



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

TESIS

**"DISEÑO DE ELECTRO-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOBRE MATERIALES DE CARBONO
NANOESTRUCTURADO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE"**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M.C. David Macias Ferrer

Director de tesis
Dr. José Aarón Melo Banda

Co-director de tesis
Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Altamira, Tamaulipas

Junio 2018

Cd. Madero, Tamps; a 07 de Junio de 2018.

OFICIO No.: U3.082/18

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

M.C. DAVID MACÍAS FERRER
NO. DE CONTROL D86070090
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL 1:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 2:	DR. JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ
VOCAL 3:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"DISEÑO DE ELECTRO-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOBRE MATERIALES DE CARBONO
NANOESTRUCTURADO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®



DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
**ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'URG' mdsd



Agradecimientos

A mis padres, por su apoyo incondicional

A mis hijos Irina Charity y David Mijhail Jesus

A mis asesores, Dr. José Aarón Melo Banda y Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por todo el apoyo y orientación que siempre me brindaron a lo largo de este proyecto

Al personal académico de la División de Posgrado e Investigación, del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y del Instituto Tecnológico de Cancún que de una manera u otra contribuyeron a la caracterización de los materiales sintetizados

Al CONACYT, por su valioso apoyo económico, que sin él, no hubiese sido posible la realización de este proyecto

A mi compañera Dra. Mayda Lam Maldonado por su valiosa colaboración en la redacción de artículos científicos

A todas aquellas amistades que me apoyaron incondicionalmente todo este tiempo

Contenido

	Página
Contenido	iii
Tablas y figuras	vii
Resumen	xvii
Abstract	xviii
Símbolos y abreviaturas	xix
Introducción	1
Capítulo I Marco Teórico	
1.1. Celdas de combustible.....	8
Historia de las celdas de combustible.....	8
Celdas de combustible: Generalidades.....	13
Las celdas de combustible como energía alternativa.....	17
1.2. Celdas de combustible de metanol directo	18
El metanol.....	18
Configuración de una celda de combustible de metanol directo	18
Reacciones electroquímicas ideales.....	20
1.3. Electrocatalisis y la electro-oxidación de metanol	20
Electrocatalisis.....	20
El mecanismo de electro-oxidación de metanol	21
1.4. Electrocatalizadores para CCMD	31
1.4.1. Generalidades	31
1.4.2. La fase activa de un electrocatalizador.....	33
El platino.....	33

Los sistemas de nanopartículas metálicas como fase activa para ECAT's	34
1.4.3. Soporte catalítico de un electrocatalizador para CCMD	35
Negro de carbón.....	36
Materiales de carbono mesoporoso	37
Alótropos del carbono	38
Nanotubos de carbono (NTC).....	39
Fabricación de nanotubos de carbono	40
Nanomoldeo.....	40
Materiales de carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo	41
Óxido de grafeno (GO).....	45
Uso de los MCM como soporte catalítico en ECAT's	47
1.5. Síntesis de electro-catalizadores para CCMIP y CCMD	48
Generalidades	48
Funcionalización del soporte catalítico para nanopartículas metálicas en ECAT	48
Sales precursoras de metales de transición en ECAT	49
Agentes reductores y estabilizadores.....	49
1.6. Mediciones electroquímicas en la electro-oxidación de metanol	50
Actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol	50
Voltametría cíclica.....	51
Área electroquímicamente activa	54
Corriente potencioestática. Pruebas de durabilidad	55
Estabilidad	55
Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	56
1.7. Proyecto 5261.14-P	58
1.7.1. Antecedentes.....	58
1.7.2. Planteamiento del problema	60
1.7.3. Propuesta tecnológica para el proyecto 5261-P.....	60

1.7.4. Hipótesis	60
1.7.5. Objetivos.....	61
1.7.5.1. Objetivo general	61
1.7.5.2. Objetivos específicos.....	61
1.7.6. Metas	62
1.7.7. Justificación.....	62
Bibliografía del Capítulo I.....	64

Capítulo II Metodología

2.1. Síntesis y funcionalización de carbono micro/nano estructurado	75
2.2. Síntesis de óxido de grafeno (GO)	78
2.3. Síntesis de los electro-catalizadores basados en Pt	78
2.3.1. Síntesis de los electro-catalizadores Pt/MNC y Pt/rGO	79
2.3.2. Síntesis de PtCo/MNC, PtFe/MNC, PtCo/rGO y PtFe/rGO	79
2.4. Técnicas de caracterización	80
2.4.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR)	80
2.4.2. Espectroscopia Raman.....	81
2.4.3. Fisisorción de nitrógeno	81
2.4.4. Difracción de rayos X.....	81
2.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	82
2.4.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	82
2.4.6.1. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	83
2.4.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	83
2.5. Mediciones electroquímicas	83
2.5.1. Preparación de los electrodos y electrolitos de trabajo.....	84
2.5.2. Voltametría cíclica en 1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	84
2.5.3. Voltametría cíclica en 0.5 M H ₂ SO ₄	85

2.5.4. Cronoamperometría (CA).....	85
2.5.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	85
Bibliografía del Capítulo II.....	86
Capítulo III Resultados y discusiones	
3.1. Materiales sintetizados	88
3.2. Técnicas de caracterización aplicadas	88
3.2.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier	88
3.2.2. Fisisorción de nitrógeno	91
3.2.3. Difracción de rayos X.....	95
3.2.4. Espectroscopía Raman.....	103
3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	107
3.2.6. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	122
3.2.7. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	127
3.2.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	139
3.3. Mediciones electroquímicas	145
3.3.1. Voltametría cíclica en 1M CH ₃ OH + 0.5M H ₂ SO ₄ y cicleabilidad.....	145
3.3.2. Voltametría cíclica en 0.5 M H ₂ SO ₄	163
3.3.3. Cronoamperometría.....	167
3.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	174
Bibliografía del Capítulo III	192
Conclusiones	202
Productividad Académica	203
Anexo 1	209

Tablas y Figuras

Tabla	Descripción	Página
I.1.	Algunas propiedades importantes del hidrógeno.....	4
1.1.	Clasificación de las celdas de combustible.....	14
1.2.	Algunas propiedades importantes del metanol.....	18
1.3.	Algunas propiedades del platino.....	33
1.4.	Tipos de materiales de negro de carbón.....	37
1.5.	Propiedades físicas y electroquímicas de los electro-catalizadores que tuvieron elevada actividad catalítica en el proceso de oxidación del metanol a temperatura ambiente.....	59
2.1.	Notación y descripción de los materiales sintetizados.....	75
3.1.	Descripción de los materiales sintetizados.....	88
3.2.	Propiedades Texturales de SBA-15, C-SBA-15, MNC y MNC Oxidados.....	92
3.3.	Propiedades Texturales de grafito, GrO y GO.....	93
3.4.	Propiedades texturales de todos los electro-catalizadores.....	94
3.5.	Estimación de la distancia interplanar y tamaño promedio de nanocrystal de todos los electrocatalizadores.....	103
3.6.	Estimación del índice I_D/I_G y el parámetro L_a de los soportes catalíticos y sus materiales precursores.....	105
3.7.	Estimación del índice I_D/I_G y el parámetro L_a de todos los electrocatalizadores.....	106
3.8.	Líneas espectrales y estados de oxidación de Si y O.....	108
3.9.	Líneas espectrales y estados de oxidación de Si, O y C.....	109
3.10.	Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O en MNC.....	110
3.11.	Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O del Grafito.....	110
3.12.	Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O del GO.....	112
3.13.	Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, C y O de Pt/MNC.....	113

3.14. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, C y O de Pt/rGO.....	115
3.15. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Co, C y O de PtCo/MNC	116
3.16. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Co, C y O de PtCo/rGO	118
3.17. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Fe, C y O de PtFe/MNC.....	120
3.18. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Fe, C y O de PtFe/rGO.....	121
3.19. Composición elemental promedio de MNC oxidados y sus precursores	122
3.20. Composición elemental promedio de GO y sus precursores	123
3.21. Composición elemental promedio nominal y experimental de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC	125
3.22. Composición elemental promedio nominal y experimental de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO	126
3.23. Estimación del tamaño promedio de nanocrystal y de nanopartículas para todos los catalizadores	143
3.24. Resumen de propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados.....	144
3.25. Parámetros electroquímicos de todos los ECAT's en el proceso de voltametría cíclica a 20 mV/s, 20 ciclos en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH.....	162
3.26. Principales parámetros electroquímicos en los modelos de aproximación no lineal compleja de los ECAT's en el proceso de EIS a 0.4 V	189

Figura	Descripción	Página
I.1.	Algunos medios de generación de energías alternativas: a) solar b) eólica c) biomasa d) celdas de combustible.....	5
I.2.	Cartuchos de CCMD para dispositivos portátiles de Direct Methanol Fuel Cell Corporation	5
I.3.	Para el periodo 2010-2015 a) Fabricación de FCSS por aplicación b) Megawatts producidos por aplicación en el mercado.....	6
1.1.	a) Sir William Grove; b) Batería de gas de Grove	8
1.2.	a) Friedrich W. Ostwald; b) Celda de Ostwald	9
1.3.	a) Celda alcalina de Bacon; b) Thomas F. Bacon.....	9

1.4. a) Dr. Karl Kordesch; b) Sistema AFC para las naves Apollo; c) Celda AFC con catalizadores de plata	10
1.5. Coche y motocicleta impulsadas por celdas de combustible AFC desarrolladas por Kordesch	11
1.6. a) Thomas Grubb (izq.) y Leonard Niedrach (der.); b) Sistema PEM para la nave Gemini 7	11
1.7. a) Surya Prakash; b) George A. Olah; c) Celda de metanol directo elaborada por la NASA en el 2011	12
1.8. Principio de operación de una celda de combustible.....	14
1.9. Componentes de una celda de combustible.....	15
1.10. Sobretensiones en una celda de combustible.....	17
1.11. Funcionamiento de una CCMD.....	19
1.12. Portada de la obra de R. Schreiner y celda electroquímica empleada	21
1.13. a) Curvas de polarización y b) Curvas de corriente no estacionaria en la electro-oxidación de metanol.....	22
1.14. Celda de tres electrodos empleada por Breiter y perfil de corriente vs voltaje cíclico en la ROM.....	22
1.15. Actividad catalítica de Pt, Ir, Rh y Pd en la ROM en medio ácido	23
1.16. Primer esbozo de Bagotzky del mecanismo de la ROM	24
1.17. Mecanismo de electro-oxidación de metanol en medio ácido.....	24
1.18. Espectros de impedancia electroquímica y circuito equivalente en la obra de R.D. Armstrong.....	25
1.19. Aclaración de la evolución del H ₂ en la obra de D.R. Lowde.....	26
1.20. Esquema estructural del carbono vítreo según Van der Linden	27
1.21. a) Mecanismo de oxidación de metanol y b) Espectros XPS del Pt.....	28
1.22. Voltamperograma de la electro-oxidación de metanol en medio ácido	29
1.23. Detalle de las partes del ánodo en una CCMD	32
1.24. Imagen SEM de un MME en una CCMD	32
1.25. a) Pt/Carbono mesoporoso b) PdFe/Negro de carbón c) PtRuMo/Grafeno d) PtPd/nanotubos de carbono e) PtRu no soportado f) PtRu/nanofibras de carbono.....	33

1.26.	Escalas métricas en la estructura del platino	34
1.27.	Tipos de nano-partículas bimetálicas	35
1.28.	Funcionamiento de una CCMIP con alta y baja carga de platino	36
1.29.	Alótropos del carbono: a) Diamante, b) Grafito, c) Grafeno y d) Fullerenos	38
1.30.	Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.....	40
1.31.	Pasos del proceso de nanomoldeo	41
1.32.	Esquema general para la obtención de materiales de carbono mesoporosos ordenados por nanomoldeo.....	42
1.33.	Formas que pueden adoptar los materiales de carbono mesoporosos ordenados del tipo CMK	42
1.34.	Imágenes TEM de a) CMK-3 b) CMK-5	43
1.35.	Estructura hexagonal altamente simétrica y ordenada de los materiales CMK-3 y CMK-5	43
1.36.	Mecanismo de reacción en la formación de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{SiF}_6]$	45
1.37.	Mecanismo de reacción en la formación de Na_2SiO_3	45
1.38.	Esquema de producción de óxido de grafeno	46
1.39.	Grupos funcionales sobre un nanotubo de carbono	49
1.40.	a) Potenciostato/galvanostato, b) EDR, c) Celda de tres electrodos	51
1.41.	Voltamperograma típico en la electro-oxidación del metanol.....	52
1.42.	Voltamperograma típico para la medición de la ASEA en medio ácido	54
1.43.	Cronoamperogramas típicos a potencial constante en un electrolito compuesto de ácido sulfúrico y metanol.....	55
1.44.	Cicleabilidad de un electro-catalizador en la electro-oxidación de metanol	56
2.1.	Síntesis del material SBA-15	76
2.2.	Síntesis del material MNC	77
2.3.	Proceso de funcionalización de MNC	78
2.4.	Síntesis de óxido de grafeno	78
2.5.	Síntesis de Pt/MNC y Pt/rGO	79
2.6.	Esquema de síntesis de electrocatalizadores bimetálicos	80

3.1. Espectros FTIR de a) SBA-15; b) C-SBA-15; c) MNC y d) MNC después del proceso de oxidación	89
3.2. Espectros FTIR de a) Grafito; b) GrO y c) GO	90
3.3. Isotermas de adsorción-desorción de a) SBA-15; b) C-SBA-15; c) MNC y d) MNC oxidados.....	92
3.4. Isotermas de adsorción-desorción de a) Grafito; b) GrO y c) GO	93
3.5. Isotermas de adsorción-desorción de a) Pt/MNC; b) PtCo/MNC; c) PtFe/MNC; d) Pt/rGO; e) PtCo/rGO y f) PtFe/rGO	94
3.6. Difractogramas en ángulo bajo de SBA-15 y MNC	95
3.7. Difractograma en ángulo amplio del SBA-15	96
3.8. Difractogramas en ángulo amplio de MNC y grafito	97
3.9. Difractogramas en ángulo amplio de GrO, GO y grafito	98
3.10. Difractogramas en ángulo amplio de GrO, GO y grafito	99
3.11. Difractogramas en ángulo amplio de a) y b) PtCo/rGO; c) y d) PtCo/MNC.....	100
3.12. Difractogramas en ángulo amplio de a) y b) PtFe/rGO; c) y d) PtFe/MNC.....	101
3.13. Espectros Raman de a) Grafito y b) Grafeno.....	104
3.14. Espectros Raman de C-SBA-15, MNC, MNC Oxidados, grafito, GrO y GO	105
3.15. Espectros Raman de todos los electrocatalizadores.....	106
3.16. Espectros global XPS y de las especies Si2p y O1s del material SBA-15	107
3.17. Espectros global XPS y de las especies Si2p y C1s del material C-SBA-15	108
3.18. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del material MNC	109
3.19. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del Grafito	110
3.20. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del GO.....	111
3.21. Espectro global XPS de Pt/MNC.....	112
3.22. Espectros deconvolucionados de Pt4f _{7/2} , Pt4f _{5/2} , y C1s de Pt/MNC	113
3.23. Espectro global XPS de Pt/rGO.....	114
3.24. Espectros deconvolucionados de Pt4f _{7/2} , Pt4f _{5/2} , y C1s de Pt/rGO	114
3.25. Espectro global XPS de PtCo/MNC	115
3.26. Espectros XPS de Pt4f _{7/2} , Pt4f _{5/2} , Co2p _{1/2} , Co2p _{3/2} , C1s y O1s en PtCo/MNC	116

3.27. Espectro global XPS de PtCo/rGO	117
3.28. Espectros XPS de Pt4f _{7/2} , Pt4f _{5/2} , Co2p _{1/2} , Co2p _{3/2} , C1s y O1s en PtCo/rGO	117
3.29. Espectro global XPS de PtFe/MNC	119
3.30. Espectros XPS de Pt4f _{7/2} , Fe2p _{1/2} , Fe2p _{3/2} , C1s y O1s en PtFe/MNC	119
3.31. Espectro global XPS de PtFe/rGO	120
3.32. Espectros XPS de Pt4f _{7/2} , Pt4f _{5/2} , Fe2p _{1/2} , Fe2p _{3/2} , C1s y O1s en PtFe/rGO	121
3.33. Espectros EDS de SBA-15, C-SBA-15, MNC y MNC oxidados	122
3.34. Espectros EDS de grafito, GrO y GO	123
3.35. Porcentajes en peso de C y O de MNC oxidados y GO	124
3.36. Espectros EDS de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC	125
3.37. Espectros EDS de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO	126
3.38. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de SBA-15, CSBA-15 y MNC	128
3.39. Imágenes SEM a 80,000X y 120,000X del SBA-15 mostrando los canales abiertos en su estructura.....	128
3.40. Imágenes de mapeo del material SBA-15.....	129
3.41. Imágenes SEM a 35,000X y 60,000X del nanocomposito C-SBA-15.....	129
3.42. Imágenes de mapeo del material C-SBA-15.....	129
3.43. Imágenes SEM a 70,000X y 100,000X del soporte catalítico MNC.....	130
3.44. Imágenes de mapeo del material MNC.....	130
3.45. Imágenes SEM a 7,500X, 14,000X y 25,000X de Grafito, GrO y GO	131
3.46. Imágenes SEM a 4,500X y 15,000X del grafito.....	131
3.47. Imágenes de mapeo del grafito.....	132
3.48. Imágenes SEM a 23,000X y 60,000X del material GrO	132
3.49. Imágenes de mapeo del óxido de grafito	132
3.50. Imágenes SEM a 23,000X y 70,000X del material GO.....	133
3.51. Imágenes de mapeo del óxido de grafeno.....	133
3.52. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC.....	134

3.53. Imágenes SEM a 100,000X y 200,000X de Pt/MNC	134
3.54. Imágenes de mapeo de Pt/MNC	135
3.55. Imágenes SEM a 130,000X y 140,000X de PtCo/MNC	135
3.56. Imágenes de mapeo de PtCo/MNC.....	135
3.57. Imágenes SEM a 80,000X y 150,000X de PtFe/MNC	136
3.58. Imágenes de mapeo de PtFe/MNC	136
3.59. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO.....	137
3.60. Imágenes SEM a 80,000X y 150,000X de Pt/rGO	137
3.61. Imágenes de mapeo de Pt/rGO	138
3.62. Imágenes SEM a 75,000X y 300,000X de PtCo/rGO	138
3.63. Imágenes de mapeo de PtCo/rGO.....	138
3.64. Imágenes SEM a 180,000X y 230,000X de PtFe/rGO	139
3.65. Imágenes de mapeo de PtFe/rGO	139
3.66. Imágenes HRTEM de SBA-15 y MNC	140
3.67. Imágenes HRTEM de GO.....	140
3.68. Imágenes HRTEM y DTP de Pt/MNC.	141
3.69. Imágenes HRTEM y DTP de Pt/rGO.	141
3.70. Imágenes HRTEM y DTP de PtCo/MNC.....	142
3.71. Imágenes HRTEM y DTP de PtCo/rGO.....	142
3.72. Imágenes HRTEM y DTP de PtFe/MNC	142
3.73. Imágenes HRTEM y DTP de PtFe/rGO	143
3.74. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y Pt/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 30 mV/s.....	145
3.75. Comparativo de los voltamperogramas de GO y Pt/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 30 mV/s.....	146
3.76. Modelo de Helmholtz de la doble capa en la interfase electrodo-electrolito para los soportes a) GO y b) MNC, ambos en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH.....	147
3.77. Voltamperogramas de Pt/rGO y Pt/C en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH	147

3.78. Voltamperogramas de Pt/MNC y Pt/C en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH	148
3.79. Cicleabilidad de Pt/rGO y Pt/MNC respecto de AM e I _{CO}	148
3.80. Mecanismo bifuncional en la ROM de Pt/rGO y Pt/MNC.....	149
3.81. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt	149
3.82. Morfologías de a) GO (laminar), b) MNC (tipo “cuerda”) y c) XC-72 (amorfa)	150
3.83. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y PtCo/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.....	152
3.84. Comparativo de los voltamperogramas de GO y PtCo/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.....	152
3.85. Voltamperogramas de Pt/rGO, Pt/MNC y PtRu/C en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH	153
3.86. Cicleabilidad de PtCo/rGO y PtCo/MNC respecto de AM e I _{CO}	154
3.87. Mecanismo bifuncional en la ROM de PtCo/rGO y PtCo/MNC.....	155
3.88. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt en PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C	155
3.89. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y PtFe/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.....	157
3.90. Comparativo de los voltamperogramas de GO y PtFe/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.....	157
3.91. Voltamperogramas de PtFe/rGO, PtFE/MNC y PtRu/C en 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.0M MeOH.....	158
3.92. Cicleabilidad de PtFe/rGO y PtFe/MNC respecto de AM e I _{CO}	159
3.93. Mecanismo bifuncional en la ROM de PtFe/rGO y PtFe/MNC.....	160
3.94. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt en PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C	160
3.95. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H ₂ SO ₄ de Pt/rGO, Pt/MNC y Pt/C	164
3.96. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H ₂ SO ₄ de PtCo/rGO, PtCo/MNC y Pt/C	165
3.97. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H ₂ SO ₄ de PtFe/rGO, PtFe/MNC y Pt/C.....	166

3.98.	Cronoamperogramas de Pt/rGO a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH	167
3.99.	Cronoamperogramas de Pt/MNC a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH	168
3.100.	Cronoamperogramas de PtCo/MNC a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH.....	169
3.101.	Cronoamperogramas de PtCo/rGO a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH	170
3.102.	Cronoamperogramas de PtFe/MNC a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH.....	171
3.103.	Cronoamperogramas de PtFe/rGO a 32,000 s en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH.....	172
3.104.	Tasa de envenenamiento δ para todos los ECAT's a 0.6 V en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 32,000 s.....	173
3.105.	Modelo de Randles empleado para obtener la impedancia Z de los materiales.....	174
3.106.	Diagrama de Nyquist de MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	175
3.107.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material MNC	176
3.108.	Diagrama de Nyquist de GO en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	177
3.109.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material GO	177
3.110.	Diagrama de Nyquist de Pt/C en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	178
3.111.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material Pt/C	179
3.112.	Diagrama de Nyquist de Pt/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	179
3.113.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material Pt/MNC.....	180
3.114.	Diagrama de Nyquist de Pt/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	181
3.115.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material Pt/rGO.....	181
3.116.	Diagrama de Nyquist de PtRu/C en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	182
3.117.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material PtRu/C	182
3.118.	Diagrama de Nyquist de PtCo/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	183

3.119.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtCo/MNC	184
3.120.	Diagrama de Nyquist de PtCo/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	185
3.121.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtCo/rGO	185
3.122.	Diagrama de Nyquist de PtFe/MNC en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	186
3.123.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtFe/MNC	186
3.124.	Diagrama de Nyquist de PtFe/rGO en 0.5M H ₂ SO ₄ +1.0M MeOH a 0.4 V	187
3.125.	Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtFe/rGO	188
3.126.	Resistencia eléctrica total de todos los electrocatalizadores en el proceso de impedancia electroquímica	188
3.127.	Variación de $ Z $ de todos los ECAT's en función de la frecuencia f	190
3.128.	Variación de $ Z $ de todos los ECAT's a bajas frecuencias	191
A-1.	Espectrómetro Spectrum 100	210
A-2.	Microscopio Raman-Senterra	210
A-3.	Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	212
A-4.	Clasificación de los lazos de histéresis según la IUPAC	213
A-5.	Estación Quantachrome®	213
A-6.	Difractómetros: a) Siemens D500, b) Bruker AXJ d8 Advanced	215
A-7.	Software EVA®	215
A-8.	Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X marca SPECS®	216
A-9.	a) Microscopio JEOL-JSM7100F® y b) Evaporador JEE-420®	217
A-10.	Detector EDS X-MAX® y software INCA®	217
A-11.	Microscopio JEOL- JEM-2200FS®	218
A-12.	Epsilon-BASi®, celda de tres electrodos y electrodo de trabajo	219
A-13.	a) PGSTAT302N® y b) Software Z-view®	219

Resumen

En el presente proyecto de investigación, se sintetizaron por medio del método de co-impregnación no secuencial a humedad incipiente, electro-catalizadores anódicos compuestos de sistemas de nanopartículas de Pt y aleaciones de PtCo y PtFe (con relaciones molares 1:1), soportados por carbono mesoporoso nanoestructurado (Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC) y soportados por óxido de grafeno reducido (Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO). MNC fue sintetizado por nanomoldeo usando la sacarosa de azúcar refinada, como precursor de carbono y SBA-15 como molde duro, el cual fue sinterizado previamente por el método sol-gel. GO fue elaborado por el método de Hummers modificado usando grafito como precursor de carbono. Los materiales fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂, difracción de rayos X (XRD) (en ángulos bajo y amplio), espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), voltametría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados del análisis WAXS, EDS, SEM y HRTEM confirman la presencia de los metales de transición Pt y de las aleaciones PtCo y PtFe cuyas nanopartículas tienen un tamaño promedio en el rango de (2.07-7.84) nm. El análisis de fisisorción de N₂ y la espectroscopia Raman, confirman la estructura mesoporosa turbostrática con un cierto grado de grafitización de MNC así como la estructura laminar ordenada de GO lo que favorece a la conductividad eléctrica. Los análisis por CV, EIS y CA revelaron que todos los electrocatalizadores propuestos en esta investigación tuvieron en general un mejor desempeño en la generación de electricidad por descomposición electroquímica del metanol, que sus contrapartes comerciales Pt/C y PtRu/C. Se descubrió además un efecto sinérgico entre los soportes catalíticos MNC y rGO y sus fases activas, jugaron un rol importante en la transferencia de electrones a través del electrodo de trabajo.

Abstract

In this research work, anodic electrocatalysts as Pt nanoparticles and nanoparticles of PtCo and PtFe alloys (atomic ratio 1:1) supported on mesoporous nanostructured carbon (Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC) and reduced graphene oxide (Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO) were synthesized by means the non sequential co-impregnation method and incipient wetness. MNC was synthesized by nanocasting method using refined sugar as carbon precursor and SBA-15 as a hard template, which was previously prepared by the sol-gel method. GO was developed by the modified Hummers method using graphite as a carbon precursor. The materials were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The WAXS, EDS, SEM and HRTEM results confirm the presence of the transition metals Pt and of the PtCo and PtFe alloys whose nanoparticles have an average size in the range of (2.07-7.84) nm. The analysis of N₂ physisorption and Raman spectroscopy confirm the turbostratic mesoporous structure of MNC with a certain degree graphitization as well as the ordered laminar structure of GO, which favors electrical conductivity. The CV, EIS and CA techniques applied revealed that all the electrocatalysts proposed in this research had in general a better performance in the electricity production due to the electrochemical decomposition of methanol, than the commercial both Pt/C and PtRu/C catalysts. A synergetic effect was also discovered between the catalytic supports MNC and rGO and their active phases, they played an important role in the transfer of electrons through the working electrode.

Símbolos y Abreviaturas

Símbolos

a_0 Parámetro de red

A_{BET} Área superficial específica (calculada por el método BET)

C Constante en la ecuación de la isoterma de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller, Fase Cúbica

C_{60} Fullerenos

d distancia interplanar

d_{XRD} Tamaño promedio de nanocrystal

d_{HRTEM} Tamaño promedio de nanopartícula

$d_{(h, k, l)}$ distancia interplanar

D Diámetro, desionizada

D_p Diámetro de poro

$E^0_{\text{Ánodo}}$ Potencial en el ánodo

$E^0_{\text{Cátodo}}$ Potencial en el cátodo

E_{Salida} Potencial de salida

E Energía, Voltaje de una celda de combustible, Potencial

E_0 Amplitud de la función periódica de potencial

E_{2g} Fonon en el punto Γ en la zona Brillouin del grafito

f Frecuencia de una señal periódica

H^+ ion hidrógeno

H1, H2, H3, H4 Tipos de histéresis

i Corriente eléctrica

I_0 Amplitud de la función periódica de corriente

I_D Intensidad Raman en la banda D

I_G Intensidad Raman en la banda G

I_{CO} Índice de tolerancia hacia el monóxido de carbono

- j Densidad de corriente, unidad imaginaria ($j = \sqrt{-1}$)
- L_a Tamaño promedio del nanocristal lateral
- m_{Pt} Masa del Pt en el electrodo
- P Presión
- P_0 presión del adsorbato a la temperatura experimental
- Q Carga promedio de las cargas de adsorción y desorción de iones H^+ , Capacitancia no ideal o pseudocapacitancia
- Q_0^H Carga eléctrica necesaria para desorber/adsorber una monocapa de iones H^+
- R_{ct} Resistencia a la transferencia de carga eléctrica
- R_e Resistencia a la transferencia de carga eléctrica en la parte más exterior del electrodo
- R_t Resistencia total
- T Temperatura, Transmitancia, Fase Tetragonal
- V_0 potencial inicial de barrido
- V_{AMMDIR} Voltaje correspondiente a la máxima actividad de masa en el barrido directo de potencial
- V_{AMMINV} Voltaje correspondiente a la máxima actividad de masa en el barrido inverso de potencial
- V_f potencial final de barrido
- V_m Volumen de gas adsorbido en una monocapa
- V_p Volumen de poro
- $V_{j_{M,DIR}}$ Voltaje a la máxima densidad de corriente en el BDP
- w Espesor de pared
- Z Impedancia electroquímica
- Z_{ECAT} Impedancia electroquímica del electro-catalizador
- $Z(\omega)$ Función de impedancia electroquímica
- Z' Parte real de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$
- Z'' Parte imaginaria de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$
- ΔG^0 Energía libre de una reacción química
- α Parámetro de fase
- $\beta_{1/2}$ Ancho de altura media de la intensidad del pico de difracción dado
- δ Tasa de envenenamiento del Pt por CO

- φ Ángulo de fase
- ϕ Diámetro del electrodo de carbono vítreo
- λ Longitud de onda
- η_{Real} Eficiencia real de una celda de combustible
- ν Frecuencia de luz monocromática
- v Velocidad de barrido de potencial
- ω Frecuencia angular
- σ_{Pt} Densidad superficial del Pt
- ρ_{Pt} Densidad del Pt
- θ Ángulo de difracción
- Θ Porcentaje de utilización de Pt
- (h, k, l) Índices de Miller

Abreviaturas

- AC Ácido Cítrico
- ADE Agentes Directores de Estructura
- AFC Alkaline Fuel Cell (Celda de combustible alcalina)
- AM Actividad de Masa
- AM_{MDIR} Máxima Actividad de Masa en el barrido directo de potencial
- AM_{MINV} Máxima Actividad de Masa en el barrido inverso de potencial
- ASEA Área de Superficie Electroquímicamente Activa
- ASG Área de Superficie Geométrica
- BDP Barrido Directo de Potencial
- BET Brunauer, Emmet y Teller
- BIP Barrido Inverso de Potencial
- BJH (Barrett, Joyner y Halenda)
- CC Celdas de Combustible
- CCA Celdas de Combustible Alcalinas

CCC Fase Cúbica Centrada en las Caras

CCAF Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico

CCCF Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos

CCMD Celda de Combustible de Metanol Directo

CCMIP Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

CCOS Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos

CMONS Carbono Mesoporoso Ordenado por Nano-moldeo usando Sacarosa

CPE-P Parámetro de fase

CPE-T Capacitancia no ideal o pseudocapacitancia

CRD Corrimiento Raman de la Banda D

CRG Corrimiento Raman de la Banda G

C-SBA-15 Nanocomposito

CV Cyclic Voltammetry (voltametría cíclica)

DGEST Dirección General de Educación Superior Tecnológica

DMFC Direct Methanol Fuel Cell (Celda de combustible de metanol directo)

DTP Distribución de Tamaño de Nanopartículas

EE Energía de Enlace

ECAT Electro-catalizador

ECDTMS Electrochemical Thermal Adsorption Mass Spectroscopy (espectroscopía de masas de adsorción térmica electroquímica)

ECI Especies Carbonosas Intermedias

EDR Electrodo de Disco Rotatorio

EDS Energy Dispersive X-ray Scattering (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X)

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopía de impedancia electroquímica)

ESA Electrochemical Surface Area (Área de superficie electroquímicamente activa)

fcc Face centered cubic (cúbica centrada en las caras)

FCSS Fuel Cell System Shipments (Plantas de Generación de Energía Eléctrica basadas en Celdas de Combustible)

FESEM Field Emission Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo)

FTIR Fourier Transform Infrared

GC Glassy Carbon (Carbono vítreo)

GO Graphene Oxide (Óxido de Grafeno)

GrO Graphite Oxide (Óxido de Grafito)

hcp Hexagonal close packed (estructura hexagonal compacta)

HRTEM High Resolution Transmission Electron Microscopy

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

JPL Jet Propulsion Laboratory (Laboratorio de propulsión a chorro)

MA Mass Activity (Actividad de Masa)

MCM Materiales de Carbón Mesoporoso

MEA Membrane Electrode Assembly (Montaje Membrana Electrodo)

MD Metanol Directo

MIP Membrana de Intercambio Protónico

MME Montaje Membrana Electrodo

MNC Carbono Micro/nano Estructurado

NASA National Aeronautic Space Agency (Agencia Espacial de Aeronáutica y del Espacio)

NHE Normal Hydrogen Electrode (Electrodo Normal de Hidrógeno)

NIST National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología)

NTC Nanotubos de Carbono

NTCPM Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple

NTCPS Nanotubos de Carbono de Pared Simple

PDG Placa Difusora de Gases

PEM Proton Exchange Membrane (Membrana de intercambio protónico)

pH Potencial de Hidrógeno

PIOM Potencial Inicial para la Oxidación del Metanol

rGO Reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno Reducido)

RG Curva de reconocimiento global

RM Relación Molar

ROM Reacción de Oxidación de Metanol

RP Relación en Peso

RT Régimen de Temperatura

RHE Reversible Hydrogen Electrode (Electrodo reversible de hidrógeno)

SAXS Small-Angle X-ray Scattering (Dispersión de rayos X en ángulo bajo)

SC Suma de Cuadrados

SCE Saturated Calomel Electrode (Electrodo Saturado de Calomel)

SEM Scanning Electron Microscope (Microscopía Electrónica de Barrido)

SM Segundo Metal

SNIFTIRS Sustractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopía interfacial sustractiva normalizada a través de la transformada de Fourier)

TA Temperatura Ambiente

TEM Transmission Electron Microscope (Microscopía Electrónica de Transmisión)

TEOS tetraetil ortosilicato

TO Temperatura de Operación

TPNC Tamaño promedio del nanocristal

TPNP Tamaño promedio del nanopartícula

WAXS Wide-Angle X-ray Scattering (Dispersión de rayos X en ángulo amplio)

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)

XRD X-ray Diffraction

INTRODUCCIÓN

Para entender mejor la relación entre el consumo y producción de energía, es necesario tener una idea clara de lo que es la energía y cómo ésta se mide. Las fuerzas que existen en el universo interactúan con la materia de diversas formas, ya sea cambiando su posición o su movimiento en el tiempo. La capacidad que tienen esas fuerzas para provocar esos cambios respecto a la posición, se le conoce como energía. El trabajo mecánico es un ejemplo de ella. La energía se puede medir en J, kcal, BTU, kWh u otra unidad derivada. Cuando la energía se cuantifica con respecto al tiempo, se obtiene lo que comúnmente se define como potencia que se mide en W, HP, etc. Y este ha sido uno de los conceptos más importantes en el desarrollo tecnológico de la civilización humana. Se distinguen acorde con la física, dos tipos de energías: cinética y potencial. La energía cinética está asociada al movimiento e incluye la electricidad y el calor. Las energías como la producida por el sol, el viento, el agua, el magma, caen dentro de esta categoría. La energía potencial es la que se encuentra almacenada en los objetos y que puede ser liberada por ejemplo, a través de la combustión o un proceso de conversión química. Este tipo de energía puede ser encontrada en todos los combustibles fósiles, así como en la biomasa, hidrógeno, uranio, etc.

Una fuente de energía o simplemente un recurso energético es aquel que produce energía ya sea de forma natural o con la intervención del hombre. Estos recursos que se encuentran en la Tierra y fuera de ella pueden ser renovables (considerados como inagotables), como la radiación solar, el océano etc., o no renovables (que una vez que se agotan, el tiempo para su regeneración es demasiado largo), como los combustibles fósiles.

Las tecnologías de energías renovables son aquellas que aprovechan la energía de fuentes inagotables. Éstas han sido utilizadas desde la antigüedad. El aprovechamiento de las energías renovables como la radiación solar, eólica e hidráulica y algunas no renovables como la madera, fueron las que generaron el progreso de la civilización humana hasta antes de la llegada de la revolución industrial, donde fuentes no renovables como el petróleo, carbón y gas natural fueron y han sido explotados desde entonces.

Las tecnologías de energías alternativas, son aquellas que transforman un recurso no renovable que no sean los combustibles fósiles, que produzcan el mínimo de contaminación al ambiente e intenten producir la máxima eficiencia. Las tecnologías empleadas en el aprovechamiento de la energía nuclear o la almacenada en el hidrógeno son ejemplos de ellas. Es claro el paulatino progreso en la contribución de nuevas tecnologías en materia de consumo de energía en el planeta, y esto exige su mejora continua ^[1-2].

El hidrógeno como combustible

El término hidrógeno proviene del latín *hydrogenium*, y éste del griego antiguo ὕδωρ (*hydro*): agua y γένος-ου (*genos*): generador ó generador de agua. El hidrógeno es el elemento químico de la tabla periódica representado por el símbolo H y número atómico 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico (H₂) inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica de 1,00794 u, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 74% de la materia visible del universo. La palabra hidrógeno puede referirse tanto al átomo de hidrógeno, como a la molécula diatómica H₂ que se encuentra a nivel de trazas en la atmósfera terrestre. La oxidación del H₂ formalmente origina el protón, H⁺. Esta especie es fundamental para explicar las propiedades de los ácidos, aunque el término "protón" se usa imprecisamente para referirse al hidrógeno catiónico o ion hidrógeno, denotado H⁺. Un protón aislado H⁺ no puede existir en disolución debido a su fuerte tendencia a unirse a átomos o moléculas con electrones mediante un enlace coordinado o enlace dativo. Algunas propiedades importantes del hidrógeno se muestran en la tabla I.1 ^[3]:

Tabla I.1. Algunas propiedades importantes del hidrógeno.

Radio covalente	37 pm	Entalpía de vaporización	0.44936 kJ/mol
Radio de van der Waals	120 pm	Entalpía de fusión	0.05868 kJ/mol
Estado(s) de oxidación	1, -1	Presión de vapor	209 Pa a 23 K
Punto de inflamabilidad	255 K (-18 °C)	Estructura cristalina	Hexagonal
Punto de fusión	14.025 K (-259 °C)	Densidad	0.0899 kg/m ³
Punto de ebullición	20.268 K (-253 °C)	Conductividad térmica	0.1815 W/(K·m)

Debido a que el H_2 no se encuentra libre en la naturaleza, es necesario utilizar energía para producirlo. En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. Pero en años recientes se están desarrollando nuevas tecnologías al respecto. Algunos métodos de producción de hidrógeno son los siguientes ^[4]:

Métodos clásicos

- Reformado con vapor de gas natural y parafinas ligeras
- Gasificación de carbón
- Oxidación parcial de fracciones pesadas de petróleo
- Electrólisis

Métodos en desarrollo

- Procesos fotobiológicos
- Ciclos termoquímicos
- Gasificación de biomasa con conversión del gas
- Foelectrólisis
- Vapor de agua a alta temperatura

Para conseguir la generalización del uso de H_2 como vector energético, su transporte y almacenamiento debe ser de forma sencilla y económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos). El almacenamiento supone un verdadero reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, son necesarios enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es el almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo con los requisitos de seguridad, costos, y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en

densidad, 60 kg/m^3 ya que un vehículo con una celda de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de 500 km. Algunos de los métodos que comúnmente se usan para almacenar hidrógeno son ^[5]:

- Almacenamiento en forma gaseosa
- Almacenamiento en forma líquida
- Combinación química (hidruros metálicos)
- Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono)

El calor de combustión permite al hidrógeno actuar como un combustible. Cuando el H_2 es usado como tal, éste produce cero emisiones y este es precisamente, uno de atractivos principales del gas energético. Ha sido utilizado desde hace décadas en las celdas de combustible, en motores de combustión interna, como propulsor de cohetes y naves espaciales, en años recientes, se ha usado como combustible para vehículos de pasajeros y se tiene proyectado su uso en aeronaves y barcos. El uso del H_2 como combustible ha representado grandes desafíos en los métodos de producción que tratan de minimizar la limitación impuesta por la ley de la conservación de la energía, ya que hasta el momento se requiere más energía de la que se puede recuperar del gas ^[6].

Las celdas de combustible como energía alternativa

Hasta la fecha, se llevan a cabo diversos procesos para la generación de energía eléctrica. En algunos casos se aprovecha la conversión de la energía térmica a través de la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) en electricidad; en otros casos se obtiene la energía eléctrica mediante la conversión de la energía mecánica a través de recursos como el agua u otros como los combustibles nucleares, sin embargo sus costos de operación y mantenimiento siguen siendo elevados. En la mayoría de los casos y más aquellos sistemas que usan combustibles fósiles, arrojan a la atmósfera grandes emisiones de gases de efecto invernadero y en consecuencia se genera contaminación del medio ambiente. Existe actualmente una variedad de fuentes de energías alternativas como las energías solar, eólica, biomasa, celdas de combustible entre otras (Figura 1.1). A pesar de que estas últimas fueron inventadas a finales del siglo XIX, no fue sino hasta principios de

1960, que fueron aplicadas en las misiones espaciales de la NASA, Apolo y Géminis, para suministrar energía eléctrica y agua pura, y fue entonces cuando la industria las consideró como una opción técnica viable [7-9].

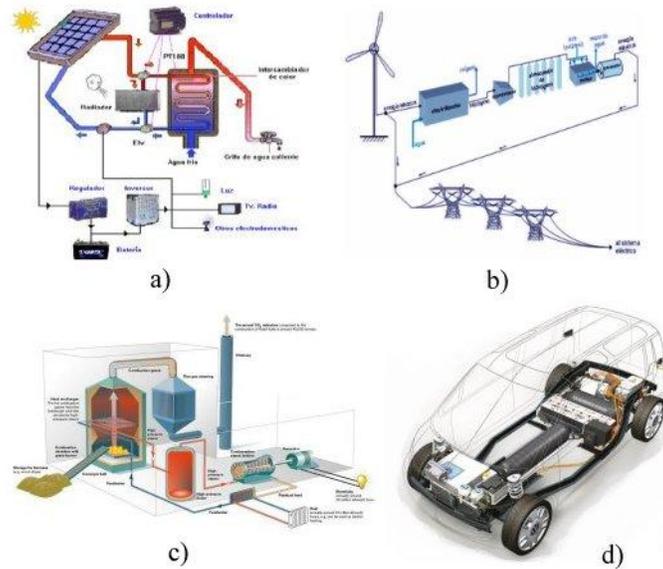


Figura I.1. Algunos medios de generación de energías alternativas: a) solar b) eólica c) biomasa d) celdas de combustible [10-13].

En los últimos años la velocidad de producción de plantas estacionarias, portátiles y móviles (transporte) de generación de energía eléctrica mediante celdas de combustible, ha aumentado considerablemente. Diversas compañías manufactureras se han dado a la tarea de diseñar y construir novedosos sistemas basados en celdas de combustible.



Figura I.2. Cartuchos de CCMD para dispositivos portátiles de Direct Methanol Fuel Cell Corporation [14].

Tal es el caso de la compañía estadounidense Direct Methanol Fuel Cell Corporation, que gracias a los desarrollos científicos de Caltech y JPL de la NASA, se especializa en el diseño de sistemas portátiles con base en celdas de metanol directo

(CCMD), así como la empresa alemana SFC Energy que se especializa en estaciones portátiles de celdas de metanol directo para usos militares ^[14]. Acorde con el reconocido anuario The Fuel Cell Industry Review¹ del 2013, en el 2012 hubo un incremento del 86% en la producción de plantas de generación de energía eléctrica basadas en celdas de combustible (FCSS) con un aumento de 166 MW respecto del 2011; hubo un incremento del 174% en la producción de FCSS portátiles y se abrieron en todo el mundo 27 nuevas estaciones proveedoras de hidrógeno para FCSS aplicadas a vehículos de transporte. La figura I.2., muestra la cantidad de celdas de combustible por tipo que se han fabricado en el periodo 2010-2015; así como los megawatts que se han generado por tipo de celda en ese periodo ^[15].

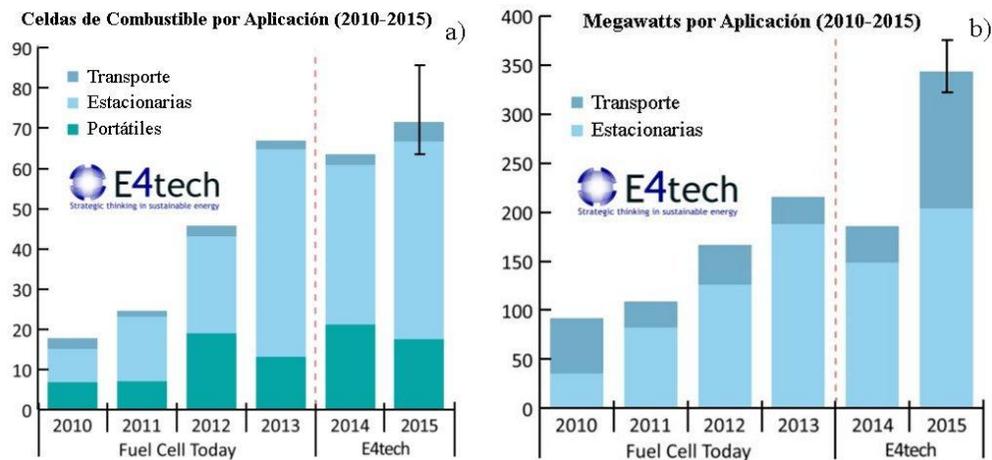


Figura I.2. Para el periodo 2010-2015 a) Fabricación de FCSS por aplicación b) Megawatts producidos por aplicación en el mercado ^[15].

Las celdas de combustible han demostrado ser mucho más autónomas que otros dispositivos similares generadores de electricidad. Con una producción promedio de 1000 Wh/Kg, su autonomía es 10 veces más alta que la de las baterías convencionales y 100 veces mayor que la de los super-condensadores ^[16].

¹ Especializado en información sobre los desarrollos industriales en celdas de combustible.

BIIBLIOGRAFÍA

- [1] Smith Z. A., Taylor K.D., “*Renewable and Alternative Energy Resources: A Reference Handbook*”, ABC-CLIO Inc., USA, (2008), 1-8
- [2] “*Global Trends in Sustainable Energy Investment 2010*”, United Nations Environment Programme and New Energy Finance, UN, (2010), 1-61
- [3] Bentor Y., “*Hydrogen*”, Publicado en Chemical Element.com, Accedido el 29 de Abril de 2017, Disponible en: <http://www.chemicalelements.com/elements/h.html>
- [4] Gandia L.M., Arzamedi G., Dieguez P.M., “*Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*”, Elsevier B.V., Poland, (2013), 19-201
- [5] Klebanoff L., “*Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*”, Taylor & Francis LLC, CRC Press, Florida USA, (2012), 65-239
- [6] Davis B. J., “*Hydrogen Fuel*”, Infobase Learning, New York, USA, (2017), 1-50
- [7] Warshay M., Prokopius P.R., “*The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow*”, NASA Technical Memorandum 102366, Lewis Research Center, U.S.A., (1989)
- [8] Ramirez Morales N., Izaguirre Maya G., Trujillo Sanchez N.F., “*Modelado de una Celda de Combustible tipo PEM*”, Culcyt, 7(40-41), (2010), 132
- [9] “*Renewable Energy: An Overview*”, U.S. Department of Energy (DOE) by the National Renewable Energy Laboratory (NREL), DOE/GO-102001-1102 FS175, (2001), Accedido el 29 de Abril de 2017, Disponible en: <http://www.nrel.gov/docs/fy01osti/27955.pdf>
- [10] Emmerson G., “*Volkswagen Fuel Cell Vehicles - Future Shock*”, Artículo publicado en el sitio web Eurotuner, Imagen extraída el 29 de Abril de 2017, disponible en: http://www.eurotuner.com/features/eurp_0910_volkswagen_fuel_cell_vehicles/
- [11] Guido F., “*Agua y Energía. Sinergia Hidroenergética*”, Artículo publicado en el sitio web mail x mail, Imagen extraída el 29 de Abril de 2017, disponible en: <http://www.mailxmail.com/curso-agua-energia-osmosis-4/energia-solar-peru>
- [12] “*Energías renovables- Eólica*”, Artículo publicado en el sitio web Despertando Consciencia Planetaria, Imagen extraída el 29 de Abril de 2017, disponible en: <https://despertandoconscienciaplanetaria.wikispaces.com/Energ%C3%ADa+renovable+-+E%C3%B3lica>
- [13] “*Biomass*”, Artículo publicado en el sitio web Green Energy Blog, Imagen extraída el 29 de Abril de 2017, disponible en: <http://cleangreenenergyzone.com/biomass/>
- [14] “*Alternative Energy*”, Direct Methanol Fuel Cell Corporation, Imágenes extraídas el 29 de Abril de 2017, disponibles en: http://www.viaspace.com/ae_dmfcc.php
- [15] “*The Industry Review 2013*”, Anuario publicado en el sitio web Fuel Cell Today, Accedido el 4 de Octubre del 2013, disponible en: <http://www.fuelcelltoday.com/>
- [16] Tarascon J.M., “*Piles à Combustible et les Différentes Filières*”, Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société, Chaire annuelle – Année académique 2010-2011, (2011)

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Celdas de combustible

En la actualidad las celdas de combustible (CC), son ampliamente reconocidas como una solución a la acelerada demanda de potencia (electricidad, motores de vehículos, dispositivos portátiles etc.), en la mitigación de la contaminación del aire y en la eficiencia del uso de combustibles fósiles ^[1].

Historia de las celdas de combustible

El origen de la tecnología de las celdas de combustible se acredita a Sir William Robert Grove (1811-1896), científico británico. Grove desarrolló una batería de celda húmeda mejorada en 1838, con la cual adquirió su fama. Usando sus investigaciones y el conocimiento de la electrólisis (utilizada para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno), concluyó que la reacción opuesta debe ser capaz de producir electricidad. Usando esta hipótesis, Grove desarrolló un dispositivo que combina hidrógeno y oxígeno para producir electricidad. Grove había desarrollado la primera batería de gas del mundo. Fue esta batería de gas la que se ha denominado como la celda de combustible (Figura 1.1). Este importante descubrimiento, Grove lo publica en el “*Philosophical Magazine*” de 1839 ^[2].

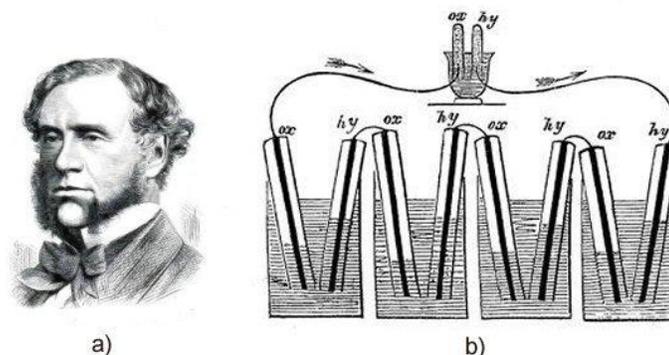


Figura 1.1. a) Sir William Grove; b) Batería de gas de Grove ^[3].

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), fundador del campo de la fisicoquímica y premio Nobel (1909), fue quien determinó experimentalmente la relación entre los diferentes componentes de la celda de combustible, incluyendo los electrodos, electrolitos, agentes oxidantes y reductores, aniones y cationes. El trabajo de Ostwald abrió las puertas para el área de la investigación sobre las celdas de combustible. En la Figura 1.2, se muestra el tipo de celda de combustible que Ostwald inventó ^[3].

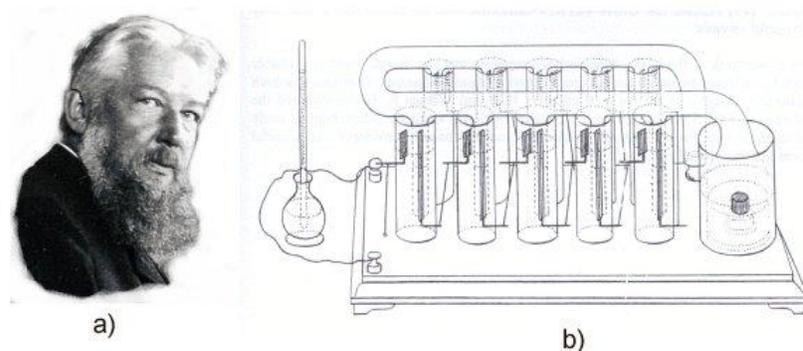


Figura 1.2. a) Friedrich W. Ostwald; b) Celda de Ostwald ^[3-4].

Thomas Francis Bacon (1904-1992), llevó a cabo investigaciones y desarrollos significativos con celdas de combustible de alta presión. Utilizando electrodos de gas de níquel, la celda funcionaba a presiones de hasta 3000 psi (Figura 1.3).

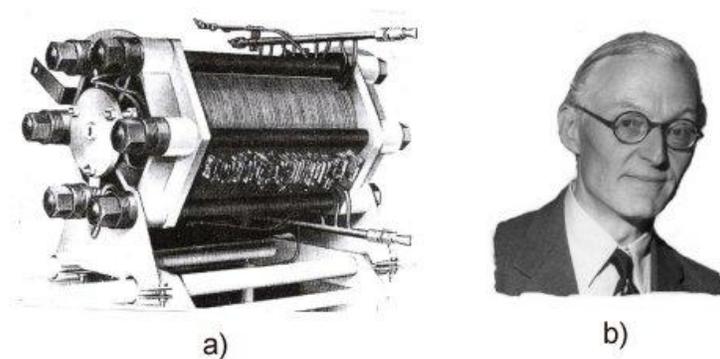


Figura 1.3. a) Celda alcalina de Bacon; b) Thomas F. Bacon ^[5-6].

Durante la Segunda Guerra Mundial, Bacon desarrolló un prototipo de combustible para ser utilizado en los submarinos de la Marina Real de Gran Bretaña. En 1958, dentro del

marco de desarrollo de la Corporación Nacional de Investigación de Gran Bretaña, desarrolló el sistema AFC, la celda alcalina, utilizando hidróxido de potasio como electrolito, electrodos de 10 in de diámetro de níquel y trabajando a una temperatura de 240°C y 40 atm, logró una potencia de 6 kW. Los trabajos de Bacon fueron un éxito, suficiente para ganar el interés de la conocida empresa Pratt & Whitney y de la Agencia Espacial de Aeronáutica y del Espacio (NASA), conduciendo al desarrollo de celdas de combustible aplicadas a naves espaciales [2].

Karl Kordesch (1922-2011), distinguido científico austriaco, en 1945 sirvió en las fuerzas armadas nazis combatiendo en el frente ruso, en 1948 recibió su doctorado en química en la Universidad de Viena especializándose en electroquímica. En 1955 fue aceptado en la empresa Union Carbide Corporation Research Laboratory en Parma, Ohio, USA y fue ahí, donde se desarrollaron más de 100 patentes relacionadas con celdas de combustible, especialmente las de sistemas AFC. El Dr. Kordesch demostró que para las celdas AFC, podían ser usados los metales níquel, plata y cobalto como catalizadores y materiales de carbón multicapa para los electrodos.

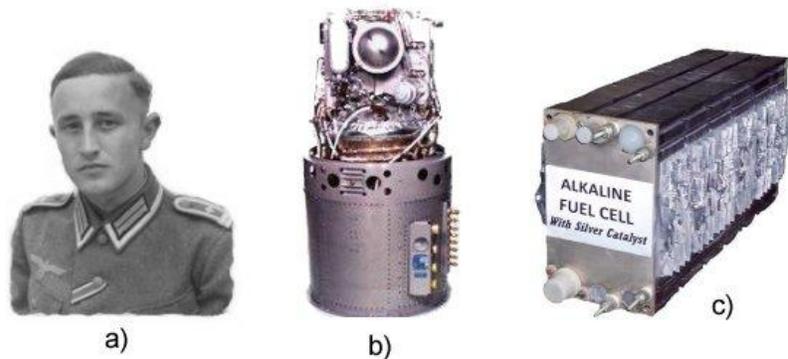


Figura 1.4. a) Dr. Karl Kordesch; b) Sistema AFC para las naves Apollo; c) Celda AFC con catalizadores de plata [5, 7].

A partir de 1962 la empresa Pratt & Whitney desarrolló una planta de poder con base en una celda AFC con una salida de 1.5kW operando a una temperatura menor a 100°C (Figura 1.4b). Este sistema posteriormente fue utilizado en las naves espaciales Apollo para suministrar de energía eléctrica a sus sistemas de propulsión. Actualmente se siguen desarrollando este tipo de celdas, que pueden suministrar desde 500W hasta 100MW operando

a 80°C y con una eficiencia del 60% (Figura 1.4c) ^[5, 8]. La primera crisis del petróleo de 1973 aumentó aun más el interés del desarrollo de plantas de poder para el suministro de energía eléctrica con base en celdas de combustible. Alrededor de 1970, el Dr. Kordesch desarrolló celdas de combustible alcalina para utilizarlas en bicicletas y automóviles. La Figura 1.5, muestra las primeras incursiones de los sistemas AFC a estos medios de transporte ^[7-9].



Figura 1.5. Coche y motocicleta impulsadas por celdas de combustible AFC desarrolladas por Kordesch ^[8].

Hacia finales de la década del cincuenta, los doctores Willard Thomas Grubb y Leonard Niedrach de la empresa General Electric (Figura 1.6a), desarrollaron una celda de combustible en donde se usó por primera vez, una membrana sólida conductora de intercambio de iones (membrana ácida de poliestireno sulfónico).

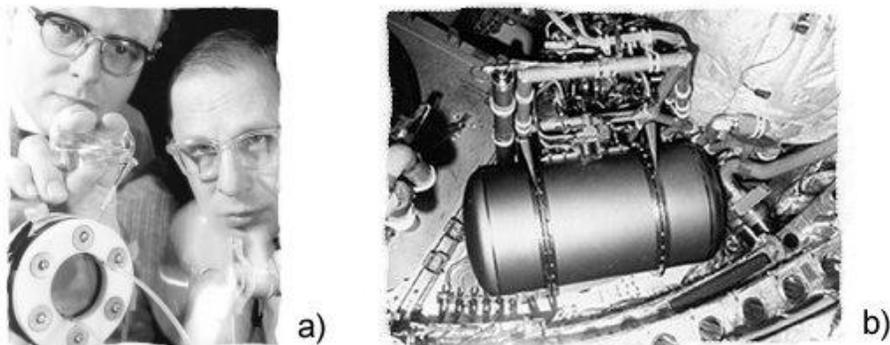


Figura 1.6. a) Thomas Grubb (izq.) y Leonard Niedrach (der.); b) Sistema PEM para la nave Gemini 7 ^[10].

A este dispositivo se le conoce actualmente como celda de combustible de intercambio protónico ó también conocido como sistema PEM (Figura 1.6b).

Este tipo de celdas fue comercializado en 1963 y fue utilizada con el propósito de proveer de energía a la nave espacial Gemini 7. El sistema consistía en dos celdas de combustible tipo PEM, que producían cada una cerca de 1000 W de potencia. Aunque el platino y los materiales de carbón habían sido utilizados, en este dispositivo se vuelven a utilizar para aumentar la eficiencia de la celda ^[5, 8, 10]. A partir de 1972 con la aparición de la membrana polimérica conductora de ácido perfluorosulfónico (ahora conocida como Nafion), de la empresa Du Pont, se dio un impulso a la industria de las CC tipo PEM. Se realizaron estudios de microscopia electrónica de barrido (1978) y de espectroscopia infrarroja (1979) del Nafion con el fin de analizar sus propiedades. La aplicación del Nafion en CC tipo PEM se concreta en 1979 con la patente “*Fuel Cell System Utilizing Ion Exchange Membranes and Bipolar Plates*” del Dr. Otto J. Adlhart de Engelhard Minerals & Chemical Corporation, NJ, USA ^[11-13]. En 1990 los especialistas Dr. Surya Prakash (Figura 1.7a) y el premio Nobel Dr. George Andrew Olah (Figura 1.7b), ambos de la Universidad de Sur de California (USC), inventaron una celda de combustible capaz de convertir directamente el metanol en electricidad.

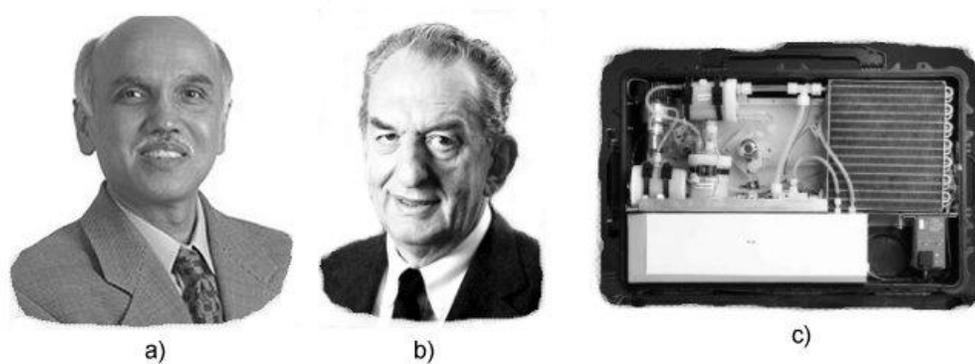


Figura 1.7. a) Surya Prakash; b) George A. Olah; c) Celda de metanol directo elaborada por la NASA en el 2011 ^[14-16].

En el marco de colaboración de la USC con el Laboratorio de Propulsión a Chorro (JPL), se fabricó un dispositivo en donde ocurriera la oxidación de hidrocarburos líquidos (Figura 1.7c), mas tarde la llamarían celda de combustible de metanol directo.

Celdas de combustible: Generalidades

Algunos avances en la tecnología de las celdas de metanol directo, han sido: la disminución del paso de combustible a través de la membrana de intercambio protónico; la incursión de nuevos materiales nanoestructurados como los nanotubos de carbono, nanobarras de carbono, nanofibras de carbono; la mejora de la calidad de la membrana de intercambio protónico; la miniaturización de la celda, entre otros. En la Figura 1.7c, se observa una celda de combustible de metanol directo con una potencia de salida de 300 W desarrollada en el 2011, por científicos del JPL de la NASA ^[1]. Las celdas de combustible, son dispositivos que a través de reacciones electroquímicas, la oxidación de un combustible (generalmente hidrógeno) y la reducción de oxígeno (aire), transforman la energía química de estos elementos en energía eléctrica y térmica ^[17]. Estos dispositivos no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible. En la práctica, la corrosión y la degradación de materiales y componentes de la celda pueden limitar su vida útil. La manera en que operan, es mediante una celda galvánica consistente en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrólito.

