.

El sistema de síntesis de nanopartículas es un Nanosys 500<sup>106</sup> de Mantis, equipo de condensación de gas inerte (IGC). La Figura 4.1 muestra la configuración esquemática del Nanosys 500.



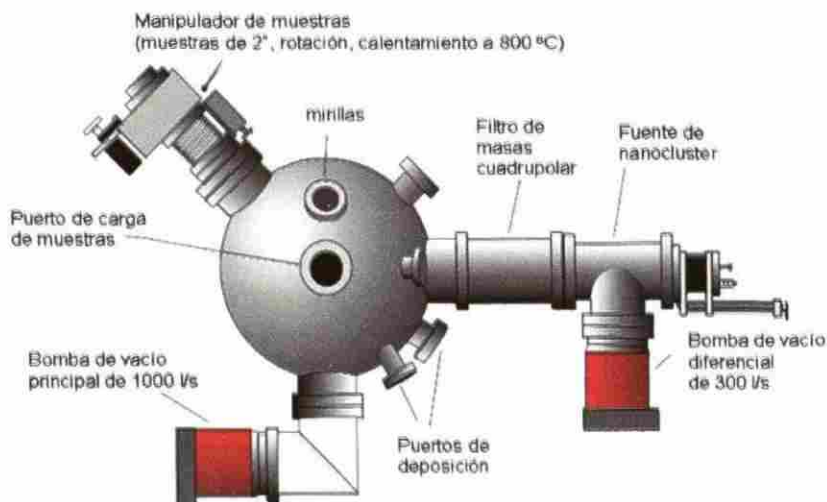


Figura 4.1 Configuración de sistema de deposición de nanocluster Nanosys 500. <sup>106</sup>

El equipo nanosys 500 <sup>MR</sup> permite la generación de haces de nanopartículas de tamaño controlado a partir de prácticamente cualquier elemento o aleación en ultra-alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés).

#### 4.2.2 Evaporador al vacío JEOL JEE-400.

El evaporador al vacío JEE-400 tiene una cámara sellada en la que se encuentran dos pares de electrodos. Uno de estos pares de electrodos está equipado con un calefactor para evaporar metales y una fuente para evaporar carbono. El otro par de electrodos está equipado únicamente con el calefactor para evaporar metales.

El nivel de vacío que se puede alcanzar con el equipo JEE-400 es de  $3 \times 10^{-4}$  Pa <sup>107</sup>, mediante la utilización de una bomba de difusión de aceite y una bomba rotatoria.

### **4.2.3 Equipo de caracterización.**

#### **4.2.3.1 Difractómetro de rayos X.**

Se empleará un equipo de XRD marca Siemens modelo D-5000 con una fuente Cu-K $\alpha$  (1.54056 Å), filamento de tungsteno y monocromador de Ni.

#### **4.2.3.2 Microscopio de fuerza atómica.**

Para el análisis topográfico de las superficies de nanocatalizadores se utilizará un microscopio de fuerza atómica en modo de contacto en condiciones ambientales. El barrido será realizado a 1 volt en el piezo-eléctrico, para dar una mayor resolución al equipo <sup>108</sup>. Se empleará un escáner de barrido máximo de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m. El equipo de AFM está integrado por la cabeza de medición, una PC, un microscopio óptico de alineación y un monitor de TV.

Las puntas a utilizar son "microlever" modelo MLCT-AUMT-A de Veeco <sup>MR</sup> y en la Tabla IV se muestran sus especificaciones.

Tabla IV. Especificaciones de puntas utilizadas.

Tipo	A
Modo de operación	contacto
Longitud	180 $\mu\text{m}$
Anchura	18 $\mu\text{m}$
Espesor	0.6 $\mu\text{m}$
Constante de fuerza	0.05 N/m
Frecuencia de resonancia	22 KHz

#### 4.2.3.3 Espectrómetro infrarrojo de la transformada de Fourier.

La espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) será utilizada para analizar los modos normales de vibración de átomos pesados (aleación trimetálica) y especies orgánicas (carboniles).<sup>109</sup>

Se emplearán las siguientes técnicas:

- Transmisión de película delgada para el ensamble MEA.
- Reflexión especular para las muestras depositadas sobre Si (100).

Mediante esta técnica, se obtiene el espectro de reflexión de la muestra, el cual es afectado por el índice de refracción ( $n$ ) de la misma, generando un cambio en su longitud de onda. El espectro de absorbancia obtenido por esta técnica resulta

de aplicar por software una transformada Kramers-Kronig (K/K) <sup>110</sup> al espectro de reflexión de la muestra. <sup>109</sup>

#### **4.2.3.4 Espectrómetro Auger.**

La espectroscopia de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica para composición elemental y estado químico de los átomos en la región superficial de un sólido. <sup>111</sup>

Un espectro de electrones Auger refleja el número de electrones detectados en función de su energía cinética. Los elementos se identifican por las posiciones de energía de los picos Auger, mientras que la concentración del elemento está relacionada con la intensidad de los picos.

El proceso Auger fue descrito inicialmente por Pierre Auger en 1925: siguiendo la ionización a nivel de núcleo, un átomo se relajará a un nivel energético más bajo a través de un re-arreglo coulombico de dos electrones que dejan el átomo en un estado doblemente ionizado. <sup>111</sup>

#### **4.2.3.5 Celda de combustible tipo PEM.**

La caracterización funcional se llevará a cabo en una celda de combustible tipo PEM, consistente de un "kit" desmontable marca Heliocentris modelo Hydro-genius <sup>MR</sup>, y

se comparará con el desempeño de un ensamble con catalizador de Pt comercial de  $0.3 \text{ mg/cm}^2$ .

La Tabla V muestra las especificaciones de operación del “kit” PEM Hydro-genius<sup>MR</sup>.

Tabla V. Especificaciones técnicas del “kit” PEM Hydro-genius.<sup>112</sup>

Dimensiones	65 mm x 65 mm x 85 mm
Voltaje	0.4-0.9 V
Corriente (operación con oxígeno)	2000 mA max.
Corriente (operación con aire)	1300 mA max.
Consumo de hidrógeno	7 mL/min a 1000 mA de corriente
Temperatura ambiente	10-35 °C
Temperatura de almacenamiento y transporte	10-35 °C

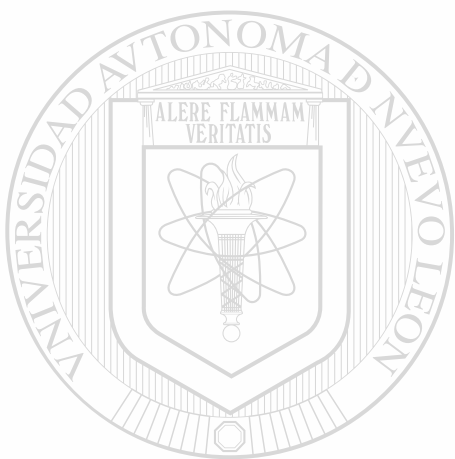
### 4.3 Materia prima.

#### 4.3.1 Materia prima utilizada para la obtención de nanopartículas.

Se utilizará un blanco para “sputtering” del fabricante ACI Alloys inc. de la aleación que será seleccionada para la fase experimental de diámetro 2” y de espesor 0.25”, con una pureza de 99.95 %.

### 4.3.2 Membrana polimérica.

La membrana de intercambio de protones que será utilizada es nafion 112<sup>MR</sup> de Dupont.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Capítulo 5

### Resultados y discusión

#### 5.1 Resultados de simulación.

##### 5.1.1 Modelación atomística de catalizadores.

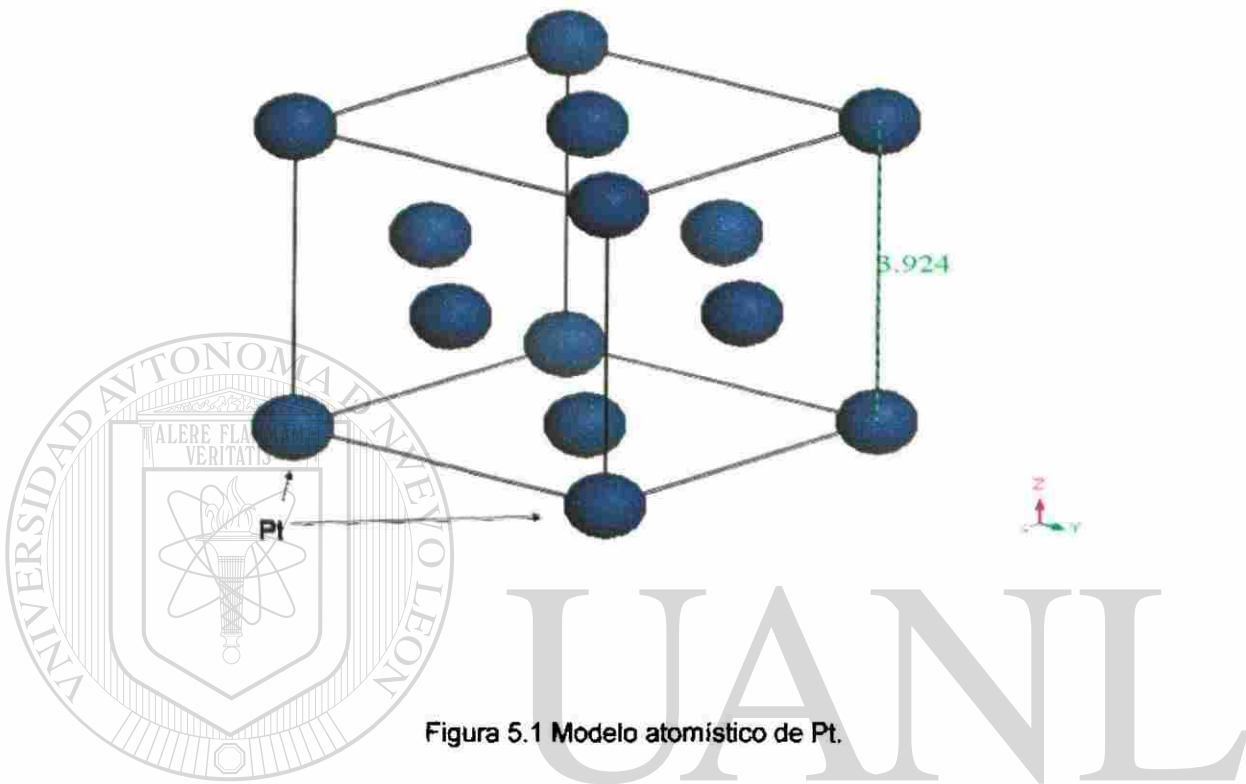
Utilizando el módulo visualizer de Materials Studio <sup>MR</sup>, se desarrollaron los modelos atomísticos de los catalizadores bajo estudio. El modelo atomístico consiste en la combinación de átomos y estructura que asemejan la disposición de los átomos en un material real.

##### 5.1.1.1 Modelación atomística de Pt

Ya que el Pt puro será el punto de comparación del presente trabajo, la modelación atomística del mismo se presenta a continuación.

Para desarrollar el modelo atomístico del cristal de Pt, se toma como base el parámetro de red y el tipo de estructura cristalina disponible en la literatura <sup>113</sup>. De acuerdo con Kittel <sup>113</sup>, el Pt puro tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) con un parámetro de red de 3.924 Å (a una

temperatura de 20 °C y presión atmosférica). La Figura 5.1 muestra el modelo atómico de Pt.



### 5.1.1.2 Modelación atómica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El modelo atómico de CoNi se desarrolla a continuación. Ya que se desea sintetizar una aleación nanoestructurada, la información disponible de Kittel no se considera, ya que esta estructura y parámetros de red corresponden al material en "bulk". Sin embargo, experimentalmente <sup>114</sup> está reportado un parámetro de red de 3.534 Å (a temperatura ambiente y presión atmosférica) para una aleación nanoestructurada de CoNi con una composición química similar, con estructura fcc. El modelo atómico desarrollado para CoNi se muestra en la Figura 5.2. Tiene un



parámetro de red de 3.55 Å, ya que este es resultado del proceso de relajación de la estructura realizado para tener el cristal de mínima energía.

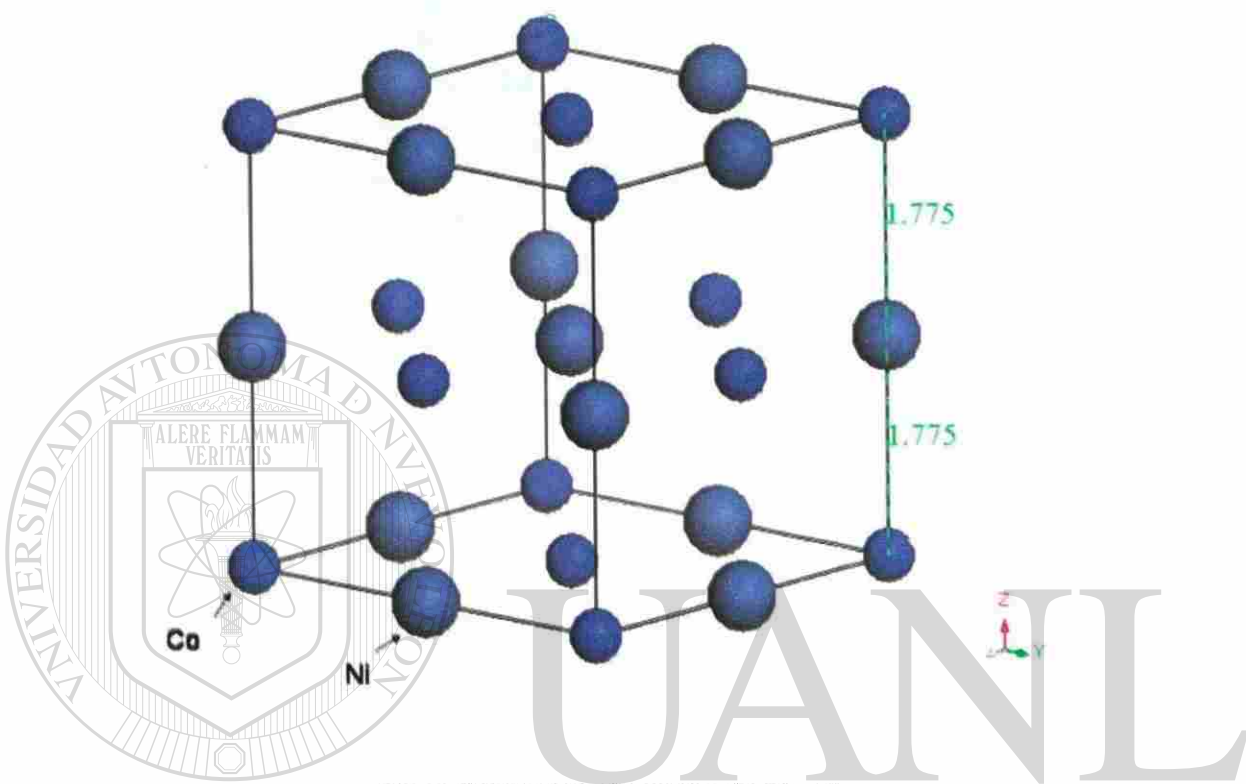


Figura 5.2 Modelo atómico de Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### 5.1.1.3 Modelación atómica de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la literatura <sup>115</sup> se encuentra reportado Pd-Co-Mo con una estructura fcc de parámetro de red de 3.862 Å (temperatura ambiente y presión atmosférica, después de ser tratado térmicamente a 500 °C), para un tamaño de partícula de 24 nm, el cual es tomado como base para desarrollar el modelo atómico que cumpla con la composición química requerida. La figura 5.3 muestra el modelo atómico desarrollado para PdCoMo (70:20:10 %).

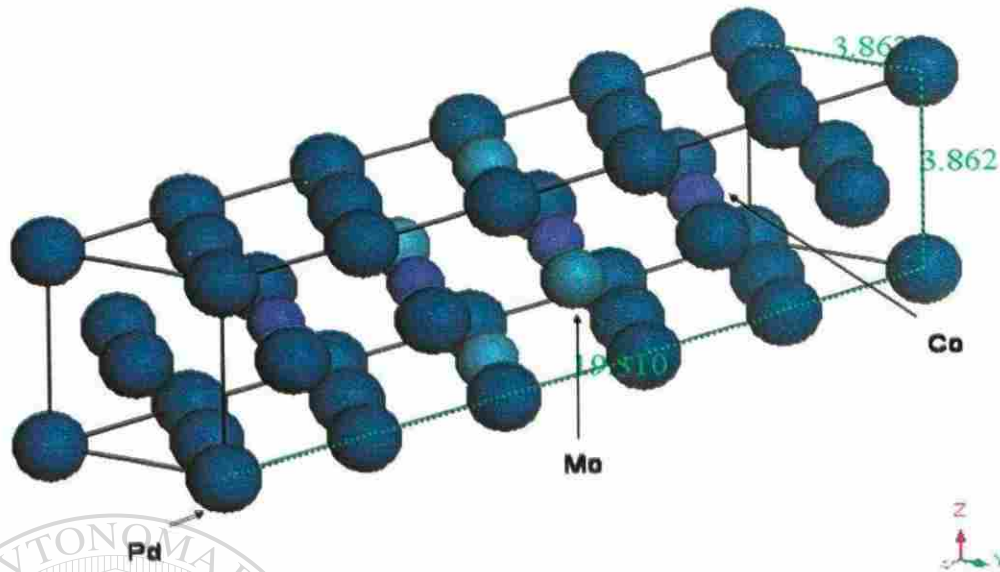


Figura 5.3 Modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

#### 5.1.1.4 Modelación atómica de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>.

Experimentalmente<sup>116</sup> se reporta esta aleación como una estructura fcc con parámetro de red de 3.8907 Å (a temperatura ambiente y presión atmosférica, después de ser tratado térmicamente a 500 °C), para un tamaño de partícula entre 12-15 nm. La Figura 5.4 muestra el modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>. El parámetro de red disponible en la literatura se emplea como base para desarrollar el modelo que satisface la composición química (70:20:10 %).

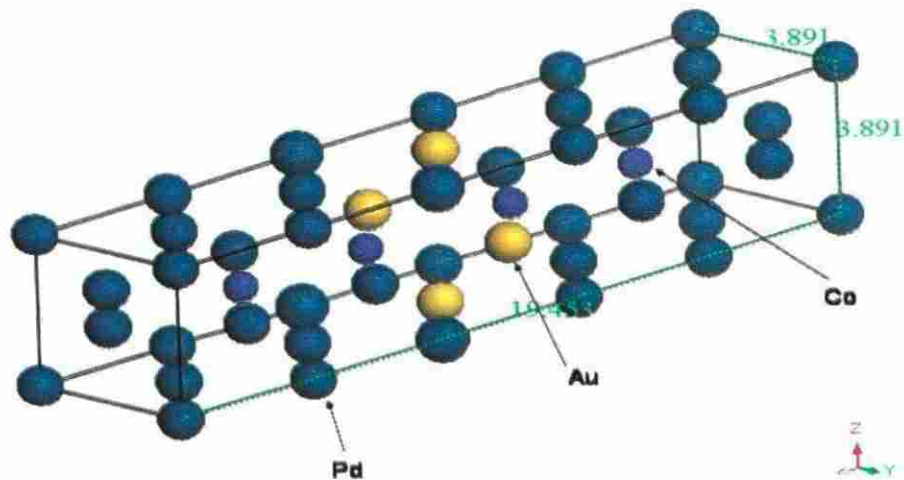


Figura 5.4 Modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>.

### 5.1.1.5 Modelación atómica de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>.

No se ha reportado hasta el momento de escribir el presente trabajo en la literatura la aleación PdCoNi con la composición química (70:20:10 %), por lo que se procede a hacer una primera aproximación tomando como base el compuesto Pd-Co-Au, ya que las características electrónicas de Ni y Au son similares. De esta forma, el parámetro de red tomado como base para desarrollar el modelo de Pd-Co-Ni es de 3.8907 Å, tal como el de Pd-Co-Au reportado por Fernández *et al*<sup>116</sup>. La Figura 5.5 muestra el modelo atómico del compuesto Pd-Co-Ni con composición (70:20:10 %).

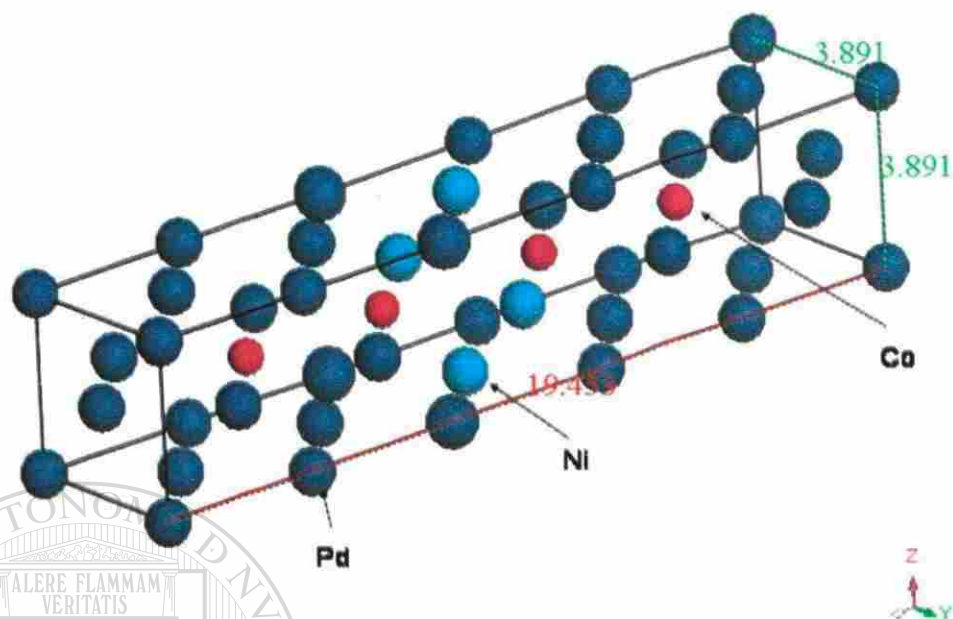


Figura 5.5 Modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>.

### 5.1.2 Validación de modelos atómicos de catalizadores.

Con el fin de validar los modelos atómicos desarrollados en la sección 5.1.1, se toman en cuenta los siguientes criterios:

Primero.- que cumpla con la composición química requerida.

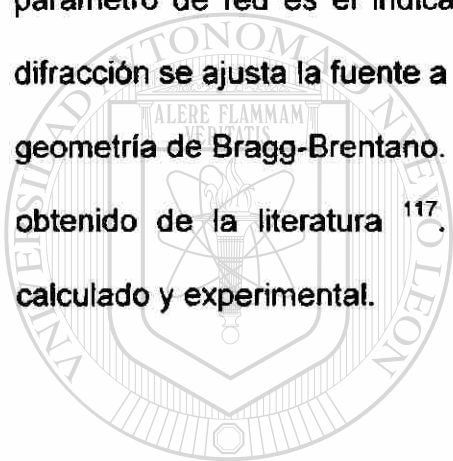
Segundo.- que posea un patrón de difracción similar al obtenido de la literatura experimental. Se realiza el cálculo de su patrón de difracción empleando el módulo Reflex de Materials Studio<sup>MR</sup>, mediante la rutina "Powder diffraction".

160584

Si el modelo cumple con los dos criterios descritos, se considera una buena aproximación a la estructura real, y se procede a realizar la estimación de las propiedades.

#### 5.1.2.1 Validación de modelo atomístico de Pt.

Dado que es un elemento puro, la composición considerada es de 100 %, y su parámetro de red es el indicado por la literatura. Para el cálculo de su patrón de difracción se ajusta la fuente a cobre, con una longitud de onda de 1.540562 Å, y una geometría de Bragg-Brentano. La comparación se realiza con un patrón de difracción obtenido de la literatura <sup>117</sup>. La Figura 5.6 muestra los patrones de difracción calculado y experimental.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

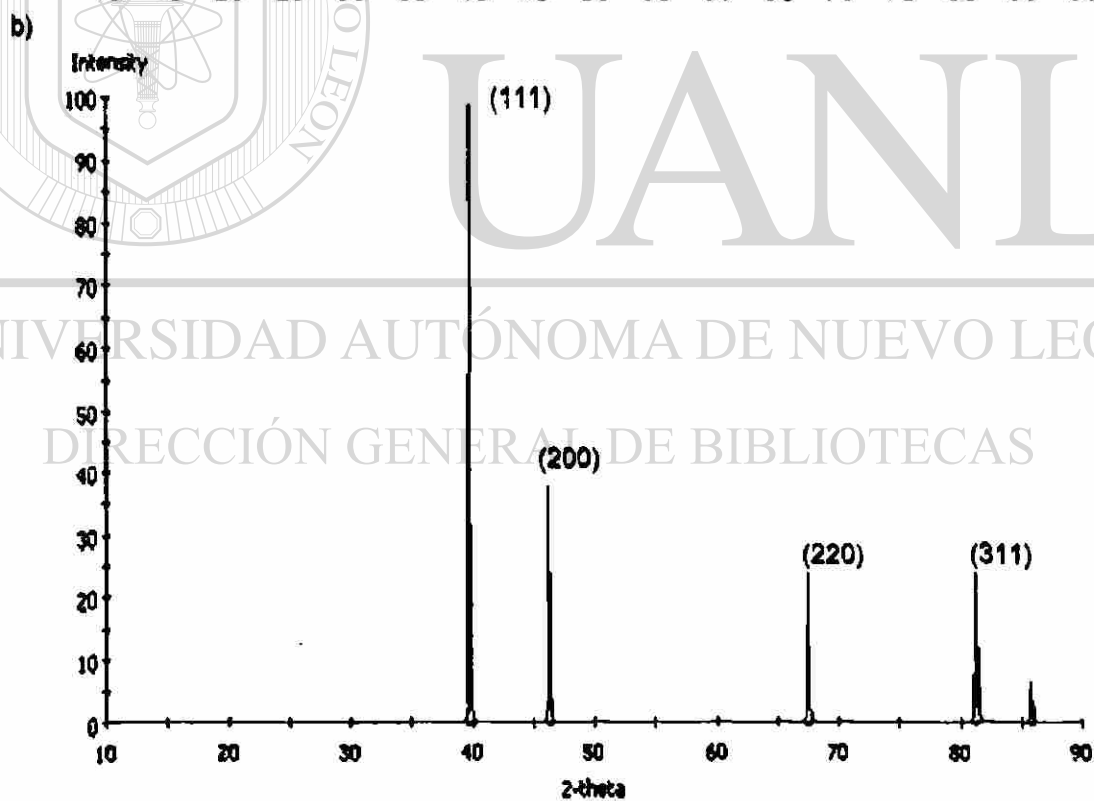
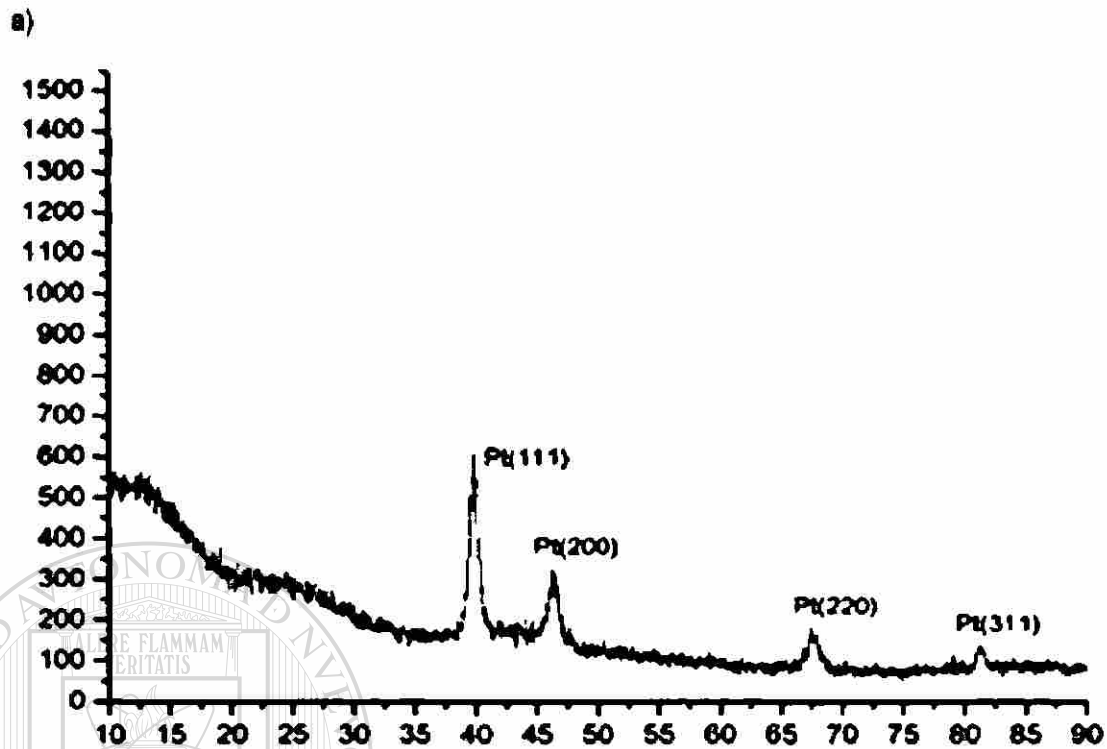
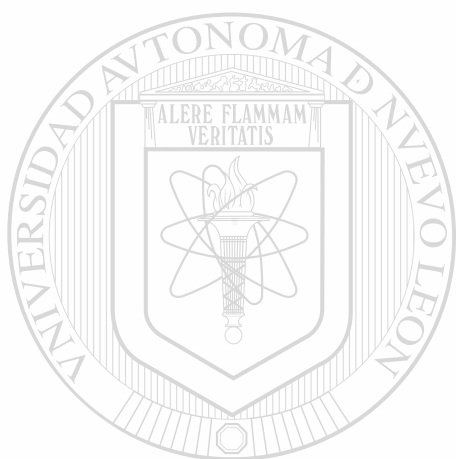


Figura 5.6 Patrón de difracción para Pt : a) literatura <sup>95</sup> y b) calculado.

