



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**“Análisis por espectroscopia de impedancia
electroquímica de la oxidación de ácido fórmico sobre
partículas nanoestructuradas Au@Pt_x/C”**

Alumno:

Ing. Alejandro Vásquez Arango

Matrícula: 2153800378

ing.alejandro.v.a@outlook.com

Asesores:

Dr. Gerardo Vázquez Huerta

Departamento de Materiales

gvh@correo.azc.uam.mx

Dra. Silvia Corona Avendaño

Departamento de Materiales

scav@correo.azc.uam.mx

Febrero de 2018

Dedicatorias

A lo largo de mi vida, así como de mi formación académica, he estado rodeado de grandes mujeres que me han apoyado, enseñado y soportado, dándome lecciones tanto de vida como académicas, para mí cada una de ellas son la razón de cada uno de mi éxito, es por ello que este trabajo se lo dedico a la mujer más importante de mi vida; a mi hija Ayari que, desde su nacimiento cambio mi vida, dándome un propósito, así como la motivación para realizar y terminar este trabajo y con ello, una etapa muy importante de mi vida, haciendo que cada día por pesado que fuese valiera la pena; a mi pareja Marisol Suárez Vergel por ser mi soporte en los días difíciles, aguantar mis días de estrés y su infinita paciencia al posponer sus sueños para cumplir los míos; a mi madre que nunca dejara de preocuparse de mí y apoyarme como si fuera su bebé; y a mi abuela por hacerme el hombre que soy.

Agradecimientos

A mis asesores de tesis el Dr. Gerardo Vázquez Huerta y la Dra. Silvia Corona Avendaño, por apoyarme en la concepción y desarrollo del presente trabajo así como, por su paciencia y dedicación para convertirme en un mejor investigador y una mejor persona.

Se agradece ampliamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgar el apoyo financiero, mediante la beca número 589194, para realizar los estudios de maestría que permitieron desarrollar este trabajo.

Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco por permitirme hacer uso de sus instalaciones para realizar los experimentos aquí presentados.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X en el edificio T número 128 de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por su colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Contenido

1. Resumen.....	15
2. Introducción y antecedentes	16
2.1. Breve historia de las celdas de combustible	16
2.2. Celdas de combustible	17
2.3. Clasificación de las celdas de combustible	18
2.4. Ácido fórmico como combustible para celdas de combustible	18
2.5. Importancia de los electrocatalizadores.....	19
2.6. Oxidación de ácido fórmico en catalizadores de Pt.....	21
2.7. Evitando el envenenamiento por CO.....	22
2.8. Métodos de síntesis de nanopartículas Au@Pt.....	22
2.9. Caracterización física y electroquímica.....	23
3. Justificación.....	32
4. Hipótesis.....	33
5. Objetivos.....	33
5.1. Objetivo General	33
5.2. Objetivos específicos.....	33
6. Metas.....	34
7. Metodología.....	35
7.1. Síntesis de las nanopartículas de Pt.....	35
7.2. Síntesis de nanopartículas de Au/C y Au@Pt _x /C.....	35
7.3. Filtrado del catalizador.....	36
7.4. Preparación de la tinta catalítica y electrodo de trabajo	37
7.5. Caracterización electroquímica	38
7.6. Caracterización electroquímica	38
8. Resultados y discusión.....	40
8.1. Síntesis de nanopartículas de Au.....	40
8.2. Caracterización física de NPs de Au, Pt y Au@Pt _x con x=4, 1 y 0.2.....	41
8.3. Caracterización electroquímica de NPs de Pt/C y Au@Pt _x /C con x=4, 1 y 0.2.....	45
8.4. Análisis estadístico de la actividad catalítica de las NPs Pt/C y Au@Pt _x con x=4, 1 y 0.2.....	61
8.5. Caracterización física de NPs de Au@Pt _{0,1} /C.....	66

8.6. Caracterización electroquímica de NPs Au@Pt _{0.1} /C.....	67
8.7. Análisis estadístico de la actividad catalítica de las NPs Pt/C y Au@Pt _x /C con x=4, 1, 0.2 y 0.1.	75
8.8. Conclusiones.....	79
9. Anexos.....	80
9.1. Voltamperometría cíclica de NPs Au@Pt _x /C en H ₂ SO ₄ en una ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V	80
10. Bibliografía.....	81

Índice de figuras

<i>Figura 7.1.</i> Filtrado del polvo catalizador.	37
<i>Figura 7.2.</i> a) 3mg de polvo catalizador, b) combinación de polvo catalizador, Nafion y agua desionizada, c) Tinta después de estar en ultrasonido durante 15 min.	37
<i>Figura 7.3.</i> a) Electrodo sin modificar y b) electrodo modificado.	38
<i>Figura 8.1.</i> Cambio de tonalidad durante la formación de NPs de Au respecto del tiempo.	41
<i>Figura 8.2.</i> Nanopartículas en suspensión coloidal a) Pt, b) Au@Pt _{0.2} , c) Au@Pt ₁ y e) Au@Pt ₄	41
<i>Figura 8.3.</i> Imágenes de STEM de: a) Pt, b) Au@Pt _{0.2} , c) Au@Pt ₁ y d) Au@Pt ₄	42
<i>Figura 8.4.</i> Patrones de difracción de Rayos X de NPs de a) Au/C b) Au@Pt _{0.2} /C, c) Au@Pt ₁ /C d) Au@Pt ₄ /C, e) Pt/C, f) Fichero PDF#04-0784 de Au metálico y g) Fichero PDF#04-0802 de Pt metálico.	44
<i>Figura 8.5.</i> Potenciostato-Galvanostato Autolab 30 utilizado en los experimentos electroquímicos.	45
<i>Figura 8.6.</i> Curvas <i>i</i> vs <i>E</i> de a) a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s de NPs Au/C en una solución a) 0.5M H ₂ SO ₄ y b) 0.5M HCOOH + 0.5M H ₄ SO ₄ . Los picos	46

marcados corresponden a: A.I) oxidación de *Au* y A.II) reducción de óxido de *Au*.

Figura 8.7. Curvas *j vs E* en una solución 0.5M H_2SO_4 a una 47
 velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s, para NPs de: a) *Pt/C*, b) *Au@Pt₄/C*, c) *Au@Pt₁/C* y d) *Au@Pt_{0.2}/C*. Los picos marcados corresponden a: I) desorción de protones, II) oxidación de *Pt*, III) reducción de *PtO* y IV) adsorción de protones.

Figura 8.8. Curvas de Adsorción-Redisolución Anódica de *CO* 48
 para NPs en una solución 0.5M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s. a) *Pt/C*, b) *Au@Pt₄/C*, c) *Au@Pt₁/C* y d) *Au@Pt_{0.2}/C* donde: I) desorción de *CO*.

Figura 8.9. Curvas *j vs E* de NPs en una solución 51
 0.5M $HCOOH$ + 0.5M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s. a) *Pt/C*, b) *Au@Pt₄/C*, c) *Au@Pt₁/C* y d) *Au@Pt_{0.2}/C*.

Figura 8.10. Curvas *j vs t* utilizando 53
 0.5M $HCOOH$ + 0.5M H_2SO_4 a diferentes potenciales aplicados durante un tiempo de 300s de a) *Pt/C*, b) *Au@Pt₄/C* c) *Au@Pt₁/C* y d) *Au@Pt_{0.2}/C*.

Figura 8.11. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de 55
 la oxidación de ácido fórmico en una solución 0.5M $HCOOH$ + 0.5M H_2SO_4 usando NPs *Pt/C* como catalizador. **Zona I**) de 0.0V a 0.3V, **Zona II**) de 0.4V a 0.8V y **Zona III**) de 0.9 a 1.0V.

<i>Figura 8.12.</i> Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución 0.5M HCOOH + 0.5M H ₂ SO ₄ usando NPS Au@Pt ₄ /C como catalizador. Zona I) de 0.0V a 0.3V, Zona II) de 0.4V a 0.7V y Zona III) de 0.8 a 1.0V.	58
<i>Figura 8.13.</i> Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución 0.5M HCOOH + 0.5M H ₂ SO ₄ usando NPS Au@Pt ₁ /C como catalizador. Zona I) de 0.0V a 0.3V, Zona II) de 0.4V a 0.7V y Zona III) de 0.8 a 1.0V.	59
<i>Figura 8.14.</i> Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución 0.5M HCOOH + 0.5M H ₂ SO ₄ usando NPS Au@Pt _{0.2} /C como catalizador. Zona I) de 0.0V a 0.2V, Zona II) de 0.4V a 0.6V y Zona III) de 0.7 a 1.0V.	60
<i>Figura 8.15.</i> Variación de j_{III} vs x para NPs Au@Pt _{x} /C con líneas suavizadas y barras de error.	66
<i>Figura 8.16.</i> Patrones de difracción de Rayos X de NPs de a) Au/C, b) Au@Pt _{0.1} /C, c) Au@Pt _{0.2} /C, d) Au@Pt ₁ /C, e) Au@Pt ₄ /C, f) Pt/C, g) Fichero PDF#04-0784 de Au metálico y h) Fichero PDF#04-0802 de Pt metálico.	67
<i>Figura 8.17.</i> Curvas j vs E en una solución 0.5M H ₂ SO ₄ a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s, para NPs de Au@Pt _{0.1} /C. Los picos marcados corresponden a: I) desorción	68

de protones, II) adsorción de protones, III) oxidación de *Pt* y IV) reducción de *Pt*.

Figura 8.18. Curvas de Adsorción-Redisolución Anódica de *CO* 69
 para NPs de *Au@Pt_{0.1}/C* en una solución 0.5M *H₂SO₄* a una
 velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s donde I) es
 desorción de *CO*.

Figura 8.19. Curvas *j vs E* de NPs en una solución 71
 0.5M *HCOOH* + 0.5M *H₂SO₄* a una velocidad de barrido de
 potencial de 0.05 V/s de NPs *Au@Pt_{0.1}/C* donde II)
 Oxidación de *HCOOH* por la vía directa e indirecta y III)
 Oxidación de ácido fórmico en una superficie limpia de *Pt* por
 la vía directa e indirecta.

Figura 8.20. Curvas *j vs t* utilizando 72
 0.5M *HCOOH* + 0.5M *H₂SO₄* a diferentes potenciales
 aplicados durante un tiempo de 300s de *Au@Pt_{0.1}/C*.

Figura 8.22. Diagramas de Nyquist de la oxidación de ácido 74
 fórmico en una solución 0.5M *HCOOH* + 0.5M *H₂SO₄* usando
 NPS *Au@Pt_{0.1}/C* como catalizador.

Figura 8.21. Variación de *j_{III}* vs *x* utilizando NPs *Au@Pt_x/C* 74
 con líneas suavizadas y barras de error.

Índice de tablas

<i>Tabla 2.1.</i> Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.	30
<i>Tabla 8.1.</i> Diámetro promedio de las diferentes NPs.	43
<i>Tabla 8.2.</i> Ángulos de los picos de difracción obtenidos en el análisis de XRD obtenido para los diferentes catalizadores.	44
<i>Tabla 8.3.</i> Áreas electroactivas de los catalizadores de la <i>Figura 8.8.</i>	49
<i>Tabla 8.4.</i> Valores de la densidad de corriente (mA/cm^2) para NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ después de 300 segundos para la técnica de cronoamperometría.	52
<i>Tabla 8.5.</i> Densidad de corriente máxima del pico III (mA/cm^2) obtenida en las voltamperometrías cíclicas de diferentes NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$.	61
<i>Tabla 8.6.</i> Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.	62
<i>Tabla 8.7.</i> Valores de la distribución F para diferentes niveles de confianza con 3 grados de libertad en el numerador y 8 grados de libertad en el denominador y comparación con el estadístico de prueba $F_0 = 6.8057$ de la <i>Tabla 8.5.</i>	63
<i>Tabla 8.8.</i> Tabla de cálculo de $ t_0 $ para pares de NPs.	64

<i>Tabla 8.9.</i> Comparación del estadístico de prueba $ t_0 $ con el valor del estadístico t a diferentes grados de confianza.	65
<i>Tabla 8.10.</i> Ángulos de los picos de difracción obtenidos en el análisis de XRD obtenido para los diferentes catalizadores.	67
<i>Tabla 8.11.</i> Áreas electroactivas de los catalizadores Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 4, 1, 0.2$ y 0.1	70
<i>Tabla 8.12.</i> Densidad de corriente máxima (mA/cm^2) del pico III obtenida en las voltamperometrías cíclicas de diferentes NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$	71
<i>Tabla 8.13.</i> Valores de la densidad de corriente (mA/cm^2) para diferentes NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ después de 300 segundos con la técnica de cronoamperometría a diferentes potenciales.	73
<i>Tabla 8.14.</i> Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.	76
<i>Tabla 8.15.</i> Valores de la distribución F para diferentes niveles de confianza con 4 grados de libertad en el numerador y 10 grados de libertad en el denominador y comparación con el estadístico de prueba $F_0 = 274.5827$ de la <i>Tabla 8.16</i>	76
<i>Tabla 8.16.</i> Tabla de cálculo de $ t_0 $ para pares de NPs.	78
<i>Tabla 8.17.</i> Comparación del estadístico de prueba $ t_0 $ con el valor del estadístico t a diferentes grados de confianza.	78

Abreviaturas

NPs	Nanopartículas.
<i>Pt/C</i>	Nanopartículas de <i>Pt</i> soportadas sobre carbón vulcan.
<i>Au/C</i>	Nanopartículas de <i>Au</i> soportadas sobre carbón vulcan.
<i>Au@Pt</i>	Nanopartículas núcleo de <i>Au</i> y envolvente de espesor variable de <i>Pt</i> .
<i>Au@Pt_x/C</i>	Nanopartículas con núcleo de <i>Au</i> y envolvente de espesor variable de <i>Pt</i> soportadas sobre carbón vulcan.
<i>x</i>	Relación <i>Au</i> a <i>Pt</i> 1: <i>x</i> .
FAO	Oxidación de ácido fórmico.
XRD	Difracción de rayos X.
STEM	Microscopía electrónica de barrido-transmisión.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
CV	Voltamperometría cíclica.
CA	Cronoamperometría.
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica.
PEM	Membrana de intercambio protónico.
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
DMFC	Celda de combustible de metanol directo.
DFAFC	Celda de combustible de ácido fórmico directo.
MCFC	Celda de combustible de carbonatos fundidos.
SOFC	Celda de combustible de ácido sólido.
FDA	Administración de comida y drogas de estados unidos (US Food and Drug Administration).
<i>CO_{ads}</i>	<i>CO</i> adsorbido sobre la superficie del catalizador.
<i>Pt_{site}</i>	Sitio activo de <i>Pt</i> .
<i>OH_{ads}</i>	<i>OH⁻</i> adsorbido sobre la superficie del catalizador.
SCE	Electrodo de calomel saturado.
JCPDS-ICDD	Comité conjunto en estándares de difracción de polvos y Centro internacional para datos de difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data).

A_{real}	Área real del electrodo de trabajo.
Q_{CO}	Carga asociada a la desorción de CO en el método de Adsorción-redisolución anódica de CO .
E_{pa}	Potencial de pico anódico.
E_{ocp}	Potencial de circuito abierto.
ANOVA	Método estadístico de análisis de varianza.
H_0	Hipótesis nula.
μ	Media de la actividad catalítica de las nanopartículas.
\bar{y}_i	Es la media del tratamiento i
$\bar{y}_{..}$	Es la media de todos los experimentos
y_{ij}	Es la observación j -ésima tomada en el tratamiento i
a	Es el número de tratamientos
n	Es el número de réplicas por tratamientos
N	Es el número total de experimentos
$SS_{Tratamientos}$	Es la suma de cuadrados debida a los tratamientos
SS_E	Es la suma de cuadrados debido al error dentro de los tratamientos
SS_T	Es la suma de cuadrados total
$MS_{tratamientos}$	Es el cuadrado medio de los tratamientos
MS_E	Es el cuadrado medio del error dentro de los tratamientos
F_0	Es el estadístico de prueba F Fisher.
$F_{\alpha, a-1, N-a}$	Es el valor crítico de F.
t_0	Es el estadístico de prueba t de student.
S_p^2	Es una estimación de la varianza común calculada
$t_{\alpha/2, 2(n-1)}$	Es el valor crítico de t de student.
$Au: Pt$	Relación Au a Pt .
2θ	Dos veces el ángulo de difracción de los rayos X.
JCPDS-PDF	Comité conjunto en estándares de difracción de polvos-Archivo de difracción de polvos (Joint Committee on Powder Diffraction Standards -Powder Diffraction File).
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga.

1. Resumen

En este trabajo se investigó la respuesta electroquímica de nanopartículas (NPs) de Pt/C y NPs con núcleo de oro y envoltorio de espesor variable de Pt ($Au@Pt_x/C$), utilizando carbón Vulcan XC-72R como material de soporte. Las nanopartículas de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ se evaluaron como catalizadores de la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAO, Formic Acid Oxidation). La morfología y la estructura cristalina de las NPs se evaluó con técnicas de caracterización física tales como: difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) y microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM, Scanning-Transmission Electron Microscopy), las cuales permitieron conocer la morfología y estructura cristalina de las NPs. Los procesos electroquímicos involucrados en la FAO sobre las NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ se evaluaron con las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV, Cyclic Voltammetry), la cual permitió encontrar los potenciales de oxidación del ácido fórmico sobre NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$; la cronoamperometría (CA, Chronoamperometry) con la que se obtuvo la respuesta en corriente dependiente de la magnitud del pulso de potencial; la técnica de Adsorción-Redisolución Anódica de CO, la cual permitió obtener el área electroactiva de los catalizadores; y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) con la que se evaluaron los procesos electroquímicos que ocurren durante la oxidación del ácido fórmico sobre las nanopartículas NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$. Utilizando un método de diseño experimental se analizaron las composiciones $Au@Pt_x/C$ con $x = 4, 1$ y 0.2 y el análisis permitió proponer una nueva relación $Au@Pt_{x=0.1}/C$ con mejor actividad catalítica.

2. Introducción y antecedentes

La humanidad como conjunto, enfrenta ya la realidad del impacto ambiental causado por el uso excesivo de combustibles fósiles como medio de obtención de energía, lo cual ha ocasionado una gran cantidad de problemas ambientales, no obstante, en la actualidad se han planteado varias posibles soluciones a este problema, el objetivo tanto del gobierno como de los investigadores es propiciar y facilitar la transición al uso de las llamadas fuentes de energía alterna y una de las “nuevas fuentes de energía” que promete ser un aporte importante a la generación de energía, para consumo en las actividades humanas, es la proveniente de las celdas de combustible.

2.1. Breve historia de las celdas de combustible

La historia de las celdas de combustible tiene inicio en el siglo XIX cuando, en el año de 1839, se mostró que la combustión de hidrógeno en presencia de oxígeno, además de generar agua pura, producía electricidad y calor [1], este descubrimiento fue atribuido a William Robert Grove. Durante aproximadamente 100 años las celdas de combustible fueron utilizadas solamente por operadores de telégrafos, para galvanoplastia y por electroquímicos experimentales [1]. El primero en desarrollar una celda de combustible con aplicaciones prácticas fue Francis Thomas Bacon, cuyos estudios durante los años 30's, dieron como resultado a finales de los años 50's, una celda de combustible de 6 kW [1]. No obstante, esta tecnología alcanzó su auge gracias al programa nacional de la NASA en los años sesenta, cuando la utilización de las celdas de combustible, permitió ahorrar espacio, al suministrar electricidad y agua a las misiones Apollo y Geminis; fue a partir de este punto que las ventajas de las celdas de combustible fueron tomadas en cuenta para ser desarrolladas en aplicaciones de mayor impacto [2].

Hoy en día las celdas de combustible son una de las fuentes de energía más prometedoras para cubrir la demanda actual de energía. Pese al hecho de que han sido estudiadas ampliamente en las últimas décadas, aún quedan varios inconvenientes que resolver para su

óptima utilización, por lo que se continúan haciendo investigaciones encaminadas al mejoramiento de esta tecnología [2].

2.2. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos con la capacidad de generar energía eléctrica de manera directa, a partir de reacciones químicas de óxido-reducción. Este hecho en primera instancia, da la posibilidad de alcanzar eficiencias de conversión de energía química en energía eléctrica mucho mayores que la obtenida en sistemas convencionales, como los motores de combustión interna [3].

Una celda de combustible se compone de un compartimiento anódico, otro catódico y una membrana que funciona como separador; cada compartimiento cuenta con un electrodo y una serie de canales que permiten la conducción y distribución del electrolito. El cátodo es el electrodo en el cual se lleva a cabo la reacción de reducción, mientras que, el ánodo es donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Por ejemplo, en una celda de combustible de hidrógeno, el oxígeno del aire es reducido en el cátodo mientras que el hidrógeno es oxidado en el ánodo liberando electrones los cuales se hacen pasar a través de un conductor electrónico al cátodo, al mismo tiempo los protones generados en la reacción de oxidación pasan a través de la membrana (conductor iónico), cuando los protones y electrones se encuentran en el cátodo en presencia de oxígeno, éste es reducido y se produce agua. Una ventaja de las celdas de combustible es que no están regidas por el ciclo de Carnot como las máquinas de combustión interna, las celdas de combustible se rigen por las leyes de Faraday, las cuales indican que la corriente producida en una reacción electroquímica se relaciona directamente con la cantidad de combustible transformado [4].

Las celdas de combustible son consideradas una fuente de energía viable y no se limitan a la utilización de hidrógeno como combustible, sino a la posibilidad de obtener altas eficiencias utilizando otros combustibles, así pueden utilizarse metanol, etanol, ácido fosfórico y ácido fórmico, entre otros [4].

2.3. Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se pueden clasificar dependiendo de sus características, por ejemplo: el electrolito utilizado y la temperatura de operación. La clasificación en función del electrolito suele ser la más utilizada, entre las celdas de combustible más comunes se encuentran: la de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane, PEM), la de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), la de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), la de ácido fórmico directo (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC), la de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), la de óxidos sólidos (Solid Acid Fuel Cell, SOFC), entre otras [4]. Cuando hablamos de la clasificación de acuerdo a la temperatura de operación se pueden clasificar en dos tipos: celdas de combustible que operan a bajas temperaturas y las celdas de combustible que operan a altas temperaturas. Esta clasificación es considerada debido que, a temperaturas mayores, el electrolito utilizado debe ser un medio no acuoso para evitar la evaporación del agua. La temperatura de operación también limita la potencia que pueden suministrar, las celdas de combustible de baja temperatura son utilizadas para obtener potencias menores a 1 MW, mientras que las celdas de combustible de alta temperatura se utilizan para obtener una salida de potencia mayor a 1 MW [4]. La potencia entregada a altas temperaturas puede ser mayor debido a que a altas temperaturas la velocidad a la que ocurren las reacciones es mayor, mejorando la eficiencia de las celdas de combustible. Además, dado que las temperaturas que se pueden alcanzar son relativamente altas, el calor residual de la reacción se puede utilizar en ciclos de potencia secundarios generando lo conocido como ciclo combinado de potencia, mejorando en mayor medida la eficiencia de producción de electricidad [4].