Acorde con la figura 1.8, el hidrógeno en forma gaseosa entra en contacto con el ánodo y el oxígeno proveniente del aire, con el cátodo. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo (1), se oxida y pierde un electrón (2); al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos. El hidrógeno lo hará a través el electrólito (3), que se encuentra en la membrana de intercambio protónico (MIP), mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo (carga). Al final de su camino ambos se vuelven a reunir en el cátodo (4), donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno gaseoso para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. Así, este proceso produce agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil, por ejemplo, como energía térmica ^[18-19].

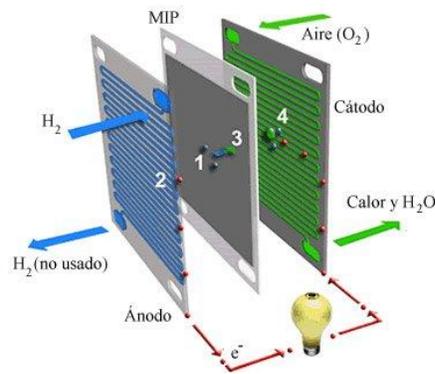


Figura 1.8. Principio de operación de una celda de combustible ^[18].

Una clasificación detallada de las celdas de combustible se muestra en la Tabla 1.1, que incluye los principales parámetros de operación de cada tipo de celda, como la temperatura de operación (TO), tipo de combustible, ion portador en el electrolito y el veneno¹ de los electro-catalizadores, el cual produce pérdidas de voltaje en la CC.

Tabla 1.1. Clasificación de las celdas de combustible ^[20]

Tipo	TO (°C)	Catalizador	Combustible	Ion portador	Veneno	Aplicaciones
CCMIP	60-80	Pt	H ₂ (puro o reformado)	H ⁺	CO >10ppm	Transporte, Dispositivos Portátiles
CCMD	60-80	PtRu	CH ₃ OH	H ⁺	CO >10ppm	Transporte, Dispositivos Portátiles
CCA	100-150	Pt	H ₂	OH ⁻	CO, CO ₂	Astronáutica, Ing. Militar
CCAF	180-220	Pt	H ₂ (reformado)	H ⁺	CO >1%, H ₂ S >50ppm	Astronáutica, Ing. Militar
CCOS	750-1050	NiYSZ/ LaSrMn	H ₂ , CO Reformado y CH ₄	CO ₃ ⁻²	H ₂ S >1ppm	Generación de Electricidad
CCCF	650	NiCr/NiAl	H ₂ , CO Reformado y CH ₄	O ⁻²	H ₂ S >1ppm	Generación de Electricidad

Como se puede observar en la Tabla 1.1, tipos de celdas de combustible son: a) Celdas de combustible alcalinas (CCA), b) Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP), c) Celdas de combustible de metanol directo (CCMD), d) Celdas de

¹ Sustancia que desactiva los electro-catalizadores.

combustible de ácido fosfórico (CCAF), e) Celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS), f) Celdas de combustible de carbonatos fundidos (CCCF) [20]. El diseño de las partes que conforman una celda de combustible (Figura 1.9) ha sido fundamental para determinar su rendimiento y actualmente sigue representado un gran desafío para los investigadores; a grandes rasgos e independiente del tipo de celda, son las siguientes [1, 21]:

1. *Carcasa anódica* (reservorio que almacena momentáneamente el combustible)
2. *Ánodo* (medio poroso de difusión y capa electro-catalítica, es aquí donde se realiza la oxidación del combustible y en donde se encuentran los electro-catalizadores anódicos)
3. *Membrana de intercambio protónico* (Electrolito)
4. *Cátodo* (medio poroso de difusión y capa electro-catalítica, es aquí donde se realiza la reducción del oxígeno y en donde se encuentran los electro-catalizadores catódicos)
5. *Carcasa catódica* (reservorio que almacena momentáneamente el producto final de la reacción electroquímica, es decir, agua pura)

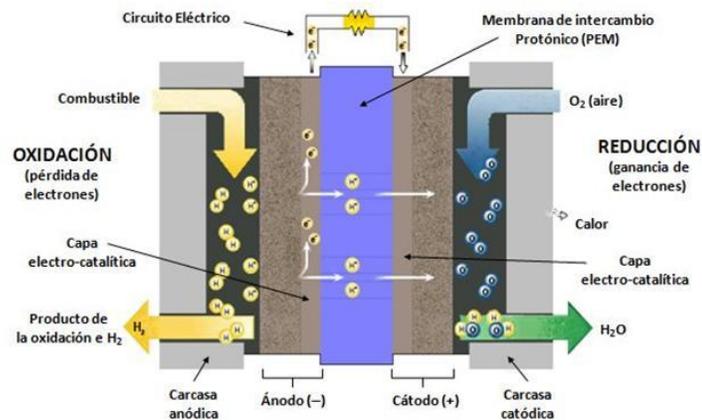


Figura 1.9. Componentes de una celda de combustible.

Una celda de combustible logra su mayor tensión de salida (voltaje) en circuito abierto (sin carga) y bajo ciertas condiciones, el voltaje disminuye con el creciente consumo de corriente. Esto se conoce como polarización. Básicamente existen cuatro tipos de caídas de voltaje o sobretensiones [7]:

- *Sobretensión por activación.*- Estas pérdidas son causadas por la lentitud de la reacción que tiene lugar en la superficie de los electrodos. Una proporción del voltaje se pierde cuando ocurre la reacción química que transfiere los electrones a través del circuito exterior.
- *Sobretensión óhmica.*- Es la caída de voltaje debido al paso de los electrones que atraviesan el material de los electrodos, razón por la cual, es necesario que en el diseño de tales piezas, contengan materiales que sean buenos conductores de la electricidad para minimizar esta sobretensión. Generalmente esta pérdida varía linealmente con la densidad de la corriente.
- *Sobretensión de concentración.*- Pérdidas causadas por el cambio en la concentración del combustible en la superficie de los electrodos, específicamente en el ánodo. Este cambio de concentración está fuertemente asociado con el proceso de oxidación del combustible.
- *Sobretensión por cruce.*- Es la caída de voltaje por el cruce de cierta cantidad de combustible y electrones que atraviesan la membrana catalítica hasta llegar al cátodo. Típicamente estas pérdidas son pequeñas en relación con las anteriores.

Estas sobretensiones o caídas de voltaje se pueden graficar contra la densidad de la corriente que se genera. Dicha gráfica se le conoce como curva de polarización (Figura 1.10). Prácticamente la sobretensión o también conocida como sobrepotencial², es el potencial extra por encima del valor de equilibrio que debe ser aplicado para causar a cierta velocidad, una reacción electroquímica, entendiéndose por ésta, como una reacción que puede ser anódica (oxidación) o catódica (reducción)^[8]. Las caídas de voltaje afectan directamente la eficiencia de la celda de combustible. Ésta viene dada por la relación entre el voltaje real de la celda y el voltaje ideal (potencial de Nernst), esto es:

$$\eta_{\text{Real}} = 0.83 \times \frac{V_{\text{Real}}}{V_{\text{Ideal}}} \quad (1.1)$$

² Por su origen en inglés: Overpotential.

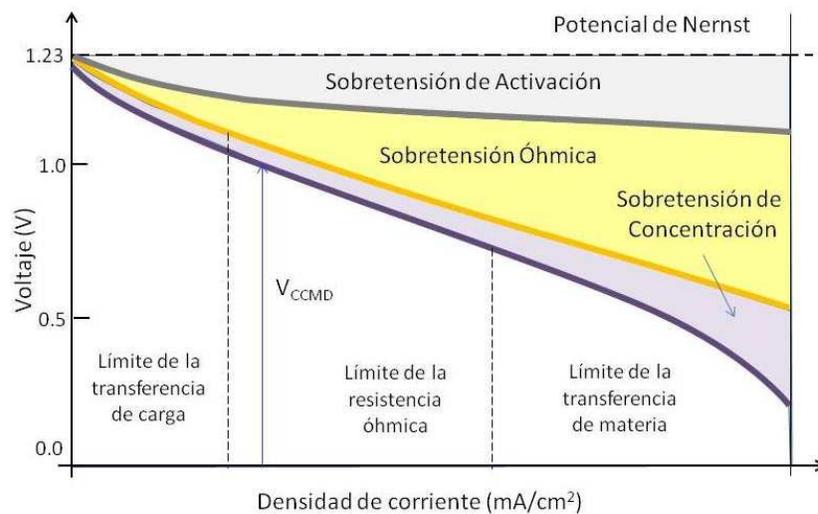


Figura 1.10. Sobretensiones en una celda de combustible [8].

El voltaje real de la celda está asociado fuertemente con el grado de oxidación del combustible producido por la actividad catalítica de los electro-catalizadores. De este modo, es sumamente importante el diseño óptimo de estas partes vitales en una celda de combustible y en especial, el de los electro-catalizadores anódicos [5].

Las celdas de combustible como energía alternativa

Existe actualmente una variedad de fuentes de energías alternativas como las energías solar, eólica, biomasa, celdas de combustible entre otras. A pesar de que estas últimas fueron inventadas a finales del siglo XIX, no fue sino hasta principios de 1960, que fueron aplicadas en las misiones espaciales de la NASA para suministrar energía eléctrica y agua pura, y fue entonces cuando la industria las consideró como una opción técnica viable [9-11]. En los últimos años la velocidad de producción de plantas estacionarias, portátiles y móviles (transporte) de generación de energía eléctrica mediante celdas de combustible, ha aumentado considerablemente. Las celdas de combustible han demostrado ser mucho más autónomas que otros dispositivos similares generadores de electricidad. Con una producción promedio de 1000 Wh/Kg, su autonomía es 10 veces más alta que la de las baterías convencionales y 100 veces mayor que la de los super-condensadores. Finalmente el rango de salida de potencia de

las celdas de combustible es amplio, lo que las hace atractivas para su uso en diversos campos; desde varios mW (sensores) hasta 1MW (en FCSS estacionarias) [8, 12].

1.2 Celdas de combustible de metanol directo

El metanol

El compuesto químico metanol, también conocido como alcohol metílico o alcohol de la madera, de todos los alcoholes, es el que tiene el peso molecular más bajo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico, se emplea como anticongelante, disolvente y combustible. Su fórmula química es CH₃OH (CH₄O). En el proceso de embalsamamiento, los antiguos egipcios utilizaron una mezcla de sustancias, incluyendo metanol, el que obtenían mediante la pirólisis de la madera. Sin embargo, en 1661 Robert Boyle, aisló el metanol puro, cuando lo produjo a través de la destilación de madera de boj³ [22]. La Tabla 1.2, muestra algunas de sus propiedades.

Tabla 1.2. Algunas propiedades importantes del metanol [23]

Densidad	0.7918 g/cm ³	Masa molar	32.04 g/mol
Punto de fusión	176 K (-97 °C)	$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$	-205 kJ/mol
Punto de ebullición	337,8 K (65 °C)	$\Delta_f H^0_{\text{líquido}}$	-238 kJ/mol

Debido a sus múltiples aplicaciones, el metanol es un producto fundamental en la industria química. Los procesos de producción de metanol son simples con recursos ricos y relativamente abundantes, tales como gas natural, carbón, aceite pesado, entre otros.

Configuración de una CCMD

La celda de combustible de metanol directo es un buen candidato como fuente de energía alternativa para aplicaciones en el transporte y en dispositivos electrónicos portátiles, debido a que es un combustible abundante, barato, líquido, fácil de almacenar y transportar, de alta densidad de energía y bajas temperaturas de operación, así como su alta eficiencia de conversión de energía y baja contaminación del medio ambiente. Gracias a que estos

³ Conocido también como Buxus; arbustos y pequeños árboles de hoja perenne procedentes de Europa, Asia, África, Madagascar y Mesoamérica

dispositivos son limpios, eficientes y silenciosos, se puede utilizar como confiables y duraderas fuentes de energía portátiles (para reemplazar las baterías que sufren de capacidades de bajo consumo y tiempos de ejecución cortos), en diversos equipos electrónicos, tales como ordenadores portátiles, teléfonos celulares entre otros. [24-28]. Prácticamente, las CCMD utilizan el metanol como combustible que combinado con agua y la acción de electro-catalizadores en el ánodo, se oxida para descomponerse en CO_2 , iones de hidrógeno H^+ y un flujo de electrones e^- que genera una corriente eléctrica, a su vez, los iones H^+ y los electrones se dirigen al cátodo en donde se combinan con el oxígeno del aire para formar agua como producto secundario; en resumen, la conversión de energía química del metanol puede producir energía eléctrica, calor y agua ultra pura como lo muestra la Figura 1.11.

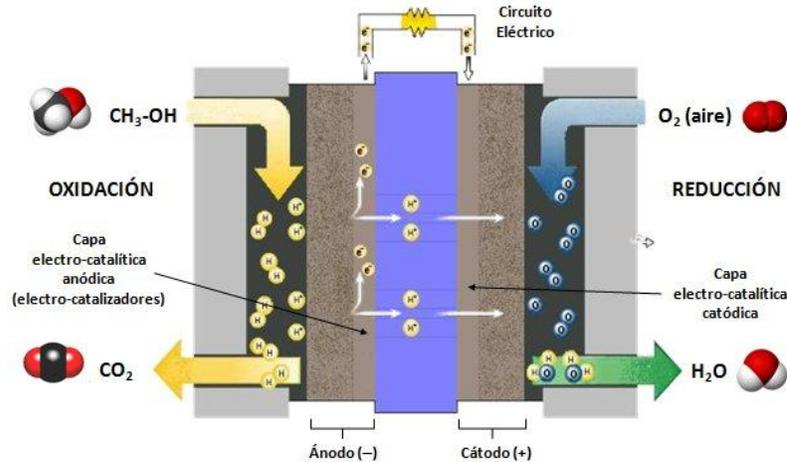


Figura 1.11. Funcionamiento de una CCMD [29].

La región que se encuentra entre la carcasa anódica y el ánodo, se le conoce como el lado de oxidación, en donde propiamente el combustible se oxida perdiendo hidrógenos y electrones, los hidrógenos se ionizan formando cationes H^+ que viajan a través de la membrana de intercambio protónico, que contiene impregnado un ionómero⁴ ó electrolito conductor de iones y los electrones circulan a través del alambre del circuito exterior. La región que se encuentra entre la carcasa catódica y el cátodo se le conoce como lado de reducción, en donde el oxígeno que entra a la carcasa catódica se reduce al ganar los electrones que fluyen al cátodo combinándose con los protones H^+ para formar el agua que

⁴ Ionómero es un polímero que tiene a lo más un 15% mol de unidades ionizadas. Tiene la propiedad de ser un buen conductor de la electricidad.

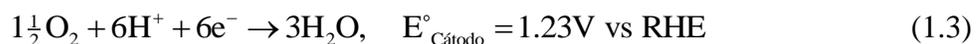
sale de la carcasa catódica. Idealmente el subproducto del lado de oxidación es CO_2 . Las capas electro-catalíticas se explican en detalle más adelante ^[29].

Reacciones electroquímicas ideales

El metanol y el agua reaccionan electroquímicamente en el ánodo para producir dióxido de carbono, protones y electrones acorde con la ecuación:



La CCMD debe contener un electrolito ácido en la membrana de intercambio protónico, para ayudar al rechazo del dióxido de carbono, ya que se forman carbonatos insolubles en electrolitos alcalinos. Los protones producidos en el ánodo migran a través de la MIP al cátodo donde reaccionan con el oxígeno (generalmente del aire) para producir agua, como se muestra en la ecuación



La reacción electroquímica global así como el voltaje en las terminales de la celda viene dada por la ecuación:



donde se observan como productos finales: agua y dióxido de carbono. Los electrones producidos en el ánodo realizan el cambio de energía libre de la reacción química ($\Delta G^0 = -703\text{kJ/mol} = 6.1\text{kWh/Kg} = 4.8\text{kWh/L}$) y se desplazan por el circuito externo en el que se pueden usar para realizar trabajo útil, tal como la energía de un motor eléctrico. En un sistema práctico, estas reacciones son promovidas por la incorporación de materiales electrocatalizadores a base de platino en los electrodos. ^[1, 30-31].

1.3. Electrocatalisis y la electro-oxidación de metanol

Electrocatalisis

La electrocatalisis se puede definir como la relativa habilidad de diferentes sustancias, cuando son usadas como electrodos bajo las mismas condiciones de operación, de acelerar un

proceso electroquímico. Desde otra perspectiva, es la mejora de la cinética de los electrodos en un material, reduciendo al mínimo la sobretensión. El término electrocatálisis fue usado por primera vez por Nikolai Kobozev en 1936 y a partir de 1960 se ha convertido en una de los más activos campos de la electroquímica [32-35].

Electro-oxidación de metanol

Los estudios precursores que anteceden a la teoría del mecanismo de electro-oxidación de metanol se remontan a comienzos del siglo XX. Se estudia en 1900, la oxidación de alcoholes como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol iso-amilo además de alcohol isopropílico, en soluciones acuosas de H₂SO₄ con electrocatalizadores no soportados de Pt, PbO₂ en la obra “*Untersuchungen über die Elektrolytische Oxydation Fetter Alkohole*” del Dr. K. Elbs y col. [36], así como se analiza en 1914, la evolución anódica de hidrógeno en la electrólisis de alcohol metílico y formaldehído en la obra “*Über die Anodische Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd*” del Dr. E. Müller y col [37]. En la obra del Dr. R. Schreiner, “*Anodische Oxydation der Essigsäure in Schwefelsaurer Lösung*” aparecen en 1930, los primeros estudios sobre la descomposición electroquímica de especies orgánicas como el ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido glicólico, ácido acético, ácido fórmico, formaldehído y alcohol metílico hacia CO₂ y CO usando una celda electroquímica (Figura 1.12) [38].

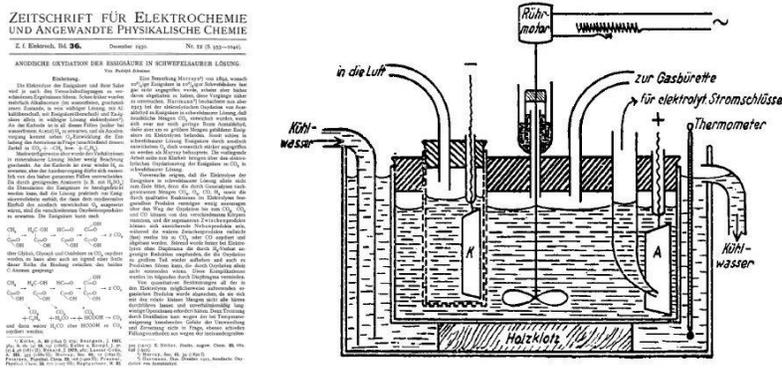


Figura 1.12. Portada de la obra de R. Schreiner y celda electroquímica empleada [38].

Acorde con la información disponible, fue hasta la década de los 60's del siglo XX que se retoma el tema de la electro-oxidación del metanol. En la obra del Dr. D.N. Pirtskhalava,

“Influence of Anions of the Electrooxidation of Methanol on Platinum Electrode” de 1962 se estudió el mecanismo de la influencia de los aniones Cl^{-1} , Br^{-1} , I^{-1} , HSO_4^{-1} y H_2PO_4 , absorbidos en la electro-oxidación de metanol usando como electrolito líquido una solución de $1\text{M CH}_3\text{OH} + 1\text{N H}_2\text{SO}_4$ usando electrodos de platino puro. Aparecen las primeras evidencias sobre la medición de la descomposición electroquímica del metanol y el precursor de las curvas de las pruebas de durabilidad a corriente potenciostática vs tiempo (Figura 1.13) [39].

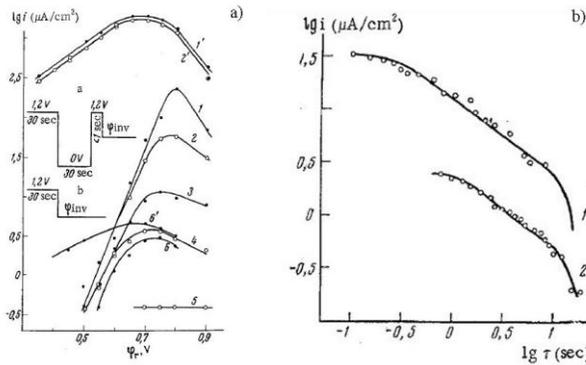


Figura 1.13. a) Curvas de polarización y b) Curvas de corriente no estacionaria en la electro-oxidación de metanol [39].

En la obra del Dr. M.W. Breiter, “Double Layer Capacity and Methanol Coverage on Platinum in Perchloric Acid Solution”, aparece el típico perfil de corriente vs voltaje cíclico (Figura 1.14) en la reacción de oxidación de metanol (ROM).

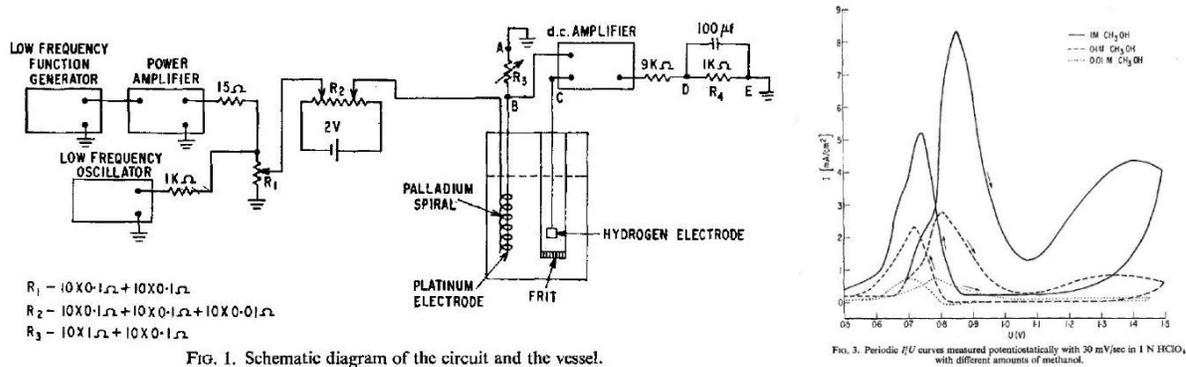


Figura 1.14. Celda de tres electrodos empleada por Breiter y perfil de corriente vs voltaje cíclico en la ROM [40].

En esta obra también aparecen las primeras mediciones de capacitancia, capacidad de la doble capa e impedancia electroquímica usando electrodos de platino no soportados a 30°C ,

300 ciclos/s, en soluciones de 1N HClO₄ y (1M, 0.1M y 0.01M) CH₃OH [40]; en 1963 el Dr. Breiter en su obra “Comparative Voltammetric Study of Methanol Oxidation and Adsorption on Noble Metal Electrodes in Perchloric Acid Solutions” realiza un estudio comparativo con electrodos de Pt, Pd, Rh, Ir y Au (Figura 1.15) demostrando que el Pt es el que tuvo la mayor actividad electrocatalítica en la ROM [41].

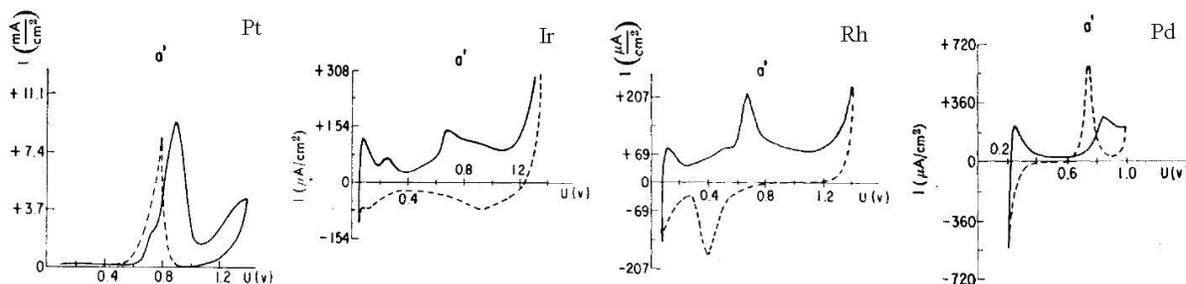
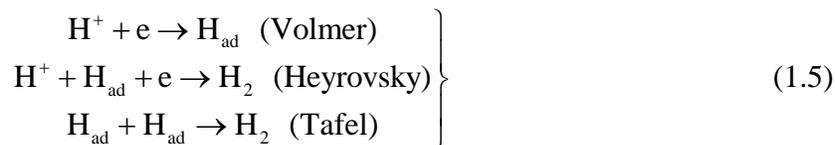


Figura 1.15. Actividad catalítica de Pt, Ir, Rh y Pd en la ROM en medio ácido [41].

En 1964 M.W. Breiter publica “Isotherms For Hydrogen Adsorption On Platinum Electrodes In Sulfuric Acid Solution” donde aparece la evolución del H₂ con las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel [42]



Aunque los primeros estudios sobre la electro-oxidación de metanol comenzó alrededor de 1928 con los trabajos de E. Müller, S Takegami y S. Tanaka, los manuscritos de estas investigaciones son de difícil acceso. En las obras de los años 60’s se seguían empleando electrodos de platino pero ahora inmersos en soluciones de sales precursoras H₂PtCl₆, K₂RuNOCl₅ y PdCl₂ de los metales Pt, Ru y Pd como aparece en la obra de 1965 del Dr. O.A. Petry “The Behaviour of Platinized-Platinum and Platinum-Ruthenium Electrodes in Methanol Solutions”, aquí aparece el Ru como un segundo metal [43]. En la obra de 1967 del académico ruso Dr. Bagotzky V.S., “Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on The Platinum Electrode”, se emplea la solución 1N H₂SO₄ para determinar el área electroquímicamente activa considerando a 0.21 mC/cm² como la carga necesaria para oxidar

una monocapa de hidrógeno adsorbido y aparece el primer esbozo del mecanismo de la electro-oxidación de metanol en medio ácido (Figura 1.16) usando electrodos de platino platinizado y la solución 0.1M CH₃OH + 1N H₂SO₄ como electrolito. Aquí aparece el problema de la aparición de la molécula orgánica CO aunque Bagotzky afirma que dicha molécula puede interactuar con los radicales adsorbidos OH [44].

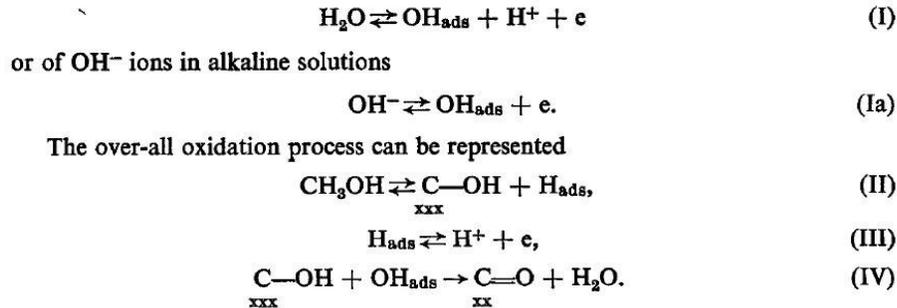


Figura 1.16. Primer esbozo de Bagotzky del mecanismo de la ROM [44].

Ya en su obra de 1971 “*Adsorption and Anodic Oxidation of Methanol on Iridium and Rhodium Electrodes*”, Bagotzky muestra la primera propuesta del mecanismo de electro-oxidación de metanol en medio ácido (Figura 1.17) involucrando las moléculas orgánicas de peso molecular menor que el metanol, como metoxi, aldehído, formaldehído, ácido fórmico y dióxido de carbono, éste último, como producto final de la reacción [45].

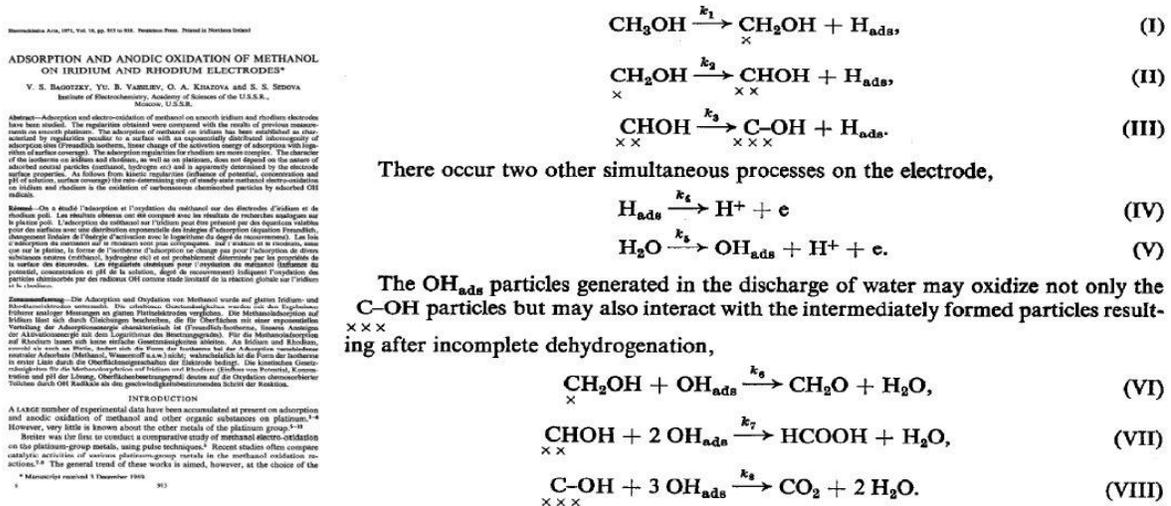


Figura 1.17. Mecanismo de electro-oxidación de metanol en medio ácido [45].

En 1972 el Dr. R.D. Armstrong publica “*The Impedance of The Silver-Solid Electrolyte Interphase*”, donde aparecen las gráficas del espectro de impedancia con las partes resistiva (parte real) y reactiva (parte imaginaria) de la impedancia del material estudiado tal como se trabaja actualmente, además del modelado mediante circuitos equivalentes [46].

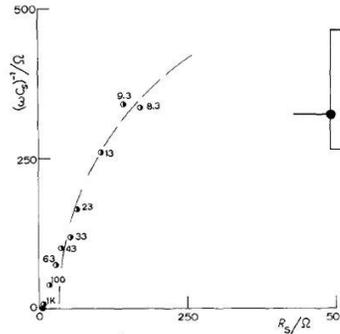
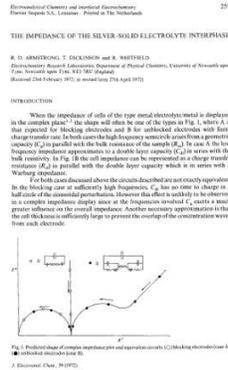
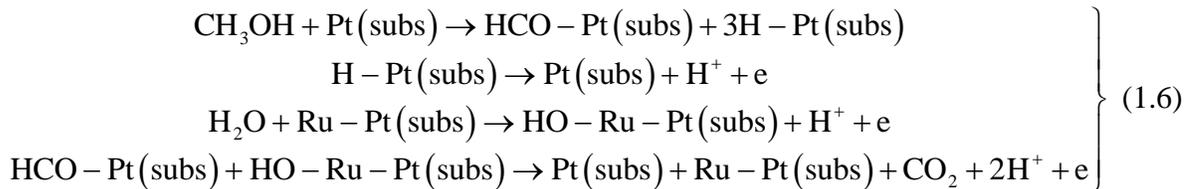


Fig. 6. Results for Ag_2RbI_3 (broken lines indicate semicircles generated by resistance values used in simulation, see text).

Fig. 7. Circuit used to simulate interfacial impedance.

Figura 1.18. Espectros de impedancia electroquímica y circuito equivalente en la obra de R.D. Armstrong [46].

En 1973 V.S. Bagotzky publica el manuscrito “*Adsorptive and Catalytic Properties of Platinum Microcrystals Deposited on Inert Supports*”, donde aparecen los electrocatalizadores soportados por la electrodeposición de Pt sobre soportes inertes como el carbono pirolítico y su efecto sinérgico [47]. En la obra de 1975 “*Electrocatalysis By Ad-Atoms. Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms*”, del Dr. M. Watanabe se maneja una aleación PtRu en un sustrato de Ti y se empieza a aplicar el burbujeo con N_2 en la celda electroquímica para eliminar el oxígeno disuelto en el electrolito, además aparece la *teoría bi-funcional de la electrocatálisis* ahora conocida como mecanismo bi-funcional de la electrocatalisis del metanol acorde con las siguientes reacciones [48]:



El negro de carbón grafitizado ya fue empleado en 1975 como soporte catalítico para aleaciones de PtRh con 20% de carga metálica en la obra “*Electrocatalysis on Binary Alloys. I. Oxidation on Molecular Hydrogen on Supported Pt-Rh Alloys*” del Dr. Ross [49]. Sistemas

binarios no soportados Pt-Ag, Pt-Au, Pt-Hg, Pt-Ge, Pt-Sn, Pt-Pb, Pt-As, Pt-Sb, Pt-Bi, Pt-S, Pt-Se, Pt-Te, Pt-Ti, Pt-Zr, Pt-V, Pt-Nb, Pt-Mo, Pt-W, Pt-Re, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Os, Pt-Ir, Pt-Dy y Pt-U por el método de inmersión fueron fabricados sistemáticamente por el Dr. M. Janssen en 1976 publicado en su obra “*Binary Systems of Platinum and a Second Metal as Oxidation Catalysts For Methanol Fuel Cells*”^[50]. Varios tipos de carbon fueron utilizados como soportes catalítico tanto en la evolución del H₂ como en la ROM. En la obra del Dr. K.J.W. Kurkowski y col. “*Oxidation of Methanol on Agitated Bed Electrodes using Non-Metallic Electrocatalysts*” aparece en 1977 el uso del carbon vegetal activado como soporte catalítico para el platino y el uso de electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo en una celda^[51]. Dada la influencia que tuvieron los materiales de carbon usados como soportes catalíticos, éstos fueron estudiados con más detalle como lo muestra la obra del Dr. D.R. Lowde y col. “*The Characterisation of Catalyst Surfaces by Cyclic Voltammetry*” donde aparece la caracterización del papel de fibra de carbon y más aún aparece el proceso de funcionalización de éste con una solución de HNO₃ y H₂SO₄ y la elucidación de la evolución del H₂ (Figura 1.19) con el comparativo de un catalizador de Pt soportado y su soporte^[52].

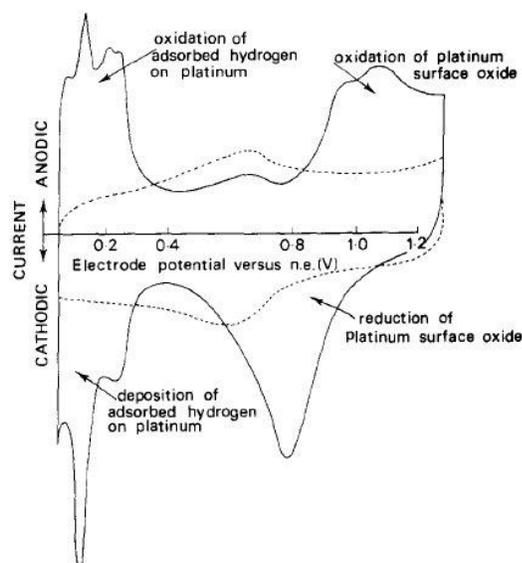
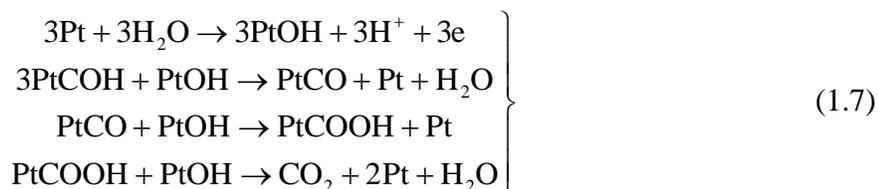


Figura 1.19. Aclaración de la evolución del H₂ en la obra de D.R. Lowde^[52].

En la obra “*The Methanol-Air Fuel Cell: A Selective Review of Methanol Oxidation Mechanisms at Platinum Electrodes in Acid Electrolytes*” del Dr. N.A. Hampson publicada en 1979 se muestra un esquema con reacciones electroquímicas que explica cómo el Pt se

desenvenena a sí mismo gracias a la habilidad que posee para adsorber iones hidroxilo y oxidar la molécula CO ^[53]:



Aunque el carbón vítreo (*glassy carbon*) fue creado en 1962, sus excelentes propiedades como sustrato en química electro-analítica fue mostrada en 1980 en el manuscrito “*Glassy Carbon as Electrode Material in Electroanalytical Chemistry*” del Dr. W.E. Van der Linden y fue ampliamente usado desde entonces. La Figura 1.20 muestra la estructura del carbono vítreo según Van der Linden ^[54].

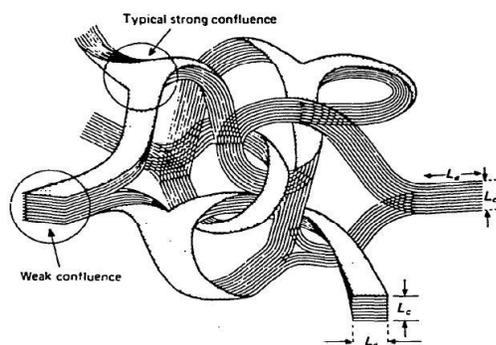


Figura 1.20. Esquema estructural del carbono vítreo según Van der Linden ^[54].

Debido a las limitantes en cuanto al desarrollo de nuevas técnicas de caracterización de materiales, hasta 1980 solo se reportaba en este tema resultados relacionados a la aplicación de rudimentarios dispositivos como los potenciostatos/galvanostatos y celdas fabricadas en el mismo laboratorio. Ya en la década de los 80's con el desarrollo de nuevos dispositivos y técnicas fueron aclarándose gradualmente muchas dudas que permanecían en espera desde décadas anteriores. Tal es el caso del Dr. B. Beden y col. con su obra de 1981 “*Electrosorption of Methanol on a Platinum Electrode IR Spectroscopic Evidence for Adsorbed CO Species*”, en donde aparece por primera vez la novedosa técnica in-situ denominada espectroscopía infrarroja modulada electroquímicamente, demostrando la existencia de las especies C=O y C≡O como adsorbatos sobre Pt ^[55]. Años más tarde una

nueva técnica denominada polarización modulada mediante espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja aparece aplicada en las obras de 1983 “*Study of Adsorption at the Electrode/Solution Interphase by In-Situ Infrared Reflectance Spectroscopy. Adsorption of Methanol on a Platinum Electrode*” y “*The Infrared Spectrum of Linearly Adsorbed CO Species Produced by Chemisorption of Methanol on a Smooth Platinum Electrode at High Anodic Potentials*” del Dr. K. Kunimatsu revelado nuevos datos acerca de la especie intermedia CO adsorbida por el Pt y su oxidación hacia CO₂ [56-57]. En 1984 Aparece el estudio de las especies intermedias HCHO (formaldehído), HCOOH (ácido fórmico) y HCOOCH₃ (metil formato) del Dr K.I. Ota y col [58]. publicado en su obra “*Reaction Products of Anodic Oxidation of Methanol in Sulfuric Acid Solution*” mientras que un análisis similar pero con la técnica de espectroscopía diferencial electroquímica de masas, el Dr T. Iwasita y col. corroboran la existencia de las especies intermedias CH₂(OCH₃)₂ (dimetoximetano) y HCOOCH₃ (metil formato), esto aparece en la obra “*On-Line Mass Spectroscopy of Volatile Products During Methanol Oxidation at Platinum in Acid Solutions*” de 1986 [59]. El Dr. J.B. Goodenough en 1987, propone un nuevo mecanismo en la ROM y aplica la novedosa técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) como se ve en la Figura 1.21.

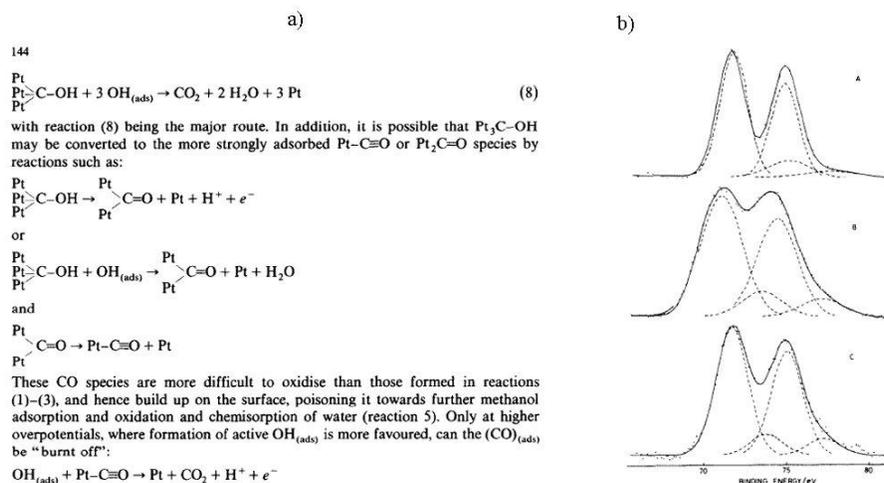


Figura 1.21. a) Mecanismo de oxidación de metanol y b) Espectros XPS del Pt [60].

El Dr Goodenough en su obra “*Methanol Oxidation on Unsupported and Carbon Supported Pt + Ru Anodes*” además de analizar el envenenamiento del Pt por CO y de confirmar mediante XPS la existencia de las especies Pt⁺² y Pt⁺⁴, introduce el nuevo material

de carbono denominado Vulcan XC-72 que se convertirá en la base comercial de los soportes catalíticos para fases activas como el Pt; aquí se demuestra también un importante hecho que marcará para siempre el rumbo de las nuevas investigaciones en la electro-oxidación del metanol en medio ácido: *El Ru como segundo metal que acompaña al Pt es capaz de adsorber a altos potenciales, grupos hidroxilo OH que ayudan a oxidar las moléculas de CO adsorbidas por el Pt* [60]. En 1988 en la obra “*Evidence For COH as an Adsorbed Intermediate in the Anodic Oxidation of Methanol by ECDTMS and SNIFTIRS*” del Dr. W. Vielstich y col., aparecen las técnicas de espectroscopía interfacial sustractiva normalizada a través de la transformada de Fourier (SNIFTIRS) y espectroscopía de masas de adsorción térmica electroquímica (ECDTMS) para analizar las especies adsorbidas en la oxidación aniónica del metanol [61]. En 1992, el Dr. R Manoharan y el Dr J.B. Goodenough plantean un mecanismo para la oxidación del metanol en medio ácido (Figura 1.22). Esto aparece en la obra “*Methanol Oxidation in Acid on Ordered NiTi*” y dicho mecanismo es como sigue:

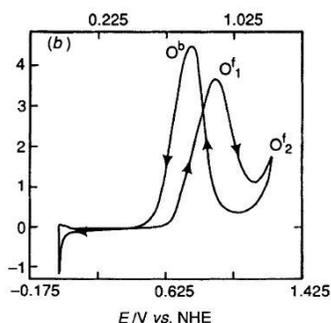
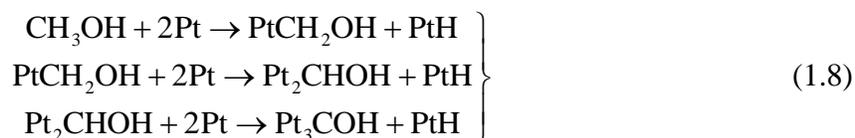


Figura 1.22. Voltamperograma de la electro-oxidación de metanol en medio ácido.

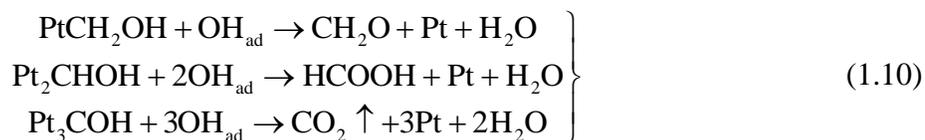
Para potenciales menores a 0.5V vs NHE, en el barrido directo de potencial (BDP) tiene lugar la quimisorción disociativa de metanol obteniéndose las especies adsorbidas CH_2OH , CHOH y COH :



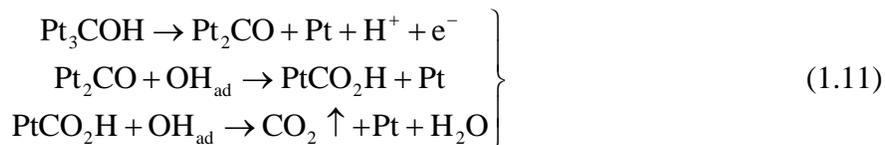
donde la especie Pt_3COH es la especie que aparece en mayor cantidad en este estado. Esto fue corroborado con los estudios de SNIFTIRS y ECDTMS del Dr. Vielstich y col ^[61]. Las especies PtH se disocian en la solución acorde con la reacción:



La formación en equilibrio de las especies OH_{ad} ocurre en el rango (0.3-0.9) V vs NHE, por lo que cada producto de las reacciones (1.5) reaccionan con las especies OH_{ad} dando lugar a las siguientes reacciones:



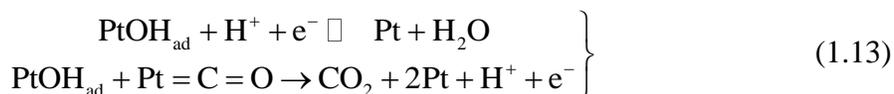
En el rango de potencial (0.5-1.1) V vs NHE tienen lugar las siguientes reacciones:



donde la especie Pt_2CO se reacomoda a sí mismo para dar lugar a un fuerte enlace lineal que actúa como veneno para el sitio activo de Pt:



Se demostró que para potenciales en el barrido inverso de potencial (BIP) muy poca cantidad de corriente generada está asociada con la oxidación de metanol, sino que está relacionada con la oxidación de las especies carbonáceas residuales. En el BIP tienen lugar las reacciones:



Donde el radical OH adsorbido por Pt interactúa con el veneno CO oxidándolo hacia CO_2 liberando los sitios activos del platino ^[62].

1.4. Electrocatalizadores para CCMD

1.4.1. Generalidades

Un *electro-catalizador* (ECAT) es una sustancia que tiene la relativa habilidad de acelerar y controlar un proceso electroquímico; participa en una reacción electroquímica, pero que no es consumido por ésta. Ayuda a acelerar dicha reacción y además, la controla. Algunos aspectos y características importantes de los ECAT's para celdas de combustible son:

- Pueden ser nano-partículas metálicas monocristalinas ó policristalinas soportadas o no soportadas en materiales micro ó mesoporosos⁵.
- Pueden ser nano-partículas metálicas dispersas, con dos, tres o más metales soportadas o no soportadas.
- Juegan un papel importante en la polarización de la celda de combustible.
- Son una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo o puede ser la propia superficie del electrodo.
- Ayudan en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y/o facilita la transformación química intermedia descrita por una semirreacción completa.
- A diferencia de los catalizadores convencionales que no son usados en procesos electroquímicos y que generalmente son aislantes, los ECAT's se distinguen de ellos, por tener buena conductividad eléctrica^[40-49].

En caso de electro-catalizadores soportados por materiales de carbono para CCMD, tres aspectos necesarios para aumentar su actividad electro-catalítica son:

1. El metal o los metales se encuentren altamente dispersos en el soporte.
2. El metal o los metales exhiban un cierto grado de tolerancia hacia las moléculas de CO que se puedan formar en el proceso de oxidación del metanol, es decir, que eviten la acumulación de CO (lo que se conoce como envenenamiento del platino).
3. Cuando se les somete a una voltametría cíclica bajo ciertas condiciones, la densidad de la corriente j (medida en mA/cm²) o la actividad de masa AM (medida en mA/mg_{Pt}), sean mayores a las correspondientes de un electro-catalizador comercial^[29].

Antes de ver la ubicación de los ECAT's dentro de una CCMD, es pertinente hacer la aclaración de la pequeña diferencia entre una celda de combustible tipo CCMIP y una CCMD. La primera usa hidrógeno como combustible, pero posee un sistema de reformación de combustible que puede usar metanol para generar el hidrógeno, y es por eso que a esta celda se

⁵ Acorde con la IUPAC, los microporos tienen un diámetro menor a 2 nm, los mesoporos entre 2 y 50 nm y los macroporos, diámetros mayores de 50 nm.

le ha llamado en ocasiones celda de combustible de metanol indirecto. Como se observa en la Figura 1.23, la capa electro-catalítica anódica o ECAT's anódicos, es la cara del electrodo (en este caso el ánodo) que se encuentra adherida a la membrana de intercambio protónico (en azul) y que puede estar compuesta de un solo metal ó nano-partículas polimetálicas (fase activa) depositadas en una material poroso (soporte catalítico). La otra parte del ánodo se compone de un material poroso que deja pasar las moléculas de metanol para llegar a la capa electrocatalítica [29].

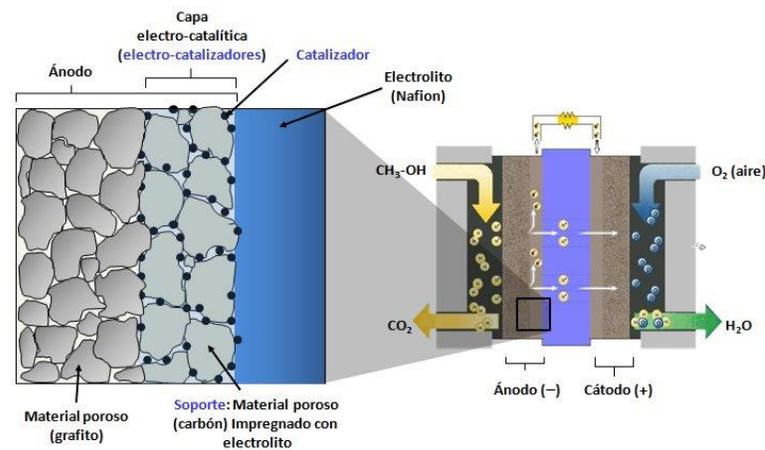


Figura 1.23. Detalle de las partes del ánodo en una CCMD [29].

Al conjunto del ánodo compuesto por una placa difusora de gases (PDG) y la capa electro-catalítica anódica, la membrana de intercambio protónico y cátodo compuesto por una placa difusora de gases y la capa electro-catalítica catódica, se le ha denominado como montaje membrana-electrodos [73] ó simplemente MME.

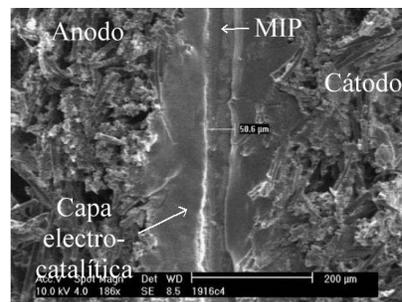


Figura 1.24. Imagen SEM de un MME en una CCMD [73].

La Figura 1.25, muestra varios ejemplos de electro-catalizadores soportados en diversos materiales.

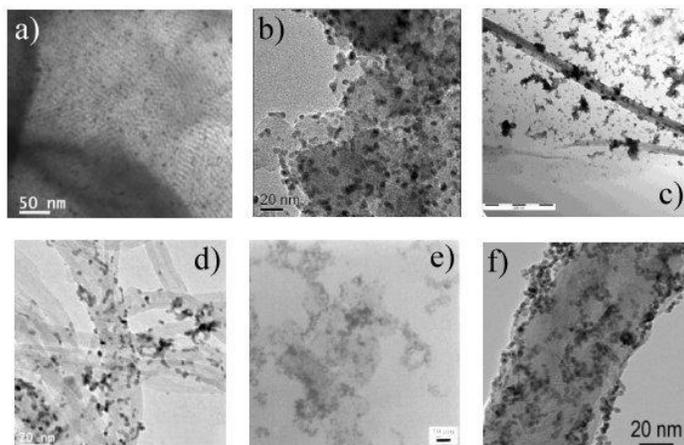


Figura 1.25. a) Pt/Carbono mesoporoso b) PdFe/Negro de carbón c) PtRuMo/Grafeno d) PtPd/nanotubos de carbono e) PtRu no soportado f) PtRu/nanofibras de carbono ^[74-79].

1.4.2. La fase activa de un electrocatalizador

El platino

El platino es un elemento químico de número atómico 78, situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos; su símbolo es Pt. Se trata de un metal de transición (considerado como metal noble) blanco grisáceo, maleable y dúctil. Excelente conductor de la electricidad, resistente a la corrosión, es relativamente resistente al ataque químico y no se disuelve en la mayoría de los ácidos. Se emplea en joyería, catálisis industrial, equipamiento de laboratorio, contactos eléctricos, empastes, celdas de combustible y catalizadores de automóviles. En la Tabla 1.3, se muestran algunas de sus propiedades ^[80-81].

Tabla 1.3. Algunas propiedades del platino ^[80-81]

Serie química	Metales de transición	Estado ordinario	Sólido
Electrones por nivel	2, 8, 18, 32, 17, 1	Densidad	21450 kg/m ³
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras ⁶	Entalpía de vaporización	469 kJ/mol
Estados de oxidación	+1,+3,+2,+4	Masa atómica	195.084 u

⁶ Una de las fases más comunes.

En relación a las celdas de combustible, Sir William Robert Grove (1811-1896), quien fue el primero en crear una celda de combustible, en 1839 utiliza el platino como material para los electrodos de su celda. En 1889, Ludwig Mond (1839-1909) y sus colaboradores, fueron quienes usaron un diafragma no conductor de asbesto impregnada de ácido sulfúrico con hojas perforadas de platino recubiertas con negro de platino, demostrando con ello el enorme poder del platino como electro-catalizador; cabe señalar que el Pt es el único metal de transición que es capaz de oxidar al metanol en la ventana práctica de potencial (0-1) V ^[82-84].

La fase activa de un ECAT para una CCMD, es el material que es capaz de adsorber moléculas de metanol por quimisorción disociativa y reducirlo en CO₂. Como ya se analizó en el tema del mecanismo de electro-oxidación de metanol solamente el Pt y aleatoriamente el Ni y el Ti ^[62] como aleación han representado fases activas en la ROM. A lo largo de la historia, el Pt ha sido usado como fase activa en sus diferentes configuraciones espaciales dimensionales, es decir estructuras en las escalas macroscópica, microscópica y nanoscópica (Figura 1.26), esta última es la que más se ha utilizado con el creciente progreso de la tecnología de materiales y la nanotecnología.



Figura 1.26. Escalas métricas en la estructura del platino.

Los sistemas de nanopartículas metálicas como fase activa para ECAT's

Los electro-catalizadores para celdas de combustible, como ya se mencionó anteriormente, pueden ser nano-partículas dispersas en un soporte catalítico. Éstas pueden ser nano-partículas mono-metálicas, bimetálicas o incluso poli-metálicas. En particular, los sistemas de nano-partículas bimetálicas más usados las últimas décadas para la síntesis de electro-catalizadores para CC son:

- Aleaciones
- Mono-metálicas enlazadas
- Encapsulados núcleo-corteza⁷.

La figura 1.27, muestra los arreglos que pueden tener estos sistemas de partículas.

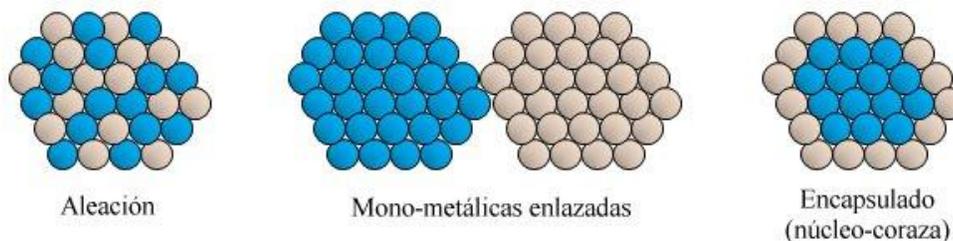


Figura 1.27. Tipos de nano-partículas bimetálicas ^[29].

Las aleaciones bimetálicas es un aglomerado de nano-partículas de dos clases diferentes de átomos en forma combinada; suelen obtenerse por el método de co-impregnación (impregnación no secuencial, en donde las sales precursoras interactúan simultáneamente), mientras que las mono-metálicas enlazadas, que son agregados de partículas de dos metales distintos pero enlazadas, se obtienen por impregnación secuencial, es decir, los metales se impregnan sobre el soporte en un cierto orden secuencial utilizando generalmente dos procesos de calcinación. El encapsulado núcleo-coraza son nano-partículas de átomos de un determinado metal recubiertos por átomos de otro metal distinto; se obtienen por deposición cinéticamente controlada en un proceso de impregnación secuencial ^[85-88].

1.4.3. Soporte catalítico de un electrocatalizador para CCMD

Históricamente el platino ha sido usado como electro-catalizador sin la inclusión de otro metal activo y esto ha representado un problema de costos globales de las celdas. Problema que ha sido motivo de algunas investigaciones para reducir la cantidad cargada de platino en los electrodos pero manteniendo o incluso mejorando la efectividad de estos ^[63].

En esta dirección, el geofísico Geoffrey Ballard (1932-2008) conocido como el padre de la industria de las celdas de combustible, creó una celda que lleva su nombre, la Ballard Mark V, fue desarrollada alrededor de 1987 y que logró una potencia de salida de cerca de 4.1

⁷ En el idioma inglés se les conoce como sistemas core-shell

kW, más del doble que la que se usó en el proyecto Geminis-Apolo en los años 60. Se probaron dos celdas con una MME de 240 cm^2 de superficie activa con dos tipos de electrodos, por lado, con platino no soportado con una carga de platino de 4 mg/cm^2 y por otro lado un electrodo con apenas 0.1 mg/cm^2 de platino soportado por un material de carbón. Como se puede observar en la Figura 1.28, el funcionamiento de la celda es casi el mismo, lo cual es favorable al hecho de poder disminuir la cantidad de platino y así abatir los costos globales de las celdas de combustible [89-90].

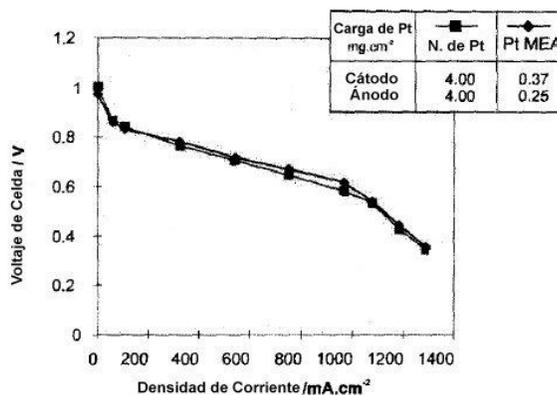


Figura 1.28. Funcionamiento de una CCMIP con alta y baja carga de platino [63].

Negro de carbón

Para aumentar el área de superficie electroquímicamente activa (ASEA), catalizadores soportados sobre materiales de gran área superficial (conocida también como A_{BET}^8), comúnmente materiales de carbono, son ampliamente utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura. Estudios recientes, han revelado que las propiedades físicas del soporte de carbón puede afectar enormemente las propiedades electroquímicas de los catalizadores en las CC. Se ha reportado que los materiales de carbón tanto con gran área superficial y buena cristalinidad no sólo pueden proporcionar una alta dispersión de nanopartículas de Pt, sino también pueden facilitar la transferencia de electrones, lo que resulta en un mejor rendimiento de la celda de combustible [91].

A pesar de que el negro de carbón fue utilizado como soporte para el platino, no fue sino hasta 1990 que este material de carbón se ha usado casi exclusivamente como soporte de

⁸ BET: Brunauer, Emmet y Teller, fundadores del método de análisis por fisisorción de gases.

catalizadores en las celdas de combustible de baja temperatura incluso para catalizadores que no son exclusivamente de platino. Estos materiales son fabricados por la pirólisis de hidrocarburos como el gas natural o fracciones de aceite del procesamiento del petróleo. El método de producción más importante es el proceso denominado “negro de horno” en el que se alimenta el material de partida a un horno y se quema con una cantidad limitada de aire a una temperatura aproximada de 1400 °C. Debido a su bajo costo y alta disponibilidad, el negro de carbón como producto de la quema de aceite (Vulcan XC-72) se ha utilizado ampliamente como soporte de catalizador de platino en celdas de combustible de baja temperatura ^[92]. La Tabla 1.4, muestra algunos tipos de material de negro de carbón que han sido utilizados como soporte catalítico.

Tabla 1.4. Tipos de materiales de negro de carbón ^[92]

Negro de carbón	Área específica de superficie (m ² /g)	Tamaño de partícula (nm)
Denka black AB	58	40
Exp. sample AB	835	30
Shavinigan AB	70-90	40-50
Conductex 975 FB	250	24
Vulcan XC-72R FB	230-254	20-30
Black pearls 2000 FB	1475	15
<i>AB: Negro de Acetileno, FB: Negro de Aceite de Horno</i>		

Generalmente, los materiales de negro de carbón tienen alta superficie específica, pero poseen microporos principalmente de menos de 1 nm y son, por lo tanto, más difíciles de acceder. La presencia de microporos en el carbón, representa serias desventajas cuando se usa como soporte para catalizadores. En efecto, cuando el diámetro medio de los poros es inferior a 2 nm, la oxidación del combustible, puede ocurrir con dificultades y la actividad del catalizador puede ser limitada. Por otra parte, se sabe que los microporos de estos tipos de partículas de carbón amorfo están pobremente conectados ^[91-92].

Materiales de carbono mesoporoso

En comparación con el negro de carbón, generalmente los materiales de carbono mesoporoso (MCM) presentan mayor área superficial específica y menor cantidad o ausencia de microporos. En un catalizador soportado por materiales de carbono mesoporoso, las

partículas del catalizador (metal) se distribuyen y se apoyan en la superficie o en los poros del carbono mesoporoso. Una superficie de mesoporos de gran área, da lugar a una alta dispersión de partículas de Pt, lo que resulta en una gran área de superficie efectiva para el Pt con una alta actividad catalítica. La estructura mesoporosa facilita el transporte masivo de los iones sin problemas, que da lugar a altas corrientes de electricidad. Sobre esta base, los nuevos materiales no convencionales de carbono han atraído mucho interés como soporte para electrocatalizadores debido a sus buenas propiedades eléctricas y mecánicas y su versatilidad en tamaño y distribución de poro. Estos materiales presentan una morfología diferente a los negros de carbón, tanto a nivel nanoscópico en términos de su textura de poro y en el nivel macroscópico en cuanto a su forma (microesferas) ^[91].

Alótropos del carbono

El carbono es un elemento químico muy especial ya que es de los pocos elementos con el mayor número de estructuras diferentes debido a la naturaleza de hibridación de sus enlaces. Estas estructuras son conocidas como alótropos del carbono (Figura 1.29) y han tenido en años recientes una gran aplicación, sobre todo en los campos de la electrónica, la medicina y en la ciencia de los materiales ^[93].