### 5.1.2.2 Validación de modelo atómico de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ .

La información experimental dada por Tarasov *et al* <sup>114</sup> se especifica para una composición química de (Co:Ni) alrededor de (56:44 %), por lo que hay que tomar en cuenta esto para comprender la diferencia entre el patrón de difracción experimental (obtenido para la difracción de nanopartícula) y calculado para Co-Ni. La figura 5.7 muestra la comparación entre patrón de XRD experimental y calculado.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

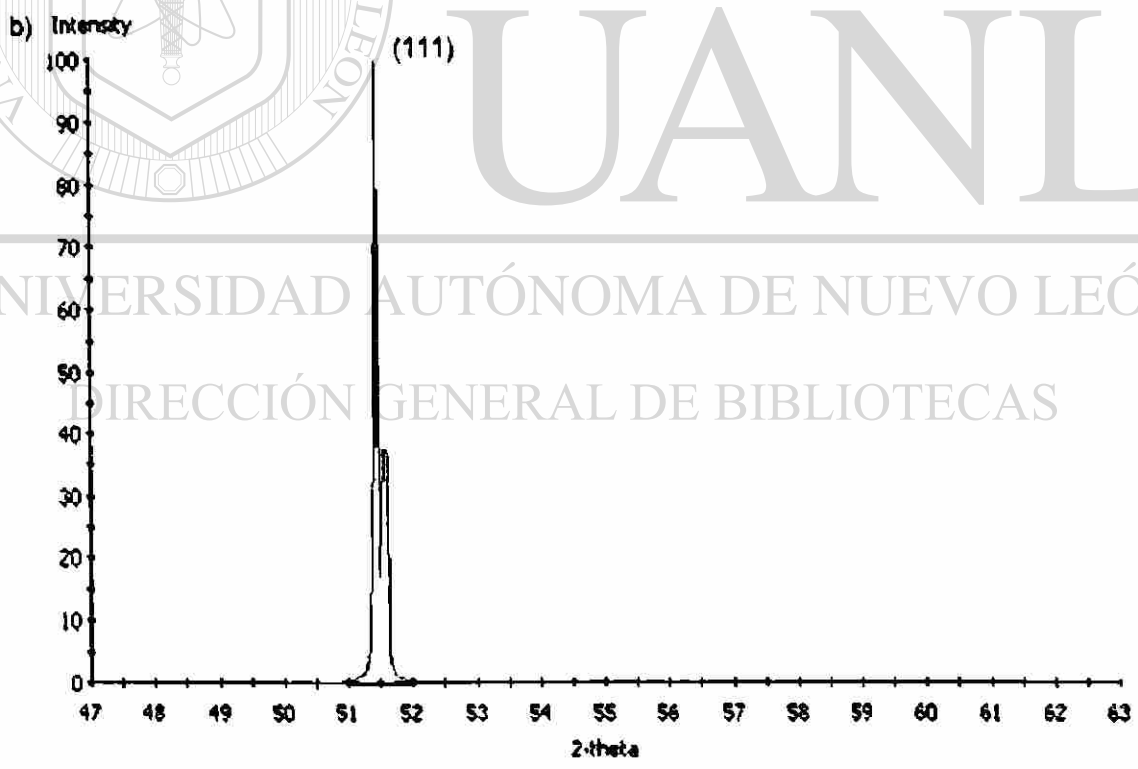
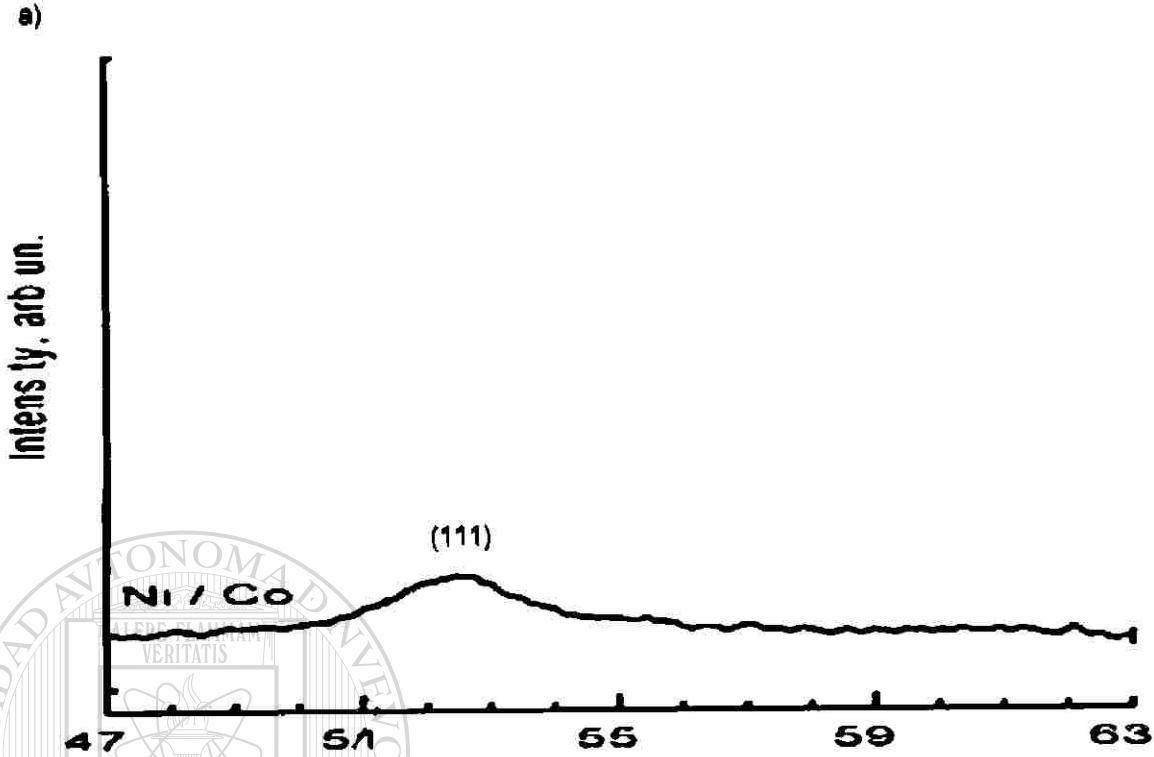


Figura 5.7 Patrón de difracción para  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  : a) literatura <sup>114</sup> y b) calculado.



### 5.1.2.3 Validación de modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Analizando el modelo atómico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> desarrollado mediante simulación computacional podemos verificar que se cumple con la composición química (70:20:10 %), con un patrón de difracción correspondiente a una estructura fcc, como lo sugiere Raghuvver *et al*<sup>115</sup>. El parámetro de red experimental<sup>115</sup> se toma como base para el modelo, pero se busca una estructura que satisfaga ambas condiciones: composición química y patrón XRD. La Figura 5.8 muestra los patrones de XRD experimental dado por Raghuvver *et al*<sup>115</sup> y el calculado.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

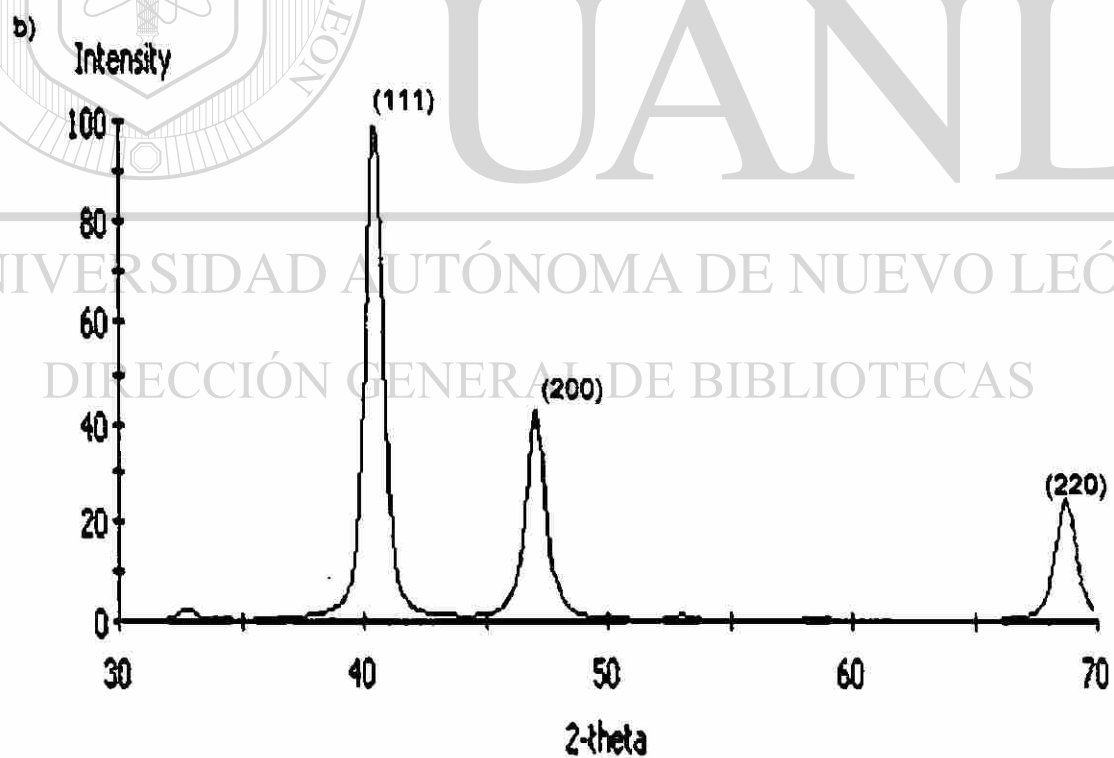
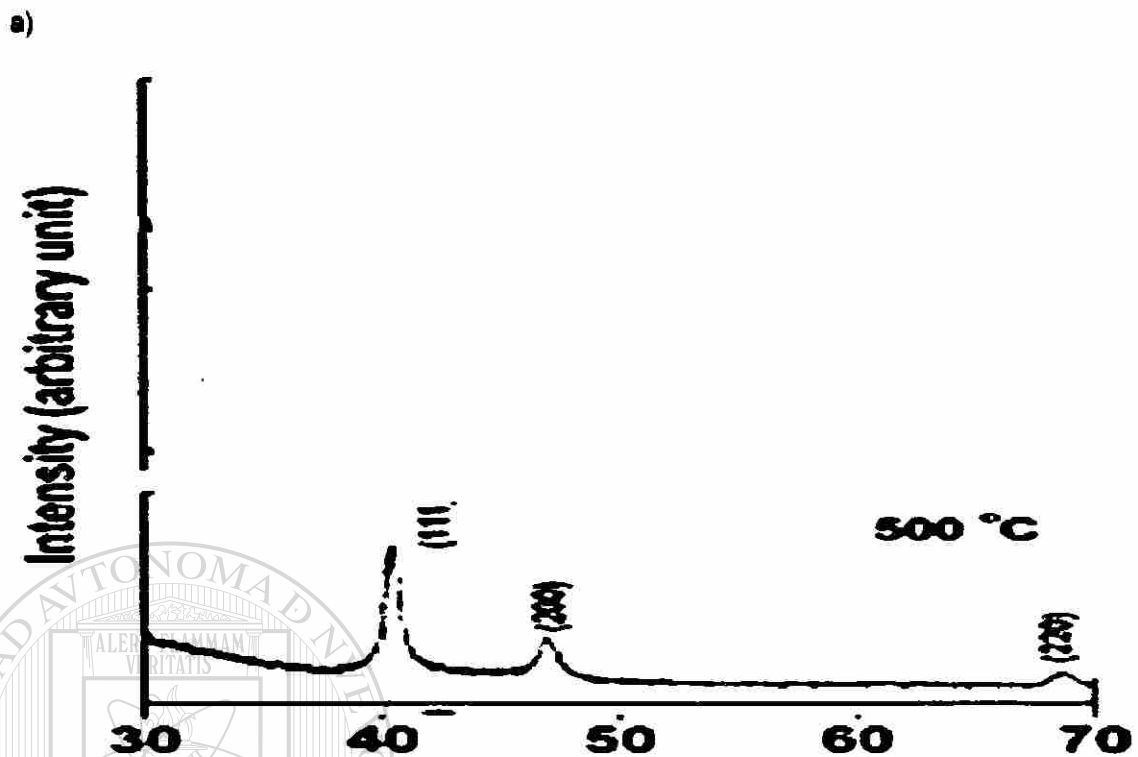
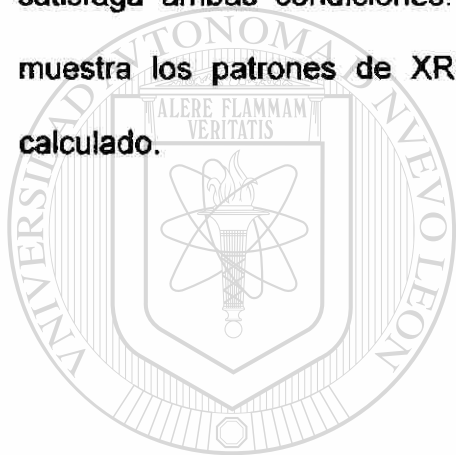


Figura 5.8 Patrón de difracción para  $Pd_{70}Co_{20}Mo_{10}$ : a) literatura <sup>116</sup> y b) calculado.

#### 5.1.2.4 Validación de modelo atomístico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>.

Analizando el modelo atomístico de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub> desarrollado mediante simulación computacional podemos concluir que se cumple con la composición química (70:20:10 %), con un patrón de difracción de rayos X correspondiente a una estructura fcc, como lo sugiere Fernández *et al*<sup>116</sup>. El parámetro de red dado por la literatura<sup>116</sup>, es tomado como base para el modelo, y se busca una estructura que satisfaga ambas condiciones: composición química y patrón XRD. La Figura 5.9 muestra los patrones de XRD experimental dado por Fernández *et al*<sup>116</sup> y el calculado.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

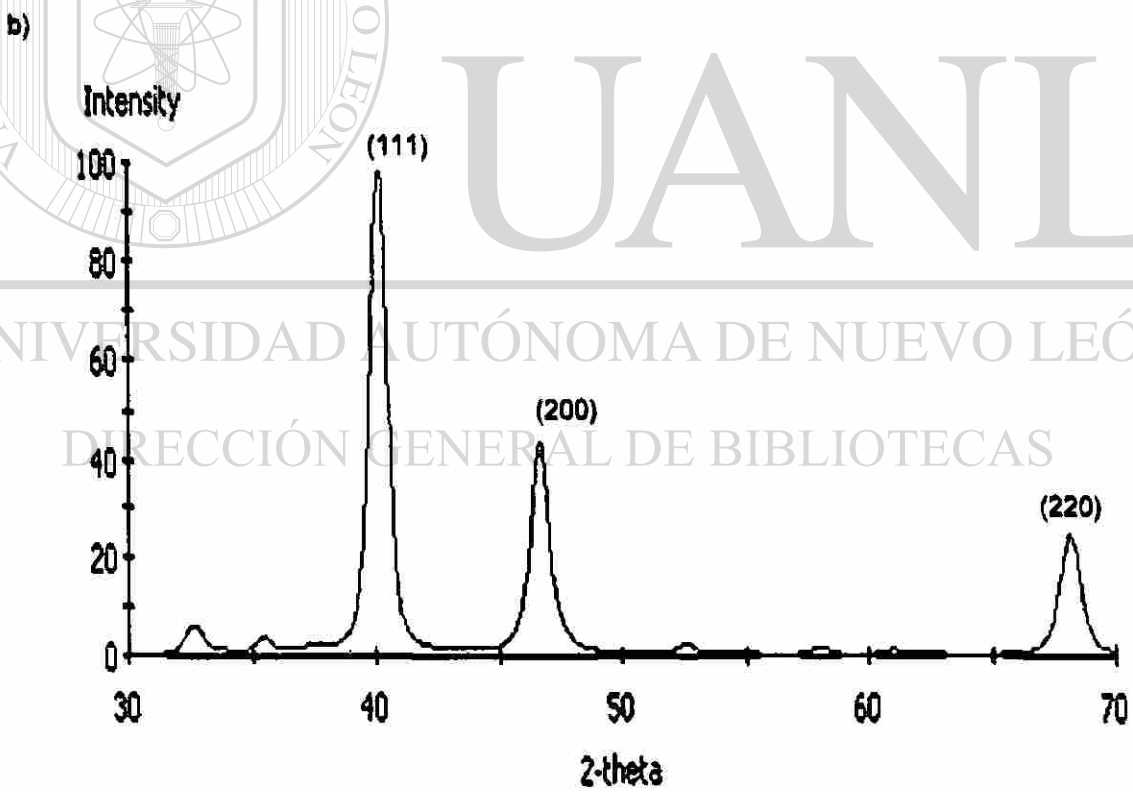
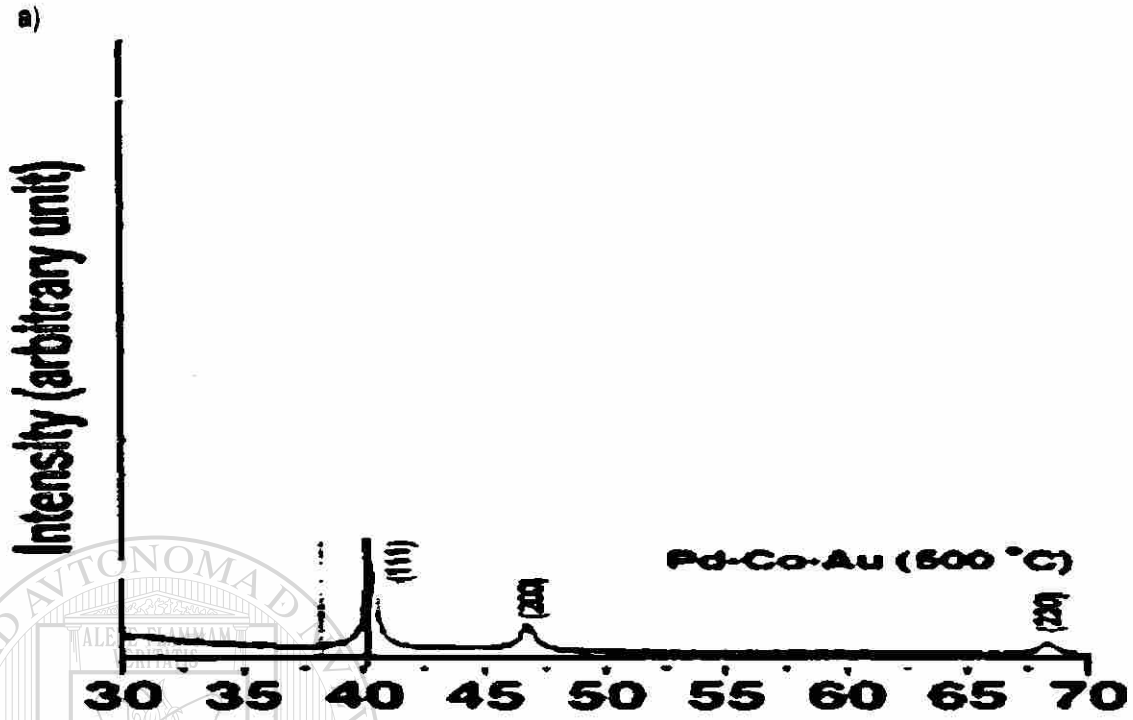


Figura 5.9 Patrón de difracción para  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$  : a) literatura <sup>116</sup> y b) calculado.

### 5.1.2.5 Validación de modelo atómico de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .

Para este compuesto no ha sido posible validar el modelo desarrollado con información experimental, ya que hasta el momento de escribir este trabajo no está reportado ningún trabajo que involucre la obtención de su patrón de difracción. La Figura 5.10 muestra el patrón de difracción calculado para  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .

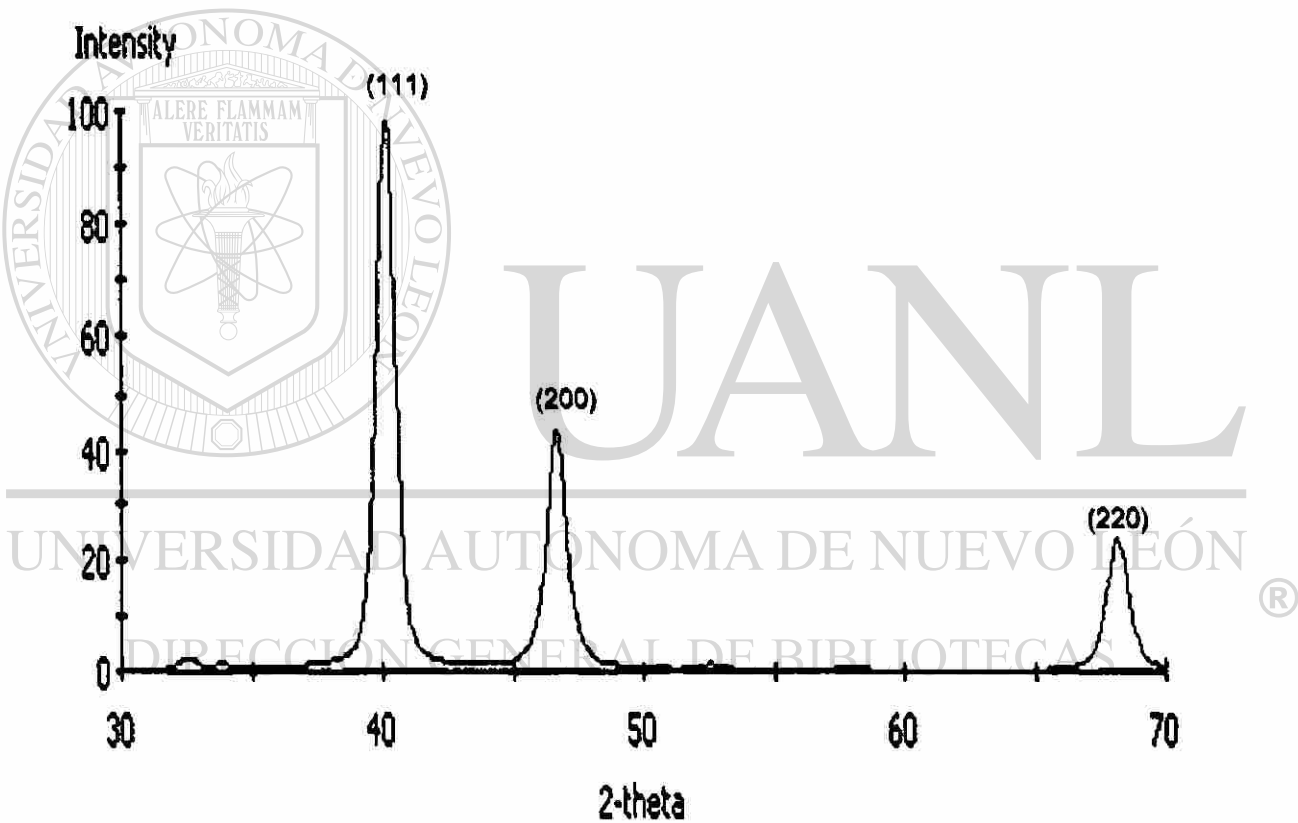


Figura 5.10 Patrón de difracción calculado para  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .

### 5.1.3 Estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno.

La capacidad de disociación del hidrógeno por parte de superficies metálicas ha sido ampliamente estudiada <sup>118-122</sup>.

Se desea estimar la capacidad de disociación del hidrógeno molecular ( $H_2$ ) por parte de los catalizadores  $Co_{50}Ni_{50}$  y  $Pd_{70}Co_{20}M_{10}$  (M: Mo, Au, Ni) para reducir el tiempo de desarrollo del catalizador. Para ello se hará uso del módulo CASTEP de Materials Studio <sup>MR</sup> para realizar el cálculo de su capacidad de disociación del  $H_2$  y compararla con la del Pt puro.

Para estimar la capacidad de disociación del  $H_2$  empleando el módulo CASTEP, se deberá calcular la entalpía de la reacción teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

#### 1.- Reactantes

Los reactantes serán la superficie metálica a analizar y el  $H_2$ .

#### 2.- Productos

El producto de la reacción es la superficie metálica con el hidrógeno adsorbido disociativamente.

#### 3.- Estructura de transición (TS, por sus siglas en inglés)

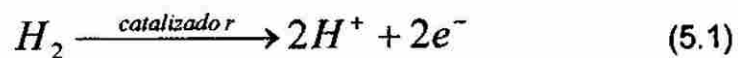
La teoría de estructura de transición (TST), ha sido vista como una herramienta muy útil para el análisis de reacciones entre especies moleculares y sistemas sólidos simples y complejos <sup>123</sup>.

La estructura de transición se define como el punto estacionario que es un máximo de energía en una dirección (la dirección de la coordenada de reacción) y mínimo en cualquier otra dirección.

Durante una reacción química, la energía total de los reactantes cambia. Se incrementa hasta un nivel máximo y luego decrece hasta llegar a la energía del producto. A la máxima energía alcanzada se le conoce como la energía de activación.

Con el cálculo de la estructura de transición es posible obtener las energías de reacción y las barreras energéticas para que se lleve a cabo una determinada reacción.

4.- La entalpía de reacción obtenida determinará la capacidad catalítica del metal (considerando una temperatura ambiente y presión atmosférica), ya que entre más negativa sea, la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción es mucho mayor. La ecuación (5.1) describe la reacción de disociación del hidrógeno en presencia del catalizador.



### 5.1.3.1 Capacidad de disociación del H<sub>2</sub> para Pt.

La Figura 5.11 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación del H<sub>2</sub> en Pt (111).

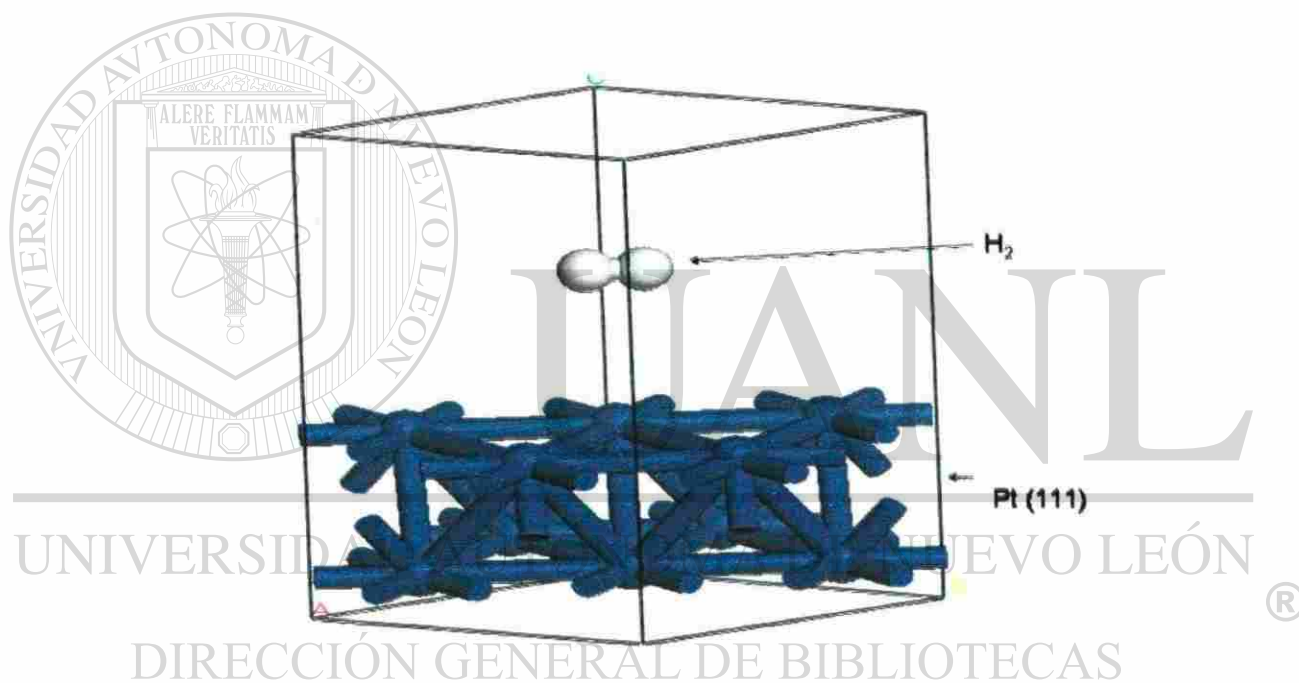


Figura 5.11 Reactantes Pt (111)-H<sub>2</sub>.

El producto de la reacción Pt(111)-H<sub>2</sub> se muestra en la Figura 5.12.



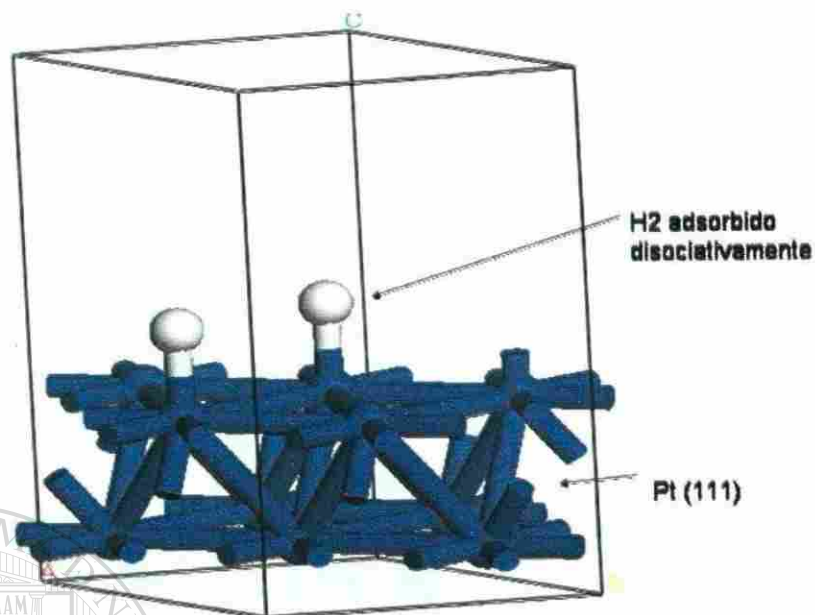


Figura 5.12 Producto Pt (111)-H<sub>2</sub>.

La entalpía de reacción calculada para la reacción disociativa Pt(111)-H<sub>2</sub> es de -0.591 eV.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### 5.1.3.2 Capacidad de disociación del H<sub>2</sub> para Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>.

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

La Figura 5.13 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación del H<sub>2</sub> en Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (111).