2.4. Ácido fórmico como combustible para celdas de combustible

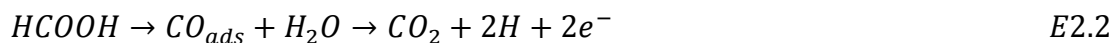
Los combustibles orgánicos, poseen una alta densidad de energía y que generan una fuerza automotriz equiparable a la obtenida en la combustión de hidrógeno [5, 6]. El ácido fórmico puede ser utilizado en las celdas de combustible ya que cuenta con ciertas ventajas sobre los combustibles utilizados de manera convencional, algunas de ellas son que se produce fácilmente, presenta bajo cruce de combustible y además, está aprobado por la FDA (US

Food and Drug Administration) por su baja toxicidad [6], por lo que es un combustible aceptable para ser utilizado en una celda de combustible [6, 7], su uso en una celda de combustible fue reportado por primera vez en 1996 [8].

En la actualidad, el mecanismo más reconocido mediante el cual se lleva a cabo la oxidación del ácido fórmico, es el mecanismo de dos vías paralelas [9, 10]. La primera vía se lleva a cabo mediante una reacción de deshidrogenización directa, la cual produce CO_2 gas (E2.1).



Y la segunda vía, es una reacción de deshidratación la cual forma CO_{ads} como especie intermediaria (E2.2), la cual limita el uso de cierto tipo de catalizadores ya que los inactiva (envenenamiento)



Además, en las celdas de combustible la reacción de oxidación de ácido fórmico ocurre lentamente por lo que es necesaria la utilización de catalizadores para mejorar la eficiencia de la misma.

2.5. Importancia de los electrocatalizadores

A bajas temperaturas, la velocidad a la que ocurren las reacciones es menor, lo cual, influye en la potencia de la celda de combustible, este hecho también da pie a la importancia de la utilización de catalizadores, los cuales incrementan la velocidad de la reacción y mejoran su eficiencia [11].

Entre los catalizadores más utilizados para la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAO) están el *Pt* y *Pd*, sin embargo, buscando mejorar la actividad catalítica de estos catalizadores se han sintetizado diversos catalizadores, para las celdas de combustible de ácido fórmico, se han investigado diferentes tipos de catalizadores, por ejemplo: Martínez y col. [12]

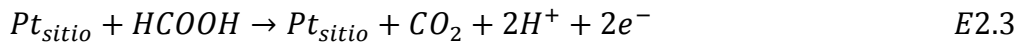
sintetizaron NPs de *Pd – Cu* (aleados) y las utilizaron como catalizador en la reacción de reducción de oxígeno obteniendo una mejora en las densidades de corriente en comparación con Pd puro, Ramos y col. [13] sintetizaron *Pd – Ni* bimetálico dispersado en carbón en la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible; Ha y col. [14] soportaron NPs de *Pd* sobre carbón Vulcan XC-72, las cuales mostraron gran estabilidad y actividad catalítica en la reacción FAO; por su parte, Yu y col. [15] soportaron *Pd – Pb* bimetálico como recubrimiento sobre carbón Vulcan XC-72 encontrando que tienen aún mayor tolerancia a la desactivación que el Pd soportado en carbono; Wang y col. [16] demostraron por primera vez que el catalizador de carbón Vulcan XC-72 soportando una aleación de *Pd – Ir* es un mejor catalizador para la reacción FAO que *Pd*; Jayashree y col. [17] estudiaron la actividad catalítica de las NPs de *Os – Pt* encontrando que esta se ve incrementada para la FAO en comparación con Pt; Rice y col. [7] recubrieron parcialmente NPs de *Pt* con *Ru* y *Pd* soportadas sobre carbón Vulcan XC-72R encontrando que el recubrimiento de NPs con *Pd* mejora en gran medida la actividad catalítica del *Pt*; y Dongwei Li y col. [18] desarrollaron un catalizador nanoporoso de *Au – Pt* mostrando que este catalizador presenta actividad catalítica 113 veces mayor a la del *Pt* comercial.

Además, en la literatura se ha mostrado que tanto la estructura como la morfología de los catalizadores influyen en la eficiencia catalítica [19]. En la actualidad se han sintetizado catalizadores con diferente estructura y morfología, por ejemplo: nanovarillas, nanoalambres, nanocables, nanopelículas y diferentes tipos de nanopartículas [18]. En particular, el desarrollo de las NPs nanoestructuradas del tipo núcleo-envolvente (del inglés *core-shell*) ofrece una herramienta útil, que permite catalizar de manera eficiente las reacciones de las celdas de combustible. Una característica importante de esta estructura, es el tamaño nanoscópico de las partículas núcleo-envolvente que les confiere propiedades electrónicas únicas, las propiedades son resultado de una combinación de propiedades asociadas tanto al núcleo como al envolvente; además de incrementar el área electroactiva del catalizador [20, 21]. La elección de los metales a utilizar en el núcleo y en el envolvente impacta de manera directa en las propiedades finales del catalizador. En este sentido: Feng y col. [22] sintetizaron NPs con núcleo de *Au* y envolvente de *Pt* mostrando que éstas presentan una

mayor actividad catalítica que las NPs de *Pt* y de *Au* soportados sobre carbono, así como una gran estabilidad en medio ácido.

2.6. Oxidación de ácido fórmico en catalizadores de *Pt*

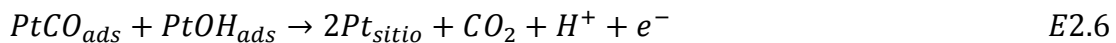
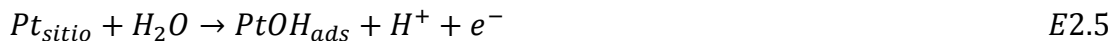
En la literatura se ha informado que la oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre catalizadores base *Pt* sigue el mecanismo de oxidación por dos vías paralelas [9, 10], utilizando nomenclatura para *Pt*, la reacción procede de la siguiente manera:



La segunda vía requiere de Pt_{sitio} y ocurre en etapas, primeramente una deshidratación, la cual forma CO_{ads} como un intermediario (E2.2).



posteriormente, el CO_{ads} generado reacciona con especies que contienen oxígeno, dado que los estudios generalmente se llevan a cabo en medio acuoso, en la superficie de *Pt* coinciden dos fuentes de oxígeno: la primera es el agua (H_2O), la cual puede descomponerse en OH^- y H^+ a potenciales entre 0.26 V vs SCE y 0.51 V vs SCE en superficies de *Pt*, los OH^- generados pueden oxidar al CO_{ads} a través de las siguientes reacciones [9]:



La otra fuente de oxígeno es el PtO el cual se genera de la oxidación de agua a potenciales mayores a 0.526 V vs SCE, el PtO puede reaccionar con el CO_{ads} mediante las siguientes reacciones [9]:



En la actualidad los catalizadores más utilizados para la oxidación de ácido fórmico son los basados en platino (*Pt*) [6, 9, 18], sin embargo, la generación de CO_{ads} como especie intermediaria disminuye paulatinamente la actividad catalítica del catalizador de *Pt*, provocando un fenómeno conocido como “envenenamiento” [20].

2.7. Evitando el envenenamiento por CO.

Evitar el fenómeno de envenenamiento *CO* en los catalizadores de platino ha sido objeto de estudio en los últimos años, se ha mostrado que la aleación del *Pt* con otros metales además tener propiedades catalíticas parecidas a las del *Pt* disminuye el envenenamiento, a la fecha se han probado varios metales como aleantes del platino, entre ellos se encuentran: *Cu*, *Au*, *Pd*, *Ru* y *Os* [20, 17, 23, 24]. La aleación de *Pt* con *Au* ha recibido especial atención debido a que, en reacciones de oxidación de algunos combustibles como el metanol, etanol y ácido fórmico, éstas se producen de manera más eficiente que utilizando sólo *Pt* [22]. De igual manera el *Au* ha mostrado tener una gran estabilidad química, por lo que puede utilizarse como núcleo en partículas núcleo-envolvente [20]; por ejemplo, un envolvente defectuoso, que no recubre bien el núcleo, deja al descubierto el núcleo que en contacto con un medio ácido puede corroerse, en este sentido la elección del metal del núcleo es importante.

2.8. Métodos de síntesis de nanopartículas Au@Pt

En los últimos años, se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de nanopartículas, el método de reducción a partir de las sales precursoras, esta es una metodología muy empleada para obtener NPs monometálicas [25]. Xu y col. [25] mediante el método de co-reducción usando papel de carbón como soporte NPs *Au@Pt* controlaron la composición de la superficie. El método de microemulsión inversa [25], consiste de la reacción entre gotas de agua de tamaño nanométrico dispersadas en una fase continua de aceite estabilizadas por surfactantes. Las gotas proveen un ambiente adecuado para la formación de nanopartículas monodispersas, donde el crecimiento de las nanopartículas es controlado por el tamaño de

las gotitas en la microemulsión. Otro método sencillo para sintetizar nanopartículas, $Au@Pt$, núcleo-envolvente es el método de crecimiento de semilla, el cual es un método de dos pasos; (1) primero se forma el núcleo (Au) mediante la reducción de ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4 \cdot xH_2O$) con citrato trisódico dihidratado ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) y (2) posteriormente el núcleo de Au se cubre con Pt formándose la estructura núcleo-envolvente ($Au@Pt$). [25]. Es sabido que la actividad catalítica del envolvente, se ve afectada por el metal utilizado en el núcleo; por lo que las propiedades catalíticas son una combinación sinérgica de las propiedades del metal del núcleo y el envolvente. Además de esto, la cantidad de átomos en el envolvente influye en la actividad catalítica de la nanopartícula, por lo que en el presente trabajo se propone investigar el efecto de la cantidad de Pt en el envolvente, lo cual no sólo puede afectar la actividad catalítica sino, además, el mecanismo de la FAO.

2.9. Caracterización física y electroquímica

2.9.1. Caracterización con técnicas físicas

Como se mencionó anteriormente la morfología y estructura de los catalizadores tiene un impacto directo en la actividad catalítica del catalizador por lo que es necesario caracterizar estas propiedades mediante técnicas de caracterización física como son la Difracción de rayos X (XRD), la Microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM).

Difracción de rayos X (XRD)

Las nanopartículas metálicas presentan de manera habitual estructuras cristalinas [20, 19, 22], por lo que la técnica de *Difracción de rayos X (XRD)* se utiliza para llevar a cabo la caracterización de las fases cristalinas presentes en las nanopartículas sintetizadas [20, 19, 22].

En la técnica de Difracción de rayos X se hace incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, en una muestra cristalina formando un ángulo θ , una porción de este haz se difunde atravesando la primera capa de átomos y así sucesivamente, la porción del haz que no se

difunde es difractada por los átomos espaciados de manera regular, además, para que la difracción ocurra también es necesario que la longitud de onda de los rayos X sea de la misma magnitud que la separación entre las capas de átomos y que estos se encuentre distribuidos uniformemente en el espacio; cuando se inciden rayos X sobre una muestra cristalina se crean interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. W.L Bragg estudio el fenómeno de difracción de rayos X con cristales en 1912 [26], descubriendo que las condiciones que se necesitan para que exista una interferencia constructiva de un haz de rayos X con un ángulo de incidencia θ se debe cumplir que [26]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Esta ecuación es conocida como la Ley de Bragg en ella n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, y d es la distancia interplanar. La Difracción de rayos X es una técnica adecuada para la identificación cualitativa de muestras cristalinas, esto se debe a que cada compuesto cristalino presenta un patrón de difracción único [26], si se encuentra una perfecta correspondencia entre un patrón estándar y un patrón de una muestra se asegura la identidad de la muestra.

En particular para la determinación de las fases cristalinas de nanopartículas *Au@Pt* se utilizan las bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) comparando con los estándares de *Au* y *Pt* [22].

Microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM)

Para observar la morfología, distribución y obtener el tamaño de las nanopartículas se suele utilizar técnicas de microscopia electrónica, ya que debido a su tamaño nanométrico, las técnicas ópticas no proporcionan la resolución suficiente para llevar a cabo este análisis [26], las técnicas de microscopia electrónica funcionan provocando la emisión de rayos X de la muestra mediante la estimulación usando un haz de electrones muy fino; para la producción del haz de electrones un cátodo de tungsteno es calentado hasta provocar la emisión de los

electrones, posteriormente son acelerados utilizando un ánodo de aceleración, la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo ronda los $20keV$ [26], el haz generado se enfoca utilizando lentes electromagnéticas, el diámetro final del haz es de entre 0.1 y $1\mu m$ [26]. La microscopía electrónica de transmisión y de barrido son muy similares entre sí, la diferencia principal radica en lo que se puede observar con cada una, en barrido es más común poder observar morfologías de los materiales, mientras que en transmisión se puede obtener información de la estructura interna y detalles microestructurales [26]. En cuanto al funcionamiento, la Microscopía electrónica de barrido el haz se hace incidir en la muestra utilizando un barrido en trama barriendo en una dirección x , posteriormente regresa al origen y se desplaza una unidad en dirección x y se reinicia el proceso [26]; en la Microscopía electrónica de transmisión el haz de electrones es fijo y atraviesa la muestra [26]. Las muestras que son buenas conductoras eléctricas son más fáciles de analizar, debido a que minimiza problemas como son la acumulación de carga y calentamiento de la muestra [26]. Las técnicas de microscopía electrónica son muy versátiles debido a la variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, generalmente se consideran tres diferentes señales [26]: electrones retrodispersados, electrones secundarios y emisión de rayos X. Cuando un electrón choca elásticamente con un átomo, provoca que este cambie de dirección sin alterar su velocidad, cuando el haz penetra en la muestra algunos electrones permanecen el sólido al perder su energía en choques inelásticos, sin embargo, la mayoría sufre varias colisiones y terminan por abandonar la muestra como electrones retrodispersados [26]; cuando los electrones del haz con alta energía chocan con electrones de conducción de un sólido, el electrón de conducción es expulsado de la banda de conducción generando electrones secundarios [26]; los fotones de rayos X son otro producto del bombardeo con electrones de un sólido, siendo esta la radiación el fundamento de la microscopía electrónica [26]. En la Microscopía electrónica de barrido a la región de la muestra que los electrones penetran se le conoce como *volumen de interacción* [26]. Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan abundante información física y química de las superficies y su alta resolución la han vuelto una herramienta esencial hoy en día en el desarrollo de nanotecnología [26].

En la literatura dos de las técnicas más utilizadas para la obtención de imágenes de nanopartículas son la *Microscopia electrónica de transmisión (TEM)* y *microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM)* [20, 22].

2.9.2. Caracterización con técnicas electroquímicas

La evaluación de la actividad catalítica del catalizador en la FAO requiere del uso de técnicas electroquímicas, entre las técnicas electroquímicas de caracterización se encuentran la Adsorción-Redisolución Anódica de CO, Cronoamperometría, Voltamperometría cíclica y Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Adsorción-Redisolución Anódica de CO

Se utiliza en la determinación del área real o área electroactiva, la medición del área electroactiva de superficies de *Pt* puede realizarse mediante diferentes métodos, por ejemplo: adsorción-desorción de diferentes especies químicas como son: protones (H^+), monóxido de carbono (*CO*), o mediante la caracterización de los picos correspondientes al depósito a subpotencial de *Cu*, así como su posterior oxidación, picos asociados al oxígeno (*O*) o al hidróxido (*OH*) [27]. En el presente trabajo se utiliza el método de *Adsorción-Redisolución Anódica de CO*, en esta técnica, la adsorción del *CO* desplaza los iones H^+ , HSO_4^- o H^- de sobre la superficie del *Pt* [27] los cuales podrían interferir en el cálculo del área electroactiva, el uso de esta técnica resulta muy conveniente; al realizarse el depósito de *CO* a un potencial constante, los errores debidos a la capacitancia de la doble capa son pequeños [27]. La técnica de Adsorción-Redisolución Anódica de *CO* consta de un programa de cronoamperometría seguida de una voltamperometría cíclica, donde primero se aplica un pulso de potencial de $-0.05 V$ vs SCE burbujeando *CO* durante 15 min, lo cual es suficiente para la formación de una monocapa de *CO* sobre la superficie de *Pt*, posteriormente durante la misma cronoamperometría se burbujea N_2 durante otros 15 min para desplazar el *CO* disuelto en la solución. Una vez terminada la cronoamperometría se realiza inmediatamente una voltamperometría cíclica de al menos dos ciclos en la ventana de potencial de trabajo. La carga asociada a la desorción de *CO*, se calcula restando el área bajo la curva del primer ciclo

menos el segundo ciclo en el intervalo de potencial donde aparece el pico de desorción, el cálculo del área electroactiva se lleva a cabo considerando una densidad de carga para la oxidación de una monocapa de CO de $420 \mu C/cm^2$ [27] por lo que el área electroactiva se calcula como:

$$A_{real} = \frac{Q_{CO}}{420} \quad E2.9$$

Donde:

A_{real} : Es el área real del electrodo de trabajo en cm^2 .

Q_{CO} : Es la carga asociada a la desorción de CO en μC .

Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica de corriente directa en la cual se aplica un potencial constante por un tiempo determinado, el experimento suele iniciarse a un potencial en el cual la especie electroactiva no se oxida o reduce, por lo que no se obtiene corriente farádica, posteriormente se aplica un potencial al cual la especie se reacciona, esto consume la especie electroactiva en la superficie del electrodo y en un inicio se necesita una gran cantidad de corriente, conforme el tiempo avanza la corriente necesaria disminuye hasta que a un tiempo determinado se vuelve casi constante convirtiéndose en la corriente de oxidación/reducción de estado estacionario a un potencial dado; si el potencial es lo suficientemente grande la concentración en la superficie del electrodo es aproximadamente cero, a este potencial la corriente está limitada por la transferencia de masa, los experimentos de CA suelen efectuarse de tal manera que la transferencia de masa está controlada sólo por la difusión, para ello se utiliza un electrolito soporte y se realiza en ausencia de agitación. La CA suele utilizarse para caracterizar catalizadores permitiéndonos evaluar y comparar las corrientes de estado estacionario obtenidas entre diferentes catalizadores permitiéndonos determinar cuál presenta una mejor actividad catalítica así como su estabilidad con respecto del tiempo.

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es comúnmente usada para determinar la densidad de corriente anódica y el potencial de pico anódico (E_{pa}) de la celda electroquímica, también suele ser utilizadas para determinar los potenciales de oxidación y reducción de un sistema, describir los procesos de transporte de masa y otras características de los sistemas electroquímicos. La CV es una técnica de corriente directa, en ella se realiza un barrido de potencial entre dos potenciales conocidos como potenciales de inversión, el experimento suele iniciarse en el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) y si se busca realizar una oxidación el barrido de potencial se realiza en dirección horario análogamente si se busca realizar una reducción el barrido se realiza en sentido negativo.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por su parte, es una técnica que se utiliza para conocer a los procesos de adsorción, de transferencia de carga que se llevan a cabo durante el proceso multielectrónico de la FAO, así como de especies químicas que participan en la reacción, es especialmente de ayuda para distinguir procesos con diferentes constantes de tiempo (asociadas a las diferentes velocidades de los procesos electroquímicos) [9, 28, 29]. Por consiguiente, la EIS es una herramienta útil para la descripción de los procesos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito tales como reacciones de óxido – reducción, procesos capacitivos, transferencia de masa, reacciones multielectrónicas, entre otras.

2.9.3. Análisis estadístico y diseño de experimentos

Decidir la cantidad de experimentos que se deben llevar a cabo en un trabajo de investigación puede resultar extenuante si se hace sin ningún tipo de limitación. En muchas ocasiones las principales limitantes son el tiempo o el material. Una forma de tomar en cuenta estas limitantes para plantear un número adecuado de experimentos es realizar un diseño experimental. El diseño experimental sólo puede ser planteado una vez obtenido un número

de resultados de experimentos previos que son utilizados para plantear nuevos experimentos buscando aumentar o disminuir una o varias de las variables de respuesta del sistema. Por consiguiente, el punto más importante es plantear los primeros experimentos a realizar. Suele ser de gran ayuda, en sistemas con factores controlables, plantear dos experimentos iniciales a condiciones críticas y uno a condiciones intermedias. En el presente trabajo, se propone iniciar con tres diferentes relaciones de $Au:Pt$ (1:4, 1:1, 1:0.2) en NPs $Au@Pt_x/C$. Una vez realizados estos primeros tres experimentos, se lleva a cabo un análisis estadístico de los resultados para evaluar si existen diferencias significativas en la variable de respuesta, en este caso, la variable de respuesta es la actividad catalítica de las NPs, la cual se evalúa con las densidades de corriente de pico de oxidación de la FAO en las CV, o con la densidad de corriente en estado estacionario en la CA. De existir diferencias significativas se utiliza un diseño experimental que mejore la respuesta, planteando nuevos experimentos. Si se encuentra que las actividades catalíticas entre las tres primeras NPs $Au@Pt_x/C$ tienen diferencias significativas, se procederá a utilizar un método de búsqueda para una relación $Au:Pt$ que mejore las propiedades catalíticas de las NPs $Au@Pt_x/C$, esto permitirá plantear un nuevo experimento, para ello, se identifica la NP que presenta mejor actividad catalítica y se observa la tendencia de la actividad catalítica en relación con la cantidad de Pt y se procede como sigue: en caso de observar una tendencia a incrementar la actividad catalítica con la disminución de la cantidad de Pt , se plantea una síntesis donde el contenido de Pt es igual al promedio del contenido de Pt de la NP que presenta mejor actividad catalítica y la que le sigue con menor contenido de Pt , una vez realizada la caracterización electroquímica y el análisis estadístico de la actividad catalítica de la nueva síntesis, en caso de no observar aumento en la actividad catalítica, se realiza otra síntesis donde el contenido de Pt es igual al promedio del contenido de Pt de la NP que presenta mejor actividad catalítica y la que le sigue con mayor contenido de Pt .

En el presente trabajo se desea determinar si las nanopartículas (NPs) $Au@Pt_x/C$ presentan una mejor actividad catalítica que las NPs Pt/C , para ello se propone realizar tres síntesis de NPs $Au@Pt_x/C$ con condiciones límite en el contenido de Pt y una intermedia, las NPs a sintetizar son con $x = 4, 1$ y 0.2 las cuales se compararán con las NPs Pt/C , la actividad catalítica se evaluará utilizando una voltamperometría cíclica para obtener los picos de

oxidación del ácido fórmico, tomando como variable de respuesta la mayor densidad de corriente de oxidación obtenida en la técnica, y cada experimento se realizará por triplicado para poder realizar un análisis estadístico de la actividad catalítica de las NPs.

Con el fin de determinar si las nanopartículas (NPs) $Au@Pt_x/C$ presentan una mejor actividad catalítica que las NPs Pt/C y si existen diferencias significativas entre las diferentes NPs sintetizadas se utilizará un análisis de varianza (ANOVA) el cual sirve para comparar las medias de diferentes niveles de un factor. De existir diferencias significativas se procederá a comparar entre los niveles del experimento utilizando una *prueba t de dos muestras*. Una vez que se ha determinado si existen diferencias significativas entre las NPs utilizadas, se planteará una nueva síntesis con contenido de Pt menor o mayor; se evaluará nuevamente su actividad catalítica de la misma manera que las anteriores y se realizará un análisis estadístico en conjunto con los resultados anteriores.

La *Tabla 2.1* muestra la construcción de la tabla de análisis de varianza (ANOVA) para el modelo con un solo factor y efectos fijos.