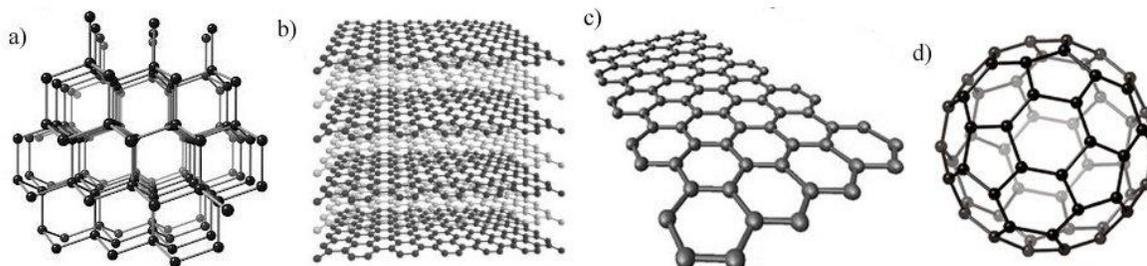


Figura 1.29. Alótropos del carbono: a) Diamante, b) Grafito, c) Grafeno y d) Fullerenos ^[94].

El *diamante* (Fig. 1.29a), se define por una red cristalina cúbica cerrada de átomos de carbono. Cada átomo de carbono está unido a otros cuatro por enlaces covalentes híbridos del tipo sp^3 , formando un esquema tetraédrico de unión para cada átomo. Posee una extraordinaria dureza y una alta conductividad térmica (10,000 Wm/K). Se producen usando plasma a altas presiones u otras técnicas de alta energía ^[95]. En el *grafito* (Fig. 1.29b), los átomos de carbono presentan también hibridación sp^2 , además de formar un orbital Π perpendicular a ese plano

que forman los orbitales sp^2 . El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π , y son mucho más débiles. Es un buen conductor eléctrico y lo es también como material semi-conductor ^[96]. El *grafeno* (Fig. 1.29c), es un teselado hexagonal plano formado por átomos de carbono y enlaces covalentes que se generan a partir de la superposición de los orbitales híbridos sp^2 de los carbonos enlazados. Es la segunda forma más estable alotrópica del carbono. El explosivo crecimiento del campo de las propiedades térmicas (5,300 Wm/°K) y eléctricas del grafeno, lo han convertido en los años recientes uno de los materiales más prometedores para la ciencia y la tecnología, especialmente en la síntesis de electro-catalizadores ^[97-99]. El *fullereno* (C_{60}) se define por una red cristalina cerrada de átomos de carbono enlazados por enlaces covalentes híbridos del tipo sp^3 modificados, formando un esquema esférico. Es la tercer forma alotrópica del carbono más estable (Fig. 1.29d). Los fullerenos pueden ser producidos por vaporización del grafito, por corriente eléctrica, plasma ó calentamiento por láser ^[100].

Nanotubos de carbono (NTC)

A pesar de que se mencionó por primera vez en 1889 la posibilidad de sintetizar filamentos de carbono a partir de la descomposición térmica del metano, fue hasta 1952 que los científicos rusos L.V. Radushkevich y V.M. Lukyanovich registraron oficialmente en el *Journal of Physical Chemistry of Russia* la aparición de nanotubos de carbono ^[101]. Sin embargo su divulgación fue amplia hasta 1991 cuando el científico japonés Sumo Iijima los redescubrió aplicando el método de descarga de arco⁹ a partir de electrodos de grafito ^[102]. Este alótropo del carbono se puede definir como cilindros largos con un espesor de un átomo de carbono enlazados por enlaces covalentes híbridos trigonales planos del tipo sp^2 con una curvatura ligeramente piramidal que va desde el la pura hibridación sp^2 del grafeno a la de la hibridación sp^3 del diamante. Es un tubo perfecto que tiene un tope en ambos extremos por semiesferas de fullerenos, sin dejar enlaces colgantes. Se pueden formar con simple pared NTCPS ó de pared múltiple NTCPM. La Figura 1.30, muestra representaciones gráficas de los nanotubos de pared simple y múltiple. Acorde con el tipo de enrejado de la red cristalina, se

⁹ Aplicado ya en la obtención de fullerenos

distinguen tres tipos de arreglos: zig-zag, tipo sillón y quiral. Este tipo de orientaciones está fuertemente relacionado con las propiedades mecánicas de los nanotubos.

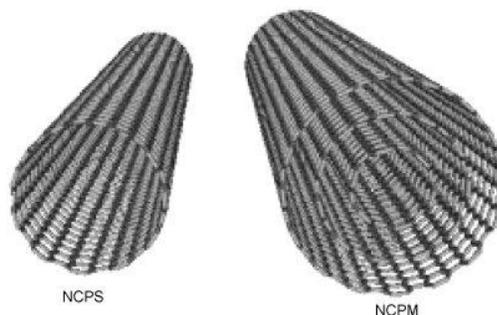


Figura 1.30. Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple ^[103].

Los nanotubos de carbono han demostrado tener excelentes propiedades mecánicas, el esfuerzo de tensión para los nanotubos de pared simple tipo sillón es de aproximadamente 126 GPa, siendo que para el Kevlar^{®10} es de 3.8 GPa y para el acero inoxidable es de 1.55 GPa. La fuerza específica de los nanotubos es de aproximadamente 48,000 kNm/Kg y para el acero al carbón es de 154 kNm/Kg. Los nanotubos tipo sillón pueden conducir densidades de corriente de alrededor de 4×10^9 A/cm², casi 1000 veces más que los tradicionales materiales conductores como el cobre. El valor del A_{BET} , puede oscilar entre 45 y 230 m²/g, dependiendo de su pureza, tratamientos térmicos ó químicos ^[93, 104-105].

Fabricación de nanotubos de carbono

Existen varios métodos para la obtención de nanotubos de carbono:

- Evaporación láser (ó ablación láser) ^[106].
- Descarga de arco ^[107].
- Deposición química de vapor ^[108-109].
- Microondas ^[110]
- Nanomoldeo ^[111].

Nanomoldeo

Los materiales nanoestructurados con propiedades a medida, se consideran un elemento fundamental en el desarrollo futuro de la ciencia y la tecnología. La investigación

¹⁰ Poliamida poliparafenileno tereftalamida, desarrollada por Stephanie Kwolek en 1965.

todavía está en curso respecto de los elementos de construcción de tamaño nanométrico, necesarios para crear sólidos funcionales. El nanomoldeo¹¹ es un poderoso método que utiliza un material generalmente mesoporoso como plantilla o molde duro, para sintetizar materiales de estructura sólida porosa y de diversas formas (por ejemplo: nanotubos ó nanobarras) que no pueden ser sintetizados por procesos convencionales. Básicamente este proceso consta de cinco pasos.

Como se observa en la Figura 1.31, el primer paso es elegir el surfactante¹² que es un agente director de estructura (ADE) para lograr en el segundo paso el ensamblado micelar que da lugar al molde duro (paso 3) en donde se depositará el precursor del material que se desea obtener (paso 4), finalmente al retirar el molde duro se obtiene una réplica sólida nanoestructurada de las cavidades del molde duro. Una de las ventajas del nanomoldeo es la de poder manipular de manera controlada las propiedades del material deseado, estructura, morfología, composición etc. Existen en la actualidad diversos materiales que pueden ser usados como moldes duros para la creación de nuevos materiales, su elección depende de la morfología y estructura de estos materiales, algunos de ellos son: Polimetilmetacrilato, polietileno, MCM-41 y SBA-15 [112].

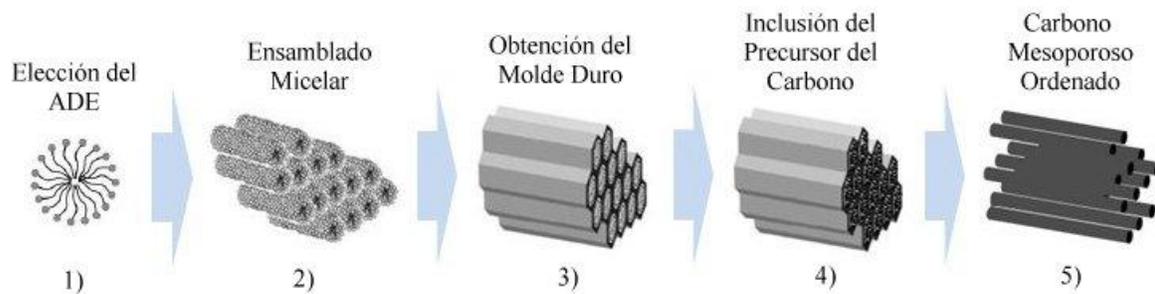


Figura 1.31. Pasos del proceso de nanomoldeo [112].

Materiales de carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo

En 1999, en los laboratorios de Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Korea, el Dr. Ryong Ryoo y col., utilizaron el método de nanomoldeo usando como moldes duros,

¹¹ En el idioma inglés, este procedimiento de síntesis se le puede identificar como nanocasting ó templating synthesis.

¹² También llamado tensoactivo; sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

varios tipos de materiales mesoporosos ordenados de sílice, así como varios tipos de precursores de carbono, logrando materiales de carbono mesoporosos altamente ordenados, con estructura controlable heredada de la estructura del molde, de tal manera que Ryoo llamó a estos materiales de carbono como “*réplicas negativas*” del molde duro que los genera. Acorde con Ryoo, el procedimiento de síntesis de estos materiales es como sigue: A partir de un material amorfo mesoporoso ordenado de sílice (MCM-48, SBA-15, etc.), se introduce en los mesoporos de éste, un precursor de carbono (alcohol furfúrico ($C_5H_6O_2$), sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), etc.) para luego someterlo a un tratamiento térmico (secado, pirólisis anhidra, etc.) y finalmente, al remover el molde duro (con HF ó NaOH), se obtienen materiales nanoestructurados ordenados de carbono, los cuales denominó como CMK. La Figura 1.32, muestra el esquema general de este proceso:

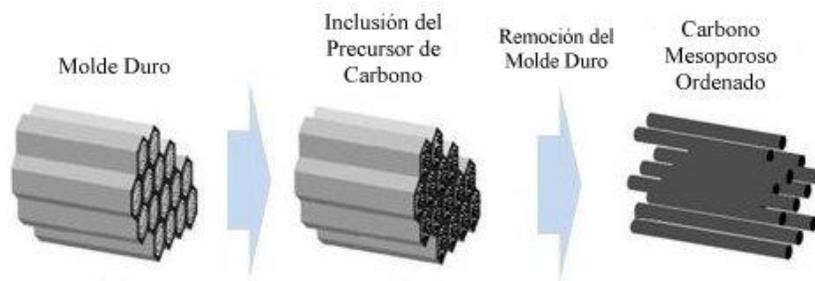


Figura 1.32. Esquema general para la obtención de materiales de carbono mesoporosos ordenados por nanomoldeo ^[112].

Acorde con las condiciones de síntesis, dos formas pueden adoptar estos materiales carbonosos: tipo barra o tipo tubo, como lo muestra la Figura 1.33:

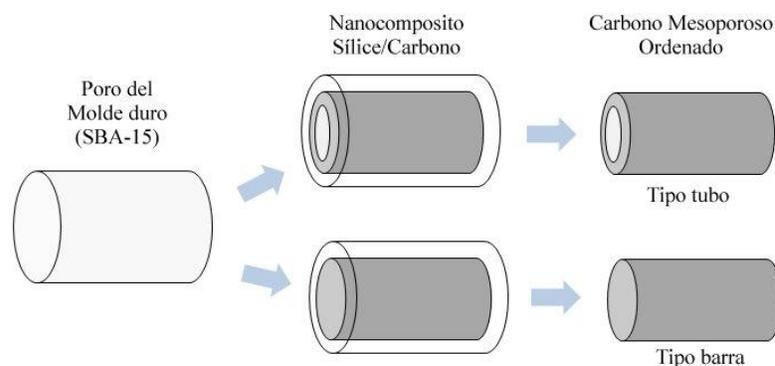


Figura 1.33. Formas que pueden adoptar los materiales de carbono mesoporosos ordenados del tipo CMK.

La Figura 1.34, muestra imágenes TEM del CMK-3 (nanobarras) y CMK-5 (nanotubos), donde se observan los arreglos hexagonales mesoscópicos que heredan del molde duro, además de la clara diferencia morfológica de estas especies mesoporosas. Ambos materiales exhiben un diámetro de poro de aproximadamente 7.5 nm ^[113].

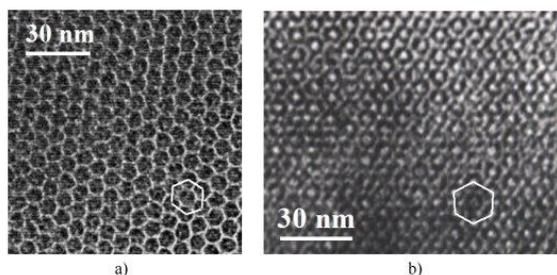


Figura 1.34. Imágenes TEM de a) CMK-3 b) CMK-5 ^[113].

Algunas propiedades importantes de los materiales CMK-3 y CMK-5 son las siguientes:

- Gran área de superficie específica (A_{BET}).
- Exhiben una estructura hexagonal plana con alta simetría del grupo espacial $p6mm$.
- Térmicamente son estables.
- Son buenos conductores de la electricidad.
- La morfología de su superficie a nivel microscópico es de tipo “cuerda”.
- Su diámetro de poro oscila alrededor de 4 nm.
- El diámetro de las nanobarras o de los nanotubos dependen del diámetro de poro del molde que los genera.
- Poseen microbarras (ó microtubos) que interconectan a las nanobarras (ó a los nanotubos) que les otorga el carácter de altamente ordenados (Figura 1.35) ^[114].

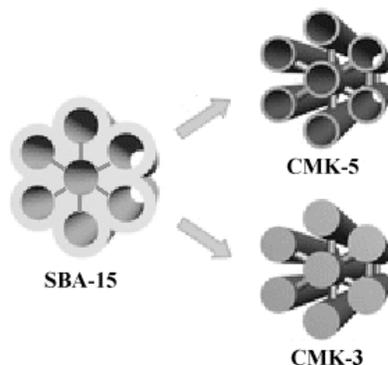


Figura 1.35. Estructura hexagonal altamente simétrica y ordenada de los materiales CMK-3 y CMK-5 ^[115].

Algunas investigaciones se han realizado respecto de este tipo de materiales de carbono nanoestructurado a partir de 1999. Kawasaki y col. (2001), sintetizaron materiales de carbono mesoporoso ordenado utilizando diferentes materiales de sílice mesoporoso con varios tamaños de poro con el fin de controlar el diámetro de los NTC. Los moldes de sílice mesoporoso fueron C-1, C-2, P-1, P-2 y P-3 con diámetro de poro de 2.1, 2.9, 6.0, 9.6 y 33 nm y el precursor del carbono fue propileno. Para los casos C-1 y C-2 obtuvieron materiales de carbono tipo barra y para los casos restantes, lograron obtener nanotubos de carbono de diámetros entre 10 y 25 nm y espesor de pared de 3 a 5 nm ^[116].

Abdel-Fattah y col. (2006), sintetizaron nanotubos de carbono a través del método de pirólisis controlada usando sucrosa y un material mesoporoso de sílice. Después de haber examinado el composito carbón/silicato con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, encontraron nanotubos de carbono con un diámetro de 15 nm y una longitud de aproximadamente 200 nm ^[117].

X. Wei y col. (2006), sintetizaron con éxito nanobarras de carbón ordenadas (ordered carbon nanorods) usando el material mesoporoso SBA-15 como molde duro, para utilizarlos en capacitores de doble capa. Habiendo analizado las nanobarras de carbón con voltametría cíclica y comparándolas con el material Maxsorb (un material con una muy alta área superficial) llegaron a la conclusión que las nanobarras mostraron una mejor habilidad capacitiva, mayor potencia de salida y un mejor funcionamiento a altas frecuencias. La capacitancia específica de las nanobarras de carbón fue de 166 F/g mientras que la del material Maxsorb fue de 73 F/g ^[118].

Respecto al proceso de remoción de la sílice, Ryoo demostró que el HF puede remover en su totalidad el molde duro en el proceso de nanomoldeo, sin embargo, dicho ácido es extremadamente peligroso en su manejo ya que en la remoción del silicio se produce el ácido hexafluorosilícico acorde con la reacción ^[119]:



Una posible ruta para este proceso de remoción lo muestra la Figura 1.36:

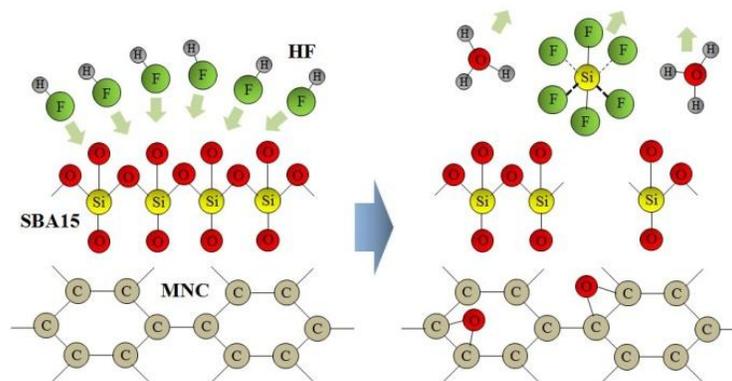


Figura 1.36. Mecanismo de reacción en la formación de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{SiF}_6]$.

Se ha demostrado que soluciones alcalinas con pH mayor a 10 pueden disolver completamente materiales basados en silicio acorde con la reacción ^[120]:



La Figura 1.37 muestra una posible ruta en la formación de silicato de sodio en fase acuosa Na_2SiO_3 el cual no es tóxico en comparación con el ácido hexafluorosilícico.

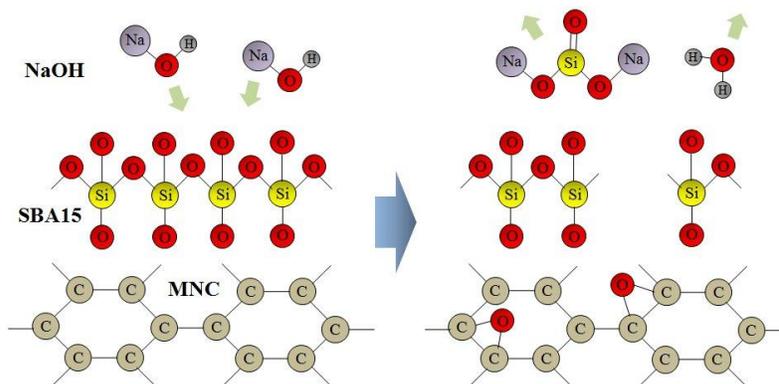


Figura 1.37. Mecanismo de reacción en la formación de Na_2SiO_3 .

Óxido de grafeno (GO)

A pesar de la relativa novedad del grafeno por su amplio interés y potencial en aplicaciones diversas, el óxido de grafito (GrO) ya ha sido trabajado desde el siglo XIX. Fue el químico británico B.C. Brodie (1860), quien exploró la estructura del grafito investigando su

reactividad con algunos agentes oxidantes como el clorato de potasio (KClO_3) y el ácido nítrico (HNO_3)^[121]. Cuarenta años más tarde el Dr. L. Staudenmaier y col. (1898), modificó la síntesis de Brodie añadiendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) para aumentar la acidez, sintetizando el GrO en 14 días^[122]. En septiembre de 1957, el Dr W.S. Hummers y el Dr. R.E. Offeman, sintetizaron óxido de grafito, reduciendo el tiempo de síntesis a 2 horas, utilizando permanganato de potasio (KMnO_4) y H_2SO_4 que producía el compuesto oxidante heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) siguiendo las reacciones:



Este compuesto rompe más fácilmente los dobles enlaces de los anillos aromáticos del grafito produciendo grupos funcionales como hidroxilo, carbonilo y carboxilo^[123]. La oxidación de capas de grafeno (GO), fue producida con ayuda del proceso de mezclado ultrasónico alrededor del año 2006 con las investigaciones del 2006 del Dr S. Stankovich y col.^[124-125]. El esquema general de este método se muestra en la Figura 1.38.



Figura 1.38. Esquema de producción de óxido de grafeno.

Acorde con las investigaciones del Dr. D.R. Dreyer y col., químicamente el óxido de grafeno es similar al óxido de grafito, pero no son idénticos ya que su estructura es muy diferente como se puede observar en la Figura 1.38, el proceso de exfoliación del óxido de grafito mediante ultrasonido, crea conjuntos de varias monocapas de grafeno oxidado, mientras que el óxido de grafito se compone de un gran número de estas monocapas^[126].

Uso de los MCM como soporte catalítico en ECAT's

En las últimas décadas, diversos tipos de materiales de carbono nanoestructurado han sido utilizados como soportes catalíticos de electro-catalizadores para celdas de combustible. Por su parte en el 2007 en Dr. W. Wei y col., elaboraron los electro-catalizadores Pt/CMK-3 y Pt/C-M usando paraforlamdehído y metanol como agentes reductores respectivamente, para celdas de combustible de metanol directo. Los estudios de microscopía de transmisión revelaron que Pt/CMK-3 tuvo el menor tamaño de nanopartículas (3.8 nm) comparado con Pt/C-M y el catalizador comercial Pt/XC-72 (E-TEK). Así mismo, las pruebas de voltametría cíclica demostraron que Pt/CMK-3 tuvo un mejor desempeño en proceso de oxidación del metanol comparado con los otros catalizadores ^[127].

Por su parte en el 2012, el Dr. A. Santasalo Aarnio y col., sinterizaron electro-catalizadores conteniendo nanopartículas de PtRu de tamaño de partícula y composición similares depositados en tres diferentes soportes catalíticos: Vulcan XC-72, nanofibras de carbono grafitizado (GNF) y nanotubos de carbono de varias paredes (FWCNT). Su rendimiento respecto al proceso de oxidación del metanol fue estudiado en una celda simple de combustible de metanol directo. Los resultados electroquímicos indicaron que PtRu/GNF y PtRu/FWCNT tuvieron mejor desempeño que PtRu/XC-72 ^[128].

En el 2015 el Dr. D. Chen y col., sintetizaron nanopartículas en forma de estrella de PtCu soportadas por óxido de grafeno reducido (rGO) preparado mediante el método de Hummers modificado, con el fin de evaluarlas en el proceso de electro-oxidación del metanol. Estudios de microscopía electrónica revelaron la obtención de nanopartículas de PtCu en forma de estrella con un tamaño promedio de 14 nm. Las pruebas de voltametría cíclica demostraron que PtCu/rGO tuvo una mejor actividad electro-catalítica en la oxidación del metanol comparada con la del catalizador PtCu/XC-72 ^[129].

En ese mismo año el Dr. J. Duan y col., elaboraron el aerogel de óxido de grafeno (GOA) que sirvió como soporte catalítico de nanopartículas de Pt el cual se probó como electro-catalizador anódico para el proceso de oxidación del metanol. Los resultados de microscopía electrónica de barrido y de rayos X revelaron que dicho material posee una estructura macroporosa tridimensional la cual no solo favorece la transferencia de masa sino

que produce una elevada área de superficie electroquímicamente activa. Las pruebas de voltametría cíclica demostraron que la ASEA para Pt/GOA fue de $95.5 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para el catalizador comercial Pt/C fue de $65.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[130].

Finalmente en el 2015 el Dr. J. Cao y col. (2015), elaboraron mediante el método de nanomoldeo, un electro-catalizador para la oxidación de metanol, basado en carbono mesoporoso dopado con N_2 como soporte y nanopartículas de Pt como fase activa. Los estudios electroquímicos revelaron que el material Pt/N-MC tuvo una mayor actividad electrocatalítica ($14.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$) que la del catalizador comercial Pt/C ($11.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$), debido a la contribución de la hibridación sp^2 de las capas de carbono grafítico mesoporoso y al N_2 proveniente de la piridina y polipirrol usados en la síntesis de N-MC ^[131].

1.5. Síntesis de electro-catalizadores para CCMIP y CCMD

Generalidades

Comunmente el procedimiento de síntesis de electro-catalizadores para celdas de combustible a baja temperatura, consiste en un proceso de impregnación de un sistema de nanopartículas sobre un soporte catalítico carbonoso. Los sistemas de nanopartículas pueden ser producidos mediante radiación, descomposición térmica, deposición de vapor, reducción en microemulsión ó reducción química ^[132]. Se ha demostrado que cuando el soporte catalítico es tratado previamente en medio ácido se logra un mejor anclaje de las partículas metálicas, este proceso se le conoce como funcionalización que a continuación se describe:

Funcionalización del soporte catalítico para nanopartículas metálicas en ECAT

El proceso de funcionalización¹³ de un material de carbono mesoporoso, consiste en crear, a través de un tratamiento en medio ácido, grupos funcionales sobre su superficie, que permitirán un mejor anclaje sobre ésta, de las nano-partículas mono-metálicas y bimetálicas. Si la oxidación del MCM es covalente y se lleva a cabo con un tratamiento a reflujo con HNO_3 , H_2SO_4 o una mezcla de ambos, se pueden obtener en su superficie, grupos funcionales de los tipos carboxilo ($-\text{COOH}$), carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) e hidroxilo ($-\text{C}-\text{OH}$) como lo muestra la Figura 1.39.

¹³ También se le conoce como proceso de oxidación.

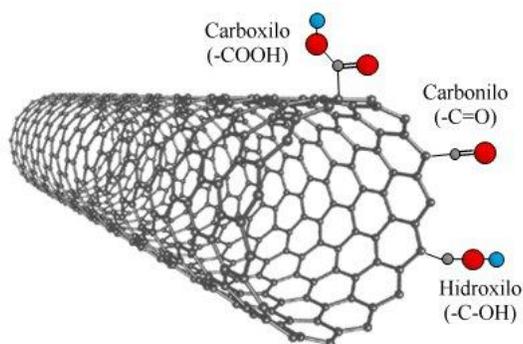


Figura 1.39. Grupos funcionales sobre un nanotubo de carbono.

Los grupos funcionales tienen la habilidad de producir enormes fuerzas atractivas que se ejercen sobre los metales dispersos ayudando a su anclaje al soporte ^[133-135]. Las energías de vibración de estiramiento o de flexión de algunos de los enlaces en estos grupos funcionales puede ser detectada por espectroscopia infrarroja.

Sales precursoras de metales de transición en ECAT

En la síntesis de electro-catalizadores, es común el uso de sales como:

- Cloruros ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_2PtCl_6 , etc.).
- Nitratos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, etc.).
- Amoniacales ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etc.).
- Organo-metálicas ($\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, etc.) ^[27, 136].

En el presente trabajo de investigación, se decidió emplear para el platino, la sal órgano-metálica acetilacetato de platino $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, y para los metales de transición Co y Fe, los nitratos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esto es debido principalmente a su bajo costo en el mercado y porque los radicales nitrato y acetilacetato son relativamente fáciles de eliminar durante el proceso de síntesis ayudando a la reducción de los metales sobre el soporte ^[137-138].

Agentes reductores y estabilizadores

Los agentes reductores juegan un papel importante en la síntesis de electro-catalizadores, ya que permiten la reducción de las nano-partículas metálicas a estado basal u óxidos metálicos. Un estabilizador además de contribuir a la reducción de los metales, tiende a

inhibir las reacciones que pueden producir sales metálicas u órgano-metálicas no deseadas. Otra propiedad importante de los estabilizadores es la de evitar aglomeraciones de las nanopartículas metálicas en el soporte. En este sentido, compuestos como etanol, tetrahidrofurano, etilenglicol, ácido cítrico, hidrazina, borohidruro de sodio, citrato de sodio, glucosa, han sido usados para tales fines ^[139]. Es ya conocido, que en química nano-coloidal, el ácido cítrico $C_6H_8O_7$ (AC) es un buen estabilizador. En relación a esto se tiene:

- La propiedad estabilizadora del AC estriba en sus tres aniones carboxilo.
- Cuando las sales precursoras de los metales se someten a reflujo con AC en un ambiente con pH alto, los tres grupos de ácido carboxílico de AC puede perder sus protones y los aniones trivalentes citrato resultantes forman un complejo con los iones metálicos.
- La fuerza predominante del complejo entre los iones metálicos y aniones citrato, que esencialmente depende de la concentración de AC, puede influir en la velocidad de reducción de los iones metálicos.
- Durante el curso del proceso de reducción, los tres aniones carboxilo del AC se pueden adsorber sobre las partículas metálicas y ejercen efectos ya sea hidrofóbicos o coulómicos efectos sobre las partículas de metal, lo que les proporciona la estabilidad.
- El AC usado en la preparación electro-catalizadores puede ser fácilmente retirado de la superficie de las partículas metálicas calentándolos a $400^\circ C$ bajo una atmósfera de N_2 durante 2 h sin causar ningún cambio apreciable en el tamaño de la partículas ^[29, 108].

Dos agentes estabilizadores y a la vez reductores usados en los procesos de síntesis de electro-catalizadores son: hidróxido de amonio (NH_4OH) y etanol (CH_3CH_2OH). Los cationes metálicos en solución acuosa toman la forma $M(H_2O)^{n+}$ (donde M es el metal dado y n su número de oxidación); estas especies son hidrolizadas por los iones hidroxilo OH^{-1} , solvatando al metal y reduciéndolo a un hidróxido metálico u óxido hidratado ^[139-141]. La ventaja de usar el hidróxido de amonio o el etanol es que es fácil eliminar el ion amonio ó el radical etilo durante el proceso de calcinación.

1.6 Mediciones electroquímicas en la electro-oxidación de metanol

Actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol

La actividad electroquímica o electro-catalítica de un electro-catalizador para celdas de combustible de metanol directo, se basa principalmente en la medida del grado con que éstos oxidan al metanol, ya que como se mencionó anteriormente, la electro-oxidación es

fundamental para la generación de los iones H^+ que se difunden a través de la MIP y los electrones e^- que viajan por el circuito exterior, produciendo por un lado electricidad disponible para su conversión limpia en trabajo útil, y por otro lado, agua ultrapura ^[1, 142]. La electro-oxidación del metanol puede ser analizada a nivel laboratorio, con un dispositivo llamado potencióstato/galvanostato como el que se muestra en la Figura 1.40a. En ocasiones viene acoplado otro dispositivo denominado electrodo de disco rotatorio (EDR) que se muestra en la Figura 1.40b, útil también para analizar electro-catalizadores catódicos. El proceso de electro-oxidación del metanol se lleva a cabo en una celda electrolítica de tres electrodos (Figura 1.40c), que consta de un electrodo auxiliar (alambre o lámina de platino), un electrodo de referencia (Ag/AgCl ó SCE) y un electrodo de trabajo que generalmente se compone de carbón vítreo¹⁴ con centro metálico de 3 mm de diámetro (0.07068 cm^2 de área), en donde se deposita el material en estudio ^[54, 143-144].

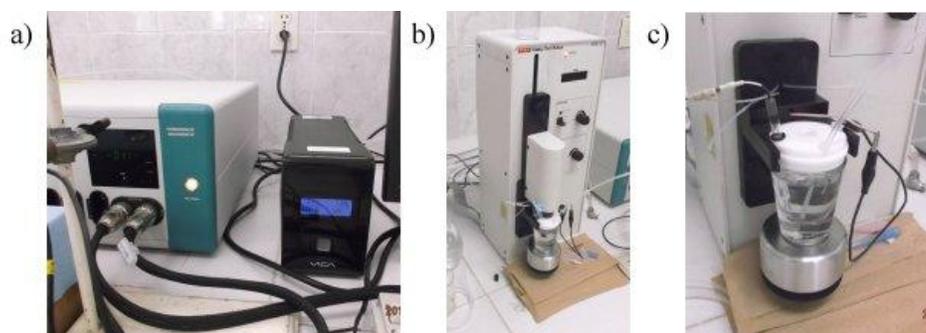


Figura 1.40. a) Potencióstato/galvanostato, b) EDR, c) Celda de tres electrodos

Voltametría cíclica

Una manera eficiente de analizar el proceso de electro-oxidación del metanol, es a través de métodos electro-analíticos; uno de los más comunes en el análisis electro-químico de electro-catalizadores para celdas de combustible, es el método volta-amperométrico que se basa en la medida de la corriente que circula por la celda electrolítica bajo la aplicación de una determinada función potencial variable con el tiempo. A este procedimiento se le conoce también como voltametría cíclica, que consiste en la aplicación de un potencial variable en un número determinado de ciclos, con velocidad de barrido v (mV/s) que inicia en un valor de potencial V_0 hasta un potencial final V_f de la mitad del recorrido. Estos dos valores de

¹⁴ Conocido en el idioma inglés como Glassy carbon

potencial definen la ventana de potencial en donde se pueden observar los procesos redox (oxidación-reducción) entre otros. Dichos procesos electroquímicos son los causantes de la generación de corriente eléctrica que fluye a través del electrodo de trabajo registrando una curva llamada voltamperograma ^[53, 145]. En el caso de la oxidación del metanol, generalmente como electrolito, se usa una mezcla de disoluciones de ácido sulfúrico y metanol.

La interpretación de los voltamperogramas es esencial para determinar la eficiencia de un electro-catalizador para el proceso de oxidación del metanol. Acorde con la figura 6.10, la trayectoria G-F-A-C-D es referida al barrido directo de potencial (BDP) y la trayectoria D-E-B-H-G se denomina barrido inverso de potencial (BIP). El punto F, es referido al potencial necesario para comenzar a oxidar al metanol (PIOM)¹⁵. Teóricamente este potencial puede ser alrededor de 0.04V vs NHE¹⁶ y está relacionado con la ruptura de los enlaces C-H del metanol que se adsorbe disociativamente en la superficie de Pt, y la posterior eliminación de las especies carbonosas intermedias (ECI) tales como CO, debida a la oxidación con el grupo OH suministrado por las especies Pt-OH o de otras fuentes ^[50, 127, 146]. La trayectoria F-A-C, es referida al proceso de máxima oxidación del metanol y aunque incompleto, produce los iones H⁺, e⁻, las ECI tales como metoxi, formaldehído, aldehído, ácido fórmico, CO y CO₂, donde el CO causa la pérdida de la actividad electro-catalítica del electro-catalizador, provocando una disminución en la corriente en el tramo A-C del voltamperograma ^[27].

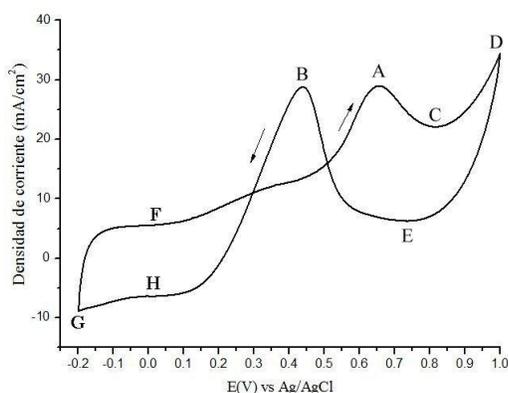


Figura 1.41. Voltamperograma típico en la electro-oxidación del metanol ^[29].

¹⁵ Conocido en el idioma inglés como: on-set potential

¹⁶ Por sus siglas en inglés: Normal Hydrogen Electrode

El proceso adicional de la oxidación del metanol que comienza con el incremento de la corriente anódica en el punto C (alrededor de 0.85 V Vs NHE) de la trayectoria C-D-E, cerca de 0.85V, es debido a la oxidación del CO adsorbido y metanol, como consecuencia de la liberación de los sitios activos de la superficie del catalizador en altos potenciales hasta llegar al punto D, para luego disminuir en el BIP. Un nuevo proceso de oxidación de las especies acumuladas en la trayectoria A-C-D-E, comienza en el punto E en el BIP, generando un pico de oxidación en el punto B (de corriente anódica) cerca de 0.4 V vs NHE, lo que puede atribuirse a la eliminación de las ECI residuales formadas en el barrido directo de potencial (BDP) y en el tramo D-E del BIP, produciendo CO₂. La aparición de picos de corriente anódicos para la electro-oxidación de metanol en los barridos anódico (BDP) y catódico (BIP), se ha atribuido a la alta actividad catalítica de los catalizadores con base en Pt para la electro-oxidación de metanol. También indica que la electro-oxidación de metanol con estos electro-catalizadores, es un proceso de transferencia de electrones irreversible. Por otro lado, es habitual manejar en las voltametrías cíclicas, la actividad de masa, AM medida en mA/mg_{Pt}, en lugar de la corriente medida en A (amperes) [62, 147-148].

La relación del máximo pico de actividad de masa anódica en el BDP (AM_{MDIR}), al máximo pico de actividad de masa anódica en el BIP (AM_{MINV}) dada por la relación:

$$I_{CO} = \frac{AM_{MDIR}}{AM_{MINV}} \quad (1.18)$$

refleja la relación de la cantidad de metanol que se oxida a CO₂, a la cantidad de CO. En otras palabras, esta relación o índice, refleja esencialmente la fracción de la superficie del catalizador que no está envenenada por la adsorción de CO. El índice I_{CO} puede ser utilizado para medir la tolerancia del catalizador al envenenamiento del metal activo por CO y las ECI acumuladas en la superficie del mismo, y es una medida del grado de eficiencia global del electro-catalizador respecto del proceso de electro-oxidación del metanol. Acorde con esta teoría, un valor alto de I_{CO} , implica la oxidación relativamente completa de metanol a dióxido de carbono y a la eliminación más eficaz de las especies que envenenan la superficie del catalizador, por otro lado, un bajo índice I_{CO} , indica una deficiente oxidación del metanol a CO₂ durante el BDP anódico y la acumulación excesiva de residuos carbonosos en la

superficie del catalizador ^[27, 50, 147-149]. Este criterio es el que actualmente se utiliza para medir la eficiencia de un electro-catalizador para celdas de combustible.

Área electroquímicamente activa

El área superficial electroquímicamente activa (ASEA) y utilización de Pt, son medidas críticas de rendimiento en el montaje de los electrocatalizadores en el montaje membrana electrodos (MME). La técnica electroquímica que se usa comúnmente para determinar la magnitud ASEA, es la voltametría cíclica en una celda de tres electrodos usando como electrolito una solución de ácido sulfúrico con la finalidad de utilizar la oxidación y reducción de los iones H^+ y analíticamente su valor de calcula mediante la fórmula:

$$ASEA = \frac{\int idV}{v \cdot Q_0^H \cdot \sigma_{Pt}} \quad (1.19)$$

donde i es la corriente (mA), v la velocidad de barrido (V/s), Q_0^H la carga necesaria para desorber/adsorber una monocapa de iones H^+ y σ_{Pt} , la densidad superficial (g/cm^2), la integral $\int idV$ es numéricamente igual al promedio de las cargas de adsorción y desorción acorde con las áreas sombreadas en la Figura 1.42. Básicamente la ASEA está directamente relacionada con la transferencia de carga (e^-) que ocurre en las reacciones de adsorción ($Pt + H^+ + e^- \rightarrow PtH_{ads}$) y desorción ($PtH_{ads} \rightarrow Pt + H^+ + e^-$) de iones H^+ sobre los átomos de Pt que se encuentran en la superficie del catalizador ^[150-151].

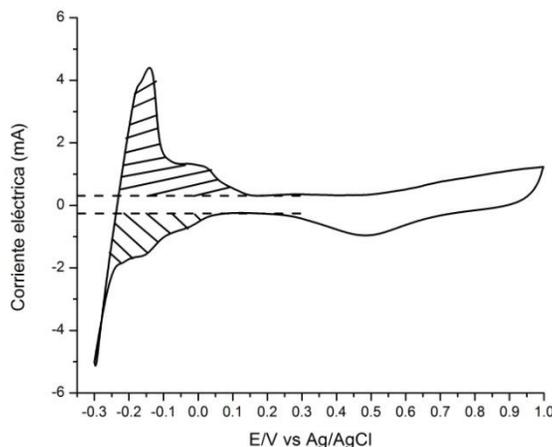


Figura 1.42. Voltamperograma típico para la medición de la ASEA en medio ácido.

Corriente Potenciostática. Pruebas de durabilidad

Para analizar el comportamiento de la corriente potenciostática (a potencial constante) con relación al tiempo, es necesario llevar a cabo una prueba de cronoamperometría a un potencial constante, también denominada prueba de durabilidad como el que se muestra en la Figura 1.43. Generalmente la corriente decae rápidamente en el rango de 0 a 500 s debido a la generación de las ECI's (metoxi, formaldehído, aldehído, ácido fórmico) y después de este tiempo decrece gradualmente tendiendo hacia un estado pseudoestacionario. Este comportamiento a largo plazo se debe principalmente a la restricción de la oxidación del metanol impuesta por la adsorción de los aniones SO_4^{-2} .

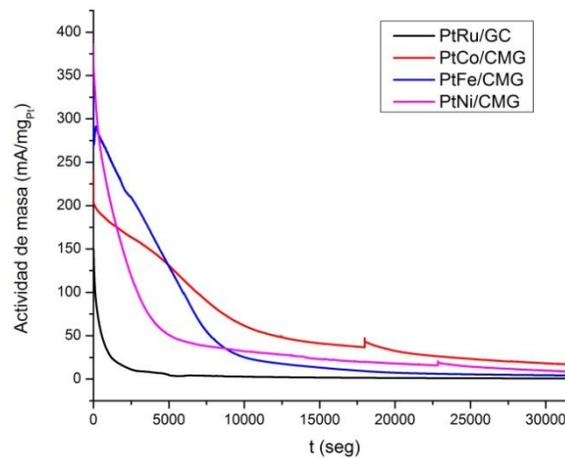


Figura 1.43. Cronoamperogramas típicos a potencial constante en un electrolito compuesto de ácido sulfúrico y metanol ^[29].

Por otro lado, la rapidez de envenenamiento del Pt por moléculas de CO, se determina mediante la pendiente de la corriente en la sección en donde su variación es aproximadamente lineal. Esta pendiente normalizada a la corriente en $t = 0$, está dada por la fórmula ^[44, 152]:

$$\delta = -\frac{100}{AM_{t=0}} \left(\frac{dAM}{dt} \right)_{t>500s} \quad (1.20)$$

Estabilidad

Considerando la variación de la AM respecto del tiempo como un sistema dinámico, AM puede ser modelado mediante la ecuación diferencial $\frac{dAM}{dt} = \psi(t)$ sujeta a la condición

inicial $\psi(0) = AM_0$. De esta forma, la estabilidad de los ECAT's en el proceso de electro-oxidación de metanol en la celda de tres electrodos y acorde con la gráfica de la prueba de durabilidad (Figura 1.43), puede ser estudiada mediante la teoría de la estabilidad de Liapunov¹⁷, la cual establece que si existe una pequeña variación en las condiciones iniciales, la nueva solución del sistema dinámico permanecerá cercana a la solución original. Además AM podría ser asintóticamente estable si $|AM_2 - AM_1| \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$. Por otro lado, la estabilidad de la corriente producida por la electro-oxidación del metanol, ya sea medida como densidad de corriente j (mA/cm²) ó mediante la actividad de masa AM, puede ser analizada observando su comportamiento en relación al número de ciclos; a esto se le conoce como cicleabilidad, como el que se muestra en la Figura 1.44 [27, 153].

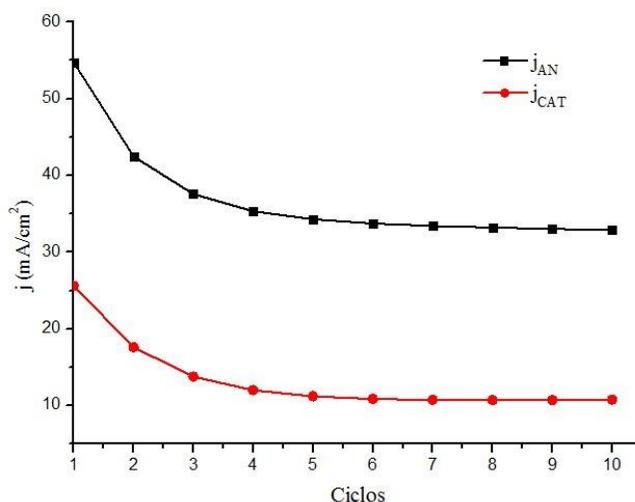


Figura 1.44. Cicleabilidad de un electro-catalizador en la electro-oxidación de metanol.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Un análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica usualmente es aplicado a ECAT's en media celda con la finalidad de estudiar el comportamiento de la corriente cuando viaja desde el contra-electrodo pasando por el electrolito, la interface electrodo-electrolito hasta el electrodo de trabajo y viceversa. Generalmente se utiliza para este fin una función periódica de potencial en corriente alterna $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ obteniéndose una respuesta de la corriente también periódica de la forma $I(t) = I_0(\sin(\omega t) + \varphi)$ donde E es el potencial, I la

¹⁷ Debida al académico ruso Alexandr Mikhailovich Liapunov (1857-1918)

corriente eléctrica, ω la frecuencia angular relacionada con la frecuencia de las oscilaciones mediante la relación $\omega = 2\pi f$ y φ el ángulo de fase. La impedancia electroquímica es prácticamente la resistencia al paso de la corriente en la celda cuando ésta es afectada por procesos óhmicos, cinéticos, de transferencia de carga e incluso de difusión pura. De este modo la impedancia electroquímica Z en un ECAT puede estar dada en forma general mediante la relación:

$$Z_{\text{ECAT}} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t) + \varphi} \quad (1.21)$$

De esta manera la impedancia queda en función de la frecuencia f y el ángulo de fase φ . Acorde con la identidad de Euler:

$$\exp(j\omega) = \cos(\omega) + j\text{sen}(\omega) \quad (1.22)$$

El potencial y la corriente periódicos quedan expresados mediante las relaciones:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.23)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \varphi) \quad (1.24)$$

Luego entonces la impedancia electroquímica Z puede expresarse en forma compleja mediante la relación:

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos(\varphi) + j\text{sen}(\varphi)) \quad (1.25)$$

Que comúnmente es expresada mediante la relación: $Z(\omega) = Z' - jZ''$, donde Z' es la parte real (ó resistiva) asociada generalmente a procesos resistivos óhmicos (relacionados con la resistencia del electrolito y de la estructura del material) y Z'' en la parte imaginaria es la componente reactiva asociada generalmente a fenómenos de la doble capa, procesos cinéticos o de difusión. La curva que es generada por la relación (1.25) se le conoce comúnmente como diagrama de Nyquist¹⁸ en el plano de Argand¹⁹ o plano complejo y puede proporcionar mucha

¹⁸ En honor al ingeniero sueco Harry Nyquist (1889-1976)

¹⁹ En honor al matemático suizo Jean Robert Argand (1768-1822)

información con los procesos resistivos y capacitivos de los ECAT's. Generalmente la expresión (1.25) puede ser obtenida mediante la modelación matemática y el uso de software especializados como el Z-view[®] y el empleo de circuitos equivalentes^[27, 154-155].

1.7. Proyecto 5261.14-P

1.7.1. Antecedentes

En el periodo 2012-2013 se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, el proyecto DGEST 4513.12-P titulado “*Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas sobre Carbono Nanoestructurado para la Electro-Oxidación del Metanol*”, en el cual fue sintetizado vía sol-gel, el material mesoporoso de sílice SBA-15 con área superficial específica de 872 m²/g y diámetro de poro de 7.8 nm, que sirvió como plantilla ó molde duro para la síntesis vía pirólisis anhidra a 1000 °C, del material de carbono nanoestructurado CMONS²⁰ con área superficial específica de 1010 m²/g y diámetro de poro de 3.8 nm y después del proceso de funcionalización con área superficial específica de 964 m²/g y diámetro de poro de 3.8 nm, que se utilizó como soporte catalítico de sistemas de nanopartículas monometálicas de los metales de transición Pt, Co, Fe y Ni y bimetálicas de los tipos PtCo, PtFe y PtNi con relaciones en peso de 75:25, 50:50 y 25:75.

De esta forma fueron preparados vía impregnación secuencial, electro-catalizadores para el proceso de oxidación del metanol a temperatura ambiente que se llevó a cabo en una celda de tres electrodos a 30 mV/s, con ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V en medio ácido (0.5M H₂SO₄ + 0.5M MeOH). La Tabla 1.5 muestra algunas propiedades físicas y electroquímicas de los electro-catalizadores que tuvieron actividad catalítica en el proceso de oxidación del metanol.

Los materiales sintetizados (en su caso) fueron caracterizados mediante Fisisorción de N₂, XRD (SAXS y WAXS), FTIR, RAMAN, SEM, EDS, TEM y CV.

²⁰ Carbono Mesoporoso Ordenado por Nanomoldeo usando Sacarosa

Tabla 1.5. Propiedades físicas y electroquímicas de los electro-catalizadores que tuvieron elevada actividad catalítica en el proceso de oxidación del metanol a temperatura ambiente.

MATERIAL	A_{BET}^a (m^2/g)	$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}^b$ (Raman)	TPNC ^c (nm)	TPNP ^d (nm)	PIOM ^e (V)	V_{IMDIR}^f (V)	AM ^g ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$)	I_{CO}^h
Pt/CMONS	510	1.41	15.6	11.0	0.0	0.65	81	1.0
Pt/XC-72	--	--	--	--	0.04	0.62	123	0.82
Pt ₅₀ Fe ₅₀ /CMONS (1:3.5)	196	1.19	8.8	8.2	0.0	0.64	273	3.5
Pt ₅₀ Co ₅₀ /CMONS (1:3.3)	277	1.27	4.2	4.0	0.05	0.68	217	3.05
Pt ₇₅ Co ₂₅ /CMONS (1:1.1)	304	1.16	4.1	4.2	0.04	0.70	304	1.14
Pt ₇₅ Fe ₂₅ /CMONS (1:1.2)	245	1.15	6.1	5.7	0.03	0.69	186	1.46
Pt ₆₆ Ru ₃₄ /XC-72 (1:1)	--	--	--	--	0.03	0.61	85	3.5

^a Área superficial específica de poro (BET); ^b Medida de los defectos en la estructura del carbono; ^c Tamaño promedio de nano-cristal (DRX); ^d Tamaño promedio de nanopartículas (SEM); ^e Potencial inicial en el proceso de oxidación del metanol; ^f Potencial de la máxima densidad de corriente en el barrido directo de potencial; ^g Actividad de masa referida a la cantidad de Pt en el electrodo de trabajo; ^h Índice de tolerancia hacia las moléculas de CO.

Como se observa en la tabla 1.5, los catalizadores mostrados, tuvieron mayor actividad electro-catalítica que los catalizadores comerciales Pt/XC-72 y Pt₆₆Ru₃₄/XC-72 salvo en el caso de Pt/CMONS aunque tuvo un mejor índice de tolerancia hacia las especies intermedias incluyendo las moléculas de CO que envenenan al platino. Los electro-catalizadores Pt₇₅Co₂₅/CMONS Pt₂₅Co₇₅/CMONS, Pt₂₅Fe₇₅/CMONS, Pt₅₀Ni₅₀/CMONS y Pt₂₅Ni₇₅/CMONS tuvieron muy baja actividad catalítica mientras que los catalizadores Co/CMONS, Fe/CMONS, Ni/CMONS tuvieron nula actividad catalítica en relación a la oxidación del metanol en las condiciones descritas. Se puede concluir que los catalizadores que tuvieron mayor actividad catalítica fueron los que tuvieron una relación molar cercana a 1:1, es decir una relación en peso cercana a 75:25 representando así una reducción del 25% de la carga de platino gracias a la presencia del segundo metal, aunado a esto, el uso del azúcar refinada en la síntesis del material CMONS reduce los costos en la manufactura de los electro-catalizadores mencionados.

1.7.2. Planteamiento del problema

La búsqueda de la máxima eficiencia de la conversión de energía química en energía eléctrica y térmica en las CCMIP y CCMD continúa siendo un gran desafío, especialmente el diseño de nuevos materiales nanoestructurados como electro-catalizadores basados en materiales de bajo costo y de fácil manufactura que, disminuyan de manera considerable el envenenamiento del platino así como los sobrepotenciales, eviten la lenta cinética del proceso de oxidación del metanol y permitan la reducción de la carga de Pt en ambos electrodos. Por otro lado, no ha quedado claro el comportamiento de la corriente potencioestática a largo plazo, de un electro-catalizador basado en Pt y en materiales de carbono, siendo esta conducta de suma importancia para la durabilidad de los ECAT's.

1.7.3. Propuesta tecnológica para el proyecto 5261.14-P

Acorde con la problemática expuesta y a lo obtenido en el desarrollo del proyecto DGEST 4513.12-P, se propone la síntesis por impregnación *no secuencial*, de electro-catalizadores anódicos nano-estructurados para celdas de combustible de metanol directo, del tipo Pt-SM/MNC (SM = Co, Fe) y Pt-SM/rGO (SM = Co, Fe) con sistemas de nanopartículas en aleación con relaciones molares 1:1 en cada caso; además de sistemas de nanopartículas mono-metálicas de los tipos Pt/MNC y Pt/rGO; todos los electro-catalizadores llevaron una carga metálica del 20% de platino con relación a su soporte. El material de carbono micro/nano estructurado por nanomoldeo (MNC) se sintetiza por el método de nanomoldeo y el óxido de grafeno reducido (rGO) por el método de Hummers modificado. Los electrocatalizadores fueron analizados mediante técnicas de caracterización con el fin de determinar sus propiedades físico-químicas y analizadas mediante técnicas electroquímicas para medir su desempeño en el proceso de electro-oxidación de metanol en medio ácido.

1.7.4. Hipótesis

Los soportes catalíticos MNC y GO contribuyen a la mejora en el rendimiento de los electrocatalizadores Pt/MNC, Pt/rGO, PtCo/MNC, PtCo/rGO, PtFe/MNC y PtFe/rGO respecto a la electro-oxidación de metanol en celdas de combustible tipo MIP.

La presente propuesta tecnológica estuvo basada en los siguientes objetivos:

1.7.5. Objetivos

1.7.5.1. Objetivo general

Diseñar electro-catalizadores para celdas de combustible tipo MIP, a partir de sistemas de nanopartículas monometálicas de Pt y bimetalicas en aleación (PtCo y PtFe), soportados por óxido de grafeno reducido y/o carbono nanoestructurado por nanomoldeo.

1.7.5.2. Objetivos específicos

- 1) Usar la técnica de nanomoldeo, el proceso de pirolisis y el material SBA-15 para la síntesis de carbono nanoestructurado (MNC) oxidándolo posteriormente con H_2SO_4 y HNO_3 .
- 2) Aplicar el método de Hummers modificado para sintetizar óxido de grafeno (GO).
- 3) Sintetizar por el método de impregnación no secuencial, la serie de electro-catalizadores Pt/MNC y Pt/GO y catalizadores bimetalicos con relación molar (1:1) : PtCo/MNC, PtFe/MNC, PtCo/rGO y PtFe/rGO con 20% en peso de carga de Pt con relación al soporte.
- 4) Caracterizar los materiales sintetizados según sea el caso mediante las técnicas: Fisisorción de N_2 , SAXS, WAXS, FTIR, RAMAN, XPS, SEM, EDS, HRTEM.
- 5) Determinar mediante voltametría cíclica:
 - El área electroquímicamente activa (ASEA) para cada electro-catalizador usando la solución 0.5 M H_2SO_4 como electrolito, así como el porcentaje de utilización del Pt.
 - La actividad electro-catalítica en el proceso de electro-oxidación del metanol de cada uno de los electro-catalizadores sintetizados mediante voltametría cíclica con una solución 0.5 M H_2SO_4 + 1M CH_3-OH como electrolito a 20 mV/s y 20 ciclos a temperatura ambiente.
- 6) La durabilidad de cada uno de los electro-catalizadores mediante pruebas de cronoamperometría en la solución 0.5M H_2SO_4 + 1M CH_3-OH , así como medir la rapidez de envenenamiento del Pt.
- 7) Determinar mediante espectroscopia electroquímica de impedancia.
 - La impedancia de los electrocatalizadores mediante la modelación de un circuito adecuado.

1.7.6. Metas

- ✓ Demostrar que las propiedades físicas, químicas y eléctricas del soporte catalítico es un factor importante en el diseño de electro-catalizadores anódicos en celdas de combustible tipo PEM.
- ✓ Elaborar una recopilación de las principales aportaciones científicas con relación al mecanismo de oxidación de metanol en medio ácido.
- ✓ Mejorar la técnica en la obtención de nanopartículas metálicas en electro-catalizadores.
- ✓ Mejorar el método para obtener nanotubos de carbono por nanomoldeo.
- ✓ Publicar por lo menos dos artículos en revistas arbitradas e indexadas.
- ✓ Obtener el grado de Doctor en Ciencias en Materiales.

1.7.7. Justificación

Las celdas de combustible representan un desarrollo potencialmente revolucionario, ya que en lugar de utilizar la combustión para generar electricidad utilizan la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno del aire para producir electricidad, agua y calor. Uno de los aspectos más atractivos e interesantes de la tecnología de las celdas de combustible es su eficiencia como dispositivos generadores de energía. La celda de combustible de metanol directo es un buen candidato como fuente de energía alternativa para aplicaciones en el transporte y en dispositivos electrónicos portátiles, debido a que es un combustible abundante, barato, líquido, fácil de almacenar y transportar, de alta densidad de energía y bajas temperaturas de operación, así como su alta eficiencia de conversión de energía y baja contaminación del medio ambiente. Gracias a que estos dispositivos son limpios, eficientes y silenciosos, se puede utilizar como confiables y duraderas fuentes de energía portátil para reemplazar las baterías (que sufren de capacidades de bajo consumo y tiempos de ejecución cortos), en diversos equipos electrónicos, tales como ordenadores portátiles, teléfonos celulares etc.

La actividad catalítica excelente del platino para la electro-oxidación de metanol, especialmente por debajo de 80°C, hace que este metal sea un electro-catalizador ideal en celdas de combustible de los tipos MIP y MD. Sin embargo, es bien sabido que el platino es fácilmente envenenado por monóxido de carbono (CO), un producto intermedio de reacción, y

que la superficie envenenada se desactiva comprometiendo el rendimiento de la celda. Por lo tanto, varios catalizadores a base de Pt, en forma de aleaciones bimetálicas, tales como PtRu, PtSn, PtMo, PtW, PtS y PtNi han sido intensamente investigados con el fin de mejorar la actividad catalítica mediante la eliminación o inhibición del efecto de envenenamiento por CO sobre la base del mecanismo bi-funcional. Se ha demostrado además que si se producen nanopartículas bimetálicas en el rango de 2 a 5 nm mejoran considerablemente la actividad electrocatalítica en el proceso de oxidación del metanol. En comparación con el negro de carbón (Vulcan XC-72 entre otros), generalmente los materiales de carbón mesoporosos (MCMs) presentan mayor área superficial y menor cantidad o ausencia de microporos. Algunos alótropos del carbono como los nanotubos de carbono por nanomoldeo y el óxido de grafeno han demostrado ser excelentes soportes catalíticos para electro-catalizadores para CCMIP's y CCMD's. Por otro lado, debido a los altos costos de los procesos de síntesis de los nanotubos de carbono, tales como descarga de arco, ablación láser deposición química de vapor, el uso de azúcar refinada que contiene alrededor del 99.5% de sacarosa como precursor de carbón en el proceso de nanomoldeo puede reducir dramáticamente los costos de la síntesis de los nanotubos de carbono.

En el desarrollo del proyecto DGEST 4513.12-P se adquirió la experiencia en el manejo del material y equipo necesarios para la síntesis de electro-catalizadores para el proceso de oxidación del metanol y en el manejo de datos masivos e interpretación de las caracterizaciones de los materiales sintetizados para determinar sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas. Fue destacable en dicho proyecto, la actividad electroquímica en el proceso de electro-oxidación del metanol de los electro-catalizadores Pt/CMONS, PtCo/CMONS (1:1.1), PtCo/CMONS (1:3.3), PtFe/CMONS (1:1.2), PtFe/CMONS (1: 3.5) y PtNi/CMONS (1:1.1), superando a la actividad de los electro-catalizadores comerciales Pt/XC-72 y PtRu/XC-72 (1:1). Por otro lado, un acervo bibliográfico fue creado relacionado con celdas de combustible, métodos de síntesis de materiales de carbono nano-estructurados, electro-catálisis y diseño de electro-catalizadores. Se piensa que la fabricación de electro-catalizadores del tipo propuestos abre la posibilidad de lograr una mejora en el proceso de electro-oxidación del metanol y aumentar la eficiencia de una CCMD.