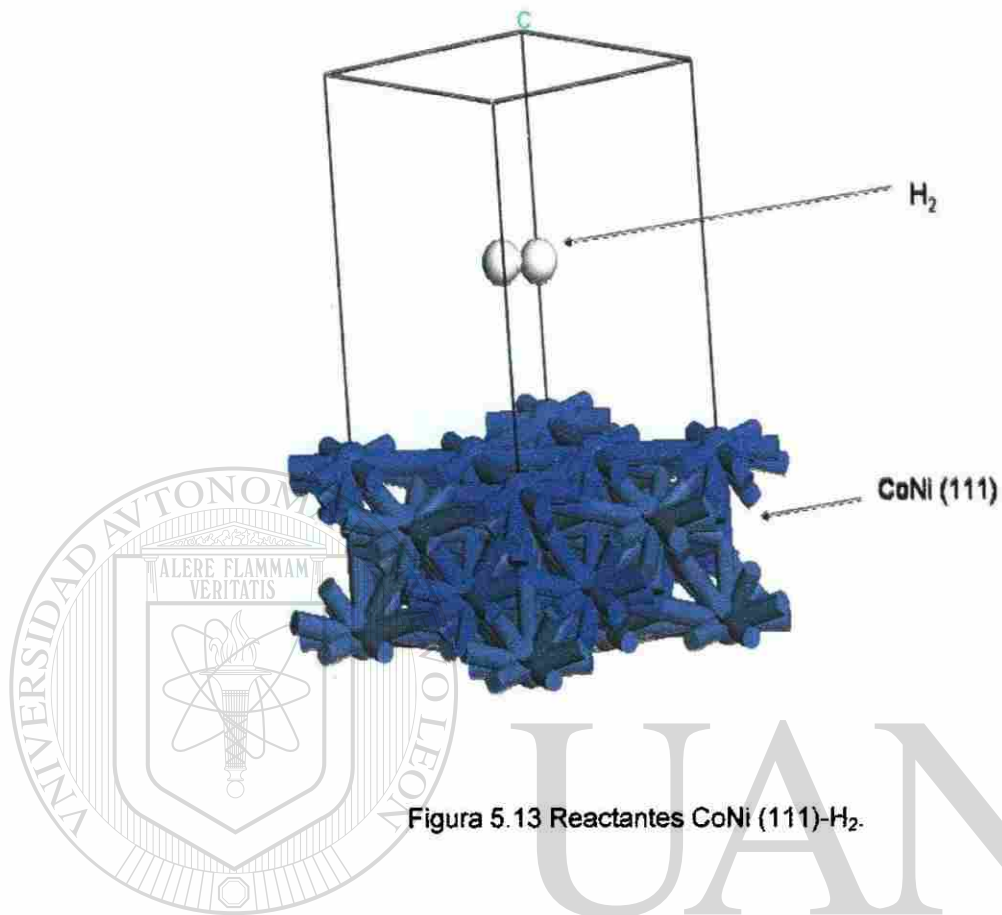


Figura 5.13 Reactantes CoNi (111)-H<sub>2</sub>.

En la Figura 5.14 se puede observar el producto de la reacción disociativa CoNi(111)-H<sub>2</sub>.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

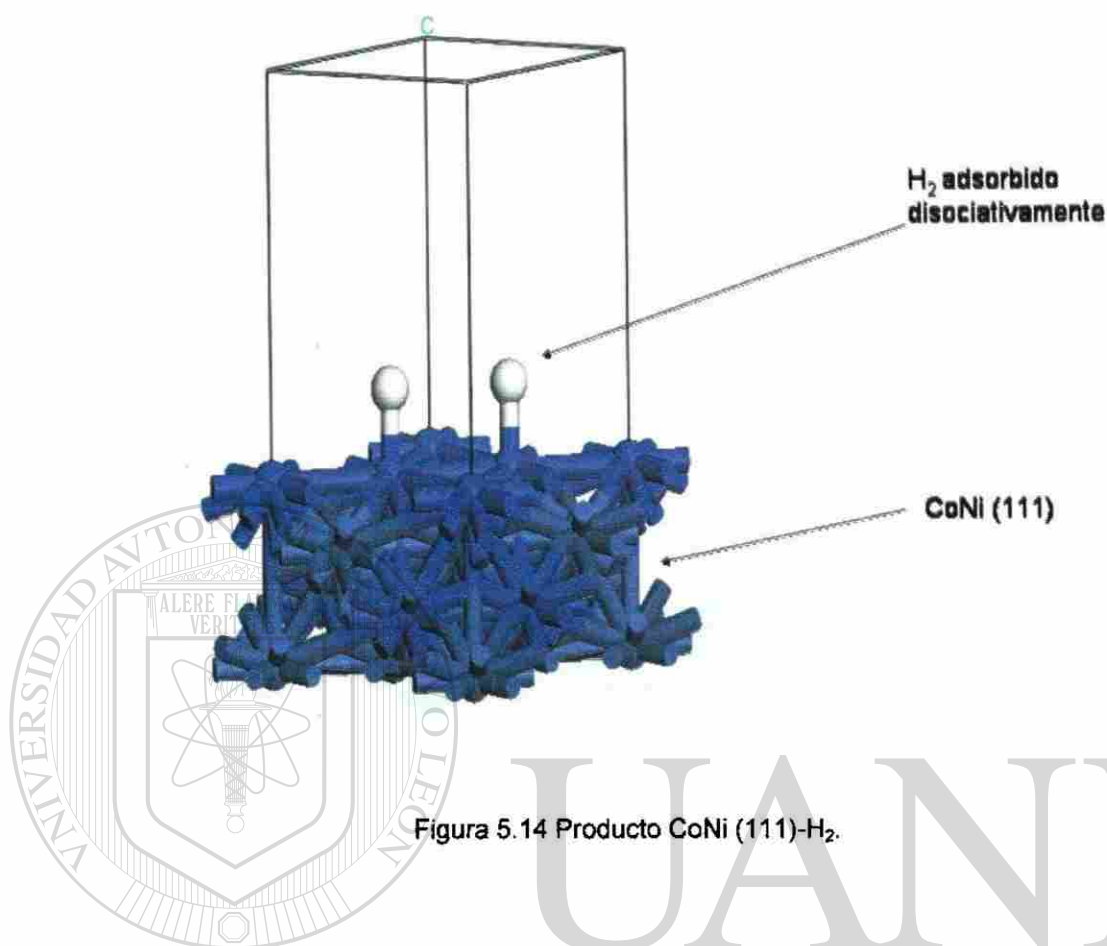


Figura 5.14 Producto CoNi (111)-H<sub>2</sub>.

La entalpía de reacción calculada para Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> es de +0.646, lo cual implica una baja probabilidad de que se lleve a cabo la reacción disociativa.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 5.1.3.3 Capacidad de disociación del H<sub>2</sub> para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

La Figura 5.15 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H<sub>2</sub> en Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> (111).

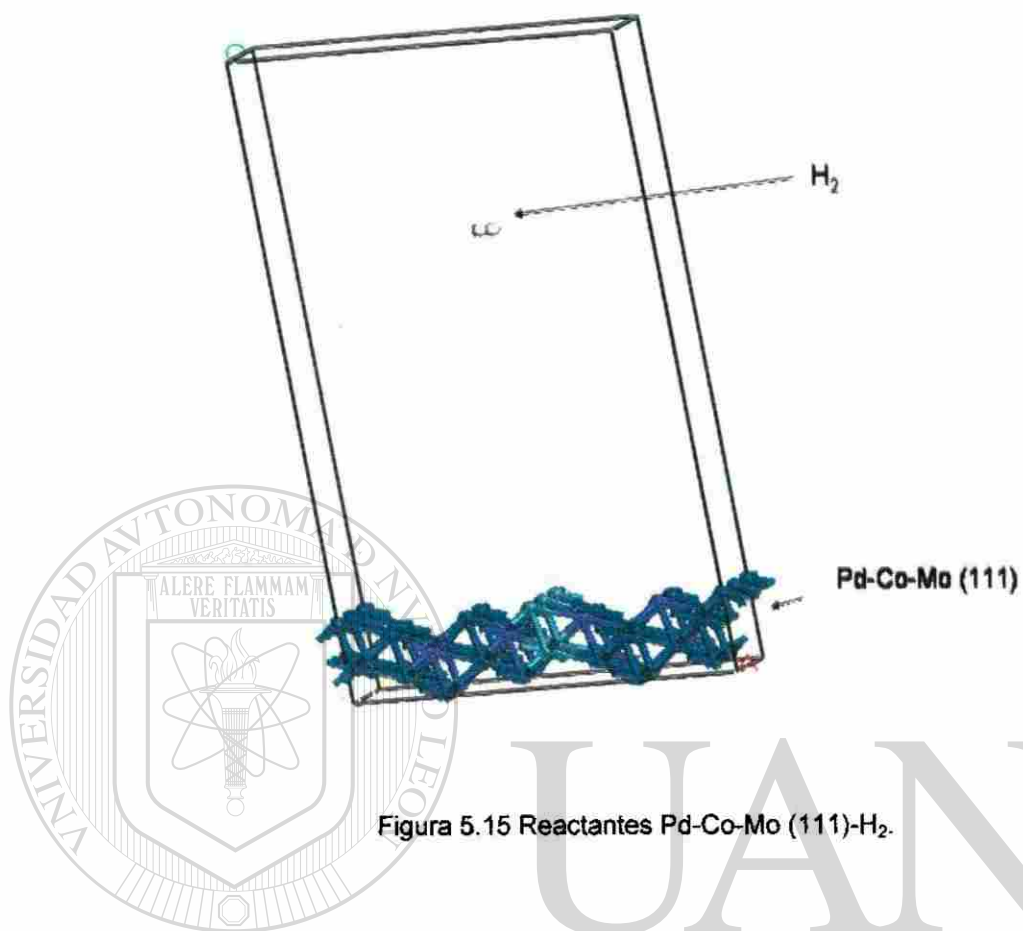


Figura 5.15 Reactantes Pd-Co-Mo (111)-H<sub>2</sub>.

En la Figura 5.16 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Mo(111)-H<sub>2</sub>.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

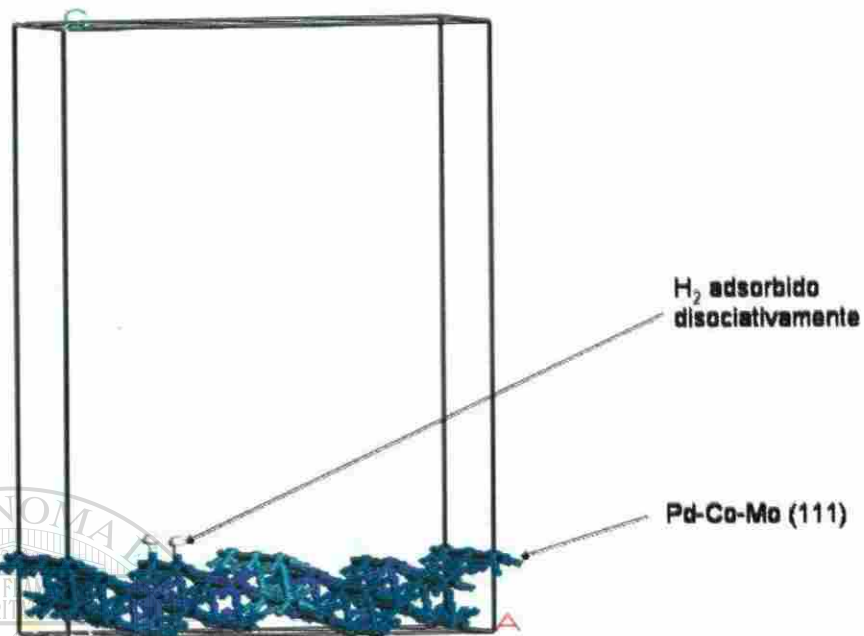


Figura 5.16 Producto Pd-Co-Mo (111)-H<sub>2</sub>.

La entalpía de reacción calculada para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> es de -0.396.

#### 5.1.3.4 Capacidad de disociación del H<sub>2</sub> para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>.

La Figura 5.17 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H<sub>2</sub> en Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub> (111).

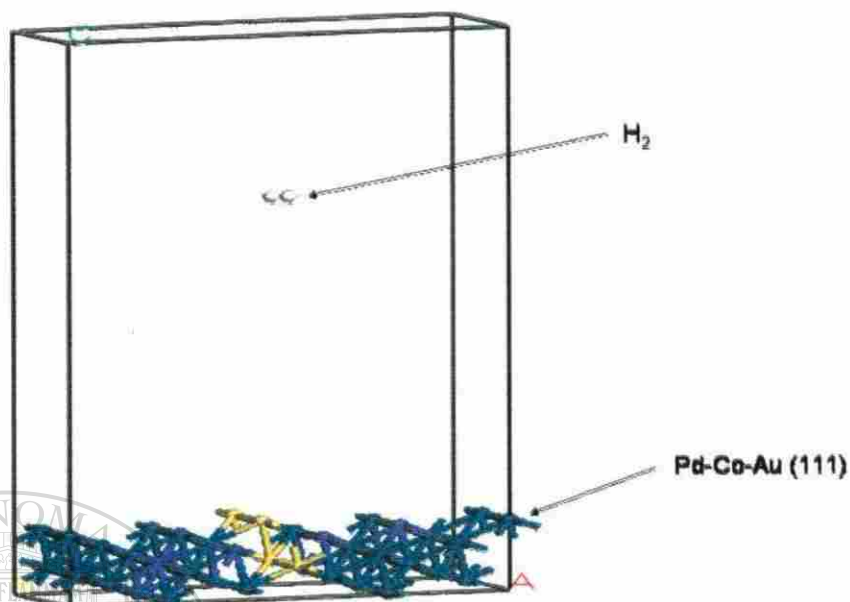


Figura 5.17 Reactantes Pd-Co-Au (111)-H<sub>2</sub>.

En la Figura 5.18 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Au(111)-H<sub>2</sub>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

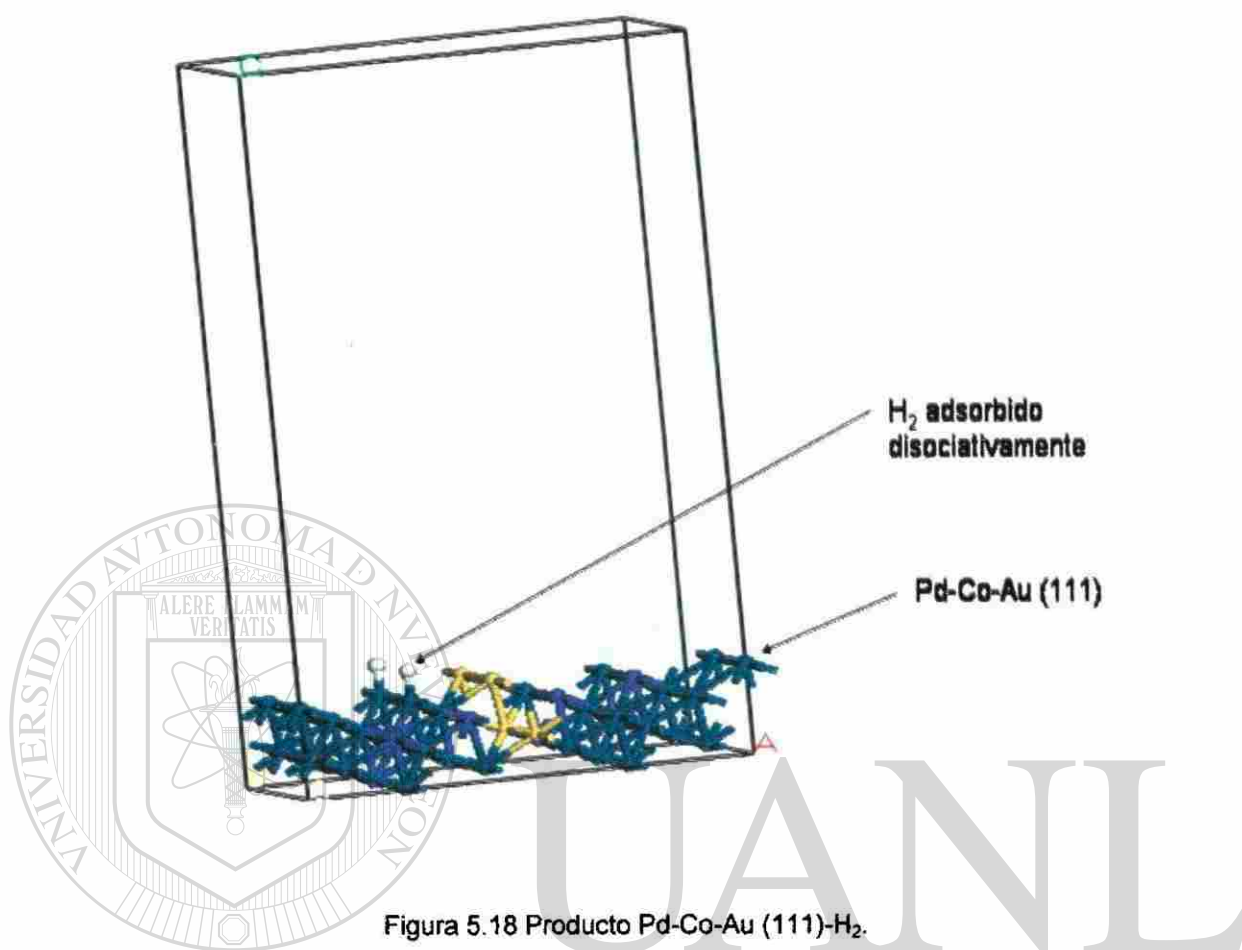


Figura 5.18 Producto Pd-Co-Au (111)-H<sub>2</sub>.

La entalpía de reacción calculada para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub> es de -0.531.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 5.1.3.5 Capacidad de disociación del H<sub>2</sub> para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>.

La Figura 5.19 muestra los reactantes definidos para esta reacción. Se analizará la reacción de disociación de H<sub>2</sub> en Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> (111).

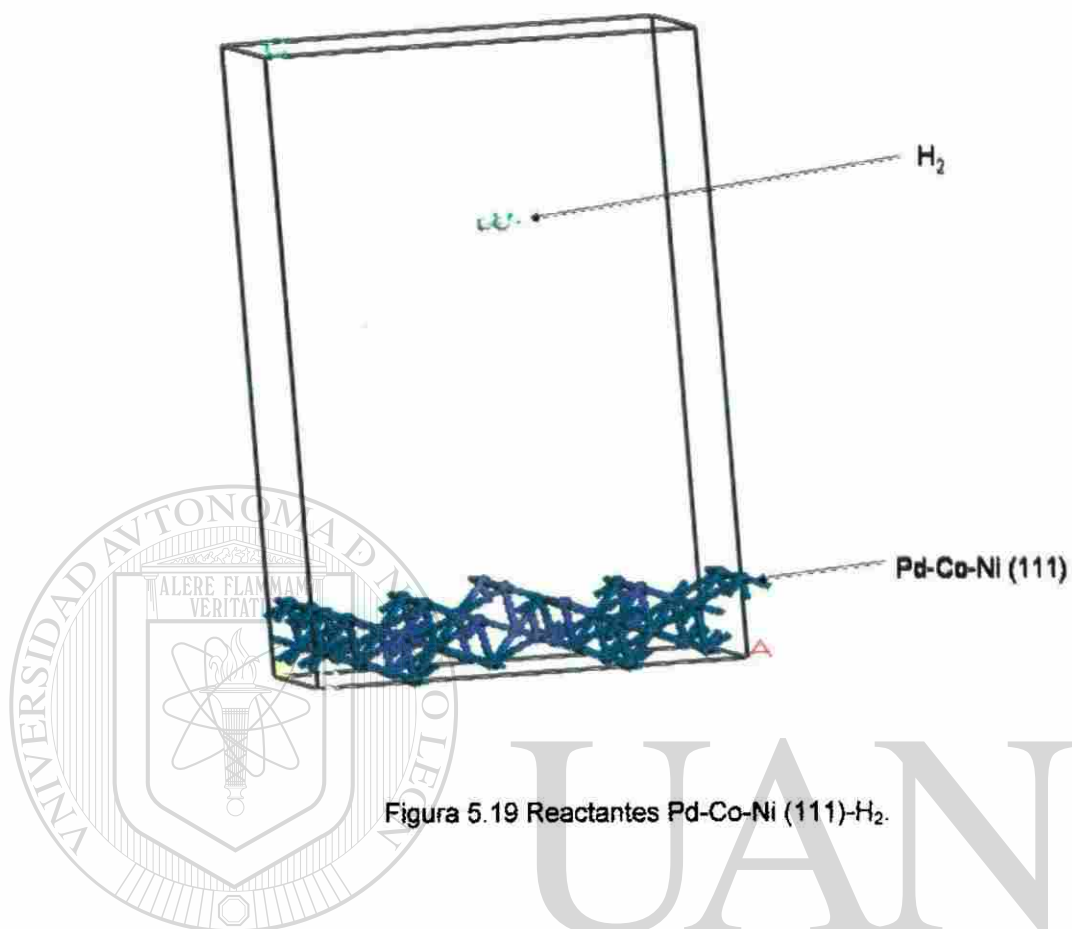


Figura 5.19 Reactantes Pd-Co-Ni (111)-H<sub>2</sub>.

En la Figura 5.20 se puede observar el producto de la reacción disociativa Pd-Co-Ni(111)-H<sub>2</sub>.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



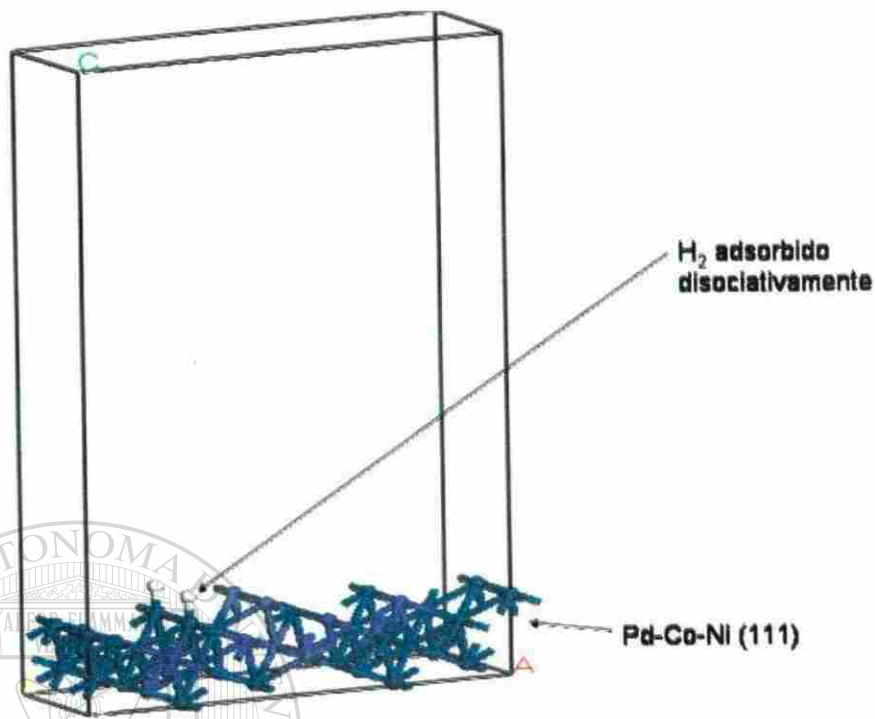


Figura 5.20 Producto Pd-Co-Ni (111)-H<sub>2</sub>.

La entalpía de reacción calculada para Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> es de -0.238.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

5.1.3.6 Sumario de entalpías de reacción para catalizadores.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La Tabla VI muestra los resultados obtenidos para las entalpías de reacción estimadas para los catalizadores analizados, y ordenadas de la más negativa (mayor probabilidad de disociación del hidrógeno) a la más positiva (menor probabilidad de disociación del hidrógeno).

Tabla VI. Entalpías de reacción para los catalizadores analizados.

Catalizador	Entalpía de reacción (eV)
Pt	-0.591
<b>Pd-Co-Au</b>	<b>-0.531</b>
Pd-Co-Mo	-0.396
Pd-Co-Ni	-0.238
Co-Ni	0.646

En base a estos resultados podemos concluir que Pd-Co-Au es el compuesto que mejor capacidad catalítica tiene al contar con una entalpía de reacción más negativa que los demás compuestos. Sin embargo, uno de los objetivos de este trabajo es reducir la carga de metal precioso en el ensamble, por lo que el compuesto Pd-Co-Au no permite satisfacer este objetivo.

#### 5.1.4 Estimación de la tolerancia al CO.

Para estimar la capacidad de tolerancia al CO por parte de los compuestos metálicos, se hará uso del módulo CASTEP de Materials Studio<sup>MR</sup>.

Para este cálculo se pretende estimar el cambio en la energía de quimisorción (a temperatura ambiente y presión atmosférica) por parte de la superficie metálica con respecto a la especie contaminante, en este caso el CO.

El cambio en la energía de quimisorción se calcula como muestra la ecuación (5.2).

$$\Delta E_{\text{quimisorción}} = \frac{1}{2} E_{\text{CO-super-celda (110)}} - E_{\text{superficie (110)}} - E_{\text{CO}} \quad (5.2)$$

Donde:

$E_{\text{CO-super-celda}}$ : energía de la especie contaminante adsorbida por una super-celda que contiene la superficie (110) del metal.

$E_{\text{superficie (110)}}$ : energía propia de la superficie metálica (110)

$E_{\text{CO}}$ : energía de la molécula de CO

Las consideraciones para la estimación del cambio en la energía de quimisorción del CO por parte de la superficie metálica son:

1.- Generar un cristal para la molécula de CO

Esto debido a que CASTEP no trabaja con moléculas aisladas, sino con sistemas periódicos cristalinos.

Para este punto, se crea un cristal con parámetro de red mayor a las longitudes de enlace propias del CO, con el fin de no modificar su energía base.

La Figura 5.21 muestra el cristal de CO generado.

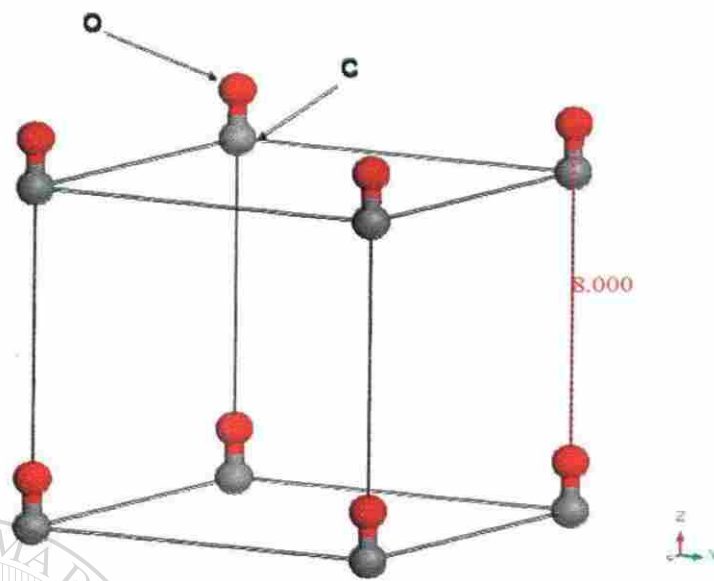


Figura 5.21 Cristal de CO.

Para validar que el parámetro de red seleccionado (8 Å) no afecta la energía de la molécula de CO, se realiza un cálculo de energía para varios parámetros de red. La

Figura 5.22 muestra la variación de la energía del cristal de CO con respecto al parámetro de red. Como se puede observar, esta variación es mínima, por lo que se define el parámetro de red para el cristal de CO como 8 Å.

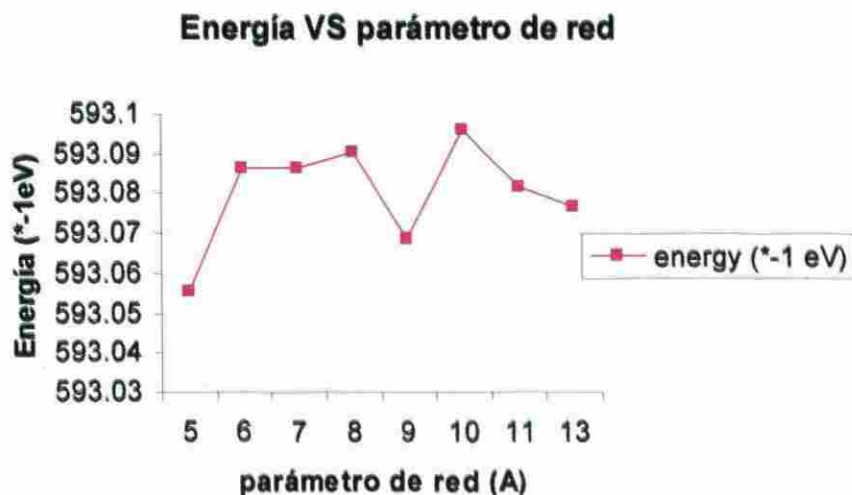


Figura 5.22 Variación de la energía del Cristal de CO con respecto al parámetro de red.

2.- Generar la superficie (110) del metal, ya que sobre esta se realizará el análisis.

Dado que no es una reacción catalítica, no es necesario considerar el plano (111) para este cálculo, ya que al ser el que contiene más átomos, puede incrementar el tiempo de cómputo.

3.- Calcular la energía propia de la superficie metálica (110).

4.- Generar la super-celda que contiene la especie contaminante adsorbida por la superficie metálica, considerando los siguientes mecanismos:

a) Adsorción "short-bridge".

Para todos los catalizadores, ya que el tiempo de cálculo se mantiene relativamente corto.

b) Adsorción “on-top”.

Para el caso de Pt y CoNi, ya que el tiempo de cálculo se prolonga en más de 3 veces comparado con el mecanismo “short-bridge”.

5.- Calcular la energía correspondiente al ensamble CO-superficie.

6.- Aplicar la ecuación 5.1 para el cambio en la energía de quimisorción para cada uno de los compuestos metálicos y comparar con la obtenida para Pt.

#### 5.1.4.1 Tolerancia al CO por parte de Pt.

La Figura 5.23 muestra la superficie metálica (110) para el Pt.

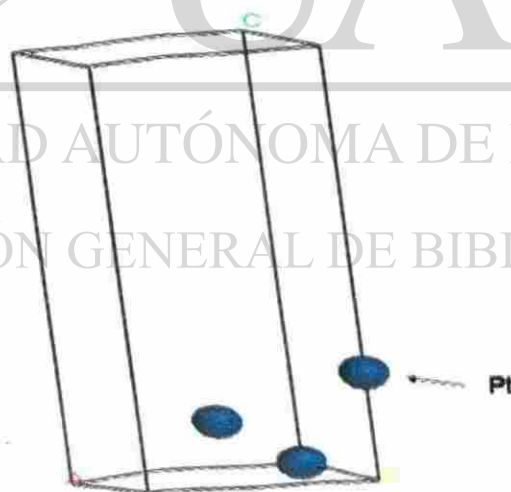


Figura 5.23 Superficie (110) de Pt.