La hipótesis nula (H_0) propuesta es que no existen diferencias significativas en la actividad catalítica de las NPs Pt/C , $Au@Pt_4/C$, $Au@Pt_1/C$ y $Au@Pt_{0.2}/C$.

$$H_0 : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_1/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

Tabla 2.1. Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0
Entre los tratamientos	$SS_{Tratamientos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2$	$a - 1$	$MS_{tratamientos}$	$F_0 = \frac{MS_{tratamientos}}{MS_E}$
Error dentro los tratamientos	$SS_E = SS_T - SS_{tratamientos}$	$N - a$	MS_E	
Total	$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$	$N - 1$		

Donde:

\bar{y}_i es la media del tratamiento i

$\bar{y}_..$ es la media de todos los experimentos

y_{ij} es la observación j -ésima tomada en el tratamiento i

a es el número de tratamientos

n es el número de réplicas por tratamientos

N es el número total de experimentos

$SS_{Tratamientos}$ es la suma de cuadrados debida a los tratamientos

SS_E es la suma de cuadrados debido al error dentro de los tratamientos

SS_T es la suma de cuadrados total

$MS_{tratamientos} = SS_{Tratamientos} / (a - 1)$ es el cuadrado medio de los tratamientos

$MS_E = SS_E / (N - a)$ es el cuadrado medio del error dentro de los tratamientos

F_0 es el estadístico de prueba

La hipótesis nula se rechaza si: $F_0 > F_{\alpha, a-1, N-a}$.

Para encontrar que NPs difieren entre sí en sus actividades catalíticas, se utilizará una **prueba *t* de dos muestras** comparando las actividades catalíticas entre dos NPs. El estadístico de prueba que deberá utilizarse para comparar las medias dos NPs es:

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{S_p \sqrt{\frac{2}{n}}} \quad E2.8$$

Donde S_p^2 es una estimación de la varianza común calculada de la siguiente manera:

$$S_p^2 = \frac{(n-1)(S_1^2 + S_2^2)}{2(n-1)} \quad E2.9$$

Donde:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i.)^2}{n - 1} \quad E2.10$$

En este caso, las hipótesis nulas a analizar son que no existen diferencias significativas entre la actividad catalítica de pares de NPs, esto es:

$$H_{0,1} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_4/C}$$

$$H_{0,2} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_1/C}$$

$$H_{0,3} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

$$H_{0,4} : \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_1/C}$$

$$H_{0,5} : \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

$$H_{0,6} : \mu_{Au@Pt_1/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

La hipótesis nula se rechaza si $|t_0| > t_{\alpha/2, 2(n-1)}$.

3. Justificación

En las últimas décadas debido a la búsqueda por una fuente de energía que sea económica, ecológica y accesible y capaz de cubrir las necesidades humanas, se han dirigido considerables esfuerzos hacia el campo de la oxidación electroquímica de combustibles, como son alcoholes e hidrocarburos. En el ámbito de la generación de potencia, el ácido fórmico es un combustible que ha llamado la atención debido a sus ventajas como son: bajo cruce de combustible, la aprobación de la FDA por su baja toxicidad, bajo costo y el hecho de encontrarse de manera natural en el ambiente, entre otras. Uno de los problemas en las celdas de combustible de ácido fórmico es la generación de CO_{ads} durante el proceso de oxidación, el CO_{ads} envenena el Pt utilizado como catalizador en la FAO, disminuyendo paulatinamente su actividad catalítica, por lo que es muy importante entender los mecanismos mediante los cuales la FAO ocurre en la superficie de Pt así como el mejoramiento de su eficiencia. Una forma de disminuir el envenenamiento del Pt durante la FAO es, la utilización de catalizadores nanoestructurados núcleo de Au – envoltante de

espesor variable de Pt , $Au@Pt_x/C$, donde la actividad catalítica del Pt es afectada por la naturaleza del núcleo de Au , en este trabajo se investiga el efecto de la cantidad de Pt en el envolvente, lo cual no sólo puede afectar la actividad catalítica, sino además el mecanismo de la FAO, por lo que es necesario investigar la relación del contenido de platino en el catalizador $Au@Pt_x/C$, así como la respuesta electroquímica en la FAO.

4. Hipótesis

El uso de catalizadores nanoestructurados, con núcleo de Au y envolvente de espesor variable de Pt ($Au@Pt_x/C$), empleados para la reacción de oxidación de ácido fórmico, disminuirá el efecto de envenenamiento por CO_{ads} , esto será observable como una variación de la forma de los diagramas de impedancia electroquímica.

5. Objetivos

5.1. Objetivo General

Caracterizar las NPs Pt/C y las NPs $Au@Pt_x/C$ con espesor de variable de Pt como catalizadores en la FAO mediante la EIS.

5.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar morfológicamente las NPs de Pt/C y NPs $Au@Pt_x/C$ así como determinar el comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Determinar el área electroquímicamente activa de los catalizadores NPs de Pt/C y NPs $Au@Pt_x/C$ mediante la técnica electroquímica de Adsorción-Redisolución Anódica de CO.

- Determinar los procesos electroquímicos que suceden durante la FAO por EIS.
- Realizar un análisis estadístico de la actividad catalítica de las diferentes NPs y determinar si existen diferencias significativas entre ellas.
- Obtener la relación $Au:Pt$ con mejor desempeño en la FAO y analizar su comportamiento respecto a la variación de Pt.

6. *Metas*

- Obtener los catalizadores nanoestructurados con núcleos metálicos de oro y espesor variable de platino (Pt/C y $Au@Pt_x/C$) por métodos coloidales.
- Estudiar el tamaño, composición, morfología y cristalinidad de los electrocatalizadores Pt/C y $Au@Pt_x/C$, utilizando STEM y XRD.
- Evaluar electroquímicamente los catalizadores Pt/C y $Au@Pt_x/C$ para la FAO en celdas electroquímicas de tres electrodos mediante la CV y CA.
- Determinar el área activa de los catalizadores nanoestructurados mediante la técnica electroquímica de Adsorción-Redisolución Anódica de CO.
- Analizar los resultados de la evaluación electroquímica y caracterización física para encontrar posibles relaciones del comportamiento de las nanopartículas Pt/C y $Au@Pt_x/C$ en la FAO.
- Definir una relación de Au/Pt en las NPs $Au@Pt_x/C$ sintetizadas, para obtener una mejora en la actividad catalítica de la FAO.

7. Metodología

7.1. Síntesis de las nanopartículas de Pt.

Se sintetizarán NPs de Pt a partir de la reducción de la $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ [20], el cual se describe a continuación:

- i. En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se colocará un agitador magnético y se añadirán 200 ml de agua desionizada.
- ii. El matraz se calentará en una parrilla hasta la temperatura de ebullición del agua con agitación magnética vigorosa, una vez alcanzada esta temperatura, se añadirá 10mg de ácido hexacloroplatínico ($Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$).
- iii. La solución de ácido hexacloroplatínico se hará reaccionar con 1.88mL de una solución 0.1M citrato trisódico ($C_2H_5Na_3O_2$) y se dejará en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución tome un color café que indica la formación de las NPs de Pt.

7.2. Síntesis de nanopartículas de Au/C y Au@Pt_x/C.

Se sintetizarán NPs de Au y Au@Pt_x a partir de la reducción $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ y $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ [20], el cual se describe a continuación:

- i. En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se colocará un agitador magnético y se añadirán 200 ml de agua desionizada.
- ii. El agua se calentará en una parrilla hasta la temperatura de ebullición con agitación magnética vigorosa, una vez alcanzada la temperatura, se añadirán 2.5mL de una solución 0.01M de ácido tetracloruroáurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$).

- iii. A continuación, la solución de oro se hará reaccionar con 1.54mL de una solución 0.1M citrato trisódico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_2$).
- iv. Se dejará en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambie de un color amarillo claro a rojo rubí, indicando la formación de las NPs de Au , una vez que se detecte el cambio de color, se retira el matraz de la parrilla colocándolo a baño de agua para reducir su temperatura a 40°C .
- v. Después, se agregarán $x \text{ mL}$ de una solución 0.025M de ácido hexacloroplatínico ($\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y se dejará en agitación con el fin de recubrir las partículas de oro formándose el catalizador nanoestructurado Au@Pt_x en relaciones molares 1:4, 1:1 y 1:0.2.
- vi. Una vez obtenidas las NPs de Pt y Au@Pt_x en suspensión coloidal se agregarán 40 mg de carbón Vulcan XC-72R a la solución coloidal de las nanopartículas, manteniéndolas en agitación por 72 h .

7.3. Filtrado del catalizador.

Las NPs soportadas en carbón Vulcan XC-72R $\text{Au@Pt}_x/\text{C}$ y Pt/C , se filtrarán utilizando una bomba de vacío y un matraz kitasato realizando tres lavados de las NPs con agua desionizada; posteriormente, se separarán las NPs soportadas en carbón Vulcan XC-72R del papel filtro, evitando dañar el papel filtro y contaminar el polvo catalizador. El polvo catalizador se coloca en un vaso de precipitados y se permite la evaporación del líquido residual del filtrado dejándose secar por al menos 24 horas .

En la *Figura 7.1* se muestra el proceso de filtrado del catalizador.

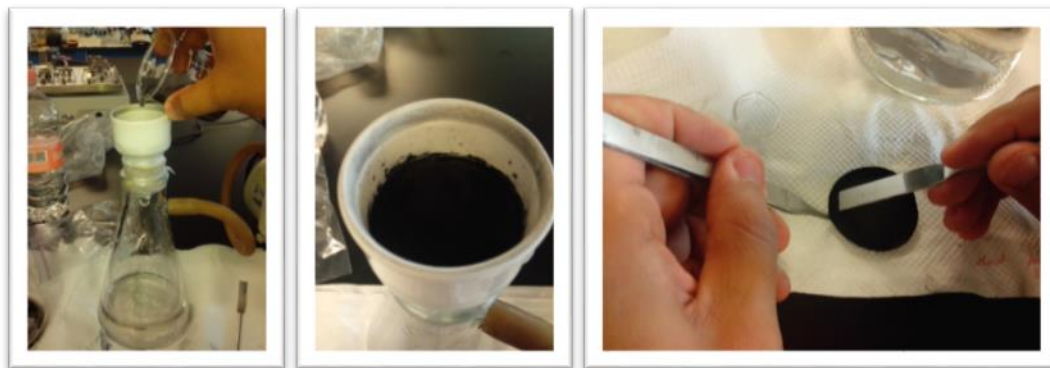


Figura 7.1. Filtrado del polvo catalizador.

7.4. Preparación de la tinta catalítica y electrodo de trabajo

En un vial se mezclan 3 mg del catalizador (NPs Pt/C o $Au@Pt_x/C$) + 200 μl de agua y 20 μl de la solución del monómero Nafion, la mezcla se coloca en un baño de ultrasonido por 30 min.

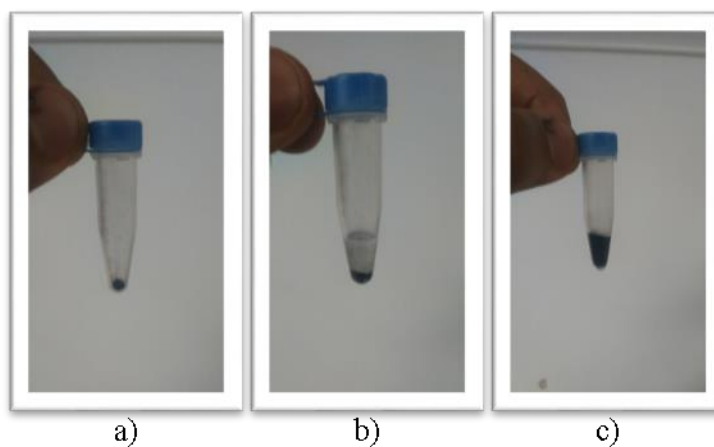


Figura 7.2. a) 3mg de polvo catalizador, b) combinación de polvo catalizador, Nafion y agua desionizada, c) Tinta después de estar en ultrasonido durante 15 min.

Con una micropipeta se toman 24 μl de tinta catalítica y se depositan sobre la superficie del electrodo de trabajo (carbón vítreo, el cual es pulido a espejo previamente), después se deja

secar a temperatura ambiente. En la *Figura 7.3* se muestran los electrodos de carbón vítreo modificados con el polvo catalizador.

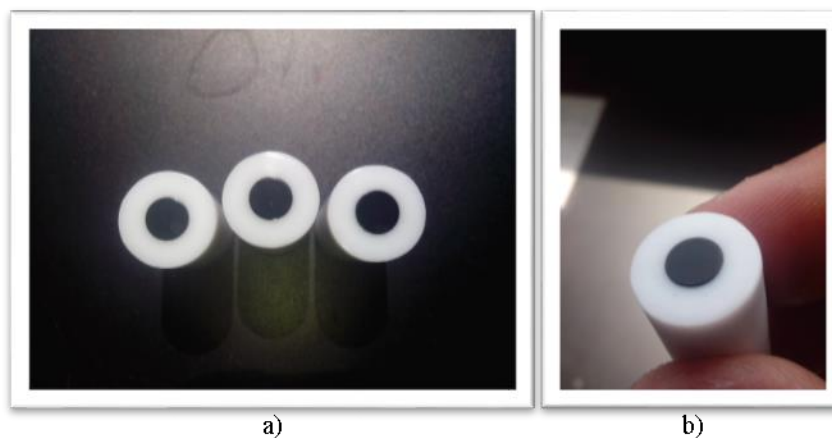


Figura 7.3. a) Electrodos sin modificar y b) electrodos modificados.

7.5. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de $Au@Pt_x/C$ y Pt/C se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos donde:

- El electrodo de trabajo es el preparado en la ***Sección 7.4***.
- El electrodo de referencia es de calomel saturado (SCE).
- El contraelectrodo es una barra de grafito.
- El electrolito soporte es una solución de 0.5M de H_2SO_4 .
- La solución de trabajo es 0.5 M de H_2SO_4 + 0.5 M de $HCOOH$.

7.6. Caracterización electroquímica

Antes de efectuar cualquier técnica electroquímica se realiza un proceso de limpieza electroquímica del electrodo de trabajo, para ello se utilizó voltamperometría cíclica de 100 ciclos, en una ventana de potencial de -0.20 a $1 V$ vs SCE, a una velocidad de barrido de potencial $0.2 V/s$ en una solución 0.5M de H_2SO_4 .

La técnica de Adsorción-Redisolución Anódica de CO se utiliza para determinar el área electroactiva real de los materiales catalizadores a base de *Pt* [27]. La técnica consta de un programa con cronoamperometría seguida de una voltamperometría, donde se aplica un pulso de potencial de -0.05 V durante 1800s burbujeando *CO* los primeros 900s y N_2 el resto de tiempo. Una vez terminada la cronoamperometría se realiza una voltamperometría cíclica de dos ciclos en una ventana de potencial de -0.20 a 1 V iniciando a un potencial de -0.05 V vs SCE . Se guardan los dos escaneos y se calcula la carga restando el área del pico de oxidación de *CO* del primer escaneo al del segundo. Para llevar a cabo la determinación de la carga asociada se sigue el siguiente proceso: 1) En la electrolito soporte se burbujea *CO* aplicando un potencial constante de -0.05 V vs SCE durante 15 minutos para la formación de una monocapa sobre la superficie de *Pt*; 2) se desplaza el *CO* restante de la solución mediante el burbujeo de $N_2(g)$ durante 15 minutos manteniendo el potencial de adsorción (-0.05 V vs SCE); 3) Se realiza una voltamperometría iniciando en el potencial aplicado (-0.05 V vs SCE) en la ventana de potencial -0.2 a 1.0 V vs SCE realizando 2 escaneos a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s ; 4) Para determinar la carga asociada a la monocapa de *CO* se integra el primer escaneo desde el potencial de inicio de la oxidación de *CO* hasta el potencial de inversión catódico y se le resta la contribución del segundo escaneo. Para obtener la carga se divide el valor obtenido entre la velocidad de barrido; el cálculo del área electroactiva se lleva a cabo tomando en cuenta una densidad de carga para la oxidación de una monocapa de *CO* de $420\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [27] por lo que el área electroactiva se calcula como:

$$A_{real} = \frac{Q_{CO}}{420} \tag{E2.7}$$

Donde:

A_{real} : Es el área real del electrodo de trabajo en cm^2 .

Q_{CO} : Es la carga asociada a la desorción de *CO* en μC .

La voltamperometría cíclica se realiza para determinar los picos de oxidación y reducción tanto de las NPs como del ácido fórmico. Para identificar los picos de oxidación de las NPs en el electrolito soporte se realizan 2 escaneos a una velocidad de barrido de potencial de $0.05V/s$ en una ventana de potencial de -0.20 a $1V$ en la solución $0.5M$ de H_2SO_4 dichos voltamperogramas actúan como blanco de comparación. Los picos de oxidación de la reacción de oxidación de ácido fórmico se obtendrán bajo las mismas condiciones que para la obtención del blanco (velocidad de barrido de potencial de $0.05V/s$ en una ventana de potencial de -0.2 a $1V$) pero en la solución de trabajo ($0.5M$ de H_2SO_4 + $0.5M$ de $HCOOH$).

La cronoamperometría se realiza con el fin de evaluar la respuesta en corriente a diferentes potenciales a un tiempo determinado de 300 s. Los potenciales en que se realizarán son: 0 , 0.10 , 0.20 , 0.30 , 0.40 , 0.50 , 0.60 , 0.70 , 0.80 , 0.90 y $1V$ vs SCE .

Por su parte el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizará para obtener información de los procesos que ocurren durante la oxidación de metanol, sobre los catalizadores $Au@Pt_x/C$ y Pt/C . Para obtener los espectros se utilizó un programa de perturbaciones que se implementó de la siguiente manera: primero se mide el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) del sistema, y se realiza una voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de potencial baja ($0.005\frac{V}{s}$) iniciando en el E_{OCP} y terminando en el primer potencial donde se realizará la EIS, inmediatamente se inicia la EIS, y al terminar se aplica inmediatamente otra voltamperometría lineal del potencial actual a el siguiente potencial de evaluación de la EIS, este procedimiento se repite hasta evaluar los potenciales requeridos.

8. Resultados y discusión

8.1. Síntesis de nanopartículas de Au

Se realizó la síntesis de nanopartículas de Au , siguiendo el método descrito en la **Sección 7.2**. La *Figura 8.1* se muestra el cambio de coloración de la solución de Au hasta llegar al color rojo rubí característico de NP de Au .

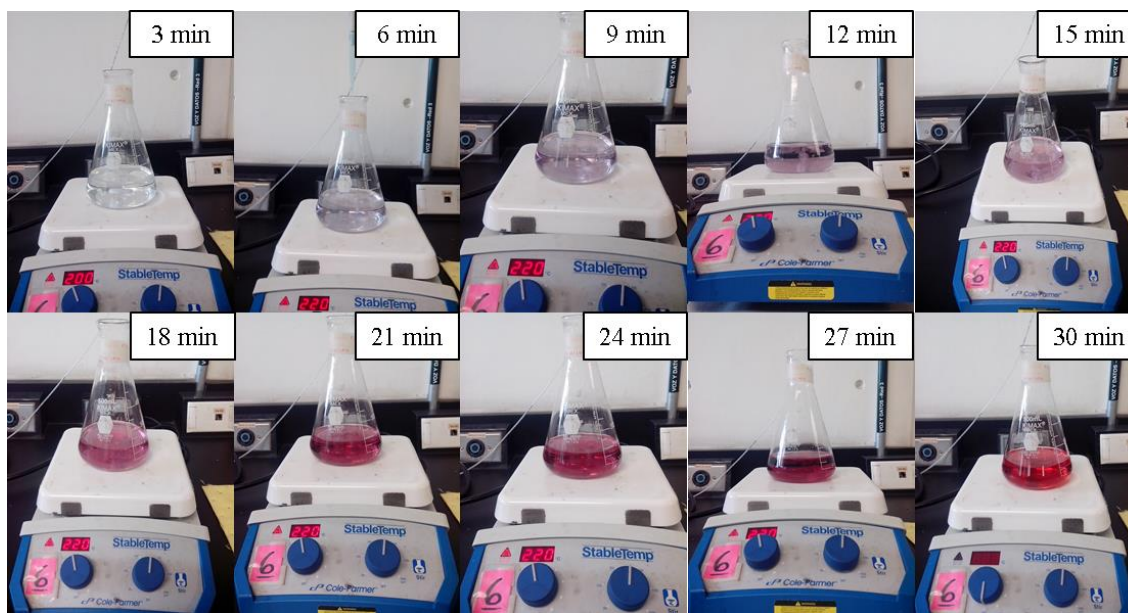


Figura 8.1. Cambio de tonalidad durante la formación de NPs de Au respecto del tiempo.

Una vez formadas las NPs de Au se procedió a recubrirlas con Pt, en las proporciones $Au@Pt_x$ donde: $x = 4, 1, 0.2$. En la Figura 8.2 se muestra la coloración de las diferentes NP sintetizadas.

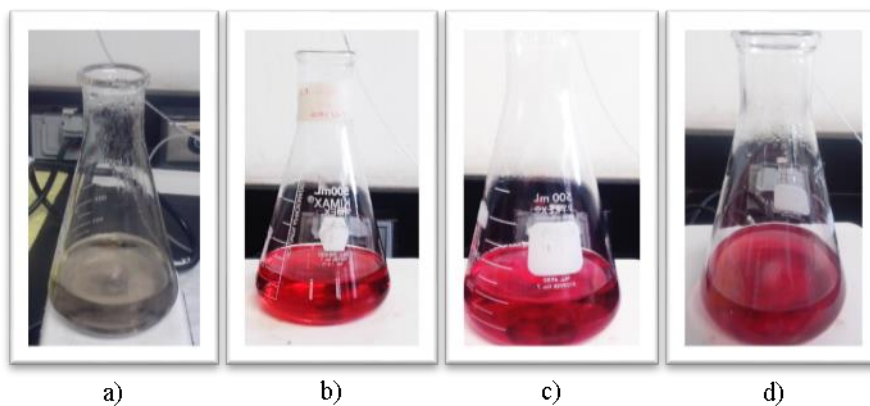


Figura 8.2. Nanopartículas en suspensión coloidal a) Pt, b) $Au@Pt_{0.2}$, c) $Au@Pt_1$ y e) $Au@Pt_4$.

8.2. Caracterización física de NPs de Au, Pt y $Au@Pt_x$ con $x=4, 1$ y 0.2

8.2.1. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM)

Con el fin de caracterizar la morfología de las NPs sintetizadas se obtuvieron imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido Transmisión (STEM) de todas las NPs sintetizadas, en la *Figura 8.3* se muestran las imágenes obtenidas. En la imagen correspondiente a las NPs de Pt (*Figura 8.3a*) se pueden apreciar que la forma predominante de las NPs es esférica, además de existir poca dispersión en su tamaño, tal como se muestra en la *Tabla 8.1*, donde se observa los diámetros promedio de las NPs sintetizadas así como su desviación estándar. Las imágenes correspondientes a las NPs de $Au@Pt_{0.2}$, $Au@Pt_1$ y $Au@Pt_4$ se muestran en las *Figuras 8.3b*, *8.3c* y *8.3d*, respectivamente, en todas ellas se observa una forma primordialmente esférica, el diámetro promedio de las NPs mostrado en la *Tabla 8.1* no presenta mucha dispersión, y se puede observar como el diámetro promedio de las NPs $Au@Pt_x$ disminuye al disminuir la cantidad de Pt (x).