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO I

- [1] McGrath K.M., Surya Prakash G.K., Olah G.A., “*Direct Methanol Fuel Cells*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 10(7), (2004), 1063-1080
- [2] Rayment Ch., Sherwin S., “*Introduction to Fuel Cell Technology*”, Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA., (2003), 12-13
- [3] “*The History of Fuel Cells*”, Fuel Cell Norway ANS (2004-2006), Accedido el 23 de Abril del 2017, disponible en: http://www.fuelcell.no/principle_history_eng.htm
- [4] “*Wilhelm Ostwald*”, Encyclopædia Britannica, (2017), Accedido el 23 de Abril del 2017, disponible en: <https://global.britannica.com/biography/Wilhelm-Ostwald>
- [5] Bagotsky V.S., “*Fuel Cells*”, The Electrochemical Society, Inc., Artículo publicado en línea en el sitio web Electrochemistry Encyclopedia, Accedido el 23 de Abril del 2017, disponible en: <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-f03-fuel-cells.htm>
- [6] “*Thomas Francis Bacon*”, Nitum at WordPress, (2017), Accedido el 23 de Abril del 2017, disponible en: <https://nitum.wordpress.com/2012/09/28/biography-of-francis-thomas-tom-bacon/>
- [7] “*Karl and Erna Kordesch Papers, 1906-2011*”, Artículo publicado en línea en el sitio web Archive West, Orbis Cascade Alliance, 2288 Oakmont Way Eugene, OR 97401, (2017), Accedido el 23 de Abril del 2017, disponible en: <http://archiveswest.orbiscascade.org/ark:/80444/xv31665>
- [8] Warshay M., Prokopius P.R., “*The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow*”, NASA Technical Memorandum 102366, Lewis Research Center, USA, (1989)
- [9] Kordesch K., Simander G., “*Fuel Cells and Their Applications*”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, (1996), 1-361
- [10] Perry M.L., Fuller T.F., “*A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century*”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149(7), (2002), S59-S67
- [11] Heitner-Wirguin C., “*Infra-red Spectra of Perfluorinated Cation-Exchanged Membranes*”, Polymer, Vol. 20(3), (1979), 371-374
- [12] Ceynowa J., “*Electron Microscopy Investigation of Ion Exchange Membranes*”, Polymer, Vol. 19(1), (1978), 73-76
- [13] Adlhart O.J., “*Fuel Cell System Utilizing Ion Exchange Membranes and Bipolar Plates*”, United States Patent No. 817455, Newark, N.J., USA, (1979)
- [14] “*Clean Energy Technology: Direct Methanol Fuel Cell System Moves Forward*”, Artículo publicado en Science Daily, Accedido el 2 de Octubre del 2013, disponible en: <http://www.sciencedaily.com/releases/2011/05/110531160727.htm>
- [15] “*G.K. Surya Prakash*”, Press Room, University of Southern California, Accedido el 24 de Abril del 2017, disponible en: <https://pressroom.usc.edu/gk-surya-prakash/>
- [16] “*George A. Olah - Biographical*”, Nobelprize.org., Nobel Media AB 2014, Accedido el 24 de Abril del 2017, disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1994/olah-bio.html
- [17] Williams M., Quedenfeld H., “*Fuel Cell Handbook*”, 7th Edition, EG&G Technical Services, Inc. and U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, (2004), 25

- [18] “*Fuel Cells*”, Artículo publicado en el sitio web Alternative Energy News, Accedido el 24 de Abril del 2017, disponible en: <http://www.alternative-energy-news.info/>
- [19] Cano Castillo U., “*Las Celdas de Combustible: Verdades sobre la Generación de Electricidad Limpia y Eficiente Vía Electroquímica*”, Boletín IIE Septiembre/Octubre - Instituto de Investigaciones Eléctricas, Accedido el 24 de Abril del 2017, disponible en: <http://vmw11.iie.org.mx/sitioIIE/sitio/indice.php>
- [20] Viswanathan B., Venkateswara Rao Ch., “*Development of Electro-catalysts for Fuel Cell Applications*”, exposición presentada en National Seminar on Challenges in Fuel Cell Technology: India’s Perspective, Indian Institute of Technology Madras, Chennai –36, India, (2006)
- [21] Basri S., Kamarudin S.K., “*Process System Engineering in Direct Methanol Fuel Cell*”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36(10), (2011), 6219-6236
- [22] “*Methanol Overview*”, Artículo publicado en el sitio web the chemical company, Accedido el 26 de Febrero del 2018, disponible en: <http://www.thechemco.com/chemical/methanol/>
- [23] Material Safety Data Sheet, “*Methanol*”, distribuido por VWR International 1310 Goshen Parkway West Chester, PA 19380, disponible en la web en: <http://kni.caltech.edu/facilities/msds/methanol.pdf>
- [24] Ye F., Chen Sh., Dong X., Lin W., “*Carbon Nanotubes Supported Pt-Ru-Ni as Methanol Electro-Oxidation Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells*”, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 16(2), (2007), 162-166
- [25] Yang H., Coutanceau Ch., Léger J.M., Alonso-Vante N., Lamy C., “*Methanol Tolerant Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 576(2), (2005), 305-313
- [26] Choi J.H., Park K.W., Park I.S., Nam W.H., Sung Y.E., “*Methanol Electro-Oxidation and Direct Methanol Fuel Cell Using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh Alloy Catalysts*”, Electrochimica Acta, Vol. 50(2-3), (2004), 787-790
- [27] Hsieh Ch.T., Lin J.Y., “*Fabrication of Bimetallic Pt-M (M=Fe, Co, and Ni) Nanoparticle/Carbon Nanotube Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells*”, Journal of Power Sources, Vol. 188(2), (2009), 347-352
- [28] Jeng K.T., Chien Ch.Ch., Hsu N.Y., Yen Sh.Ch., Chiou Sh.D., Lin S.H., “*Performance of Direct Methanol Fuel Cell Using Carbon Nanotube-Supported Pt-Ru Anode Catalyst with Controlled Composition*”, Journal of Power Sources, Vol. 160(1), (2006), 97-104
- [29] Macias Ferrer D., “*Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas sobre Carbono Nanoestructurado para la Electro-Oxidación del Metanol*”, (Tesis de maestría), Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Tamaulipas, México, 2014
- [30] Zhang J., Zhang L., Liu H., Sun A., Liu R.S., “*Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*”, John Wiley & Sons, (2011), 701-703
- [31] Hogarth M. P., Hards G. A., “*Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances and Further Requirements*”, Platinum Metals Rev., Vol. 40(4), (1996). 150
- [32] Appleby, A. J. “*Electrocatalysis and Fuel Cells*”, Catalysis Reviews, Vol. 4(1), (1971), 221-244
- [33] Khanna V.K., “*Nanosensors: Physical, Chemical, and Biological*”, Illustrated Edition, CRC Press, (2011), 456
- [34] Bagotsky V.S., “*Fundamentals of Electrochemistry*”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, (2005), 522

- [35] Jordanov S.H., Paunović P., Popovski O., Dimitrov A., Slavkov D., “*Electrocatalysis in the Last 30 Years- from Precious Metals to Cheaper but Sophisticated Complex Systems*”, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, Vol. 23(2), (2004), 101–112
- [36] Elbs K., Brunner O., “*Untersuchungen über die Elektrolytische Oxydation Fetter Alkohole*”, Zeitschrift für Elektrochemie, Vol. 51, (1900), 604-609
- [37] Müller E., “*Über die Anodische Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd*”, Zeitschrift für Elektrochemie, Vol. 12, (1914), 367-369
- [38] Schreiner R., “*Anodische Oxydation der Essigsäure in Schwefelsaurer Lösung*”, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, Vol. 36, (1930), 953-1040
- [39] Pirtskhalava D.N., Vasiliev Y.V., Bagotskii V.S., “*Influence of Anions of the Electrooxidation of Methanol on Platinum Electrode*”, Journal of Academy of Science of USSR, (1962), 1425-1430
- [40] Breiter M.W., “*Double Layer Capacity and Methanol Coverage on Platinum in Perchloric Acid Solution*”, Electrochimica Acta, Vol. 7, (1962), 533-542
- [41] Breiter M.W., “*Comparative Voltammetric Study of Methanol Oxidation and Adsorption on Noble Metal Electrodes in Perchloric Acid Solutions*”, Electrochimica Acta, Vol. 8, (1963), 973-983
- [42] Breiter M.W., “*Isotherms For Hydrogen Adsorption On Platinum Electrodes In Sulfuric Acid Solution*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 8, (1964), 449-453
- [43] Petry O.A., Podlovchenko B.I., Frumkin A.N., Hira L., “*The Behaviour of Platinized-Platinum and Platinum-Ruthenium Electrodes in Methanol Solutions*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 10, (1965), 253-269
- [44] Bagotzky V.S., Vassiliev Yu.B., “*Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on The Platinum Electrode*”, Electrochimica Acta, Vol. 12, (1967), 1323-1343
- [45] Bagotzky V.S., Vassiliev Yu.B., Khazova A., Sedova S.S., “*Adsorption and Anodic Oxidation of Methanol on Iridium and Rhodium Electrodes*”, Electrochimica Acta, Vol. 16, (1971), 913-938
- [46] Armstrong R.D., Dickinson T., Whitfield R., “*The Impedance of The Silver-Solid Electrolyte Interphase*”, J. Electroanal. Chem., 39, (1972), 257-262
- [47] Bagotzky V.S., Kanevsky L.S., Planker V.S., “*Adsorptive and Catalytic Properties of Platinum Microcrystals Deposited on Inert Supports*”, Electrochimica Acta, Vol. 18, (1973), 473-483
- [48] Watanabe M., Motoo S., “*Electrocatalysis By Ad-Atoms. Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms*”, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 60, (1975), 267-273
- [49] Ross P.N., Kinoshita K., Scarpellino A.J., Stoneheart P., “*Electrocatalysis on Binary Alloys. I. Oxidation on Molecular Hydrogen on Supported Pt-Rh Alloys*”, Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry, Vol. 59, (1975), 177-189
- [50] Janssen M.M.P., Moolhuysen J., “*Binary Systems of Platinum and a Second Metal as Oxidation Catalysts For Methanol Fuel Cells*”, Electrochimica Acta, Vol. 21, (1976), 869-878
- [51] Kurkowski K.J.W., Phillips C.R., “*Oxidation of Methanol on Agitated Bed Electrodes using Non-Metallic Electrocatalysts*”, Energy Conversion, Vol. 15, (1977), 91-94

- [52] Lowde D.R., Williams J.O., McNicol B.D., “*The Characterisation of Catalyst Surfaces by Cyclic Voltammetry*”, Applications of Surface Science, Vol. 1, (1978), 215-240
- [53] Hampson N.A., Willars M.J., McNicol B.D., “*The Methanol-Air Fuel Cell: A Selective Review of Methanol Oxidation Mechanisms at Platinum Electrodes in Acid Electrolytes*”, Journal of Power Sources, Vol. 4, (1979), 191-201
- [54] Van der Linden W.E., Dieker J.W., “*Glassy Carbon as Electrode Material in Electroanalytical Chemistry*”, Analytica Chimica Acta, Vol. 119, (1980), 1-24
- [55] Beden B., Lamy C., Bewick A., Kunimatsu K., “*Electrosorption of Methanol on a Platinum Electrode IR Spectroscopic Evidence for Adsorbed CO Species*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 121, (1981), 343-347
- [56] Kunimatsu K., “*Study of Adsorption at the Electrode/Solution Interphase by In-Situ Infrared Reflectance Spectroscopy -- Adsorption of Methanol on a Platinum Electrode*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 30, (1983), 215-220
- [57] Kunimatsu K., “*The Infrared Spectrum of Linearly Adsorbed CO Species Produced by Chemisorption of Methanol on a Smooth Platinum Electrode at High Anodic Potentials*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 145, (1983), 219-224
- [58] Ota K.I., Nakagawa Y., Takahashi M., “*Reaction Products of Anodic Oxidation of Methanol in Sulfuric Acid Solution*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 179, (1984), 179-186
- [59] Iwasita T., Vielstich W., “*On-Line Mass Spectroscopy of Volatile Products During Methanol Oxidation at Platinum in Acid Solutions*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 201, (1986), 403-408
- [60] Goodenough J.B., Hamnett A., Kennedy B.J., Manoharan R., Weeks S.A., “*Methanol Oxidation on Unsupported and Carbon Supported Pt + Ru Anodes*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 240, (1988), 133-145
- [61] Vielstich W., Christensen P.A., Weeks S.A., Hamnett A., “*Evidence for COH as an Adsorbed Intermediate in the Anodic Oxidation of Methanol by ECDTMS and SNIFTIRS*”, J. Electroanal. Chem., Vol. 242, (1988), 327-333
- [62] Manoharan R., Goodenough J.B., “*Methanol Oxidation in Acid on Ordered NiTi*”, J. Mater. Chem., Vol. 2(8), (1992), 875-887
- [63] Acres G.J.K., Frost J.C., Hards G.A., Potter R.J., Ralph T.R., Thompsett D., Burstein G.T., Hutchings G.J., “*Electrocatalysts for Fuel Cells*”, Catalysis Today, Vol. 38(4), (1997), 393-400
- [64] Liang Z.X., Zhao T.S., Peter L., Schüth F., Frei H., “*Catalysts for Alcohol-Fuelled Direct Oxidation Fuel Cells*”. Illustrated Edition, Royal Society of Chemistry, (2012), 6
- [65] Park S., Tong Y.Y., Wieckowski A., Weave M.J., “*Infrared Spectral Comparison of Electrochemical Carbon Monoxide Adlayers Formed by Direct Chemisorption and Methanol Dissociation on Carbon-Supported Platinum Nanoparticles*”, Langmuir Vol. 18(8), (2002), 3233-3240
- [66] Mustain W.E., Prakash J., “*Kinetics and Mechanism for the Oxygen Reduction Reaction on Polycrystalline Cobalt-Palladium Electrocatalysts in Acid Media*”, Journal of Power Sources, Vol. 170(1), (2007), 28-37
- [67] Arruda T.M., Shyam B., Lawton J.S., Ramaswamy N., Budil D.E., Ramaker D.E., Mukerjee S., “*Fundamental Aspects of Spontaneous Cathodic Deposition of Ru onto Pt/C Electrocatalysts and Membranes under Direct Methanol Fuel Cell Operating Conditions: An in Situ X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Spin Resonance Study*”, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2), (2010), 1028-1040

- [68] Yamamoto T., Tryk, D.A., Hashimoto K. Fujishima A., Okawa M., "Electrochemical Reduction of CO₂ in the Micropores of Activated Carbon Fibers", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 147(9), (2000), 3393-3400
- [69] Calvillo L., Lázaro M.J., García-Bordejé E., Moliner R., Cabot P.L., Esparbé I., Pastor E., Quintana J.J., "Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 169(1), (2007), 59-64
- [70] Zhang J., "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Illustrated Edition, Springer, (2008), 487
- [71] Fuller T., Hartnig C., "Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Electrochemical Society Transactions: Vol. 25(1), (2009), 1252
- [72] Lyons M.E.G., "Mediated Electron Transfer at Redox Active Monolayers", Sensors, 1, (2001), 215-228
- [73] Liu H., Zhang J., "Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells". Edited WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009), 1-2
- [74] Kuppan B., Selvam P., "Platinum-supported Mesoporous Carbon (Pt/CMK-3) as Anodic Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell Applications: The Effect of Preparation and Deposition Methods", Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 22(6), (2012), 616-623
- [75] Wang H., Ji S., Wang W., Linkov V., Pasupathi S., Wang R., "Pt decorated PdFe/C: Extremely High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, (2012), 3390 - 3398
- [76] Ye F., Cao X., Yu L., Chen Sh., Lin W., "Synthesis and Catalytic Performance of PtRuMo Nanoparticles Supported on Graphene-Carbon Nanotubes Nanocomposites for Methanol Electro-Oxidation", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, (2012), 1251-65
- [77] Winjobi O., Zhang Zh., Liang Ch., Li W., "Carbon Nanotube Supported Platinum-Palladium Nanoparticles for Formic Acid Oxidation", Electrochimica Acta, Vol.55, (2010), 4217-4221
- [78] Lee S., Park K., Choi J.H., Kwon B.K., Sung Y.E., "Nanoparticle Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys for Direct Methanol Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149, (2002), A1299-A1304
- [79] Sebastián D., Suelves I., "The Effect of Carbon Nanofiber Properties as Support for PtRu Nanoparticles on the Electrooxidation of Alcohols", Applied Catalysis B: Environmental, Vols. 132-133, (2013), 13-21
- [80] Yinon B., Chemical Element.com - Platinum. Jan. 27, 2018, Disponible en: <http://www.chemicalelements.com/elements/pt.html>
- [81] WebElements Periodic Tables. (accessed 27 Jan 2018), Disponible en: <http://www.webelements.com/>
- [82] Hart A.B. "Dimensions of the Cells: A Panacea in Perspective", New Scientist Magazine, Reed Business Information, Vol. 20, No. 370, (1963), 750
- [83] Blomen J.M.J., Mugerwa M.N., "Fuel Cell Systems", Illustrated Edition, The EPRI power system engineering series, Springer, (1994), 21
- [84] Bard A.J., Inzelt G., Scholz F., "Electrochemical Dictionary", 2nd Edition, Springer, (2012)

- [85] Hua-Jie H., Dong Ping S., Xin W., “*PtCo Alloy Nanoparticles Supported on Graphene Nanosheets with High Performance for Methanol Oxidation*”, Chinese Science Bulletin, Vol. 57(23), (2012), 3071-3079
- [86] Alayoglu S., Eichhorn B., “*Rh-Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core-Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles*”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, (2008), 17479–17486
- [87] Wu B., Kuang Y, Zhang X., Chen J., “*Noble Metal Nanoparticles/Carbon Nanotubes Nanohybrids: Synthesis and Applications*”, Nano Today, Vol. 6, (2011), 75-90
- [88] Toshima N., Yonezawab T., “*Bimetallic Nanoparticles Novel Materials for Chemical and Physical Applications*”, New J. Chem., (1998), 1179-1201
- [89] Canadian Press Newswire, “*Geoffrey Ballard, founder of fuel-cell firm Ballard Power Systems, dies*”, CBC.ca, (2008), accedido el 15 de enero del 2013, disponible en: <http://www.cbc.ca/news/canada/story/2008/08/06/geoffrey-ballard.html>
- [90] Pandiya H., Gupta B.D., Mani R.P, Kumar A., “*Goel's Engineering Chemistry, Theory and Practicals*”, 1st Edition, Goel Publishing House Meerut, (2008), 91
- [91] Antolini E., “*Carbon Supports for Low-Temperature Fuel Cell Catalysts*”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 88(1–2), (2009), 1-24
- [92] Tseung A.C.C., Hobbs B.S., “*Platinum Metals Review, Volumes 13-14*”, Johnson, Matthey & Company, (1969), 146
- [93] Gogotsi Y., “*Carbon Nanomaterials*”, Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, (2006)
- [94] “*Allotropes of Carbon*”, Información publicada en Electrographite Carbon Co. (Pty) Ltd., Accedido el 27 de Febrero del 2018, disponible en: <http://www.electrographite.co.za>
- [95] National Research Council (U.S.) Committee on Superhard Materials, “*Status and applications of diamond and diamond-like materials: an emerging technology*”, 2nd Illustrated Edition, National Academies, (1990), 54
- [96] Binns Ch., “*Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*”, John Wiley & Sons Inc, Hoboken New Jersey, (2010), 55
- [97] Balandin A.A., “*Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials*”, Nature Materials, Vol 10, Macmillan Publishers Limited, (2001), 569-579
- [98] Philip Wong H.S., Akinwande D., “*Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*”, Illustrated Edition, Cambridge University Press, (2010), 48-51
- [99] Choi W., Lee J.W., “*Graphene: Synthesis and Applications*”, Illustrated Edition, CRC Press, (2012)
- [100] Hirsch A., Brettreich M., “*Fullerenes*”, John Wiley & Sons, (2006)
- [101] Radushkevich L.V., Lukyanovich V.M., “*O Strukture Ugleroda, Obrazujucesgosja Pri Termiceskom Razlozenii Okisi Ugleroda Na Zeleznom Kontakte*”. Zurn Fistic Chim., Vol. 26, (1952), 88-95.
- [102] Iijima S., “*Helical Microtubules of Graphitics Carbon*”, Nature, Vol. 354, (1991), 56-58
- [103] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., “*Physics of Carbon Nanotubes*”, Carbon, Vol. 33(7), (1995), 883-891

- [104] Hong S. Myung S., "Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility". *Nature Nanotechnology* Vol. 2(4), (2007), 207–208
- [105] Poole Ch.P., Owens F.J., "Introducción a la Nanotecnología", Versión Española, Editorial Reverté S.A., (2007), 125
- [106] Lebedkin S., Schweiss P., Renker B., Malik Sh., Hennrich F., Neumaier M., Stoermer C., Kappes M.M. "Single-wall Carbon Nanotubes with Diameters Approaching 6 nm Obtained by Laser Vaporization", *Carbon*, Vol. 40(3), (2002), 417-423
- [107] Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R., "Methods for Carbon Nanotubes Synthesis—Review", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, (2011), 15872–15884
- [108] Fu Q., Huang Sh., Liu J., "Chemical Vapor Depositions of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalyzed by Uniform Fe₂O₃ Nanoclusters Synthesized Using Diblock Copolymer Micelles", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, (2004), 6124-6129
- [109] Moshkalyov S.A., Moreau A.L.D., Gutiérrez H.R., Cotta M.A., Swart J.W., "Carbon Nanotubes Growth by Chemical Vapor Deposition Using Thin Film Nickel Catalyst", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 112(2-3), (2004), 147-153
- [110] González E., González F., "Síntesis por Radiación con Microondas de Nanotubos de Carbon", *Universitas Scientiarum*, Vol. 13(3), (2008), 258-266
- [111] Nejad N.F., Shams E., Amini M.K., Bennett J.C., "Ordered Mesoporous Carbon CMK-5 as a Potential Sorbent for Fuel Desulfurization: Application to the Removal of Dibenzothiophene and Comparison with CMK-3", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 168, (2013), 239–246
- [112] Lu A.H., Zhao D., Wan Y., "Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials", Edition illustrated, Royal Society of Chemistry, (2010), 1-88
- [113] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., Tsubakiyama T., Terasaki O., "Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieves by Templated Synthesis: the Structural Varieties", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 135, (2001), 150-157
- [114] Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M., "Ordered Mesoporous Carbons", *Adv. Mater.* 2001, 13, No. 9, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469, 677-681
- [115] Han F., Li C.W., Li M.R., Lu A.H., "Fabrication of Superior-Performance SnO₂@C Composites for Lithium-Ion Anodes using Tubular Mesoporous Carbon with Thin Carbon Walls and High Pore Volume", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, (2012), 9645-9651
- [116] Kawasaki S., Komiyama S., Ohmori Sh., Yao A., Okino F., Touhara H., "Preparation of Carbon Nanotubes by Using Mesoporous Silica", *Materials Research Society Symp. Proc.* Vol. 675, (2001), w3.2.1-w3.2.5
- [117] Abdel-Fattah T., Siochi E.J., Crooks R.E., "Pyrolytic Synthesis of Carbon Nanotubes from Sucrose on a Mesoporous Silicate", Taylor & Francis Group, LLC, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, Vol. 14, (2006), 585–594
- [118] Wei X., Xinmei L., Peng B., Zifeng Y., Gaoqing L., "Synthesis of Novel Ordered Carbon Nanorods and its Application in Electrochemical Double Layer Capacitor", *Science in China Series E: Technological Sciences*, Vol. 49(4), (2006), 425-433

- [119] Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Estudio Comparativo entre Agentes Removedores de Silicio en la Síntesis de Carbono Micro-/Nano Estructurado*”, Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Celaya 2017, Vol. 9(6), (2017), 3760-3766
- [120] S.S. Kouassi, J. Andji, J.P. Bonnet, S. Rossignol, “*Dissolution of Waste Glasses in High Alkaline Solutions*”, *Ceramics-Silikáty*, Vol. 54, (2010), 235-240
- [121] Brodie B.C., “*Sur le Poids Atomique du Graphite*”, *Ann. Chim. Phys.*, Vol. 59, (1860), 466-72
- [122] Staudenmaier L. “*Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*”. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol. 31, (1898), 1481-99
- [123] Hummers W., Offeman R., “*Preparation of Graphitic Oxide*”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, (1958), 1339
- [124] Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S., “*Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 16(2), (2006), 155-8
- [125] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., “*Graphene-Based Composite Materials*”, *Nature*, 442(7100), (2006), 282-286
- [126] Dreyer D.R., Park S., Bielawski Ch.W., Ruoff R.S., “*The Chemistry of Graphene Oxide*”, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39, (2010), 228-240
- [127] Wei W., Jieming C., Yu Ch., Tianhong L., “*Preparation of Pt/CMK-3 Anode Catalyst for Methanol Fuel Cells Using Paraformaldehyde as Reducing Agent*”, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 28(1), (2007), 17-21
- [128] Santasalo-Aarnio A., Borghei M., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Ruiz V., Kallio T., “*Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell*”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37(4), (2012), 3415-3424
- [129] Chen D., Zhao Y., Peng X., Wang X., Hu W., Jing Ch., Tian S., J. Tian, “*Star-like PtCu Nanoparticles Supported on Graphene with Superior Activity for Methanol Electro-Oxidation*”, *Electrochimica Acta*, Article in press, (2015), 1-7
- [130] Duan J., Zhang X., Yuan W., Chen H., Jiang Sh., Liu X., Zhang Y., Chang L., Sun Zh., Du J., “*Graphene Oxide Aerogel-supported Pt Electrocatalysts for Methanol Oxidation*”, *Journal of Power Sources*, Vol. 285, (2015), 76-79
- [131] Cao J., Yin X., Wang L., Guo M., Xu J., Chen Zh., “*Enhanced Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen-Modified Mesoporous Carbons for Methanol Electrooxidation*”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 40, (2015), 2971-2978
- [132] Sáez V., Mason T.J., “*Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles*”, *Molecules*, Vol. 14, (2009), 4284-429
- [133] Khani H., Moradi O., “*Influence of Surface Oxidation on the Morphological and Crystallographic Structure of Multi-Walled Carbon Nanotubes via Different Oxidants*”, *Journal Of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 3(73), (2013), 1-8
- [134] Zhang J., Zou H., Qing Q., Yang Y., Li Q., Liu Zh., “*Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*”, *Journal of Physical Chemistry B* Vol. 107, (2003), 3712-3718
- [135] Bonalume B., Lebrão G. W., Rossi J. L., “*Functionalized Carbon Nanotubes for Nanocomposites*”, Editado por A. Ferreira, 16th International Conference on Composite Structures, ICCS 16, (2001)

- [136] Jeon M. K. Lee K.R., Daimon H., Nakahara A., Woo S.I., “*Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M = Fe, Co, and Ni) Catalysts for Methanol Electro-Oxidation*”, *Catalysis Today* Vol. 132, (2008), 123–126
- [137] Durón-Torres S.M., Leyva-Noyola F., Galván-Valencia M., Solorza-Feria O., “*Electrocatalysts Based on Ru Nanoparticles: Effect of Methanol on the ORR Tafel Slope*”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* Vol. 11, (2008), 75-80
- [138] Chotisuwan S., Wittayakun J., Gates B. C., “*Supported PtRu Catalysts from a Mixture of Platinum and Ruthenium Acetylacetonate: Characterization and Activity for Ethylene Hydrogenation*”, *Suranaree Journal of Science and Technology, Thailand*, Vol. 12 No. 1, (2005), 54-60
- [139] Jitianu M., Kleisinger R., Lopez M. Goia D.V., “*Preparation of Carbon Supported Alloy PtCo Nanoparticles for PEM Fuel Cells*”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 10, (2007), 67-74
- [140] Weidner J., “*Battery/Energy Technology (General)*”, Illustrated Edition, Published by The Electrochemical Society, (2008), 93-100
- [141] Gogotsi Y., “*Nanomaterials Handbook*”, Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, (2006)
- [142] “*Fuel Cell Handbook*”, 7th Edition, Published by EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy, (2004)
- [143] Delahay P., “*New Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Interscience, New York, (1954)
- [144] Bard A.J., Faulkner L.R., “*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*”, Wiley, New York, (1980)
- [145] Delahay P., “*Nouvelle Méthode de Mesure Électrochimique*”, *Analytica Chimica Acta*, 1, (1947), 19–32
- [146] Chen X., “*Platinum Nanoflowers Supported on Graphene Oxide Nanosheets: Their Green Synthesis, Growth Mechanism, and Advanced Electrocatalytic Properties for Methanol Oxidation*”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, (2012), 11284-11289
- [147] Jingyu S., Jianshu H., Yanxia C., Xiaogang Z., “*Hydrothermal Synthesis of PtRu/MWCNTs and its Electrocatalytic Properties for Oxidation of Methanol*”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 2, (2007), 64-71
- [148] Khan A.S.A., Ahmed R., Mirza M.L., “*Evaluation of Catalytic Activity of Pt and Pt-Ru Catalysts for Electro-oxidation of Methanol in Acid Medium by Cyclic Voltammetry*”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 27(4), (2009) 429-441
- [149] Wang X., Wang H., Wang R., Wang Q., Lei Z., “*Carbon-supported Platinum-decorated Nickel Nanoparticles for Enhanced Methanol Oxidation in Acid Media*”, *Journal of Solid State Electrochemical Science*, Vol.16, (2012) 1049-1054
- [150] Cooper K., “*In Situ PEM Fuel Cell Electrochemical Surface Area and Catalyst Utilization Measurement*”, *Fuel Cell Magazine*, (2009), 1-3
- [151] Xing Y., “*Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes*”, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 19255-19259
- [152] Jiang J., Kucernak A., “*Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts I: CO and methanol on platinum*”, *J. of Electroanal. Chem.*, 533, (2002), 153-165

[153] Lyapunov A.M., “*The General Problem of the Stability of Motion*”, (in Russian). Kharkov Mathematical Society (250 pp.), Collected Works II, 7

[154] Park S.H., Jung H.M., Um S., Song Y.W., Kim H.S., “*Rapid Synthesis of Pt-Based Alloy/Carbon Nanotube Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell Using Flash Light Irradiation*”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 12597-12604

[155] Diard J.P., Montella C., Murer N., “*Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*”, *LEMPI Bio-Logic*, (2012), 1-23

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del presente proyecto se divide en las siguientes partes:

1. Síntesis de los materiales.
 - 1.1. Preparación de los soportes catalíticos:
 - 1.1.1. MNC (carbono micro/nano estructurado)
 - 1.1.2. Funcionalización del material MNC
 - 1.1.3. GO (óxido de grafeno)
 - 1.2. Síntesis de los electro-catalizadores:
 - 1.2.1. Mono-metálicos: Pt/MNC y Pt/rGO con una carga metálica del 20% en peso.
 - 1.2.2. Bi-metálicos: PtFe/MNC, PtCo/MNC, PtFe/rGO y PtCo/rGO, con relaciones molares entre los elementos metálicos de 1:1 y una carga de Pt del 20% en peso con relación al soporte catalítico en todos los casos.
2. Caracterización de los materiales.
 - 2.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR)
 - 2.2. Espectroscopía Raman
 - 2.3. Fisisorción de nitrógeno
 - 2.4. Difracción de rayos X (XRD)
 - 2.4.1. Ángulo bajo
 - 2.4.2. Ángulo amplio
 - 2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
 - 2.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)
 - 2.6.1. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)
 - 2.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)
3. Mediciones electro-químicas
 - 3.1. Preparación del electrodo de trabajo y electrolitos
 - 3.2. Voltametría cíclica en 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄
 - 3.2.1. Medición de la actividad electro-catalítica (MA)

3.3. Voltametría cíclica en 0.5M H₂SO₄

3.3.1. Determinación del área electroquímicamente activa (ESA)

3.4. Cronoamperometría (CA)

3.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La Tabla 2.1 muestra la notación y descripción de los materiales en el presente estudio

Tabla 2.1. Notación y descripción de los materiales sintetizados.

Notación	Descripción
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15, material mesoporoso de sílice (compuesto principalmente de Si y O ₂) usado como molde duro en la síntesis del material MNC
MNC	Carbono micro/nano estructurado
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
Pt/MNC	Nanopartículas de platino sobre carbono micro/nano estructurado
PtCo/MNC	Nanopartículas de platino y cobalto en aleación sobre carbono micro/nano estructurado
PtFe/MNC	Nanopartículas de platino y hierro en aleación sobre carbono micro/nano estructurado
Pt/rGO	Nanopartículas de platino sobre óxido de grafeno reducido
PtCo/rGO	Nanopartículas de platino y cobalto en aleación sobre óxido de grafeno reducido
PtFe/rGO	Nanopartículas de platino y hierro en aleación sobre óxido de grafeno reducido

Se usarán los electro-catalizadores comerciales Pt/C y PtRu/C con relación molar Pt:Ru (1:1) y ambos con carga metálica de Pt del 20% en peso y donde C denota el material de carbono comercial XC-72.

2.1 Síntesis y funcionalización de carbono micro/nano estructurado

Para la síntesis del material MNC, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico: Pluronic P-123 (C₂₉₀H₅₈₂O₁₁₁) y ortosilicato de tetraetilo¹ (Si(OC₂H₅)₄, 99.99% suministrados por Sigma-Aldrich®; ácido clorhídrico (HCl, 37%) suministrado por J.T.

¹ También conocido como tetraetoxisilano

Baker[®]; ácido nítrico (HNO₃, 70%), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 98%) e hidróxido de sodio (NaOH,) suministrados por Fermont[®]; los gases aire extraseco y N₂ fueron suministrados por Praxair. H₂O ultrapura fue suministrada por la estación purificadora de agua PureLab Option[®].

Para la síntesis de MNC es necesario preparar el molde duro (SBA-15) el cual, basado en los trabajos de Zhao y col. (1998)^[1], se sintetiza aplicando el método sol-gel de la siguiente manera: Se disuelve el co-polímero tribloque no iónico pluronic P-123, en una solución 0.6 M de HCl dejándose en agitación por 5 h a 45°C hasta que todo el pluronic se disuelva. Posteriormente se adiciona gota a gota TEOS como precursor de silicio. La solución formada se mantiene en agitación mecánica por 24 h a 45°C e inmediatamente después, se somete a tratamiento térmico (añejamiento) en el horno de vacío durante 24 h a 90°C. El sólido en solución formado, se filtra y lava con H₂O ultrapura, hasta que el pH del líquido filtrado sea aproximadamente igual al del agua utilizada. Se seca en el horno de vacío y finalmente se calcina a 550°C con un flujo de aire extraseco de 4L/h con una rampa de calentamiento de 3°C/min, durante 6 h. Este procedimiento en forma esquemática se muestra en la Figura 2.1.

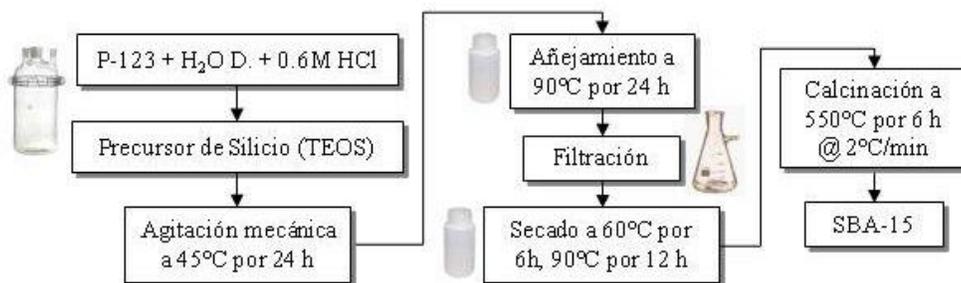


Figura 2.1. Síntesis del material SBA-15.

Basado en las investigaciones de Ryoo y col. (1999)^[2-3], el procedimiento modificado que se lleva a cabo para la síntesis del material MNC, aplicando el método de nanomoldeo (en pirólisis anhidra), es el siguiente: A 1g de material SBA-15 se le adiciona una solución compuesta de 1g azúcar refinada y 5 mL de H₂O D., se agita mecánicamente a 600 rpm por 30 minutos a temperatura ambiente (TA), hasta lograr una solución homogénea para posteriormente adicionar 0.05 mL de H₂SO₄. Se mantiene en agitación a TA durante 30 minutos más y luego se seca en el horno de vacío a 100°C por 6 h, inmediatamente después a

160°C también por 6 h. El compuesto obtenido, se carboniza a 800°C en flujo de N₂ durante 1 h utilizando una rampa de calentamiento de 6°C/min. La obtención de las réplicas carbonosas se logra removiendo el silicato utilizado como molde duro. Para ello la muestra carbonizada se agita mecánicamente por 24 h a TA en un recipiente de polipropileno que contiene 100 mL de una solución 1M NaOH. El material de carbono se recupera por filtración y lavado con suficiente agua ultrapura. Finalmente se seca en el horno de vacío a 90°C por 12 h. Este procedimiento en forma esquemática se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Síntesis del material MNC.

Acorde con Fei Ye y col. (2007) ^[4], la funcionalización también conocida como tratamiento de oxidación del material MNC se realizó con el siguiente procedimiento modificado: Se somete el material MNC a un proceso de reflujo en un equipo soxhlet con una mezcla de H₂SO₄ y HNO₃ (1:1 v/v, 1M y 2M respectivamente) a 110°C por 5 h. Posteriormente el material carbonoso oxidado fue filtrado y lavado con suficiente agua ultrapura hasta que el pH sea aproximadamente igual al del agua utilizada. Finalmente se somete el material a un tratamiento térmico en el horno de tubo de cuarzo a 150°C en flujo de N₂ por 2 h, (Figura 2.3).

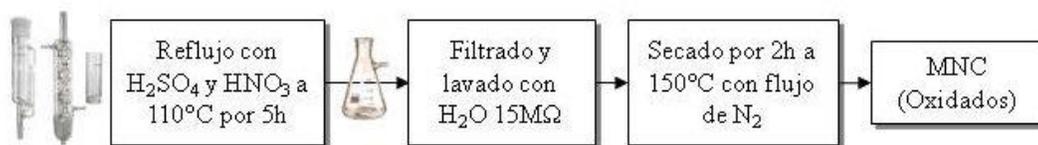


Figura 2.3. Proceso de funcionalización de MNC.

2.2 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno se sintetizará a partir de polvo de grafito usando el método de Hummers modificado ^[5] el cual es como sigue: 1 g de grafito en polvo y 0.5 g de NaNO_3 son mezclados mecánicamente seguido de la adición de 23 mL de H_2SO_4 concentrado bajo agitación constante; después de una hora, 3 g de KMnO_4 son añadidos gradualmente manteniendo la temperatura por debajo de los 20 °C para prevenir sobrecalentamiento o explosiones; la solución es agitada por 12 h a 35 °C; posteriormente se añaden 500 mL de H_2O bajo vigorosa agitación mecánica; para asegurar la completa reacción con KMnO_4 , la suspensión es tratada con 5 mL de una solución de H_2O_2 al 30%; la mezcla resultante es lavada con HCl y suficiente H_2O seguida por filtración, mezclado ultrasónico y secado, obteniéndose así capas de óxido de grafeno (Figura 2.4).

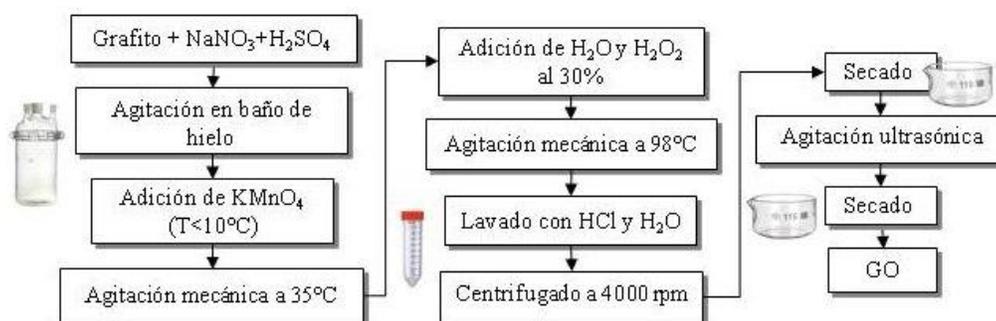


Figura 2.4. Síntesis de óxido de grafeno.

2.3 Síntesis de los electro-catalizadores basados en Pt

La preparación de los electro-catalizadores se divide en dos partes: Catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Los reactivos de grado analítico necesarios para estos procedimientos son los siguientes: Acetilacetato de platino (II) ($\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, 99.99%), nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.999%), nitrato de cobalto (II) hexahidratado, ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.999%), suministrados por Sigma-Aldrich[®]; etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.7%), acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, 99.5%), hidróxido de amonio (NH_4OH , 30% NH_3) y ácido cítrico

($C_6H_8O_7$, 99.5%) suministrados por Fermont[®] y la mezcla de gases argón/hidrógeno (10% H_2/Ar) suministrada por Praxair.

2.3.1. Síntesis de los electro-catalizadores Pt/MNC y Pt/rGO

Pt/MNC y Pt/rGO con 20% de carga metálica fueron preparados por el método de impregnación con exceso de líquido ^[6] cuyo procedimiento es el siguiente: Se dispersa el material MNC (ó GO) en 15 mL de etanol (EtOH), dejando en agitación mecánica a 300 rpm por 10 min. Se disuelven una cantidad apropiada mg de $Pt(acac)_2$ en 20 mL de acetona. Se disuelve ácido cítrico en 20 mL de EtOH. Se incorporan simultáneamente las dos disoluciones anteriores en la dispersión de MNC (ó GO) en EtOH y se sonica por 0.5 h. Posteriormente se traspasa la dispersión anterior a un reactor de cuarzo. Se agregan 10 mL de NH_4OH a la dispersión anterior en el reactor. Se mantiene en agitación a 500 rpm, a 50 °C por 5 h en atmósfera estática de $Ar-H_2$. La dispersión se seca 80 °C por 17 h. El sólido recuperado se calcina a 250°C por 1h, luego a 400°C por 2h en $Ar-H_2$ a 3 °C/min. ^[7] (Figura 2.5).



Figura 2.5. Síntesis de Pt/MNC y Pt/rGO.

2.3.2. Síntesis de PtCo/MNC, PtFe/MNC, PtCo/rGO y PtFe/rGO.

Los dos conjuntos de electro-catalizadores serán de los tipos Pt-SM/MNC (SM = Co y Fe) y Pt-SM/rGO (SM = Co y Fe) con relación molar 1:1 en los sistemas bimetálicos Pt-SM y con un 20% en peso de carga metálica de Pt en su respectivo soporte. Se aplicó el método de co-impregnación ó impregnación no secuencial con exceso de fase líquida ^[6] y se describe como sigue: Se disuelven a TA simultáneamente cantidades apropiadas de las sales precursoras de platino y del segundo metal (SM) en acetona y H_2O ultrapura con 10 mL de

NH_4OH respectivamente; posteriormente se adiciona una dispersión de soporte catalítico (SC) que puede ser MNC ó GO, manteniendo la solución en agitación mecánica constante hasta que se logre una mezcla uniforme, luego se mantiene en agitación ultrasónica por 0.5 h; Se disuelve ácido cítrico 20 mL de H_2O y se incorpora a la mezcla uniforme en un reactor de cuarzo manteniéndolo en agitación mecánica por 5 h a 50°C en atmósfera estática de Ar-H_2 ; la solución final se seca en la estufa a 120°C , finalmente se aplica un proceso térmico en un horno tubular de cuarzo a 400°C por 2 h en flujo dinámico de Ar-H_2 con una rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[7-8] (Figura 2.6).



Figura 2.6. Esquema de síntesis de electrocatalizadores bimetalicos.

2.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización han sido, desde hace varias décadas, una de las herramientas más importantes con las que cuentan los investigadores de diversas áreas, tales como catálisis, electroquímica, polímeros y nano-materiales. En el área de catálisis, constituye una parte integral en cualquier tipo de investigación que pretenda tener trascendencia científica. La caracterización de los materiales catalíticos proporciona valiosa información para la determinación de sus propiedades texturales y mecánicas, composición y estructura química ^[9]. En el presente proyecto se aplicarán las siguientes técnicas:

2.4.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de determinar la evolución de la síntesis y la presencia de los grupos oxigenados carboxilo, carbonilo e hidroxilo en los materiales MNC y GO, la espectroscopia

infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR) se llevará a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer[®] modelo Spectrum 100 (Figura A-1). Usando una radiación laser en el rango de numero de onda de (4000-380) cm^{-1} y con salida en porcentaje de transmitancia (%T).

2.4.2. Espectroscopia Raman

En el presente proyecto, se aplicará la espectroscopia Raman para realizar un estudio comparativo de los materiales en estudio con el grafito como material de referencia con el fin de determinar el grado de desorden de la malla hexagonal del carbono contenido en dichos materiales a través del índice I_D/I_G de las intensidades de las bandas D y G características en materiales de carbono, además de corroborar la presencia de las nanopartículas metálicas sobre sus soportes catalíticos que influyen en la vibración de la estructura hexagonal mencionada. Esta técnica, se llevará a cabo en un microscopio Olympus BX, dispersivo marca Bruker[®] modelo Raman Senterra (Figura A-2), usando una radiación laser de 785 nm en el rango de numero de onda de (1000-3000) cm^{-1} y con salida en unidades de intensidad Raman.

2.4.3. Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de nitrógeno se llevará a cabo en un equipo Quantachrome[®] modelo Autosorb-iQ ASIQA0000-2 (Figura A-5), usando N_2 a 77 K y los métodos BET y BJH, incluidos en el software iQ-Win, para determinar las propiedades texturales de los materiales analizados tales como A_{BET} , D_p y V_p , así como la naturaleza de los tipos de isotermas (Figura A-3) e histéresis (Figura A-4).

2.4.4. Difracción de rayos X

Con el fin de determinar la estructura cristalina de los materiales, la técnica de difracción de rayos X en ángulo bajo, se llevará a cabo en un equipo Siemens[®] modelo D500 (Figura A-6a), con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda = 0.15406$ nm en el intervalo $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 11^\circ$. Por otro lado, la técnica de difracción de rayos X en ángulo amplio, se llevará a cabo en el difractor marca Bruker[®] modelo AXJ d8 Advance (Figura A-6b), con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de la misma longitud de onda a $10^\circ/\text{min}$, en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

Mediante esta técnica se analizarán los materiales estudiados en el rango de 10° a 90° en la escala 2θ . La identificación de metales de transición o sus óxidos, se realizará mediante el cotejo del catálogo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) que es el nombre original del organismo internacional *International Centre for Diffraction Data*, y que se encuentra actualizado a octubre del 2013 en el software EVA (Figura 2.13) incluido en el equipo Bruker d8 Advanced. La difracción de rayos X en ángulo bajo (SAXS), es una de las técnicas más usadas para analizar materiales mesoporosos altamente ordenados que exhiben una estructura hexagonal plana con alta simetría del grupo espacial $p6mm$ como es el caso del SBA-15.

2.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de estimar los estados de oxidación de los elementos constituyentes de todos los materiales en estudio, se analizarán dichos materiales mediante el equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de alta resolución (XPS-HR) que cuenta con un sistema de última generación de la marca SPECS con ánodo de Al (1486.71 eV) como fuente de rayos X (Figura 2.14), que permite realizar análisis químico elemental por diferentes técnicas, realizar tratamientos químicos a alta presión y realizar síntesis de materiales in situ para su posterior análisis. Para estas aplicaciones, el sistema cuenta con un cañón de electrones, dos fuentes de rayos X, un analizador de amplio ángulo, cañón de iones de argón, espectrómetro de masas de gases residuales, detector de electrones secundarios y un sistema de vacío que cuenta con 4 bombas mecánicas, 4 bombas turbo moleculares y una bomba iónica. Además, cuenta con una cámara de tratamiento en alta presión y una cámara de transferencia que permite acoplar sistemas para la síntesis de materiales por diferentes técnicas.

2.4.6. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El estudio de la morfología, análisis de superficie, mapeos de los materiales del presente proyecto se llevara a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL[®] modelo JSM-7100F (Figura A-9a) y evaporador JEE-420 (Figura A-9b), con capacidad de aumentos de 10X a 800,000X y resolución hasta 1.2nm operando en el rango de 0.8 keV a 30keV en modos SEM y GB-LOW.

2.4.6.1. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Con el fin de determinar en forma aproximada la composición química elemental de los materiales en estudio, se aplicará la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X mediante el sistema X-MAX de la marca Oxford Instruments[®] acoplado al microscopio JSM-7100F[®] el cual opera a 21 °C y a 20keV y el software INCA[®] (Figura A-10). Las muestras se preparan de manera similar al aplicar la técnica de microscopía electrónica de barrido con un sustrato de Al para una correcta determinación del carbono presente en las muestras ^[10].

2.4.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los materiales en el presente estudio, se realizará en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2200FS (con corrector Cs y filtro Omega) y filamento de emisión de campo operando a 200 keV (Figura A-11). Con esta técnica, se estimará el tamaño promedio de nanopartícula, la identificación de las fases metálicas a partir de las distancias interplanares así como la morfología de las partículas.

2.5. Mediciones electroquímicas

El desempeño de los electro-catalizadores del presente estudio en la reacción electroquímica de descomposición del metanol en medio ácido y de la fase activa (platino) se medirá mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica en un sistema electroquímico que consiste en una celda para tres electrodos: Alambre de Pt tipo bobina como contra-electrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, carbono vítreo (GC) como electrodo de trabajo y un medio ácido como electrolito, además de una estación de trabajo (potenciostato/galvanostato) Epsilon-BASi[®] (Figura A-12), que consta de potenciostato/galvanostato con dos canales dinámicos de aplicación de potencial, resolución de medida de potencial de 0.02 mV, rango de salida de corriente de 10 nA hasta 100 mA,

2.5.1. Preparación de los electrodos y electrolitos de trabajo

El procedimiento para la elaboración de los electrodos de trabajo para la voltametría cíclica será el mismo que se aplicará en todas las técnicas electroquímicas y para cada uno de los electro-catalizadores, para ello se necesitan el material: Electrodo de carbón vítreo ($\phi = 3$ mm) y kit de limpieza que incluye alúmina, Al_2O_3 , $\phi = 5\mu\text{m}$ de la marca BASi y el siguiente reactivo de grado analítico: Solución de Nafión 117 (al 5% en peso) suministrado por Sigma-Aldrich. Acorde con Wei y col. (2007) ^[11], el procedimiento ligeramente modificado para la elaboración de los electrodos de trabajo es el siguiente: Se pule el electrodo de carbón vítreo con una gota de alúmina para asegurar que esté libre de cualquier material contaminante. Se diluyen 10 mg del electro-catalizador en 1mL de etanol y 60 μL de una solución diluida de nafión (3:1 v/v); luego, se coloca esta dispersión en una cuba de mezclado ultrasónico por 1h; posteriormente, se depositan con una micropipeta 10 μL (5 gotas de 2 μL c/u) de esta dispersión en forma de tinta, sobre la superficie del centro metálico del electrodo de trabajo; finalmente se deja secar por 30 min. Para la preparación de los electrolitos de trabajo es necesario el siguiente reactivo de grado analítico: Metanol (CH_3OH , 99.9%) suministrado por J.T. Baker y ácido sulfúrico ya descrito anteriormente. Para la determinación de la actividad electrocatalítica de los catalizadores en la descomposición de metanol y análisis de impedancia electroquímica así como para las pruebas potencioestáticas de durabilidad se preparará el electrolito como una mezcla (1:1 v/v) de las soluciones 0.5M H_2SO_4 y 1.0M CH_3OH y para la determinación del área electroquímicamente activa será elaborado el electrolito basado únicamente en 0.5M H_2SO_4 . Ambos electrolitos son elaborados con los procedimientos habituales para la preparación de soluciones molares ^[12].

2.5.2. Voltametría cíclica en 1.0 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4

Para determinar la actividad electroquímica como actividad de masa (AM, densidad de corriente normalizada a la carga de Pt en el electrodo de trabajo) de los electro-catalizadores respecto a la electro-oxidación del metanol, se llevará a cabo para cada uno de ellos, el proceso de voltametría cíclica usando como electrolito la solución 0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH a una velocidad de barrido de 20 mV/s y 20 ciclos en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V ^[13]. Con ello se determinarán los siguientes parámetros:

- Máxima actividad de masa AM_{DIR} en barrido directo
- Máxima actividad de masa AM_{INV} en barrido inverso
- Potencial de inicio de la oxidación de metanol (PIOM)
- Índice tolerancia de CO (I_{CO})

2.5.3. Voltametría cíclica en 0.5 M H_2SO_4

El área superficial electroquímicamente activa (ESA) y el porcentaje de utilización de Pt, serán evaluados mediante voltametría cíclica usando como electrolito la solución 0.5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s y 20 ciclos en una ventana de potencial de -0.3 V a 1.0 V ^[14-16].

2.5.4. Cronoamperometría (CA)

Las pruebas de durabilidad potenciostática que mide la variación de la corriente en el tiempo se llevará a cabo mediante voltametría cíclica en medio ácido usando como electrolito la solución 0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH , empleando como potencial constante el correspondiente a la máxima actividad de masa en el barrido directo de potencial y 32,000 s como límite de tiempo. Mediante este procedimiento se pretende medir la tasa de envenenamiento de la fase activa (Pt) por la presencia de moléculas de CO sobre las partículas de platino ^[17-18].

2.5.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El proceso electroquímico de descomposición del metanol en medio ácido se llevará a cabo en la estación electroquímica Multi Autolab PGSTAT302N con módulo de impedancia electroquímica FRA32M de Metrohm[®] (Figura A-13) y se modelará con el software Z-view[®] (Figura 2.19b) mediante un circuito de impedancia electroquímica usando como electrolito la solución 0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH y el potencial de circuito abierto. Con ello, se determinará cuantitativamente: La resistencia a la transferencia de carga R_{ct} , la capacitancia no ideal CPE-T y el parámetro de fase CPE-P, con el fin de determinar el desempeño de los electro-catalizadores del presente estudio ^[19-22].

BIIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO II

- [1] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., “*Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*”, *Science*, Vol. 279, (1998), 548-552
- [2] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., “*Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103 (37), (1999), 7743–7746
- [3] Macías-Ferrer D., Melo-Banda J.A., Silva-Rodrigo R., Páramo-García U., Verde-Gómez J.Y., Del-Angel-Vicente P., “*Synthesis of Micro/nanostructured Carbon from Refined Sugar and its Electrochemical Performance*”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 13, (2018), 708-718
- [4] Ye F., Chen Sh., Dong X., Lin W., “*Carbon Nanotubes Supported Pt-Ru-Ni as Methanol Electro-Oxidation Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells*”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 16 (2), (2007), 162-166
- [5] Shahriary L., Athawale A.A., “*Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach*”, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Vol. 2, (2014), 58-63
- [6] Haber J., Block J.H., Delmon B., “*Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization*”, *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 67 (8/9), (1995), 1257-1306
- [7] Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Chen R., Wong C.W., “*Preparation and Characterization of a PtRu/C Nanocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 51(4), (2005), 754-763
- [8] Jitianu M., Kleisinger R., Lopez M. Goia D.V., “*Preparation of Carbon Supported Alloy PtCo Nanoparticles for PEM Fuel Cells*”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 10, (2007), 67-74
- [9] Brundle C. R., Evans Ch.A., Wilson Sh., “*Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*”, Illustrated Edition, Gulf Professional Publishing, (1992)
- [10] Thomas S., Thomas R., Zachariah A.K., Mishra R.K., “*Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*”, Illustrated Edition, Elsevier Inc., Netherlands, (2017)
- [11] Wei W., Jieming C., Yu Ch., Tianhong L., “*Preparation of Pt/CMK-3 Anode Catalyst for Methanol Fuel Cells Using Paraformaldehyde as Reducing Agent*”, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 28(1), (2007), 17-21
- [12] Takasu, Y., Sugimoto W., Murakami Y., “*Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Related Chemical Species on Ultrafine Pt and PtRu Particles Supported on Carbon*”, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 7, (2003), 21-29
- [13] Li L., Wu G., Ye Q., Deng W., Xu B., “*Electrochemical Modification of Pt/C Catalyst by Silicomolybdic Acid*”, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, Vol. 22(4), (2006), 419-423
- [14] Ding X.C., Chen X., Zhou J.H., Wang T., Sun D., He J.P., “*Pt-Ni Catalyst Supported on CMK-5 for the Electrochemical Oxidation of Methanol*”, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 27 (3), (2011), 711-716
- [15] Cooper K., “*In Situ PEM Fuel Cell Electrochemical Surface Area and Catalyst Utilization Measurement*”, *Fuel Cell Magazine*, (2009), 1-3
- [16] Xing Y., “*Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes*”, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 19255-19259

- [17] Jiang J., Kucernak A., “*Electrooxidation of Small Organic Molecules on Mesoporous Precious Metal Catalysts I: CO and Methanol on Platinum*”, J. of Electroanal. Chem., 533, (2002), 153-165
- [18] Bagotzky V.S., Vassilyev Y.B., “*Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on the Platinum Electrode*”, Electrochimica Acta, 12, (1967), 1323-1343
- [19] Lasia A., “*Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*”, Springer Science + Business Media, NY USA, (2014)
- [20] Orazem M.E., Tribollet B., “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”, John Wiley & Sons Inc., NJ USA, (2008), 1-523
- [21] Lvovich V.F., “*Impedance Spectroscopy with Application to Electrochemical and Dielectric Phenomena*”, John Wiley & Sons Inc., NJ USA, (2012), 1-353
- [22] Ye F., Cao X., Yu L., Chen S., Lin W., “*Synthesis and Catalytic Performance of PtRuMo Nanoparticles Supported on Graphene-Carbon Nanotubes Nanocomposites for Methanol Electro-Oxidation*”, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 7, (2012), 1251-1265

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Materiales sintetizados

Acorde con la metodología expuesta en el capítulo II, se sintetizaron los materiales que aparecen descritos en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Descripción de los materiales sintetizados.

Material	Descripción
SBA-15	Material mesoporoso de sílice.
MNC	Carbono micro/nano estructurado sintetizado por nanomoldeo usando azúcar refinada como precursor de carbono.
Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC	Electro-catalizadores basados nanopartículas de Pt, PtCo y PtFe (con una carga de Pt del 20% en peso) soportados por carbono micro/nano estructurado.
Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO	Electro-catalizadores basados nanopartículas de Pt, PtCo y PtFe (con una carga de Pt del 20% en peso) soportados por óxido de grafeno reducido.

3.2. Técnicas de caracterización aplicadas

3.2.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier

Se aplicó la técnica de espectroscopía infrarroja en el rango medio de $(4000-380) \text{ cm}^{-1}$, con el fin de observar la evolución de la síntesis de los soportes MNC y rGO, analizando las muestras SBA-15, el nanocomposito C-SBA-15 (compuesto obtenido antes del proceso de

remoción de SiO_2 , MNC y MNC después del proceso de funcionalización u oxidación (Figura 3.1) además del grafito, óxido de grafito (GrO) y óxido de grafeno (Figura 3.2).

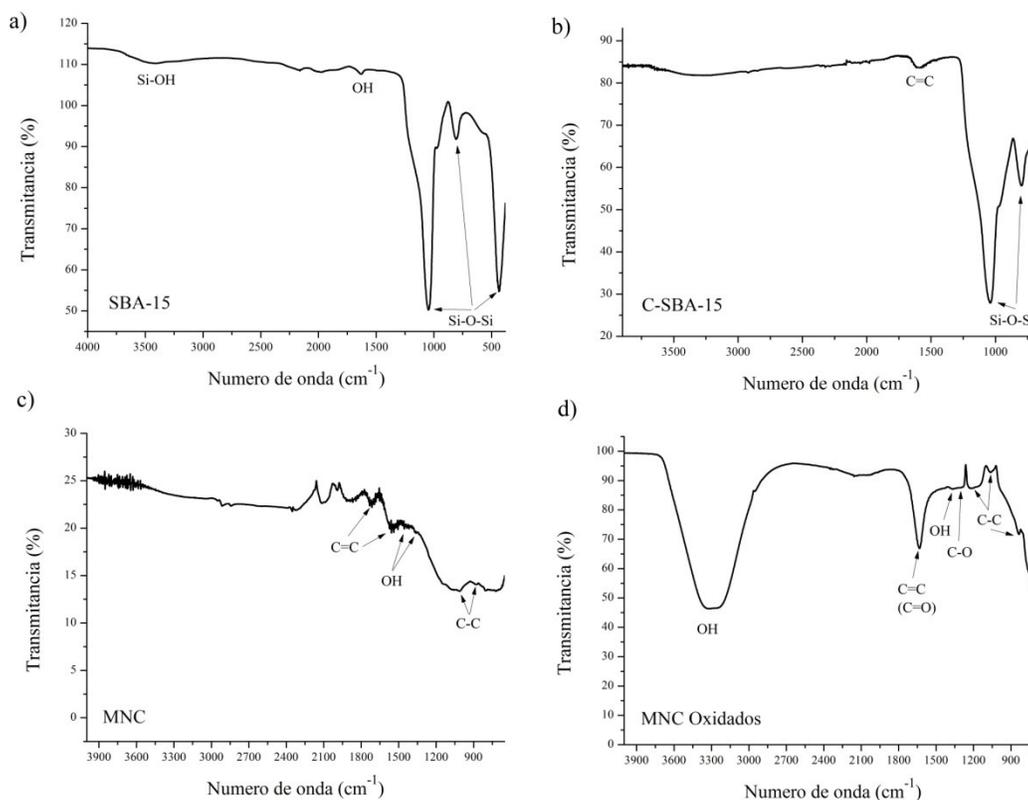


Figura 3.1. Espectros FTIR de a) SBA-15; b) C-SBA-15; c) MNC y d) MNC después del proceso de oxidación.

Respecto al material SBA-15, su espectro (Figura 3.1a), muestra tres bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1051 , 804 y 430 cm^{-1} correspondientes al grupo Si-O-Si, dos bandas de absorción de la vibración de flexión alrededor de 3417 y 969 cm^{-1} que corresponde al grupo Si-OH y una banda de absorción de la vibración de flexión alrededor de 1637 cm^{-1} atribuida al grupo hidroxilo OH ^[1-2]. Para el nanocomposito C-SBA-15 se detectan en el rango 4000 - 650 cm^{-1} (Figura 3.1b), dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1038 y 801 cm^{-1} correspondientes al grupo Si-O-Si, una banda muy débil de absorción de la vibración de flexión alrededor de 967 cm^{-1} que corresponde al grupo Si-OH y una banda de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1601 cm^{-1} correspondientes al grupo C=C atribuida a la malla hexagonal de carbono formada durante el proceso de pirolisis anhidra ^[3-4]. Respecto al soporte catalítico MNC, su espectro FTIR

muestra tres bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1010 y 880 cm^{-1} correspondientes al enlace C-C, dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1551 y 1718 cm^{-1} correspondientes al doble enlace C=C y dos bandas de absorción de la vibración de flexión alrededor de 1360 y 1454 cm^{-1} que corresponde al grupo OH [3, 5]; es notable la desaparición del grupo Si-O-Si indicando la eficiencia del proceso de remoción de SiO₂ del SBA-15. Finalmente para MNC después del proceso de oxidación, en su espectro se detectan tres bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 834 , 1062 y 1215 cm^{-1} correspondientes al enlace C-C, una banda de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1633 cm^{-1} correspondientes al enlace C=C y sobrepuesto probablemente del enlace C=O (típico en el grupo carboxilo -COOH), una banda de absorción alrededor de 1289 cm^{-1} atribuida al grupo carbonilo y dos bandas de absorción de la vibración de flexión alrededor de 1367 y 3291 cm^{-1} que corresponde al grupo OH; la aparición de los grupos oxigenados C=O y C-O demuestra la alta eficiencia en el proceso de funcionalización de MNC [3, 6-8].

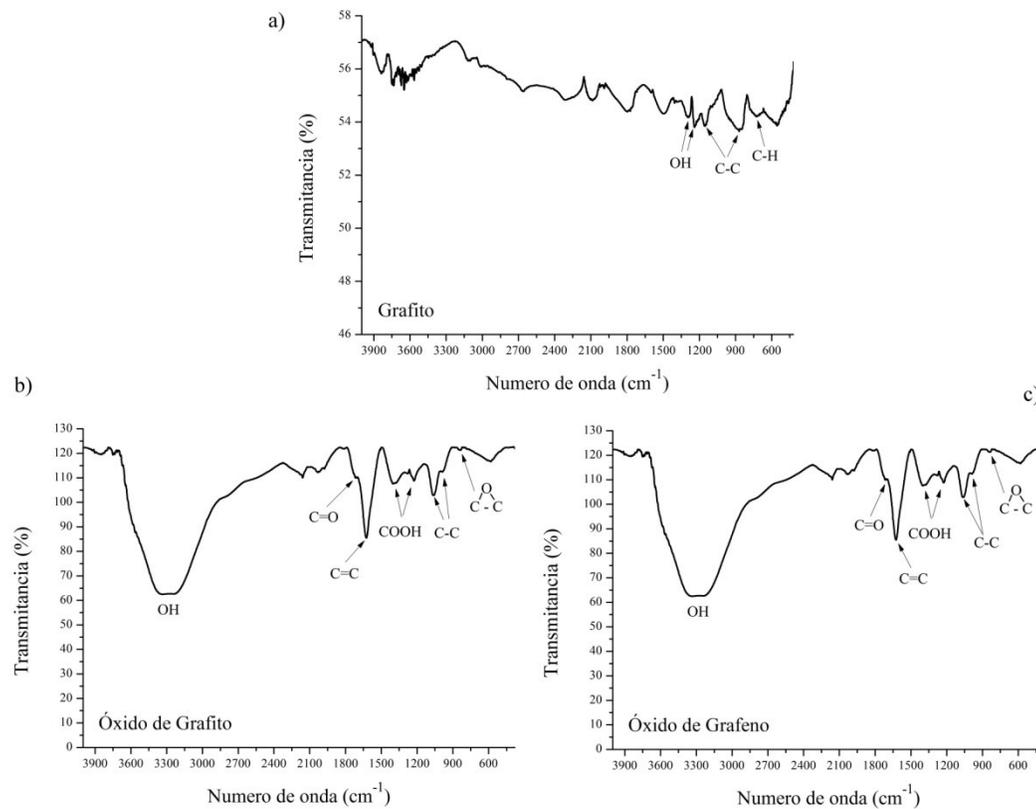


Figura 3.2. Espectros FTIR de a) Grafito; b) GrO y c) GO.