En la Figura 5.24 se puede observar la super-celda de Pt con la especie adsorbida de CO para los dos mecanismos de adsorción ("short-bridge" y "on-top").

a) "short bridge"

b) "on-top"

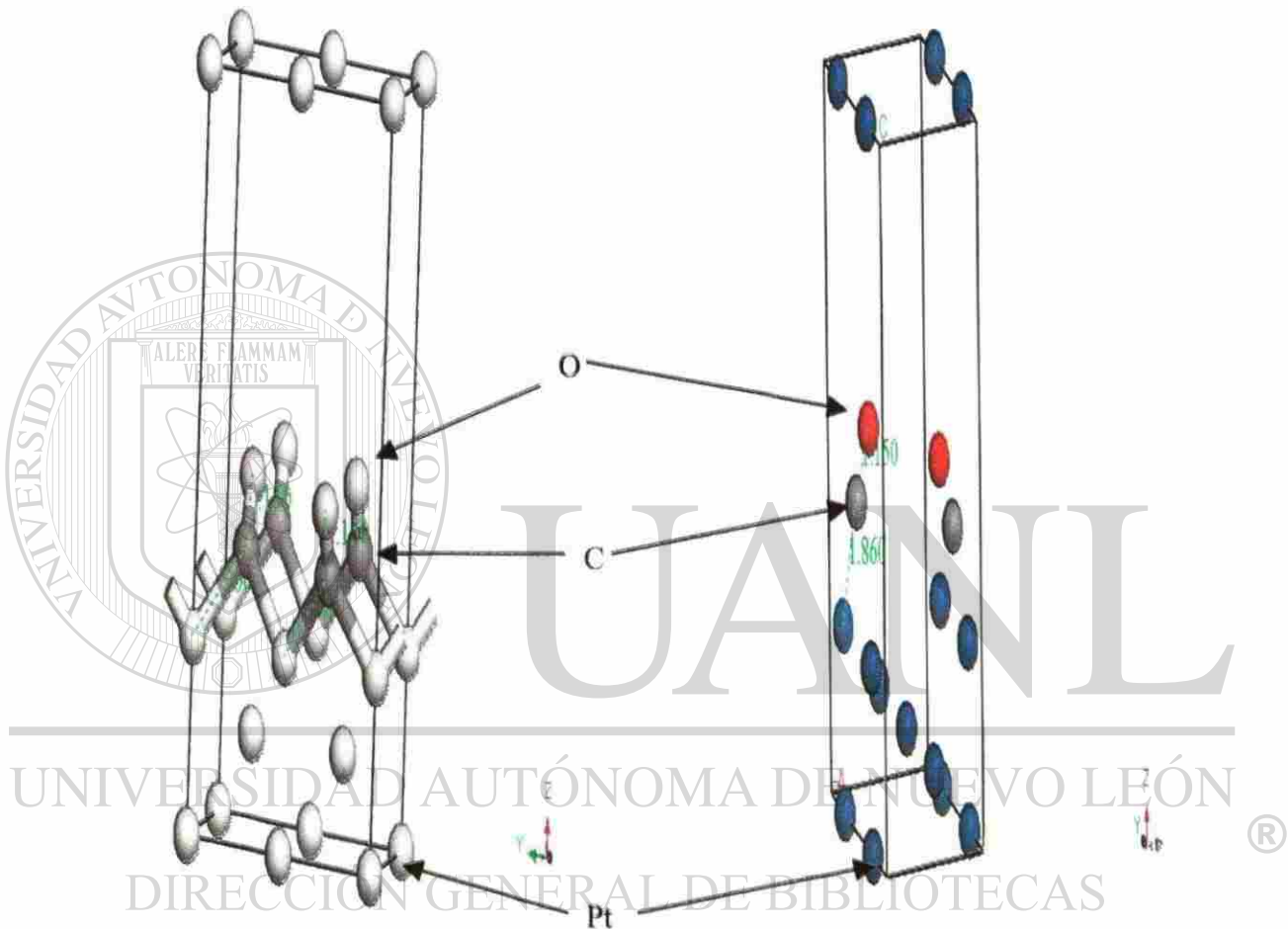


Figura 5.24 CO en Super-celda Pt(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".

De la Figura 5.24 se puede observar en ambos incisos la inclinación de la especie de CO con respecto al plano cristalino. Esto se hace con el fin de reducir el efecto de repulsión entre las moléculas de CO y considerar únicamente la interacción con la superficie metálica.

Los resultados de la relajación de la estructura después de la optimización geométrica dan una longitud de enlace C-Pt de 2.025 Å (“short-bridge”) y 1.856 Å (“on-top”), los cuales son ligeramente diferentes (5.81 % “short-bridge”, 0.22 % “on-top” ) a los reportados experimentalmente en la literatura <sup>124-125</sup> para CO sobre Pt(111) obtenidos por LEED (2.15 Å “short-bridge”, 1.86 Å “on-top”). No hay hasta el momento de escribir el presente trabajo resultados experimentales reportados para CO sobre Pt (110).

El cambio en la energía de quimisorción resultante para ambos mecanismos considerados está dado por la Tabla VII.

Tabla VII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre Pt (110).

	Cambio en energía de quimisorción (eV)	
	“Short-bridge”	“On-top”
Pt (110)	-1.847	-1.8

El cálculo realizado para el cambio en la energía de quimisorción para Pt (110) considerando el mecanismo “short-bridge” coincide con el reportado por la literatura<sup>126</sup>.

#### 5.1.4.2 Tolerancia al CO por parte de Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>.

La Figura 5.25 muestra la superficie (110) de CoNi.



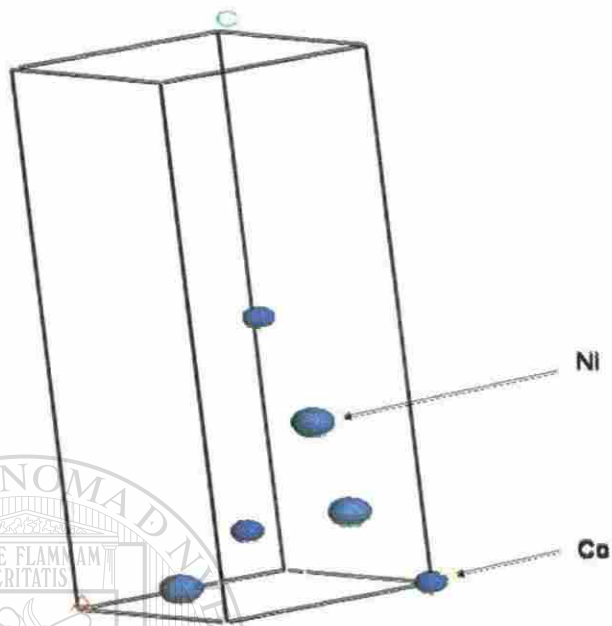


Figura 5.25 Superficie (110) de CoNi.

En la Figura 5.26 se puede observar la super-celda de CoNi con la especie adsorbida de CO para los dos mecanismos de adsorción ("short-bridge" y "on-top").

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

a) "short-bridge"

b) "on-top"

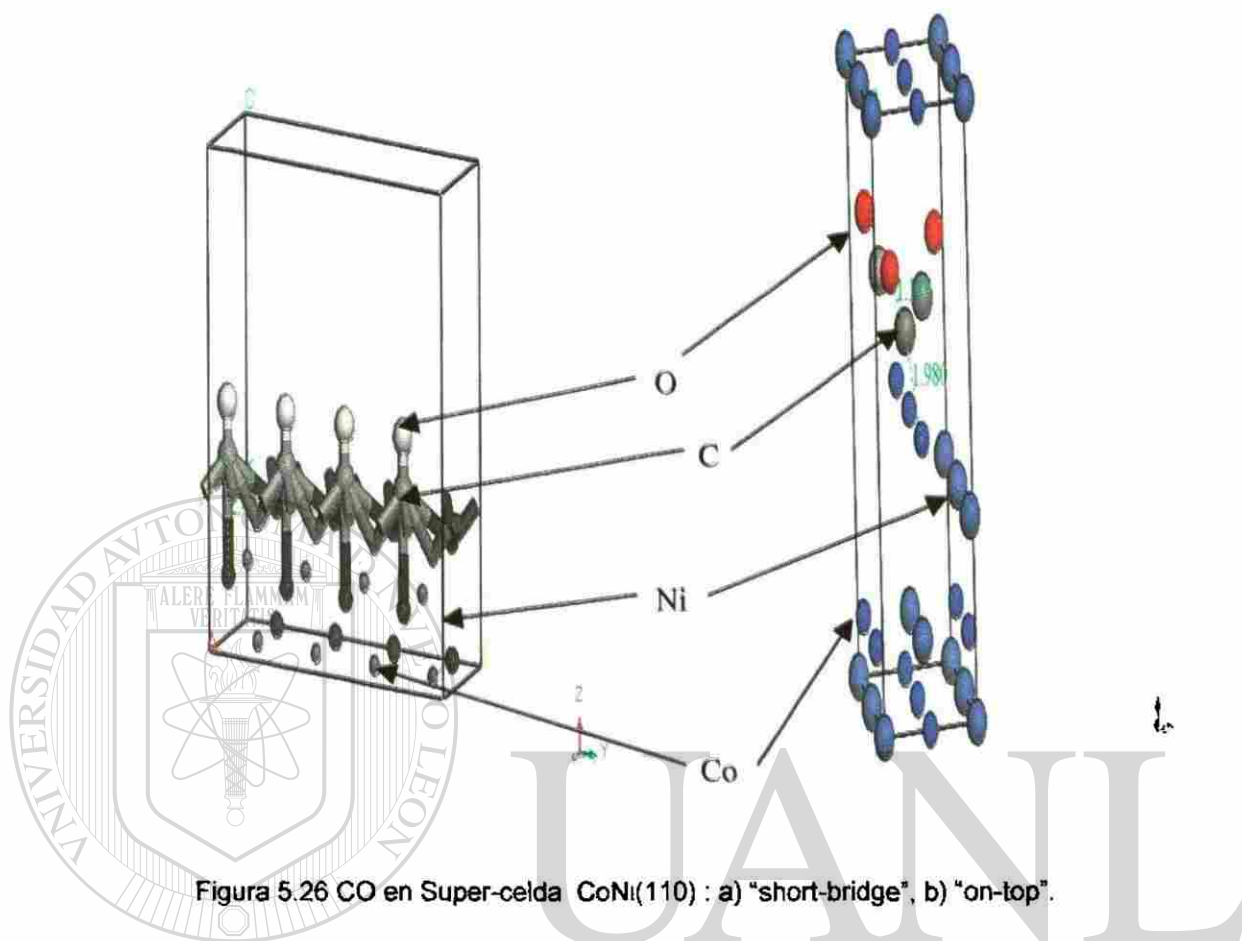


Figura 5.26 CO en Super-celda CoNi(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".

Hasta el momento de escribir el presente trabajo, no había información disponible en la literatura respecto a las longitudes de enlace C-Co y C-Ni. Después de relajar la estructura se obtienen los valores para C-Ni ("short-bridge") de 3.673 Å, C-Co ("on-top") de 1.98 Å, que al comparar con la teoría (C-Ni con una longitud de enlace de 1.98 Å, C-Co con una longitud de enlace de 1.98 Å) nos podemos dar cuenta de que en el caso del mecanismo "short-bridge" la superficie metálica está repeliendo al CO, mientras que si se adsorbe sobre el Co ("on-top"), ocurre un enlace C-Co.

La Tabla VIII muestra el cambio en la energía de quimisorción para CO/CoNi.

Tabla VIII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre CoNi (110).

	Cambio en energía de quimisorción (eV)	
	"Short-bridge"	"On-top"
CoNi (110)	-1.7	-2.935

De los resultados mostrados por la Tabla VIII confirmamos los resultados de la relajación de la estructura, ya que para el proceso de adsorción "short-bridge" (enlace C-Ni) se tiene un cambio mayor en la energía de quimisorción.

#### 5.1.4.3 Tolerancia al CO por parte de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Se genera la superficie metálica (110) del compuesto, como se muestra en la Figura 5.27.

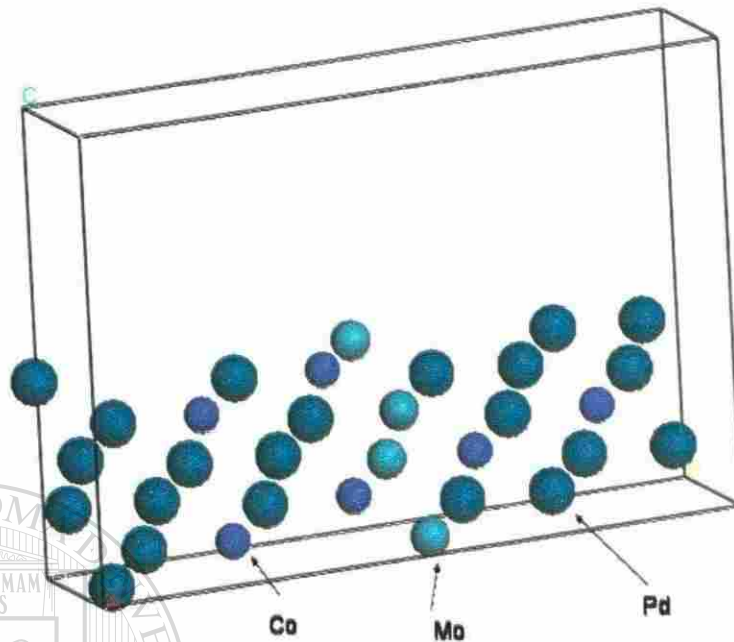


Figura 5.27 Superficie (110) de PdCoMo.

Una vez hecho esto, se genera la super-celda de  $\text{CO/Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  (110) considerando el mecanismo "short-bridge" únicamente, ya que la complejidad del sistema y la cantidad de átomos hace que este cálculo sea costoso en tiempo. La figura 5.28 muestra la super-celda con el sistema  $\text{CO/Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  (110).

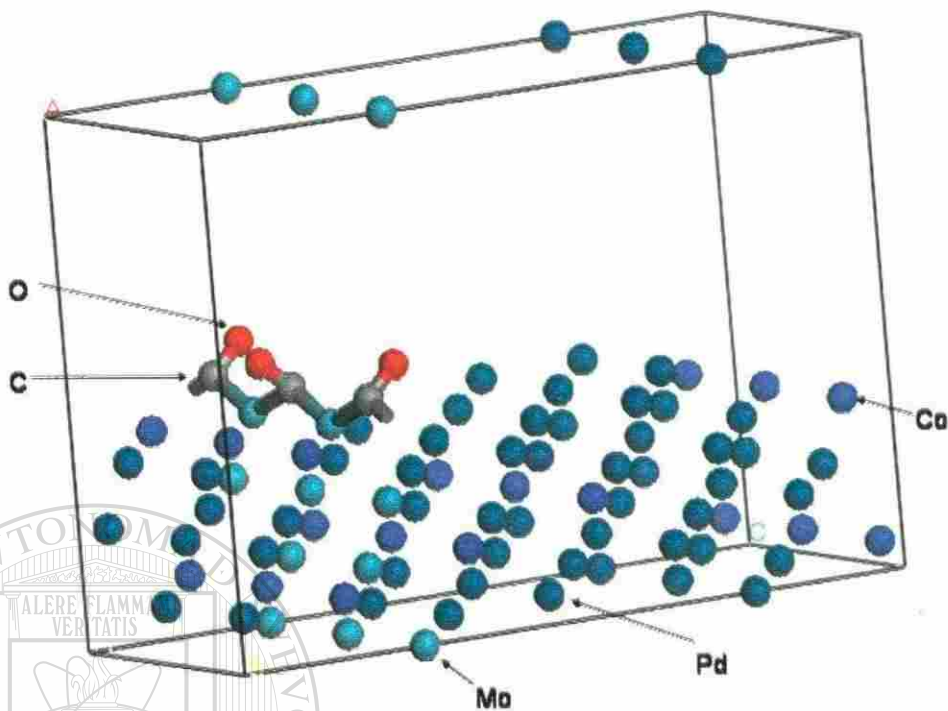


Figura 5.28 Super-celda CO/ PdCoMo (110) (short bridge).

Al calcular el cambio en la energía de quimisorción se obtiene un valor de 321.9eV.

Esto significa que la probabilidad de adsorción de CO es menor.

#### 5.1.4.4 Tolerancia al CO por parte de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>.

Con respecto al compuesto trimetálico Pd-Co-Au, la figura 5.29 muestra su superficie (110).

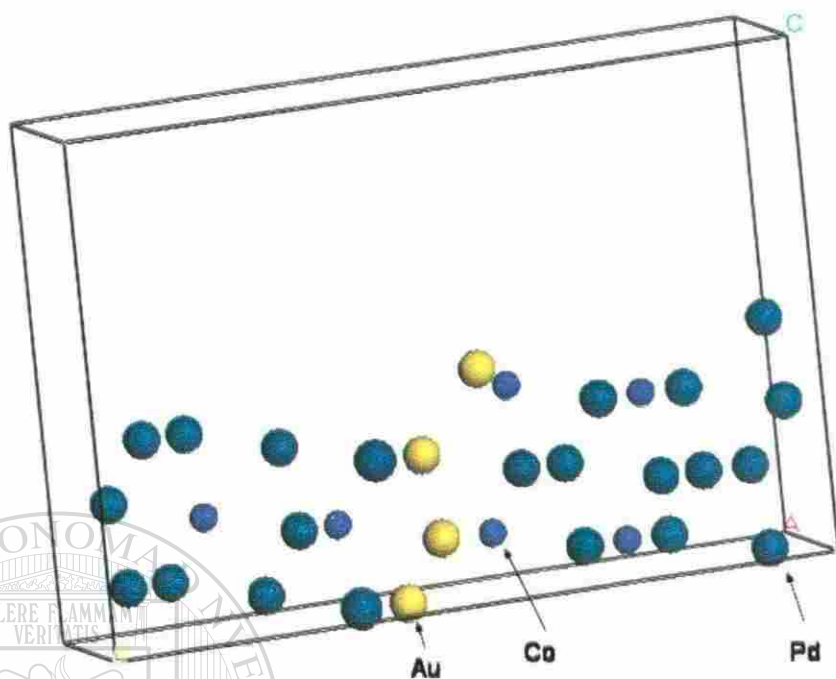


Figura 5.29 Superficie (110) del compuesto PdCoAu.

A continuación, se genera la supercelda del sistema CO/PdCoAu (110). La figura 5.30 muestra la super-celda CO/PdCoAu (110).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

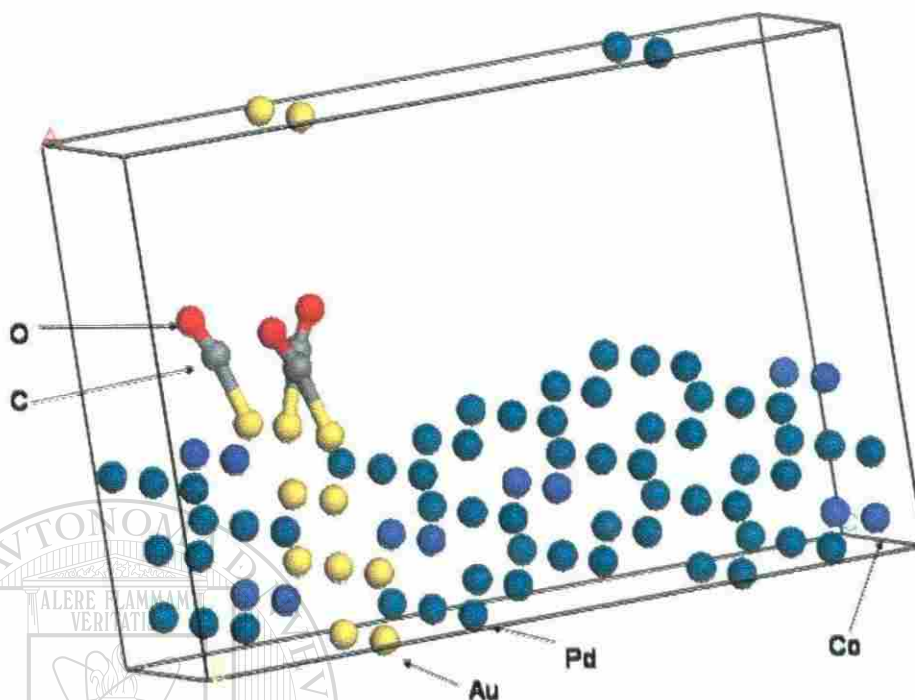


Figura 5.30 Super-celda de CO / PdCoAu (110).

El cambio en la energía de quimisorción calculado para  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$  es de  $-587$  eV, lo cual representa una probabilidad alta de que la molécula de CO se adsorba a la superficie trimetálica.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 5.1.4.5 Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ .

La Figura 5.31 muestra la superficie metálica (110) del compuesto trimetálico Pd-Co-Ni.

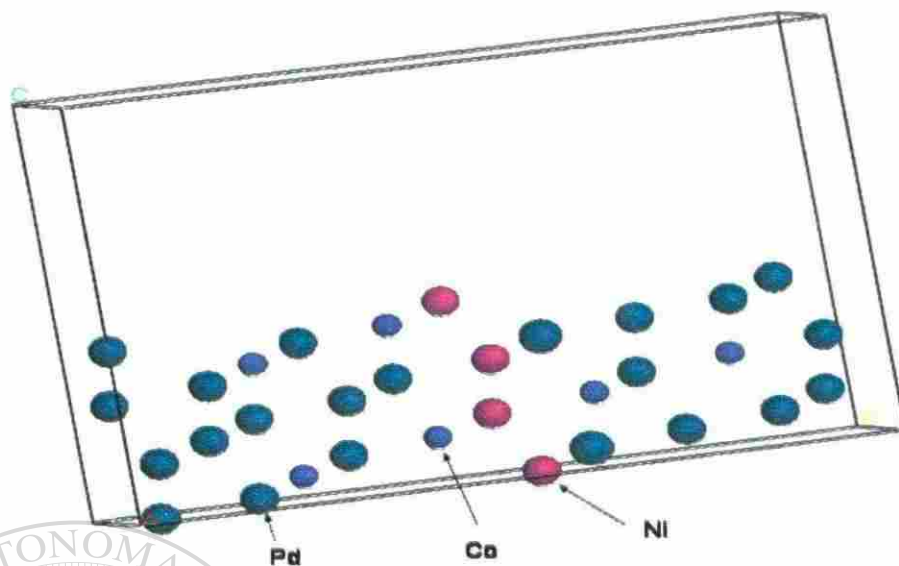
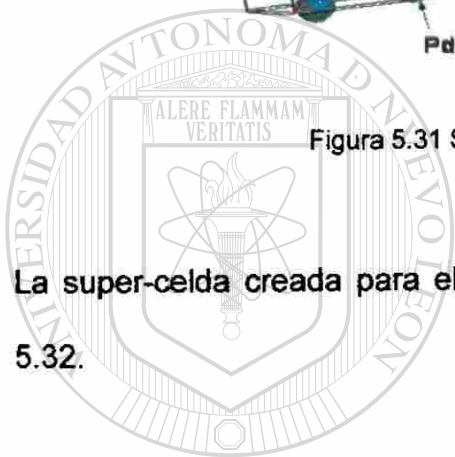


Figura 5.31 Superficie (110) del compuesto PdCoNi.

La super-celda creada para el sistema CO/PdCoNi (110) Se muestra en la Figura 5.32.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



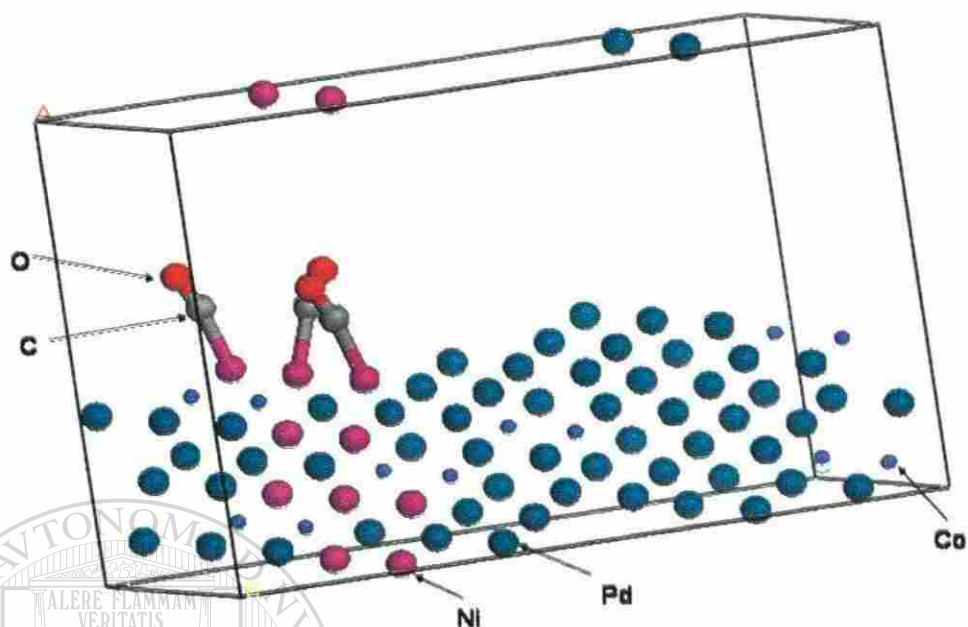


Figura 5.32 Super-celda de CO / PdCoNi (110).

El cambio en la energía de quimisorción calculado para el sistema CO/PdCoNi (110) es de -596.52 eV.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
**5.1.4.6 Sumario de tolerancia al CO por catalizadores analizados.**  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La Tabla IX muestra el cambio en la energía de quimisorción para los catalizadores analizados, ordenados del más positivo (menor probabilidad de adsorción del CO) al más negativo (mayor probabilidad de adsorción del CO).

Tabla IX. Cambio en la energía de quimisorción para CO/catalizador.

CO/Catalizador	Cambio en la energía de quimisorción (eV) (short-bridge)
Pd-Co-Mo	321.9
CoNi	-1.7
Pt	-1.847
Pd-Co-Au	-587
Pd-Co-Ni	-596.52

En la que se puede observar que de acuerdo con la estimación realizada, el compuesto trimetálico Pd-Co-Mo tiene una mayor tolerancia al CO. Por lo tanto, y debido a que Pd-Co-Au a pesar de su capacidad para la reacción de disociación de hidrógeno contiene un metal precioso (Au), se elige Pd-Co-Mo como el compuesto que será sintetizado en la fase experimental.

#### 5.1.5 Estimación de la Densidad de estados electrónicos (DOS).

Con el fin de establecer una explicación para el mecanismo de interacción de las superficies metálicas con el hidrógeno y la especie de CO, se calcularán las densidades de estados electrónicos (DOS) para los catalizadores analizados. Para el caso de los compuestos bimetálicos y trimetálicos, se analizarán las contribuciones elemento por elemento.

La Figura 5.33 muestra las densidades de estados electrónicos para a) Pt, b) Pd, c) Co, d) Au, e) Mo, f) Ni, antes de la reacción de disociación del hidrógeno. La figura

5.34 muestra las densidades de estados electrónicos para a) Pt, b) Co-Ni y c) Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>, antes y después de la reacción de disociación del hidrógeno.

Aunque los principios que rigen la capacidad catalítica de las superficies metálicas no han sido del todo comprendidos, se propone una explicación para la reactividad de los compuestos analizados.

La mayor cantidad de vacancias, así como la mayor anchura en los orbitales d cercanos al nivel de energía de Fermi en el Pt pueden explicar su alta reactividad para disociar hidrógeno y en consecuencia, su alta capacidad para generar portadores de carga disponibles para la conducción. De acuerdo con el modelo de banda "d" para la reactividad de una superficie metálica <sup>119</sup>, el corrimiento del centro de la banda "d" de Pt hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno. Sin embargo, el mismo hecho de contar con una mayor ocupación de la banda "d" cerca de la energía de Fermi se convierte en un problema con respecto al CO, lo cual lo hace vulnerable al ataque del monóxido de carbono, ya que permite un enlace más fuerte con la especie contaminante.

Para las aleaciones:

- Para las combinación Co-Ni, se observa una menor concentración de electrones en los orbitales "d", lo cual explica su baja capacidad de disociación del hidrógeno, pero le permite tener una menor susceptibilidad al CO, ya que en forma de aleación la energía de enlace con la especie contaminante resulta

ser menor que la del sistema CO/Pt. De acuerdo con el modelo de banda "d", el corrimiento contra el nivel de Fermi del centro de la banda "d" explica que Co-Ni sea menos reactivo al hidrógeno.

- Para Pd-Co-Au y Pd-Co-Ni, la alta concentración de electrones en los orbitales "d" explica que estos compuestos tengan una buena capacidad de disociación de hidrógeno (aún baja comparada con Pt), pero la alta ocupación de orbitales "d" hace que de hecho sean menos tolerantes al ataque de CO. De acuerdo con el modelo de banda "d", y tomando en consideración al Pd que es el que contribuye con una mayor ocupación de orbitales "d" en los compuestos trimetálicos analizados, el corrimiento del centro de la banda "d" de Pd hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno.

- Para Pd-Co-Mo, la baja ocupación de orbitales "d" hace que tenga una menor capacidad de disociación de hidrógeno, pero esto ayuda a que sea menos susceptible al ataque de CO. De acuerdo con el modelo de banda "d", el

---

corrimiento del centro de la banda "d" de Pd hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

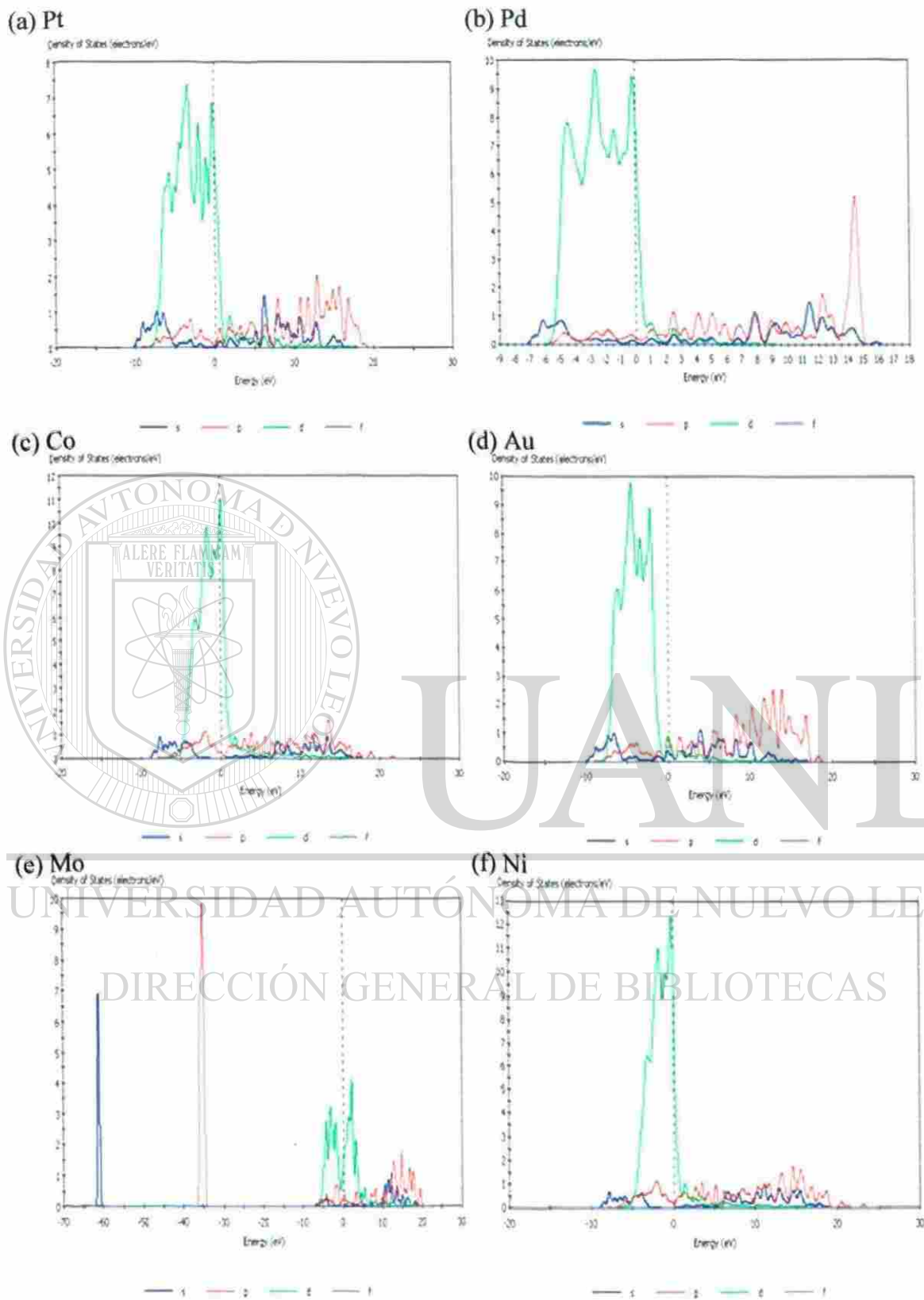


Figura 5.33 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Pd, (c) Co, (d) Au, (e) Mo, (f) Ni.