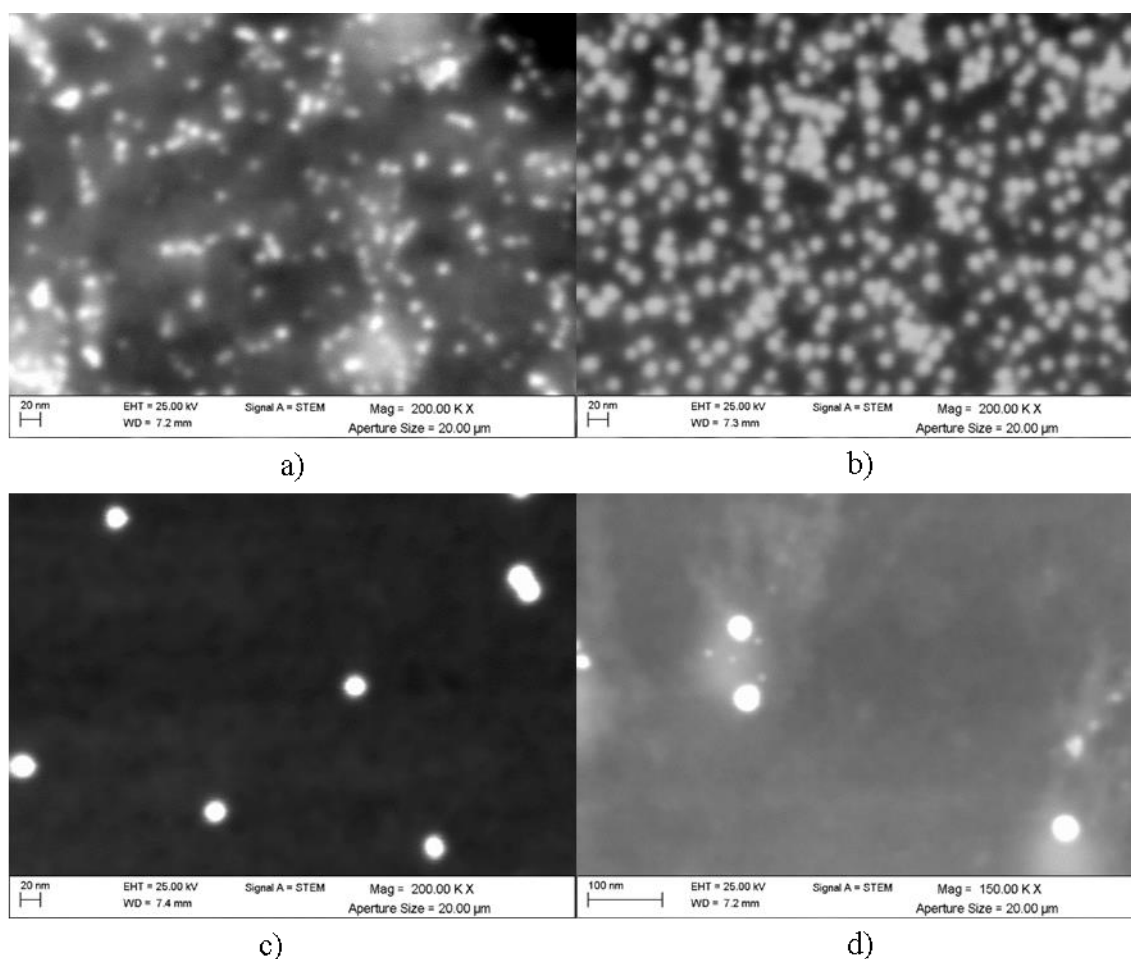


Figura 8.3. Imágenes de STEM de: a) Pt, b) $Au@Pt_{0.2}$, c) $Au@Pt_1$ y d) $Au@Pt_4$.

Tabla 8.1. Diámetro promedio de las diferentes NPs

	<i>Pt</i>	<i>Au@Pt_{0.2}</i>	<i>Au@Pt₁</i>	<i>Au@Pt₄</i>
Diámetro promedio (nm)	10.7	15.0	20.2	32.9
Desviación Estándar (nm)	0.8	0.1	0.6	0.7

8.2.2. Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

Con el fin de determinar la estructura cristalina de las NPs sintetizadas así como los planos cristalinos presentes y su comportamiento respecto a la cantidad de *Pt*, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).

En la *Figura 8.4* se muestran los patrones de XRD para las NPs de *Au/C*, *Pt/C*, *Au@Pt_{0.2}/C*, *Au@Pt₁/C*, *Au@Pt₄/C*. Los patrones de difracción de las NPs de *Au/C* y *Pt/C* se utilizan como referencias para discutir las diferencias de las partículas *Au@Pt_x/C*. En todos los casos, el ensanchamiento de los picos de difracción se debe al tamaño nanométrico de las NPs, los picos de difracción entre 20° y 30° se atribuyen al carbón Vulcan XC-72R usado como soporte de las NPs [22]. Los picos de difracción de las NPs de *Au/C* en los ángulos $2\theta = 38.032, 44.136, 64.551$ y 77.413 (*Figura 8.4a*), corresponden con los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, de acuerdo a lo reportado para una estructura cristalina FCC de Au, en los ficheros JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (JCPDS 04-0784). Similarmente, el patrón de difracción de *Pt/C* muestra la aparición de picos en $2\theta = 39.480, 45.030, 66.874$ y 79.863 (*Figura 8.4e*) los cuales corresponden con los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, correspondientes a *Pt* metálico con estructura FCC (JCPDS 04-0802). En relación a NPs *Au@Pt_x/C* los picos de difracción no corresponden ni al *Au/C* o *Pt/C*, encontrándose en ángulos intermedios, sin embargo, los patrones de difracción se asemejan más al patrón de difracción del *Au*, sin encontrar diferencias significativas entre ellos, por lo que puede suponerse que los átomos de platino se depositan manteniendo la estructura FCC del *Au* utilizado como núcleo. El efecto de estrés debido a la modificación de las distancias que naturalmente tiene el *Pt* puede provocar una modificación en las propiedades electrónicas

del *Pt*, lo cual influye a su vez en la actividad catalítica para la Oxidación de Ácido Fórmico (FAO).

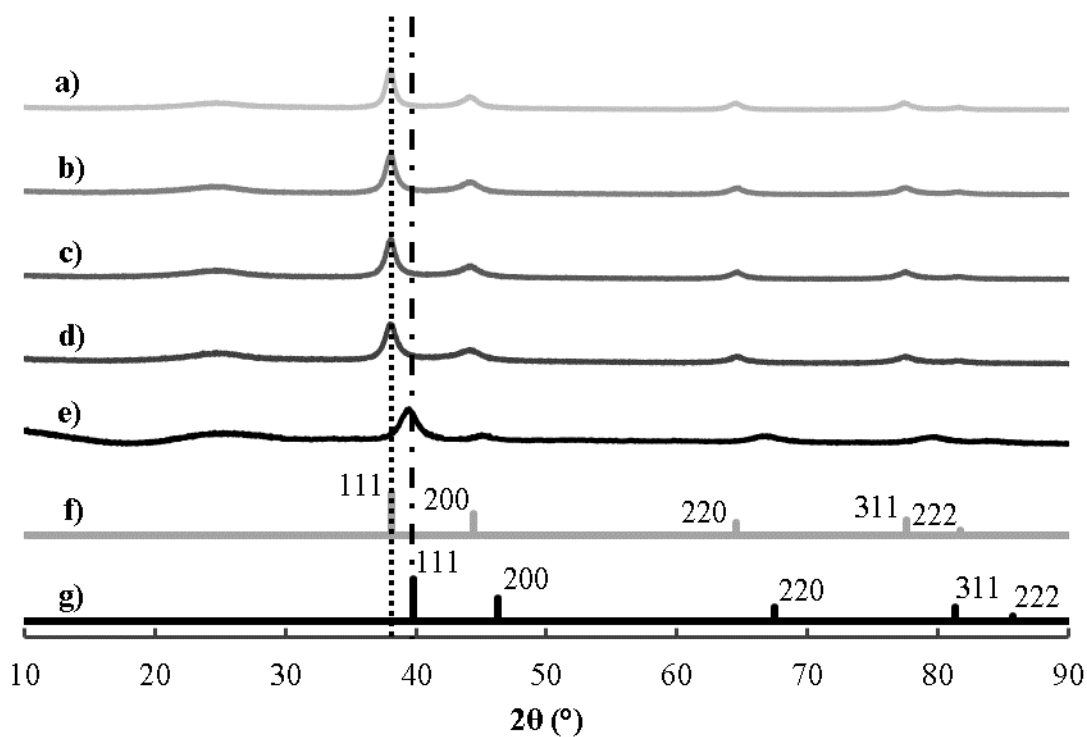


Figura 8.4. Patrones de difracción de Rayos X de NPs de a) *Au/C* b) *Au@Pt_{0.2}/C*, c) *Au@Pt₁/C* d) *Au@Pt₄/C*, e) *Pt/C*, f) Fichero PDF#04-0784 de *Au* metálico y g) Fichero PDF#04-0802 de *Pt* metálico.

Tabla 8.2. Ángulos de los picos de difracción obtenidos en el análisis de XRD obtenido para los diferentes catalizadores.

Plano	<i>Au/C</i>	<i>Au@Pt_{0.2}/C</i>	<i>Au@Pt₁/C</i>	<i>Au@Pt₄/C</i>	<i>Pt/C</i>	PDF#04-0784 <i>Au</i>	PDF#04-0802 <i>Pt</i>
111	38.032	38.052	38.052	38.011	39.480	38.184	39.763
200	44.136	44.177	44.238	44.095	45.030	44.392	46.243
220	64.551	64.613	64.674	64.592	66.874	64.576	67.454
311	77.413	77.556	77.535	77.454	79.863	77.547	81.286
222	81.578	81.659	81.496	81.353	83.681	81.721	85.712

8.3. Caracterización electroquímica de NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C con x=4, 1 y 0.2

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en un potenciostato-galvanostato Autolab 30 (Figura 8.5). Los experimentos se realizaron por triplicado.



Figura 8.5. Potenciostato-Galvanostato Autolab 30 utilizado en los experimentos electroquímicos.

8.3.1. Voltamperogramas cíclicos de Au/C

La Figura 8.6 muestra las curvas j vs E en el electrolito soporte $0.5M H_4SO_4$ (Figura 8.6a) y en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_4SO_4$ (Figura 8.6b) a una velocidad de barrido de $0.05V/s$ para las NPs Au/C. En la Figura 8.6a en el barrido en dirección positiva se puede distinguir el pico de oxidación de Au (A.I) a un potencial de $1.15V$ el posterior incremento en la densidad de corriente a potenciales mayores se debe a la evolución de oxígeno, a un potencial de $1.3V$ se invierte la dirección de barrido de potencial y se observa el pico de reducción de óxido de Au (A.II) a un potencial de $0.91V$, tanto el pico A.I y A.II han sido previamente reportados en la literatura [30]. En la Figura 8.6b se puede observar que solo existen unas pocas modificaciones en la forma de la curva j vs E en comparación con la Figura 8.6a, que pueden ser atribuidas al cambio en el electrolito, en primer lugar el pico A.I ya no se puede apreciar, mientras que el pico A.II se ve disminuido, debido a que no se observa ningún pico de oxidación adicional que pueda asociarse con la oxidación de

$HCOOH$, se puede concluir que las NPs Au/C son inactivas para la oxidación de ácido fórmico.

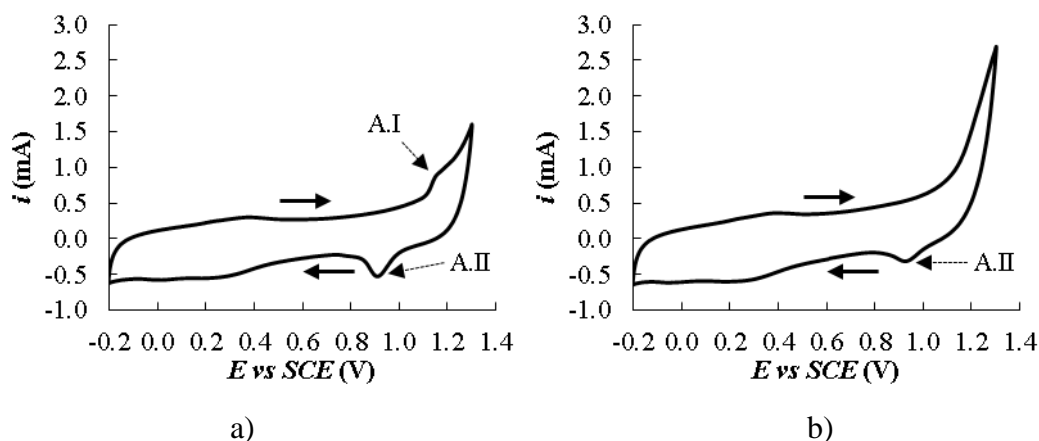


Figura 8.6. Curvas i vs E a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s de NPs Au/C en una solución a) $0.5M\ H_2SO_4$ y b) $0.5M\ HCOOH + 0.5M\ H_4SO_4$. Los picos marcados corresponden a: A.I) oxidación de Au y A.II) reducción de óxido de Au .

8.3.2. Voltamperogramas cíclicos de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ en $0.5M\ H_2SO_4$

La Figura 8.7 muestra las curvas j vs E en el electrolito soporte de $0.5M\ H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de 0.05 V/s para NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1, 4$. En el caso de las NPs de Pt (Figura 8.7a) se observan las zonas características de Pt en medio ácido [27]; en el barrido de potencial en dirección positiva de -0.2 a 0.05 V aparece un pico de oxidación (I) donde ocurre la desorción de H^+ [31], entre 0.05 V y 0.55 V se tiene la zona asociada a la doble capa, a potenciales mayores a 0.6 V hay un incremento de corriente (II) debido a la oxidación del Pt [31]. En el barrido de potencial de regreso se forma un pico de reducción (III) a 0.5 V aproximadamente, este pico corresponde a la reducción de PtO [30], a potenciales menores a 0.05 V la zona de adsorción de H^+ (IV) [31]. Los voltamperogramas de las NPs $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1, 4$ muestran un comportamiento similar, sin embargo, se puede apreciar una disminución de la corriente pico de la zona de desorción de protones (I) conforme se disminuye la cantidad de Pt en el envoltente.

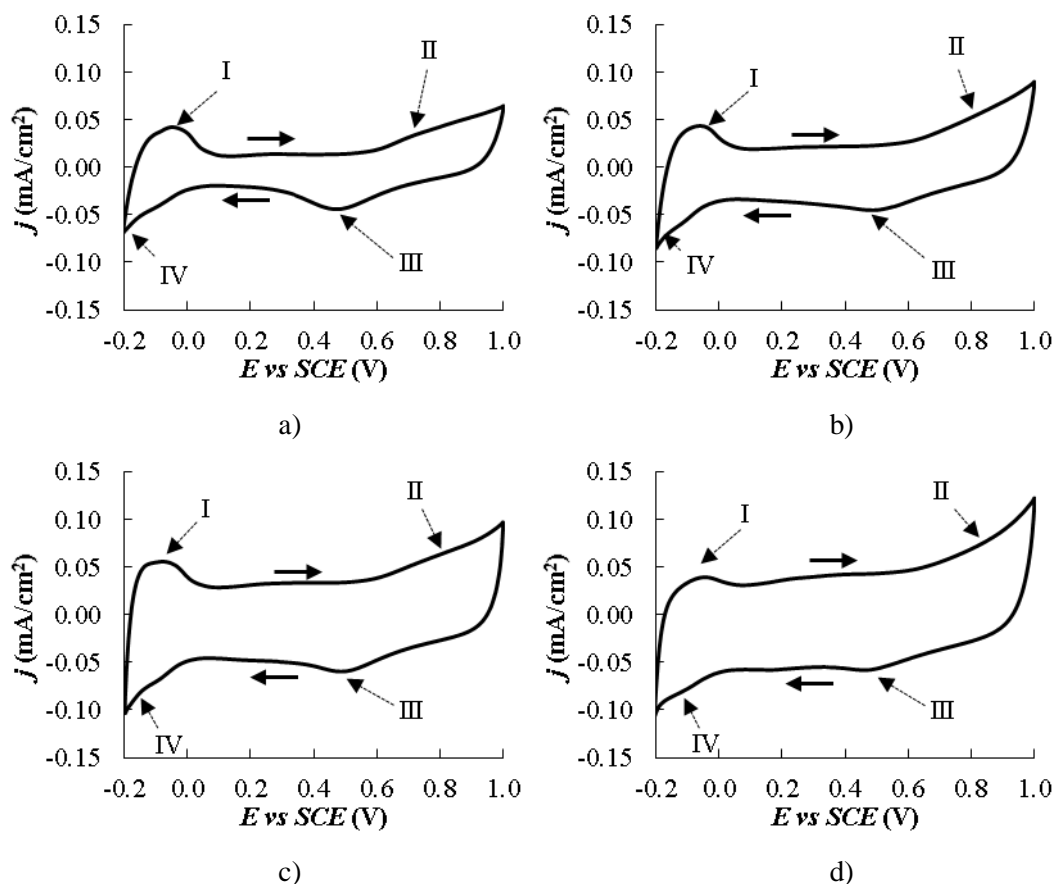


Figura 8.7. Curvas j vs E en una solución $0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$, para NPs de: a) Pt/C , b) $Au@Pt_4/C$, c) $Au@Pt_1/C$ y d) $Au@Pt_{0.2}/C$. Los picos marcados corresponden a: I) desorción de protones, II) oxidación de Pt , III) reducción de PtO y IV) adsorción de protones.

8.3.3. Medición del área electroactiva de NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$

En la Figura 8.8 se muestra el voltamperograma típico de las NPs de Pt/C obtenido una vez aplicado el método de *adsorción-redisolución anódica de CO*; en este método se burbujea CO en una solución $0.5M H_2SO_4$ durante 15 minutos mientras se aplica un potencial de $-0.05V vs SCE$, con el fin de adsorber CO sobre la superficie de platino de Pt/C o $Au@Pt_x/C$, después se burbujea N_2 por otros 15 minutos manteniendo el pulso de potencial, con esto se logra que el CO ya adsorbido permanezca en la superficie y sea desplazado el CO que pudiera encontrarse disuelto. Posteriormente, se realiza una voltamperometría cíclica, iniciando en el potencial $-0.05V vs SCE$ hacia potenciales negativos, en un potencial

-0.2 V vs SCE se invierte la dirección del barrido de potencial hacia sentido positivo, hasta 1 V vs SCE donde se vuelve a invertir la dirección del barrido, se realizan 2 ciclos consecutivos, a una velocidad de 0.05 V/s .

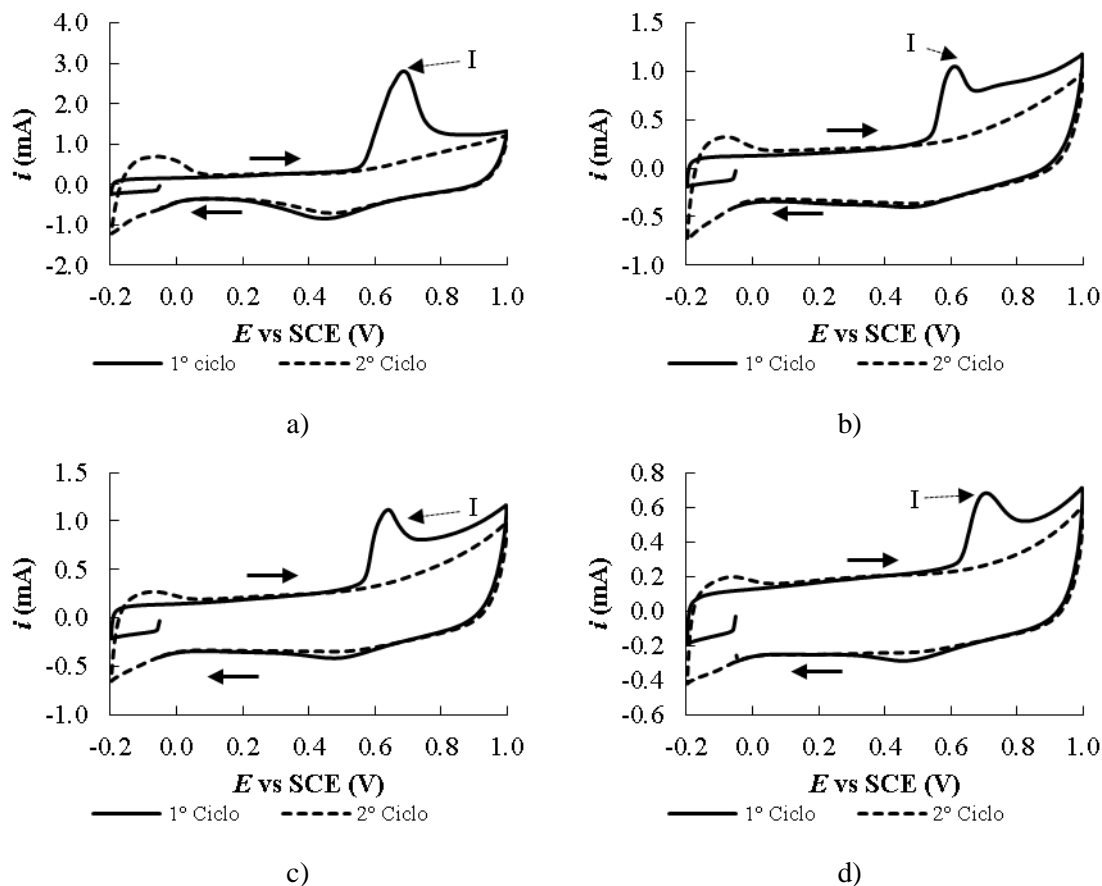


Figura 8.8. Curvas de Adsorción-Redisolución Anódica de CO para NPs en una solución $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s . a) Pt/C , b) $Au@Pt_4/C$, c) $Au@Pt_1/C$ y d) $Au@Pt_{0.2}/C$ donde: I) desorción de CO .

En el caso de las NPs Pt/C (Figura 8.8a) se observa que durante el barrido en sentido negativo, la zona de adsorción y desorción de H^+ se ve suprimida, en la literatura se reporta que esto se debe a que el CO adsorbido (CO_{ads}) desplaza los H^+ [27]; ya en el barrido de ida aparece un pico de oxidación correspondiente a la desorción de CO [27], el potencial al cual se inicia la desorción de CO es de aproximadamente 0.5 V alcanzando un pico de oxidación a 0.687 V (I), en esta misma región de potencial (0.55 V a 1 V) se produce la oxidación del Pt ya observado en las curvas j vs E realizadas en $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Al llegar a un potencial de

1.0 V vs SCE se invierte la dirección del barrido de potencial, y a un potencial de 0.847mV se forma un pico catódico asociado a la de reducción del óxido de Pt [27], al disminuir aún más el potencial por debajo de 0 V la zona de adsorción de protones aparece, con lo cual se puede inferir que no existen más moléculas de CO adsorbidas [9], al llegar a un potencial de -0.2V se invierte nuevamente la dirección del barrido de potencial iniciando el segundo ciclo, la forma del voltamperograma para este segundo ciclo es similar a la del NPs de Pt/C en 0.5M H₂SO₄ por lo que ahora el electrodo se encuentra libre de la interferencia de CO. El comportamiento de las NPs de Au@Pt_x/C es similar al ya mostrado.