Respecto al grafito (precursor del óxido de grafeno), su espectro FTIR (Figura 3.2a) presenta dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1156 y 870 cm^{-1} correspondientes al enlace simple C-C, dos bandas de absorción de la vibración de flexión alrededor de 1298 y 1237 cm^{-1} correspondientes al grupo OH y una banda de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 729 atribuida al grupo funcional CH ^[3, 9]. Para el óxido de grafito (Figura 3.2b) y el óxido de grafeno (Figura 3.2b), se detectan dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1724 y 1616 cm^{-1} correspondientes a los dobles enlaces C=O y C=C respectivamente, dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1361 y 1229 cm^{-1} correspondientes al grupo carboxilo COOH, dos bandas de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 1039 y 948 cm^{-1} correspondientes al simple enlace C-C, una banda de absorción de la vibración de estiramiento alrededor de 836 cm^{-1} atribuida al grupo funcional epoxi y una banda de absorción de la vibración de flexión alrededor de 3118 cm^{-1} que corresponde al grupo OH. Es evidente la presencia de los grupos oxigenados C=O, C-O y OH debido al agente oxidante KMnO_4 y el ácido sulfúrico en el proceso de síntesis de GO. Es evidente que los espectros FTIR de GrO y GO son casi idénticos y esto se debe a que el proceso de sonicación empleado trata de separar las láminas del óxido de grafito no alterando el anclaje de los grupos oxigenados en la malla hexagonal del carbono ^[3, 10-11].

3.2.2. Fisisorción de nitrógeno

El proceso de fisisorción de gases fue aplicado usando nitrógeno a 77K con el fin de determinar las propiedades texturales de los materiales del presente estudio. Las isotermas de los materiales SBA-15 (Figura 3.3a) y C-SBA-15 (Figura 3.3b) son del tipo IV exhibiendo una histéresis del tipo H1, aproximadamente en el rango 0.45-0.8 de presión relativa P/P_0 . Esto es característico de los materiales mesoporosos de sílice; por otro lado, MNC (Figura 3.3c) y MNC después del proceso de funcionalización (Figura 3.3d) exhiben isotermas tipo IV presentando una histéresis del tipo H2, aproximadamente en el rango 0.45-0.8 de presión relativa P/P_0 ^[12-16]. Por otro lado, se eligió en el software iQ-Win del sistema Autosorb-iQ, el método BET para calcular el área de superficie específica de poro y el método BJH para calcular el diámetro promedio de poro, los cuales se muestran en la Tabla 3.2.

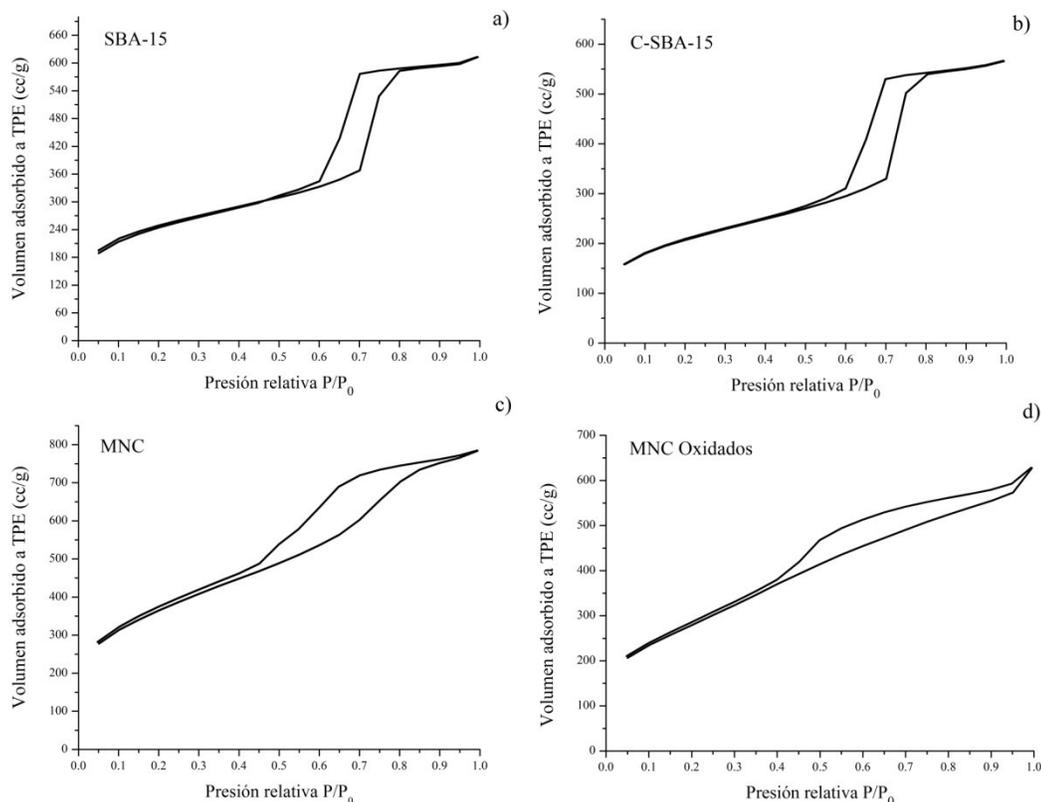


Figura 3.3. Isothermas de adsorción-desorción de a) SBA-15; b) C-SBA-15; c) MNC y d) MNC oxidados.

Tabla 3.2. Propiedades Texturales de SBA-15, C-SBA-15, MNC y MNC Oxidados.

Material	A_{BET} (m^2/g)	V_p (cc/g)	D_p (nm)
SBA-15	833	0.949	6.5
C-SBA-15	689	0.841	6.5
MNC	1292	1.215	3.9
MNC Oxidados	1051	1.035	3.9

Acorde con la IUPAC y a los resultados obtenidos, los materiales dados, poseen estructura mesoporosa ^[17]. La disminución del área superficial específica A_{BET} de C-SBA-15 respecto al material SBA-15 es debida a la presencia del carbono contenido en la azúcar refinada introducida en los canales del molde duro. La elevada A_{BET} de MNC es un indicativo de que se formaron nanofibras o nanotubos de carbono durante el proceso de nanomoldeo. Por otro lado la disminución del A_{BET} de MNC después del proceso de funcionalización con los ácidos sulfúrico y nítrico se debe a los grupos oxigenados que ocupan los espacios en los

mesoporos. Cabe señalar que el material SBA-15 reúne las propiedades texturales para la formación ordenada de nanofibras o nanotubos de carbono que se forman en el interior de los canales de este material mesoporoso [18-19]. Las isothermas de los materiales grafito (Figura 3.4a), óxido de grafito (Figura 3.4b) y óxido de grafeno (Figura 3.4c) son del tipo III característica de materiales de carbono grafitizados presentando todos una histéresis tipo H3 característica de agregados laminares [13]. Las propiedades texturales de estos materiales se muestran en la Tabla 3.2.

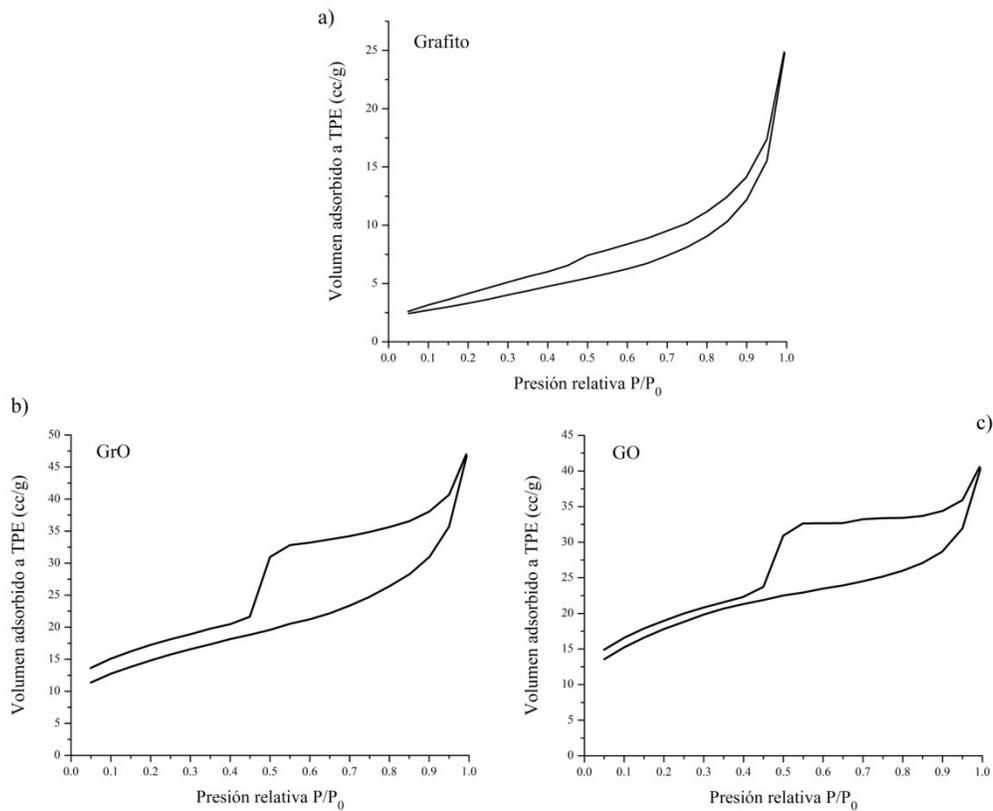


Figura 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de a) Grafito; b) GrO y c) GO.

Tabla 3.3. Propiedades Texturales de grafito, GrO y GO.

Material	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cc/g)	D_p (nm)
Grafito	12	0.041	3.8
GrO	55	0.068	3.9
GO	63	0.062	3.8

Los bajos valores del área superficial específica y volumen de poro de estos materiales se debe a la naturaleza de su estructura la cual es de agregados laminares cuyos poros tienen forma de hendidura. El incremento en el A_{BET} observado en los casos GrO y GO se debe al proceso de exfoliación y oxidación que provocan la separación de las láminas de grafeno que componen la estructura del grafito [20-21]. La Figura 3.5 muestra los isothermas de adsorción-desorción de los electro-catalizadores del presente estudio y la Tabla 3.4, sus propiedades texturales.

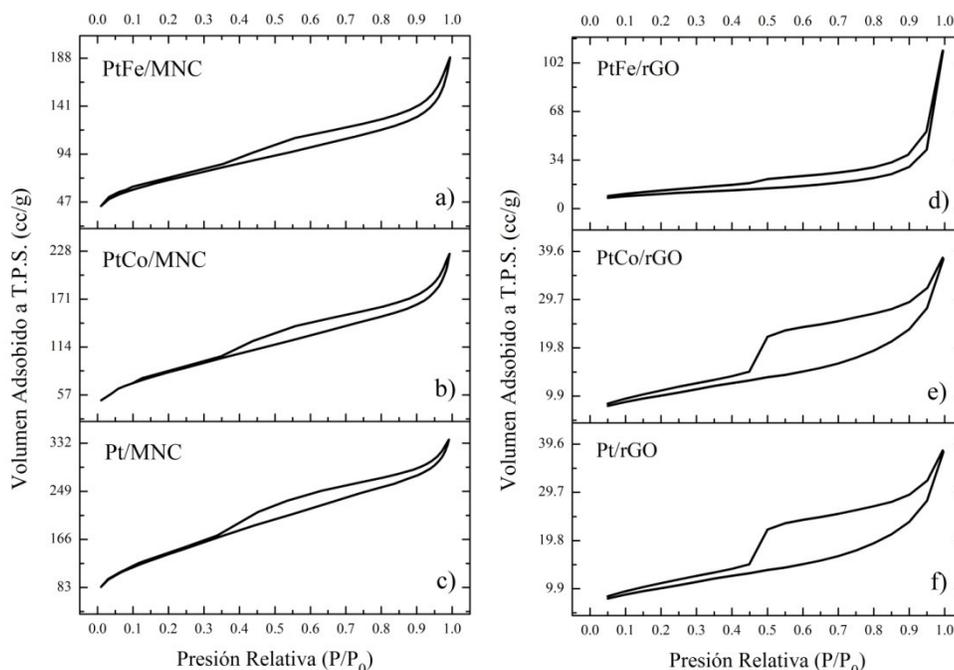


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de a) Pt/MNC; b) PtCo/MNC; c) PtFe/MNC; d) Pt/rGO; e) PtCo/rGO y f) PtFe/rGO.

Tabla 3.4. Propiedades texturales de todos los electro-catalizadores.

Material	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cc/g)	D_p (nm)
Pt/MNC	510	0.500	3.4
PtCo/MNC	301	0.322	3.4
PtFe/MNC	245	0.226	3.2
Pt/rGO	35	0.589	3.8
PtCo/rGO	89	0.216	4.3
PtFe/rGO	35	0.171	3.8

Los materiales Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC muestran el mismo tipo de isothermas e histéresis que su soporte catalítico ya funcionalizado; la disminución del A_{BET} que se presenta en estos materiales respecto del área superficial específica de MNC oxidado, es debida a la presencia de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del soporte catalítico y a que algunas de éstas pudieron bloquear los mesoporos de dicho soporte ^[22-23]. Algo similar sucede en los casos Pt/rGO y PtFe/rGO con excepción de PtCo/rGO en donde el A_{BET} resultó mayor que el área superficial específica de GO; esto puede deberse al proceso de sonicación previo al proceso de impregnación utilizado ^[24-25].

3.2.3. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X en ángulo bajo en el rango $(0.5-6)^\circ$ en la escala 2θ fue aplicada a las muestras SBA-15 y MNC antes del proceso de funcionalización. El difractograma en ángulo bajo del SBA-15 (Figura 3.6) muestra un pico de difracción bien definido en ángulo 1.03° en la escala 2θ , que corresponde al plano (100) asociado al orden en la estructura del material y dos picos de baja intensidad en los ángulos 1.67° y 1.91° correspondientes a los planos (110) y (200) respectivamente asociados con la geometría y periodicidad de la disposición de los mesoporos.

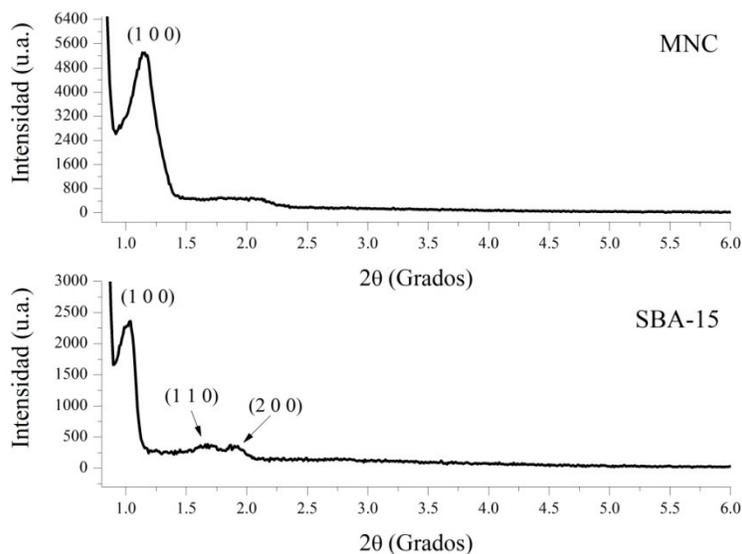


Fig. 3.6. Difractogramas en ángulo bajo de SBA-15 y MNC.

Lo anterior confirma el alto grado en la organización mesoscópica hexagonal plana con alta simetría del grupo espacial $p6mm$ como parte de su estructura, reportado ya por Zhao y col. (1998) [26]. Acorde con la ley de Bragg $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ con $n = 1$, $\lambda = 0.15406$ nm y $\theta = 0.515^\circ$, la distancia interplanar tuvo un valor de $d_{(100)} = 8.57$ nm. La distancia aproximada entre los centros de los mesoporos dado por el parámetro de red $a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}$ fue de 9.89 nm.

Ya que $D_p = 6.5$ nm, luego entonces el espesor de pared dado por la fórmula $w = a_0 - D_p$, es: $w = 3.39$ nm. Esto confirma nuevamente que el SBA-15 fue sintetizado exitosamente y que reunió las propiedades texturales y estructurales necesarias para servir como molde duro en la síntesis del material MNC. Por otro lado, el difractograma en ángulo bajo del material MNC (Figura 3.6) muestra un pico de difracción bien definido en ángulo 1.14° en la escala 2θ , que corresponde al plano (100) asociado al orden en la estructura del material, sin embargo no aparecen bien definidos los picos correspondientes a los planos (110) y (200) indicando que MNC ha perdido parcialmente el arreglo hexagonal en los mesoporos e indirectamente el orden espacial de los elementos pseudocilíndricos (nanofibras o nanotubulos) que se pudieron formar en el proceso de nanomoldeo. La figura 3.7, muestra el difractograma del SBA-15 en ángulo amplio, en donde se observa un pico amplio de mediana intensidad en el ángulo 22.86° en la escala 2θ , correspondiente al plano (002); también se detecta un pico de difracción muy amplio, de baja intensidad en el ángulo 43.06° , correspondiente al plano (101).

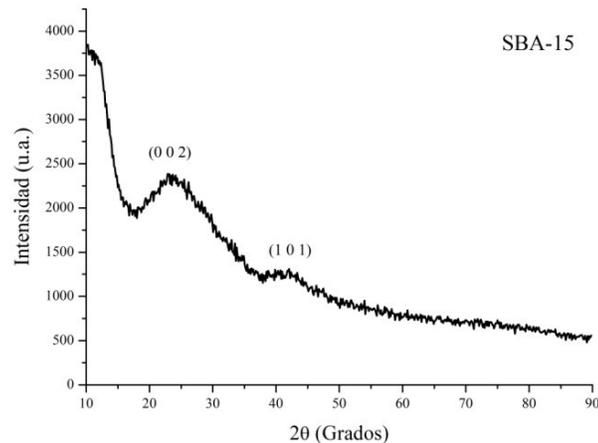


Figura 3.7. Difractograma en ángulo amplio del SBA-15.

Estos picos de difracción son una evidencia de la mesofase amorfa característica del material SBA-15 y son consistentes con lo reportado en la literatura [26]. El difractorgrama de MNC en ángulo amplio, muestra dos picos amplios de difracción de mediana intensidad en los ángulos 23.79° y 42.81° en la escala 2θ , correspondientes a los planos (002) y (10) respectivamente y uno de baja intensidad en 78.9° atribuido al plano (11). Es evidente la similitud del difractorgrama de MNC con la de su agente director de estructura (SBA-15) el cual hereda una mesofase semi-cristalina, por otro lado la comparación en este sentido de MNC con el grafito (Figura 3.8) revela que el corrimiento del plano (002) de MNC hacia valores menores en la escala 2θ corresponde a una estructura intermedia entre carbón amorfo y el grafito comúnmente denominada estructura turbostrática la cual se caracteriza por un cierto grado de desorden en la malla hexagonal del carbono [28-29]. El difractorgrama de MNC revela también la existencia de capas de grafeno de gran curvatura [30-31], cuya distancia interplanar es de acuerdo con la ley de Bragg 0.37 nm, muy similar a la del grafito (0.38 nm); esto significa que MNC obtuvo un cierto grado de grafitización debido a la alta temperatura usada en el proceso de pirólisis.

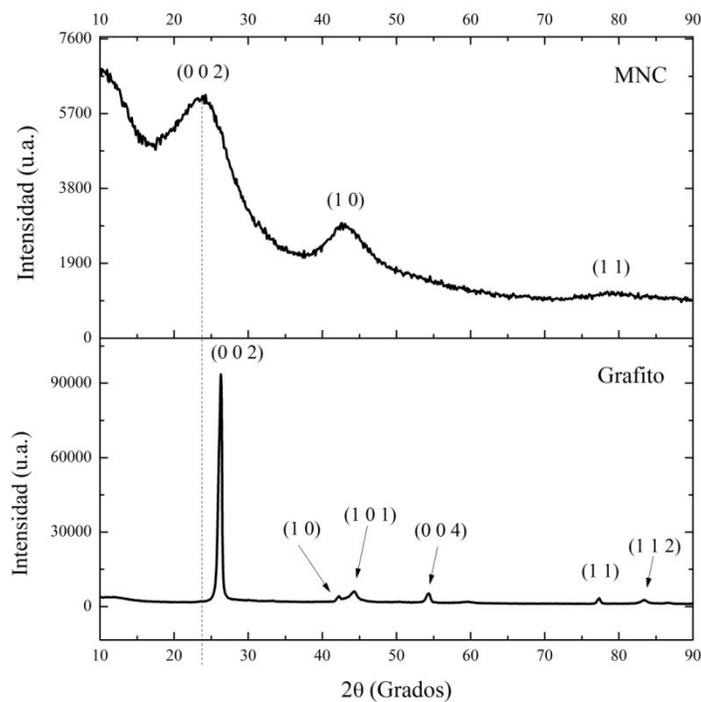


Figura 3.8. Difractorgramas en ángulo amplio de MNC y grafito.

La Figura 3.9 muestra los difractogramas de GrO y GO en el rango $10-90^\circ$ en la escala 2θ . El óxido de grafito presenta dos picos de difracción estrechos alrededor de 11.28 y 42.14° correspondientes al plano basal (001) y el plano (101). De igual manera el óxido de grafeno muestra también dos picos de difracción estrechos alrededor de 11.28 y 42.14° correspondientes al plano basal (001) y el plano (101), acordes con lo reportado en la literatura ^[32-33]. Es evidente el corrimiento del plano basal del grafeno de ambos materiales hacia valores menores en la escala 2θ respecto del plano basal del grafito, lo que significa un aumento en la distancia interplanar la cual para GrO y GO fue de 0.78 nm y 0.83 nm respectivamente, mayores que la que posee el grafito (0.38 nm). Este resultado muestra la eficiencia en los procesos de exfoliación y oxidación del grafito en la síntesis del óxido de grafeno ^[34-36].

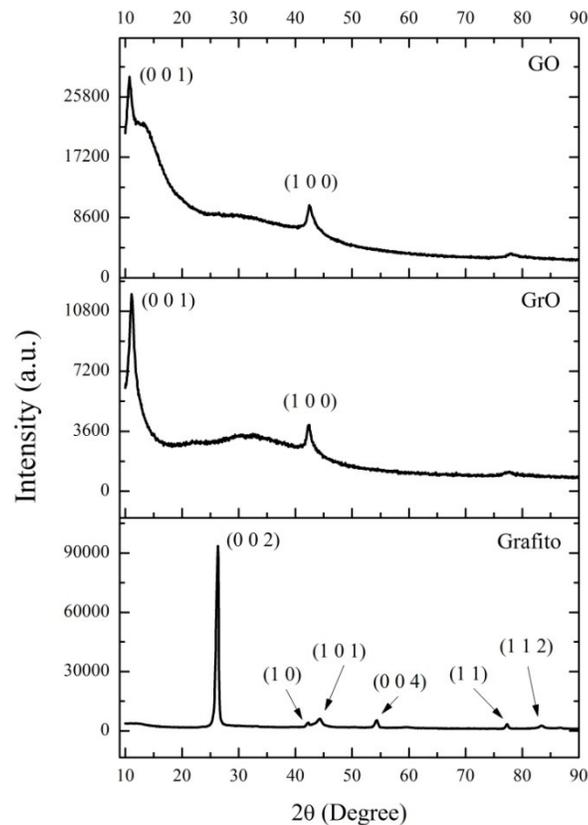


Figura 3.9. Difractogramas en ángulo amplio de GrO, GO y grafito.

La fase cúbica centrada en las caras Fm-3m del platino (JCPDS-071-3756) aparece en los patrones de difracción de Pt/rGO (Figura 3.10a) y Pt/MNC (Figura 3.10b) como cinco picos bien definidos de difracción alrededor de 39.7 , 46.2 , 67.4 , 81.2 y 85.8° en la escala 2θ

correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Para el Pt/MNC aparece en 13.2° un pico de difracción correspondiente al plano (001) del carbono atribuido a la existencia de capas de grafeno con grupos oxigenados en su superficie similar al óxido de grafeno. El patrón de difracción de Pt/rGO muestra también dos picos de difracción alrededor de 10.87° y 25.51° correspondientes a los planos (001) y (002) del carbono en el óxido de grafeno reducido usado como soporte catalítico [16, 32, 35]. La reducción de GO es debida al uso de la atmosfera estática Ar-H₂ utilizada en la síntesis de Pt/rGO.

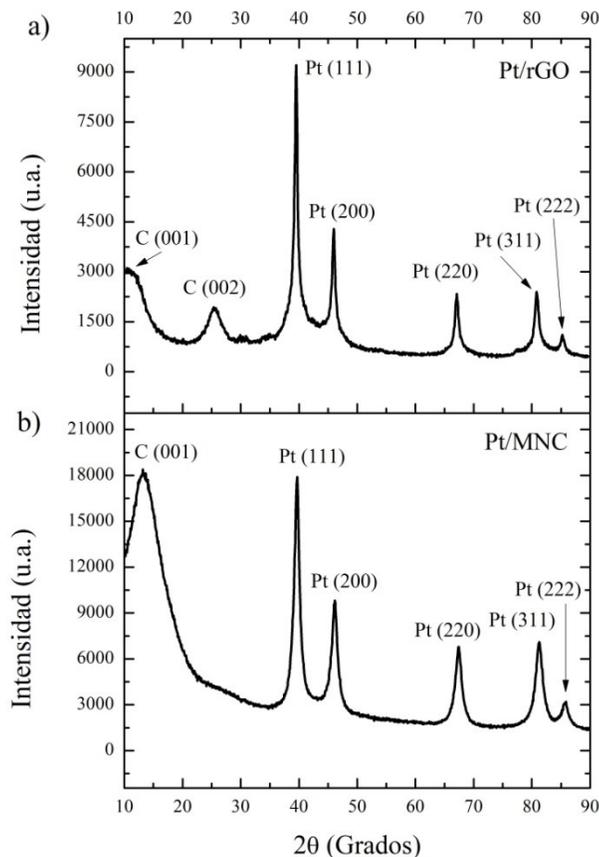


Figura 3.10. Difractogramas en ángulo amplio de Pt/rGO y Pt/MNC.

El patrón de difracción del electrocatalizador PtCo/rGO (Figura 3.11a) muestra la fase cubica correspondiente al grupo espacial Pm-3m de la aleación CoPt₃ (JCPDS 01-071-7410) con cinco picos de difracción ubicados alrededor de 39.8° , 46.34° , 67.62° , 81.58° y 86.23° en la escala 2θ atribuidos a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, además de dos picos de difracción alrededor de 11.13° y 25.92° correspondientes a los planos (001) y

(002) respectivamente del carbono en el óxido de grafeno reducido usado como soporte catalítico. La existencia de la aleación CoPt_3 puede demostrarse por el corrimiento del pico de difracción del plano (111) hacia valores crecientes en la escala 2θ respecto del platino (Figura 3.11b); este corrimiento se debe a la alteración de la red cristalina del Pt por la sustitución de átomos de platino ($r_{\text{Pt}} = 0.138 \text{ nm}$), por átomos de mayor tamaño de cobalto ($r_{\text{Co}} = 0.152 \text{ nm}$) [37-38].

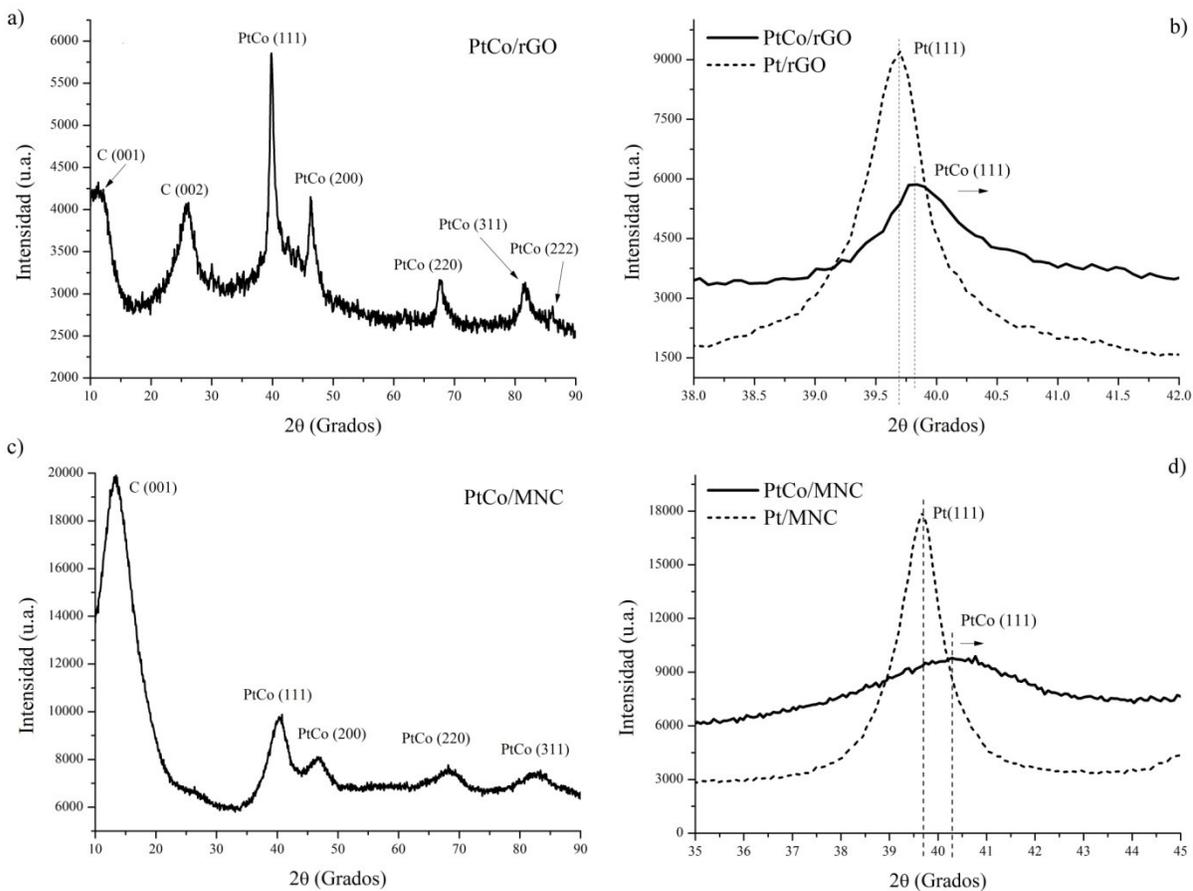


Figura 3.11. Difractogramas en ángulo amplio de a) y b) PtCo/rGO; c) y d) PtCo/MNC.

En el caso de PtCo/MNC, su patrón de difracción (Figura 3.11c) muestra también la fase cubica correspondiente al grupo espacial Pm-3m de la aleación CoPt_3 (JCPDS 01-071-7410) con cinco picos de difracción ubicados alrededor de 40.3 , 46.65 , 68.23 , 82.37 y 86.92° en la escala 2θ atribuidos a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, además de un pico de difracción correspondiente al plano (001) del carbono ubicado en 13.32° en la escala 2θ . Del mismo modo, la existencia de la aleación CoPt_3 puede demostrarse por el

corrimiento del pico de difracción del plano (111) hacia valores crecientes en la escala 2θ respecto del platino (Figura 3.11d), el cual se debe a la alteración de la red cristalina del Pt por la sustitución de átomos de platino, por átomos de cobalto de mayor tamaño.

El patrón de difracción del electrocatalizador PtFe/rGO (Figura 3.12a) muestra la fase tetragonal correspondiente al grupo espacial P4/mmm de la aleación PtFe (JCPDS 01-089-2051) con siete picos de difracción ubicados alrededor de 40.19, 46.72, 53.02, 68.16, 82.33 y 86.82° en la escala 2θ atribuidos a los planos (101), (110), (111), (112), (211) y (202) respectivamente.

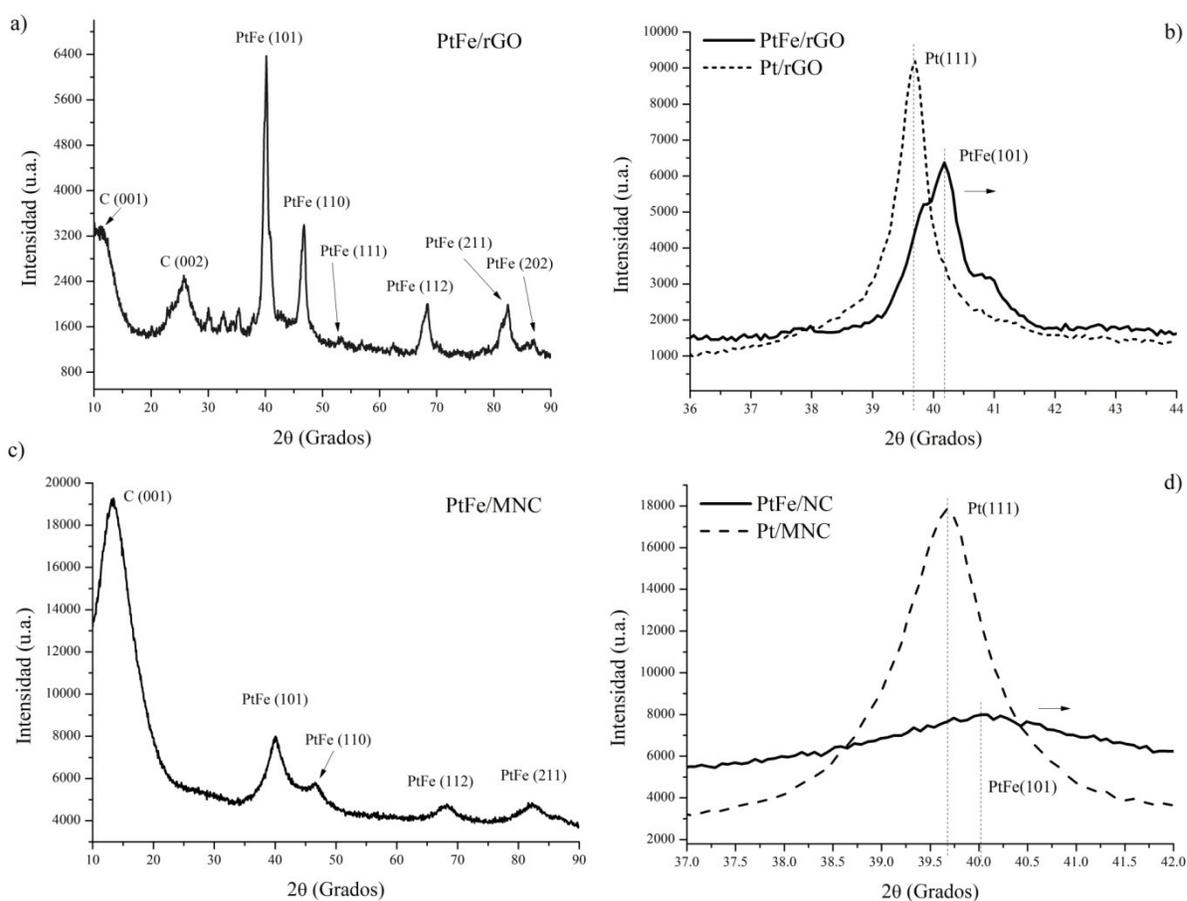


Figura 3.12. Difractogramas en ángulo amplio de a) y b) PtFe/rGO; c) y d) PtFe/MNC.

Además de dos picos de difracción alrededor de 11.29 y 25.69° correspondientes a los planos (001) y (002) respectivamente del carbono en el óxido de grafeno reducido usado como soporte catalítico. La existencia de la aleación PtFe puede demostrarse por el corrimiento del pico de difracción del plano (101) hacia valores crecientes en la escala 2θ respecto del platino

(Figura 3.12b); este corrimiento se debe a la alteración de la red cristalina del Pt por la sustitución de átomos de platino ($r_{Pt} = 0.138$ nm), por átomos de mayor tamaño de hierro ($r_{Fe} = 0.156$ nm) [37-39].

En el caso de PtFe/MNC, su patrón de difracción (Figura 3.12c) muestra también la fase tetragonal correspondiente al grupo espacial P4/mmm de la aleación PtFe (JCPDS 01-089-2051) con siete picos de difracción ubicados alrededor de 32.09, 40.12, 46.57, 53.17, 68.18, 82.29 y 86.61° en la escala 2θ atribuidos a los planos (100), (101), (110), (111), (112), (211) y (202) respectivamente. Del mismo modo, la existencia de la aleación PtFe puede demostrarse por el corrimiento del pico de difracción del plano (101) hacia valores crecientes en la escala 2θ respecto del platino (Figura 3.11d), el cual se debe a la alteración de la red cristalina del Pt por la sustitución de átomos de platino, por átomos de hierro de mayor tamaño.

Para todos los electrocatalizadores, la estimación de la distancia interplanar se llevará a cabo con la aplicación de la Ley de Bragg (Ecuación A-2) y el tamaño de nanocrystal d_{XRD} , se evaluará mediante la ecuación de Debye-Scherrer [40]:

$$d_{XRD} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda=0.15406$ nm), $\beta_{1/2}$ el ancho de altura media de la intensidad del pico de difracción dado y θ asociado al valor 2θ en donde se ubica el pico de difracción mencionado. Cabe señalar que en general el tamaño promedio de nanopartícula difiere del tamaño promedio de nanocrystal cuando existe una estructura policristalina o cuando el tamaño promedio de nanopartícula es demasiado pequeño que no puede ser detectado por la técnica de difracción de rayos X en ángulo amplio.

La Tabla 3.5 muestra los parámetros en la aplicación de la fórmula 3.1, la distancia interplanar $d_{(hkl)}$ y la estimación del valor promedio de tamaño de nanocrystal d_{XRD} de todos los electrocatalizadores.

Tabla 3.5. Estimación de la distancia interplanar y tamaño promedio de nanocrystal de todos los electrocatalizadores.

Material	Fase	Tipo	$d_{(hkl)}$ (nm)	Plano de Difracción	θ	β (rad)	d_{XRD} (nm)
Pt/MNC	Pt	CCC	0.2269	(220)	33.7°	0.02268	7.34
Pt/rGO	Pt	CCC	0.2269	(220)	33.7°	0.01675	9.94
PtCo/MNC	CoPt ₃	C	0.2211	(220)	34.1°	0.06789	2.46
PtCo/rGO	CoPt ₃	C	0.2211	(220)	33.7°	0.02286	7.29
PtFe/MNC	PtFe	T	0.2220	(112)	34.8°	0.02879	2.01
PtFe/rGO	PtFe	T	0.2220	(112)	34.8°	0.08325	5.82

CCC: Cubica centrada en las caras; C: Cúbica; T: Tetragonal

Cabe señalar que se ha elegido el pico de difracción correspondiente al plano (220) en los casos Pt/MNC, Pt/rGO, PtCo/MNC y PtCo/rGO y el pico de difracción (112) en el caso de las aleaciones PtFe para la estimación del tamaño promedio del nanocrystal evitando la posible influencia que podría tener la señal correspondiente al carbono ^[41-42].

3.2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una de las técnicas de caracterización más usadas en el análisis del comportamiento vibracional de las hibridaciones sp^2 y sp^3 en los materiales de carbono. Los espectros Raman de la mayoría de los materiales de carbono, muestran dos bandas bien definidas en el rango $(1250-1650) \text{ cm}^{-1}$, la banda G comúnmente llamada banda del grafito está asociada a las vibraciones de estiramiento de los átomos de carbono en el plano basal del grafito y relacionada con el fonon E_{2g} en el punto Γ en la zona Brillouin del grafito y que para el grafito (Figura 3.13a) y el grafeno (Figura 3.13b) se ubica alrededor de 1574 y 1587 cm^{-1} respectivamente, y la banda D asociada a las imperfecciones de las capas de grafeno en las fronteras de las partículas de éste y relacionada también a la alteración de los anillos hexagonales aromáticos debida a la existencia de hibridaciones sp^3 incluyendo rupturas en los mismos, que para el grafito y el grafeno se ubica alrededor de 1334 y 1351 cm^{-1} respectivamente. El tamaño promedio del nanocrystal lateral L_a asociado a la regularidad de la superficie en la dirección del plano basal del grafeno, proporciona indicios de la estructura de las capas de grafeno en el material de carbono en estudio; su estimación se obtiene mediante la fórmula de Tuinstra-Koenig:

$$L_a \text{ (nm)} = 4.35(I_D / I_G)^{-1} \quad (3.2)$$

donde la razón I_D/I_G mide el grado de defectos en la malla hexagonal del carbono ^[43-48].

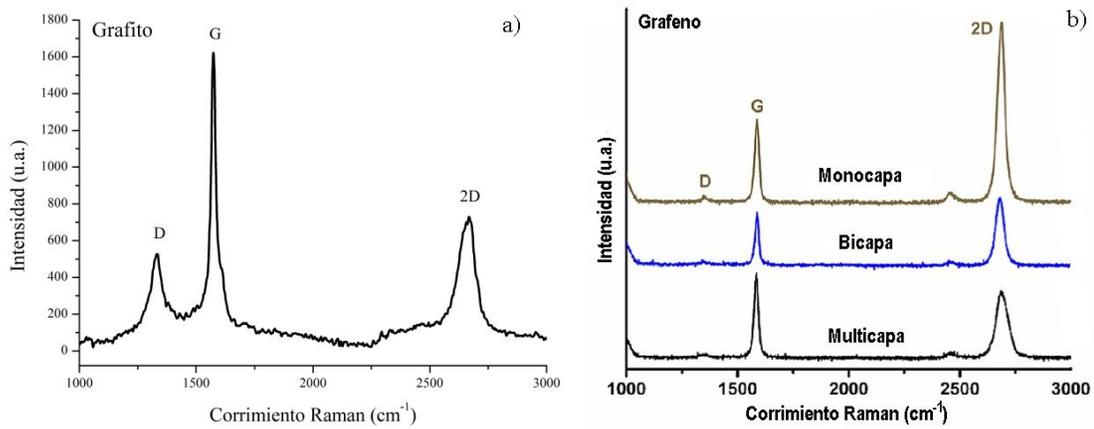


Figura 3.13. Espectros Raman de a) Grafito y b) Grafeno ^[48].

La Figura 3.14 y la Tabla 3.6 muestran los espectros Raman y los datos cuantitativos como el índice I_D/I_G y el parámetro L_a de los materiales relacionados con los soportes catalíticos MNC y GO así como la evolución en su proceso de síntesis. Con relación a MNC, el espectro Raman del nanocomposito C-SBA-15 refleja las imperfecciones en la malla hexagonal del carbono introducido en los canales del molde SBA-15 debido a la influencia de la estructura del mismo ($I_D/I_G = 0.976$); MNC muestra un grado de imperfección menor ($I_D/I_G = 0.867$) debido a la eliminación del molde duro SBA-15; por otro lado, MNC después del proceso de funcionalización muestra un grado de distorsión mayor ($I_D/I_G = 0.867$) en la estructura hexagonal del carbono debido a las hibridaciones sp^3 por los grupos oxigenados en su superficie. Como puede observarse en la Tabla 3.6, L_a es muy similar en los materiales C-SBA-15 y MNC pero si difiere de MNC oxidados debido a la reducción de la regularidad en el plano del grafeno atribuida a la estructura turbostrática y las hibridaciones sp^3 . Con relación al óxido de grafito, su espectro Raman muestra un notorio aumento en la banda D ($I_D/I_G = 1.07$) respecto al grafito, lo que demuestra las imperfecciones en la malla hexagonal del grafeno debido al proceso de exfoliación y oxidación mientras que GO muestra una ligera disminución en el grado de distorsión de la estructura del grafeno debido a la eliminación de los cationes de

los elementos K, Mn y Na que pudieron haberse anclado por quimisorción con los grupos oxigenados formados en la superficie de GO.

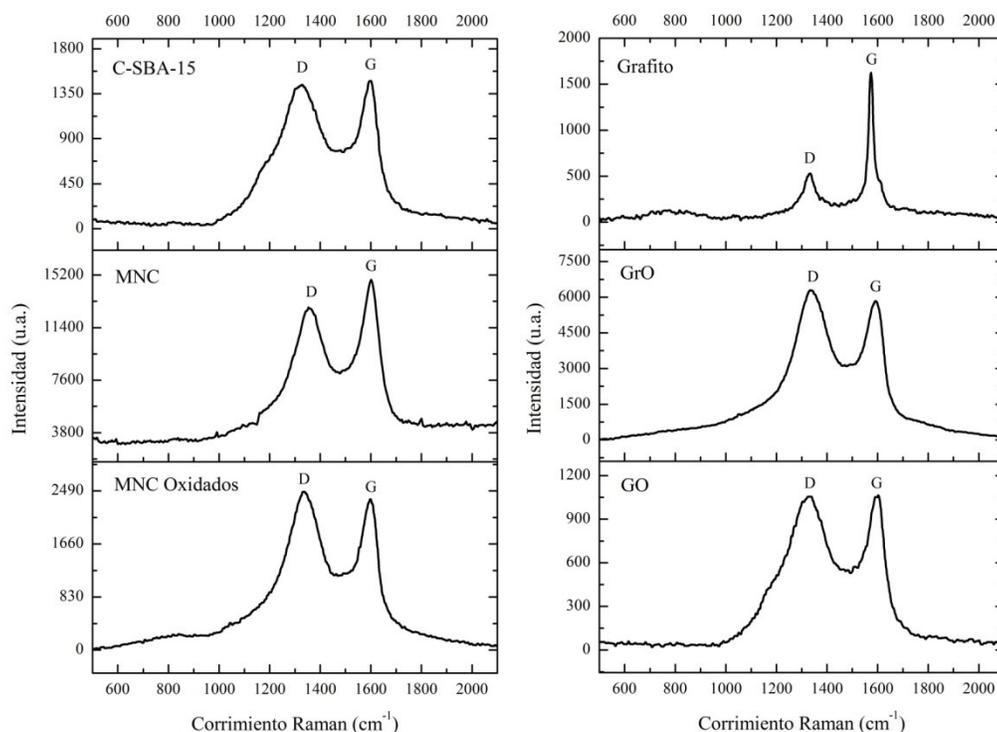


Figura 3.14. Espectros Raman de C-SBA-15, MNC, MNC Oxidados, grafito, GrO y GO.

Tabla 3.6. Estimación del índice I_D/I_G y el parámetro L_a de los soportes catalíticos y sus materiales precursores.

Material	CRD (cm ⁻¹)	I_D	CRG (cm ⁻¹)	I_G	I_D/I_G	L_a (nm)
Grafito	1334	526.7	1573.9	1622.6	0.32	13.42
Grafeno ^[48]	1351	480	1587	9250	0.05	85.3
C-SBA-15	1328	1439.8	1595.8	1475.7	0.98	4.45
MNC	1353	12871	1600.9	14856	0.87	5.02
MNC-Ox	1337	2477.1	1597.7	2360	1.05	4.14
GrO	1334	6292	1591.8	5836.8	1.07	4.06
GO	1325	1055	1602.7	1064	0.99	4.38

CRD: Corrimiento Raman de la Banda D; CRG: Corrimiento Raman de la Banda G

Es evidente el desplazamiento de la banda G de los materiales mencionados hacia valores crecientes con respecto a la banda G del grafito y del grafeno, lo que significa la existencia monocapas de grafeno ^[49].

La Figura 3.15 y la Tabla 3.7 muestran los espectros Raman y los datos cuantitativos como el índice I_D/I_G y el parámetro L_a de todos los electrocatalizadores del presente estudio.

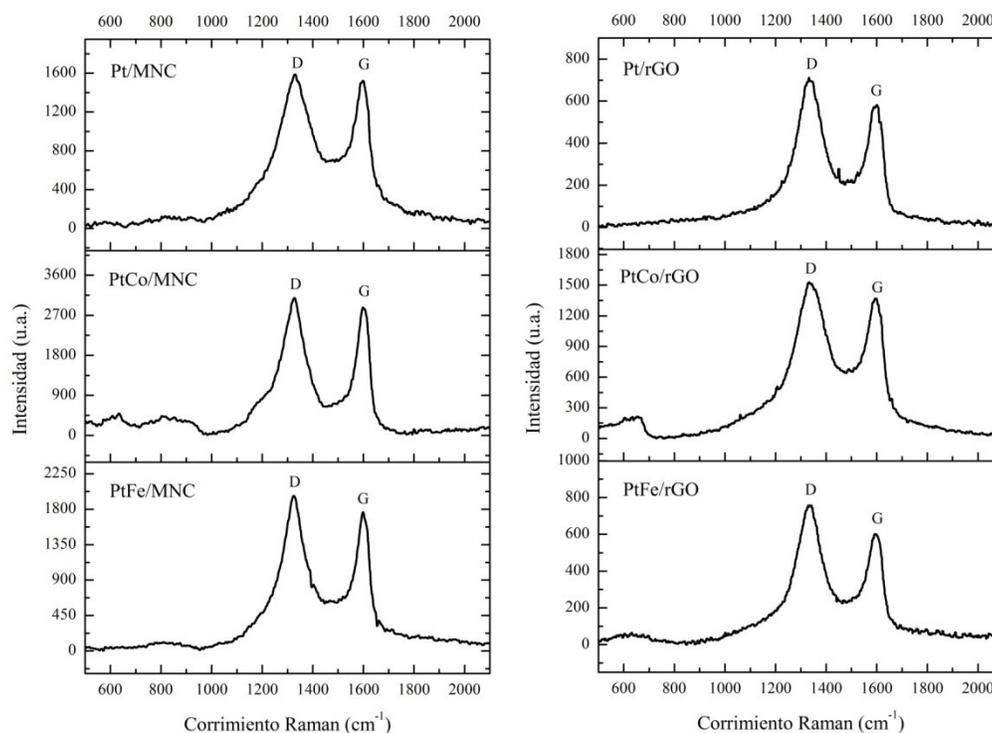


Figura 3.15. Espectros Raman de todos los electrocatalizadores.

Tabla 3.7. Estimación del índice I_D/I_G y el parámetro L_a de todos los electrocatalizadores.

Material	CRD (cm^{-1})	I_D	CRG (cm^{-1})	I_G	I_D/I_G	L_a (nm)
Pt/MNC	1329	1586	1597.7	1519.6	1.04	4.18
PtCo/MNC	1328	3088	1598.7	2846	1.08	4.03
PtFe/MNC	1324	1968.9	1598.7	1762.9	1.11	3.92
Pt/rGO	1332	701.1	1598.8	576.1	1.21	3.59
PtCo/rGO	1330	1520.6	1596.7	1368.1	1.11	3.92
PtFe/rGO	1332	756	1594.7	600.5	1.26	3.45

Los espectros Raman de todos los catalizadores revelan que su índice es mayor que la unidad, lo que denota un grado de distorsión en la malla hexagonal del carbono en sus soportes catalíticos debido a los grupos oxigenados que anclan a los metales en la superficie de éstos provocando variaciones en las vibraciones de los átomos de carbono lo cual explica el reducido y común tamaño promedio de nanocrystal lateral L_a [50-51].

3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Con el fin de determinar los estados de oxidación de las especies involucradas, todos los materiales fueron analizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en el rango de energía (0-1200) eV cuyos datos masivos fueron procesados y graficados con las herramientas del software Origin Pro[®]. Los picos de emisión fueron deconvolucionados, analizados y cotejados en la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) del departamento de comercio de Estados Unidos. La Figura 3.16 muestra la curva de reconocimiento global (RG) y los espectros de las elementos Si y O detectados en el material mesoporoso de sílice SBA-15.

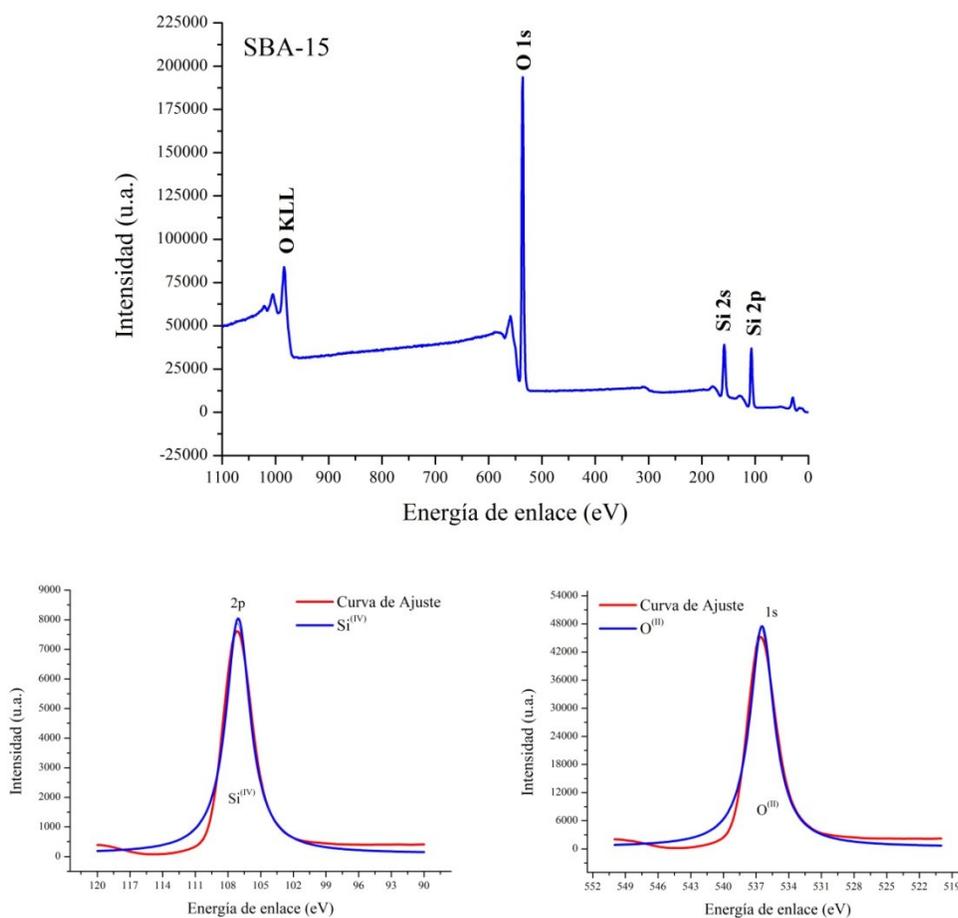


Figura 3.16. Espectros global XPS y de las especies Si2p y O1s del material SBA-15.

El espectro global muestra las líneas espectrales 2s y 2p del Si y 1s del O además de la línea espectral KLL del O debida al intercambio de electrones en las capas K y L, este ultimo

pico de emisión generalmente aparece en los materiales que contienen oxígeno. Este resultado es congruente con la estructura conformada por grupos silanol Si-O-Si. La Tabla 3.8 muestra información detallada de las especies detectadas.

Tabla 3.8. Líneas espectrales y estados de oxidación de Si y O.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Si	2p	+4	107.7	[52]
Si	2s	+4	155.3	[53]
O	1s	-2	536	[54]

EE : Energía de Enlace

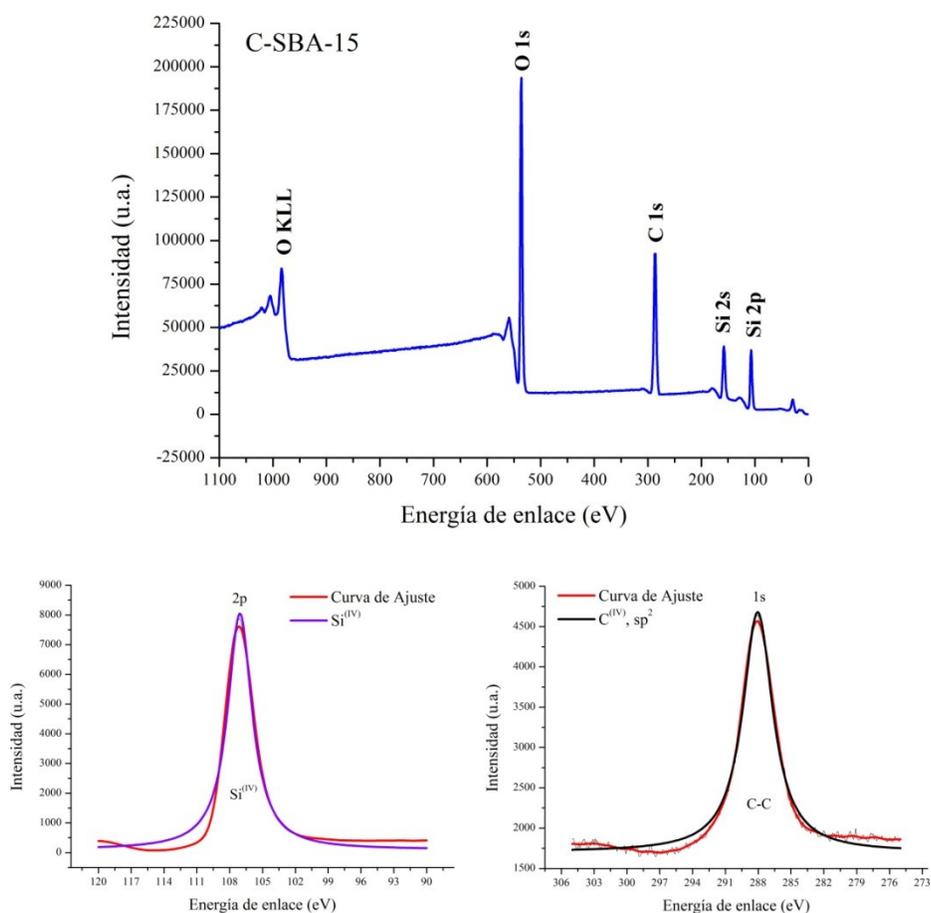


Figura 3.17. Espectros global XPS y de las especies Si2p y C1s del material C-SBA-15.

El espectro global XPS del nanocomposito C-SBA-15 es similar al obtenido para el molde duro SBA-15, salvo por la aparición de un pico de emisión bien definido alrededor de 288 eV correspondiente a la línea espectral 1s del C atribuido principalmente al enlace C-C de

la malla hexagonal del carbono (Figura 3.17). La Tabla 3.9 muestra información detallada de las especies detectadas del nanocomposito C-SBA-15.

Tabla 3.9. Líneas espectrales y estados de oxidación de Si, O y C.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Si	2p	+4	107.7	[52]
Si	2s	+4	155.3	[53]
O	1s	-2	536.1	[54]
C	1s	+4	288.04	[55]

E.E.: Energía de Enlace

La Figura 3.18 muestra los espectros XPS del soporte catalítico MNC y la deconvolución de los picos de emisión de C1s y O1s.

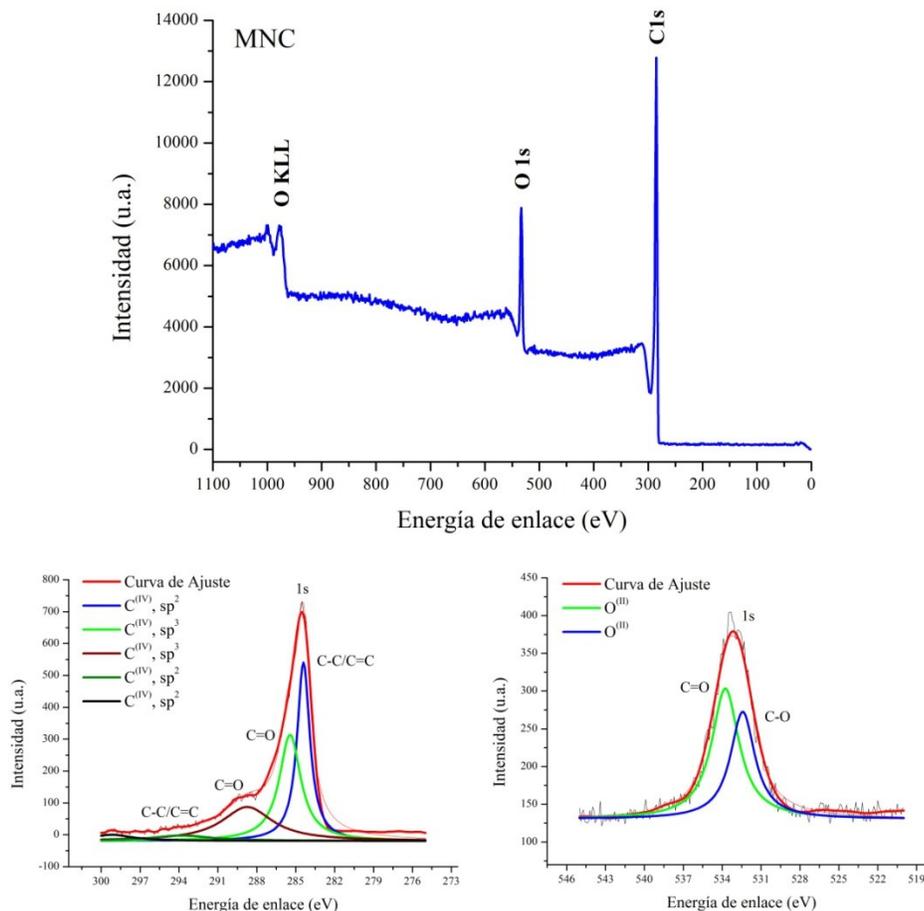


Figura 3.18. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del material MNC.

La deconvolución de los picos de emisión C1s y O1s revelan los posibles enlaces C-C con hibridación sp^2 , C=C, C-O, C=O y $-O-C=O$ con hibridación sp^3 , relacionados con la malla

hexagonal del carbono y de los grupos funcionales carbonilo y carboxilo logrados en el proceso de funcionalización. La Tabla 3.10 muestra el resumen correspondiente al material MNC ya oxidado.