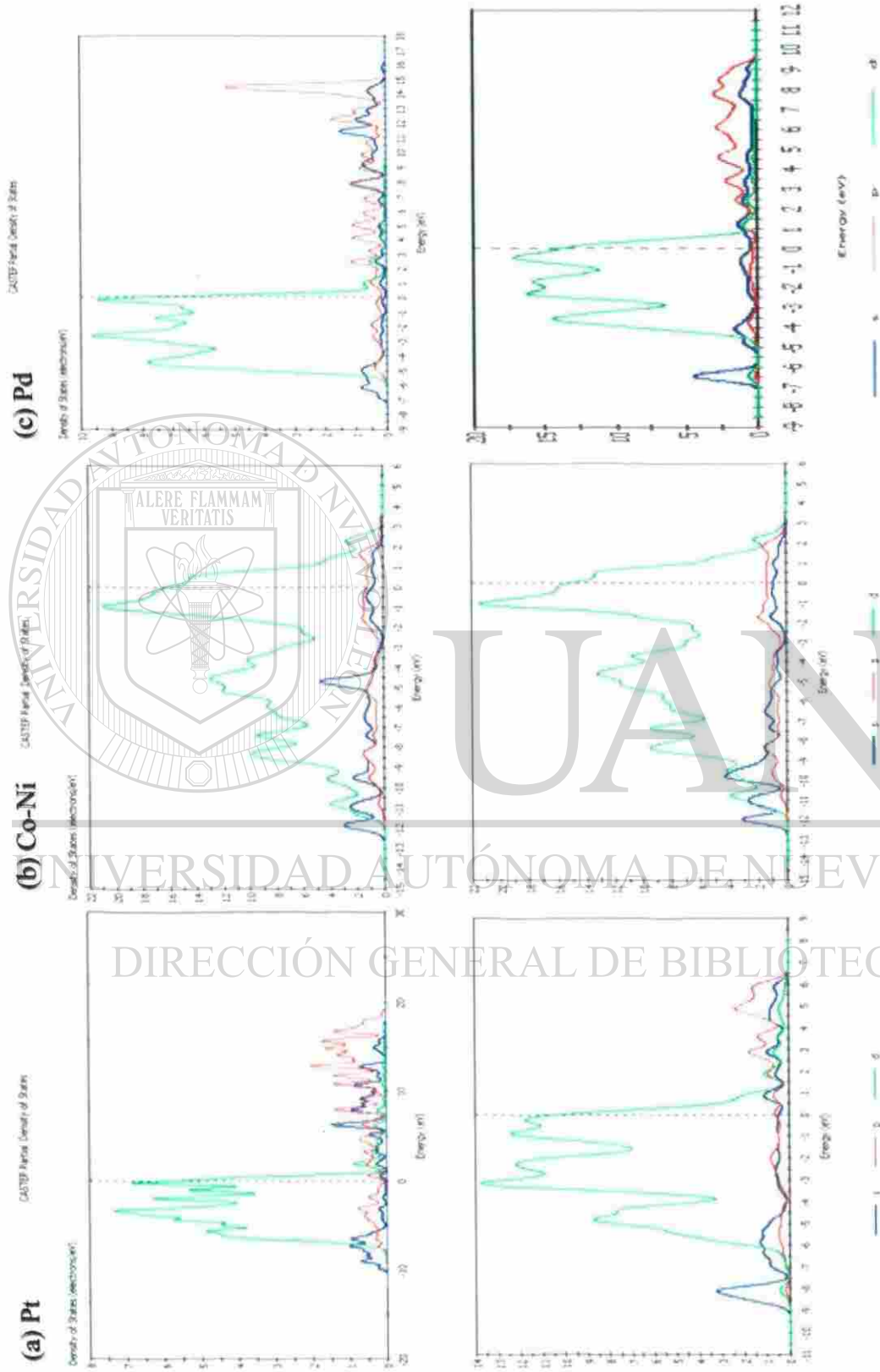


Figura 5.34 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Co-Ni, (c) Pd antes y después de la reacción de disociación de hidrógeno.

## 5.2 Resultados experimentales.

De los resultados de la sección 5.1, la aleación seleccionada para la fase experimental es Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>, el cual por contener Pd tiene buenas propiedades catalíticas, confirmadas teórica y experimentalmente en la literatura para la reacción de adsorción disociativa H<sub>2</sub>-Pd<sup>127-130</sup> y una notoria tolerancia a la contaminación por CO, la cual fue estimada en la sección 5.1.4 y explica su largo tiempo de vida útil en la reacción de reducción del oxígeno reportada por Raghuvver *et al*<sup>115</sup>. Por ello, este compuesto es seleccionado para la fase experimental.

### 5.2.1 Validación estructural de target de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Con el fin de confirmar si el target de Pd-Co-Mo era el requerido con la estructura fcc descrita por Raghuvver *et al*<sup>115</sup>, se obtuvo su patrón de difracción de rayos X y se realizó una comparación del mismo con el patrón de difracción calculado para Pd-Co-Mo en la sección 5.1.2. El equipo de XRD D-5000 se ajustó a tiempo de paso de 1.1 segundos, tamaño de paso de 0.05°, para hacer un barrido desde un ángulo 2θ = 5° hasta 90°, a una rotación de 15 RPM. La figura 5.35 muestra la comparación con el patrón de difracción simulado obtenido empleando el módulo Reflex de Materials Studio software ajustado a los mismos parámetros, y considerando un tamaño de cristal en la direcciones a, b y c obtenido con la ecuación (5.3) (ecuación de Scherrer) como sigue:

$$\Delta(2\theta)_{hkl} = \frac{180 \lambda}{(\pi L_{hkl} \cos \theta)} \quad (5.3)$$

donde :

$\Delta(2\theta)_{hkl}$  = ancho total angular a la mitad del máximo pico de difracción en la dirección hkl

$\lambda$  = longitud de onda (1.5406 Å)

$L_{hkl}$  = tamaño del cristal en la dirección hkl

$\theta$  = ángulo de difracción

se obtiene lo siguiente :

1.- Para la dirección (111)

$$\Delta(2\theta)_{111} = 1^\circ$$

$$\theta = 20.5^\circ$$

$$L_{111} = 94.24 \text{ \AA}$$

2.- Para la dirección (200)

$$\Delta(2\theta)_{200} = 2^\circ$$

$$\theta = 23.8^\circ$$

$$L_{200} = 48.23 \text{ \AA}$$



2.- Para la dirección (220)

$$\Delta(2\theta)_{200} = 1.5^\circ$$

$$\theta = 35^\circ$$

$$L_{220} = 71.83 \text{ \AA}$$

En base a lo anterior, los parámetros  $L_a$ ,  $L_b$  y  $L_c$  fueron definidos para el programa como:

$$L_a = 48.2 \text{ \AA}$$

$$L_b = 135.35 \text{ \AA}$$

$$L_c = 80.9 \text{ \AA}$$

Con lo cual se obtiene el patrón de difracción calculado mostrado en la figura 5.35 (b).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

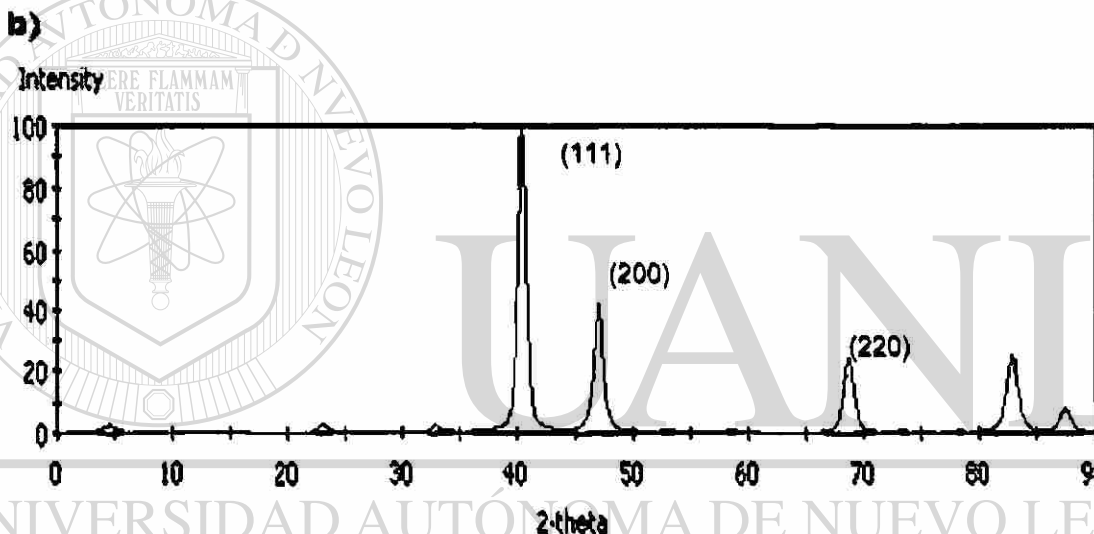
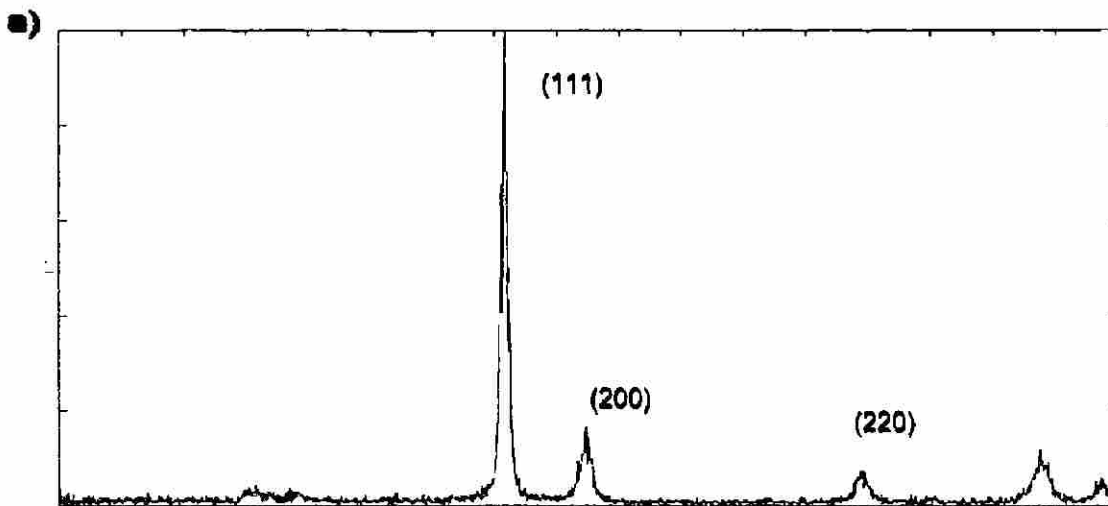


Figura 5.35 Patrón de difracción de rayos X para Pd-Co-Mo (a) experimental (b) calculado.

### 5.2.2 Validación de composición de target de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Para confirmar que la composición elemental del target contenga los elementos (Pd: Co: Mo), se realizó la caracterización por espectroscopía Auger. La Figura 5.36 muestra la gráfica normalizada de energía con las bandas identificadas y cuantificadas.

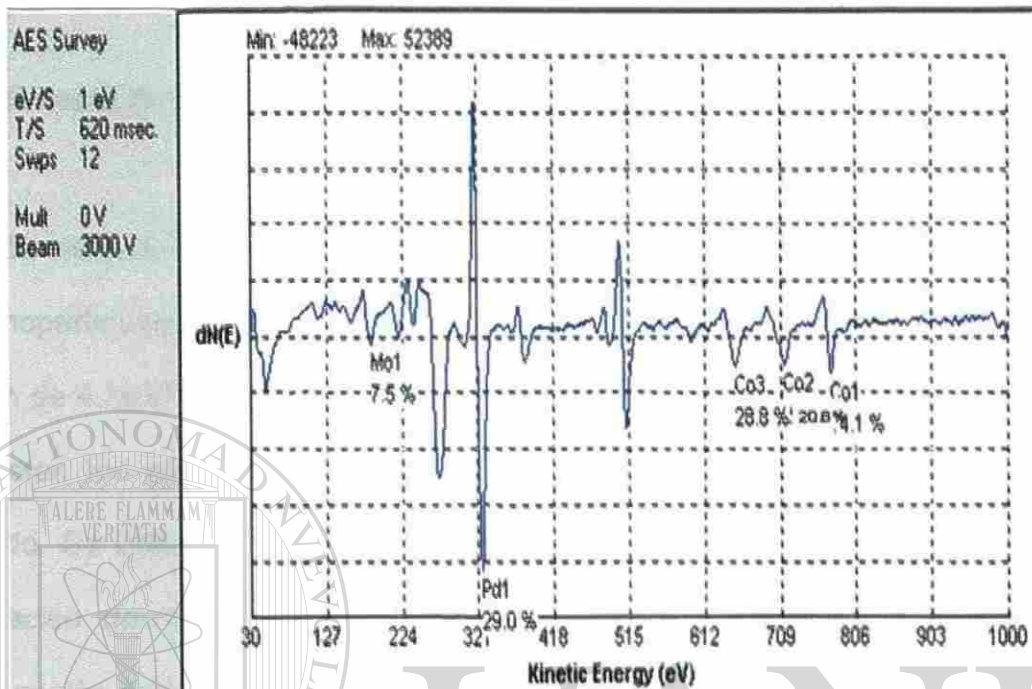


Figura 5.36 Espectro Auger de target Pd-Co-Mo.

Como se puede observar en la Figura 5.36, Para el Cobalto se tienen identificadas varias bandas. Esto es debido a que el Cobalto tiene una estructura tipo-banda (“band-like”), lo cual ya ha sido bien explicado en la literatura: “Si una vacancia interna es ocupada por un electrón de la banda de valencia, entonces el electrón puede provenir de cualquier parte de esa banda. Si tanto el electrón Auger como el que ocupó la vacancia fueran de la banda de valencia, entonces la línea Auger aparecerá como la réplica del DOS ocupado (...) La condición que se debe cumplir es que la energía de interacción de las dos vacancias del estado final (después de la

emisión Auger) sea menor o igual que dos veces el ancho de la banda de valencia".<sup>131</sup>

### 5.2.3 Síntesis de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

El sistema Nanosys 500 se sometió a pruebas de optimización para obtener las nanopartículas deseadas a partir del blanco Pd-Co-Mo. Se ajusta el equipo a una presión de  $4.3 \times 10^{-8}$  Torr, y se corre el proceso de optimización. Una vez hecho esto, se ajustan los parámetros que permitirán obtener las nanopartículas del tamaño deseado. Se obtuvieron nanopartículas de 3, 4, 5, 8 y 10 nm (de acuerdo con la información del filtro-analizador de masas del equipo). La Tabla X muestra la configuración de parámetros ajustada para cada tamaño de partícula generado.

Tabla X. Parámetros de sistema Nanosys 500 con blanco de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Tamaño de partícula (nm)	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de He (sccm)	Zona de condensación (mm)	Corriente (mA)	Voltaje (kV)	Frecuencia (KHz)
3	10	20	92	160	0.469	4
4	4	15	97	192	0.550	3
5	10	20	137	160	0.547	5
8	2	30	97	192	0.490	1
10	10	60	68	152	0.440	3

La Figura 5.37 muestra las curvas de producción de nanoclusters generados por el Nanosys 500.

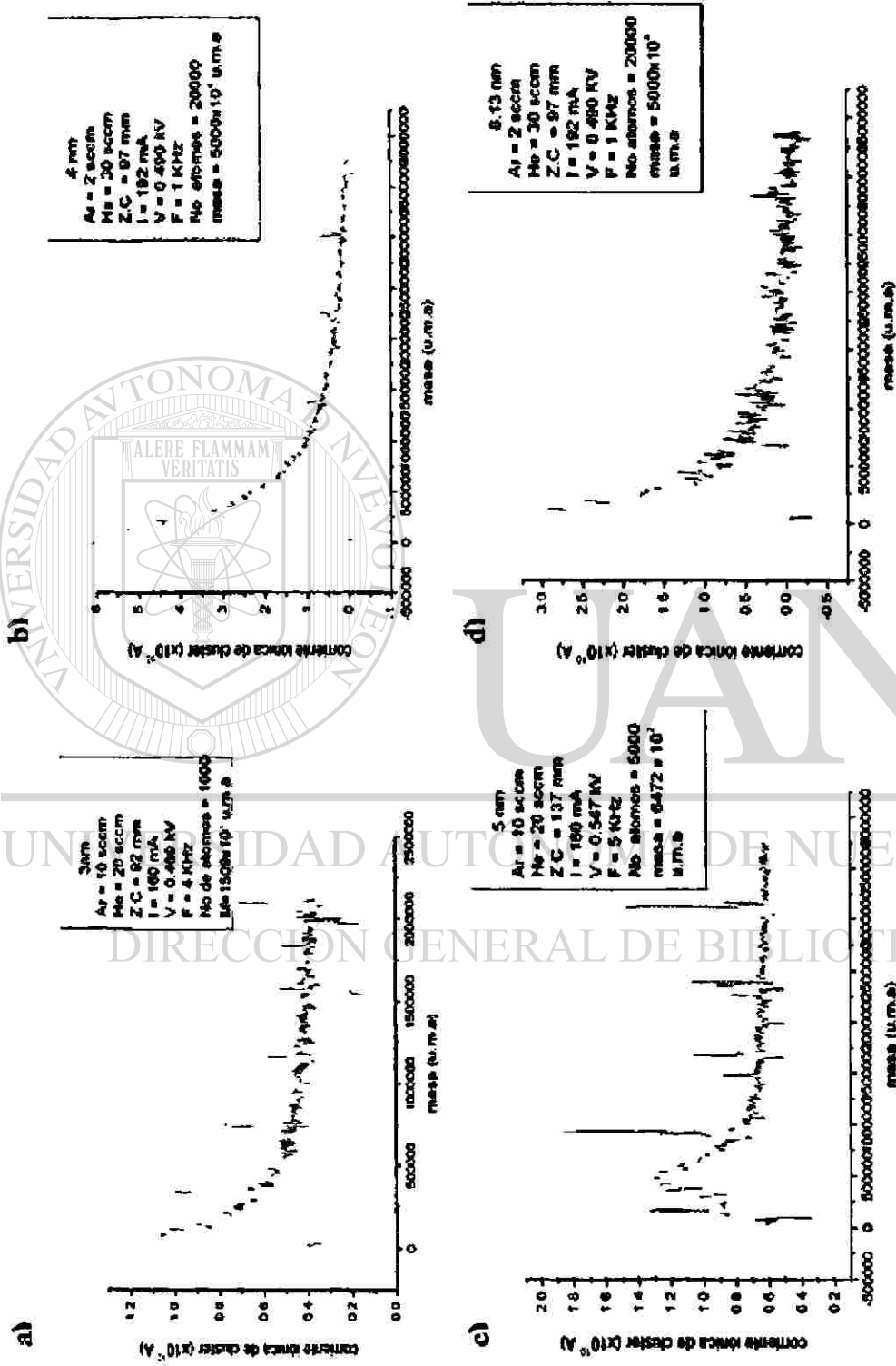


Figura 5.37 Curvas de producción de nanopartículas por tamaño : (a) 3, (b) 4, (c) 5 y (d) 8 nm.

De acuerdo con la información mostrada en la Figura 5.37 y considerando una densidad de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> de 11.2 gr/cm<sup>3</sup>, asumiendo que las partículas generadas por el sistema Mantis son aproximadamente esféricas, se obtiene el diámetro promedio de las partículas como se muestra en la Tabla XI (la masa promedio es el valor proporcionado por el filtro cuadrupolar de masas integrado al sistema de deposición).

Tabla XI. Verificación dimensional de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Tamaño de partícula (nm)	Masa promedio (u.m.a)	Diámetro promedio (nm)	Rango (nm)
3	1.509x10 <sup>9</sup>	3.5	3.47-3.52
4	4.332x10 <sup>9</sup>	5	4.96-5.02
5	6.472x10 <sup>9</sup>	5.7	5.65-5.71
8	5x10 <sup>10</sup>	24.2	22.8-25.22

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

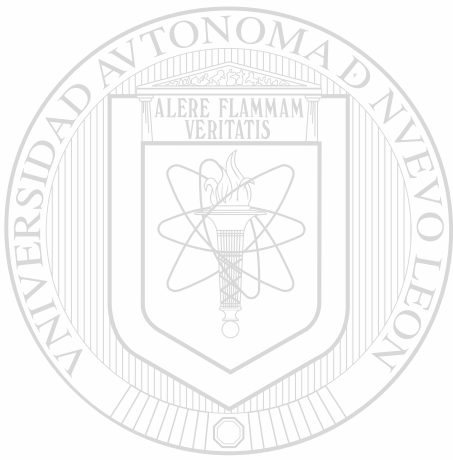


#### 5.2.4 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

Se observó que el empleo de fuerzas del orden de 10<sup>-9</sup> N y frecuencias cercanas a 1 Hz se obtienen las mejores imágenes. Además, al depositar las nanopartículas trimetálicas sobre C/Nafion 112 se observó una mejor calidad de imagen debido a que hay menos efectos de estática sobre el grafito.

##### 5.2.4.1 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> de 3 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.38 la altura media de partícula se encuentra en 3.78 nm.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

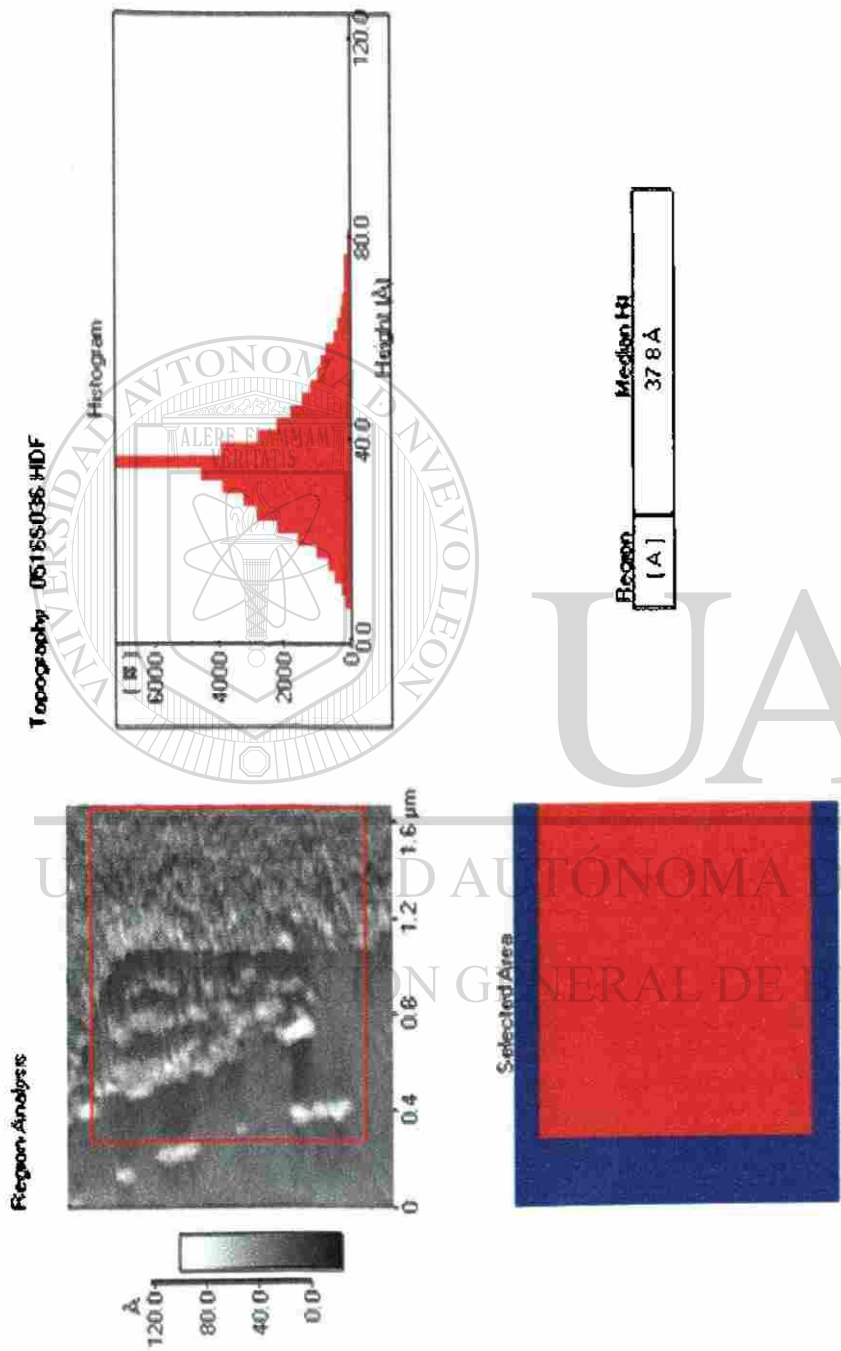


Figura 5.38 Partículas de Pd-Co-Mo de 3 nm análisis de tamaño.



#### 5.2.4.2 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> de 4 nm.

Como se puede observar en la Figura 5. 39, la altura media indicada es de 3.05 nm, la cual es aproximada al valor dado por el sistema Mantis de deposición de 4 nm.

Para el caso particular de la deposición de nanopartículas trimetálicas de 4 nm se da la formación sobre el sustrato de Si (100) de “nano-rings” de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>, un efecto que no se estaba buscando pero que se analizará en un futuro cercano.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

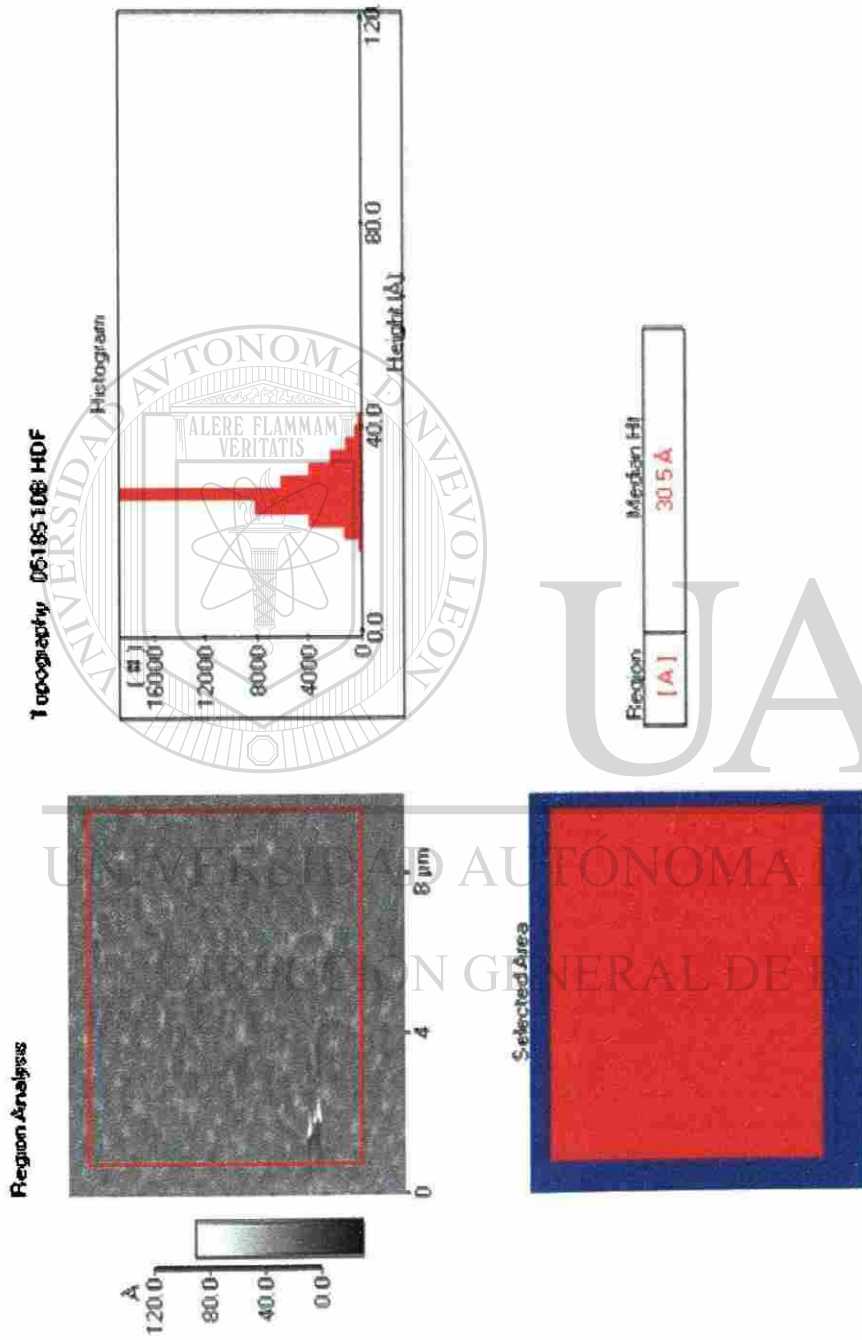
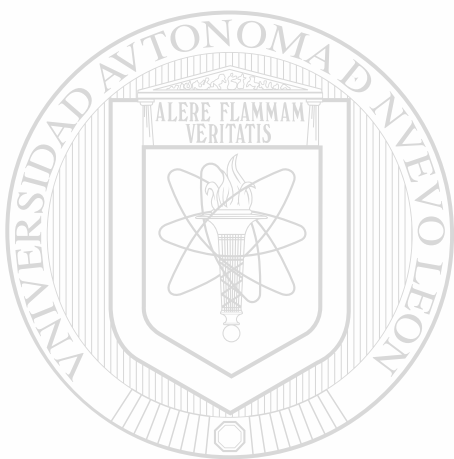


Figura 5. 39 Partículas de Pd-Co-Mo de 4 nm análisis de tamaño.

### 5.2.4.3 Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 5 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.40, el efecto de aglomeración de partículas debido al tiempo de deposición también se hace presente para las partículas de 5 nm.