La carga asociada al proceso de desorción de CO se calcula obteniendo la diferencia entre el 1° Ciclo y el 2° Ciclo, en el intervalo de potenciales donde aparece el pico de desorción de CO. El valor de la carga en cada caso está directamente relacionado con el área real de los catalizadores y se obtiene a través de la ecuación E2.9, en la Tabla 8.3 se muestran las áreas electroactivas obtenidas con el método de Adsorción-Redisolución Anódica de CO, los valores presentan una disminución en la superficie activa conforme disminuye la cantidad de Pt en el envolvente.

En este trabajo, los valores de corriente y resistencia correspondientes a la oxidación de ácido fórmico por VC, CA y EIS serán normalizados utilizando el área electroactiva obtenida en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Áreas electroactivas de los catalizadores de la
Figura 8.8

Nanopartículas	Área (cm ²)
Pt/C	17.050
Au@Pt ₄ /C	8.202
Au@Pt ₁ /C	7.209
Au@Pt _{0.2} /C	3.871

8.3.4. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación de ácido fórmico sobre Pt/C y Au@Pt_x/C

En la *Figura 8.9* se muestran los voltamperogramas de la oxidación del ácido fórmico sobre NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C con $x = 0.2, 1$ y 4 a una velocidad de barrido de $0.05V/s$. En el caso de las NPs de Pt/C (*Figura 8.9a*), en el barrido de ida, se forma un pequeño pico de oxidación (Pico I) a un potencial de $0.38V$, en la literatura este pico de oxidación se adjudica a la oxidación de ácido fórmico (FAO) por la vía directa y formación de CO_{ads} por la vía indirecta [30]. Por su parte, Seland y col. [9] han informado que la disociación del agua para formar OH_{ads}^- y H^+ se produce en el intervalo de potencial de $0.26V$ vs SCE a $0.526V$ vs SCE, por lo que los OH_{ads}^- pueden combinarse con el CO_{ads} , formándose CO_2 , con lo cual la corriente observada en el primer pico de oxidación de las NPs de Pt podría ser una contribución de ambas vías de oxidación. Al incrementar aún más el potencial, aparece un segundo pico de oxidación, a un potencial de $0.919V$, en la literatura este pico de oxidación se asocia a la vía indirecta de la FAO [30], el incremento en el pico de oxidación se debe a que se llega a potenciales en los cuales el CO_{ads} es oxidado liberando sitios de Pt, donde la vía directa también puede llevarse a cabo [9]. Una vez alcanzado un potencial de $1V$ se invierte la dirección de barrido de potencial, apareciendo un pico de oxidación a un potencial de $0.802V$, algunos autores mencionan que el crecimiento abrupto de corriente se debe a que en esta región de potencial la superficie no está bloqueada por CO alcanzando un máximo cuando la superficie de Pt está completamente reducida [9, 30, 32], a potenciales menores se aprecia un hombro en $\sim 0.5V$, Perales y col. [32] han relacionado este hombro con la FAO que toma lugar sobre diferentes planos cristalinos, sin embargo, Seland y col. [9] han propuesto que este hombro puede ser debido a un cambio en la vía indirecta de oxidación, donde, inicialmente el CO_{ads} es oxidado en presencia de PtO y posteriormente en presencia de OH^- ; al disminuir aún más el potencial la generación de CO_{ads} se incrementa, lo cual hace disminuir la densidad de corriente.

Las curvas j vs E de las NPs Au@Pt_x/C muestran un comportamiento similar al Pt/C con algunas diferencias, por ejemplo, para las NPs Au@Pt₄/C y Au@Pt₁/C el hombro mostrado en NPs Pt/C se transforma en un segundo pico en el barrido de regreso, mientras que en las

NPs $Au@Pt_1/C$ se transforman en una meseta, además, en las NPs $Au@Pt_1/C$ se aprecia un hombro a un potencial aproximado de 0.2V, este hombro puede ser debido a que termina la vía indirecta de oxidación del CO_{ads} en presencia de los OH^-_{ads} provenientes de la disociación del agua [9]; en las NPs $Au@Pt_{0.2}/C$ el pico I de oxidación mostrado en el barrido de ida se incrementa, Perales y col. [32] explican que la altura de este pico de oxidación depende de la presencia de un mayor número de planos cristalinos (111) y (100) los cuales son selectivos a la FAO por la vía directa, en este trabajo el pico I es mayor conforme disminuye el contenido de Pt en el envoltente.

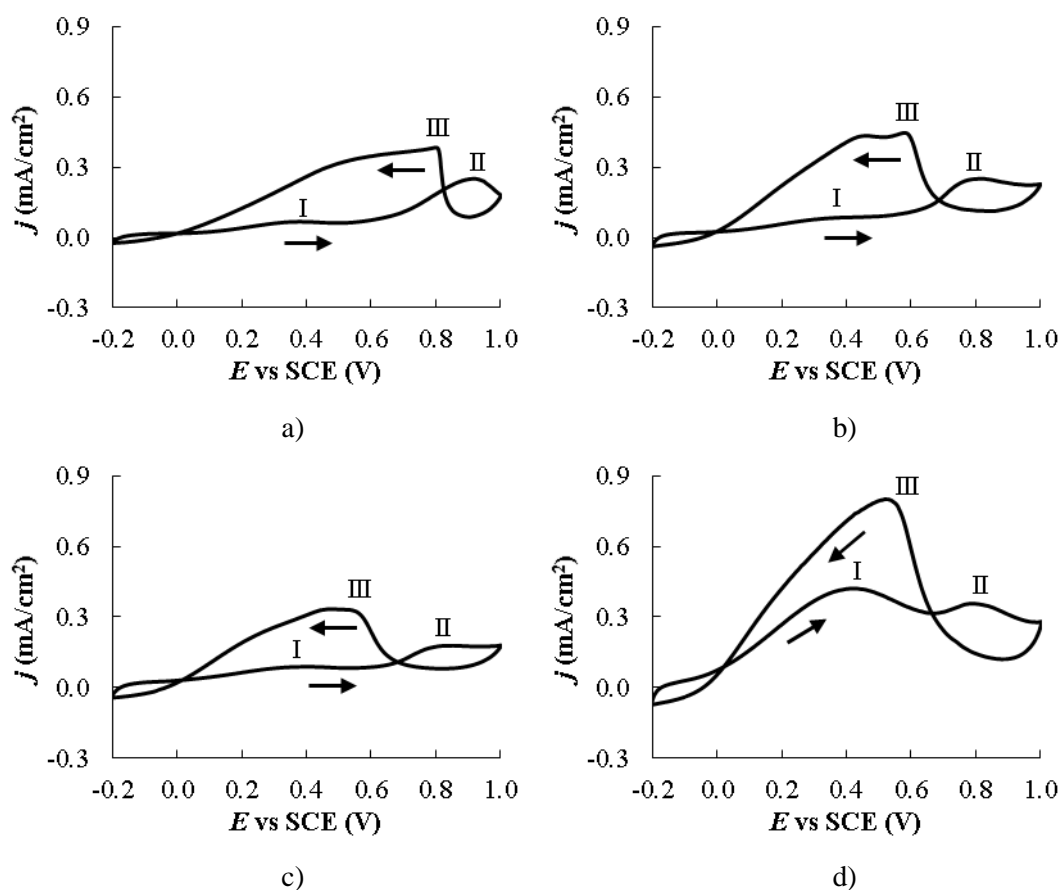


Figura 8.9. Curvas j vs E de NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$. a) Pt/C , b) $Au@Pt_4/C$, c) $Au@Pt_1/C$ y d) $Au@Pt_{0.2}/C$.

De la información obtenida de las curvas j vs E de la oxidación en NPs Pt/C y $Au@Pt_x$ con $x = 4, 1$ y 0.2 se puede concluir que el catalizador $Au@Pt_{0.2}$ presenta la mejor actividad catalítica, al presentar la mayor densidad de corriente de oxidación de pico III.

8.3.5. Cronoamperogramas de la oxidación de ácido fórmico sobre Pt/C y $Au@Pt_x/C$

La Figura 8.10 muestra las curvas j vs t obtenidos para NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1$ y 4 aplicando diferentes potenciales constantes, durante 300 s, en una solución de $0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH$. En el caso de las NPs Pt/C (Figura 8.10a), al aplicarse un potencial de $0V$ vs SCE, la densidad de corriente comienza con un valor grande que cae súbitamente conforme aumenta el tiempo tendiendo a mantener un valor constante a tiempos mayores. En la Tabla 8.4 se muestran las densidades de corriente al final de los 300s para las NPs de Pt/C así como para $Au@Pt_x/C$, en dicha tabla se observa que el valor de la j aumenta conforme se aumenta el valor del potencial de $0V$ a $0.1V$ y $0.2 V$, lo cual está relacionado con la actividad electroquímica del catalizador, mayor valor de j corresponde con una mayor conversión de ácido fórmico. Adicionalmente se observa que la j más alta se obtiene cuando se utiliza $Au@Pt_{0.2}/C$.

Tabla 8.4. Valores de la densidad de corriente (mA/cm^2) para NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ después de 300 segundos para la técnica de cronoamperometría.

E vs SCE (V)	Pt/C	$Au@Pt_4/C$	$Au@Pt_1/C$	$Au@Pt_{0.2}/C$
0	0.0013	0.0033	0.0005	0.0274
0.1	0.0098	0.0088	0.0035	0.1098
0.2	0.0255	0.0151	0.0085	0.1178

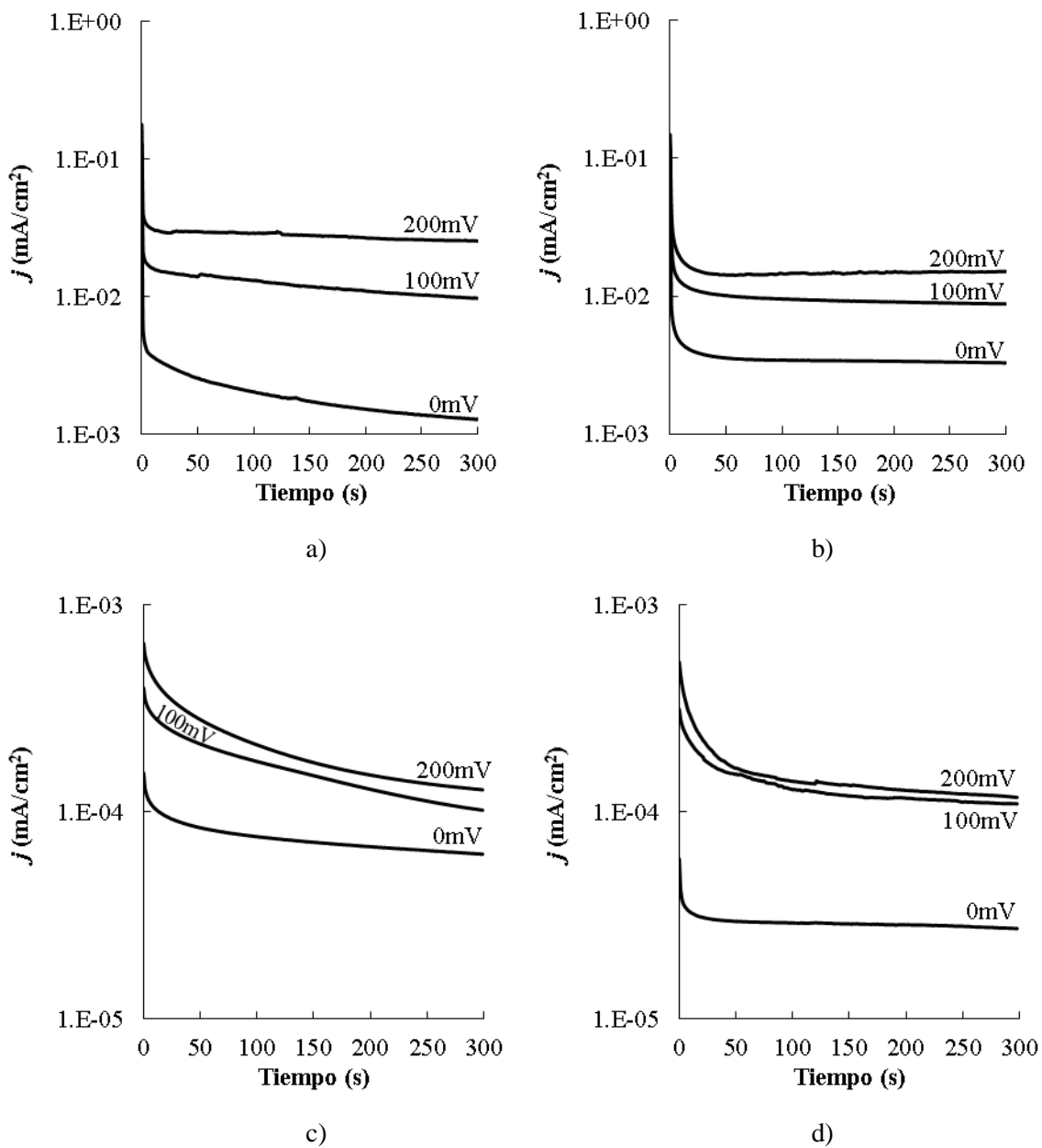


Figura 8.10. Curvas j vs t utilizando $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ a diferentes potenciales aplicados durante un tiempo de 300s de a) Pt/C, b) Au@Pt₄/C c) Au@Pt₁/C y d) Au@Pt_{0.2}/C.

8.3.6. *Espectros de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico en Pt/C y Au@Pt_x/C*

Con el fin de diferenciar las contribuciones electroquímicas que ocurren durante la FAO como son: transferencia de carga, reacciones multipasos, reacciones paralelas y adsorción, entre otros, se empleó la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los espectros de impedancia electroquímica fueron obtenidos entre 100 kHz y 10 mHz a diferentes potenciales, la amplitud de la perturbación sinusoidal fue de 0.01V, los valores de impedancia fueron normalizados con el área electroactiva, los espectros fueron obtenidos en una solución de 0.5M HCOOH + 0.5M H₂SO₄.

En la *Figura 8.11* se muestran los diagramas de Nyquist de la oxidación de ácido fórmico sobre NP de Pt/C, a bajos potenciales, aparecen curvas EIS con dos semicírculos distorsionados en el primer cuadrante, uno en bajas frecuencias y otro en altas frecuencias (ver inserto de la *Figura 8.11*, **Zona I**), el comportamiento se mantiene desde un potencial de 0V hasta 0.3V. Es de resaltar que el diámetro del semicírculo en bajas frecuencias, disminuye conforme aumenta el potencial. En potenciales entre 0.4V a 0.8V el segundo semicírculo (bajas frecuencias) se presenta en el segundo cuadrante, mientras que el primer semicírculo (altas frecuencias) se mantiene en el primer cuadrante. A potenciales mayores de 0.9V las curvas EIS cambian de forma, ahora mostrando dos semicírculos distorsionados (en altas y bajas frecuencias) más una tercera contribución en bajas frecuencias. De manera general, los diagramas de Nyquist en Pt/C presentan tres diferentes comportamientos, que se dividieron en tres zonas: **Zona I** las curvas presentan dos semicírculos distorsionados en el primer cuadrante, **Zona II** los espectros se muestran el segundo semicírculo en el segundo cuadrante (resistencias negativas) y **Zona III** los espectros presentan dos semicírculos más una contribución en el primer cuadrante. Las NPs Au@Pt_x/C muestran un comportamiento similar, por lo que los espectros correspondientes fueron ordenados según la zona de potencial.

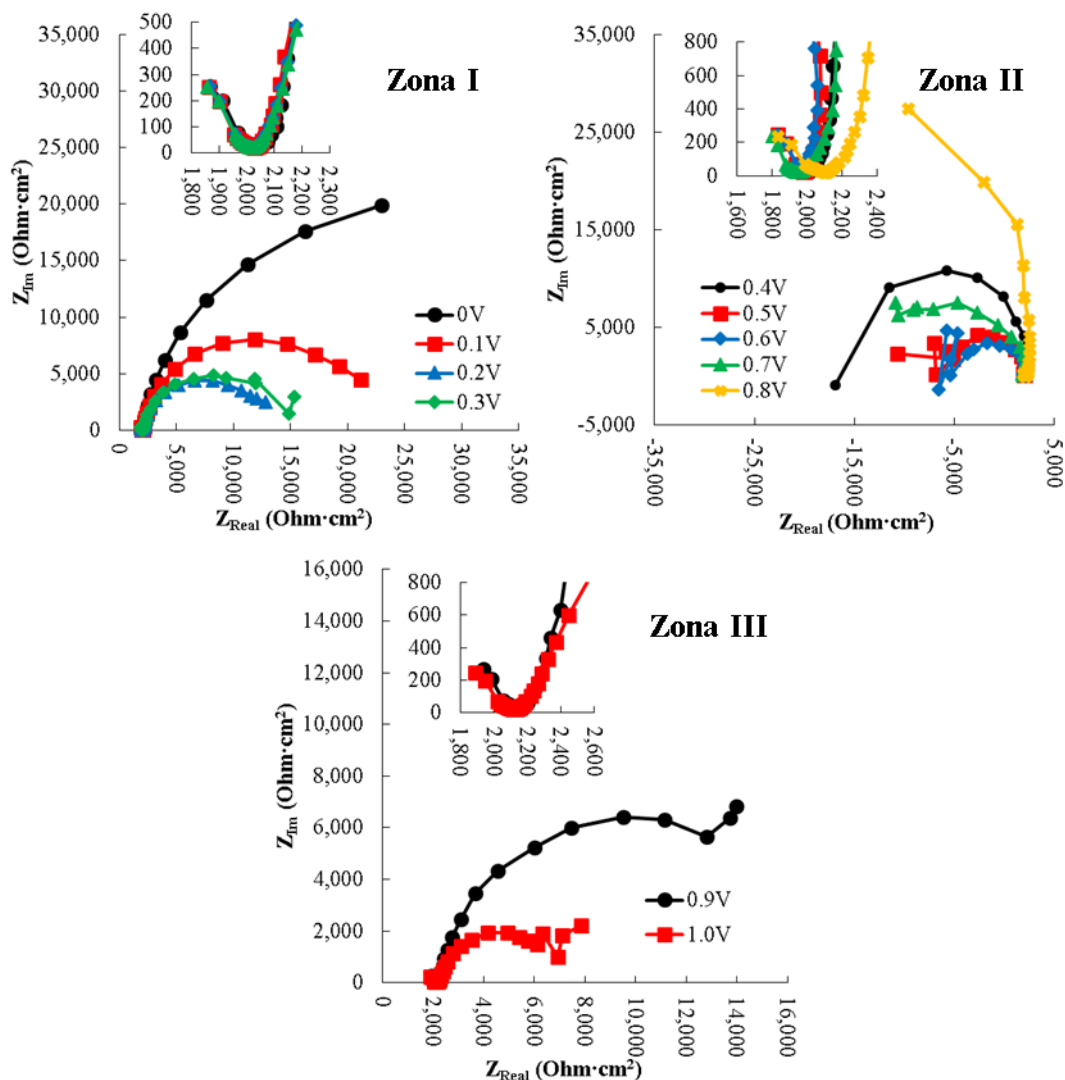
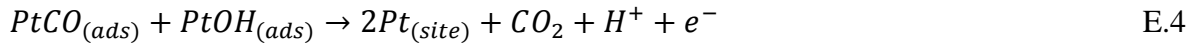
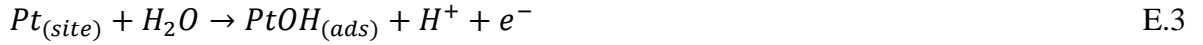
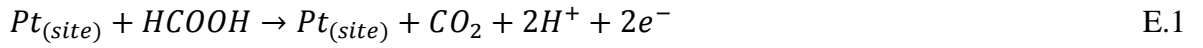


Figura 8.11. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ usando NPs Pt/C como catalizador. **Zona I)** de 0.0V a 0.3V, **Zona II)** de 0.4V a 0.8V y **Zona III)** de 0.9 a 1.0V.

En la **Zona I** (Figura 8.11), el semicírculo en altas frecuencias se muestra incompleto y se observa sólo cuando se hace una ampliación de la escala, esta ampliación frecuentemente se omite por lo que la intersección con el eje real se asocia erróneamente con la resistencia de la solución R_s , sin embargo, en las condiciones experimentales ($0.5M H_2SO_4$) la R_s debe ser pequeña, no del orden de $\sim 2000 \Omega cm^2$ como ocurre en los diagramas mostrados, por lo que ésta resistencia corresponde a un proceso electroquímico. Dado que la oxidación de ácido fórmico por la vía directa (E.1) es un proceso rápido, es de esperar que se observe en altas

frecuencias, mientras que el CO generado en la vía indirecta bloquea los sitios activos por lo que la resistencia de transferencia de carga asociada es mayor. El CO no puede oxidarse sino a potenciales mayores por lo que el semicírculo que se observa en altas frecuencias se asocia con la vía directa de la FAO, mientras que el de bajas frecuencias se asocia con la R_{tc} de la oxidación de CO . Esto concuerda bien con lo informado en la literatura [33], donde se muestra que, en electrodos de Pt , el ácido fórmico reacciona en un proceso de deshidratación (E2) [33] desde el instante en que se introduce el electrodo de trabajo en la solución, generando CO_{ads} (E2) que queda adsorbido sobre la superficie de Pt , el CO_{ads} sólo puede ser oxidado en presencia de especies que contengan oxígeno (E.3 y E.4); sin embargo, en estos potenciales (0V a 0.3V) la descomposición del agua prácticamente no ocurre, por lo que el proceso de oxidación asociado presenta altas resistencias a la transferencia de carga.



Al incrementar el potencial entre 0.4V-0.7 V (**Zona II**) la vía directa de la FAO se sigue observando como un semicírculo a altas frecuencias (**Zona II**, *Figura 8.11*), sin embargo, el semicírculo en bajas frecuencias, asociado a la oxidación de CO , se presenta ahora en el segundo cuadrante produciendo valores negativos de R_{tc} . Seland y colaboradores observaron la presencia de resistencias negativas (NR) sobre un alambre de Pt como función del potencial aplicado en la oxidación de metanol [34], sus resultados son similares a los reportados por Cai y colaboradores [35] que observaron mediante EIS que las resistencias negativas se presentan en la zona de potencial donde el CO_{ads} es removido más rápidamente (potenciales intermedios a altos) durante la electrooxidación de metanol, tanto el metanol como el ácido fórmico tienen en común la formación de CO_{ads} el cual se combina con OH_{ads} en potenciales intermedios (**Zona II**). En la literatura se ha informado que la producción de OH_{ads} (E.3) se incrementa sustancialmente a partir de (0.36 V vs SCE) [36], los OH_{ads} generados en potenciales intermedios pueden reaccionar con el CO_{ads} (ya presente desde la **Zona I**), presentando R_{tc} negativas. Otro factor a considerar es que tanto el CO_{ads} y OH_{ads}

son moléculas polares y una interacción favorable (adicional a la aplicación de potencial) puede acelerar la reacción entre el CO_{ads} y OH_{ads} , facilitándose aún más el proceso conforme se incrementa el potencial de $0.4V$ a $0.6V$, lo cual se refleja como una disminución en el diámetro del semicírculo asociado a la oxidación de CO_{ads} ; sin embargo, al incrementar el potencial de $0.6V$ a $0.8V$ el diámetro de los semicírculos nuevamente se incrementa, esto puede deberse a que se llega a la zona de potencial donde la superficie de Pt se oxida (E.5), cambiando el mecanismo de oxidación de CO al reaccionar con el PtO generado en la superficie del catalizador (E.6) [31, 30].