Tabla 3.10. Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O en MNC.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
C	1s	+4	284.4	[56]
C	1s	+4	285.4	[57]
C	1s	+4	288.7	[58]
C	1s	+4	293.8	[59]
C	1s	+4	299.1	[60]
O	1s	-2	532.4	[61]
O	1s	-2	533.7	[62]

E.E.: Energía de Enlace

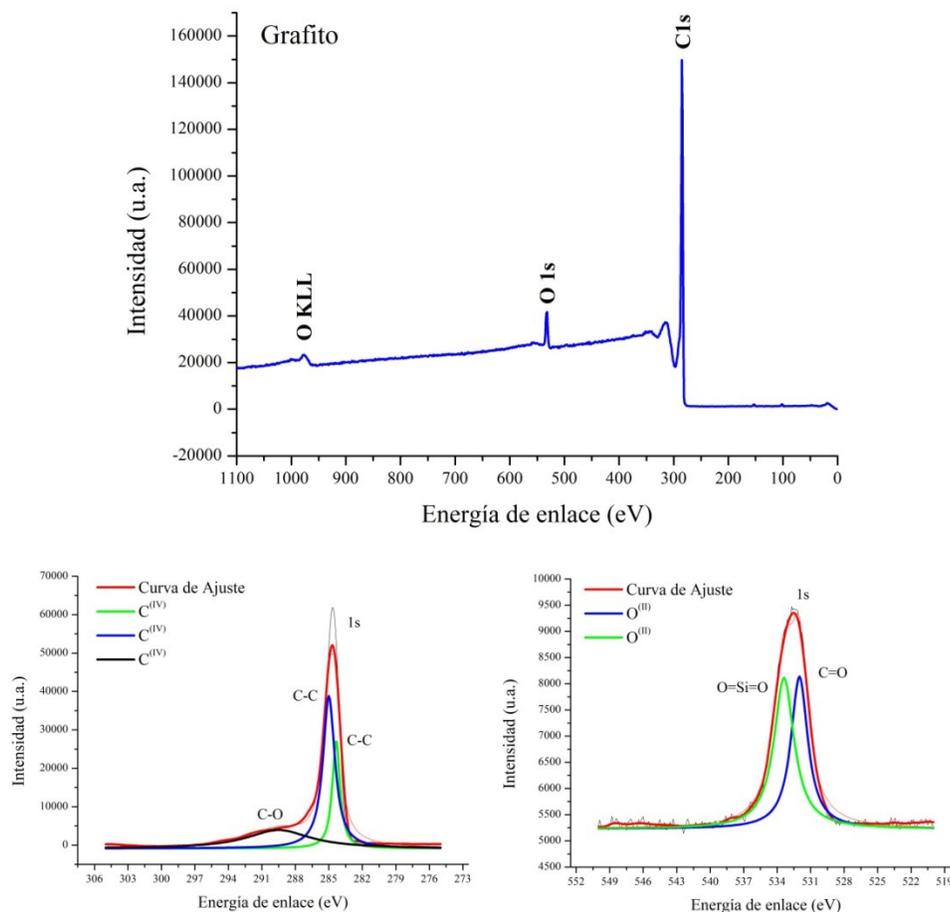


Figura 3.19. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del Grafito.

La Figura 3.19 muestra los espectros XPS del Grafito y la deconvolución de los picos de emisión de C1s y O1s, donde se revela la presencia del enlace C-C típico de las capas de grafeno en el grafito y de los enlaces C-O, C=O y SiO₂, atribuidos a una pequeña cantidad de oxígeno debida quizás por alguna contaminación del material y humedad del ambiente. La Tabla 3.11 muestra el resumen correspondiente al Grafito.

Tabla 3.11. Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O del Grafito.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
C	1s	+4	284.4	[63]
C	1s	+4	284.9	[64]
C	1s	+4	289.5	[60]
O	1s	-2	532.0	[65]
O	1s	-2	533.4	[66]

E.E.: Energía de Enlace

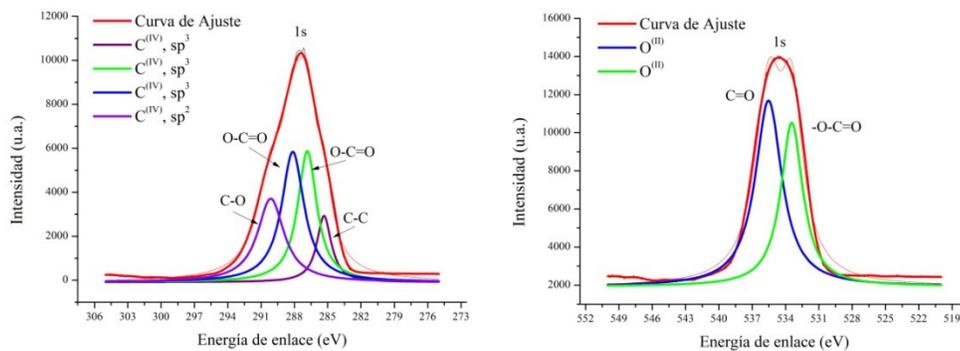
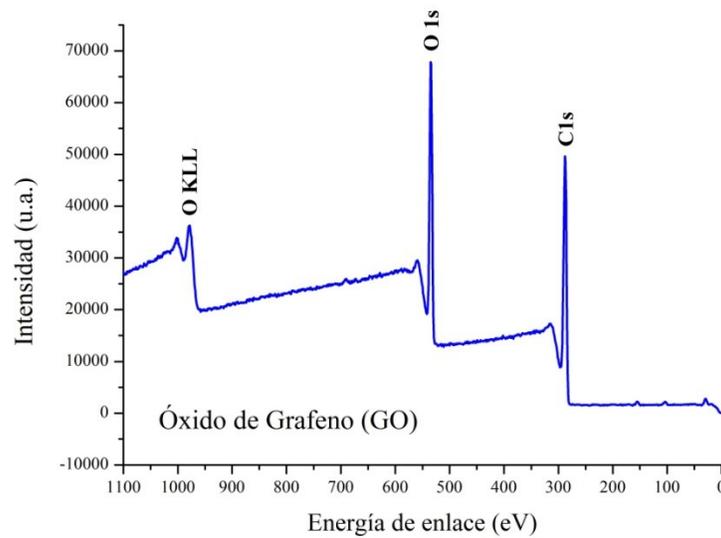


Figura 3.20. Espectros global XPS y de las especies C1s y O1s del GO.

La Figura 3.19 muestra los espectros XPS del Grafito y la deconvolución de los picos de emisión de C1s y O1s, revelando una significativa diferencia en la cantidad de oxígeno en relación al grafito y demostrando la presencia del enlace C-C típico de las capas de grafeno y de los enlaces C-O, -O-C=O, atribuidos a los grupos carbonilo y carboxilo formados en el proceso de oxidación y exfoliación del grafito. La Tabla 3.12 muestra el resumen correspondiente al Grafito.

Tabla 3.12. Líneas espectrales y estados de oxidación de C y O del GO.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
C	1s	+4	285.3	[67]
C	1s	+4	286.8	[68]
C	1s	+4	288.1	[69]
C	1s	+4	290.1	[70]
O	1s	-2	533.4	[71]
O	1s	-2	535.5	[72]

E.E.: Energía de Enlace

La Figuras 3.21 y 3.22 muestran los espectros XPS del ECAT Pt/MNC y la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2} y C1s. Es evidente la presencia de los elementos Pt, C y O con estados de oxidación +4, +4 y -2 respectivamente.

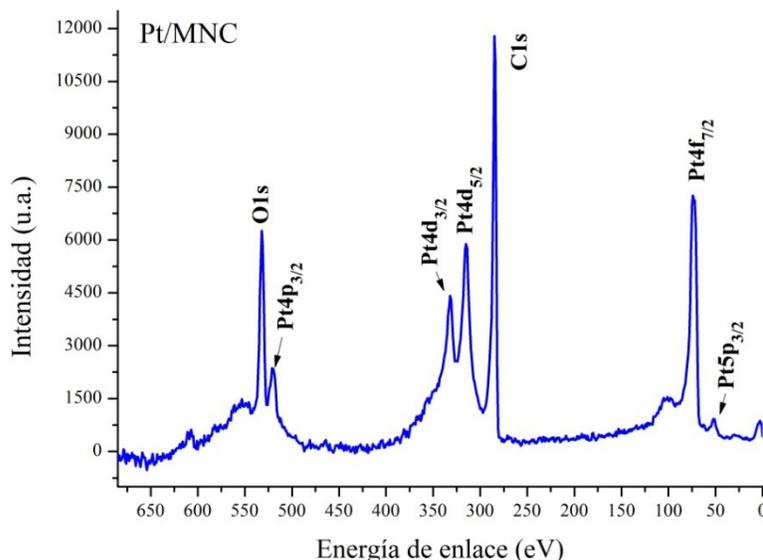


Figura 3.21. Espectro global XPS de Pt/MNC.

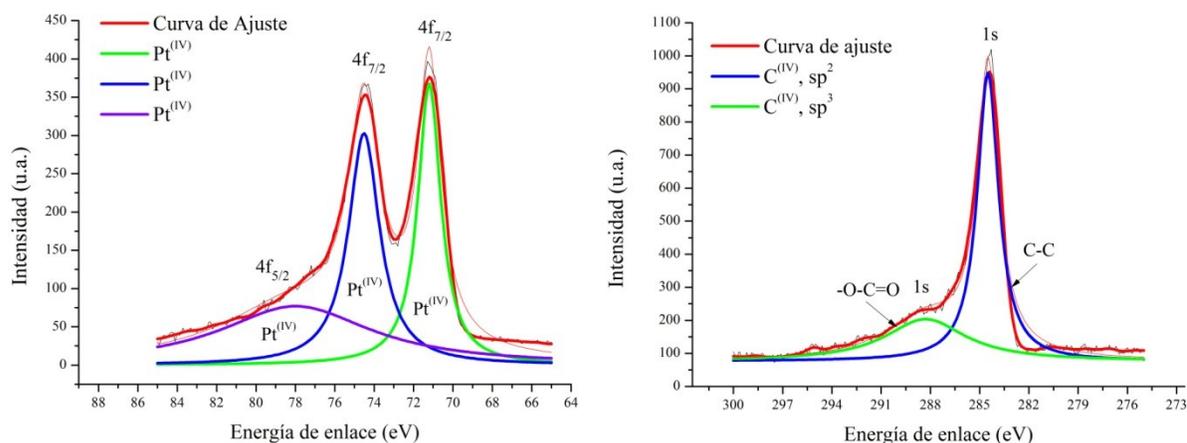


Figura 3.22. Espectros deconvolucionados de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, y C1s de Pt/MNC.

Como se puede observar en la Figura 3.22, la deconvolución de las líneas espectrales Pt4f_{7/2} y Pt4f_{5/2}, revela únicamente el estado de oxidación +4 del Pt y la línea espectral 1s del C revela los posibles enlaces C-C en el estado de hibridación sp² así como -O-C=O relacionado al grupo carboxilo COOH en el estado de hibridación sp³, corroborando con esto el anclaje de las nanopartículas de Pt sobre el soporte catalítico MNC. La Tabla 3.13 muestra el resumen correspondiente al ECAT Pt/MNC.

Tabla 3.13. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, C y O de Pt/MNC.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	4f _{7/2}	0	71.2	[73]
Pt	4f _{7/2}	+4	74.6	[74]
Pt	4f _{5/2}	+4	77.9	[75]
Pt	4d _{5/2}	+4	314.2	[76]
Pt	4d _{3/2}	+4	332.2	[77]
Pt	4p _{3/2}	+4	519.8	[78]
C	1s	+4	288.4	[79]
C	1s	+4	284.4	[56]
O	1s	-2	531.3	[74]
O	1s	-2	533.2	[80]

E.E.: Energía de Enlace

La Figura 3.23 muestra el espectro global XPS del electro-catalizador Pt/rGO que revela tres picos de emisión de alta intensidad correspondientes a las líneas espectrales Pt4f_{7/2}, Pt4d_{5/2} y Pt4d_{3/2} así como dos picos de emisión atribuidos a las líneas espectrales Pt4p_{3/2} y Pt5p_{3/2}, que corresponden al Pt. Además de líneas espectrales relacionados con C y O.

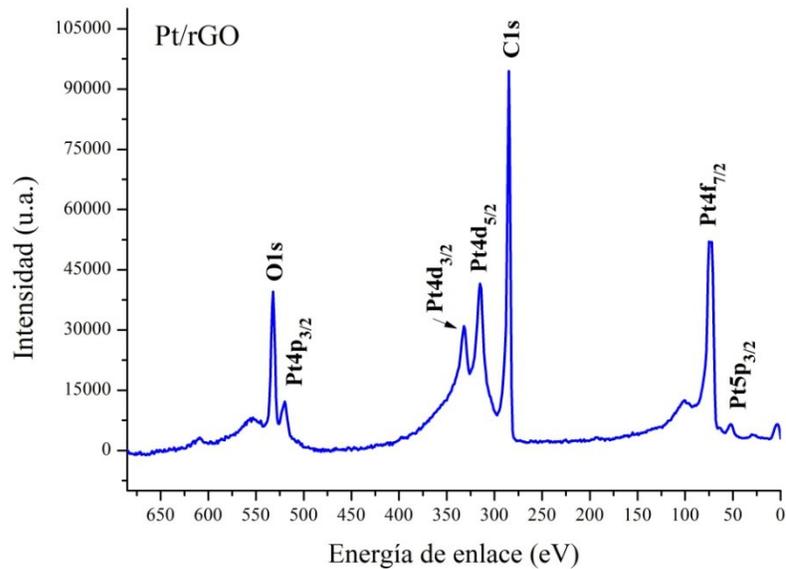


Figura 3.23. Espectro global XPS de Pt/rGO.

La Figura 3.24 muestra la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2} y C1s, que revela los estados de oxidación +2 y +4 del Pt y la línea espectral 1s del C muestra los posibles enlaces C-C en el estado de hibridación sp² así como C-O y -O-C=O relacionados a los grupos carboxilo y carbonilo en el estado de hibridación sp³, corroborando con esto el anclaje de las nanopartículas de Pt sobre el soporte catalítico MNC. La Tabla 3.14 muestra el resumen correspondiente al ECAT Pt/rGO.

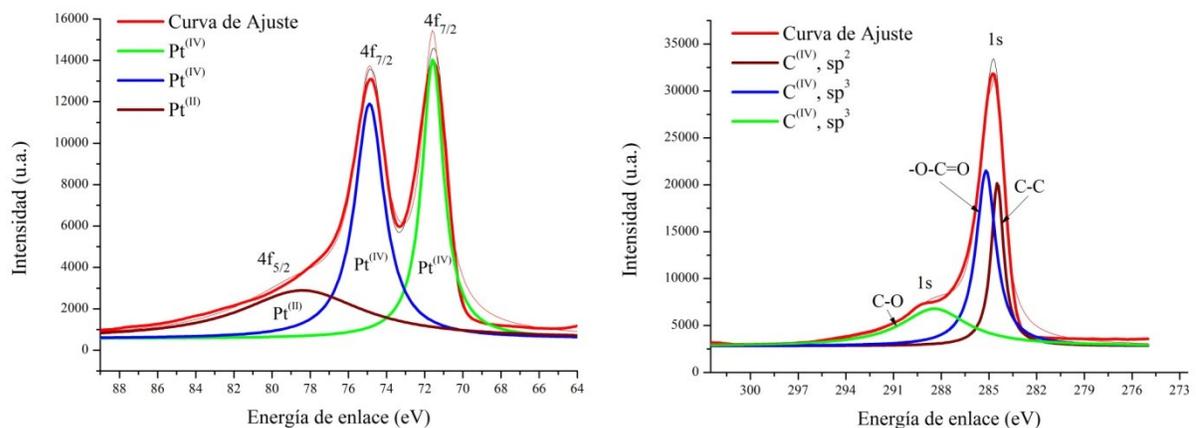


Figura 3.24. Espectros deconvolucionados de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, y C1s de Pt/rGO.

Tabla 3.14. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, C y O de Pt/rGO.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	4f _{7/2}	+4	71.3	[81]
Pt	4f _{7/2}	+4	74.9	[82]
Pt	4f _{5/2}	+2	78.2	[83]
Pt	4d _{5/2}	+4	314.2	[76]
Pt	4d _{3/2}	+4	332.2	[77]
Pt	4p _{3/2}	+4	519.8	[78]
C	1s	+4	284.5	[84]
C	1s	+4	285.2	[85]
C	1s	+4	288.4	[61]
O	1s	-2	531.4	[86]
O	1s	-2	533.2	[87]

E.E.: Energía de Enlace

La Figura 3.25 muestra el espectro global XPS del electro-catalizador PtCo/MNC que revela los picos de emisión correspondientes a las líneas espectrales Pt4f_{7/2}, Pt4p_{3/2}, Pt4d_{5/2} y Pt4d_{3/2} del Pt, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2} y Co3s del Co y las correspondientes a C y O.

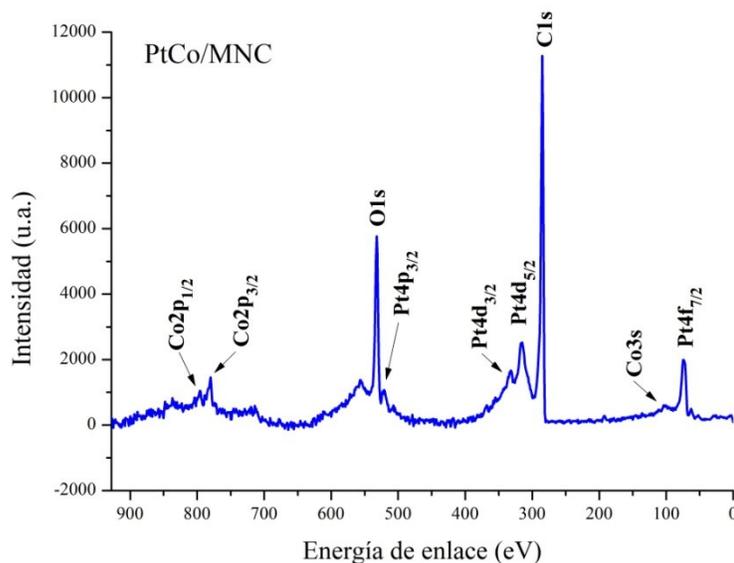


Figura 3.25. Espectro global XPS de PtCo/MNC.

La Figura 3.26 muestra la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2} con sus líneas satélite, C1s y O1s, revelando los estados de oxidación Pt⁺⁴, Co⁺², Co⁺³, C⁺⁴ y O⁻² y los posibles enlaces C-C en el estado de hibridación sp² así como C-O relacionado al grupo carbonilo en el estado de hibridación sp³, corroborando con esto el

anclaje de las nanopartículas de Pt y Co sobre el soporte catalítico MNC. La Tabla 3.15 muestra el resumen correspondiente al ECAT PtCo/MNC.

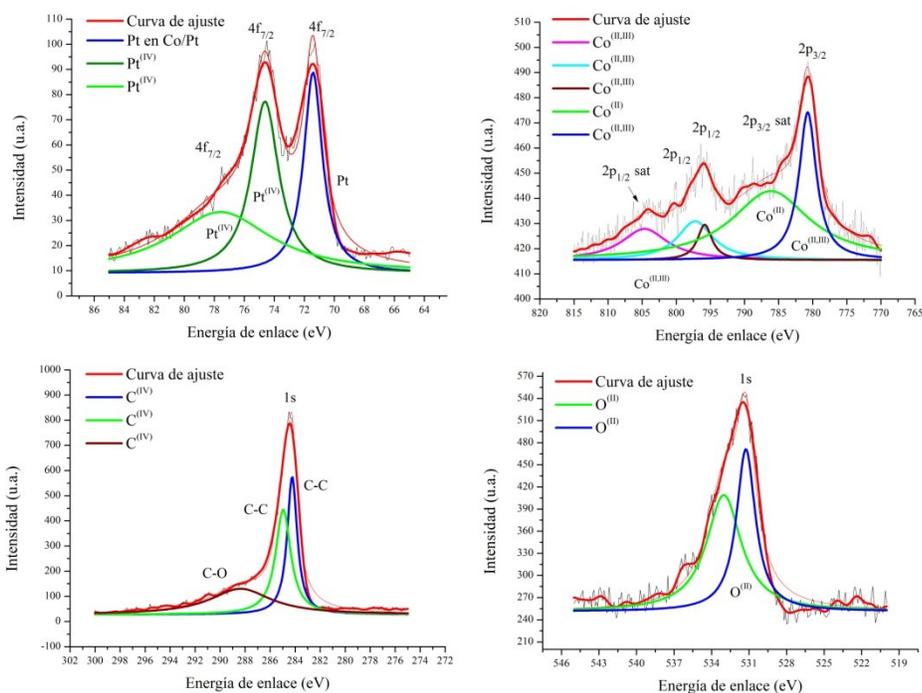


Figura 3.26. Espectros XPS de Pt $4f_{7/2}$, Pt $4f_{5/2}$, Co $2p_{1/2}$, Co $2p_{3/2}$, C1s y O1s en PtCo/MNC.

Tabla 3.15. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Co, C y O de PtCo/MNC.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	$4f_{7/2}$	+4	71.4	[88]
Pt	$4f_{7/2}$	+4	74.6	[74]
Pt	$4f_{7/2}$	+4	77.6	[82]
Pt	$4d_{5/2}$	+4	314.2	[89]
Pt	$4d_{3/2}$	+4	331.7	[77]
Pt	$4p_{3/2}$	+4	519.8	[78]
Co	$2p_{3/2}$	+2, +3	780.7	[90]
Co	$2p_{3/2}$ sat	+2	786.8	[91]
Co	$2p_{1/2}$	+2, +3	795.9	[92]
Co	$2p_{1/2}$	+2, +3	797.6	[92]
Co	$2p_{1/2}$ sat	+2, +3	805.2	[93]
C	1s	+4	288.4	[60]
C	1s	+4	284.23	[94]
C	1s	+4	284.9	[64]
O	1s	-2	531.2	[95]
O	1s	-2	533.1	[96]

E.E.: Energía de Enlace

La Figura 3.27 muestra el espectro global XPS del electro-catalizador PtCo/rGO que revela los picos de emisión correspondientes a las líneas espectrales Pt4f_{7/2}, Pt4p_{3/2}, Pt4d_{5/2} y Pt4d_{3/2} del Pt, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2} y Co3s del Co y las correspondientes a C y O.

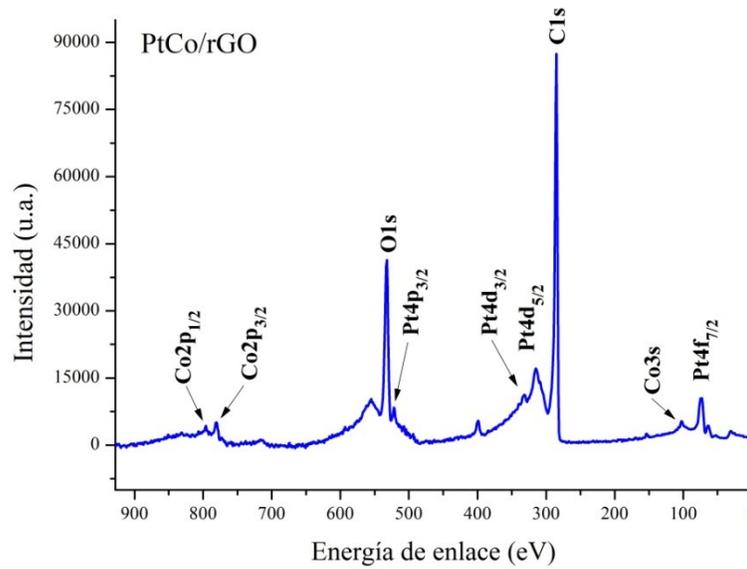


Figura 3.27. Espectro global XPS de PtCo/rGO.

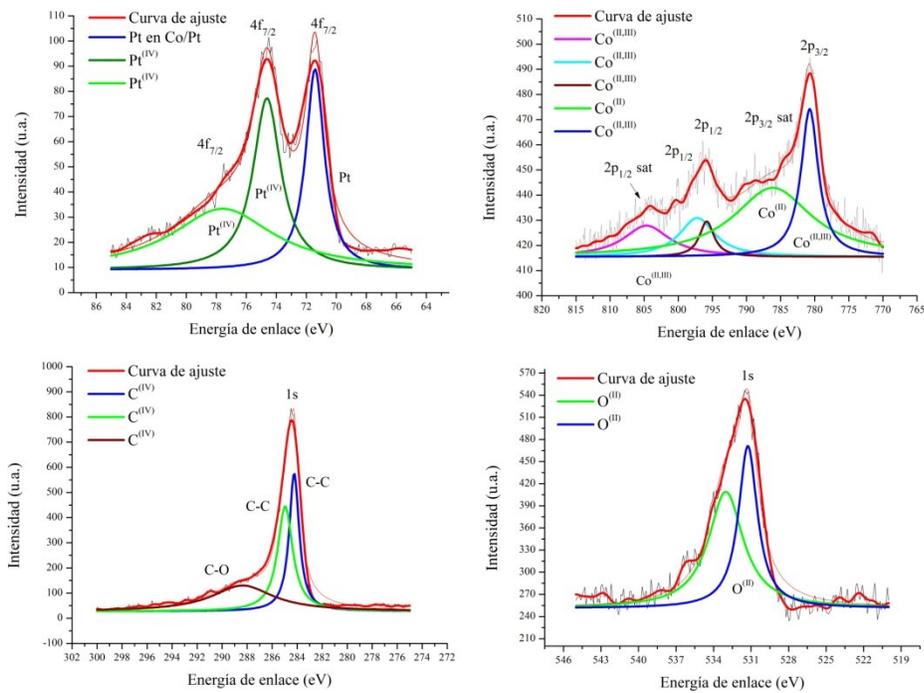


Figura 3.28. Espectros XPS de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, C1s y O1s en PtCo/rGO.

La Figura 3.28 muestra la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, Co2p_{1/2}, Co2p_{3/2} con sus líneas satélite, C1s y O1s, revelando los estados de oxidación Pt⁺⁴, Co⁺², Co⁺³, C⁺⁴ y O⁻² y los posibles enlaces C-C en el estado de hibridación sp² así como C-O, -O-C=O y C-OH relacionados a los grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo en el estado de hibridación sp³, corroborando con esto el anclaje de las nanopartículas de Pt y Co sobre el soporte catalítico GO. La Tabla 3.16 muestra el resumen correspondiente al ECAT PtCo/rGO.

Tabla 3.16. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Co, C y O de PtCo/rGO.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	4f _{7/2}	+4	71.6	[88]
Pt	4f _{7/2}	+4	75.6	[86]
Pt	4d _{5/2}	+4	314.6	[89]
Pt	4d _{3/2}	+4	332.2	[77]
Pt	4p _{3/2}	+4	519.8	[78]
Co	3s	+2	102.2	[97]
Co	2p _{3/2}	+2, +3	780.0	[97]
Co	2p _{3/2} sat	+2	786.8	[91]
Co	2p _{1/2}	+2, +3	795.9	[93]
Co	2p _{1/2}	+2, +3	796.5	[92]
Co	2p _{1/2} sat	+2, +3	803.5	[91]
C	1s	+4	284.6	[98]
C	1s	+4	285.4	[99]
C	1s	+4	284.9	[100]
O	1s	-2	531.7	[58]
O	1s	-2	533.9	[59]

E.E.: Energía de Enlace

En los casos de ECTS's analizados hasta el momento, el estado de oxidación Pt⁺⁴ y Pt⁺², puede ser la causa de la posible formación de compuestos tales como PtO₂ y Pt(OH)₄. En el caso de los estados de oxidación Co⁺² y Co⁺³, es posible la formación de los compuestos Co(OH)₂, CoO, Co₃O₄ y CoOOH atribuidos a la interacción de los grupos oxigenados con estos metales de transición.

La Figura 3.29 muestra el espectro global XPS del electro-catalizador PtFe/MNC que revela los picos de emisión correspondientes a las líneas espectrales Pt4f_{7/2}, Pt4p_{3/2}, Pt4d_{5/2} y Pt4d_{3/2} del Pt, Fe2s, Fe3p, Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2} del Fe así como las líneas espectrales C1s y O1s, demostrando la existencia de los elementos Pt, Fe, C y O.

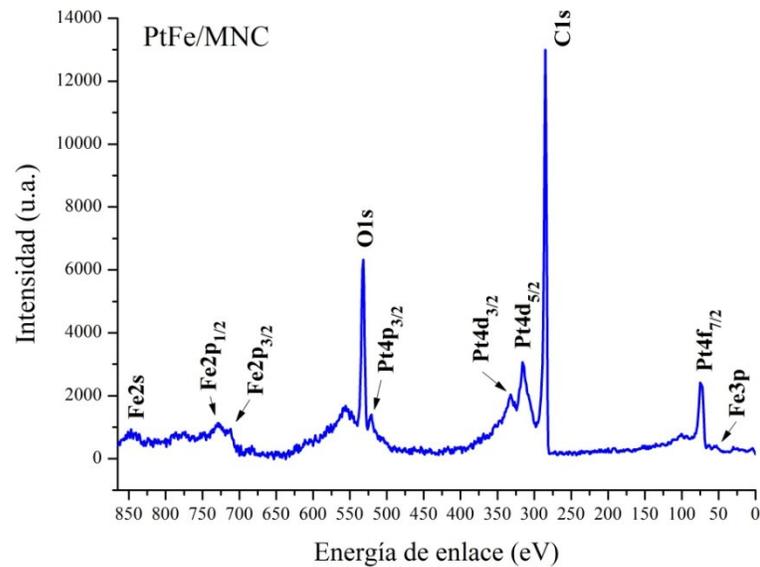


Figura 3.29. Espectro global XPS de PtFe/MNC.

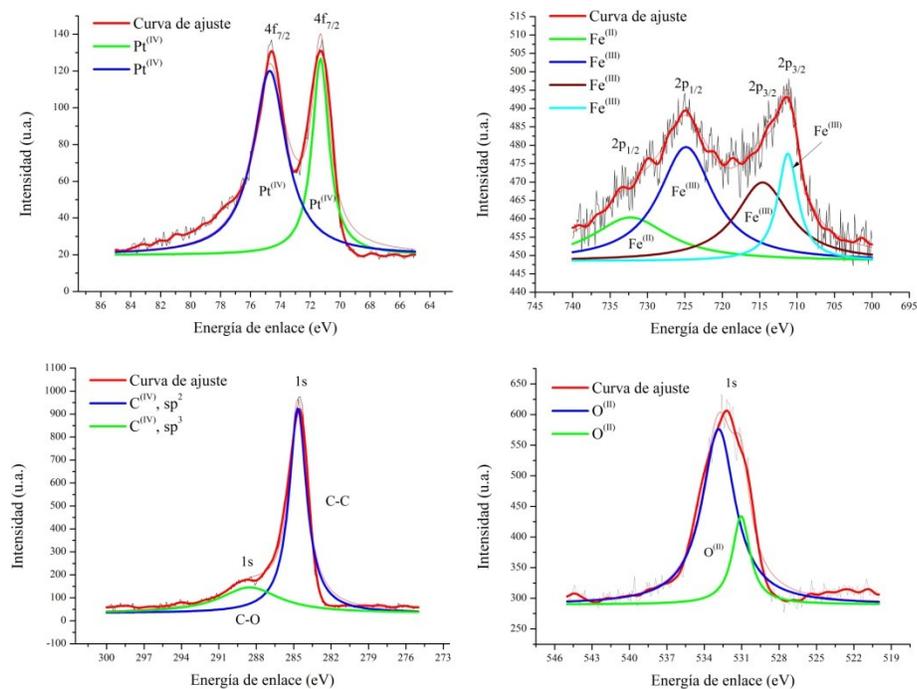


Figura 3.30. Espectros XPS de Pt4f_{7/2}, Fe2p_{1/2}, Fe2p_{3/2}, C1s y O1s en PtFe/MNC.

La Figura 3.30 muestra la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Fe2p_{1/2}, Fe2p_{3/2}, C1s y O1s, revelando los estados de oxidación Pt⁺⁴, Fe⁺², Fe⁺³, C⁺⁴ y O⁻² y los posibles enlaces del carbono C-C y C-O atribuidos a la malla hexagonal de las capas de

grafeno turbostrático de MNC y a los grupos oxigenados sobre su superficie. La Tabla 3.17 muestra el resumen correspondiente al ECAT PtFe/MNC.

Tabla 3.17. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Fe, C y O de PtFe/MNC.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	4f _{7/2}	+4	71.3	[101]
Pt	4f _{7/2}	+4	74.6	[102]
Pt	4d _{5/2}	+4	314.2	[76]
Pt	4d _{3/2}	+4	331.8	[77]
Pt	4p _{3/2}	+4	519.8	[78]
Fe	2p _{3/2}	+3	711.2	[103]
Fe	2p _{3/2} sat	+3	714.2	[104]
Fe	2p _{1/2}	+3	724.3	[105]
Fe	2p _{1/2}	+2	732.3	[106]
Fe	2s	+3	849	[107]
C	1s	+4	288.5	[60]
C	1s	+4	284.6	[64]
O	1s	-2	531.1	[74]
O	1s	-2	533.8	[108]

E.E.: Energía de Enlace

La Figura 3.31 muestra el espectro global XPS del electro-catalizador PtFe/rGO que revela los picos de emisión correspondientes a las líneas espectrales Pt4f_{7/2}, Pt4p_{3/2}, Pt4d_{5/2} y Pt4d_{3/2} del Pt, Fe2s, Fe3p, Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2} del Fe así como las líneas espectrales C1s y O1s.

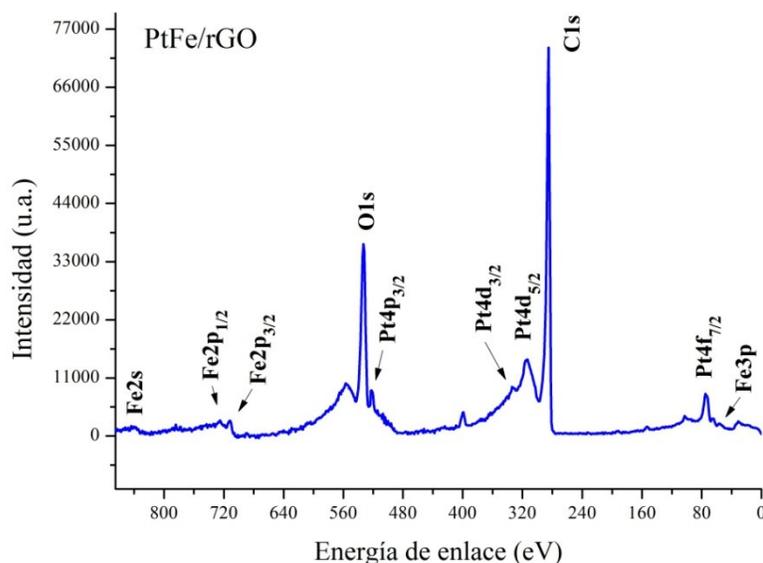


Figura 3.31. Espectro global XPS de PtFe/rGO.

La Figura 3.30 muestra la deconvolución de los picos de emisión de Pt4f_{7/2}, Fe2p_{1/2}, Fe2p_{3/2}, C1s y O1s, revelando los estados de oxidación Pt⁺⁴, Fe⁺², Fe⁺³, C⁺⁴ y O⁻² y los posibles enlaces del carbono C-C, C-O, C=O y -O-C=O atribuidos a los grupos oxigenados sobre su superficie. La Tabla 3.18 muestra el resumen correspondiente al ECAT PtFe/MNC.

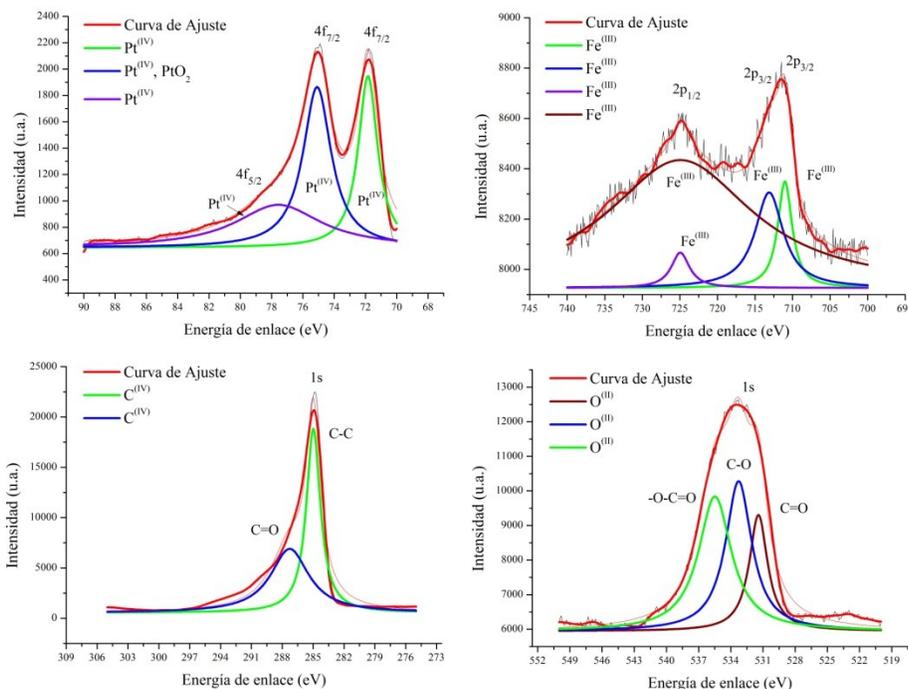


Figura 3.32. Espectros XPS de Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2}, Fe2p_{1/2}, Fe2p_{3/2}, C1s y O1s en PtFe/rGO.

Tabla 3.18. Líneas espectrales y estados de oxidación de Pt, Fe, C y O de PtFe/rGO.

Elemento	Línea Espectral	Edo. Ox.	EE (eV)	Ref.
Pt	4f _{7/2}	+4	71.3	[109]
Pt	4f _{7/2}	+4	75.4	[110]
Pt	4d _{5/2}	+4	314.6	[89]
Pt	4d _{3/2}	+4	332.2	[77]
Pt	4p _{3/2}	+4	519.8	[78]
Fe	2p _{3/2}	+3	711.2	[107]
Fe	2p _{3/2}	+3	713.1	[111]
Fe	2p _{1/2}	+3	724.0	[105]
Fe	2p _{1/2}	+2	724.3	[105]
Fe	2s	+3	849	[107]
C	1s	+4	284.6	[64]
C	1s	+4	288.5	[112]
O	1s	-2	531.4	[113]
O	1s	-2	533.2	[114]
O	1s	-2	535.7	[58]

E.E.: Energía de Enlace

2.6. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

La técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X fue aplicada a 20 keV con el fin de realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de todas las muestras, estimando la composición elemental promedio de cada una de ellas y observar la evolución en los procesos de síntesis. La Figura 3.33 muestra los espectros EDS del material MNC oxidados y sus precursores y la Tabla 3.19, los datos cuantitativos de la estimación de la composición elemental de éstos en % en peso y % atómico. Los materiales del portamuestras (Zn y Cu) y del sustrato (Al) fueron omitidos en los análisis.

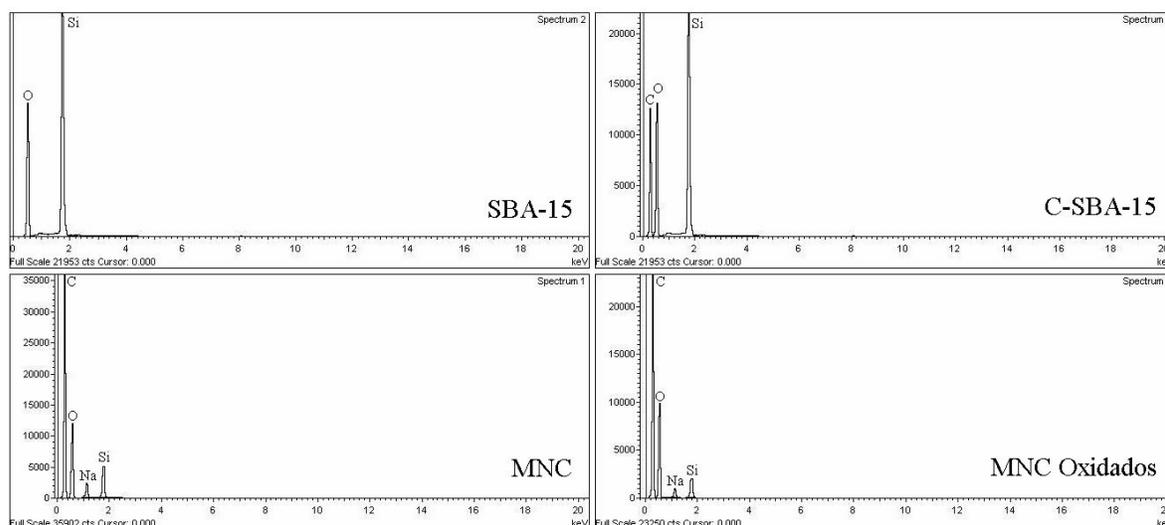


Figura 3.33. Espectros EDS de SBA-15, C-SBA-15, MNC y MNC oxidados.

Tabla 3.19. Composición elemental promedio de MNC oxidados y sus precursores.

Material	Composición elemental promedio	
	% en peso	Si: 61.07, O: 38.93
% atómico	Si: 73.36, O: 26.64	
C-SBA-15	% en peso	Si: 23.87, C: 33.22, O: 42.90
	% atómico	Si: 13.50, C: 43.92, O: 42.58
MNC	% en peso	Si: 0.54, C: 85.49, O: 13.65, Na: 0.32
	% atómico	Si: 0.24, C: 88.93, O: 10.66, Na: 0.17
MNC Oxidados	% en peso	Si: 0.21, C: 74.56, O: 24.67, Na: 0.56
	% atómico	Si: 0.09, C: 79.8, O: 19.8, Na: 0.31

El espectro EDS del material mesoporoso de sílice SBA-15 muestra la presencia de los elementos Si y O que lo componen mientras que el nanocomposito C-SBA-15 muestra el carbono que fue introducido en los canales del molde duro SBA-15. El espectro EDS de MNC y sus datos cuantitativos (Tabla 3.19) muestran la aparición de trazas de Na y una notoria disminución de las cantidades de Si y O debida al proceso de remoción de la sílice a través de la solución de NaOH que fue empleada como agente removedor del molde duro. MNC después del proceso de oxidación muestra un aumento en la cantidad de O debida a la formación de los grupos COOH, CO y OH. Estos resultados son acordes con los resultados del análisis por espectroscopía infrarroja. La Figura 3.34 muestra los espectros EDS del material GO y sus precursores y la Tabla 3.20, los datos cuantitativos de la estimación de sus composiciones elementales.

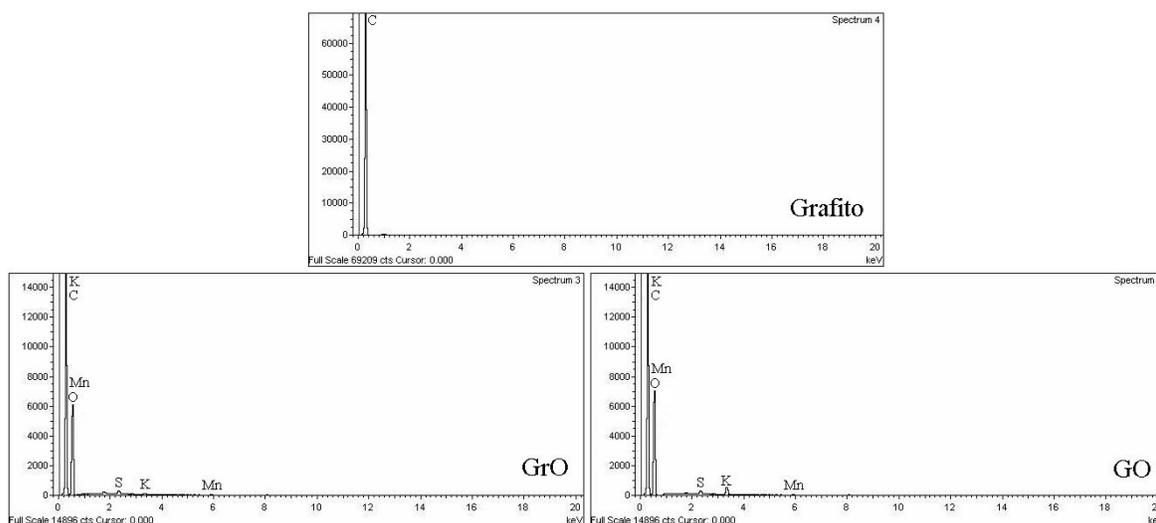


Figura 3.34. Espectros EDS de grafito, GrO y GO.

Tabla 3.34. Composición elemental promedio de GO y sus precursores.

Material	Composición elemental promedio	
	Grafito	% en peso
% atómico		C: 100
GrO	% en peso	C: 61.03, O: 38.42, Mn: 0.14, S: 0.29, K: 0.11
	% atómico	C: 67.78, O: 32.03, Mn: 0.03, S: 0.12, K: 0.04
GO	% en peso	C: 59.88, O: 39.60, Mn: 0.15, S: 0.28, K: 0.09
	% atómico	C: 66.73, O: 33.09, Mn: 0.04, S: 0.11, K: 0.03

El espectro EDS del grafito muestra el carbono que lo compone, mientras que el espectro EDS de GrO revela la presencia de oxígeno como resultado del proceso de oxidación del grafito con KMnO_4 y trazas de Mn, K y S provenientes del agente oxidante mencionado y del H_2SO_4 que se usó como agente exfoliante. Como se puede observar en la Figura 3.25 el espectro EDS del material GO muestra los mismos elementos con una ligera diferencia en su composición elemental respecto de GrO, esto se debe a que el proceso de sonicación no altera ni los grupos oxigenados ya formados ni elimina las trazas de Mn, K y S. La Figura 3.35 muestra un comparativo de las cantidades de oxígeno en ambos soportes catalíticos. Es notable que la cantidad de O en GO es mayor que en el caso de MNC ya que se utilizó H_2O_2 en forma adicional para completar el proceso de oxidación de GO y que dicho proceso es completamente diferente al usado en MNC.

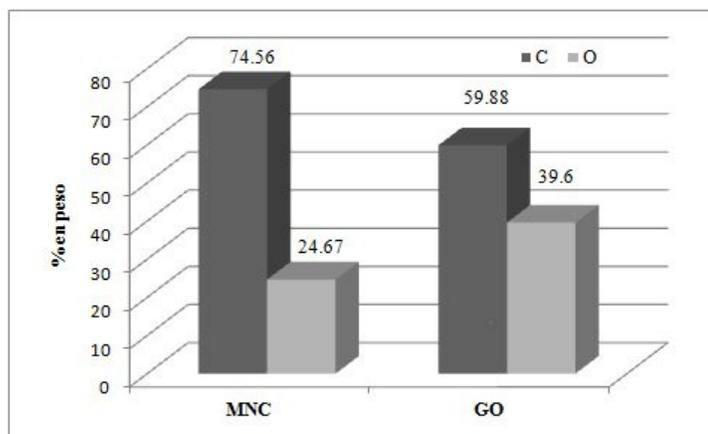


Figura 3.35. Porcentajes en peso de C y O de MNC oxidados y GO.

La Figura 3.36 muestra los espectros EDS de los electrocatalizadores Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC y la Tabla 3.21, los datos cuantitativos de la estimación de sus composiciones elementales tanto nominal como experimental. Nuevamente los materiales del portamuestras (Zn y Cu) y del sustrato (Al) así como trazas de elementos menores al 1% fueron omitidos en los análisis. Respecto al catalizador Pt/MNC, su composición elemental experimental revela solo la presencia de Pt, C y O; para PtCo/MNC, solo aparece Pt, Co, C y O y el catalizador PtFe/MNC solo muestra en su composición elemental Pt, Fe, C y O, lo que demuestra la eficiencia de los agentes reductores utilizados en los procesos de síntesis de estos materiales. Además se confirma aproximadamente para cada uno de ellos, la carga de platino

del 20% y la relación molar 1:1 entre el Pt y su co-catalizador (segundo metal) en los casos de electrocatalizadores bimetalícos PtCo/MNC y PtFe/MNC. En todos los casos, se descubre una ligera disminución en la cantidad de oxígeno atribuida a la acción reductora de la atmósfera Ar-H₂ usada en los procesos de síntesis. Esto corrobora la existencia del pico de difracción C(001) alrededor de 13° en la escala 2θ en los patrones de difracción de estos tres catalizadores.

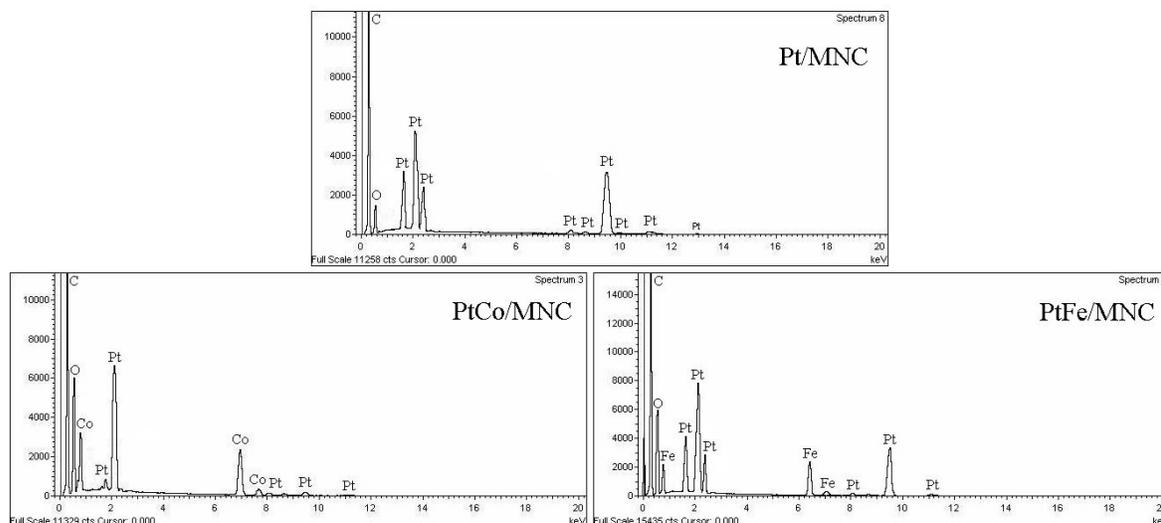


Figura 3.36. Espectros EDS de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC.

Tabla 3.21. Composición elemental promedio nominal y experimental de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC.

Material	Composición elemental promedio		
		Nominal	Experimental
Pt/MNC	% en peso	C: 60.10, O: 19.88, Pt: 20.00	C: 63.72, O: 15.23, Pt: 21.05
	% atómico	C: 78.88, O: 19.55, Pt: 1.57	C: 83.36, O: 14.94, Pt: 1.70
PtCo/MNC	% en peso	C: 55.58, O: 18.38, Pt: 20.00 Co: 6.04	C: 60.62, O: 14.57, Pt: 19.88 Co: 5.82
	% atómico	C: 77.39, O: 19.18, Pt: 1.71 Co: 1.71	C: 82.03, O: 14.78, Pt: 1.58 Co: 1.60
PtFe/MNC	% en peso	C: 55.80, O: 18.47, Pt: 20.00 Fe: 5.73	C: 60.17, O: 14.19, Pt: 20.30 Fe: 5.34
	% atómico	C: 28.36, O: 70.39, Pt: 0.62 Fe: 0.62	C: 82.19, O: 14.53, Pt: 1.70 Fe: 1.58

La Figura 3.37 muestra los espectros EDS de los electrocatalizadores Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO y la Tabla 3.22, los datos cuantitativos de la estimación de sus composiciones elementales tanto nominal como experimental.

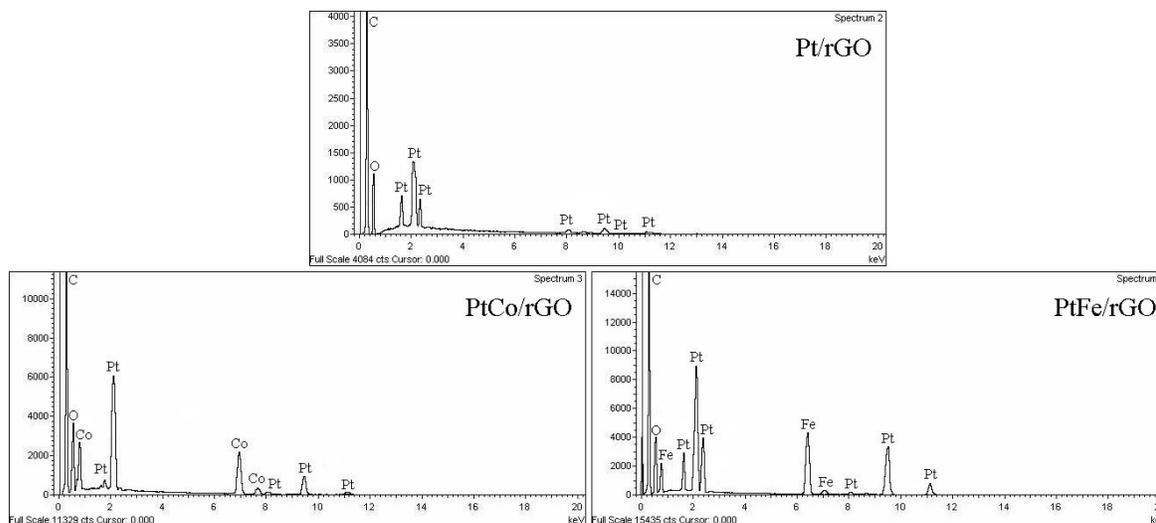


Figura 3.37. Espectros EDS de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO.

Tabla 3.22. Composición elemental promedio nominal y experimental de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO.

Material	Composición elemental promedio		
		Nominal	Experimental
Pt/rGO	% en peso	C: 48.15, O: 31.85, Pt: 20.00	C: 63.98, O: 16.28, Pt: 19.74
	% atómico	C: 65.72, O: 32.59, Pt: 1.69	C: 82.64, O: 15.79, Pt: 1.57
PtCo/rGO	% en peso	C: 44.51, O: 29.43, Pt: 20.00 Co: 6.04	C: 56.41, O: 18.27, Pt: 19.17 Co: 6.15
	% atómico	C: 64.46, O: 31.97, Pt: 1.78 Co: 1.78	C: 77.76, O: 18.89, Pt: 1.62 Co: 1.73
PtFe/rGO	% en peso	C: 44.71, O: 29.56, Pt: 20.00 Fe: 5.73	C: 57.52, O: 16.77, Pt: 19.82 Fe: 5.89
	% atómico	C: 64.44, O: 32.00, Pt: 1.77 Fe: 1.77	C: 79.24, O: 17.33, Pt: 1.68 Fe: 1.75

Respecto al catalizador Pt/rGO, su composición elemental experimental revela solo la presencia de Pt, C y O; para PtCo/rGO, solo aparece Pt, Co, C y O y el catalizador PtFe/rGO solo muestra en su composición elemental Pt, Fe, C y O, lo que demuestra la eficiencia de los

agentes reductores utilizados en los procesos de síntesis de estos materiales que fueron los mismos usados en los tres catalizadores anteriormente mencionados. Además se confirma aproximadamente para cada uno de ellos, la carga de platino del 20% y la relación molar 1:1 entre el Pt y su co-catalizador (segundo metal) en los casos de electrocatalizadores bimetálicos PtCo/rGO y PtFe/rGO. Se observa además en todos los casos una disminución considerable de la cantidad de oxígeno debida a la reducción de GO lo cual explica la aparición del pico de difracción C(002) en sus patrones de difracción de rayos X.

3.2.7. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo se aplicó a todas las muestras usando voltajes y corrientes adecuadas para lograr la óptima visualización de las mismas y empleando aluminio como sustrato en lugar de cinta de carbón evitando interferencias con los materiales que contienen carbono.

La Figura 3.38 muestra imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de magnificación, del material mesoporoso de sílice SBA-15, del nanocomposito C-SBA-15 y del soporte catalítico MNC ya oxidado. A 10,000X se puede observar claramente una morfología regular tipo cuerda del SBA-15 con elementos pseudocilíndricos de aproximadamente 350 nm de diámetro, misma morfología que presentan C-SBA-15 y MNC, este último como replica negativa del molde duro SBA-15 producto del proceso de nanomoldeo aplicado. A 50,000X y con más detalle a 70,000X, se pueden observar algunos canales abiertos en la estructura del SBA-15, los cuales son cubiertos con capas de grafeno y carbón amorfo en el nanocomposito C-SBA-15 debido al proceso de pirólisis del azúcar refinada infiltrada dentro y fuera de los canales del SBA-15; El material MNC después del proceso de remoción del sílice, presenta una morfología micro/nano estructurada, manteniendo los elementos pseudocilíndricos de aproximadamente el mismo diámetro que en el caso del SBA-15 con la particularidad de mostrar nanofibras de carbono unidas por delgadas capas de grafeno de gran curvatura que de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, poseen una estructura turbostrática; además se puede observar que hay fibras sueltas, lo que implica la ruptura de los vínculos de carbono formados en los microtúneles existentes entre los poros del molde duro SBA-15 ^[115-116].

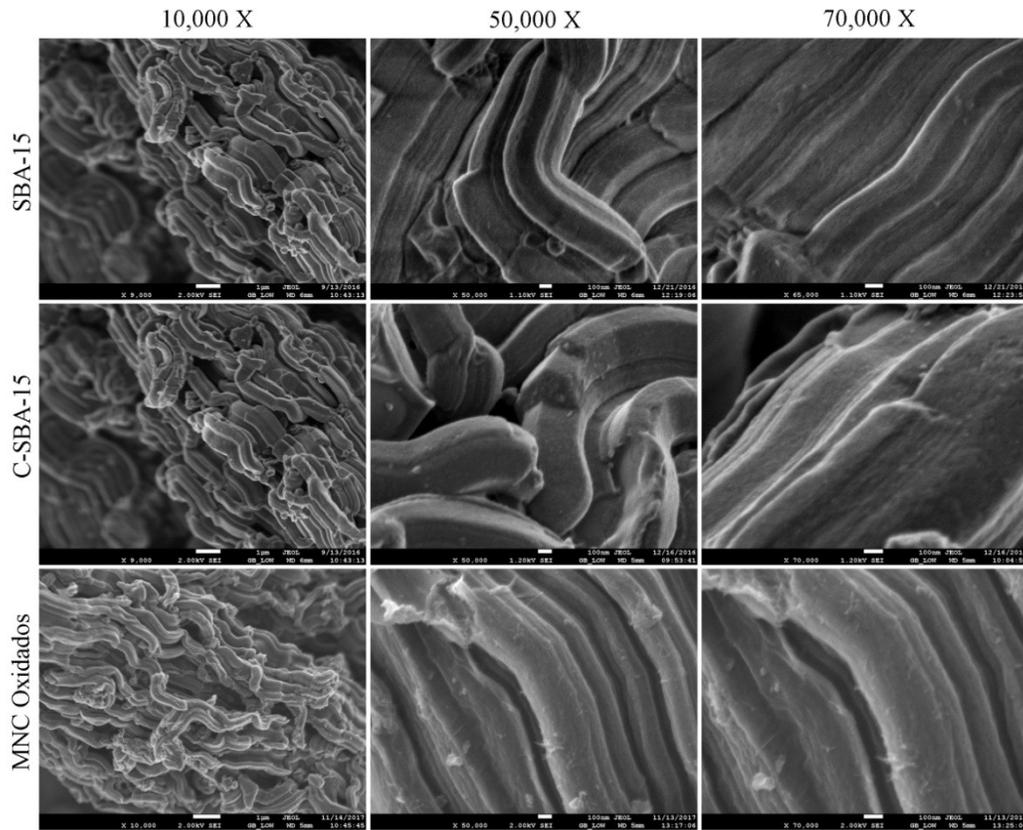


Figura 3.38. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de SBA-15, CSBA-15 y MNC.

La Figura 3.39, muestra imágenes SEM del SBA-15 a 80,000X y 120,000X en donde se pueden ver claramente los canales abiertos mencionados anteriormente y corroboran la estructura amorfa de los poros de dicho material. El diámetro de dichos canales es de aproximadamente 7 nm [117].

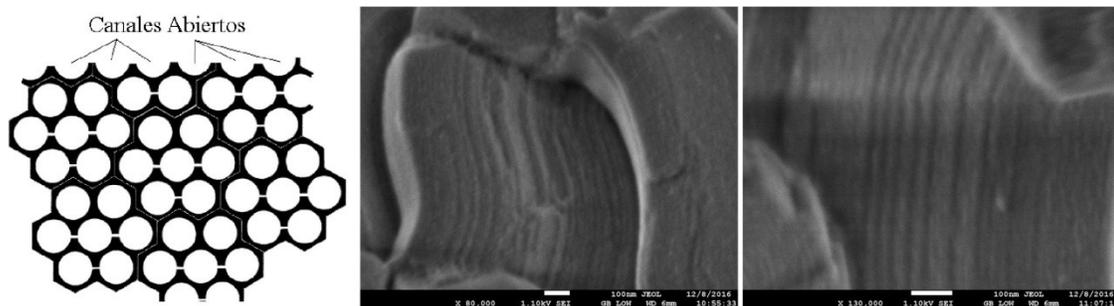


Figura 3.39. Imágenes SEM a 80,000X y 120,000X del SBA-15 mostrando los canales abiertos en su estructura.

La Figura 3.40 presenta imágenes de mapeo del SBA-15 con el fin de mostrar los elementos constitutivos Si y O.

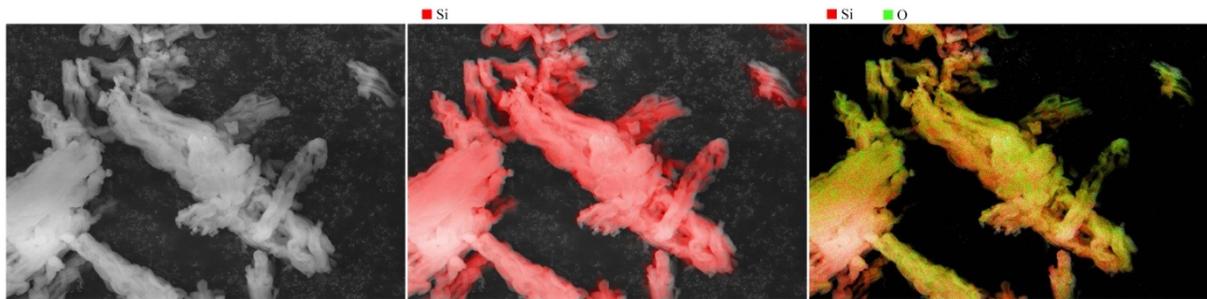


Figura 3.40. Imágenes de mapeo del material SBA-15.

Las imágenes SEM del nanocomposito C-SBA-15 a 35,000X y 60,000X (Figura 3.41) muestran las capas de grafeno que se forman sobre su superficie además de pequeñas cantidades de carbón amorfo.