Se observan aglomerados de 15.7-19.6 nm.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

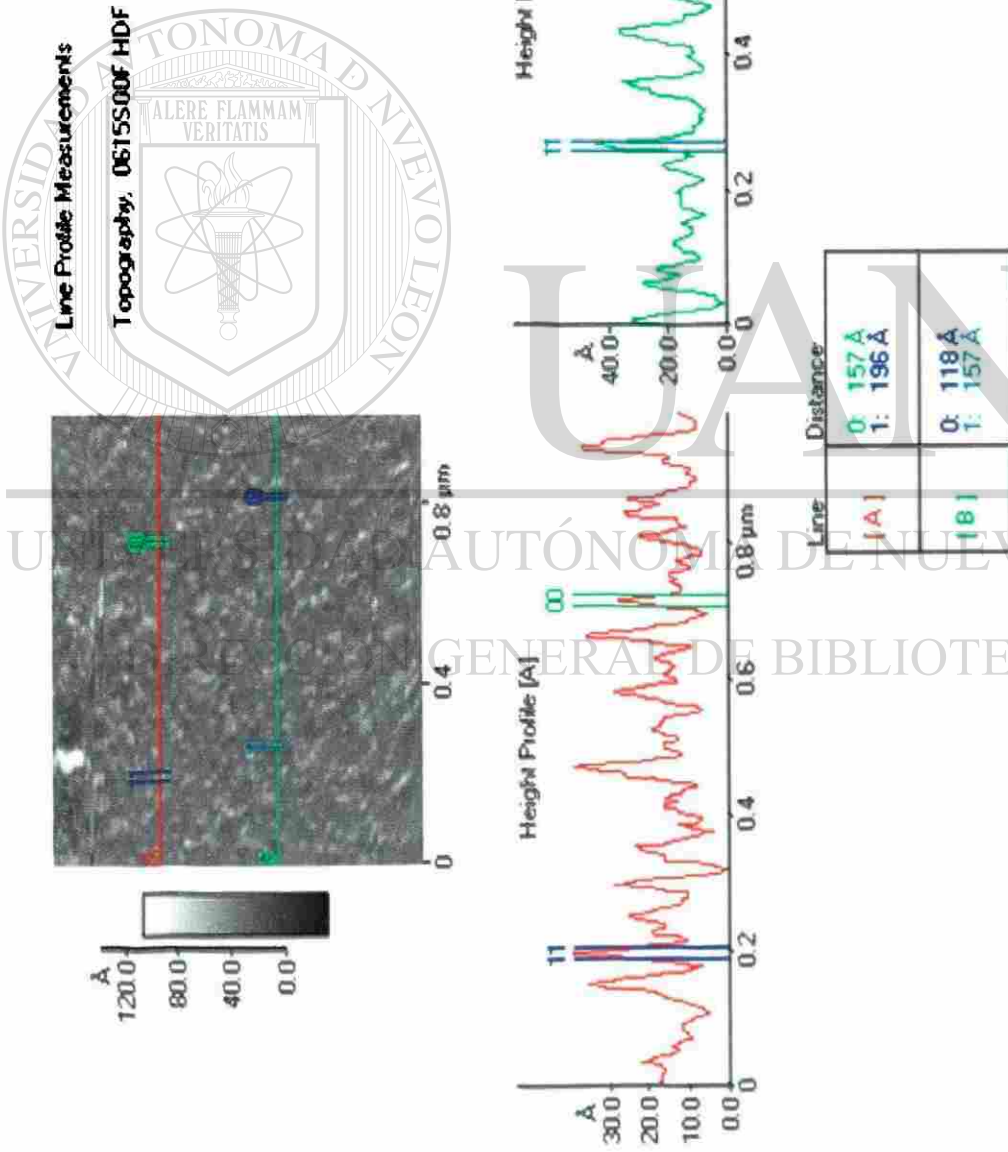
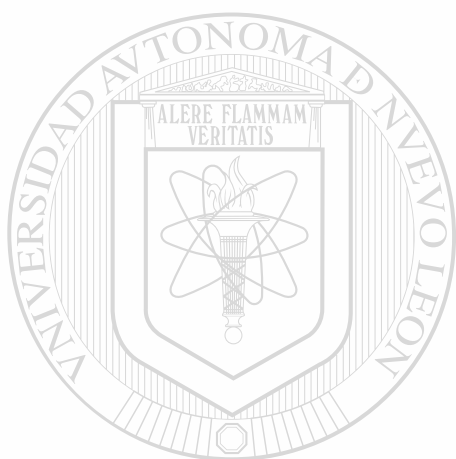


Figura 5.40 Partículas de Pd-Co-Mo de 5 nm análisis de tamaño.

#### 5.2.4.4 Caracterización por AFM de nanopartículas de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ de 8 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.41, el efecto de aglomeración de partículas debido al tiempo de deposición también se hace presente para las partículas de 8 nm.

Los aglomerados que se observan tienen una altura media de 40 nm.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

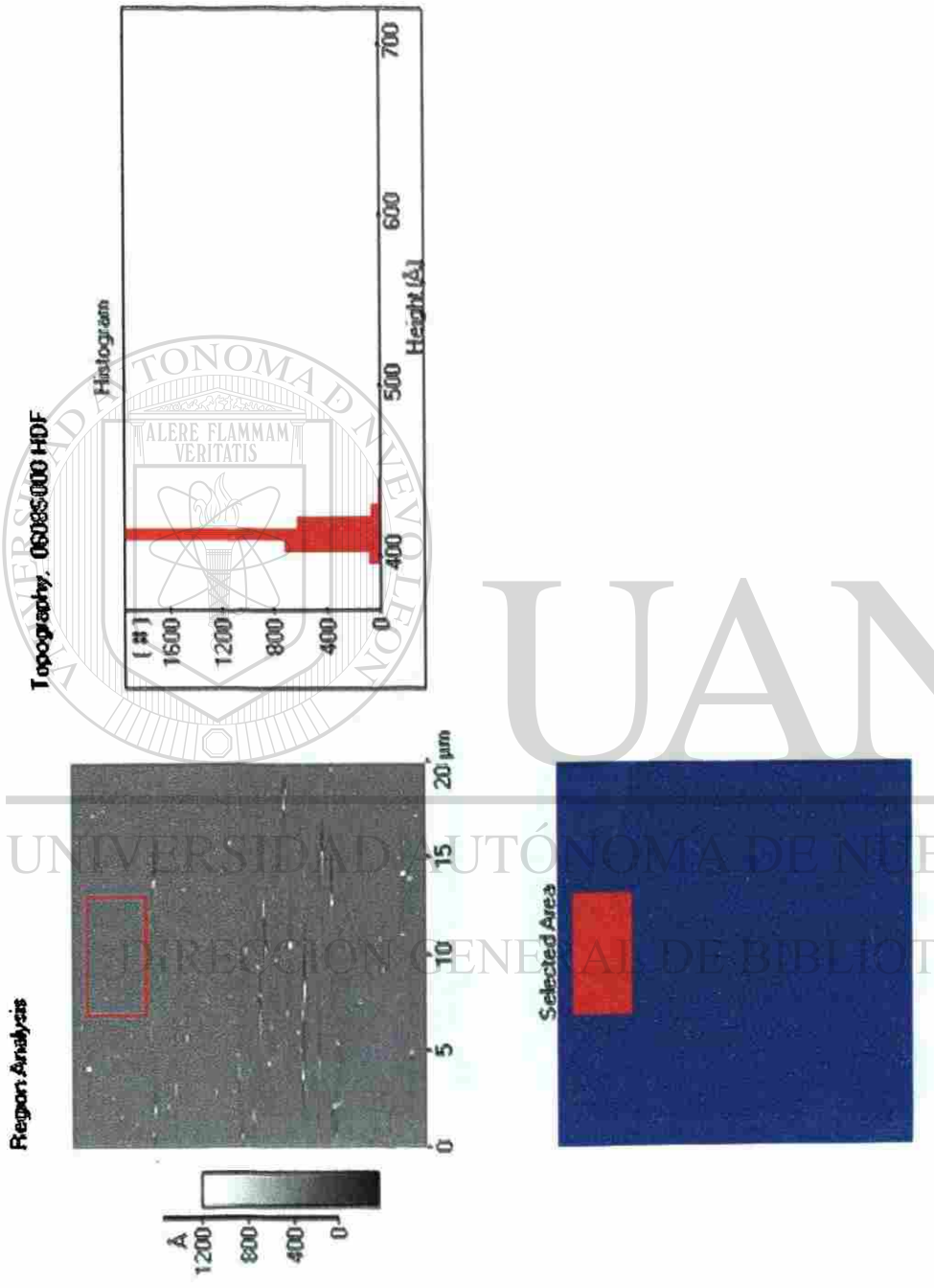


Figura 5.41 Partículas de Pd-Co-Mo de 8 nm análisis de tamaño.

#### 5.2.4.5 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> de 10 nm.

La figura 5.42 (a) muestra la imagen de las partículas de 10 nm tomada en el modo intermitente (tapping) en otro equipo. Como se puede observar en la Figura 5.42 (b), la altura media de las partículas es de 10.7 nm, en concordancia con la medición del sistema de deposición Mantis.

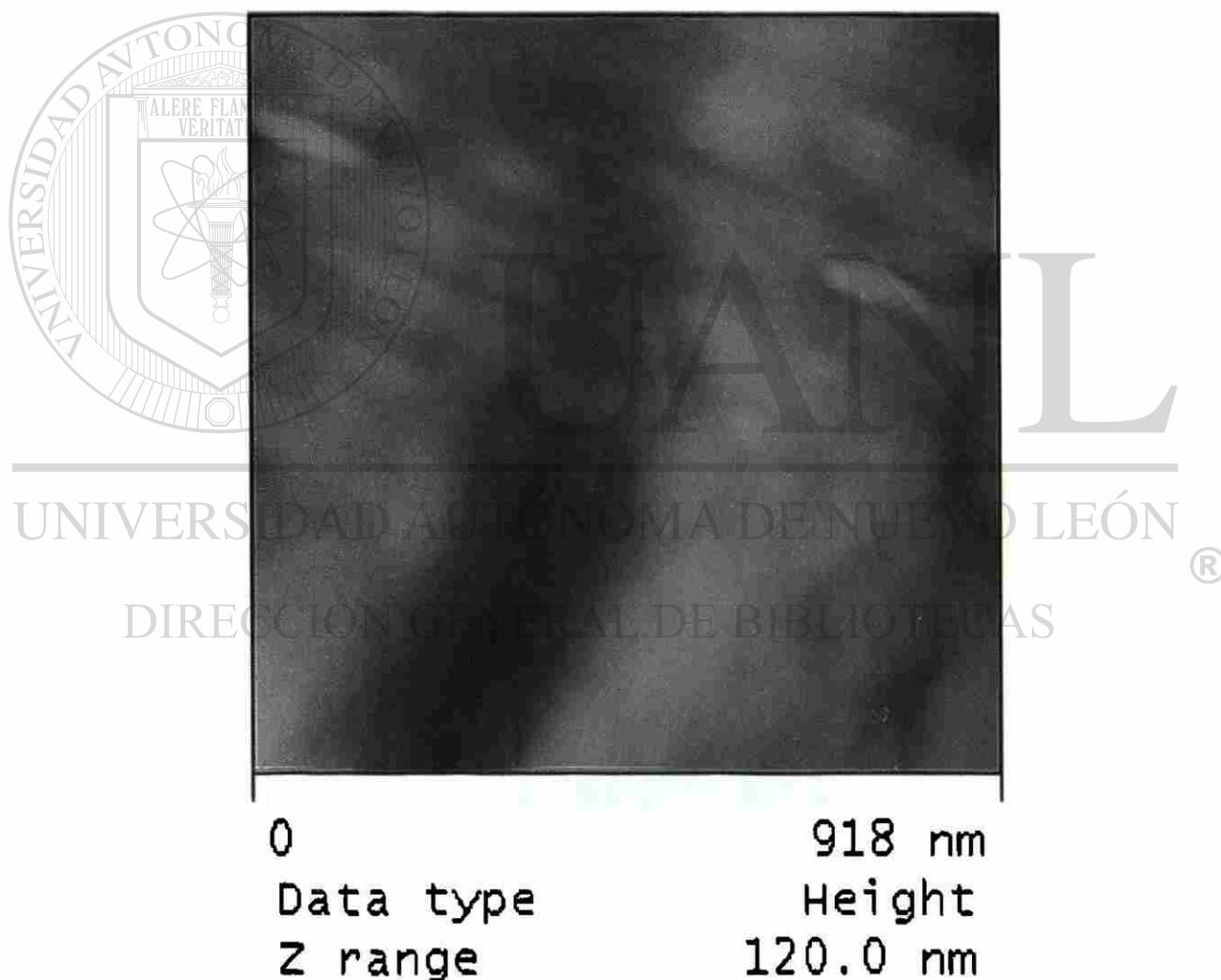


Figura 5.42 (a) Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm.

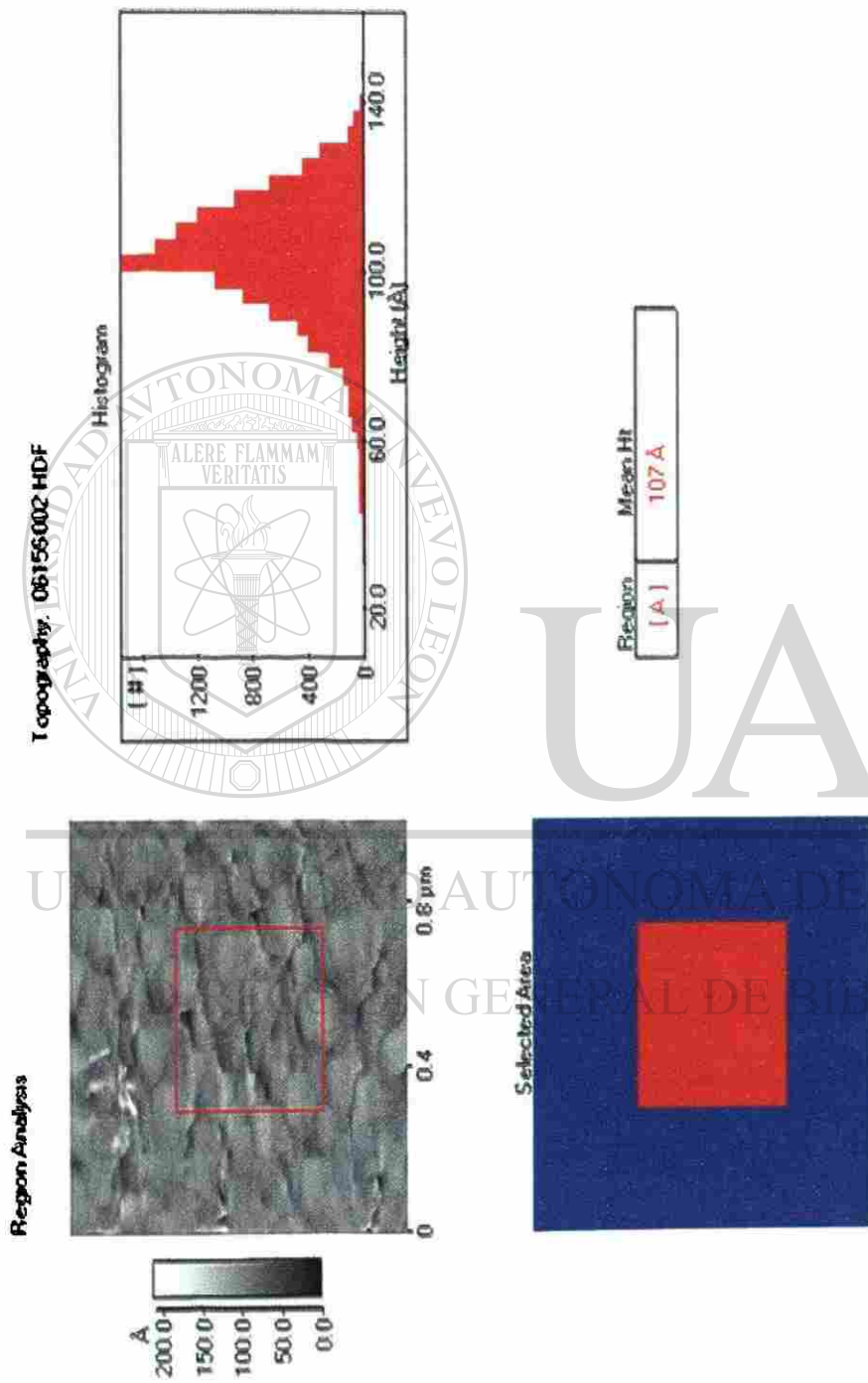


Figura 5.42 (b) Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm análisis de tamaño.



### 5.2.5 Criterios de selección de nanopartículas catalíticas.

Para seleccionar el tamaño de partícula que será utilizada como catalizador de las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo y de reducción del oxígeno en el cátodo del ensamble membrana electrodos (MEA), se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

Primero.- Una de las características que debe tener un buen catalizador es una amplia superficie disponible para la catálisis. Entonces, a menor tamaño de partícula, mayor proporción de átomos de superficie por volumen <sup>132-136</sup>, por lo que las nanopartículas de 3 nm obtenidas en el nanosys 500 cumplen con esta cualidad. Además, mayores tamaños de partícula conducen a una mayor aglomeración de las mismas sobre la membrana, lo cual puede disminuir el área disponible para las reacciones de disociación del hidrógeno y de reducción del oxígeno en el ensamble membrana-electrodos.

Segundo.- La composición química es de (70: 20:10 %) para el compuesto trimetálico Pd-Co-Mo, derivada de los trabajos de Raghuvver *et al* <sup>115</sup> y Fernández *et al* <sup>116</sup>, quienes ya demostraron la utilidad del compuesto trimetálico para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en una celda tipo PEM. Empleando la caracterización por espectroscopía Auger podremos comparar la proporción de elementos en target (composición original) y nanopartículas.

### 5.2.6 Caracterización por espectroscopía Auger de partículas de 3 nm.

Dos diferentes regiones de la muestra son analizadas para asegurar la confiabilidad del análisis y su consistencia. La Figura 5.43 muestra la localización de las dos regiones en la muestra a analizar.

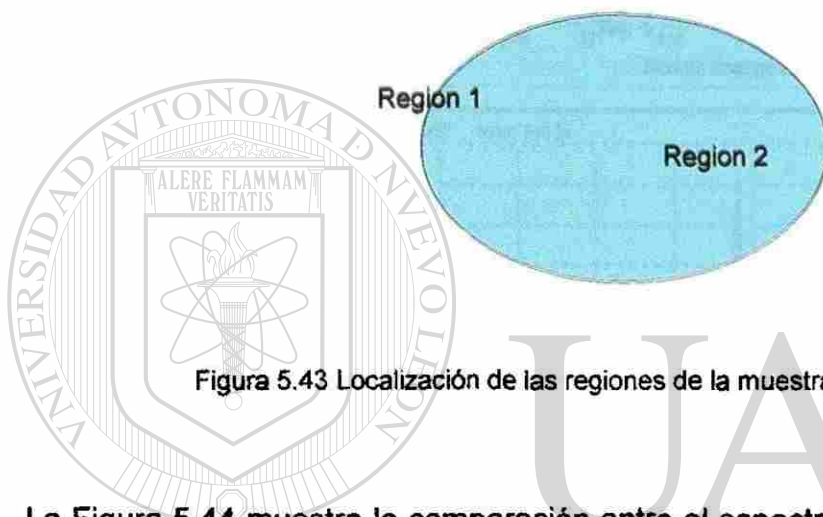


Figura 5.43 Localización de las regiones de la muestra a analizar por AES.

La Figura 5.44 muestra la comparación entre el espectro Auger del target Pd-Co-Mo y de la muestra que contiene las partículas de 3 nm.

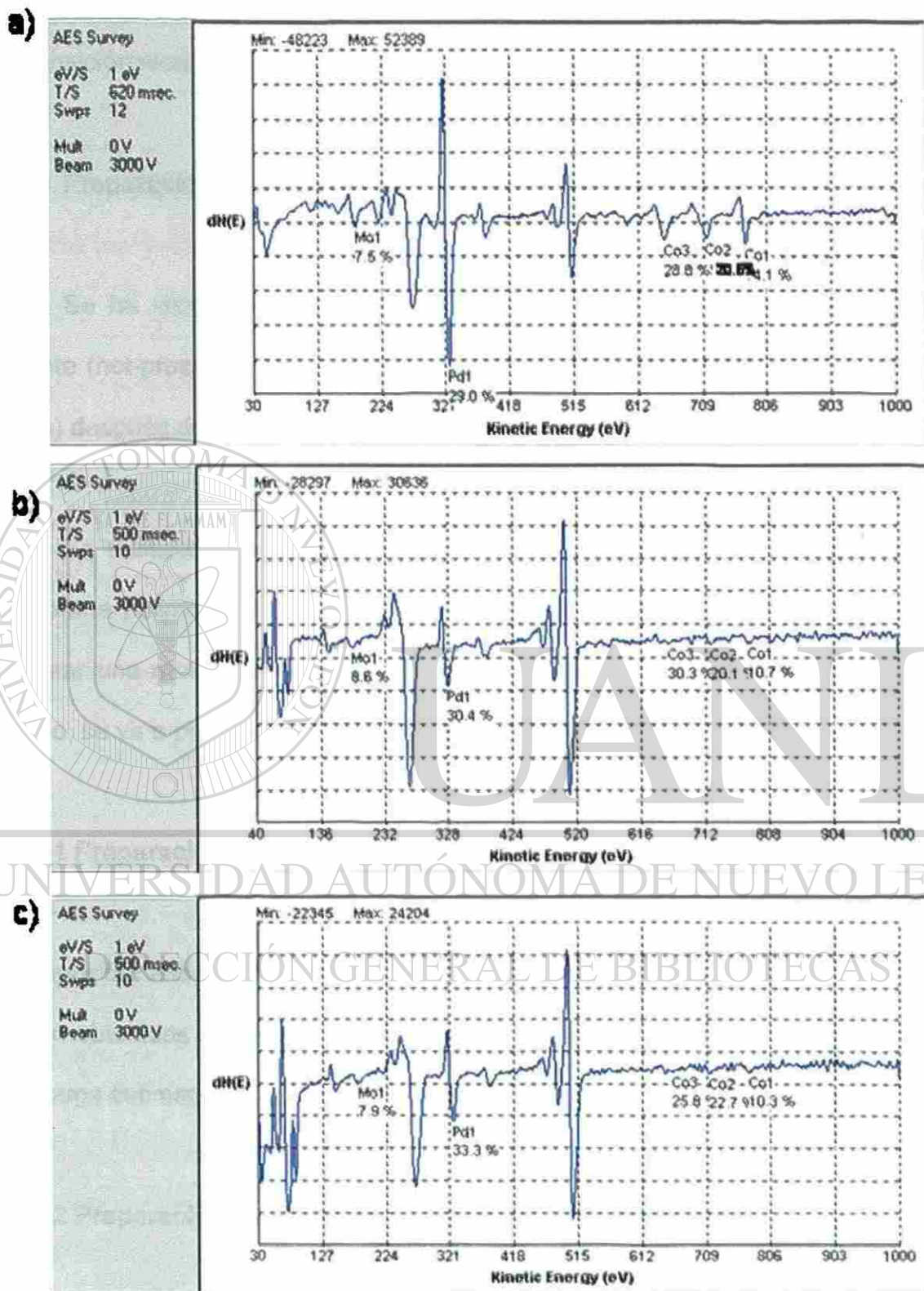


Figura 5.44 Espectro Auger de Pd-Co-Mo : (a) target, (b) región 1 y (c) región 2 de muestra de partículas de 3 nm.

De la Figura 5.44 se puede inferir que no hay diferencia significativa entre la composición elemental del target y la composición de las nanopartículas.

### **5.2.7 Preparación de ensamble membrana-electrodos (MEA).**

Se ha reportado ya (Raghuvver *et al* <sup>115</sup>) la preparación por prensado en caliente (hot-pressing) del ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) después de haber depositado el catalizador sobre un soporte de carbono.

Es técnicamente factible depositar primero el soporte de carbono sobre la membrana polimérica y sobre el soporte depositar el catalizador. Pero además de preparar una membrana de esta forma, como parte de la innovación del presente trabajo, se va a preparar el MEA como se describe a continuación.

#### **5.2.7.1 Preparación de electrodos.**

Se depositan sobre la membrana de nafion 112 las nanopartículas catalíticas de Pd-Co-Mo obtenidas del Nanosys 500, durante un tiempo de 75 minutos para obtener una carga estimada de  $0.3 \text{ mg/cm}^2$  de catalizador.

#### **5.2.7.2 Preparación de soportes de carbono para electrodos.**

Se deposita por arco eléctrico en el evaporador JEE-400 una capa de carbono hidrofóbico (grafito) directamente sobre ambas caras de la superficie de  $50 \times 50 \text{ mm}$

de la membrana de nafion <sup>MR</sup> (previamente depositadas con las nanopartículas catalíticas), durante un tiempo de 25 segundos.

Para evitar dañar la membrana de nafion 112 durante el proceso de deposición de carbono, se colocaron dos piezas de nafion 112 de dimensiones 50x50 mm a una distancia de 15 cm de los electrodos de grafito, y se detendrá el proceso de deposición a los 5 segundos.

A pesar de las precauciones anteriores, se observó que al depositar primero la capa de grafito sobre la membrana de nafion, ésta resultaba dañada térmicamente (4 de 10 muestras se dañaron), por lo que se decidió realizar únicamente una muestra configurada de esta forma, y las subsecuentes muestras sería depositada primero la capa de nanopartículas y sobre ella la capa de grafito, con lo que se obtuvo un resultado de cero membranas dañadas térmicamente (de 4 muestras, cero resultaron dañadas).

El espesor de grafito depositado se encuentra en un rango de 400-500 nm <sup>137</sup>.

Una vez preparado el ensamble, se somete a tratamiento térmico de 30 minutos en mufla marca Felisa a una temperatura de 85 °C <sup>138</sup>.

### **5.2.7.3 Ventajas del método de preparación y arreglo propuesto.**

Esto permitirá tener un mejor ensamble sin degradar térmica o mecánicamente sus componentes, al mismo tiempo que reducimos la exposición del Cobalto a la oxidación por el aire.

Se depositaron partículas de 3 nm sobre los soportes de carbono durante un tiempo de 8, 15 y 30 minutos en el Nanosys 500. La Figura 5.45 muestra la topografía AFM de la muestra Pd-Co-Mo/C/nafion 112 para un tiempo de 30 minutos de deposición. La figura 5.46 muestra el análisis de tamaño para esta misma muestra.

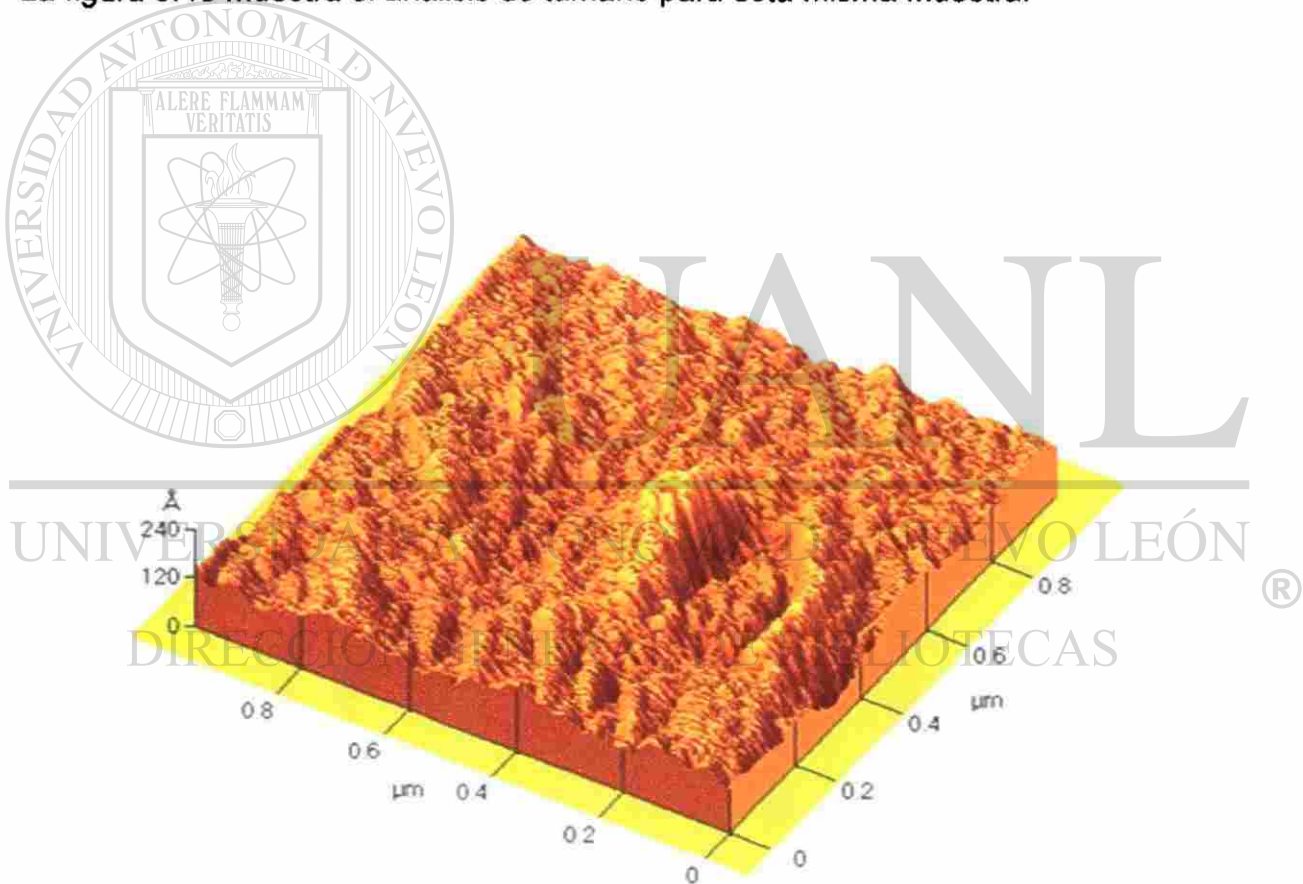


Figura 5.45 Topografía AFM de Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).