Al incrementar el potencial a valores mayores de $0.9V$ (**Zona III**) los espectros de impedancias aparecen nuevamente en el primer cuadrante (**Zona III**, *Figura 8.11*), el semicírculo en altas frecuencias asociado a la vía directa de la FAO no muestra cambios significativos, mientras que el semicírculo a bajas frecuencias asociado a la oxidación de CO_{ads} es dependiente del potencial. Seland y col. [9] proponen dos procesos la reacción por la vía directa de la FAO (en altas frecuencias) y la vía indirecta reaccionando el PtO con CO_{ads} (en bajas frecuencias), el bucle al final de las bajas frecuencias podría estar relacionado con la formación de O_2 producto de la oxidación de medio, además sólo aparece en el caso de Pt/C y no aparece en ningún espectro cuando se usa $Au@Pt_x/C$.

Los espectros de impedancia de las NPs $Au@Pt_x/C$ presentan un comportamiento similar al de las NPs Pt/C en cada una de las Zonas (a excepción del bucle a frecuencias bajas y altos potenciales), por lo que estos se presentan ordenados de la misma forma.

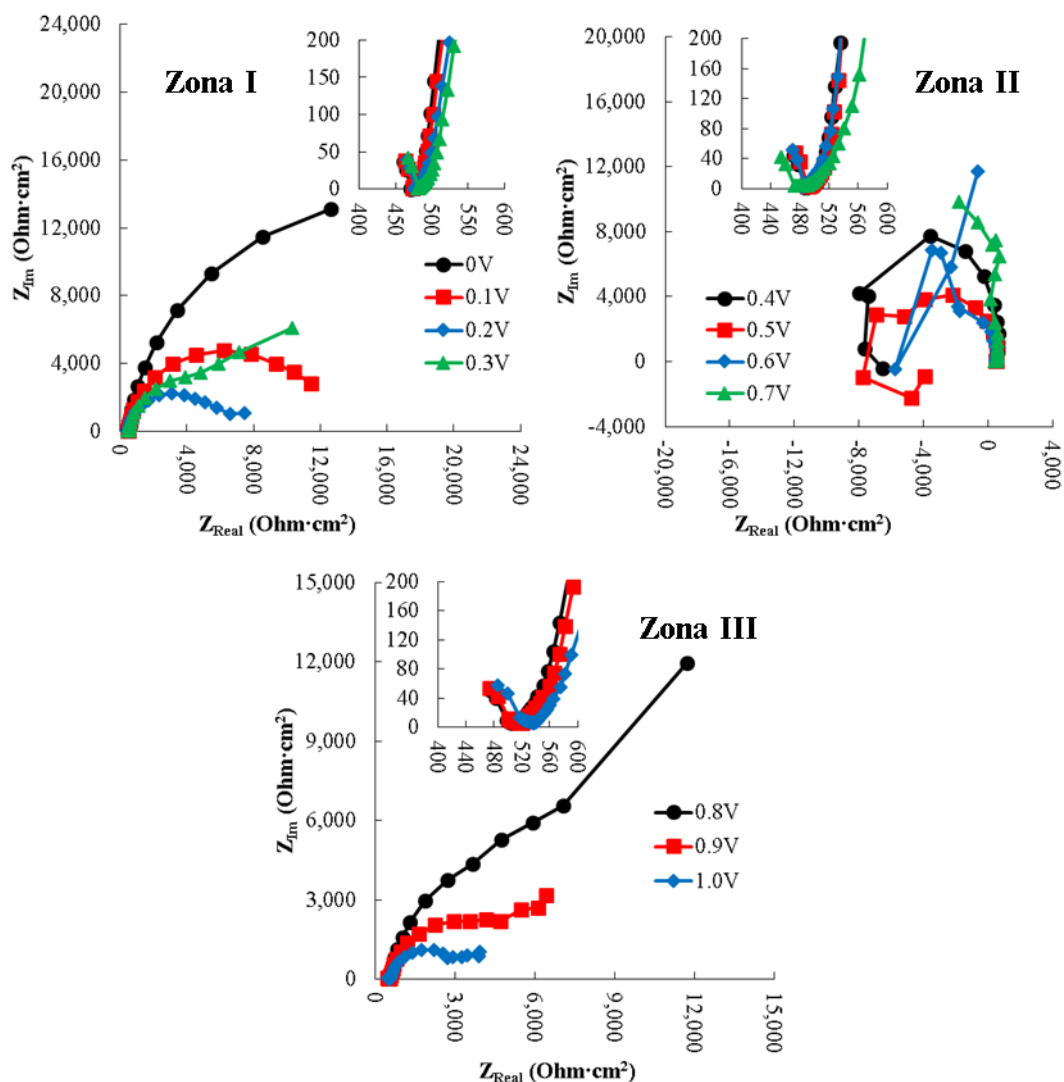


Figura 8.12. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ usando NPS $Au@Pt_4/C$ como catalizador. **Zona I)** de 0.0V a 0.3V, **Zona II)** de 0.4V a 0.7V y **Zona III)** de 0.8 a 1.0V.

Los espectros de impedancia de las NPs $Au@Pt_4/C$ (Figura 8.12), $Au@Pt_1/C$ (Figura 8.13) y $Au@Pt_{0.2}/C$ (Figura 8.14) presentan un comportamiento similar a las NPs Pt/C , mostrando las zonas de potencial ya mencionadas en las NPs de Pt/C . La diferencia más relevante en el comportamiento de las NPs $Au@Pt_4/C$ es la disminución importante en los diámetros asociados a los procesos tanto de la vía directa de la FAO como la oxidación de CO_{ads} , esto puede deberse a la influencia del núcleo de Au , dado que el CO_{ads} no se adsorbe sobre Au [18, 20, 21, 22, 24, 25, 30], es posible que la estructura núcleo de Au y envolvente

de Pt facilite la oxidación de CO_{ads} lo cual a su vez deja área electroactiva libre para llevar a cabo la FAO disminuyendo las R_{tc} asociadas. De manera general y cualitativa puede decirse que las R_{tc} de los semicírculos en altas y bajas frecuencias disminuyen conforme

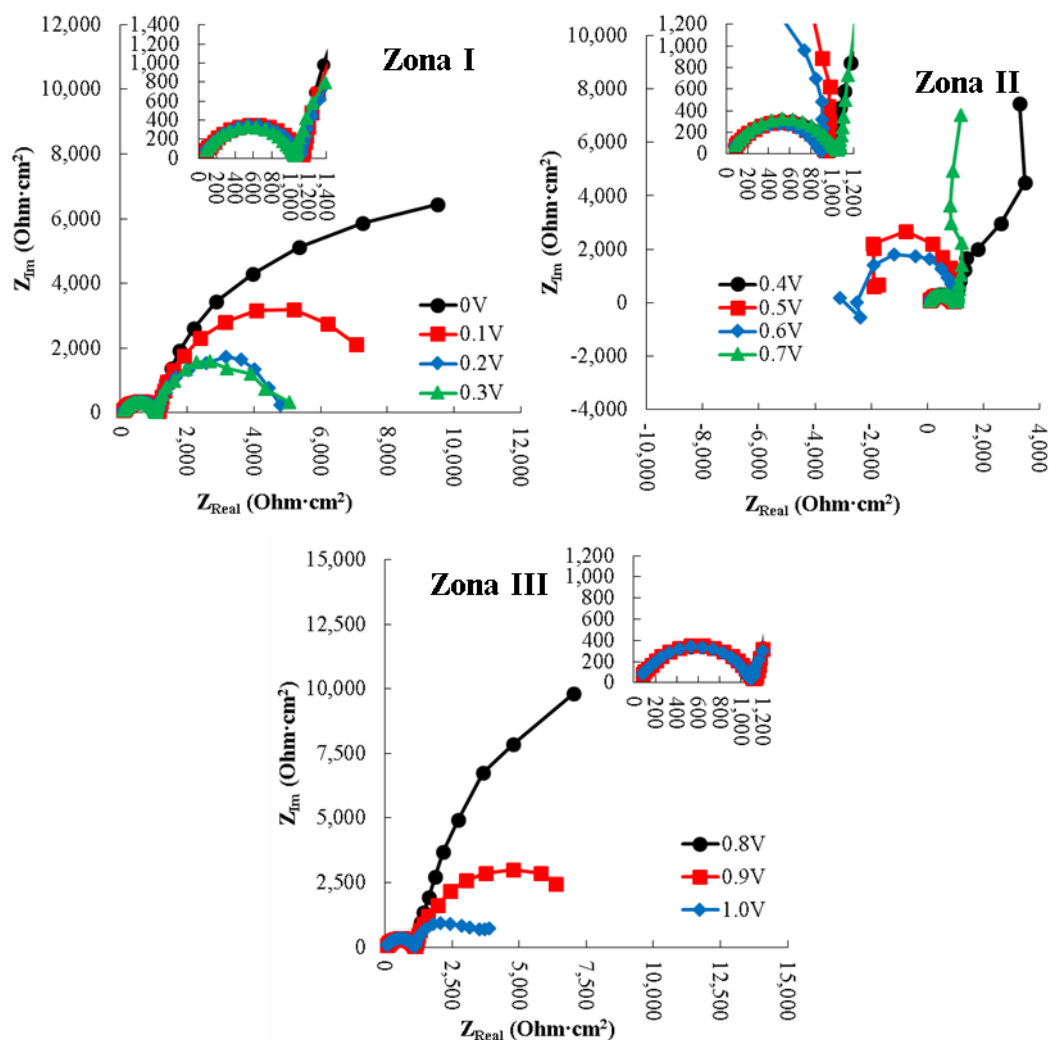


Figura 8.13. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ usando NPS $Au@Pt_1/C$ como catalizador. **Zona I)** de 0.0V a 0.3V, **Zona II)** de 0.4V a 0.7V y **Zona III)** de 0.8 a 1.0V.

disminuye la cantidad de Pt en los catalizadores $Au@Pt_x/C$, la disminución de las R_{tc} significa que los procesos electroquímicos asociados ocurren con mayor facilidad, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los estudios de voltamperometría y cronoamperometría, donde se encontró que las densidades de corriente de oxidación

aumentan conforme disminuye la cantidad de *Pt* en el envoltorio. En primera instancia podría pensarse que el aumento de la densidad de corriente se debe a un efecto del tamaño

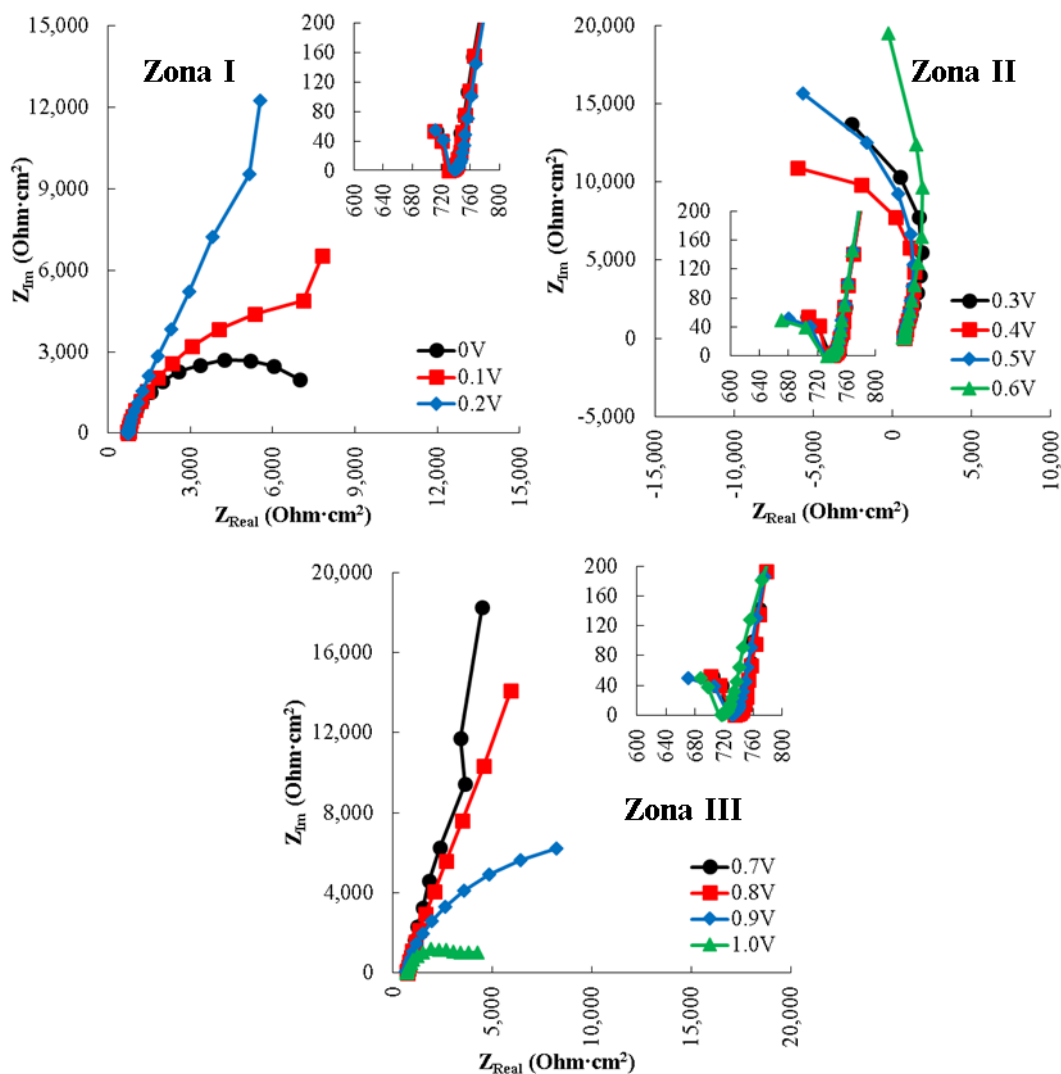


Figura 8.14. Diagramas de Nyquist a diferentes potenciales de la oxidación de ácido fórmico en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ usando NPS $Au@Pt_{0.2}/C$ como catalizador. **Zona I)** de 0.0V a 0.2V, **Zona II)** de 0.4V a 0.6V y **Zona III)** de 0.7 a 1.0V.

de partícula, ya que el tamaño de partícula disminuye conforme disminuye la cantidad de *Pt*, sin embargo, el estudio por Adsorción–redisolución anódica de CO muestra que el área real disminuye conforme disminuye la cantidad de *Pt*, entonces las partículas con menor cantidad de *Pt* tienen menor tamaño pero también menor área real. Si se descarta el efecto por el área,

entonces el aumento de la densidad de corriente debe estar relacionado con una modificación de las propiedades electrónicas del *Pt* por el núcleo de *Pt*, y a menor cantidad de *Pt* el efecto es mayor.

Con el fin de establecer si las diferencias observadas en los catalizadores analizados son significativas, se realizó un análisis estadístico.

8.4. Análisis estadístico de la actividad catalítica de las NPs *Pt/C* y *Au@Pt_x* con $x=4, 1$ y 0.2 .

Se realizaron experimentos modificando un factor, el tipo de nanopartículas utilizadas, se analizaron cuatro niveles o tratamientos para el factor *Pt/C*, *Au@Pt₄/C*, *Au@Pt₁/C* y *Au@Pt_{0.2}/C*, realizando tres repeticiones o réplicas por cada nivel, utilizando la densidad de corriente máxima del pico III registrada en la técnica de voltamperometría cíclica descrita en la **Sección 8.3.4** como variable de respuesta.

La *Tabla 8.5* muestra la densidad de corriente máxima obtenida durante los experimentos de voltamperometría cíclicas descritos en la **Sección 8.3.4** para NPs *Pt/C* y *Au@Pt_x* con $x = 4, 1$ y 0.2 .

Tabla 8.5. Densidad de corriente máxima del pico III (mA/cm²) obtenida en las voltamperometrías cíclicas de diferentes NPs en una solución 0.5M HCOOH + 0.5M H₂SO₄.

Experimento	<i>Pt/C</i>	<i>Au@Pt₄/C</i>	<i>Au@Pt₁/C</i>	<i>Au@Pt_{0.2}/C</i>
1	0.3847	0.4475	0.3285	0.8377
2	0.3523	0.4557	0.4308	0.8018
3	0.3315	0.4635	0.3336	0.7266
<i>Suma</i>	1.0686	1.3668	1.0929	2.3660
<i>Media</i>	0.3562	0.4556	0.3643	0.7887

De la *Tabla 8.5* se tiene que:

$$\begin{aligned}
 a &= 4 \\
 n &= 3 \\
 N &= 12 \\
 \bar{y}_{..} &= 0.4912 \\
 \bar{y}_{1.} &= 0.3562 \\
 \bar{y}_{2.} &= 0.4556 \\
 \bar{y}_{3.} &= 0.3643 \\
 \bar{y}_{4.} &= 0.7887
 \end{aligned}$$

Por lo que nuestra Tabla de ANOVA para las NP Pt/C y $Au@Pt_x$, con $x = 4, 1$ y 0.2 se muestra en la *Tabla 8.6*.

La hipótesis nula es que no existen diferencias significativas entre las actividades catalíticas de las diferentes NPs esto es:

$$H_0 : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_1/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

Tabla 8.6. Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0
Entre NPs	$SS_{Tratamientos} = 0.3723$	3	0.1241	$F_0 = 6.8057$
Error entre repeticiones	$SS_E = 0.0146$	8	0.0018	
Total	$SS_T = 0.3869$	11		

El valor de la distribución F para diferentes niveles de confianza, así como, la comparación con el estadístico de prueba F_0 obtenido se muestra en la *Tabla 8.7*.

De la *Tabla 8.7* se puede observar que sólo para un nivel de confianza de 99% la hipótesis nula H_0 se acepta, lo cual implicaría que no existen diferencias significativas entre las actividades catalíticas de las diferentes NPs, en contraste para un nivel de confianza mayor a

97.5% la hipótesis nula se rechazará implicando que existen diferencias significativas en la actividad catalítica de al menos una de las NPs. El paso siguiente es determinar entre que par de NPs existen diferencias significativas usando una *prueba t de dos muestras* donde nuestras hipótesis nulas son las siguientes:

$$H_{0,1} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_4/C}$$

$$H_{0,2} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_1/C}$$

$$H_{0,3} : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

$$H_{0,4} : \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_1/C}$$

$$H_{0,5} : \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

$$H_{0,6} : \mu_{Au@Pt_1/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

Tabla 8.7. Valores de la distribución F para diferentes niveles de confianza con 3 grados de libertad en el numerador y 8 grados de libertad en el denominador y comparación con el estadístico de prueba $F_0 = 6.8057$ de la *Tabla 8.5*.

Nivel de confianza (%)	F^*	Comparación
25	1.67	<
10	2.92	<
5	4.07	<
2.5	5.42	<
1	7.59	>

* Los valores de la distribución F fueron tomados de “*Diseño y análisis de experimentos, Douglas Montgomery* 2ª Ed, México, Limusa Wiley, 2008”.

La *Tabla 8.8* muestra los cálculos del valor absoluto del estadístico de prueba $|t_0|$ para los diferentes pares de NPs.

Tabla 8.8. Tabla de cálculo de $|t_0|$ para pares de NPs.

Pareja	NP 1	NP 2	S_1^2	S_2^2	S_p^2	S_p	$ t_0 $
1	<i>Pt/C</i>	<i>Au@Pt₄</i>	0.0007	0.0001	0.0004	0.0198	5.0275
2	<i>Pt/C</i>	<i>Au@Pt₁</i>	0.0007	0.0066	0.0037	0.0607	0.1338
3	<i>Pt/C</i>	<i>Au@Pt_{0.2}</i>	0.0007	0.0032	0.0020	0.0443	9.7530
4	<i>Au@Pt₄</i>	<i>Au@Pt₁</i>	0.0001	0.0066	0.0034	0.0579	1.5759
5	<i>Au@Pt₄</i>	<i>Au@Pt_{0.2}</i>	0.0001	0.0032	0.0016	0.0405	8.2255
6	<i>Au@Pt₁</i>	<i>Au@Pt_{0.2}</i>	0.0066	0.0032	0.0049	0.0702	6.0434

La Tabla 8.9 muestra la comparación entre el estadístico de prueba $|t_0|$ con el valor del estadístico t a diferentes grados de confianza. En esta tabla se puede observar para qué niveles de confianza existen o no diferencias significativas entre las actividades catalíticas de las NPs. Para la Pareja 1 de nanopartículas existen diferencias significativas para un nivel de confianza mayor a 99.5% donde se rechaza $H_{0,1}$, lo cual significa que se tiene 99.5% de seguridad de que la actividad catalítica varía si usamos Nps de *Pt/C* o *Au@Pt₄*; para la Pareja 2 no existen diferencias significativas para un intervalo de confianza menor a 40% por lo que se acepta $H_{0,2}$, lo cual significa que en principio no hay diferencia entre las actividades catalíticas de las NPs de *Pt/C* y *Au@Pt₁*; para la Pareja 3 existen diferencias significativas para un nivel de confianza mayor o igual a 99.95% rechazándose $H_{0,3}$, lo que significa que se tiene un 99.95% de seguridad de que la actividad catalítica de las NPs *Au@Pt_{0.2}* es diferente de las de *Pt/C*; para la Pareja 4 para un nivel de confianza de 90% se rechaza $H_{0,4}$, por lo que, se tiene un 90% de seguridad de que la actividad catalítica de las NPs *Au@Pt₄* es diferente de las de *Au@Pt₁*; para la Pareja 5 para un nivel de confianza de 99.9% se rechaza $H_{0,5}$, por lo tanto, se tiene un 99.9% de seguridad de que la actividad catalítica de las NPs *Au@Pt₄* es diferente de las *Au@Pt_{0.2}*; por último para la Pareja 6 para un nivel de confianza de 99.75% se rechaza $H_{0,5}$, por lo que se tiene un 99.75% de seguridad que la actividad catalítica de las NPs *Au@Pt₁* es diferente de las *Au@Pt_{0.2}*.

Tabla 8.9. Comparación del estadístico de prueba $|t_0|$ con el valor del estadístico t a diferentes grados de confianza. *

Pareja	$ t_0 $	$t_{0.40}$ = 0.271	$t_{0.25}$ = 0.741	$t_{0.1}$ = 1.533	$t_{0.05}$ = 2.132	$t_{0.025}$ = 2.776	$t_{0.01}$ = 3.747	$t_{0.005}$ = 4.604	$t_{0.0025}$ = 5.598	$t_{0.001}$ = 7.173	$t_{0.0005}$ = 8.610
1	5.0275	>	>	>	>	>	>	>	<	<	<
2	0.1338	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
3	9.7530	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
4	1.5759	>	>	>	<	<	<	<	<	<	<
5	8.2255	>	>	>	>	>	>	>	>	>	<
6	6.0434	>	>	>	>	>	>	>	>	<	<

* Los valores de la distribución F fueron tomados de “Diseño y análisis de experimentos, Douglas Montgomery 2ª Ed, México, Limusa Wiley, 2008”.