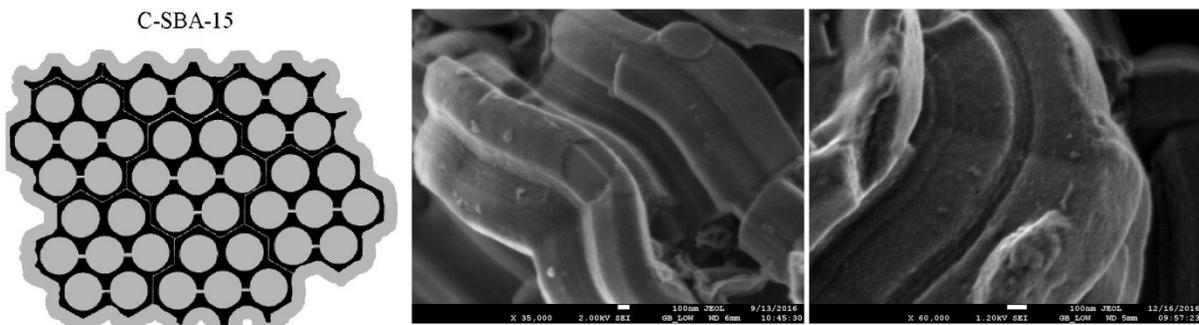


Figura 3.41. Imágenes SEM a 35,000X y 60,000X del nanocomposito C-SBA-15.

Las imágenes de mapeo del nanocomposito C-SBA-15 (Figura 3.42) muestran la distribución de los elementos Si, C y O a lo largo de su estructura.

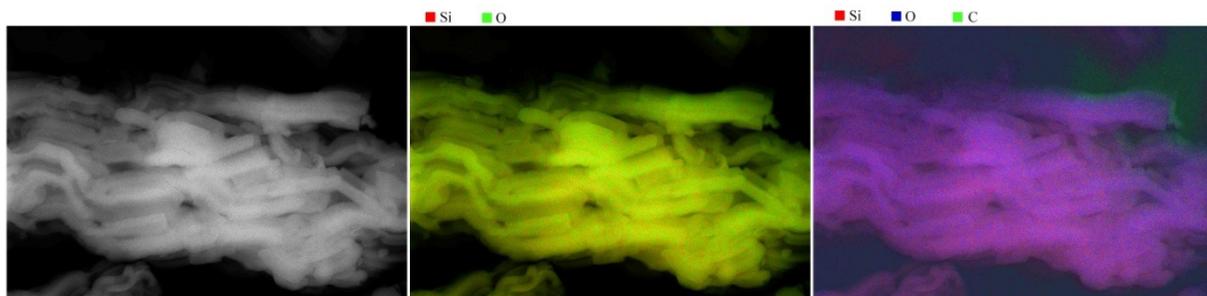


Figura 3.42. Imágenes de mapeo del material C-SBA-15.

La figura 3.43 muestra las nanofibras de carbono unidas por micro vínculos de carbono y delgadas capas de grafeno; el diámetro promedio de estas nanofibras es de 7 nm.

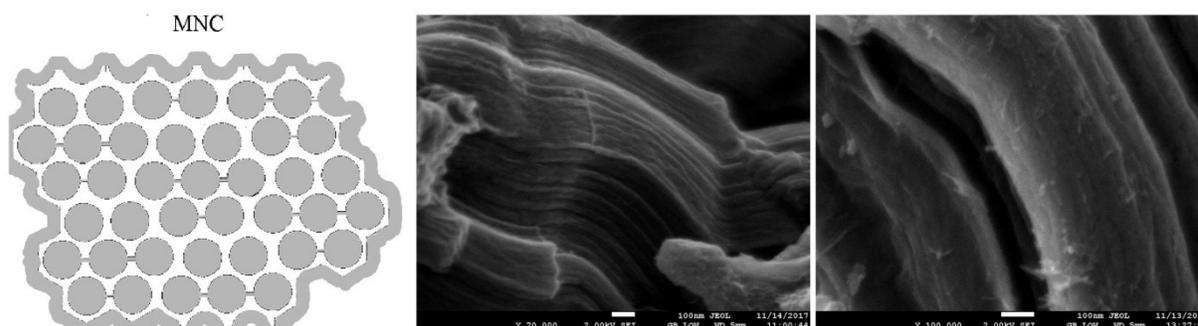


Figura 3.43. Imágenes SEM a 70,000X y 100,000X del soporte catalítico MNC.

Las imágenes de mapeo del material MNC (Figura 3.44) muestran la distribución de los elementos C y O a lo largo de su estructura, acorde con los resultados FTIR y EDS.

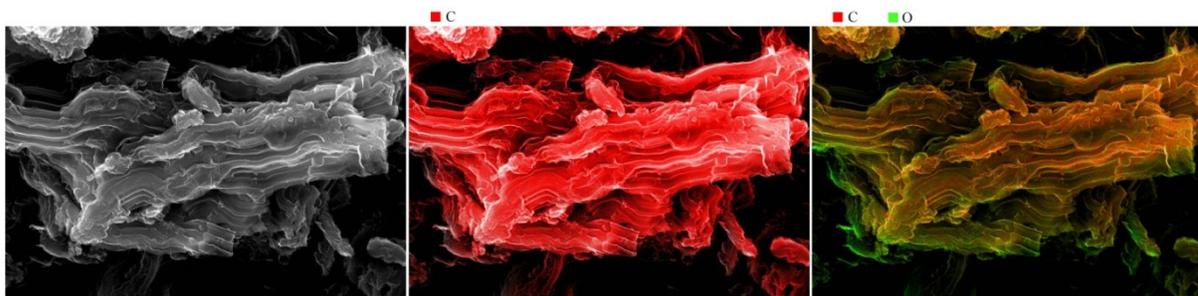


Figura 3.44. Imágenes de mapeo del material MNC.

La Figura 3.45 muestra imágenes SEM a 7,500X, 14,000X y 25,000X de magnificación, del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno. A 7,500X se puede observar claramente en los tres casos, una morfología tipo laminar pero con diferente tamaño de nanocrystal lateral como lo demuestran los resultados del análisis de espectroscopía Raman aplicada a estos materiales. A 25,000X se puede observar en el caso del grafito una estructura densa y compacta así mismo se puede ver con más detalle las oquedades tipo rendija en el caso del óxido de grafito debidas a la acción del ácido sulfúrico empleado en su síntesis; también se pueden observar delgadas láminas en algunas partes traslúcidas en el caso del óxido de grafeno, lo cual demuestra la eficiencia del proceso de exfoliación por sonicación en la metodología empleada para su síntesis ^[118-119].

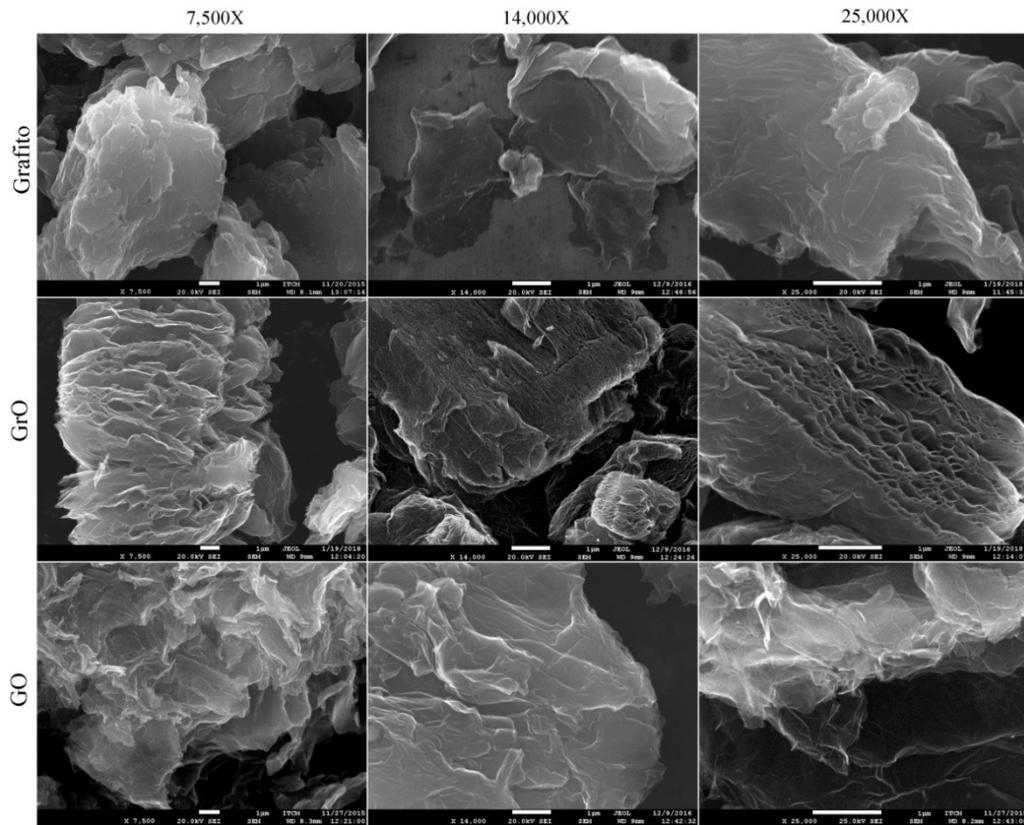


Figura 3.45. Imágenes SEM a 7,500X, 14,000X y 25,000X de Grafito, GrO y GO.

La Figura 3.46 muestra un esquema de la configuración del apilamiento de mallas hexagonales de átomos de carbono o láminas de grafeno que forman la estructura del grafito e imágenes SEM a 4500X y 15,000X que muestran la morfología laminar que posee dicho material.

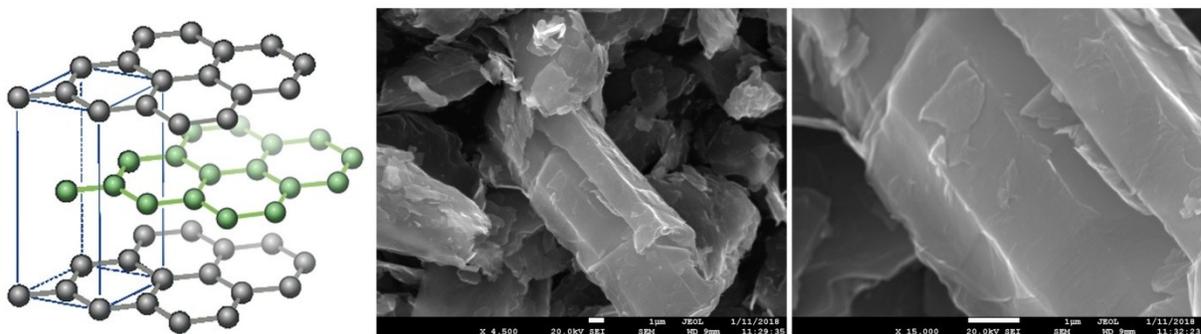


Figura 3.46. Imágenes SEM a 4,500X y 15,000X del grafito.

Las imágenes de mapeo del grafito (Figura 3.47) muestran la distribución del carbono a lo largo de su estructura, en concordancia con los resultados FTIR y EDS.

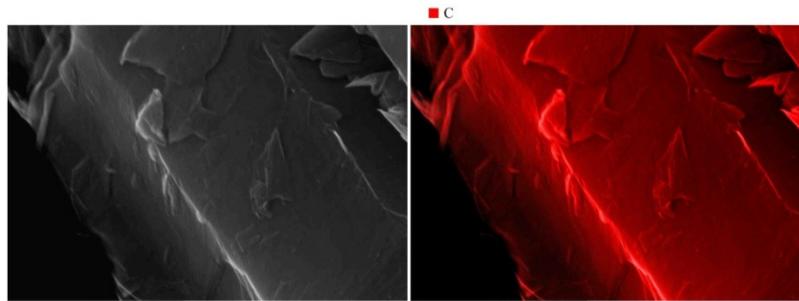


Figura 3.47. Imágenes de mapeo del grafito.

La Figura 3.48 muestra un esquema de la estructura del óxido de grafito e imágenes a 23,000X y a 60,000X en donde se pueden ver claramente el resultado de la expansión del grafito separándolo en capas más delgadas.

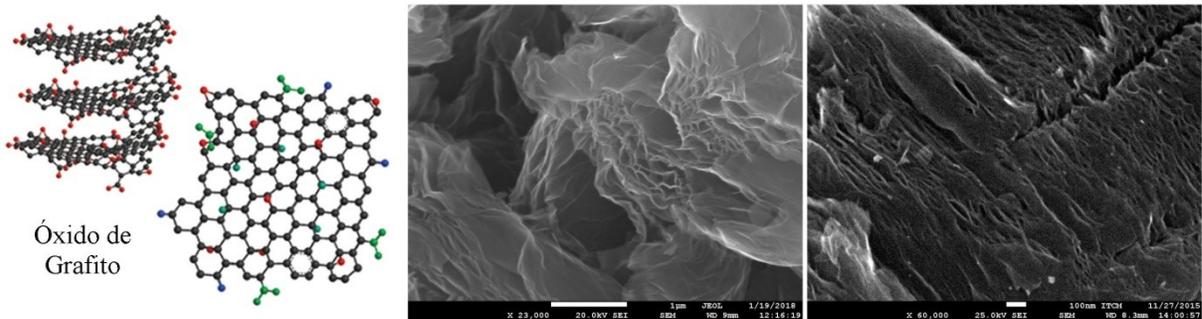


Figura 3.48. Imágenes SEM a 23,000X y 60,000X del material GrO.

Las imágenes de mapeo del material GrO (Figura 3.49) muestran la distribución de los elementos C y O a lo largo de su estructura, acorde con los resultados FTIR y EDS.

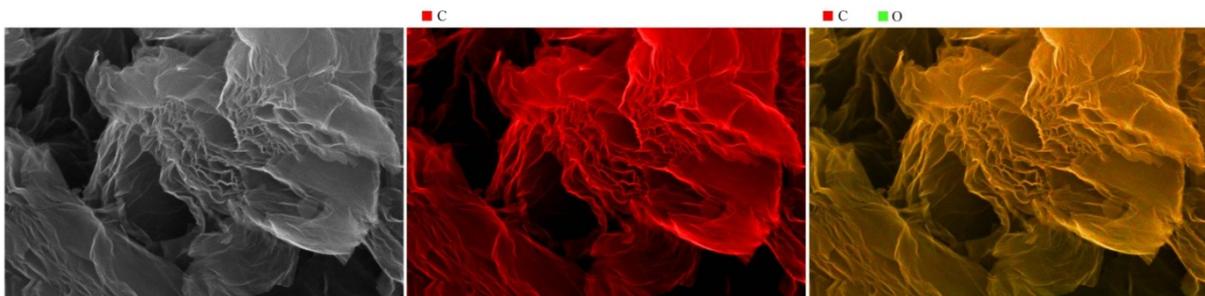


Figura 3.49. Imágenes de mapeo del óxido de grafito.

La Figura 3.50 muestra un esquema de la estructura del óxido de grafeno e imágenes a 23,000X y a 60,000X en donde se pueden ver claramente el resultado de la exfoliación del óxido de grafito separándolo en capas aún más delgadas.

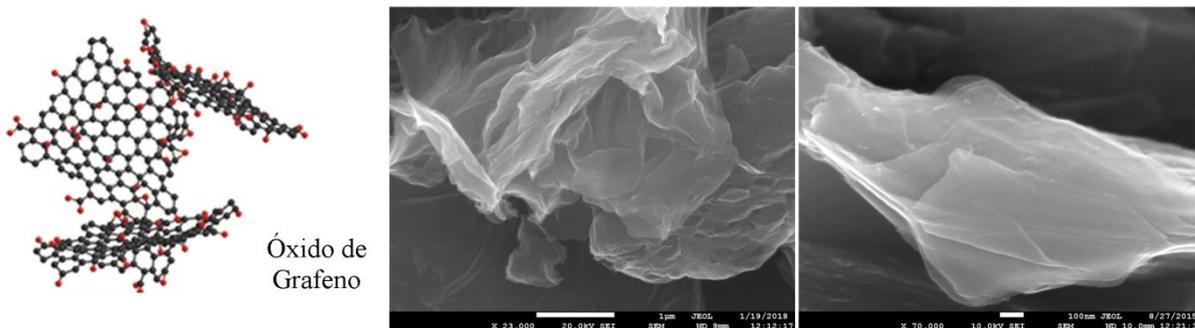


Figura 3.50. Imágenes SEM a 23,000X y 70,000X del material GO.

Las imágenes de mapeo del material GO (Figura 3.51) muestran la distribución de los elementos C y O a lo largo de su estructura, en concordancia con los resultados FTIR y EDS.



Figura 3.51. Imágenes de mapeo del óxido de grafeno.

La Figura 3.52 muestra imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de magnificación de los electrocatalizadores Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC en las cuales se puede observar una morfología tipo cuerda en su soporte catalítico y en todos los casos una alta dispersión de nanopartículas metálicas sobre su superficie. En todos los casos se pueden observar nanofibras de carbono sueltas así como en algunas partes se pueden ver pequeñas cantidades de carbón amorfo que se formó debido a la solución de azúcar refinada que no pudo infiltrarse en los canales ó mesoporosos del molde duro SBA-15. Este resultado preliminar es concordante con lo reportado en la literatura. Las siguientes imágenes muestran en detalle la morfología de las nanopartículas metálicas.

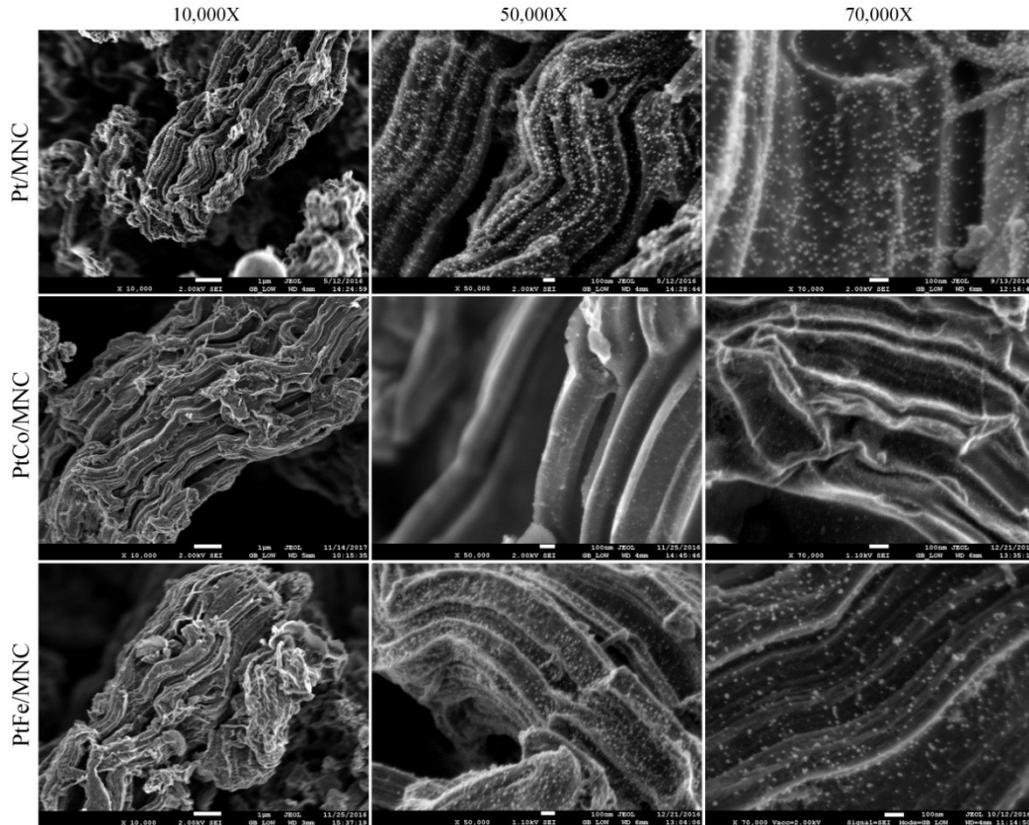


Figura 3.52. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC.

La figura 3.53 muestra la existencia de una alta dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (7-16) nm en Pt/MNC, demostrando la eficiencia en el proceso de anclaje de dichas partículas sobre las delgadas capas de grafeno gracias a los grupos oxigenados debido al proceso de funcionalización y el efecto del ácido cítrico como agente dispersante.

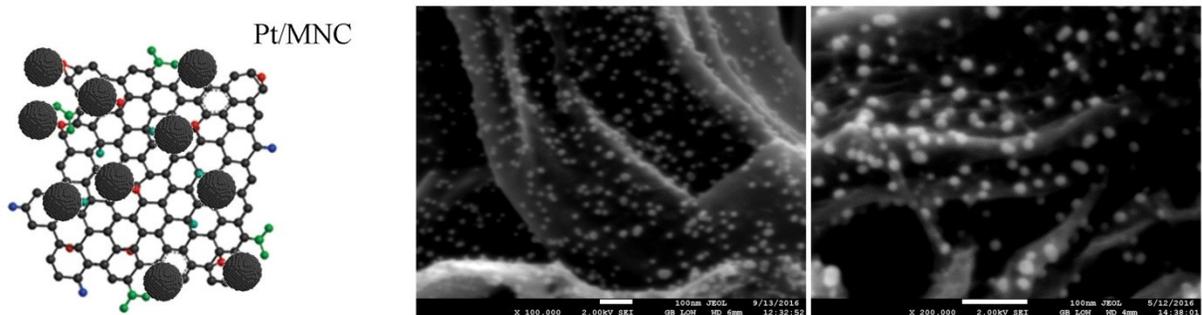


Figura 3.53. Imágenes SEM a 100,000X y 200,000X de Pt/MNC.

Las imágenes de mapeo de Pt/MNC a 50,000X (Figura 3.54) demuestran que las nanopartículas de forma esférica son efectivamente de Pt puro además de mostrar una distribución de partículas de menor tamaño que no pueden apreciarse a estos aumentos.

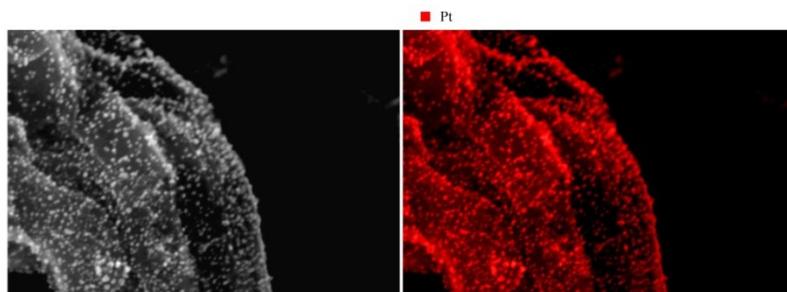


Figura 3.54. Imágenes de mapeo de Pt/MNC.

En el caso del electrocatalizador PtCo/MNC una alta dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (7-20) nm también puede observarse (Figura 3.55).

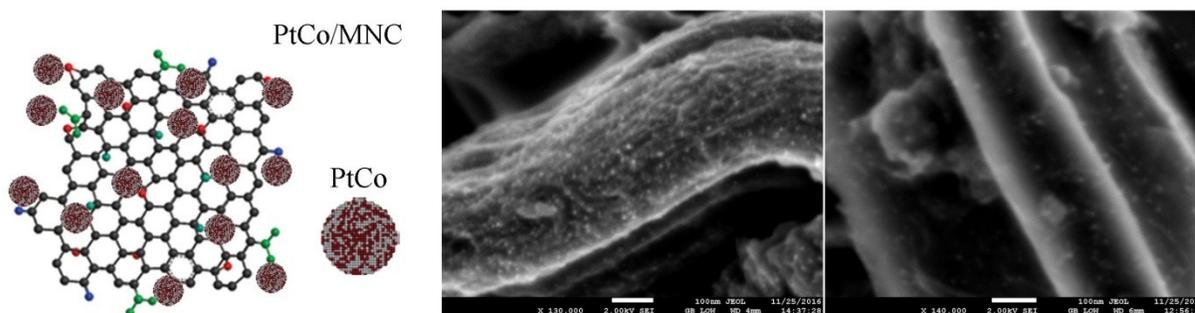


Figura 3.55. Imágenes SEM a 130,000X y 140,000X de PtCo/MNC.

Las imágenes de mapeo de PtCo/MNC a 22,000X (Figura 3.56) muestran la distribución de los metales de transición Pt y Co y la similitud de las imágenes correspondientes a estos metales es un indicativo de que se trata de una aleación PtCo.

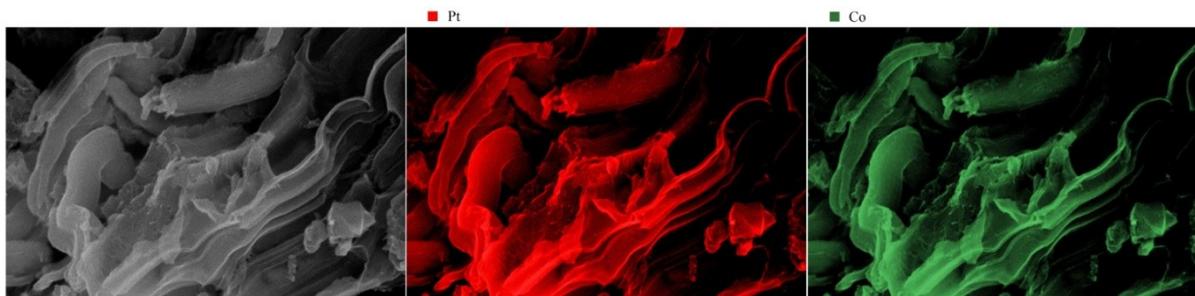


Figura 3.56. Imágenes de mapeo de PtCo/MNC.

El material PtFe/MNC muestra también una alta dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (8-22) nm (Figura 3.57).

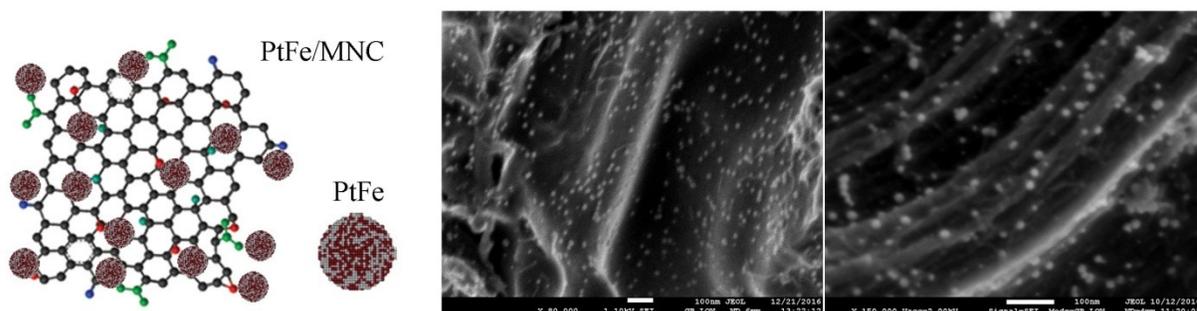


Figura 3.57. Imágenes SEM a 80,000X y 150,000X de PtFe/MNC.

Las imágenes de mapeo de PtFe/MNC a 43,000X (Figura 3.58) muestran la distribución de los metales de transición Pt y Fe y la similitud de las imágenes correspondientes a estos metales es un indicativo de que se trata de una aleación PtFe.

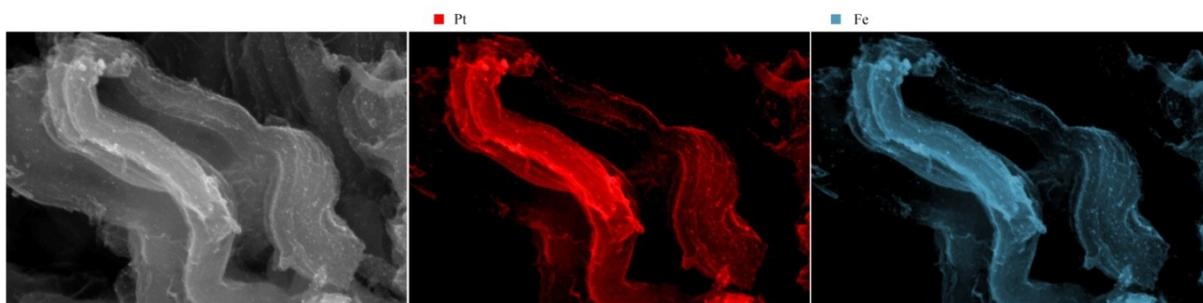


Figura 3.58. Imágenes de mapeo de PtFe/MNC.

La Figura 3.59 muestra imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de magnificación de los electrocatalizadores Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO en las cuales se puede observar una morfología tipo laminar en su soporte catalítico y en todos los casos una moderada dispersión de nanopartículas metálicas sobre su superficie con morfología mayormente esférica así como nanopartículas de forma irregular. Se puede ver claramente en el caso de PtFe/rGO delgadas capas de grafeno que recubren las nanopartículas metálicas. Se comprueba el anclaje de dichas nanopartículas metálicas debido a los grupos oxigenados sobre las delgadas capas de grafeno. Generalmente al incidir el haz de alta energía sobre una muestra de este tipo, las partículas metálicas que no están ancladas tienden a moverse y en todos estos casos, dichas nanopartículas permanecen inamovibles al incidir un haz con alto voltaje.

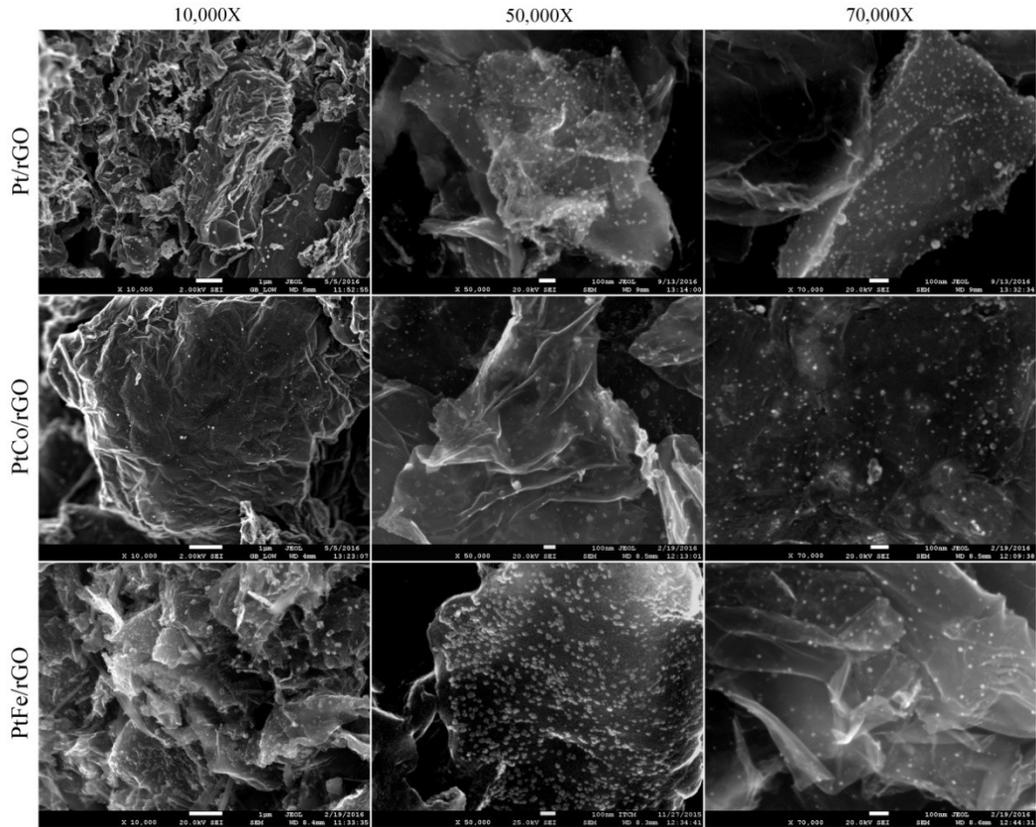


Figura 3.59. Imágenes SEM a 10,000X, 50,000X y 70,000X de Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO.

La figura 3.60 muestra la existencia de una dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (5-16) nm en Pt/rGO, así como delgadas capas de grafeno por encima de nanopartículas de aproximadamente 50 nm en diámetro. Cabe señalar que en algunas partes se detectan nanopartículas metálicas con forma cubica [120].

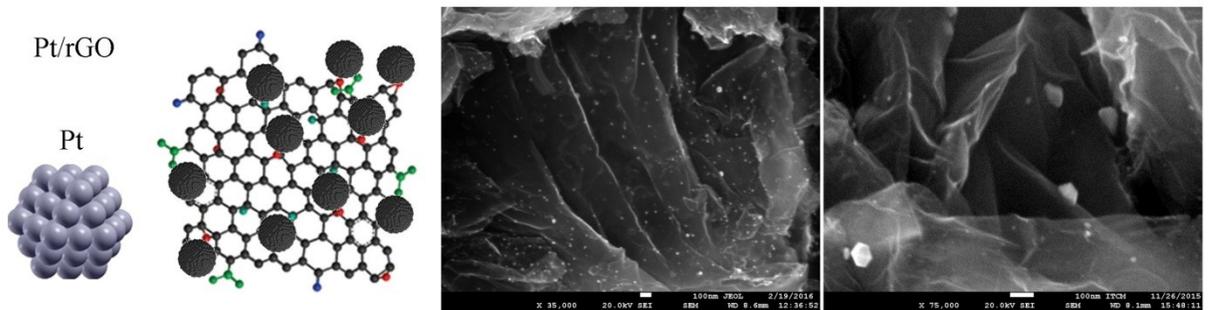


Figura 3.60. Imágenes SEM a 80,000X y 150,000X de Pt/rGO.

Las imágenes de mapeo de Pt/rGO a 110,000X (Figura 3.61) demuestran que las nanopartículas de forma esférica son de Pt puro, además de mostrar una distribución de partículas de menor tamaño que no pueden apreciarse a estos aumentos.

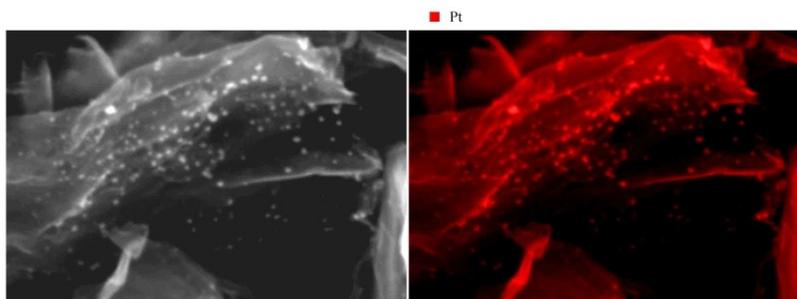


Figura 3.61. Imágenes de mapeo de Pt/rGO.

En el caso del catalizador PtCo/rGO una dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (4-11) nm también puede observarse (Figura 3.62), así como partículas aisladas de aproximadamente 20 nm de diámetro [121].

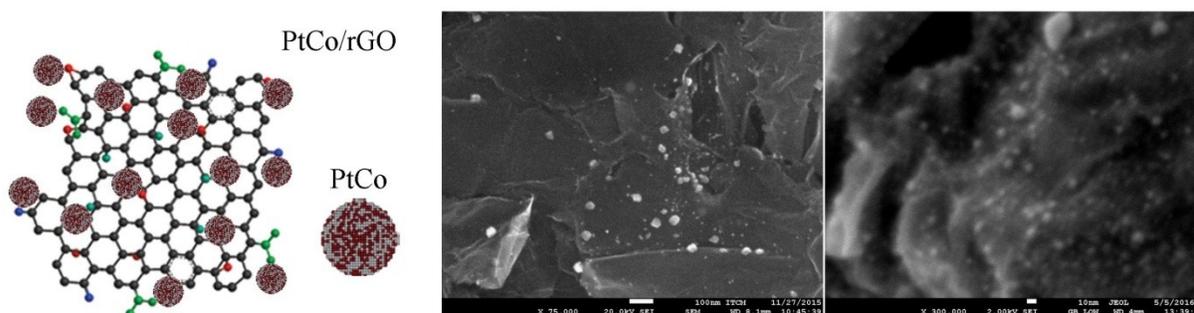


Figura 3.62. Imágenes SEM a 75,000X y 300,000X de PtCo/rGO.

Las imágenes de mapeo de PtCo/rGO a 85,000X (Figura 3.63) muestran la distribución de los metales de transición Pt y Co y la similitud de las imágenes correspondientes a estos metales es un indicativo de que se trata de una aleación PtCo.

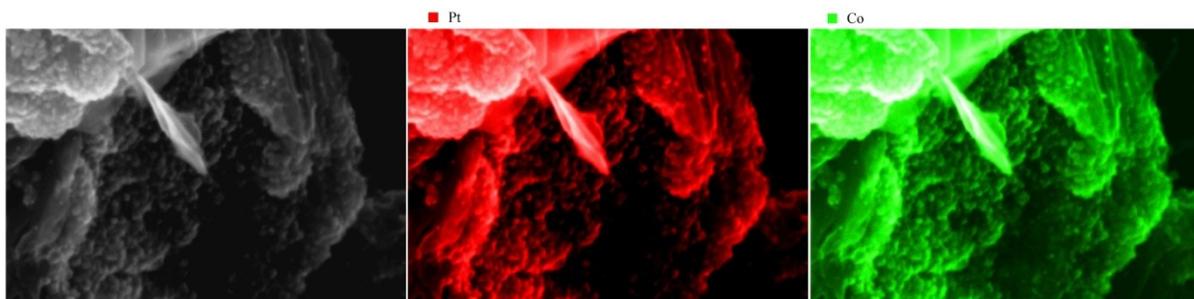


Figura 3.63. Imágenes de mapeo de PtCo/rGO.

El material PtFe/rGO muestra también una alta dispersión de nanopartículas metálicas con una morfología esférica y diámetros en el rango (5-28) nm (Figura 3.64).

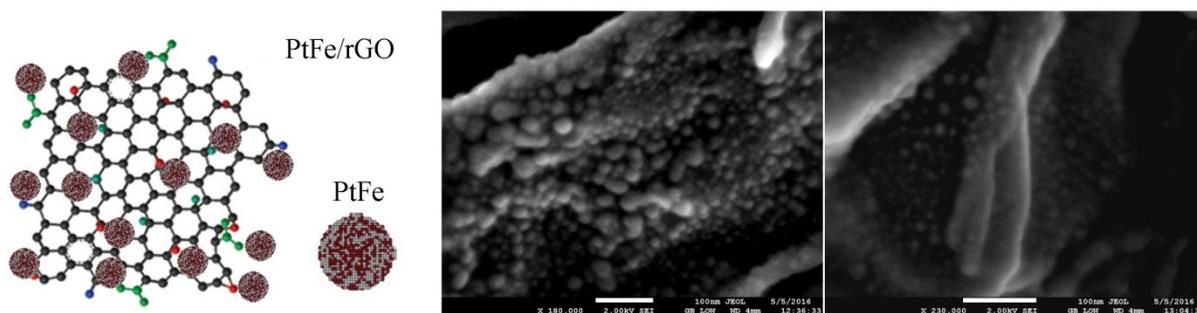


Figura 3.64. Imágenes SEM a 180,000X y 230,000X de PtFe/rGO.

Las imágenes de mapeo de PtFe/rGO a 35,000X (Figura 3.65) muestran la distribución de los metales de transición Pt y Fe y la similitud de las imágenes correspondientes a estos metales es un indicativo de que se trata de una aleación PtFe.

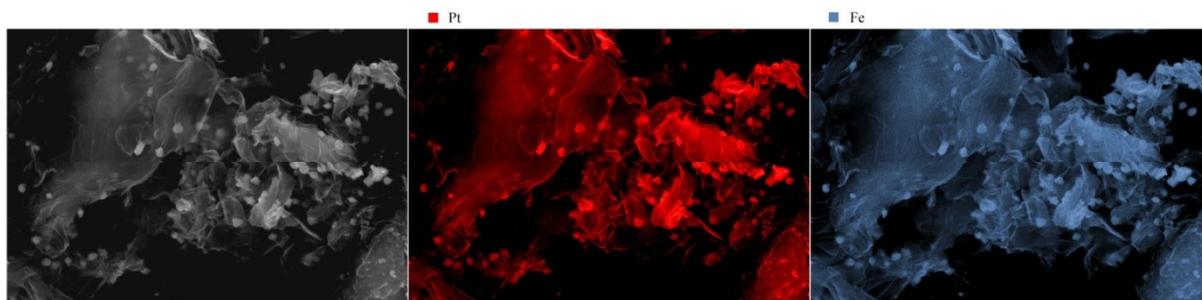


Figura 3.65. Imágenes de mapeo de PtFe/rGO.

3.2.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue aplicada a 200 keV al molde duro SBA-15, MNC, GO y a todos los electrocatalizadores con la finalidad de analizar su microestructura y determinar el tamaño promedio de nanopartícula en el caso de los catalizadores. La Figura 3.66, muestra imágenes HRTEM del molde duro SBA-15 y del soporte catalítico MNC. En el caso del SBA-15, se pueden apreciar los canales o poros pseudocilíndricos corroborando el carácter amorfo de esta mesoestructura, también se puede apreciar el arreglo mesoscópico hexagonal altamente ordenado de poros los cuales miden aproximadamente 6.5 nm en concordancia con los resultados del análisis BET. Para el material MNC un conjunto de nanofibras y nanotubos de carbono de aproximadamente 7 nm

de diámetro pueden observarse lo cual corrobora la estructura micro/nano estructurada de MNC [122-123]. Estas imágenes demuestran la eficiencia del proceso de nanomoldeo al obtener elementos pseudocilíndricos de un diámetro similar al diámetro de los poros del molde duro, al ser removido se obtiene una réplica negativa como lo muestran las imágenes.

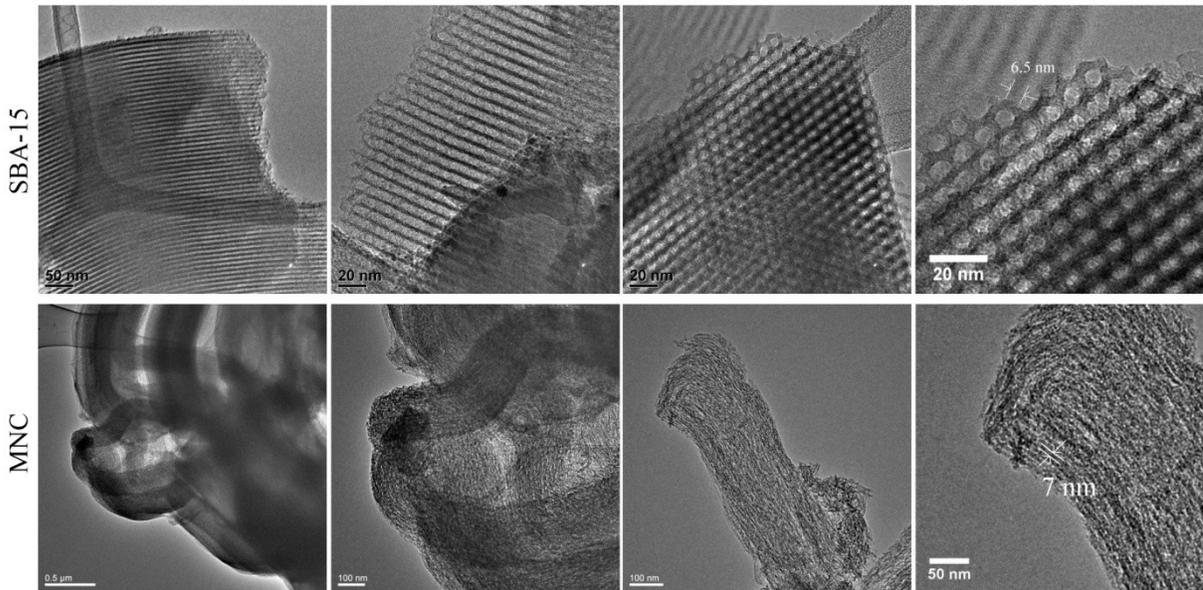


Figura 3.66. Imágenes HRTEM de SBA-15 y MNC.

En la Figura 3.67 se puede apreciar en campo oscuro varias hojas delgadas de óxido de grafeno así como los espesores de delgadas láminas de este material, el cual muestra una distancia interplanar entre las láminas de grafeno de aproximadamente 0.81 nm lo que concuerda con los resultados del análisis de difracción de rayos X [124].

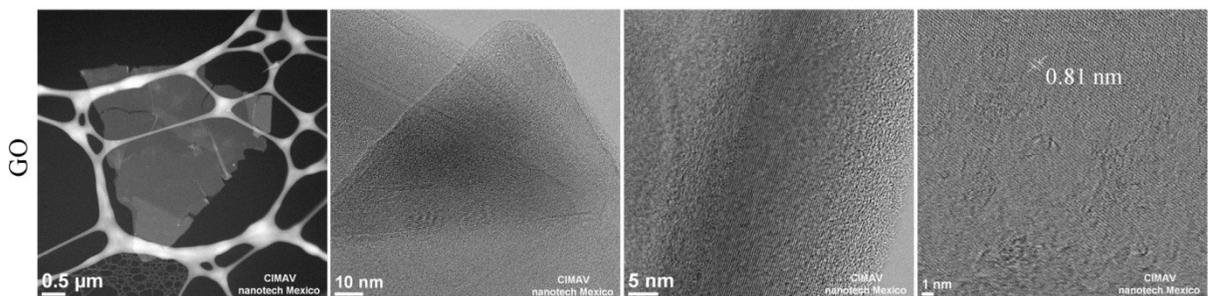


Figura 3.67. Imágenes HRTEM de GO.

Para todos los sistemas de electrocatalizadores, se utilizaron las herramientas de estadística descriptiva análisis de frecuencia y pruebas de normalidad Kolmogorov-Smirnov

del software Origin Pro[®], así como las herramientas del software ImageJ[®] para construir para cada caso una distribución de tamaño de nanopartículas (DTP) haciendo un conteo de 200 nanopartículas utilizando varias imágenes HRTEM. Pt/MNC muestra en sus imágenes HRTEM (Figura 3.68) un sistema de nanopartículas de platino de forma esférica con diámetros en el rango (2-10) nm. Algunas nanopartículas fueron identificadas acorde con la distancia interplanar, por ejemplo la fase cubica centrada en las caras del Pt que corresponde al plano (111) fue identificada con la distancia interplanar 0.231 nm, así como fue corroborada la distancia interplanar correspondiente al carbono en el plano (002) la cual fue de 0.369 nm. Acorde con su DTP, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 7.8 nm [125].

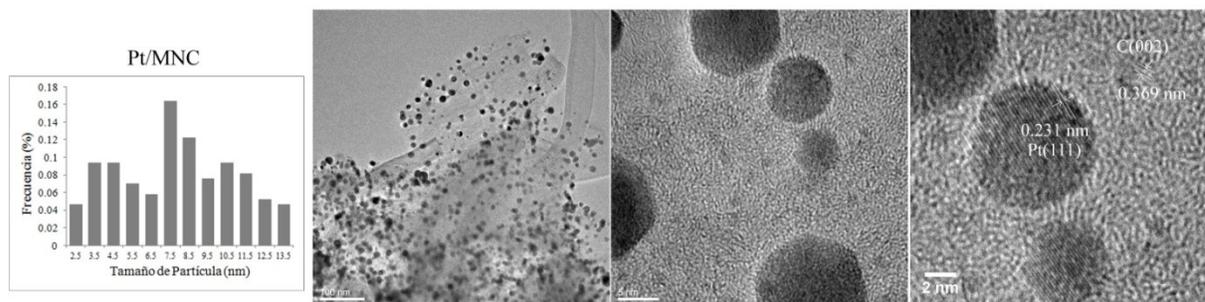


Figura 3.68. Imágenes HRTEM y DTP de Pt/MNC.

La Figura 3.69 muestra imágenes HRTEM en modos campo claro y campo oscuro revelando una alta dispersión de nanopartículas de Pt en su fase cubica centrada en las caras. Los planos Pt(111) y Pt(200) fueron corroborados. Acorde con su DTP mostrando una distribución normal de población, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 2.12 nm [126].

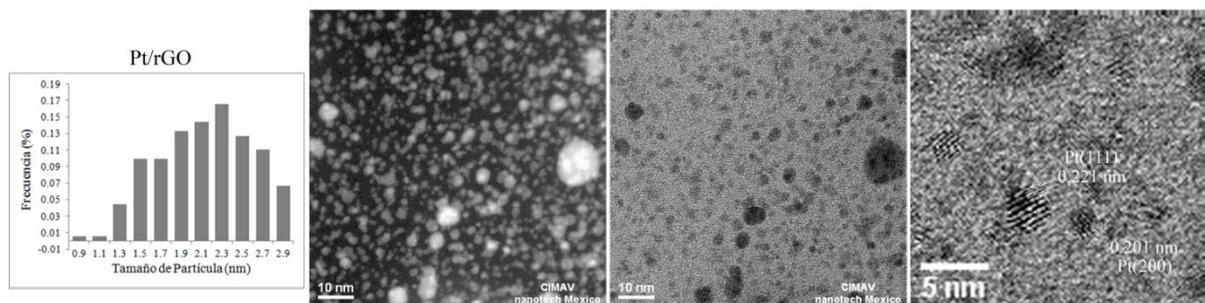


Figura 3.69. Imágenes HRTEM y DTP de Pt/rGO.

La Figura 3.70 muestra imágenes HRTEM en modo campo claro del catalizador PtCo/MNC revelando una alta dispersión de nanopartículas con morfología esférica que

corresponde a la fase cubica de la aleación CoPt_3 . Acorde con su DTP mostrando una distribución normal de población, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 2.5 nm ^[127].

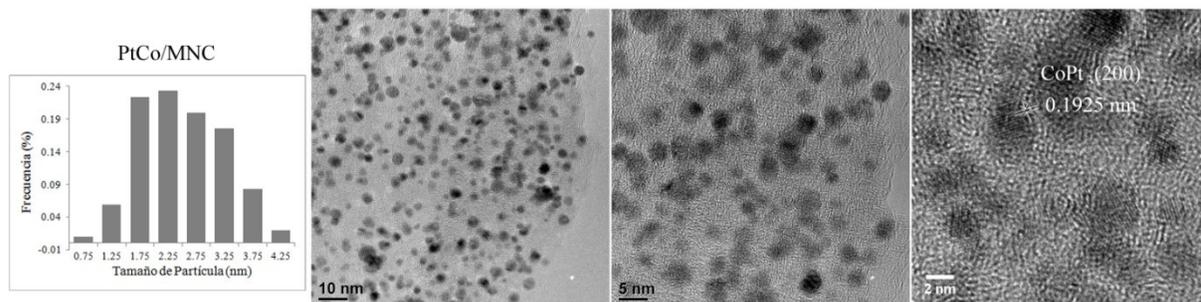


Figura 3.70. Imágenes HRTEM y DTP de PtCo/MNC.

Por su parte, PtCo/rGO muestra en sus imágenes HRTEM (Figura 3.71) también un sistema de nanopartículas de con diámetros en el rango (1-4) nm que corresponde a la fase cubica de la aleación CoPt_3 . Acorde con su DTP mostrando una distribución normal de población, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 2.1 nm ^[128].

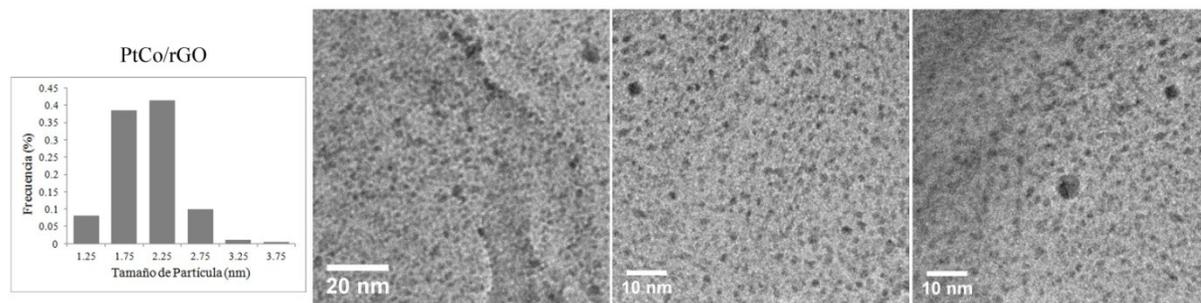


Figura 3.71. Imágenes HRTEM y DTP de PtCo/rGO.

La Figura 3.72 muestra imágenes HRTEM del catalizador PtFe/MNC.

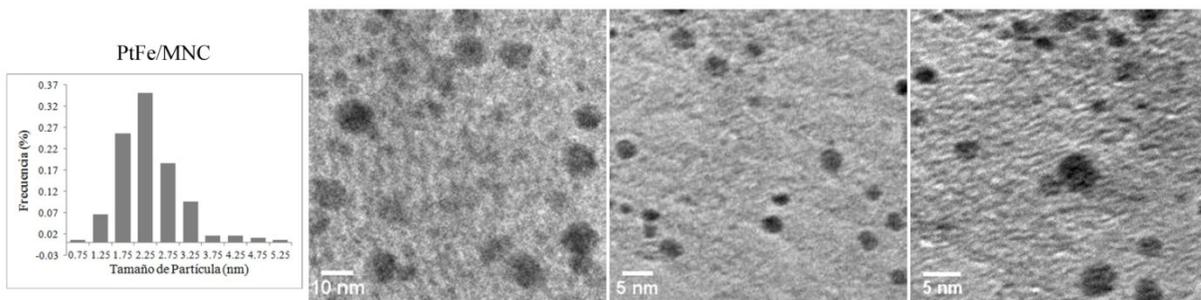


Figura 3.72. Imágenes HRTEM y DTP de PtFe/MNC.

Dichas imágenes en modo campo claro, también muestra un sistema de nanopartículas con morfología esférica con diámetros en el rango (0.7-6) nm que corresponde a la fase tetragonal de la aleación PtFe. Acorde con su DTP mostrando una distribución normal de población, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 2.3 nm ^[129].

La Figura 3.73 muestra imágenes HRTEM en modos campo claro y campo oscuro del catalizador PtFe/rGO revelando una alta dispersión de nanopartículas con morfología esférica que corresponde a la fase tetragonal de la aleación PtFe. Acorde con su DTP mostrando una distribución normal de población, el tamaño promedio de nanopartículas fue de 2.1 nm.

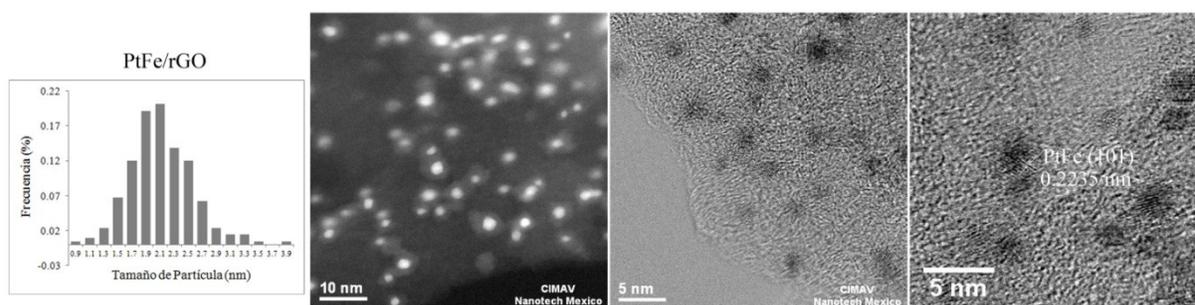


Figura 3.73. Imágenes HRTEM y DTP de PtFe/rGO.

La Tabla 3.23 muestra el resumen de los tamaños promedio de nanocrystal d_{XRD} y de nanopartículas d_{HRTEM} además de los estadísticos involucrados en la estimación de d_{HRTEM} .

Tabla 3.23. Estimación del tamaño promedio de nanocrystal y de nanopartículas para todos los catalizadores.

Material	d_{XRD} (nm)	d_{HRTEM} (nm)	Desviación estándar	Error estándar	Prueba de Kolmogorov-Smirnov	Probabilidad
Pt/rGO	9.94	2.12	0.46215	0.0343	✓	0.8369
Pt/MNC	7.34	7.84	3.0634	0.234	✓	0.4052
PtCo/MNC	2.47	2.50	0.73419	0.0511	✓	0.6208
PtCo/rGO	7.29	2.07	0.48569	0.0343	✓	0.1758
PtFe/MNC	2.01	2.31	0.68042	0.0480	✓	0.13409
PtFe/rGO	5.82	2.12	0.4533	0.0314	✓	0.5621

Acorde con las técnicas de caracterización aplicadas, la descripción de los electrocatalizadores y sus soportes catalíticos se muestra en la siguiente Tabla 3.24.

Tabla 3.24. Resumen de propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados.

Material	Descripción
MNC	Carbono mesoporoso micro/nano estructurado conformado por elementos pseudocilíndricos micrométricos compuestos a su vez de nanofibras y nanotubos de carbono de aproximadamente 7 nm de diámetro recubiertos por delgadas capas de grafeno. Posee una estructura turbostrática intermedia entre carbono amorfo y grafito con cierto grado de grafitización y láminas de grafeno de gran curvatura funcionalizada por los grupos oxigenados carboxilo, carbonilo e hidroxilo. Composición elemental (%wt): Si: 0.21, C: 74.56, O: 24.67, Na: 0.56
GO	Carbono nanoestructurado con morfología laminar formado por hojas de grafeno de baja curvatura oxigenado por los grupos carboxilo, carbonilo, epoxi e hidroxilo. Composición elemental (%wt): C: 59.88, O: 39.60, Mn: 0.15, S: 0.28, K: 0.09
Pt/MNC	Sistema de nanopartículas cristalinas de platino de TPN: 7.8 nm, con fase cubica centrada en las caras altamente disperso sobre carbono micro/nano estructurado. Composición elemental (%wt): C: 63.72, O: 15.23, Pt: 21.05
Pt/rGO	Sistema de nanopartículas cristalinas de platino de TPN: 2.1 nm, con fase cubica centrada en las caras altamente disperso sobre óxido de grafeno reducido. Composición elemental (%wt): C: 63.98, O: 16.28, Pt: 19.74
PtCo/MNC	Sistema de nanopartículas policristalinas de la aleación CoPt ₃ de TPN: 2.5 nm, con fase cubica altamente disperso sobre carbono micro/nano estructurado. Composición elemental (%wt): C: 60.62, O: 14.57, Pt: 19.88 Co: 5.82
PtCo/rGO	Sistema de nanopartículas cristalinas de la aleación CoPt ₃ de TPN: 2.1 nm, con fase cubica altamente disperso sobre óxido de grafeno reducido. Composición elemental: C: 56.41, O: 18.27, Pt: 19.17 Co: 6.15
PtFe/MNC	Sistema de nanopartículas policristalinas de la aleación PtFe de TPN: 2.3 nm, con fase tetragonal altamente disperso sobre carbono micro/nano estructurado. Composición elemental (%wt): C: 60.17, O: 14.19, Pt: 20.30 Fe: 5.34
PtFe/rGO	Sistema de nanopartículas cristalinas de la aleación PtFe de TPN: 2.1 nm, con fase tetragonal altamente disperso sobre óxido de grafeno reducido. Composición elemental (%wt): C: 57.52, O: 16.77, Pt: 19.82 Fe: 5.89

3.3. Mediciones electroquímicas

3.3.1. Voltametría cíclica en 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ y cicleabilidad

En el presente trabajo de investigación, se aplicó la técnica de voltametría cíclica bajo las mismas condiciones de operación, a los soportes catalíticos MNC y GO así como a todos los electrocatalizadores en una celda de tres electrodos usando como electrolito una solución de ácido sulfúrico y metanol (0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH) en una ventana de potencial de -0.2 V a 1 V con una velocidad de barrido de 20mV/s y 20 ciclos.

La Figura 3.74 muestra el comparativo de los voltamperogramas de MNC y Pt/MNC en las condiciones antes descritas. Es evidente la diferencia significativa en relación a la generación de corriente i medida en Amperes versus un barrido de potencial cíclico. Mientras que MNC produce pequeñas cantidades de corriente relacionada con reacciones redox ^[130], Pt/MNC muestra el típico perfil de la electro-oxidación de metanol ^[131].

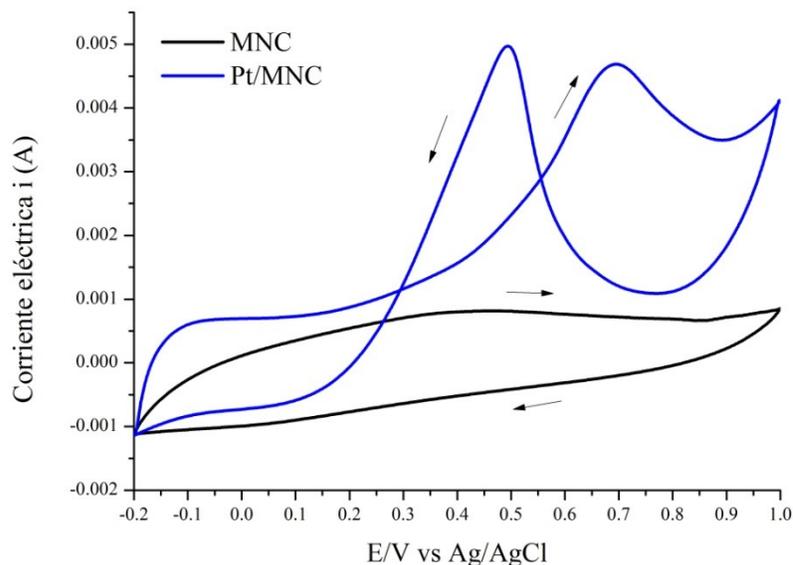


Figura 3.74. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y Pt/MNC en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

La Figura 3.75 muestra el comparativo de los voltamperogramas de GO y Pt/rGO en las mismas condiciones. También es evidente la diferencia significativa entre los materiales en relación a la generación de corriente i . En este caso GO produce muy pequeñas cantidades de

corriente relacionada con reacciones redox ^[130] (mucho menores que las logradas por MNC), mientras que el ECAT Pt/rGO muestra el típico perfil de la electro-oxidación de metanol ^[131]. Demostrando en ambos casos la eficacia de la fase activa conformada por nanopartículas de Pt en relación a la descomposición electro-catalítica del metanol en medio ácido.