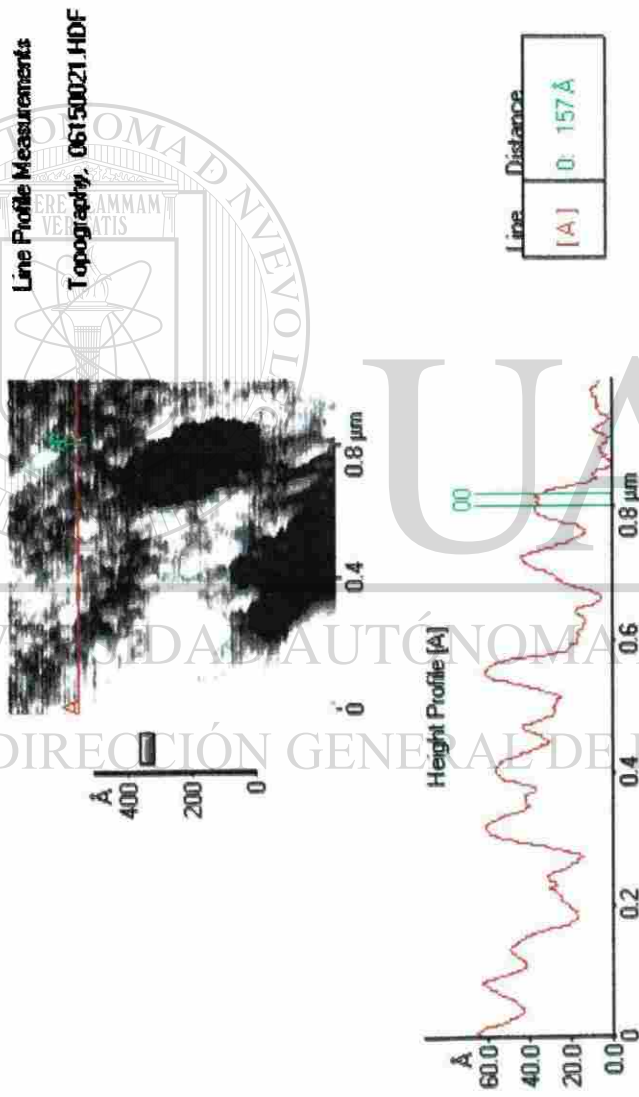
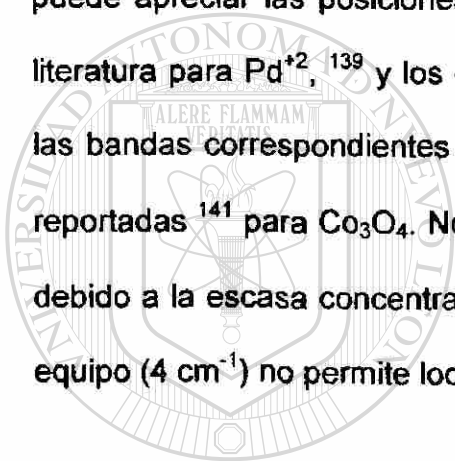


Figura 5.46 Análisis de tamaño de nanopartículas trimetálicas Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).

## 5.2.8 Caracterización por FTIR de Pd-Co-Mo/Si (100) y Pd-Co-Mo/C/Nafion 112.

Se eliminó por software las bandas de absorción correspondientes a CO<sub>2</sub>, localizadas en 2350 cm<sup>-1</sup> y 670 cm<sup>-1</sup>.<sup>109</sup>

La Figura 5.47 muestra el espectro de absorbancia obtenido por FTIR para Pd-Co-Mo/ Si(100) (a) 3nm, 75 minutos y (b) 8 nm, 75 minutos. En la tabla XII se puede apreciar las posiciones obtenidas experimentalmente y las reportadas en la literatura para Pd<sup>+2</sup>,<sup>139</sup> y los enlaces lineales Co<sup>x</sup>-CO<sup>140</sup>, también están localizadas las bandas correspondientes a la presencia de óxido de cobalto sobre la superficie reportadas<sup>141</sup> para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. No aparecen las bandas de absorción de Mo<sup>0</sup> ni de Mo<sup>δ+</sup> debido a la escasa concentración del mismo en la muestra, ya que la resolución del equipo (4 cm<sup>-1</sup>) no permite localizarlas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



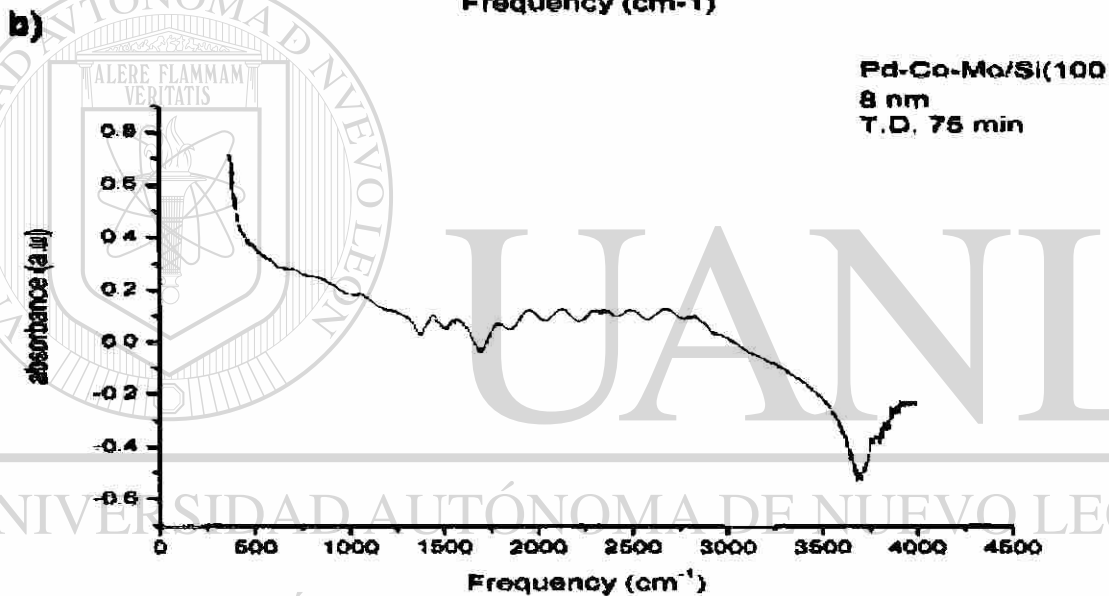
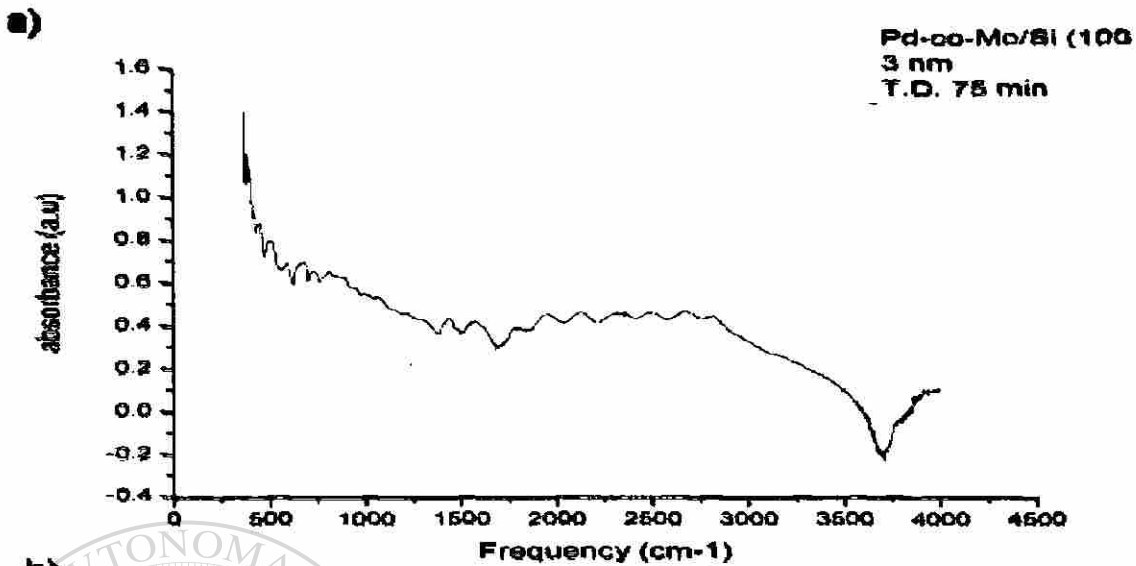
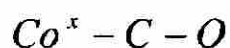
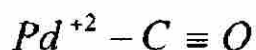


Figura 5.47 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/Si(100) : (a) 3nm, 75 minutos, (b) 8 nm, 75 minutos.

Una vez realizada la deposición del compuesto trimetálico Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 con un tamaño de partícula de 3 nm, se procede a realizar la caracterización del mismo mediante FTIR-transmitancia de película delgada para verificar la presencia de los elementos Pd, Co y Mo en el arreglo.

Se identificó plenamente la presencia de absorción para la frecuencia de modos normales de:



La Figura 5.48 muestra el espectro de transmitancia obtenido para Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 (a) 30 minutos, (b) 8 minutos, donde se localizan las bandas de absorción reportadas para  $Pd^{+2}$ ,  $Mo^0$ , <sup>139</sup> y los enlaces lineales  $Co^x-CO$  <sup>141</sup>, así como  $Co_3O_4$  <sup>141</sup>, las posiciones de estas bandas y las reportadas en la literatura se aprecian en la tabla XII. Con el fin de descartar la posibilidad de confundir las bandas de absorción de los elementos metálicos con aquellas de la membrana de Nafion pura, se verifica en la literatura <sup>142</sup> la ausencia de las bandas de absorción descritas para Pd, Co y Mo en su correspondiente espectro FTIR de transmitancia.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

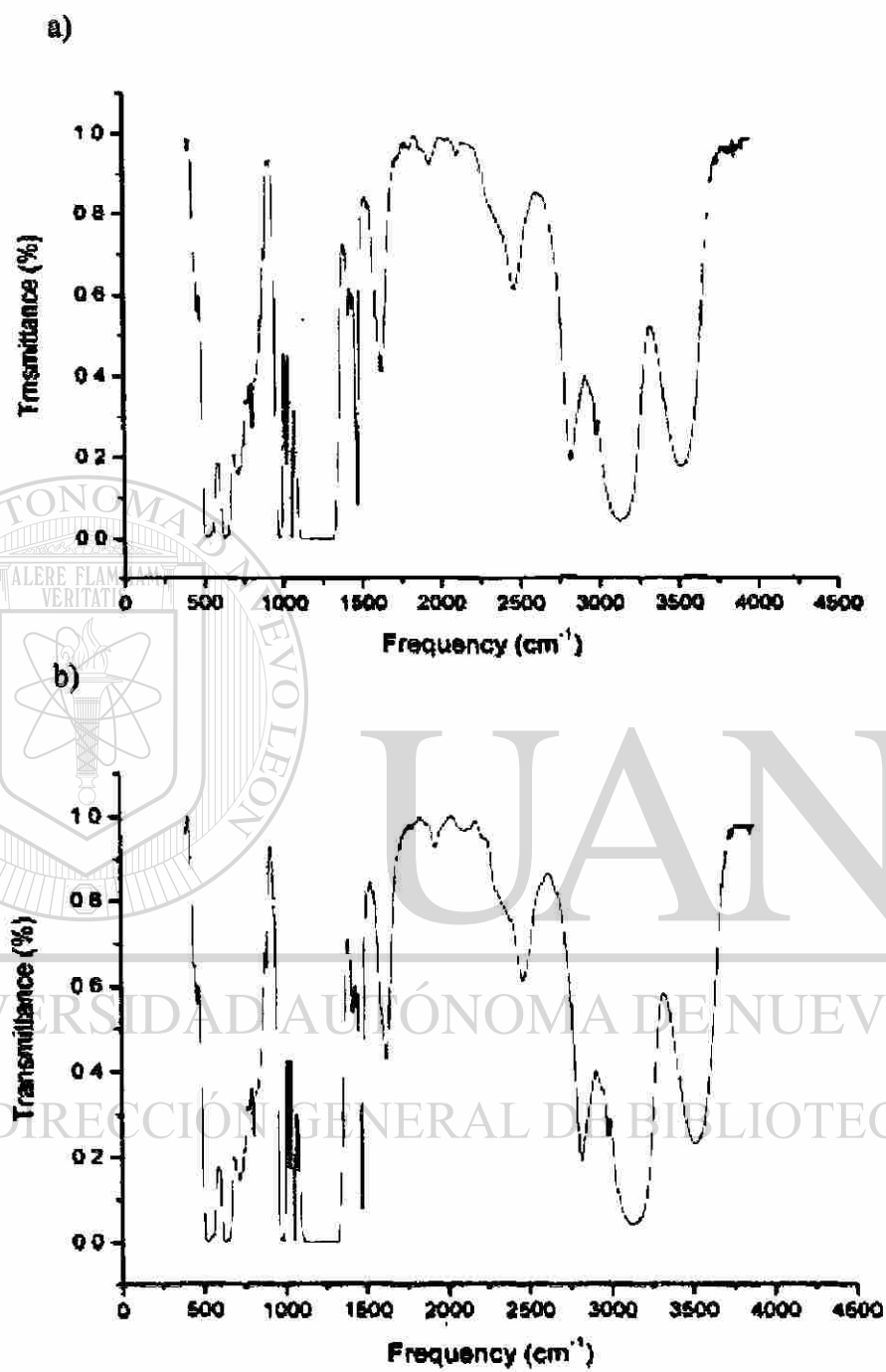


Figura 5.48 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 : (a) 30 minutos, (b) 8 minutos.

Como se puede observar en los espectros de transmitancia de la figura 5.48, una zona plana localizada entre 1150 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la saturación de la señal debido a que la membrana tiene un espesor mayor que el máximo recomendado de 1  $\mu\text{m}$  para ésta técnica.

La Tabla XII muestra la posición de las bandas de absorbanza y transmitancia obtenidas para los elementos Pd, Co y Mo experimentalmente y los reportados en la literatura.

Tabla XII. Posición de las bandas de absorción experimentales y las reportadas en la literatura.

Grupo funcional	Absorbancia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Transmitancia ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
$\text{Pd}^{+2} - \text{C} \equiv \text{O}$	2125	2150	2150	2150
$\text{Mo}^0 - \text{C} - \text{O}$	No localizada	2025	No localizada	2025
	No localizada	2045	2100	2045
$\text{Co}^{+2} - \text{C} - \text{O}$	1792	1750	1800	1750
	1958	1880	1900	1880
$\text{Co}_3\text{O}_4$	708	665	650	665
	750	703	725	703

La diferencia en las posiciones reportadas en este trabajo y las disponibles en la literatura se debe a las diferentes condiciones ambientales, de composición y de preparación de las muestras.

## 5.2.9 Caracterización en celda de combustible tipo PEM.

### 5.2.9.1 Prueba de voltaje de circuito abierto.

Una vez realizada la caracterización por FTIR, se procede a caracterizar la respuesta eléctrica del ensamble MEA en la celda de combustible tipo PEM.

La figura 5.49 muestra los resultados de la prueba de voltaje de circuito abierto de los ensambles membrana-electrodos analizados.

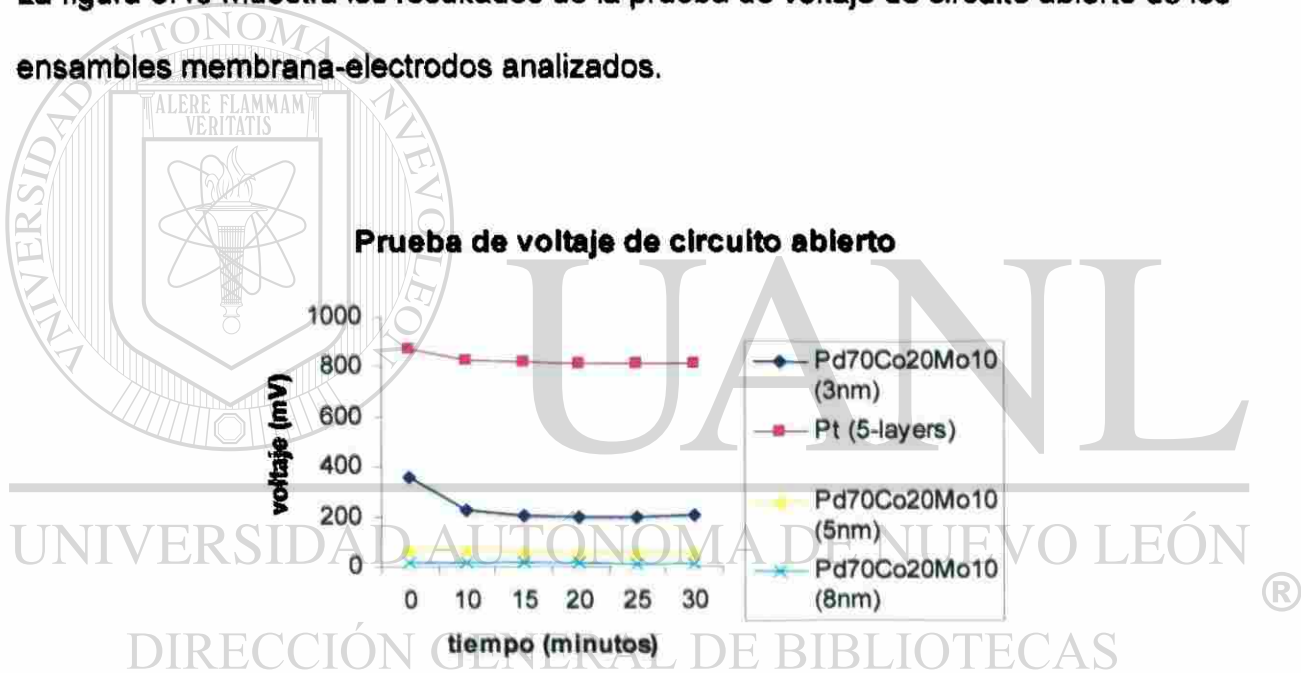


Figura 5.49 Prueba de voltaje de circuito abierto.

### 5.2.9.2 Prueba con dispositivo eléctrico conectado.

Al conectar a la celda de combustible un pequeño abanico diseñado para funcionar a un potencial de 1 V se observa que el único ensamble capaz de energizar el abanico

es el de Pt comercial. Esto es debido al bajo nivel de voltaje disponible en los ensambles de  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  que colapsa al momento de conectar el dispositivo eléctrico.

### 5.3 Costos.

Se procede a realizar un análisis de los costos de la membrana comercial de Pt puro con la propuesta en este trabajo.

#### 5.3.1 Costo de MEA de Pt

El costo comercial de un ensamble MEA con catalizador de Pt puro sobre membrana polimérica de Nafion 112<sup>MR</sup>, difusores de gas de 5 capas y área superficial de electrodos de  $4 \text{ cm}^2$  es de \$103.9 USD<sup>143</sup>, incluyendo gastos de envío internacional, ya que en México no se manufactura este producto.

#### 5.3.2 Costo de MEA de C/ $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ /Nafion 112.

El costo total del ensamble MEA se estima considerando la suma de todos los siguientes factores:

- 1.- Membrana de nafion 112 (área  $4 \text{ cm}^2$ ).

La membrana de nafion 112 de Dupont tiene un costo de \$ 1.04 USD incluyendo gastos de envío (para un área de 4 cm<sup>2</sup>). <sup>144</sup>

2.- Material (Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>) aprox.10 miligramos.

El costo de los 10 mgr de material que será depositado sobre la membrana es de \$ 0.16 USD.

3.- Costo de consumo de energía eléctrica de sistema de deposición Mantis.

Se considera un tiempo de deposición de 12 hrs por 4 piezas de 4 cm<sup>2</sup>, tomando como costo \$ 0.09 USD/ Kw-H, que al estimar en 5 HP la potencia eléctrica del equipo, nos da como resultado un costo de \$ 1.01 USD por pieza.

4.- Costo de energía de evaporador JEE-400

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
Considerando una potencia eléctrica de 3 HP, a un costo de energía de \$ 0.09 USD/Kw-H durante un tiempo de 15 minutos por 8 piezas de 4 cm<sup>2</sup>, nos da como resultado un costo por pieza de \$ 0.006 USD

5.- Costo de energía de horno de tratamiento térmico.

Considerando una potencia de 2 HP durante un tiempo de 2 horas por 16 piezas de 4 cm<sup>2</sup>, con un costo de energía de \$ 0.09 USD/Kw-H, esto nos da un costo de tratamiento térmico de \$ 0.016 USD por pieza.

## 6.- Difusor de gas (GDL de papel de fibra de carbon)

Para un área de 4 cm<sup>2</sup>, el costo es de \$2.4 USD. <sup>143</sup>

De esta forma, el costo total de un ensamble MEA de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> utilizando esta metodología es de \$ 4.63 USD por pieza, considerando una corrida de producción con una membrana de 25 cm<sup>2</sup>.

### 5.3.3 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos.

La figura 5.50 muestra la comparación de costos entre un ensamble membrana-electrodos de Pt puro con 5 capas de difusor de gas comercial y el propuesto de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> (con tamaño de partícula de 3 nm) en este trabajo.

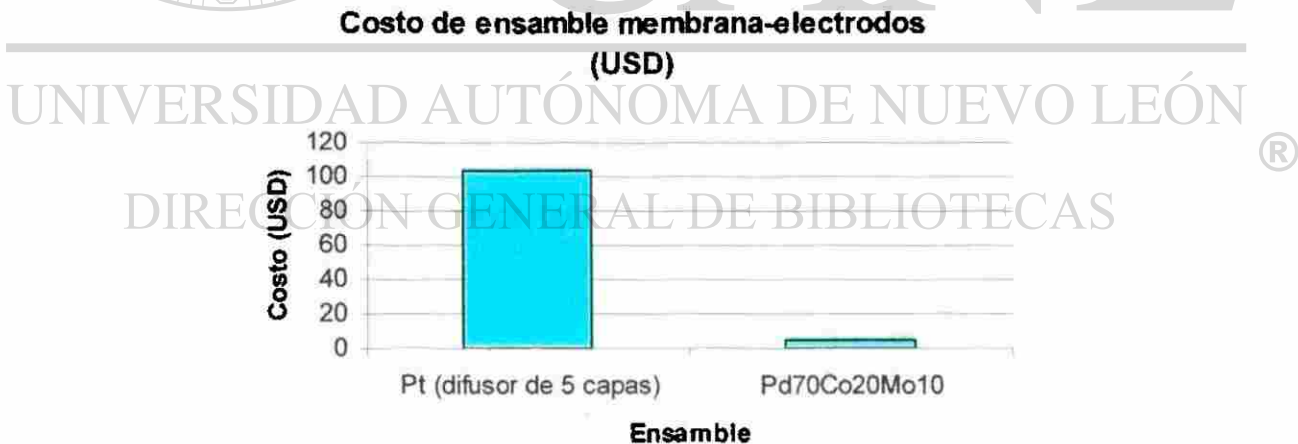


Figura 5.50 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos



## Capítulo 6

### Conclusiones

#### 6.1 Conclusiones referentes a las hipótesis planteadas.

Para la primera hipótesis:

El empleo de técnicas de primeros principios para estimar propiedades catalíticas y de tolerancia a especies contaminantes reduce el tiempo de desarrollo de un catalizador.

Para la segunda hipótesis:

Los resultados de la prueba de voltaje de circuito abierto mostrados en la sección 5.2.9.1 demuestran que a menor tamaño de partícula es mayor la capacidad de disociación de hidrógeno.

Para la tercera hipótesis:

Los resultados expresados como el cambio en la energía de quimisorción descritos por la Tabla VII, más la evidencia experimental mostrada por Raghuvver *et al*<sup>115</sup>, nos

ayudan a concluir que el compuesto  $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$  tiene una mayor capacidad de tolerancia al CO.

## **6.2 Conclusiones generales para el ensamble membrana-electrodos.**

- La estimación de propiedades catalíticas y de adsorción de especies contaminantes por técnicas computacionales de primeros principios resulta ser una herramienta práctica que, mediante un adecuado proceso de validación de modelos nos puede reducir el tiempo de desarrollo de un elemento catalizador para cualquier reacción química. Por otra parte, el cálculo de las densidades de estados electrónicos (DOS) antes y después de la reacción de disociación de hidrógeno están acorde con las predicciones del modelo de banda "d" para la reactividad de superficies metálicas.

- 
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- La técnica de deposición de nanopartículas por condensación de gas inerte<sup>®</sup> (IGC) es confiable y repetible, además de que es posible tener control muy preciso sobre el tamaño de partículas generadas en condiciones de ultra-alto vacío, y no requiere de la utilización de agentes químicos que contaminen el ambiente. Existe una buena homogeneidad en la distribución de partículas sobre los sustratos con un muy bajo nivel de contaminación por otras especies.

- La técnica de espectroscopia de electrones Auger (AES) resultó de mucha utilidad para obtener el perfil de composición de los depósitos de nanopartículas sobre el sustrato de Si (100). Al ser una técnica de análisis de superficie, el perfil de composición obtenido es referente al nivel superficial de la película depositada, pero una aproximación razonable fue el comparar este perfil con el obtenido para el target original de Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>.

- La técnica de microscopia de fuerza atómica de contacto nos permitió obtener una imagen de las nanopartículas depositadas sobre el sustrato de Si (100) y sobre la membrana de Nafion 112. A través de esta técnica fue posible estimar el tamaño de los aglomerados formados por las partículas depositadas.

- El análisis de espectroscopia FTIR nos permite identificar la presencia de los

---

elementos del compuesto trimetálico a través de las bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en Pd-Co-Mo/Si(100) y Pd-Co-Mo/C/nafion 112, basándonos en la información disponible en la literatura <sup>109, 138-141</sup>.

Además, fue posible mediante la identificación de las bandas de absorción correspondiente a cada grupo funcional, localizar las interacciones con carboniles y la formación de un óxido en el caso de Co.

- La caracterización en la celda de combustible tipo PEM nos permite considerar el compuesto trimetálico Pd-Co-Mo con composición química (70:20:10%) como un buen candidato para sustituir al Pt puro como elemento

catalizador tanto en la reacción anódica como en la reacción catódica, considerando una eficiencia del 25 % (para el tamaño de partícula de 3 nm) con respecto a la prueba de voltaje de circuito abierto bajo las condiciones de preparación del ensamble manejadas en este trabajo.

- El costo total de producción de un ensamble MEA desarrollado mediante esta metodología resulta ser menor al de un catalizador de Pt comercial, cuando se considera una superficie de 25 cm<sup>2</sup> por corrida de producción.

### 6.3 Trabajos futuros.

El presente trabajo permite sentar las bases de mi trabajo futuro, ya que aún existe mucho trabajo por hacer en el área de catalizadores para celdas de combustible.

La optimización del ensamble MEA propuesto en el presente trabajo, la búsqueda de mejores compuestos con una mayor actividad catalítica y más tolerantes a las especies moleculares contaminantes, serán la base de los futuros trabajos de investigación a realizar.

Además, se pretende desarrollar otras líneas de investigación como la aplicación de los materiales nanoestructurados en medicina, semiconductores y otros procesos de catálisis.

## Referencias

1. Jonson, Brian F G., *Nanoparticles in Catalysis*, Topics in Catalysis, **24**, Nos. 1-4, 147-159 (2003).
2. Lizcano-Valbuena W H , Caldas de Azevedo, D , González, E.R., *Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells*, Electrochimica Acta, **49**, 1289-1295, (2004).
3. Mukerjee S., Lee S.J., Ticianelli E.A., McBreen J., Grgur B.N., Markovic N.M, Ross P.N., Giallombardo J.R., De Castro E.S., *Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst*, Electrochemical and solid state letters, **2**, 12-15,(1999).
4. Jayaraman, S., Hillier, A.C., *Screening the Reactivity of Pt,Ru, and Pt,Ru,Mo<sub>2</sub> Catalysts toward the Hydrogen Oxidation Reaction with the Scanning Electrochemical Microscope*, J Phys Chem. B, **107**, 5221-5230, (2003).
5. Hogarth, M.P., Ralph, T.R., *Catalysis for Low Temperature Fuel Cells PART III: CHALLENGES FOR THE DIRECT METHANOL FUEL CELL*, Platinum Metals Rev., **46**, (1), 3, (2002).
6. Panigrahi, S., Kundu, S., Kumar Ghosh, S., Nath, S., Pal, T., *General method of synthesis for metal nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, **6** : 411-414 (2004).
7. Natter, H., Hempelmann, R., *Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods*, Electrochimica Acta, **49**, 51-61, (2003).
8. Bieberle, A., *The electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes : Experiments, modeling and simulations*, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, (2000)
9. Kreuer K.D., *on the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*, Journal of membrane science, **185**, 29-39, (2001).
10. Steele, B.C.H, Heinzl A., *materials for fuel cells technologies*, Nature, **414**, 345-352, (2001)
11. Bauen A., Hart D., *Assesment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells*, Journal of power sources, **86**, 482-494, (2000).
12. Mackerron G., *financial considerations of exploiting fuel cell technology*, Journal of power sources, **86**, 28-33, (2000).
13. Cacciola G., Antonucci V., Freni S., *technology up date and new strategies on fuel cells*, Journal of power sources, **100**, 67-79, (2001).
14. Bockris J., *the origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment*, International journal of hydrogen energy, **27**, 731-740, (2002).
15. Ogden J.M., Steinbugler M., Kreutz T., *a comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles : implications for vehicle design and infrastructure development*, Journal of power sources, **79**, 143-168, (1999).
16. Ahmed S., Krumpelt M., *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*, international journal of hydrogen energy, **26**, 291-301, (2001).
17. Perry M.L., Fuller T.F., *A historical perspective of fuel cell technology in the 20<sup>th</sup> century*, Journal of the electrochemical society, **149**, S59-S67, (2002).
18. Chartouni D., Kuriyama N., Kiyobayashi T., Chen J., *Metal hydride fuel cell with intrinsic capacity*, International journal of hydrogen energy, **27**, 945-952, (2002)
19. fuelcellworks.com, 1999-2003 all rights reserved  
<http://fuelcellworks.com/Typesoffuelcells.html#afc>
20. <http://www.colorado.edu/MCEN/SustainableEnergy/Documents/StudentResources/FuelCell.ppt#7>
21. Mathias M., Roth J., Fleming J., Lehnert W., *Chapter 46 : diffusion media for PEM fuel cells*, Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications, Vol. 3 : fuel cells technology and applications, John Wiley and sons ltd., (2003)
22. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A B, Srinivasan S., *Nafion<sup>®</sup> 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C*, electrochimica acta, **47**, 1023-1033, (2002).
23. Vichi F.M., Colomer M T., Anderson M.A , *nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes*, Electrochemical and solid-state letters, **2**, (7), 313-316.(1999)
24. Cui W , Kerres J., Eigenberger G , *development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes*, separation and purification technology, **14**, 145-154, (1998).
25. Genova-Dimitrova P , Barallie B., Foscallo D., Poinsignon C , Sánchez J Y., *ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid*, Journal of membrane science, **185**, 59-71, (2001)