La conclusión más importante de este análisis estadístico es que la densidad de corriente de las NPs $Au@Pt_{0.2}/C$, que son las que presentan la mejor actividad catalítica, *se debe a la modificación de la cantidad de Pt en el envoltente y no al error aleatorio*. Debido a esto, si se busca mejorar la actividad catalítica de las NPs $Au@Pt_x/C$ se puede plantear una nueva relación de Pt cercana a la obtenida en las NPs $Au@Pt_{0.2}$. Una forma de escoger en qué dirección se planteará el nuevo tratamiento es analizando gráficamente el comportamiento de variar el valor de x en las NPs $Au@Pt_x/C$. La Figura 8.15 muestra dicho comportamiento junto a sus barras de error, en ella se observa como la densidad de corriente se incrementa abruptamente para valores de $x < 1$, por lo que el planteamiento de un nuevo experimento se debe de realizar en la región en la que la tendencia muestre un incremento, según la tendencia de la Figura 8.15 para valores $0.2 \leq x \leq 1$ la densidad de corriente deberá disminuir, por lo que no se recomienda un experimento entre estos valores de x , por lo que se escoge un valor de x menor a 0.2. Se decidió utilizar un valor de $x = 0.1$, en caso de observar una disminución en la densidad de corriente se planteará un experimento en la dirección contraria con valores de $0.2 \leq x \leq 1$.

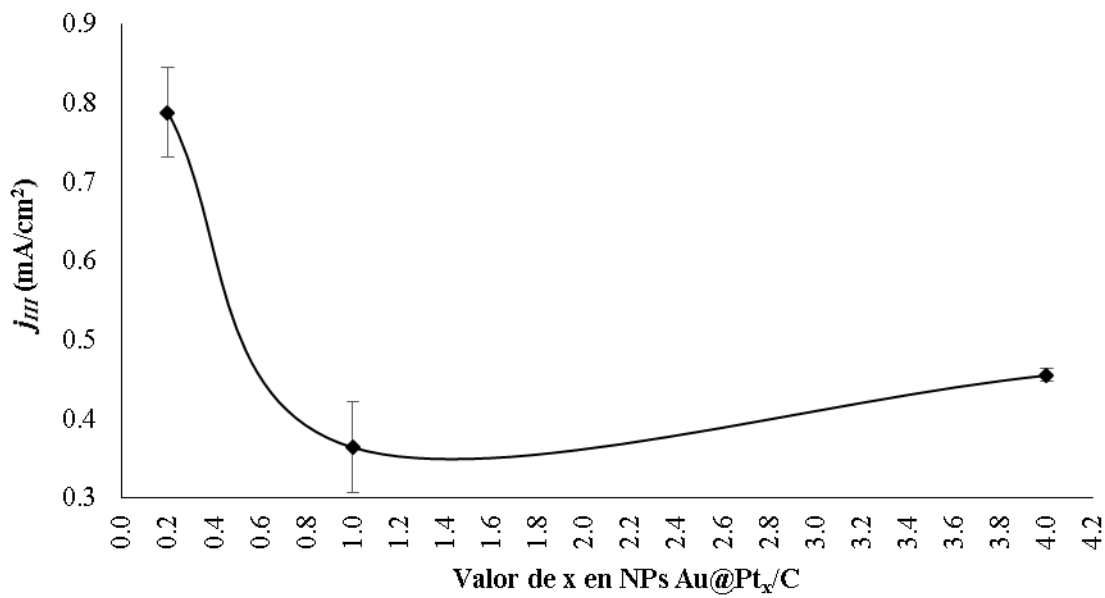


Figura 8.15. Variación de j_{III} vs x para NPs $Au@Pt_x/C$ con líneas suavizadas y barras de error.

Las secciones siguientes muestran los resultados de la caracterización física y electroquímica del catalizador $Au@Pt_{0.1}$.

8.5. Caracterización física de NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$

8.5.1. Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 8.16 se muestran los patrones de difracción de Rayos X de NPs de Au/C , Pt/C y $Au@Pt_x/C$ donde se incluyen las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$. Las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ muestran un comportamiento similar al ya mencionado para las NPs $Au@Pt_x/C$, las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ presentan picos de difracción en los ángulos $2\theta = 38.073$, 44.136 , 64.694 , 77.352 y 81.700 (Tabla 8.10) muy parecidos a los de las NPs Au/C , asociados a los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222) correspondientes a una estructura FCC de Au metálico según el fichero JCPDS PDF#04-0784, como ya se mencionó. El hecho de que las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ presenten una estructura cristalina similar a la Au metálica a pesar de contener Pt en el envoltorio puede deberse a que los átomos de Pt se depositan sobre el núcleo de Au siguiendo el ordenamiento del núcleo.

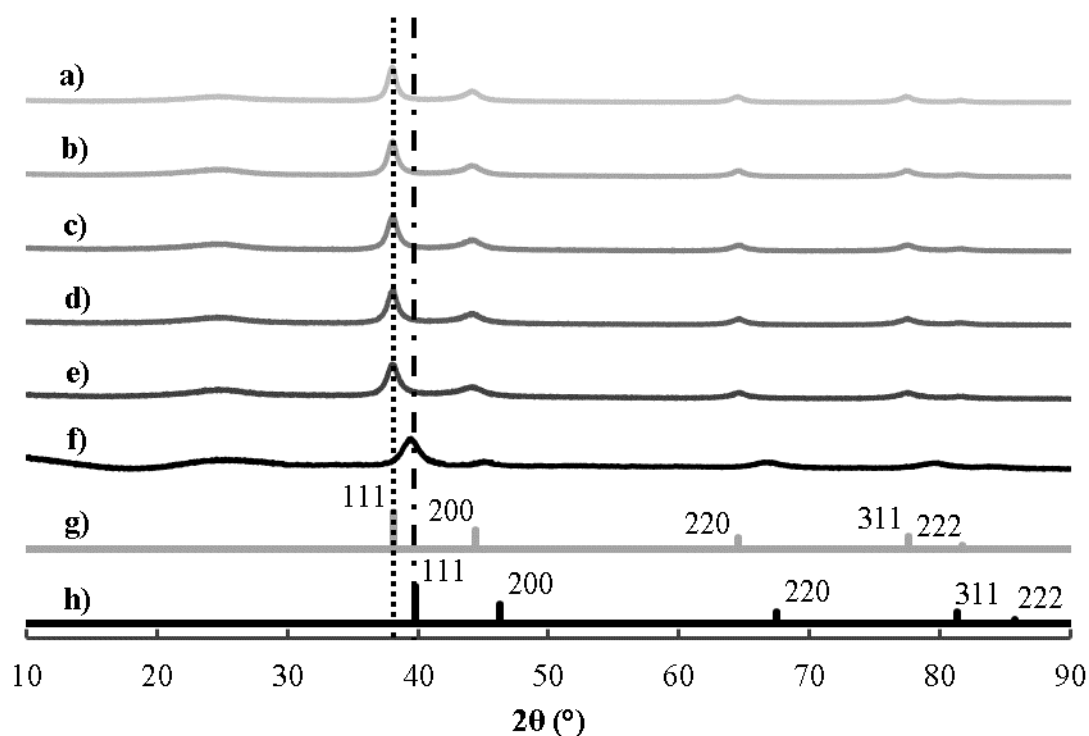


Figura 8.16. Patrones de difracción de Rayos X de NPs de a) Au/C, b) Au@Pt_{0.1}/C, c) Au@Pt_{0.2}/C, d) Au@Pt₁/C, e) Au@Pt₄/C, f) Pt/C, g) Fichero PDF#04-0784 de Au metálico y h) Fichero PDF#04-0802 de Pt metálico.

Tabla 8.10. Ángulos de los picos de difracción obtenidos en el análisis de XRD obtenido para los diferentes catalizadores.

Plano	Au/C	Au@Pt _{0.1} /C	Au@Pt _{0.2} /C	Au@Pt ₁ /C	Au@Pt ₄ /C	Pt/C	PDF#04-0784 Au	PDF#04-0802 Pt
111	38.032	38.073	38.052	38.052	38.011	39.480	38.184	39.763
200	44.136	44.136	44.177	44.238	44.095	45.030	44.392	46.243
220	64.551	64.694	64.613	64.674	64.592	66.874	64.576	67.454
311	77.413	77.352	77.556	77.535	77.454	79.863	77.547	81.286
222	81.578	81.700	81.659	81.496	81.353	83.681	81.721	85.712

8.6. Caracterización electroquímica de NPs Au@Pt_{0.1}/C

8.6.1. Voltamperogramas cíclicos de Au@Pt_{0.1}/C en 0.5M H₂SO₄

La *Figura 8.17* muestra las curvas j vs E en el electrolito soporte de $0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de $0.05 V/s$ para NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$, las NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ muestran un comportamiento similar que las NPs de Pt/C de la *Figura 8.9a* presentando las zonas características de un voltamperograma de Pt en medio ácido, con la diferencia de que los picos asociados a cada una de ellas (I, II, III y IV) se ven disminuidos, esto se debe a que la cantidad de Pt en las NPs es mucho menor, de los catalizadores sintetizados las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ son las que presentan la menor señal de las zonas características de Pt lo cual puede deberse a que sean las NPs con menor contenido de Pt .

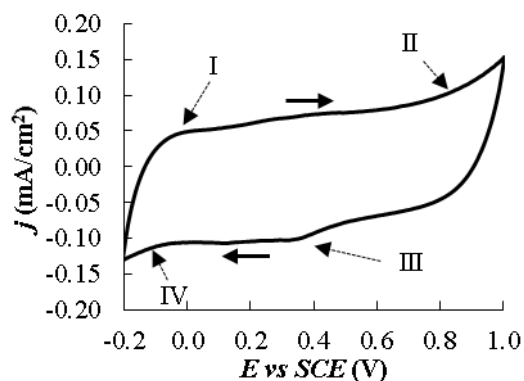


Figura 8.17. Curvas j vs E en una solución $0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$, para NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$. Los picos marcados corresponden a: I) desorción de protones, II) oxidación de Pt , III) reducción de PtO y IV) adsorción de protones.

8.6.2. Medición del área electroactiva de $Au@Pt_{0.1}/C$

En la *Figura 8.18* se muestra el voltamperograma típico de NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ obtenido una vez aplicado el método de *adsorción-redisolución anódica de CO* descrito en la **Sección 8.3.3**.

En el caso de las NP $Au@Pt_{0.1}/C$ presentan un comportamiento similar que las NPs de Pt/C (Figura 8.9a) con la diferencia que la intensidad del pico I es menor, nuevamente este comportamiento se debe a la disminución en la cantidad de Pt en el catalizador.

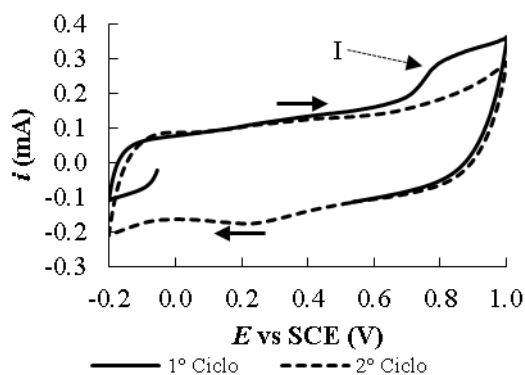


Figura 8.18. Curvas de Adsorción-Redisolución Anódica de CO para NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ en una solución $0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$ donde I) es desorción de CO .

La carga asociada al proceso de desorción de CO de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ se calcula de la misma manera que en la Sección 8.3.3, en la Tabla 8.11 se muestran las áreas electroactivas obtenidas con el método de Adsorción-Redisolución Anódica de CO para NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 4, 1, 0.2$ y 0.1 , se puede observar como el área electroactiva disminuye conforme el contenido de Pt disminuye.

Tabla 8.11. Áreas electroactivas de los catalizadores Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 4, 1, 0.2$ y 0.1

Nanopartículas	Área (cm^2)
Pt/C	17.050
Au@Pt ₄ /C	8.202
Au@Pt ₁ /C	7.209
Au@Pt _{0.2} /C	3.871
Au@Pt _{0.1} /C	1.604

Los valores de corriente y resistencia correspondientes a la oxidación de ácido fórmico por VC, CA y EIS para las NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ serán normalizados utilizando el área electroactiva obtenida en la *Tabla 8.11*.

8.6.3. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación de ácido fórmico sobre $Au@Pt_{0.1}/C$

En la *Figura 8.19* se muestran los voltamperogramas de la oxidación del ácido fórmico sobre NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ a una velocidad de barrido de $0.05V/s$, la forma del voltamperograma difiere de las NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1$ y 4 , en lugar de dos picos de oxidación en el barrido de ida, las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ presentan sólo el pico de oxidación (I,II) en un potencial de $0.744V$, esto posiblemente se deba a un traslape de los picos I y II anteriormente mencionados asociados a la vía directa e indirecta de la FAO, el aumento de la densidad de corriente sobre NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ respecto de $Au@Pt_x/C$ puede deberse a la modificación de las propiedades electrónicas del Pt en el envoltente por el Au en el núcleo facilitando la oxidación del CO_{ads} . Por otro lado, el incremento de la densidad de corriente del pico I en el barrido en dirección postiva en las NPS $Au@Pt_x/C$ se debe a que la oxidación de CO_{ads} en la superficie se facilita conforme disminuye el contenido de Pt , la disminución de CO_{ads} aumenta los sitios activos disponibles para la FAO incrementando así la densidad de corriente [7, 8]. La densidad de corriente del pico (I, II) en las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ solo disminuye al alcanzar potenciales en los cuales la superficie de Pt se oxida ($0.744V$), lo cual indica que este catalizador facilita la oxidación de CO_{ads} promoviendo la vía directa de la FAO. Al invertir el barrido de potencial a $1V$ la corriente se mantiene positiva, pero

disminuye hasta un potencial de $0.744V$ donde la superficie oxidada de *Pt* empieza a reducirse y la densidad de corriente incrementa súbitamente hasta convertirse en el pico III de la *Figura 8.19*, este incremento súbito se debe a que en esta región de potencial la superficie no está bloqueada por CO_{ads} y los potenciales altos favorecen de la FAO por ambas vías, alcanzando un máximo cuando la superficie de *Pt* está completamente reducida.

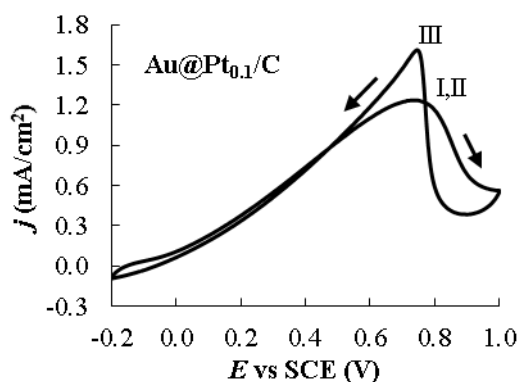


Figura 8.19. Curvas j vs E de NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$ de NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ donde II) Oxidación del $HCOOH$ por la vía directa e indirecta y III) Oxidación de ácido fórmico en una superficie limpia de *Pt* por la vía directa e indirecta.

Tabla 8.12. Densidad de corriente máxima (mA/cm^2) del pico III obtenida en las voltamperometrías cíclicas de diferentes NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$.

Experimento	Pt/C	Au@Pt4/C	Au@Pt1/C	Au@Pt0.2/C	Au@Pt0.1/C
1	0.3847	0.4475	0.3285	0.8377	1.6128
2	0.3523	0.4557	0.4308	0.8018	1.8190
3	0.3315	0.4635	0.3336	0.7266	1.7534
<i>Suma</i>	1.0686	1.3668	1.0929	2.3660	5.1852
<i>Media</i>	0.3562	0.4556	0.3643	0.7887	1.7284

Por último las densidades de corriente máximas obtenidas en NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ son mayores que las obtenidas en NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1$ y 4 tal y como se muestra en la *Tabla 8.12* por lo que las $Au@Pt_{0.1}/C$ muestran la mayor actividad catalítica de las NPs utilizadas.

8.6.4. Cronoamperogramas de la oxidación de ácido fórmico sobre $Au@Pt_{0.1}/C$

La *Figura 8.20* muestra las curvas j vs t obtenidas para NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$ aplicando diferentes potenciales constantes, durante 300 s, en una solución de $0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH$. Los comportamientos de las curvas para las NPs de $Au@Pt_{0.1}/C$, es similar al que presentan las NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$, mostrando una caída súbita de la densidad de corriente al inicio del experimento y tendiendo a volverse constante conforme avanza el tiempo.

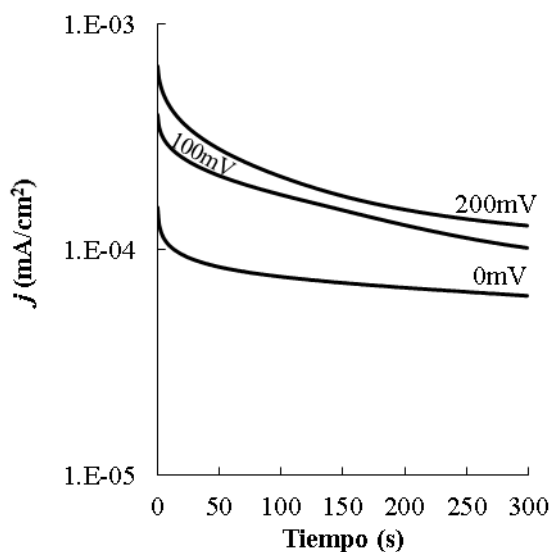


Figura 8.20. Curvas j vs t utilizando $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ a diferentes potenciales aplicados durante un tiempo de 300s de $Au@Pt_{0.1}/C$.

En la *Tabla 8.13* se muestran las densidades de corriente al final de los 300s para las NPs de *Pt/C* así como para las de *Au@Pt_x/C* incluyendo $x = 0.1$, en dicha tabla se observa que el valor de la j aumenta conforme se aumenta el valor del potencial de $0V$ a $0.1V$ y $0.2V$, lo cual está relacionado con la actividad electroquímica del catalizador, mayor valor de densidad de corriente corresponde con una mayor conversión de ácido fórmico. Adicionalmente se observa que la densidad de corriente más alta se obtiene cuando se utiliza *Au@Pt_{0.1}/C*.

Tabla 8.13. Valores de las densidades de corriente (mA/cm^2) para diferentes NPs en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ después de 300 segundos con la técnica de cronoamperometría a diferentes potenciales.

<i>E vs SCE (V)</i>	<i>Pt/C</i>	<i>Au@Pt₄/C</i>	<i>Au@Pt₁/C</i>	<i>Au@Pt_{0.2}/C</i>	<i>Au@Pt_{0.1}/C</i>
0	0.0013	0.0033	0.0005	0.0274	0.0627
0.10	0.0098	0.0088	0.0035	0.1098	0.1023
0.20	0.0255	0.0151	0.0085	0.1178	0.1283

8.6.5. Espectros de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico en *Au@Pt_{0.1}/C*

Para diferenciar los procesos existentes en la oxidación de ácido fórmico sobre NPs *Au@Pt_{0.1}/C* se obtuvieron espectros de impedancia electroquímica bajo las mismas condiciones presentadas utilizadas anteriormente. En la *Figura 8.21* se muestran los diagramas de Nyquist de la FAO en NPs *Au@Pt_{0.1}/C*, donde el comportamiento es similar al de las NPs de *Pt/C* y *Au@Pt_x/C* presentando tres zonas de potencial en los diagramas de Nyquist; las tres zonas se asocian a los procesos descritos en la **Sección 8.3.6**, a diferencia de los espectros EIS anteriores el semicírculo en altas frecuencias se observa de manera clara y es de un tamaño un poco menor que el de bajas frecuencias. Esto es de notar ya que en los espectros EIS de *Pt/C* y *Au@Pt_x/C* el semicírculo en bajas frecuencias es mucho mayor comparado con el de altas frecuencias, el hecho de que ambos semicírculos en los espectros EIS de *Au@Pt_{0.1}/C* sean de magnitud similar en bajos potenciales ($0V$ a $0.4V$) significa

que los procesos ocurren con aproximadamente la misma facilidad, por lo que ya no está restringida la vía indirecta de la FAO como en los catalizadores Pt/C y $Au@Pt_x/C$ debido a la presencia de CO_{ads} .

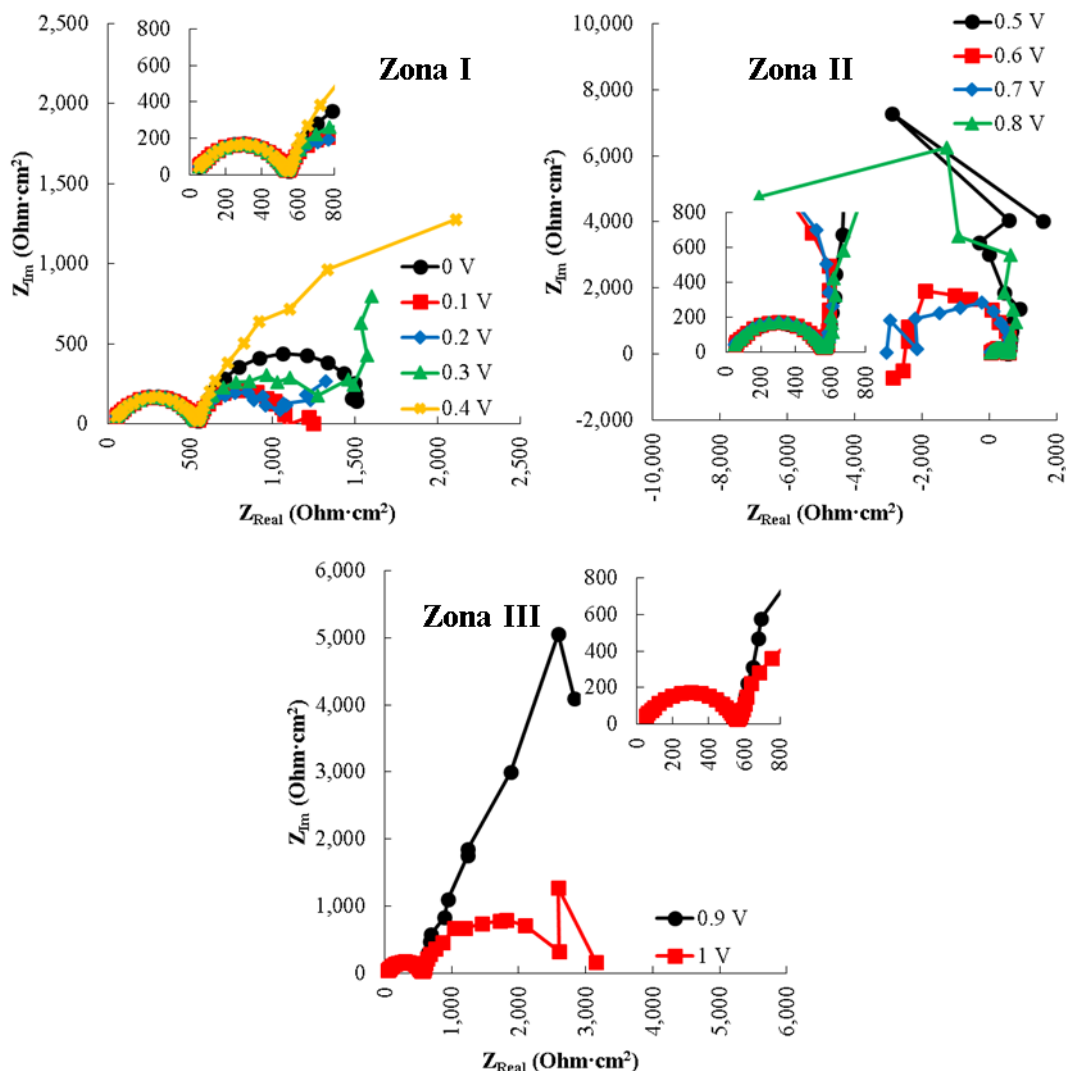


Figura 8.21. Diagramas de Nyquist de la oxidación de ácido fórmico en una solución $0.5M HCOOH + 0.5M H_2SO_4$ usando NPS $Au@Pt_{0.1}/C$ como catalizador.