26. Gamburgzev S., Appleby A.J., *recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*, Journal of power sources, 107, 5-12, (2002)
27. Jia N., Lefevre M.C., Halfyard J., Qi Z., Pickup P.G., *modification of nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells*, Electrochemical and solid-state letters, 3, (12), 529-531, (2000).
28. Kerres J., Ullrich A., Meier F., Haring T., *synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells*, solid state ionics, 125, 243-249, (1999).
29. Okada T., *theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells Part 1 the effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances*, Journal of electroanalytical chemistry, 465, 1-17, (1999).
30. Shin S.-J., Lee J.-K., Ha H.-Y., Hong S.-A., Chun H.-S., Oh I.-H., *effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*, Journal of power sources, 106, 146-152, (2002).
31. Easton E.B., Pickup P.G., *chemically modified gas diffusion electrodes probing electrochemical activity in proton exchange membrane fuel cells*, Electrochemical and solid-state letters, 3, (8), 359-361, (2000).
32. Easton E.B., Qi Z., Kaufman A., Pickup P.G., *chemical modification of proton exchange membrane fuel cell catalysts with a sulfonated silane*, Electrochemical and solid-state letters, 3, (5), A59-A61, (2001).
33. Wang X., Hsing I.-M., *surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells*, electrochimica acta, 47, 2981-2987, (2002).
34. Andreaus B., McEvoy A.J., Scherer G.G., *analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy*, electrochimica acta, 47, 2223-2229, (2002).
35. Kulikovskiy A.A., *performance of a polymer electrolyte fuel cell with long oxygen channel*, electrochemistry communications, 4, 527-534, (2002).
36. Baldauf M., Preidel W., *experimental results on the direct electrochemical oxidation of methanol in PEM fuel cells*, Journal of applied electrochemistry, 31, 781-786, (2001).
37. Lefevre M.C., Martin R.B., Pickup P.G., *characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy*, Electrochemical and solid-state letters, 2, (6), 259-261, (2001).
38. Maggio G., Recupero V., Pino L., *modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach*, Journal of power sources, 101, 275-286, (2001).
39. Pisani L., Murgia G., Valentini M., D'aguanno B., *a working model of polymer electrolyte fuel cells comparison between theory and experiments*, Journal of the electrochemical society, 149, (7), A898-A904, (2002).
40. Yi J.S., Nguyen T.V., *multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors*, Journal of the electrochemical society, 146, (1), 38-45, (1999).
41. Meyers J.P., Maynard H.L., *design considerations for miniaturized PEM fuel cells*, journal of power sources, 109, 76-88, (2002).
42. Kelley S.C., Deluga G.A., Smyrl W.H., *a miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell*, Electrochemical and solid-state letters, 3, (9), 407-409, (2000).
43. Zhou S., Schultz T., Peglow M., Sundmacher K., *Analysis of the nonlinear dynamics of a direct methanol fuel cell*, Phys. Chem. Chem Phys., 3, 347-355 (2001).
44. Boulanger P., Perrin M., ST5 : *electrolyser, hydrogen storage and fuel cell (storage technology report, investire-network)*, project funded by the European Community under the 5<sup>th</sup> framework programme (1998-2000).
45. Froment G.F., *Modeling of catalyst deactivation*, Applied catalysis A : General, 212, 117-128, (2001).
46. Yamase O., Suzuki Y., Aihara O., Matsuoka A., Takahata H., Yoshida K., *R&D on high-efficiency hydrogen production system for hydrogen supply station*, petroleum energy center, M4.2.5, 1-11, (2001)
47. Summers W.A., *Centralized hydrogen production from nuclear power : infrastructure analysis and test-case design study*, proposal 2002-160, nuclear energy research initiative, (2002)

48. Shenoy A., *hydrogen production plant using the modular helium reactor*, proposal 2002-196, nuclear energy research initiative, (2002).
49. Liss W.E., Rackham R., *development of a high-efficiency natural gas-to-hydrogen fueling system*, gas technology institute Des plaines IL, October, (2001).
50. Múnera J., Irusta S., Cornaglia L., Lombardo E., *CO<sub>2</sub> reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor*, Applied catalysis A : General, **6477**, 1-13, (2003).
51. Chin Y., Dagle R., Hu J., Dohnalkova A., Wang Y., *steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst*, Catalysis today, **77**, 79-88, (2002).
52. Zhang Y., Smith K., *CH<sub>4</sub> decomposition on Co catalysts : effects of temperature, dispersion and the presence of H<sub>2</sub> or CO in the feed*, Catalysis today, **77**, 257-268, (2002).
53. Avci A., Trimm D.L., Onsan Z., *Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications*, Chemical engineering journal, **90**, 77-87, (2002).
54. Zeng Y., Tamhankar S., Ramprasad N., Fitch F., Acharya D , Wolf R , *A novel cyclic process for synthesis gas production*, chemical engineering science, (article in press) (2002)
55. Carnes C., Klabunde K., *the catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts*, Journal of molecular catalysis A : Chemical, **3811**, 1-10, (2002).
56. Wang Z , Xi J., Wang W., Lu G., *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/Cr catalysts*, Journal of molecular catalysis A : Chemical, **191**, 123-134, (2003).
57. Steckel J.A., Eichler A, Hafner J., *CO adsorption on the CO pre-covered Pt (111) surface characterized by density-functional theory*, Physical Rev B, **68**, 085416, (2003).
58. Cameron Donald S., *Fuel Cells Science and technology 2004*, Scientific Advances in fuel Cell systems Reported in Munich, (2004).
59. Moon D.J., Sreekumar K., Lee S.D., Lee B.G., Kim H.S., *Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application*, Applied catalysis A : General, **215**, 1-9, (2001).
60. Albers P., Pietsch J., Parker S.F., *Poisoning and deactivation of palladium catalysts*, Journal of molecular catalysis A : Chemical, **173**, 275-286, (2001).
61. Murthy M., Esayan M., MacKenzie S., Hobson A., Lee W., Van Zee J.W., *Effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC during CO poisoning*, Electrochemical society meeting abstract, **2001-1**, 120, (2001)
62. Starz K.A., Auer E., Lehman Th., Zuber R., *Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications*, Journal of power sources, **84**, 167-172, (1999).
63. Adjemian K.T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., *Investigation of PEMFC above 100 °C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes*, Journal of power sources, **109**, 356-364, (2002).
64. Kim J., Park Y., Kobayashi K., Nagai M., *Effects of CO gas and anode-metal loading on H<sub>2</sub> oxidation in proton exchange membrane fuel cell*, Journal of power sources, **103**, 127-133, (2001)
65. Lakshmanan B., Huang W., Weidner J.W., *Electrochemical filtering of CO from fuel-cell reformate*, Electrochemical and solid state letters, **5**, (12), A267-A270, (2002).
66. Gubler L., Scherer G.G., Wokaun A., *Methods for the quantitative characterization of the CO-tolerance in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell*, Chemical Engineering technology, **24**, 59-67, (2001).
67. Martz N., Roth C., Fueb H., *Characterization of different Pt/Metal/Complex catalysts as anode catalysts for the PEM fuel cell*, Journal of Applied Electrochemistry, **35** : 85-90, (2005)
68. Qi Z., He Ch , Kaufman A., *Poisoning of proton exchange membrane fuel cell cathode by CO in the anode fuel*, Electrochemical and solid-state letters, **4**, A204-A205, (2001).
69. Nakajima H., Nomura S., ASujimoto T., Nishikawa S, Honma I., *High temperature proton-conducting organic/inorganic nanohybrids por polymer electrolyte membrane (part II)*, Journal of the electrochemical society, **149**, (8), A953-A959,(2002)
70. Ball S , Hodgkinson A , Hoogers G , Maniguet S , Thompsett D , Wong B , *The proton exchange membrane fuel cell performance of a carbon supported PtMo catalyst operating on reformate* Electrochemical and solid-state letters, **5**, (2), A31-A34,(2002).
71. Brankovic S.R., Wang J.X., Adzic R.R., *Pt submonolayers on Ru nanoparticles : a novel low Pt loading, high CO tolerance fuel cell electrocatalyst*, Electrochemical and solid-state letters, **4**, (12), A217-A220, (2001).

72. Mukerjee S., Urian R.C., *Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells : electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy*, *Electrochimica acta*, **47**, 3219-3231, (2002).
73. Escudero M.J., Hontañón E., Schwartz S., Boutonnet M., Daza L., *Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC*, *Journal of power sources*, **106**, 206-214, (2002).
74. Hasiotis C., Qingfeng L., Deimede V., Kallitsis J.K., Kontoyannis C.G., Bjerrum N.J., *Development and characterization of acid-doped polybenzimidazole/sulfonated polysulfonated blend polymer electrolytes for fuel cells*, *Journal of the electrochemical society*, **148**, (5), A513-A519, (2001).
75. Bellows R.J., Marucchi-Soos E., Reynolds R.P., *The mechanism of CO mitigation in proton exchange membrane fuel cells using dilute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the anode humidifier*, *Electrochemical and solid-state letters*, **1**, (2) 69-70, (1998).
76. Yang C. Costamagna P., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., *Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of power sources*, **103**, 1-9, (2001).
77. COSTAMAGNA p., Srinivasan S., *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960's to the year 2000: part II engineering, technology development and application aspects*, *Journal of power sources*, **102**, 253-269, (2001).
78. Carrette L.P.L., Friedrich K.A., Huber M., Stimming U., *Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique*, *Phys. Chem. Chem Phys.*, **3**, 320-324, (2001).
79. Ha S., Rice C.A., Masel R.I., Wleckoński A., *Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells*, *Journal of power sources*, **4963**, 1-5, (2002).
80. Schiller C.A., Richter F., Gulzow E. and Wagner N., *Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2113-2116, (2001).
81. Burke L.D., Horgan M.A., Hurley L.M., Nagle L.C., O'mullane A.P., *Superactivation of metal electrode surfaces and its relevance to COads oxidation at fuel cell anodes*, *Journal of Applied electrochemistry*, **31**, 729-738, (2001).
82. Mechanical engineering, *New fuel-cell catalyst*, *New & notes*, PSU, p-14, (1998)
83. Mench M.M., Wang C.Y., Ishikawa M., *In Situ Current Distribution Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (8) A1052-A1059 (2003).
84. Vermang B., Juel M., Raaen S., *CO adsorption on Ce-Pt(111) studied with LEED, XPS and temperature programmed desorption*, *Physical Rev. B*, **73**, 033407, (2006).
85. Gajdos M., Eichler A., Hafner J., Meyer G., Rieder K., *CO adsorption on a Cu (211) surface : first principle calculation and STM study*, *Physical Rev. B*, **71**, 035402, (2005).
86. Kohler L., Kresse G., *Density functional study of CO on Rh (111)*, *Physical Rev. B*, **70**, 165405, (2004).
87. Igarashi H., Fujino T., Zhu Y., Uchida H., watanabe M., *CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism*, *Phys Chem Chem Phys.*, **3**, 306-314, (2001).
88. Escribano S., Fourneron, Y., *ENHANCEMENT OF CARBON MONOXIDE TOLERANCE IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS*, *Fuel Cell Seminar (Palm Springs, USA)*, 18-21 nov. (2002).
89. Torres A., *Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas por desbastado iónico*, Tesis doctoral FIME-UANL, Diciembre 2005.
90. Niu, Y., Crooks, R.M., *Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis*, *C.R Chimie* **6**, 1049-1059, (2003)
91. Brenner, J.R., Harkness, J.B.L., Knickelbein, M.B., Krumdick G.K., Marshall, C.L., *Microwave Plasma Synthesis of Carbon-supported Ultrafine Metal Particles*, *Nanostructured Materials*, **8**, 1, 1-17, (1997).
92. Kirchhoff, M., Specht, U., Vesper, G., *Engineering high-temperature stable nanocomposite materials*, *Nanotechnology*, **16**, S401-S408, (2005).
93. Palmer R.E. et al. *Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, (9), (1997).
94. Ke X., Kramer G.J., *Absorption and diffusion of hydrogen in palladium-silver alloys by density functional theory*, *Physical Rev. B*, **66**, 184304, (2002).



95. Sluiter M.H.F., Colinet C., Pasturel A., *Ab initio calculation of the phase stability in Au-Pd and Ag-Pt alloys*, Physical Rev. B, **73**, 174204, (2006).
96. García-Suárez V.M., Rocha A.R., Bailey S.W., Lambert C.J., Sanvito S., Ferrer J., *Single channel conductance of H<sub>2</sub> molecules attached to platinum or palladium electrodes*, Physical Rev. B, **72**, 045437, (2005).
97. Wu X., Li Q., Yang J., *Electronic transport properties of Pd-H junctions between two PdH<sub>x</sub> (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) electrodes : a nonequilibrium Green's function study*, Physical Rev. B, **72**, 115438, (2005).
98. Mason S.E., Grinberg I., Rappe A.M., *First-principles extrapolation method for accurate CO adsorption energies on metal surfaces*, Physical Rev. B, **69**, 161401, (2004).
99. Jung S.C., Kang M.H., *Effect of hydrogen on the surface relaxation of Pd (100), Rh (100) and Ag(100)*, Physical Rev. B, **72**, 205419, (2005).
100. Turchi P.E.A., Drchal V., Kudrnovsky J., *Stability and ordering properties of fcc alloys based on Rh, Ir, Pd and Pt*, Physical Rev. B, **74**, 064202, (2006).
101. Zhang T., Liu Z., Driver S.M., Pratt S.J., Jenkins S.J., King D.A., *stabilizing CO on Au with NO<sub>2</sub> : electronegative species as promoters on coinage metals ?*, Physical Rev. letters, **95**, 266102, (2005).
102. Barabash S., Blum V., Muller S., Zunger A., *Prediction of unusual stable ordered structures of Au-Pd alloys via a first-principles cluster expansion*, Physical Rev. B, **74**, 035108, (2006).
103. Molina L.M., Hammer B., *Theoretical study of CO oxidation on Au nanoparticles supported by MgO (100)*, Physical Rev. B, **69**, 155424, (2004).
104. Karlberg G.S., *Adsorption trends for water, hydroxyl, oxygen and hydrogen on transition-metal and platinum skin surfaces*, Physical Rev. B, **74**, 153414, (2006).
105. Ferrando R., Fortunelli A., Rossi G., *Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters*, Physical Rev. B, **72**, 0855449, (2005).
106. Mantis, nanocluster deposition system product brochure, Mantis deposition ltd. [www.mantisdeposition.com](http://www.mantisdeposition.com)
107. JEOL JEE-400 User Manual, JEOL Ltd. Copyright (2002).
108. Nie H.Y., McIntyre, N.S., *A simple and effective method of evaluating atomic force microscopy tip performance*, surface science western, Ontario Canada, (2000)
109. FTIR Seminar, JASCO France, <http://www.jascofrance.fr/pdf/ftir.pdf>.
110. Fundamentals of optical science, spring 2006 class 4, <http://nlo.creol.ucf.edu/hagan/ose5312spring2006/OSE5312%20slides%20class%2004%20%20Kramers-Kronig%20relations.pdf>. (2006).
111. Childs K.D., Carlson B.A., LaVanier L.A., Moulder J.F., Paul D.F., Stickie W.F., Watson D.G., *Handbook of Auger electron spectroscopy*, 3<sup>rd</sup> edition, Physical electronics Inc., (1995).
112. *Operating instructions dismantable fuel cell extension kit, October 99 model and later*, 1<sup>st</sup> edition, Heliocentris energiesysteme GmbH, Rudower Chaussee 29, D-12489 Berlin, Germany, 1 October (1999).
113. Kittel Ch., *Introduction to Solid States Physics*, ed 7, New York John Wiley & Sons, 656 p, (1996)
114. Tarasov, K. A., Isupov, V. P., Bokhonov, B. B., Gaponov, Yu. A., Tolochko, B. P., Sharafutdinov, M. R., Shatskaya, S. S., *Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide*, Journal of Materials Synthesis and Processing, **8**, No. 1, (2000).
115. Raghuvver V., Manthiram A and Bard A.J. *Pd-Co-Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of physical chemistry B, **109**, 48, 22909-22912, (2005).
116. Fernández J.L., Raghuvver V., Manthiram A and Bard A.J. *Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells* Journal of the American chemical society. **127**, 13100-13101, (2005).
117. Zhang X. and Chan K., *Microemulsion synthesis and electrocatalytic properties of platinum-cobalt nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry, **12**, 1203-1206, (2002)
118. Cacciatore M., Billing G.D., *Dissociation and atom recombination of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on metallic surfaces : a theoretical survey*, Pure and applied chemistry, **68**, (5), 1075-1081, (1996).
119. Gross A., *Introduction into the theory of catalytic processes on surfaces*, Department of theoretical chemistry- university of Ulm, <http://www.uni-ulm.de/theochem>
120. Jelínek P., Pérez R., Ortega J., Flores F., *hydrogen dissociation over Au nanowires and the fractional conductance quantum*, Physical review letters, **96**, 046803, (2006)

121. Bird D., Humphreys S., *Understanding electronic promotion and poisoning with the Harris functional*, Riken review, **29**, 5-7, (2000).
122. Bird D.M., *Effects of coadsorbates in dissociative chemisorption of hydrogen on metallic surfaces*, Faraday discuss., **110**, 335-346, (1998)
123. Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S., *Current status on transition-state theory*, Journal of Physical Chemistry, **100**, 12771-12800, (1996).
124. Orita H. and Inada Y. *DFT investigation of CO adsorption on Pt (211) and Pt (311) surfaces from low to high coverage*, Journal of Physical Chemistry B. **109**, 22469-22475 . (2005).
125. Ogletree D.F. et al *Surface Science*. **173** 351 p. (1986).
126. Grgur B N., Zhuang G., Markovic N.M., Ross P.N., J Phys. Chem B 10019538, (1997).
127. Borgschulte A., Westerwaal R.J., Rector J.H., Schreuders H., Dam B., Griessen R., *catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake*, Journal of catalysis, **239**, 263-271, (2006).
128. Faglioni F., Goddard W.A., *energetics of hydrogen coverage on group VIII transition metal surfaces and a kinetic model for adsorption/desorption*, Journal of chemical physics, **122**, 014704, (2005).
129. Zhou W., Zhou Z, Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q., *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Applied Catalysis B : environmental, **46**, 273-285, (2003).
130. Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Semikolenov V.A., Tsiakaras P., Sobyenin V A., *synthesis gas production by steam reforming of ethanol*, Applied catalysis A : general, **220**, 123-127, (2001)
131. Thurgate S.M., *Auger spectroscopy and surface analysis*, Australian Journal of physics, **50**, 745-757, (1997).
132. Yang H., Vogel W., Lamy C., Alonso-Vante N., *structure and electrocatalytic activity of carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction*, journal of physical chemistry B, **108**, 11024-11034, (2004).
133. Jiang J, Kucernak A., *nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid*, journal of electroanalytical chemistry, **520**, 64-70, (2002).
134. Tian J H., Wang F B., Shan Zh. Q., Wang R.J., Zhang J Y , *effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells*, journal of applied electrochemistry, **34**, 461-467, (2004).
135. Stevens D A., Zhang S., Chen Z., Dahn J R , *on the determination of platinum particle size in carbon-supported platinum electrocatalysts for fuel cell applications*, carbon, **41**, 2769-2777, (2003).
136. Loffler M.-S., Grob B., Natter H., Hempelmann R., Krajewski T , Divisek J , *new preparation technique and characterization of nanostructured catalysts for polymer membrane fuel cells*, scripta materialia, **44**, 2253-2257, (2001).
137. Dra. Ana Maria Guzmán, Jefe de laboratorio de investigación en ingeniería mecánica y materiales, FIME-UANL, Comunicación oral, Agosto, (2007).
138. Dr. Velumani Subramaniam, Departamento de Física, ITESM-Campus Monterrey, comunicación oral, Mayo, (2007).
139. Tonetto G.M., Damiani D.E., *Performance of Pd-Mo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective reduction of NO by methane*, Journal of molecular catalysis A : chemical, **202**, 289-303, (2003).
140. Hollins P., Pritchard J , *Vibrational espectroscopy of adsorbates*, Springer series in chemical physics, Vol 15, p-125, Berlin, Ed. R F. Willis, (1980).
141. Ahmed S R., Kofinas P., *Magnetic properties and morphology of block copolymer-cobalt oxide nanocomposites*, Journal of magnetism and magnetic materials, **288**, 219-223, (2005)
142. Patra S., Munichandraiah N., *Insoluble poly (anthranilic acid) confined in nafion membrana by chemical and electrochemical polymerization of anthranilic acid*, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India, (2006)
143. Online quotation (item 7201001) [www.fuelcellstore.com](http://www.fuelcellstore.com). September 3<sup>rd</sup>, (2007).
144. Online quotation. [www.ion-power.com/store](http://www.ion-power.com/store) September 3<sup>rd</sup>, (2007).

## CURRICULUM VITAE

NOMBRE: Mauricio Alberto Garza Castañón  
FECHA DE NAC: 22 de Enero de 1975  
ESTADO CIVIL: Casado  
DIRECCION: González Ortega # 333 Edificio 1  
Departamento 19 Zona Centro  
Monterrey, N.L.  
C.P. 64000  
TELEFONO: (81) 83 29 40 30 extensión 6135  
CELULAR 044 818 027 73 86  
E-MAIL : [maugarza15@yahoo.com.mx](mailto:maugarza15@yahoo.com.mx)



### ANTECEDENTES ACADEMICOS

Agosto de 2002 a Octubre de 2007  
Doctorado en Ingeniería Física Industrial  
Tesis : Síntesis y Caracterización de Catalizadores Nanoestructurados para Celdas de Combustible  
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEON

Agosto de 1993 a Mayo de 1998  
Ingeniero Físico Industrial  
INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY  
CAMPUS MONTERREY

### PAQUETES COMPUTACIONALES Y LENGUAJES DE PROGRAMACIÓN

MS-Office, LabView, Electronics Workbench, CircuitMaker Pro, Magnetics Designer, TurboPascal 7.0, C++, Materials Studio, Eclipse 5.0, Image 1.52 FFT, SPSS, Mathematica, Matlab

### HABILIDADES PERSONALES

Disciplinado, trabajo en equipo, responsable, honesto, puntual, organizado.

### IDIOMAS

Inglés 100 %

### AREAS DE ESPECIALIDAD

Investigación y Desarrollo de materiales nano-estructurados para celdas de combustible, semiconductores y anticorrosivos  
Automatización y Control de Procesos  
Mantenimiento de Maquinaria de Alta Tecnología  
Capacitación de Personal Técnico  
Docencia a niveles Secundaria, Bachillerato Técnico y Licenciatura  
Administración de proyectos

## **EXPERIENCIA PROFESIONAL**

### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Puesto: Instructor de laboratorio

Asignaturas : Laboratorio de Física I, Laboratorio de Sistemas Electrónicos

Periodo: Febrero de 2005 a la fecha

Tel. 83 29 40 30

### MAURICIO GARZA

Puesto : Consultor independiente para la industria en las áreas de Automatización y Control de Procesos, Calidad y Uso eficiente de energía

Periodo : Julio de 2002 a la fecha

### DENSO MEXICO S.A

Puesto: Especialista de mantenimiento

Periodo: Marzo de 1999 a Julio de 2002

## **CURSOS Y DIPLOMADOS**

Escuela de Síntesis y Caracterización de Materiales	(40 horas)
Mantenimiento Proactivo y Análisis de Aceite	(16 horas)
Las Mejores Prácticas de Lubricación	(16 horas)
Termografía Infrarroja	(16 horas)
Desarrollo de Habilidades de Supervisión	(20 horas)
Principios Gerenciales	(40 horas)
Programación de Manipuladores Robóticos	(40 horas)
Controladores Lógicos Programables	(40 horas)
Electricidad y Electrónica Industrial	(40 horas)
Electro-neumática	(16 horas)
Hidráulica	(20 horas)
Drives, Inversores y Servo-mecanismos	(60 horas)
Desarrollo de Instructores Técnicos	(40 horas)
Combate a incendios industriales	(40 horas)
Primeros auxilios	(40 horas)

## **ARTICULOS CON ARBITRAJE INTERNACIONAL**

Mauricio Garza Castañón, Oxana Vasilievna Kharissova and S.Velumani, *Comparison of Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> composites for sulfur poisoning*, Journal of Nanotrends, submitted November 2006, accepted March 2007.

Mauricio Garza Castañón, Oxana Vasilievna Kharissova and S.Velumani, *modeling and simulation of CO adsorption by Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> catalysts*, Journal of Nanotrends, submitted November 2006, accepted March 2007.

J.A. González Guevara, O.V. Kharissova, M.Garza Castañón, J.L. Hernández Pinero, U Ortiz Méndez, B.I. Kharisov, *Fe-filled carbon nanotubes produced by microwave heating of ferrocene*, Mechanics of advanced materials and structures, submitted July 2007, under peer-review.

Mauricio Garza Castañón, S.Velumani, Oxana Vasilievna Kharissova and Marco A Jiménez,

*Comparison of CO adsorption in Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>(X)<sub>10</sub> (X = Au, Mo, Ni) compounds for PEM fuel cell catalysts-A theoretical analysis*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, submitted November 2006, under peer-review.

### **CAPITULOS DE LIBROS**

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana Vasilievna Kharissova, Comparison of C60+radical UV-absorption for medical applications by molecular dynamics methods, Physics Chemistry and applications of nanostructures 2007, submitted December 2006, accepted March 2007.

### **PUBLICACIONES EN CONGRESOS INTERNACIONALES**

Carlos Eduardo Ortiz Díaz, Mauricio Garza Castañón, Andrés Vargas Lugo Cantú , H.B.Liu, Arumugam Manthiram, Mario A.Martinez, S.Velumani, *Comparison of the experimental results of Pd-Co-Mo composite with molecular simulation*, Mexican Workshop on nanostructured materials, P020, May 2-4, 2006, Puebla,Puebla

Andrés Vargas Lugo Cantú, Mauricio Garza Castañón, Carlos Eduardo Ortiz Díaz, H.B.Liu, Arumugam Manthiram, Mario A.Martinez, and S.Velumani, *Comparison of the experimental results of Pd-Co-Au composite with molecular simulation*, Mexican Workshop on nanostructured materials, P021, May 2-4, 2006, Puebla,Puebla.

Carlos Eduardo Ortiz Díaz, Mauricio Garza Castañón, Andrés Vargas Lugo Cantú , H.B.Liu, Arumugam Manthiram, Mario A.Martinez, Haiyan Wang and S Velumani, *Molecular simulation of Pd-Co-Mo composite for fuel cell catalytic application*, International conference on nanotechnology-materials and methods CIT-NANOTECH 2006 proceedings, ICNT 76, p. 60

Mauricio Garza Castañón, Oxana Vassilievna Kharissova, S.Velumani, *Modeling and simulation of CO adsorption by Co-Ni composite by ab-initio methods*, International conference on nanotechnology-materials and methods CIT-NANOTECH 2006 proceedings, ICNT 85, p. 67

Andrés Vargas Lugo Cantú, Mauricio Garza Castañón, Carlos Eduardo Ortiz Díaz, H B Liu, Mario A Martinez, Haiyan Wang and S Velumani, *molecular simulation of Pd-Co-Au composite for its catalytic applications in fuel cells*, International conference on nanotechnology-materials and methods CIT-NANOTECH 2006 proceedings, ICNT 77, p. 61

Mauricio Garza Castañón, Oxana Vassilievna Kharissova, S Velumani, *Modeling and simulation of Sulphur adsorption by Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> catalysts*, International Materials Research Congress 2006 proceedings, Cancún, Quintana Roo

Mauricio Garza Castañón, Marco A. Jiménez, Oxana Vassilievna Kharissova, S. Velumani, *Comparison of CO-tolerance by Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Au<sub>10</sub>, Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub> and Pd<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> compounds by ab-initio methods*, 3<sup>rd</sup> Japan-Mexico International Symposium on Hybridized Materials with Super-functions, Monterrey, Mexico. 3<sup>rd</sup>-6<sup>th</sup> December, 2006

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana V Kharissova, Claramaría Rodríguez, *Molecular simulation of Fullerenes with radicals that present absorption in the ultraviolet range*, 3<sup>rd</sup> Japan-Mexico International Symposium on Hybridized Materials with Super-functions, Monterrey, Mexico 3<sup>rd</sup>-6<sup>th</sup> December, 2006

Marco A. Jiménez, Mauricio Garza Castañón, Oxana V Kharissova, *Nanomateriales en el combate al cáncer*, XXVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah , Mexico. 15-17 Noviembre 2006

Mauricio Garza Castañón, Marco A. Jiménez, Oxana V. Kharissova, S. Velumani, *modeling and simulation of hydrogen dissociation reaction on Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> catalysts*, XXVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah., Mexico. 15-17 Noviembre 2006

Oxana V. Kharissova, Mario Osorio, Mauricio Garza Castañón, Jorge Luis Hernández Piñero, *Synthesis of Bismuth nanotubes by microwave irradiation*, Fall 2007 MRS, Boston Mass., USA, 26th-30th November 2007

*Nanotrends: A Journal of Nanotechnology and its Applications*  
Volume 6, Issue 6, December, 2007, Pages 63-67

## Modeling and simulation of CO adsorption by Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> catalysts

<sup>1</sup>Mauricio Garza Castañón, <sup>1</sup>Oxana Vassilievna Kharissova, and <sup>2</sup>S. Velumani

<sup>1</sup>División de estudios de posgrado, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL, M.L. Barragán S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. Mexico, ZC 66450

<sup>2</sup>Department of Physics, ITESM-Campus, Monterrey, N.L. Mexico.

*Abstract:* Purpose of this article is to report results obtained by computer modeling and simulation using ab-initio techniques for CO adsorption in Pt (111) and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> fuel cells catalysts. From these results, comparison has been made to show different CO adsorption strengths. This is the first step to make an efficient engineering that allows us to obtain high-performance, low-cost nanostructured catalysts.

*Keywords:* Catalyst, fuel cell, nanostructure, ab-initio, CO adsorption, CASTEP

*Nanotrends: A Journal of Nanotechnology and its Applications*  
Volume 6, Issue 6, December, 2007, Pages 55-59

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## Comparison of Pt and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> composites for sulfur poisoning

<sup>1</sup>Mauricio Garza Castañón, <sup>1</sup>Oxana Vassilievna Kharissova, and <sup>2</sup>S. Velumani

<sup>1</sup>División de estudios de posgrado, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL, M.L. Barragán S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. Mexico, ZC 66450

<sup>2</sup>Department of Physics, ITESM-Campus, Monterrey, N.L. Mexico

*Abstract:* Purpose of this article is to report results obtained by computer modeling and simulation using ab-initio techniques for sulfur adsorption on Pt (111) and Co<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (111) compounds. From these results, comparison has been made to show different S adsorption strengths, considering short bridge and on-top mechanisms.

*Keywords:* fuel cell, sulfur adsorption, bimetallic compound, ab-initio

## Fe-filled carbon nanotubes produced by microwave heating of ferrocene.

J.A. González Guevara, O.V. Kharissova, M. Garza Castañón,  
J.L. Hernández Pinero, U. Ortiz Méndez, B.I. Kharisov\*

Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.  
[bjkhariss@road.uanl.mx](mailto:bjkhariss@road.uanl.mx)

### Abstract

Highly efficient one-step microwave technique (MW) was applied to obtain long and aligned carbon nanotubes with or without Fe filling. Carbon nanotubes (CNTs) were produced by microwave irradiation heating from a ferrocene  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  as a precursor. Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Atomic Force Microscopy (AFM) were used to study the growth process of aligned carbon nanotubes during microwave heating. Formed CNTs have a metal particle at the tip of each tube. This carbon nanostructure promises attractive for nanoscale engineering of fuel cells and other systems.

*Keywords:* Carbon nanotubes, microwave irradiation, Fe-particle, Hamada indexes, atomic force microscopy.

*\*Corresponding author.*

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