Una vez que se presentan en conjunto los espectros de impedancia electroquímica de las NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ se pueden observar tendencias en los comportamientos de las R_{tc} asociadas a la vía directa de la FAO en altas frecuencias y a la oxidación de CO en bajas

frecuencias, conforme se disminuye la cantidad de Pt en las NPs $Au@Pt_x/C$ el diámetro del semicírculo asociado a la oxidación de CO disminuye, lo cual a su vez permite que la vía directa de la FAO ocurra con mayor facilidad al tener mayor cantidad de sitios activos libres de CO_{ads} para llevarse a cabo, disminuyendo la Rtc asociada a la vía directa de la FAO, esto concuerda con los resultados obtenidos en los voltamperogramas cíclicos en los cuales se puede observar como el pico de oxidación I asociado a la vía directa de la FAO se va incrementado al disminuir el valor de x en las NPs $Au@Pt_x/C$; además, el catalizador que presenta el menor diámetro de semicírculo para la oxidación de CO es el $Au@Pt_{0.1}/C$ donde ambas vías presentan diámetros de semicírculos competitivos concordando con lo obtenido en el voltamperograma cíclico para la FAO de estas NPs donde no se puede distinguir entre el pico de oxidación I y II asociados con la vía directa e indirecta de la FAO.

8.7. Análisis estadístico de la actividad catalítica de las NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x=4, 1, 0.2$ y 0.1 .

Una vez realizada la caracterización electroquímica de la actividad catalítica de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica es posible realizar un segundo análisis estadístico usando ANOVA para determinar si los errores experimentales influyen en nuestros resultados de la actividad catalítica obtenida.

De la *Tabla 8.13* se tiene que:

$$\begin{aligned}
 a &= 5 \\
 n &= 3 \\
 N &= 15 \\
 \bar{y}_{..} &= 0.7386 \\
 \bar{y}_1 &= 0.3562 \\
 \bar{y}_2 &= 0.4556 \\
 \bar{y}_3 &= 0.3643 \\
 \bar{y}_4 &= 0.7887 \\
 \bar{y}_5 &= 1.7284
 \end{aligned}$$

Por lo que nuestra Tabla de ANOVA para las NP Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 4, 1, 0.2$ y 0.1 se muestra en la *Tabla 8.14*:

Utilizando una hipótesis nula similar a la utilizada en la *Sección 8.5* que no existen diferencias significativas entre las actividades catalíticas de las diferentes NPs:

$$H_0 : \mu_{Pt/C} = \mu_{Au@Pt_4/C} = \mu_{Au@Pt_1/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C} = \mu_{Au@Pt_{0.1}/C}$$

Tabla 8.14. Tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0
Entre NPs	$SS_{Tratamientos} = 4.0459$	4	1.0115	$F_0 = 274.5827$
Error entre repeticiones	$SS_E = 0.0368$	10	0.0037	
Total	$SS_T = 4.0828$	14		

El valor de la distribución F para diferentes niveles de confianza, así como, la comparación con el estadístico de prueba F_0 de la *Tabla 8.15* se muestran en la *Tabla 8.15*.

Tabla 8.15. Valores de la distribución F para diferentes niveles de confianza con 4 grados de libertad en el numerador y 10 grados de libertad en el denominador y comparación con el estadístico de prueba $F_0 = 274.5827$ de la *Tabla 8.16*.

Nivel de confianza (%)	F^*	Comparación
75%	1.59	<
90%	2.61	<
95%	3.48	<
97.5%	4.47	<
99%	5.99	<

* Los valores de la distribución F fueron tomados de “*Diseño y análisis de experimentos*, Douglas Montgomery 2ª Ed, México, Limusa Wiley, 2008”.

En la *Tabla 8.15* se observa que para un nivel de confianza de 99% podemos decir que existen diferencias significativas en las actividades catalíticas de al menos una de las NPs debido a la modificación de la cantidad de *Pt* en NPs $Au@Pt_x/C$ y no a los errores experimentales que se pudiesen haber llevado a cabo durante la caracterización, ahora se procede a determinar cuáles NPs difieren en sus actividades catalíticas entre sí.

Se utiliza nuevamente la **prueba t de dos muestras** para realizar una comparación de la actividad catalítica de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ contra la de las NPs Pt/C , $Au@Pt_4/C$, $Au@Pt_1/C$ y $Au@Pt_{0.2}/C$ donde las hipótesis nulas son que no existen diferencias significativas entre las actividades catalíticas de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ y las demás NPs sintetizadas, sólo se efectúa el cálculo para las parejas posibles entre NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ y las demás NPs.

$$H_{0,7} : \mu_{Au@Pt_{0.1}/C} = \mu_{Pt/C}$$

$$H_{0,8} : \mu_{Au@Pt_{0.1}/C} = \mu_{Au@Pt_4/C}$$

$$H_{0,9} : \mu_{Au@Pt_{0.1}/C} = \mu_{Au@Pt_1/C}$$

$$H_{0,10} : \mu_{Au@Pt_{0.1}/C} = \mu_{Au@Pt_{0.2}/C}$$

La *Tabla 8.16* muestra el cálculo del estadístico de prueba $|t_0|$ para los pares de NPs con las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$, mientras que la *Tabla 8.17* muestra la comparación del estadístico de prueba obtenido en la *Tabla 8.16* contra el valor del estadístico t a diferentes valores de α . De la *Tabla 8.17* podemos observar que para un nivel de confianza de 99.95% podemos asegurar que existen diferencias significativas entre las actividad catalítica de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$ con respecto de las demás NPs sintetizadas en este trabajo, debido al rechazo de la hipótesis nula, por lo que podemos asegurar que la diferencia en las actividades catalíticas se debe a la reducción en la cantidad de *Pt* en la NP $Au@Pt_{0.1}/C$.

Tabla 8.16. Tabla de cálculo de $|t_0|$ para pares de NPs.

Pareja	NP 1	NP 2	S_1^2	S_2^2	S_p^2	S_p	$ t_0 $
7	$Au@Pt_{0.1}/C$	Pt/C	0.0111	0.0007	0.0059	0.0769	17.8527
8	$Au@Pt_{0.1}/C$	$Au@Pt_4/C$	0.0111	0.0001	0.0056	0.0747	17.0371
9	$Au@Pt_{0.1}/C$	$Au@Pt_1/C$	0.0111	0.0066	0.0089	0.0942	14.4819
10	$Au@Pt_{0.1}/C$	$Au@Pt_{0.2}/C$	0.0111	0.0032	0.0072	0.0846	11.1082

Tabla 8.17. Comparación del estadístico de prueba $|t_0|$ con el valor del estadístico t a diferentes grados de confianza. *

Pareja	$ t_0 $	$t_{0.40}$ = 0.271	$t_{0.25}$ = 0.741	$t_{0.1}$ = 1.533	$t_{0.05}$ = 2.132	$t_{0.025}$ = 2.776	$t_{0.01}$ = 3.747	$t_{0.005}$ = 4.604	$t_{0.0025}$ = 5.598	$t_{0.001}$ = 7.173	$t_{0.0005}$ = 8.610
7	17.8527	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
8	17.0371	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
9	14.4819	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
10	11.1082	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>

* Los valores de la distribución F fueron tomados de “Diseño y análisis de experimentos, Douglas Montgomery 2ª Ed, México, Limusa Wiley, 2008”.

Al observar la *Tabla 8.13* se puede notar que la tendencia esperada se obtuvo, al disminuir la cantidad de Pt en las NPs $Au@Pt_x/C$ se aumentó la densidad de corriente de pico III, esta tendencia se puede observar con mayor claridad en la *Figura 8.22* donde se graficó la densidad de corriente de pico III de las NPs $Au@Pt_{0.1}/C$, así como las mostradas en la *Figura 8.13*, este aumento en la densidad de corriente no se debe a un efecto de área como ya se ha mostrado, sino debe estar relacionado con la modificación de las propiedades electrónicas del Pt por el núcleo de Au , con un claro efecto de la cantidad de Pt en el envolvente.

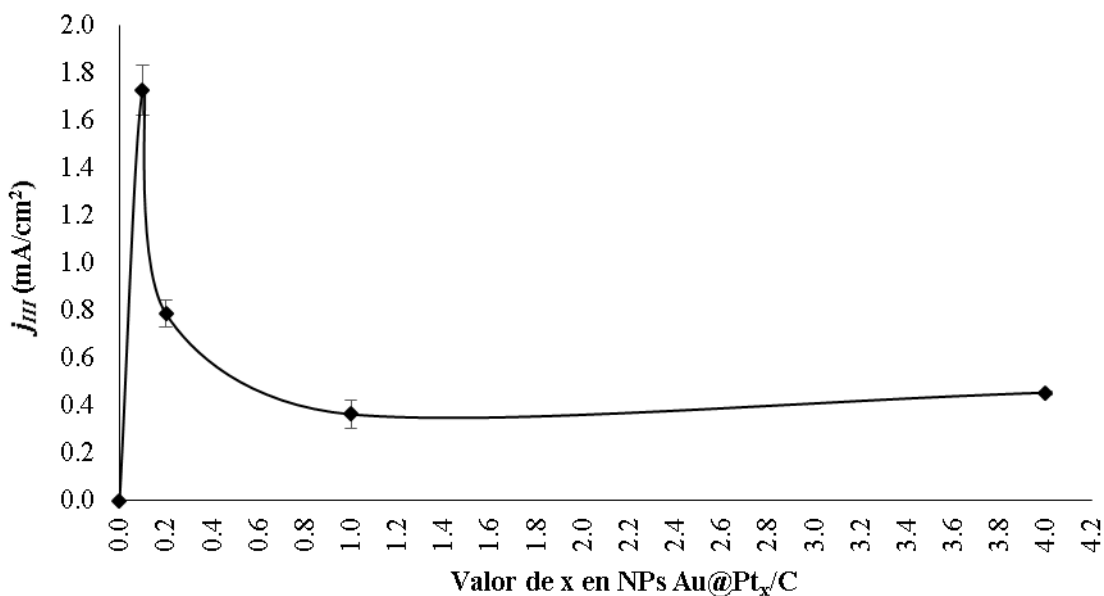


Figura 8.22. Variación de j_{III} vs x utilizando NPs $Au@Pt_x/C$ con líneas suavizadas y barras de error.

8.8. Conclusiones

Se sintetizaron NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.2, 1$ y 4 mediante métodos coloidales, las imágenes de STEM de las NPs muestran una forma esférica y tamaño homogéneo con un diámetro promedio de 10.7, 15, 20.2, y 32.9 respectivamente. El análisis mediante DRX mostró que las NPs tienen estructura cristalina y presentan planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a una estructura FCC.

Por medio de la voltamperometría cíclica se determinó que en las NPs de Pt/C y $Au@Pt_x/C$ con $x = 0.1, 0.2, 1$ y 4 , la intensidad de los picos de oxidación de ácido fórmico son función del catalizador, la densidad de corriente en todos los casos se incrementa al disminuir la cantidad de Pt (x), en particular el catalizador $Au@Pt_{0.1}/C$ presenta la mayor actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico, donde el aumento de la densidad de corriente del pico III puede deberse al incremento de la oxidación del ácido fórmico por la vía directa. Esto se corrobora con los experimentos por cronoamperometría donde se obtuvo que la densidad de corriente de oxidación en estado estacionario se incrementa al disminuir la cantidad de Pt . Mediante el análisis estadístico se concluyó que la actividad catalítica se debe a la variación de la cantidad de Pt en el envoltorio y no al error experimental asociado.

Con el análisis por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se determinó que la forma de los espectros de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico en NPs Pt/C y $Au@Pt_x/C$ son función del potencial; se determinó que las resistencias asociadas a la vía directa e indirecta de oxidación de ácido fórmico disminuyen al disminuir la cantidad de Pt en el envoltorio en las NPs $Au@Pt_x/C$. En particular, el catalizador $Au@Pt_{0.1}/C$ presenta la menor resistencia para la oxidación de la FAO, por lo que este catalizador posee la mejor actividad electrocatalítica y puede ser utilizado en una celda de ácido fórmico.

9. Anexos

9.1. Voltamperometría cíclica de NPs $Au@Pt_x/C$ en H_2SO_4 en una ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V

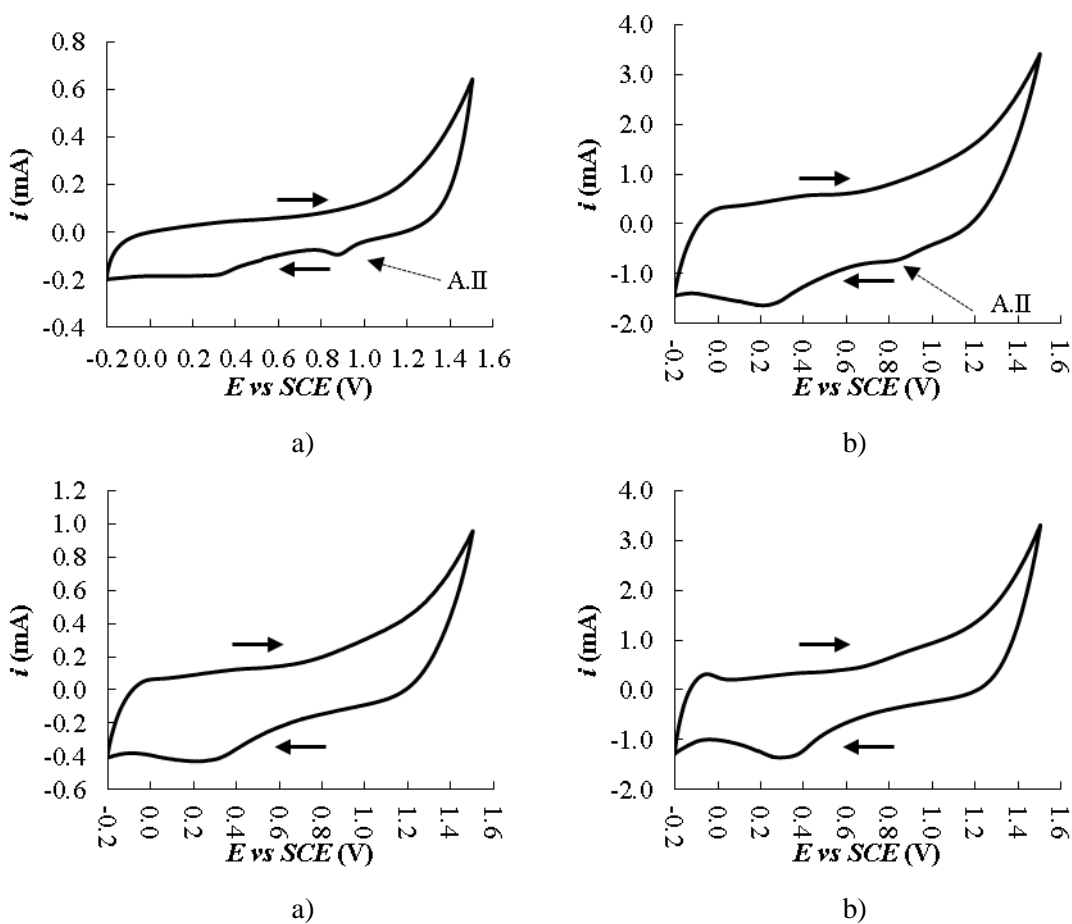


Figura 8.23. Curvas i vs E en una solución $0.5M H_2SO_4$ a una velocidad de barrido de potencial de $0.05 V/s$, para NPs de: a) $Au@Pt_{0.1}/C$, b) $Au@Pt_{0.2}/C$, c) $Au@Pt_1/C$ y d) $Au@Pt_4/C$. El pico A.II corresponde a la reducción de oro.

En la *Figura 8.23* se puede observar como el pico de reducción de óxido de Au (A.II) solo se observa cuando la cantidad de Pt en el envolvente de las NPs $Au@Pt_x/C$ es pequeña, menor que en las NPs $Au@Pt_{0.2}/C$ (*Figura 8.24a*), esto es evidencia de la formación de la estructura núcleo-envolvente.

10. Bibliografía

- [1] W. B. Jensen, *Classic Voltaic Cells*, Ohio, Estados Unidos: Oesper Collections Universidad de Cincinnati, 2015.
- [2] *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, West Virginia : EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- [3] D. Janzen y M. Mozzafarian, «ADVANCED FUEL CELL ENERGY CONVERSION SYSTEMS,» *Energy Conversion and Management*, vol. 38, n° 10-13, p. 957–967, 1997.
- [4] U. Cano Castillo, «Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente via electroquímica,» *Boletín IIE*, Cuernavaca, Morelos, Mexico, 1999.
- [5] A. Salvatore Aricò, B. Vincenzo y A. Vincenzo, *Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives*, in *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [6] C. Rice, S. Ha, R. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski y T. Barnard, «Direct formic acid fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 111, pp. 83-89, 2002.
- [7] C. Rise, S. Ha, R. I. Masel y A. Wickowski, «Catalyst for direct formic acid fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 115, pp. 229-235, 2003.
- [8] M. Weber, J. T. Wang, S. Wasmus y R. Savinell, «Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 158-160, 1996.
- [9] F. Seland, R. Tunold y D. A. Harrin, «Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 6851–6864, 2008.
- [10] X. Yu y P. G. Pickup, «Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC),» *Journal of Power Sources*, vol. 182, pp. 124-132, 2008.
- [11] K. Kordesch y G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, Federal Republic of Germany,: VCH, 1996.

- [12] D. C. Martínez Casillas, G. Vázquez Huerta, J. F. Pérez Robles y O. Solorza Feria, «Electrocatalytic reduction of dioxygen on PdCu for polymer electrolyte membrane fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 4468–4474, 2011.
- [13] G. Ramos Sánchez, A. Santanta Salinas, G. Vázquez Huerta y O. Solorza Feria, «Electrochemical Impedance Study and Performance of PdNi Nanoparticles as Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell,» *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 13, pp. 213-217, 2010.
- [14] S. Ha, R. Larsen y R. Masel, «Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells,» *Journal of Power sources*, vol. 144, pp. 28-34, 2005.
- [15] X. Yu y P. G. Pickup, «Novel Pd–Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 279-284, 2009.
- [16] X. Wang, Y. Tang, Y. Gao y T. Lu, «Carbon-supported Pd–Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell,» *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 784-788, 2008.
- [17] R. S. Jayashree, J. S. Spendelowa, J. Yeomb, C. Rastogi, M. A. Shannon y P. Kenis, «Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyst structures for direct formic acid micro fuel cells,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 4674–4682, 2005.
- [18] L. Dongwei, M. Fanhui, H. Wangd y J. Xiaojian, «Nanoporous AuPt alloy with low Pt content: a remarkable,» *Electrochimica Acta*, vol. 190, pp. 852-861, 2016.
- [19] Y. Hongzhou, D. Lin, X. Dan y F. Jiye, «Electrooxidation of methanol and formic acid on PtCu nanoparticles,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 8000-8004, 2010.
- [20] G. Vázquez Huerta, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, E. Garfias-García y J. I. Aldana-González, «Effect of Core Composition in AuxCuy@Pt/C for the Methanol,» *Electrocatalysis*, 2016.
- [21] M. bradovi'c, J. Rogan, A. Tripkovi'c, A. Gautam y V. Radmilovi'c, «Formic acid oxidation on Pt–Au nanoparticles: Relation between the catalyst,» *Journal of Power Sources*, vol. 197, pp. 72-79, 2012.
- [22] R. Feng, M. Li y J. Liu, «Synthesis of core–shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 406, pp. 6-12, 2008.
- [23] W. Liu y J. Huang, «Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst,» *Journal of Power Sources*, vol. 189, pp. 1012-1015, 2009.
- [24] J.-H. Choi, K.-J. Jeong, Y. Dongb, J. Hanb, T.-H. Lim, J.-S. Lee y Y.-E. Sung, «Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 71-75, 2006.
- [25] R. Felix Navarro, «Bimetallic Pt-Au nanoparticles supported on multi-wall carbon,» *Renewable Energy*, vol. 87, pp. 31-41, 2016.

- [26] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, Principios de análisis instrumental, Mexico D.F.: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc., 2008.
- [27] C. Dong, T. Qian, W. L. Ling, L. Shao Xiong, C. Yan Xia y Y. Shen, «Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes,» *Electrocatalysis*, vol. 2, pp. 207-219, 2011.
- [28] J. Won Suk, H. Jonghee y S. Ha, «Analysis of palladium-based anode electrode using electrochemical impedance spectra in direct formic acid fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 53-59, 2007.
- [29] S. Uhm, S. Taik Chung y J. Lee, «Characterization of direct formic acid fuel cells by Impedance Studies: In comparison of direct methanol fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 178, pp. 34-43, 2008.
- [30] M. D. Obradovic, A. V. Tripkovic y S. L. Gojkovic, «The origin of high activity of Pt–Au surfaces in the formic acid oxidation,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 204-209, 2009.
- [31] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián y P. (E. Perez Peña, «Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry,» *Journal of chemical education*, vol. 77, n° 9, pp. 1195-1197, 2000.
- [32] J. V. Perales-Rondón, E. Herrero y J. M. Feliu, «On the activation energy of the formic acid oxidation reaction on platinum electrodes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 742, pp. 90-96, 2015.
- [33] Z.-B. Wang, Y.-Y. Chu, A.-F. Shao, P.-J. Zuo y G.-P. Yin, «Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium,» *Journal of Power Sources*, vol. 190, pp. 336-340, 2009.
- [34] F. Seland, R. Tunold y D. A. Harrington, «Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 18, pp. 3827-3840, 2006.
- [35] G.-X. Cai, J.-W. Guo, J. Wang y S. Li, «Negative resistance for methanol electro-oxidation on platinum/carbon (Pt/C) catalyst investigated by an electrochemical impedance spectroscopy,» *Journal of Power Sources*, vol. 276, pp. 279-290, 2015.
- [36] N. M. Marković y P. N. Ross Jr., «Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts,» *Surface Science Reports*, vol. 45, pp. 117-229, 2002.
- [37] Flinn Scientific, Inc., «Ruby Red Colloidal Gold,» *FLINN SCIENTIFIC CHEM FAX!*, n° 95032, pp. 1-6, 2009.
- [38] M. Jun y A. Ikuo, «Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3381-3386, 2001.
- [39] D. C. Azevedo, A. L. Pinheiro, R. Torresi y E. Gonzalez, «Impedance study of the oxidation of CO on polycrystalline platinum,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 532, pp. 43-48, 2002.

- [40] T. Gojuki, Y. Numata, Y. Mokouyama y H. Okamoto, «Hidden negative differential resistance in the oxidation of formic acid on platinum,» *Electrochimica Acta*, vol. 129, pp. 142-151, 2014.
- [41] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, Singapore: John Wiley and Sons, 1980.
- [42] E. Barsoukov y J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.