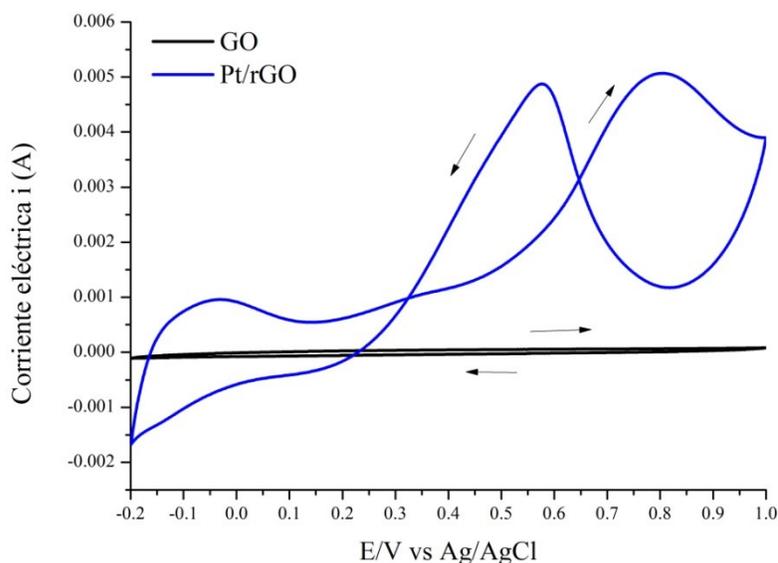


Figura 3.75. Comparativo de los voltamperogramas de GO y Pt/rGO en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

Existe evidentemente una diferencia significativa entre los voltamperogramas de MNC y GO que se puede explicar en función de la presencia de la doble capa eléctrica formada en la interface electrodo-electrolito. Aunque históricamente existe una evolución en la noción de la doble capa, el modelo que mejor se ajusta a los casos dados es el modelo de Helmholtz¹ en el cual la doble capa se refiere a la configuración del acomodamiento de los iones tanto los que se forman por ionización de los grupos funcionales del material depositado en el electrodo de trabajo (soporte catalítico ó ECAT) como los iones presentes en el electrolito (en este caso iones SO₄⁻ y H⁺). La generación mayor de corriente por parte de MNC puede deberse a la diferencia entre las cantidades de oxígeno superficiales en ambos soportes catalíticos, las cuales fueron medidas por la técnica EDS y acorde con los resultados de la técnica XPS, en GO pudieron formarse más grupos carboxilo que grupos hidroxilo evitando la descomposición electroquímica del ion SO₄⁻ (Figura 3.76a), en contraste con MNC en el cual pudieron

¹ Dr. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), médico y físico alemán quien creó la noción de la doble capa eléctrica.

formarse más grupos hidroxilo que grupos carboxilo facilitando la atracción de los iones sulfato (Figura 3.76b) [132-133].

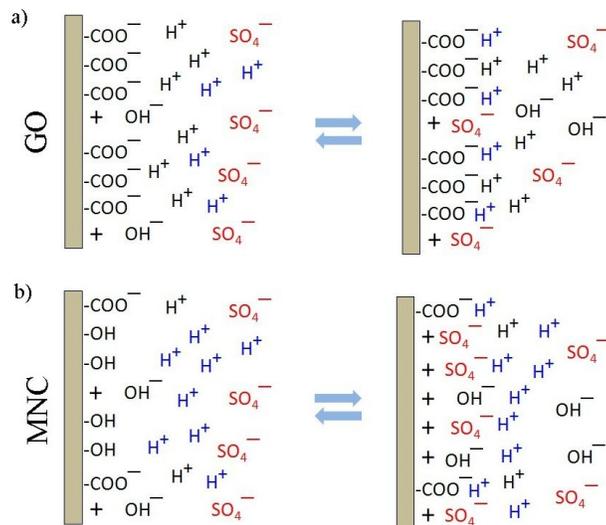


Figura 3.76. Modelo de Helmholtz de la doble capa en la interfase electrodo-electrolito para los soportes a) GO y b) MNC, ambos en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

La Figura 3.77, muestra el comparativo de los voltamperogramas del ECAT Pt/rGO versus el ECAT comercial Pt/C con la misma carga de Pt. Bajo las mismas condiciones de operación en el proceso de voltametría cíclica, la AM_{MAX} respecto a la reacción de oxidación de MeOH (ROM) de Pt/rGO fue 332 mA/mg_{Pt}, 1.8 veces que la obtenida por Pt/C. El índice I_{CO} de Pt/rGO fue de 1.04, 1.44 veces mayor que el logrado por Pt/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las especies carbonáceas intermedias incluyendo CO [134].

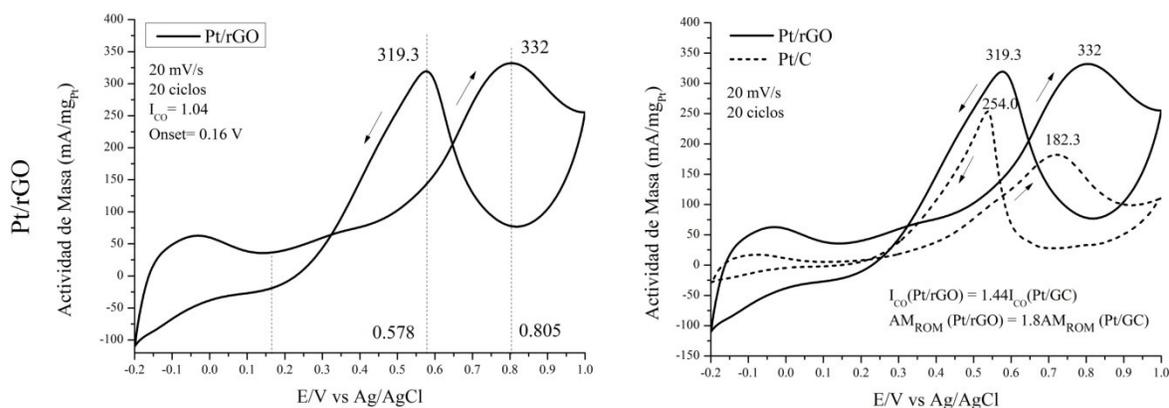


Figura 3.77. Voltamperogramas de Pt/rGO y Pt/C en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

La Figura 3.78, muestra el comparativo de los voltamperogramas del ECAT Pt/MNC versus el ECAT comercial Pt/C con aproximadamente la misma carga de Pt. Bajo las mismas condiciones de operación, la AM_{MAX} de Pt/MNC respecto a la ROM fue 355 mA/mg_{Pt}, 1.9 veces que la obtenida por Pt/C. El índice I_{CO} de Pt/MNC fue de 0.94, 1.3 veces mayor que el logrado por Pt/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las especies carbonáceas intermedias incluyendo CO.

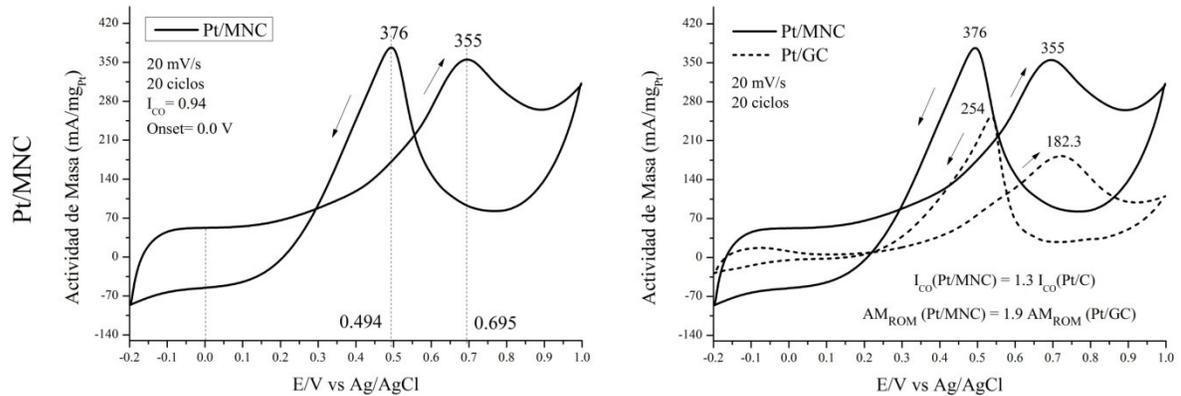


Figura 3.78. Voltamperogramas de Pt/MNC y Pt/C en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

La Figura 3.79 muestra la cicleabilidad de Pt/rGO y Pt/MNC respecto de AM e I_{CO} .

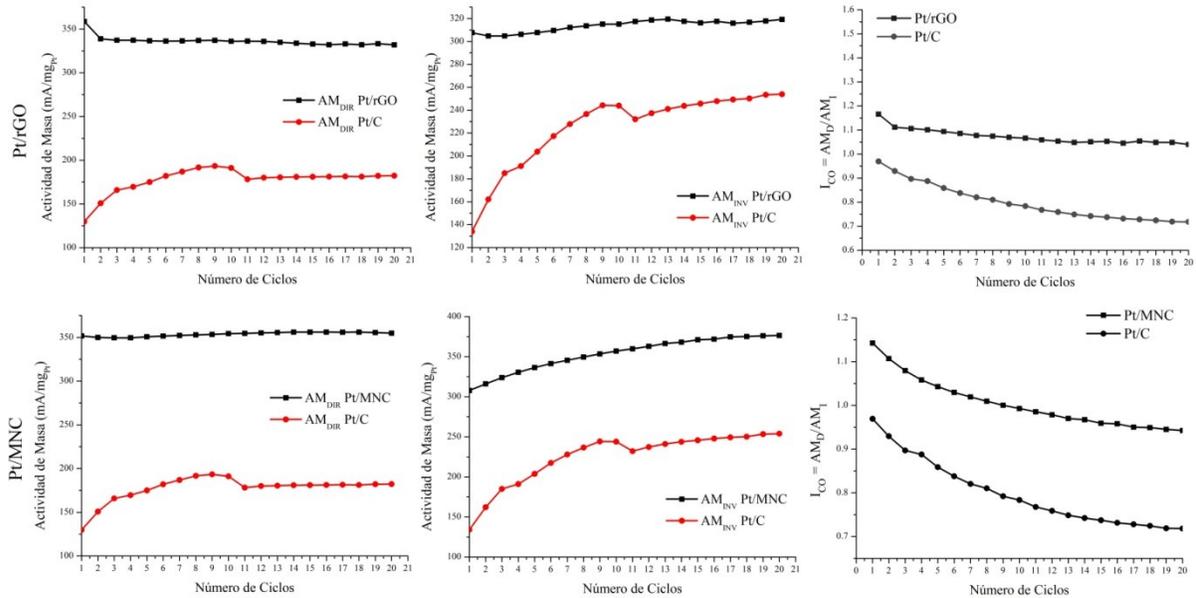


Figura 3.79. Cicleabilidad de Pt/rGO y Pt/MNC respecto de AM e I_{CO} .

Es claro que tanto Pt/rGO como Pt/MNC muestran una mayor estabilidad en la variación de la AM respecto al número de ciclos que la que muestra Pt/C. Por otro lado la variación del índice I_{CO} respecto al número de ciclos de ambos ECAT's Pt/rGO y Pt/MNC se mantiene por encima siempre del ECAT comercial Pt/C ^[135]. Existen varios factores que pueden explicar la diferencia entre las actividades de masa de Pt/rGO y Pt/MNC con respecto a la que obtuvo Pt/C. Por un lado las AM logradas por los dos primeros ECAT's se debe principalmente al mecanismo bifuncional que describe la habilidad del Pt de adsorber grupos hidroxilo (Figura 3.80) logrando con ello la oxidación de las moléculas de CO hacia CO₂ desbloqueando los sitios activos de Pt disponiéndolos para la oxidación de nuevas moléculas de metanol (véase reacciones 1.7 y 1.13, Capítulo 1) ^[131, 136].

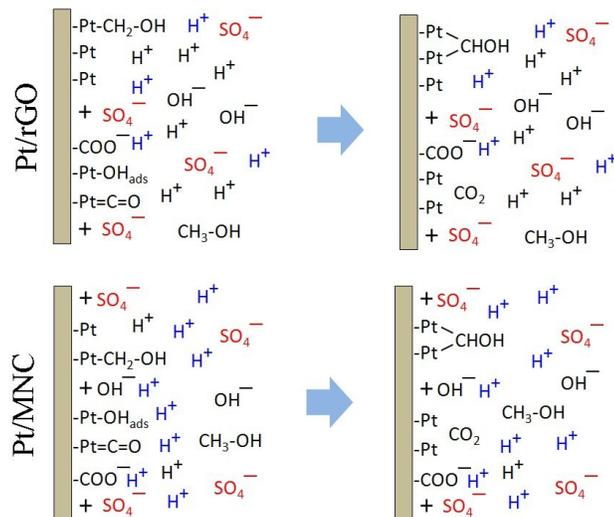


Figura 3.80. Mecanismo bifuncional en la ROM de Pt/rGO y Pt/MNC.

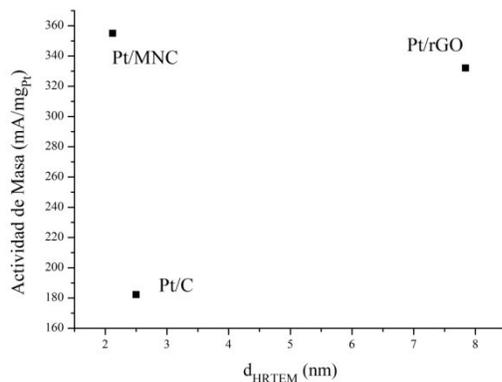


Figura 3.81. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt.

Por otro lado, no se encontró una correlación entre la máxima actividad de masa de los ECAT's Pt/rGO, Pt/MNC y Pt/C (Figura 3.81) además, la estructura cristalina del Pt cúbica centrada en las caras presente en los tres ECAT's no es un factor diferenciador en la AM; sugiriendo con esto que la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la generación de corriente eléctrica. Acorde con los resultados de las técnicas de fisisorción de N_2 , HRTEM, XRD y Raman, respecto a Pt/MNC, las capas de grafeno turbostrático mantienen unidas a las nanofibras y/o nanotubos de carbono de MNC lo que ayuda a la interacción de los electrones en los enlaces π perpendiculares al plano basal del grafeno reduciendo la banda prohibida² e incrementando la conductividad eléctrica conduciendo a una mejora en la transferencia de electrones a través del electrodo de trabajo, además la estructura mesoporosa de MNC produce espacios para el libre tránsito de reactivos, productos y del electrolito mismo ayudando a los sitios activos de Pt a adsorber nuevas moléculas de metanol. Con respecto a Pt/rGO, la reducción del óxido de grafeno en el proceso de síntesis de este ECAT, disminuye la distancia interplanar entre las capas de grafeno en la estructura mesoporosa laminar de GO aumentando la interacción en los enlaces π reduciendo la banda prohibida y ayudando a la conductividad eléctrica y por ende mejorando la transferencia de electrones [137-141], en contraste con el carbono amorfo C (Vulcan XC-72) en Pt/C, en el cual su conductividad eléctrica es baja [142]. La Figura 3.82 muestra las diferentes morfologías de los soportes catalíticos GO, MNC y Vulcan XC-72 (C).

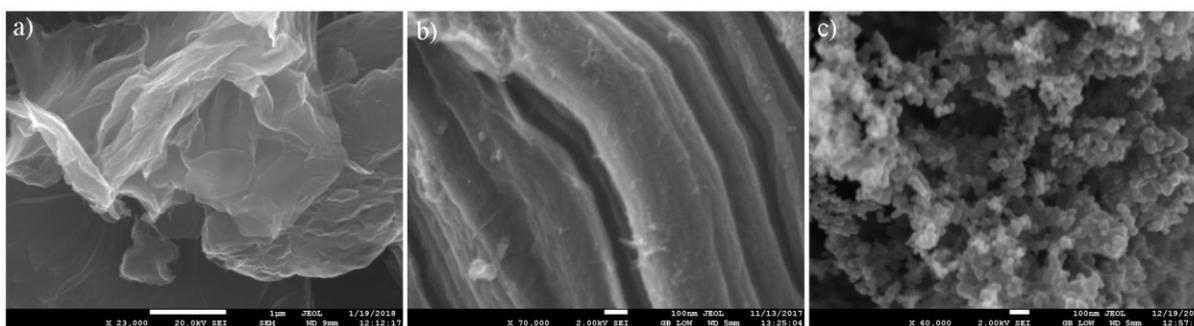
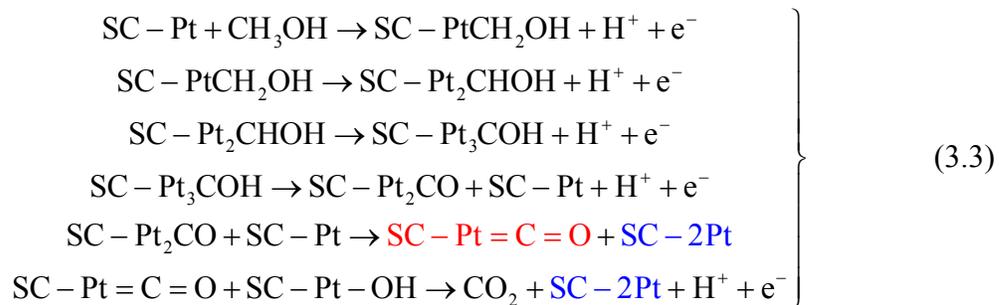


Figura 3.82. Morfologías de a) GO (laminar), b) MNC (tipo “cuerda”) y c) XC-72 (amorfa).

Y aunque no se encontró una correlación entre el tamaño promedio de las nanoparticulas de Pt, el tamaño promedio de éstas si es un factor influyente en la actividad

² Conocida en inglés como “Bandgap”, es el espacio en el rango de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción.

electro-catalítica en la ROM, pero sobre todo su alta dispersión sobre la superficie del soporte catalítico como puede observarse en las Figuras 3.68 y 3.69 que permite una mejor interacción con las moléculas de metanol hacia su electro descomposición ^[143]. Acorde con los resultados XPS sobre el Pt y siguiendo una nomenclatura similar a las reacciones 1.10-1.13 (Capítulo 1), un posible mecanismo de electro-oxidación de metanol en las condiciones dadas es para ambos ECAT's Pt/rGO y Pt/MNC el siguiente:



Donde los subíndices del Pt significan el numero de átomos de Pt a los cuales se adsorben las especies carbonáceas. Aquí se puede ver claramente el mecanismo bifuncional, en el cual el enlace de Pt con la molécula de CO se reconfigura y el grupo hidroxilo adsorbido por otro Pt oxida a las moléculas de CO liberando al Pt (SC-2Pt) para adsorber nuevamente moléculas de metanol. En este modelo no se incluye la posible formación de especies intermedias HCOOH (ácido fórmico) y HCOOCH₃ (metil formato) determinadas en 1984 ^[144] además de CH₂(OCH₃)₂ (dimetoximetano) determinado en 1986 ^[145]. Finalmente el I_{CO} de Pt/MNC fue ligeramente menor al de Pt/rGO debido a una mayor acumulación de especies carbonáceas intermedias durante el BDP que puede ser explicada por la franca competencia en la región de la doble capa entre los iones sulfato SO₄⁻ y las moléculas de metanol adsorbidas por el Pt.

La Figura 3.83 muestra el comparativo de los voltamperogramas de MNC y PtCo/MNC en las condiciones antes descritas. En este caso también es evidente la diferencia significativa en relación a la generación de corriente *i* medida en Amperes versus un barrido de potencial cíclico. Mientras que MNC produce pequeñas cantidades de corriente relacionada con reacciones redox ^[130], PtCo/MNC muestra el típico perfil de la electro-oxidación de metanol ^[131].

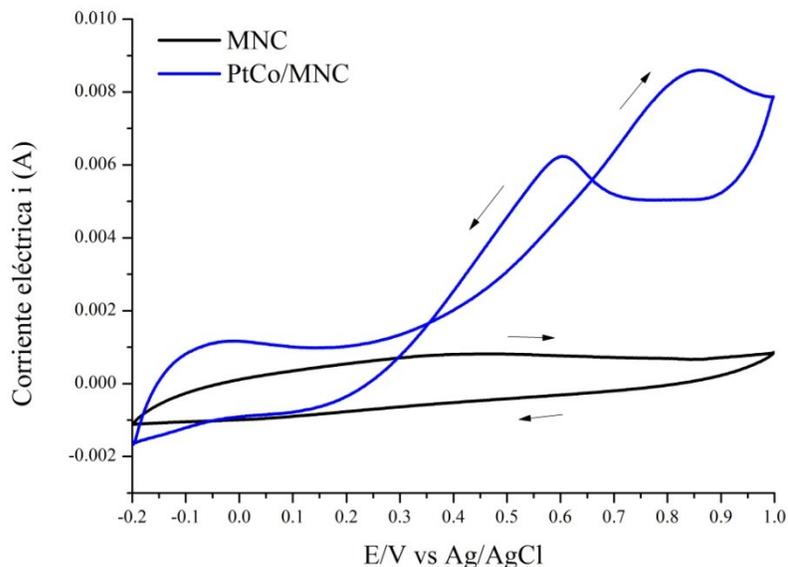


Figura 3.83. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y PtCo/MNC en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

La Figura 3.84 muestra el comparativo de los voltamperogramas de GO y PtCo/rGO en las mismas condiciones. También es evidente la diferencia significativa entre los materiales en relación a la generación de corriente *i*. En este caso GO produce muy pequeñas cantidades de corriente relacionada con reacciones redox ^[130] (mucho menores que las logradas por MNC), mientras que el ECAT PtCo/rGO muestra el típico perfil de la oxidación de metanol ^[131].

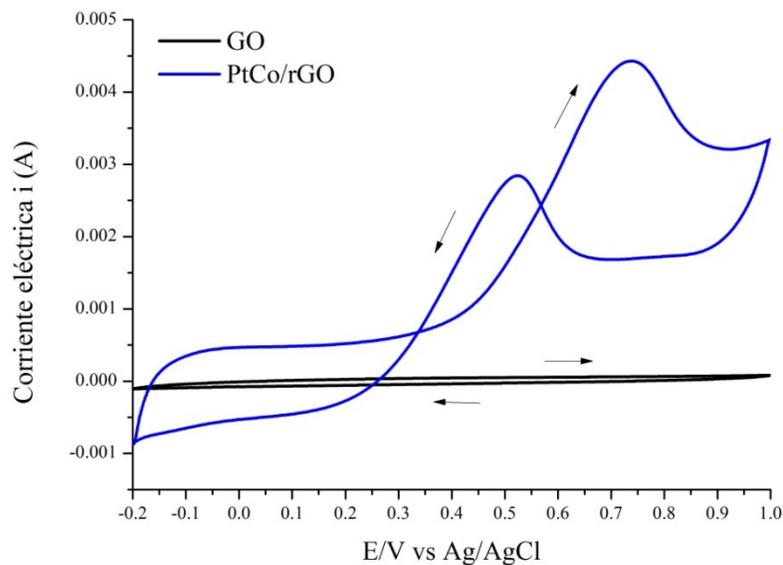


Figura 3.84. Comparativo de los voltamperogramas de GO y PtCo/rGO en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

Lo anterior demuestra en ambos casos la eficacia de la fase activa conformada por nanopartículas de PtCo en relación a la descomposición electro-catalítica del metanol en medio ácido. Es evidente que para ambos ECAT's está presente la doble capa de Helmholtz. La Figura 3.85, muestra el comparativo de los voltamperogramas de PtCo/rGO y PtCo/MNC versus el ECAT comercial PtRu/C con aproximadamente la misma carga de Pt.

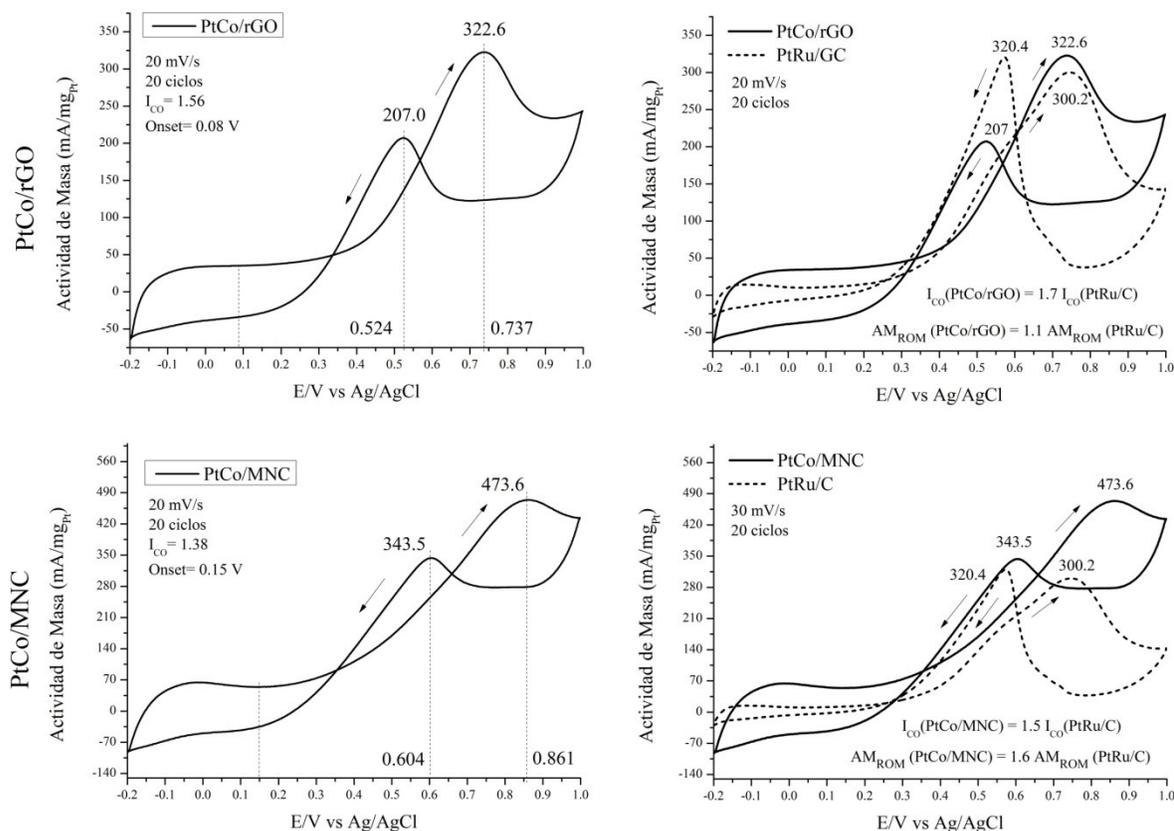


Figura 3.85. Voltamperogramas de PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

Bajo las mismas condiciones de operación en el proceso de voltametría cíclica, la AM_{MAX} respecto a la ROM de PtCo/rGO fue 322.6 mA/mg_{Pt}, 1.1 veces que la obtenida por PtRu/C. El índice I_{CO} de PtCo/rGO fue de 1.56, 1.7 veces mayor que el logrado por PtRu/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las ECI's incluyendo CO; por otro lado, la AM_{MAX} respecto a la ROM de PtCo/MNC fue 473.6 mA/mg_{Pt}, 1.6 veces que la obtenida por PtRu/C. El índice I_{CO} de PtCo/MNC fue de 1.38, 1.5 veces mayor que el logrado por PtRu/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las ECI's incluyendo CO [134].

La Figura 3.86 muestra la cicleabilidad de PtCo/rGO y PtCo/MNC respecto de AM e I_{CO} . Se puede observar para PtCo/rGO una variación monótona creciente de AM_{MAX} respecto al número de ciclos mientras que la variación de AM de PtCo/MNC es ligeramente decreciente, mostrando dos desempeños diferentes que pueden ser atribuidos a la diferencia en la estructura del soporte catalítico. Respecto a I_{CO} , la variación de éste respecto al número de ciclos, se mantiene en ambos casos, mayor que el logrado por PtRu/C. Esto significa que el Co ayuda a la velocidad con la que se liberan los sitios activos del Pt acumulando menos ECI's.

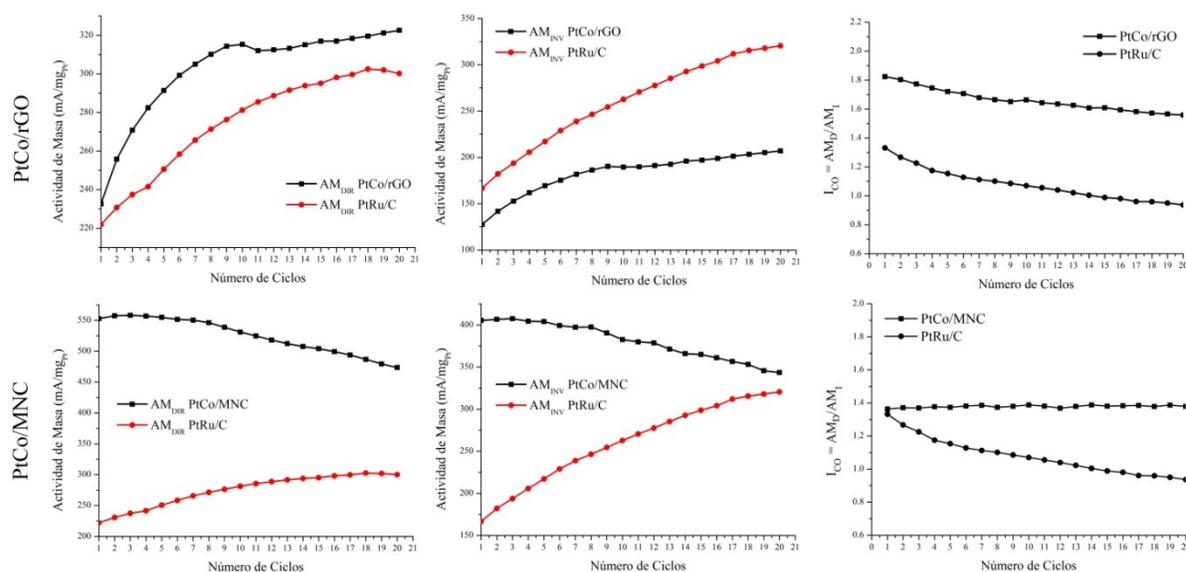


Figura 3.86. Cicleabilidad de PtCo/rGO y PtCo/MNC respecto de AM e I_{CO} .

Existen varios factores que pueden explicar la diferencia entre las actividades de masa de PtCo/rGO y PtCo/MNC con respecto a la que obtuvo PtRu/C. Por un lado las AM logradas por los dos primeros ECAT's se debe principalmente al mecanismo bifuncional que describe la habilidad del Co gracias a sus estados de oxidación Co^{+2} y Co^{+3} (acorde con los resultados de XPS) de adsorber grupos hidroxilo a altos valores de potencial (Figura 3.87) logrando con ello la oxidación de las moléculas de CO hacia CO_2 desbloqueando los sitios activos de Pt disponiéndolos para la oxidación de nuevas moléculas de metanol (véase reacciones 1.6, Capítulo 1) [146]. Por otro lado, no se encontró una correlación entre la máxima actividad de masa de los ECAT's PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C con su d_{HRTEM} (Figura 3.88) además, la estructura cristalina de la aleación PtCo cúbica simple presente en los dos primeros ECAT's difiere de la estructura cúbica centrada en las caras de PtRu [147] y no hay elementos suficientes

para considerarlo como un factor diferenciador en la AM; sugiriendo con esto que la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la generación de corriente eléctrica.

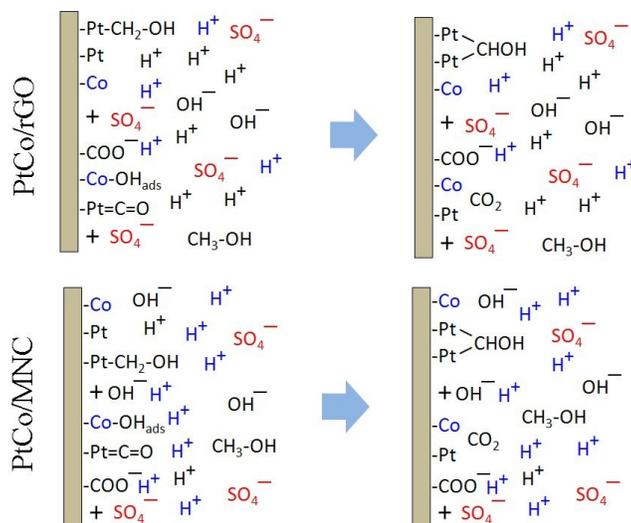


Figura 3.87. Mecanismo bifuncional en la ROM de PtCo/rGO y PtCo/MNC.

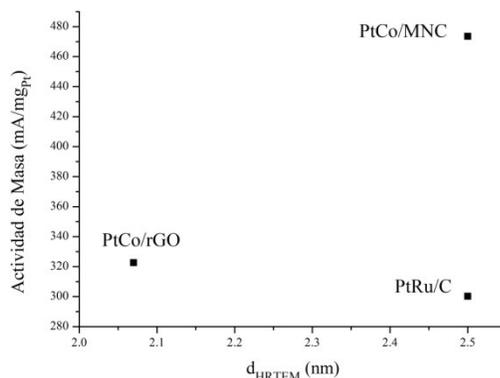
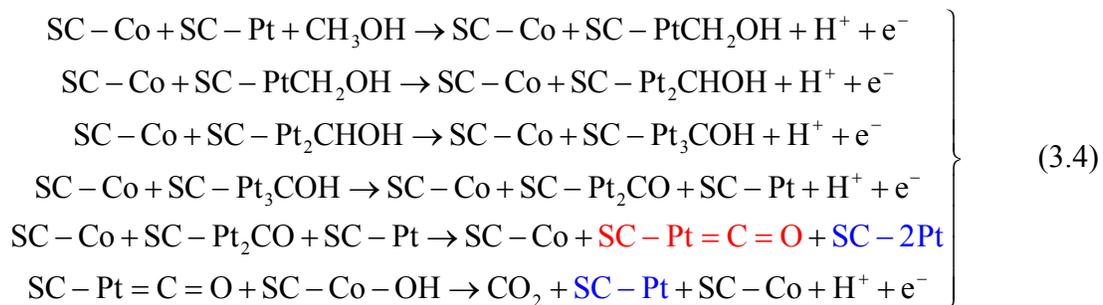


Figura 3.88. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt en PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C.

Siguiendo un razonamiento similar al ECAT Pt/MNC, las capas de grafeno turbostrático que mantienen unidas a las nanofibras y/o nanotubos de carbono de MNC en PtCo/MNC ayuda a la interacción de los electrones en los enlaces π perpendiculares al plano basal del grafeno reduciendo la banda prohibida e incrementando la conductividad eléctrica conduciendo a una mejora en la transferencia de electrones (que provienen de la descomposición de metanol mediante el mecanismo bifuncional) a través del electrodo de trabajo, mientras que la estructura mesoporosa de MNC produce espacios para el libre tránsito de reactivos, productos y del electrolito mismo ayudando a los sitios activos de Pt a seguir

adsorbiendo nuevas moléculas de metanol. Con respecto a PtCo/rGO, la reducción del óxido de grafeno en el proceso de síntesis de este ECAT, disminuye la distancia interplanar entre las capas de grafeno en la estructura mesoporosa laminar de GO aumentando la interacción en los enlaces π , reduciendo la banda prohibida y ayudando a la conductividad eléctrica y por ende mejorando la transferencia de electrones ^[137-141], en contraste con el carbono amorfo C (XC-72) en PtRu/C, en el cual su conductividad eléctrica es baja ^[142].

Y aunque en estos casos tampoco se encontró una correlación entre el tamaño promedio de las nanopartículas de Pt y la actividad de masa AM para PtCo/MNC, PtCo/rGO y PtRu/C, el tamaño promedio de éstas si es un factor influyente en la actividad electro-catalítica en la ROM, pero sobre todo su alta dispersión sobre la superficie del soporte catalítico como puede observarse en las Figuras 3.70 y 3.71 que permite una mejor interacción con las moléculas de metanol hacia su electro descomposición ^[143]. Acorde con los resultados XPS sobre el Pt y siguiendo una nomenclatura similar a las reacciones 1.10-1.13 (Capítulo 1), un posible mecanismo de electro-oxidación de metanol en las condiciones dadas es para ambos ECAT's PtCo/rGO y PtCo/MNC el siguiente:



Aquí se puede ver claramente el mecanismo bifuncional, en el cual el enlace de Pt con la molécula de CO se reconfigura y el grupo hidroxilo adsorbido por un átomo de Co oxida a las moléculas de CO liberando al Pt (SC-Pt) para adsorber nuevamente moléculas de metanol. En este modelo no se incluye la posible formación de especies intermedias HCOOH, HCOOCH₃ y CH₂(OCH₃)₂ ^[144-145]. Finalmente el I_{CO} de PtCo/MNC fue ligeramente menor al de PtCo/rGO debido a una mayor acumulación de especies carbonáceas intermedias durante el BDP que puede ser explicada por la franca competencia en la región de la doble capa entre los iones sulfato SO₄⁻ y las moléculas de metanol adsorbidas por el Pt.

La Figura 3.89 muestra el comparativo de los voltamperogramas a 20 ciclos de MNC y PtFe/MNC en las condiciones antes descritas. En este caso también es evidente la diferencia significativa en relación a la generación de corriente i medida en Amperes versus un barrido de potencial cíclico. Mientras que MNC produce pequeñas cantidades de corriente relacionada con reacciones redox ^[130], PtFe/MNC muestra el típico perfil de la electro-oxidación de metanol ^[131].

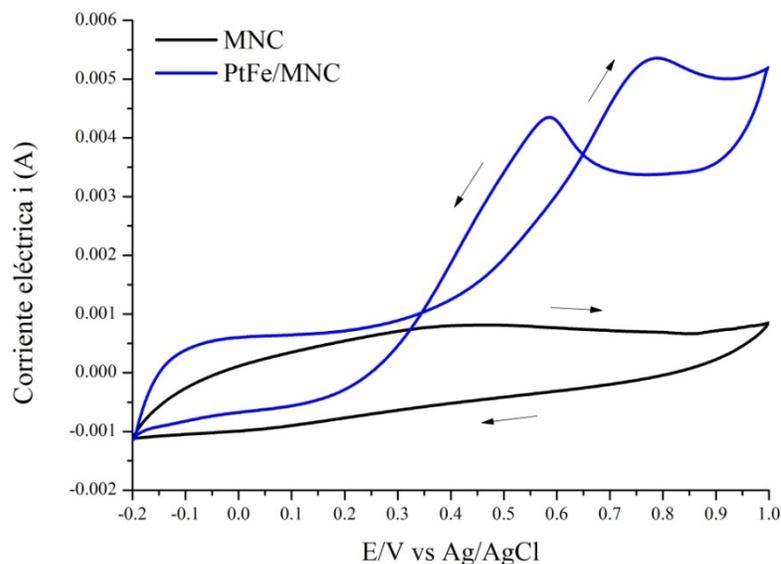


Figura 3.89. Comparativo de los voltamperogramas de MNC y PtFe/MNC en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

La Figura 3.90 muestra el comparativo de los voltamperogramas de GO y PtFe/rGO en las mismas condiciones. También es evidente la diferencia significativa entre los materiales en relación a la generación de corriente i . En este caso GO produce muy pequeñas cantidades de corriente relacionada con reacciones redox ^[130] (mucho menores que las logradas por MNC), mientras que el ECAT PtFe/rGO muestra el típico perfil de la oxidación de metanol ^[131].

Lo anterior demuestra en ambos casos la eficacia de la fase activa conformada por nanopartículas de PtFe en relación a la descomposición electro-catalítica del metanol en medio ácido. Es evidente que para ambos ECAT's está presente la doble capa de Helmholtz. La Figura 3.91, muestra el comparativo de los voltamperogramas de PtFe/rGO y PtFe/MNC versus el ECAT comercial PtRu/C con aproximadamente la misma carga de Pt.

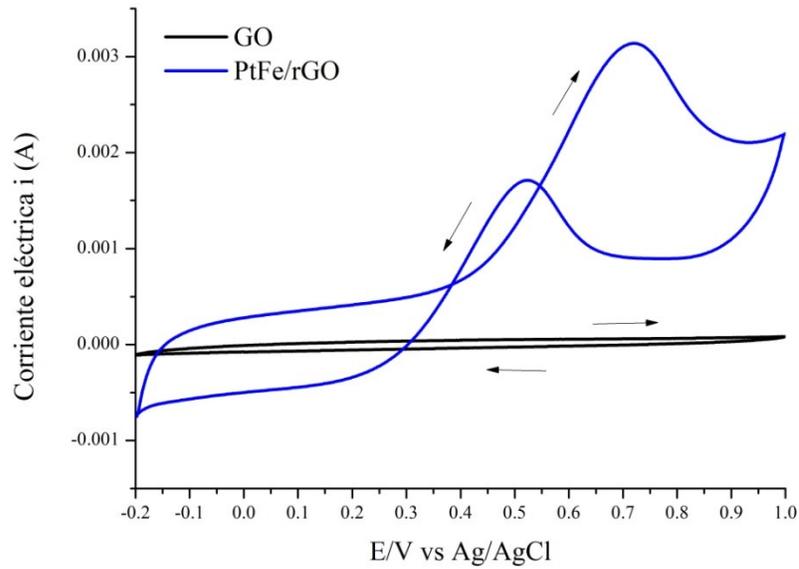


Figura 3.90. Comparativo de los voltamperogramas de GO y PtFe/rGO en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 20 ciclos y 20 mV/s.

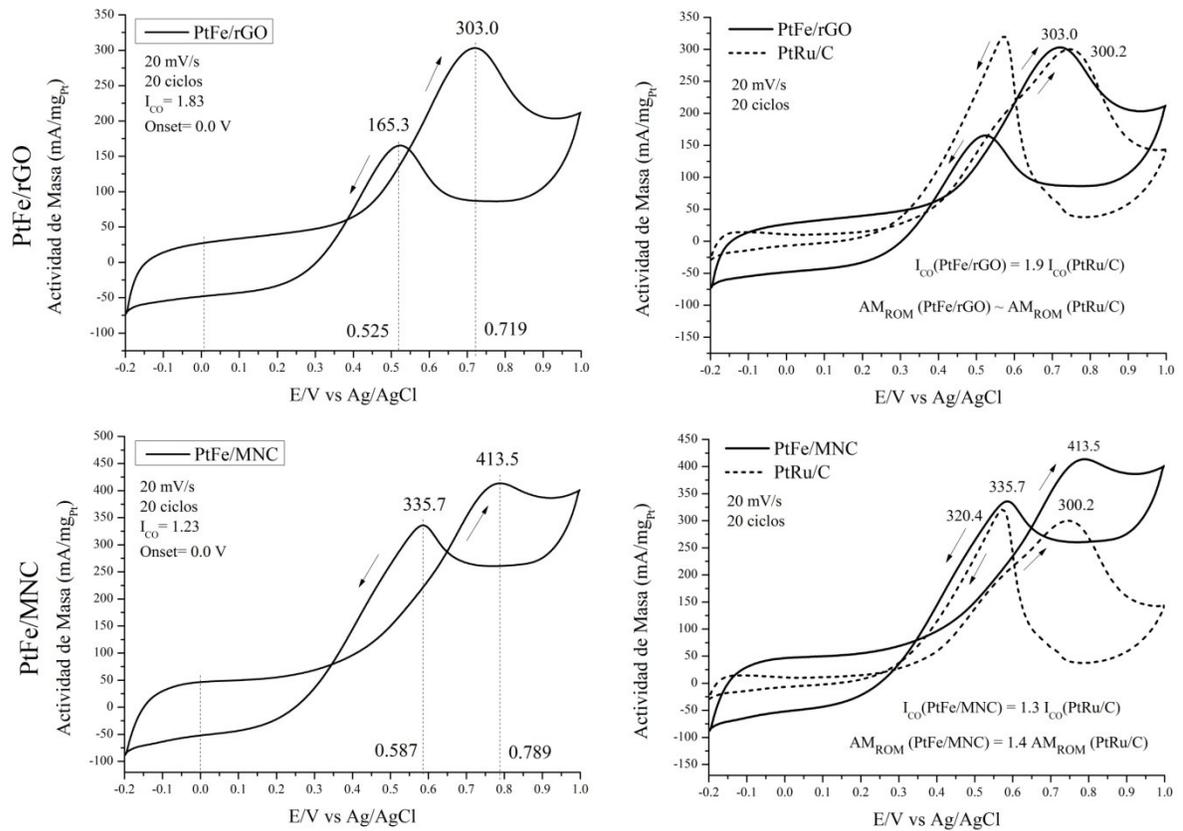


Figura 3.91. Voltamperogramas de PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

Bajo las mismas condiciones de operación en el proceso de voltametría cíclica, la AM_{MAX} respecto a la ROM de PtFe/rGO fue 303 mA/mg_{Pt}, aproximadamente igual a la obtenida por PtRu/C. El índice I_{CO} de PtFe/rGO fue de 1.83, 1.9 veces mayor que el logrado por PtRu/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las ECI's incluyendo CO; por otro lado, la AM_{MAX} respecto a la ROM de PtFe/MNC fue 413.5 mA/mg_{Pt}, 1.4 veces que la obtenida por PtRu/C. El índice I_{CO} de PtFe/MNC fue de 1.23, 1.3 veces mayor que el logrado por PtRu/C, lo cual indica una mayor tolerancia hacia las ECI's incluyendo CO [134]. La Figura 3.92 muestra la cicleabilidad de PtFe/rGO y PtFe/MNC respecto de AM e I_{CO} . Se puede observar para PtFe/rGO una variación creciente y asintótica de AM_{MAX} respecto al número de ciclos mientras que la variación de AM de PtFe/MNC es decreciente con ligera variación respecto al número de ciclos, lo que denota dos desempeños diferentes que pueden ser atribuidos a la diferencia en la estructura del soporte catalítico. Respecto a I_{CO} , la variación de éste respecto al número de ciclos, se mantiene en ambos casos, mayor que el logrado por PtRu/C. Esto significa que el Fe ayuda a la velocidad con la que se liberan los sitios activos del Pt acumulando menos ECI's.

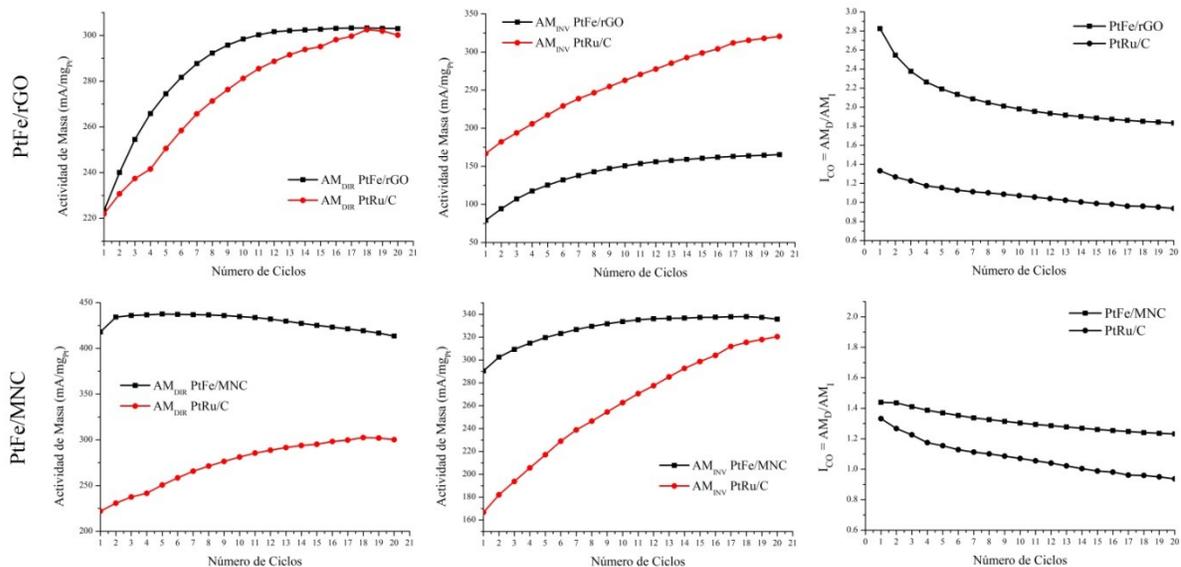


Figura 3.92. Cicleabilidad de PtFe/rGO y PtFe/MNC respecto de AM e I_{CO} .

Existen varios factores que pueden explicar la diferencia entre las actividades de masa de PtFe/rGO y PtFe/MNC con respecto a la que obtuvo PtRu/C. Por un lado las AM logradas por los dos primeros ECAT's se debe al mecanismo bifuncional que describe la habilidad del

Fe gracias a sus estados de oxidación Fe^{+2} y Fe^{+3} (acorde con los resultados de XPS) de adsorber grupos hidroxilo a altos valores de potencial (Figura 3.93) logrando con ello la oxidación de las moléculas de CO hacia CO_2 desbloqueando los sitios activos de Pt disponiéndolos para la oxidación de nuevas moléculas de metanol (véase reacciones 1.6, Capítulo 1) ^[146].

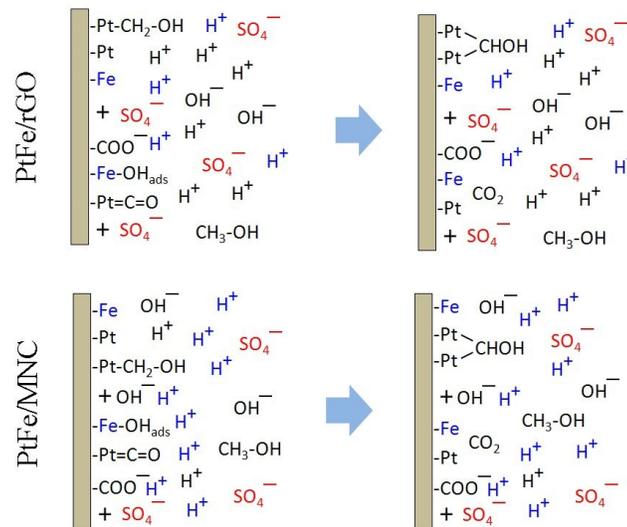


Figura 3.93. Mecanismo bifuncional en la ROM de PtFe/rGO y PtFe/MNC.

Por otro lado, no se encontró una correlación entre la máxima actividad de masa de los ECAT's PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C y el tamaño promedio de las nanopartículas PtFe y PtRu (Figura 3.94).

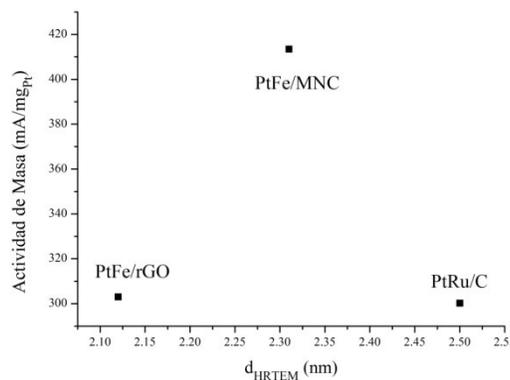
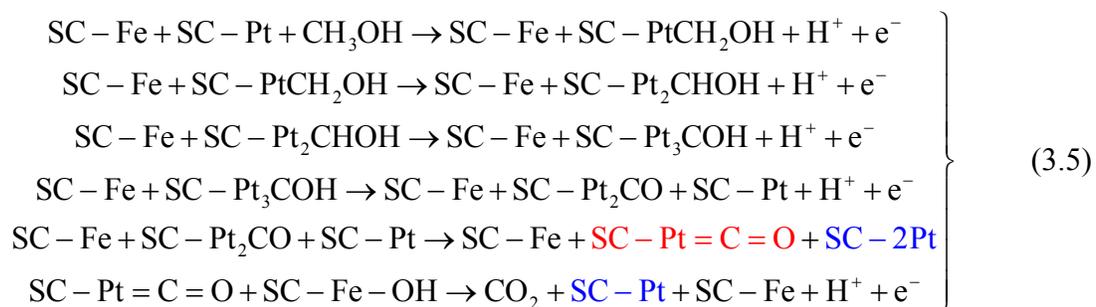


Figura 3.94. Actividad de masa versus tamaño promedio de nanopartículas de Pt en PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C.

Además, la estructura cristalina de la aleación PtFe tetragonal presente en los dos primeros ECAT's difiere de la estructura cúbica centrada en las caras de PtRu^[147] y no hay elementos suficientes para considerarlo como un factor diferenciador en la AM; sugiriendo con esto que la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la generación de corriente eléctrica.

Al igual que en los casos de los ECAT's Pt/MNC y PtCo/MNC, las capas de grafeno turbostrático que mantienen unidas a las nanofibras y/o nanotubos de carbono de MNC en PtFe/MNC ayuda a la interacción de los electrones en los enlaces π perpendiculares al plano basal del grafeno reduciendo la banda prohibida e incrementando la conductividad eléctrica conduciendo a una mejora en la transferencia de electrones (que provienen de la descomposición de metanol mediante el mecanismo bifuncional) a través del electrodo de trabajo, mientras que la estructura mesoporosa de MNC produce espacios para el libre tránsito de reactivos, productos y del electrolito mismo ayudando a los sitios activos de Pt a seguir adsorbiendo nuevas moléculas de metanol. Similar a los casos de Pt/rGO y PtCo/rGO, la reducción del óxido de grafeno en el proceso de síntesis de PtFe/rGO, disminuye la distancia interplanar entre las capas de grafeno en la estructura mesoporosa laminar de GO aumentando la interacción en los enlaces π , reduciendo la banda prohibida y ayudando a la conductividad eléctrica y por ende mejorando la transferencia de electrones^[137-141], en contraste con el carbono amorfo C (XC-72) en PtRu/C, en el cual su conductividad eléctrica es baja^[142].

Y aunque en estos casos tampoco se encontró una correlación entre el tamaño promedio de las nanopartículas de Pt y la actividad de masa AM para PtFe/MNC, PtFe/rGO y PtRu/C, el tamaño promedio de éstas en forma individual, si es un factor influyente en la actividad electro-catalítica en la ROM, pero sobre todo su alta dispersión sobre la superficie del soporte catalítico como puede observarse en las Figuras 3.72 y 3.73 que permite una mejor interacción con las moléculas de metanol hacia su electro descomposición^[143]. Acorde con los resultados XPS sobre el Pt y Fe y siguiendo una nomenclatura similar a las reacciones 1.10-1.13 (Capítulo 1), un posible mecanismo de electro-oxidación de metanol en las condiciones dadas es para ambos ECAT's PtFe/rGO y PtFe/MNC el siguiente:



Aquí se puede ver claramente el mecanismo bifuncional, en el cual el enlace de Pt con la molécula de CO se reconfigura y el grupo hidroxilo adsorbido por un átomo de Fe oxida a las moléculas de CO liberando al Pt (SC-Pt) para adsorber nuevamente moléculas de metanol. En este modelo no se incluye la posible formación de especies intermedias HCOOH, HCOOCH₃ y CH₂(OCH₃)₂ [144-145]. Finalmente el I_{CO} de PtFe/MNC fue ligeramente menor al de PtFe/rGO debido a una mayor acumulación de especies carbonáceas intermedias durante el BDP que puede ser explicada por la franca competencia en la región de la doble capa entre los iones sulfato SO₄⁻ y las moléculas de metanol adsorbidas por el Pt. Finalmente el PIOM para todos los catalizadores se encuentra en el rango de (0-0.16) V. La Tabla 3.25, muestra los principales parámetros electroquímicos para todos los ECAT's incluyendo a los catalizadores comerciales Pt/C y PtRu/C.

Tabla 3.25. Parámetros electroquímicos de todos los ECAT's en el proceso de voltametría cíclica a 20 mV/s, 20 ciclos en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

Material	PIOM (V)	BDP		BIP		I _{CO}
		V _{AMMDIR} (V)	AM _{MDIR} (mA/mg _{Pt})	V _{AMMINV} (V)	AM _{MINV} (mA/mg _{Pt})	
Pt/C	0.13	0.722	182.3	0.538	254.0	0.71
Pt/rGO	0.16	0.805	332.0	0.578	319.3	1.04
Pt/MNC	0.0	0.695	355.0	0.494	376.0	0.94
PtRu/C	0.07	0.745	300.2	0.573	320.4	0.94
PtCo/rGO	0.08	0.737	322.6	0.524	207.0	1.56
PtCo/MNC	0.15	0.861	473.6	0.604	343.5	1.38
PtFe/rGO	0.0	0.719	303.0	0.525	165.3	1.83
PtFe/MNC	0.0	0.789	413.5	0.587	335.7	1.23

3.3.2. Voltametría cíclica en 0.5M H₂SO₄

La técnica electroquímica de voltametría cíclica usando una celda de tres electrodos y una solución 0.5M H₂SO₄ como electrolito, se aplicó con el fin de determinar el área superficial electroquímicamente activa (ASEA, [=] m²/g) cuyo valor se calcula mediante la fórmula:

$$ASEA = \frac{\int idV}{v \cdot Q_0^H \cdot \sigma_{Pt}} \quad (3.6)$$

donde i es la corriente (mA), v la velocidad de barrido (V/s), Q_0^H la carga necesaria para desorber/adsorber una monocapa de iones H⁺ y σ_{Pt} la densidad superficial (g/cm²). La magnitud σ_{Pt} , se calcula con base en la cantidad aproximada de la masa de platino m_{Pt} en el electrodo de trabajo y el área geométrica del mismo (7.07×10^{-6} m²); para todos los casos m_{Pt} tendrá un valor aproximado de 26.188 µg; la integral $\int idV$ que se denotará por Q , medida en mC, es numéricamente igual al promedio de las cargas de adsorción y desorción acorde con las áreas sombreadas en la Figura 1.42 (Véase Pág. 54, Capítulo 1) [148-149]. El área de superficie geométrica (ASG, [=] m²/g) se calculará considerando a las nanopartículas metálicas como esferas ideales cuyo valor del diámetro se tomará como d_{HRTEM} . ASG se mide mediante la fórmula [150]:

$$ASG = \frac{6000}{\rho_{Pt} \cdot d_{HRTEM}} \quad (3.7)$$

donde ρ_{Pt} tiene un valor de 21.4 g/cc y d_{HRTEM} [=] nm. Considerando que existe una relación molar 1:1 entre las nanopartículas en aleación y tomando en cuenta a éstas como arreglos cristalinos de átomos de igual tamaño, se tomará la mitad de este valor para el cálculo del % de utilización de Pt que se estimará mediante la fórmula [151]:

$$\%Pt = \Theta = \frac{ASEA}{ASG} \times 100 \quad (3.8)$$

La Figura 3.95, muestra los voltamperogramas en 0.5M H₂SO₄ de los ECAT's Pt/rGO, Pt/MNC y su contraparte comercial Pt/C, donde se pueden observar las áreas sombreadas correspondientes a las zonas en la adsorción y desorción de los iones H⁺.

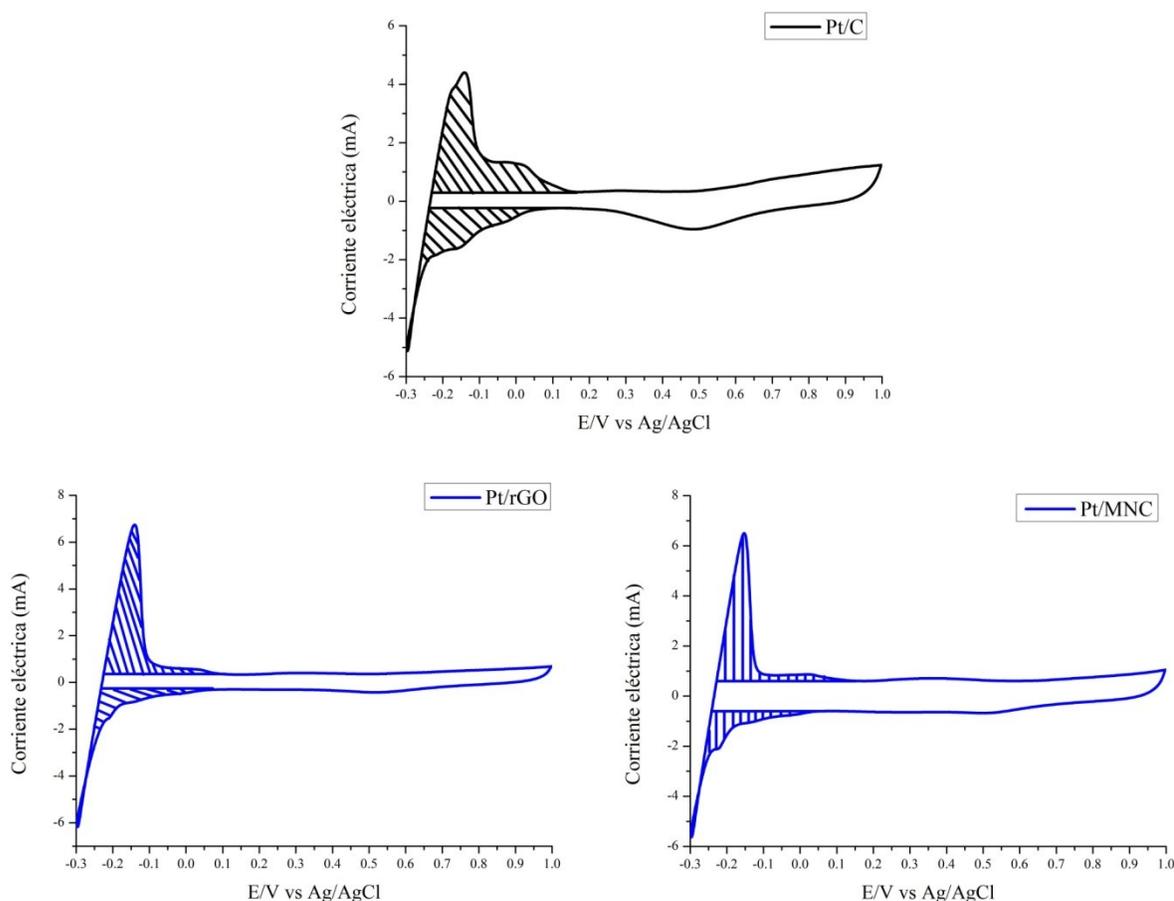


Figura 3.95. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H₂SO₄ de Pt/rGO, Pt/MNC y Pt/C.

Acorde con las investigaciones del Dr. Parasuraman Selvam y col. (2012) ^[152], el d_{HRTEM} de Pt/C fue de 4.9 nm. Para los tres ECAT's se asumirán $\sigma_{\text{Pt}} = 3.705 \text{ g/m}^2$, $v = 0.02 \text{ V/s}$ y $Q_0^{\text{H}} = 0.21 \text{ mC}$. Para Pt/rGO, Pt/MNC y Pt/C, los valores de Q fueron 0.30862849, 0.269381225 y 0.395968866 mC respectivamente; los valores de ASEA fueron 19.83, 17.31 y 25.95 m²/g respectivamente; los valores de ASG fueron 132.25, 35.76 y 57.21 m²/g respectivamente, luego entonces los porcentajes de utilización de Pt fueron 15, 48.4 y 44.5% respectivamente. Aunque existe una correlación obvia entre ASG y d_{HRTEM} por la ecuación (3.7), no la hay entre ASEA y d_{HRTEM} lo que sugiere nuevamente que la naturaleza de la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la estimación del ASEA además de la competencia entre los iones SO₄⁻² y los iones H⁺ que son adsorbidos por el Pt. La Figura 3.96, muestra los voltamperogramas en 0.5M H₂SO₄ de los ECAT's PtCo/rGO,

PtCo/MNC y su contraparte comercial PtRu/C, donde se pueden observar las áreas sombreadas correspondientes a las zonas en la adsorción y desorción de los iones H^+ .

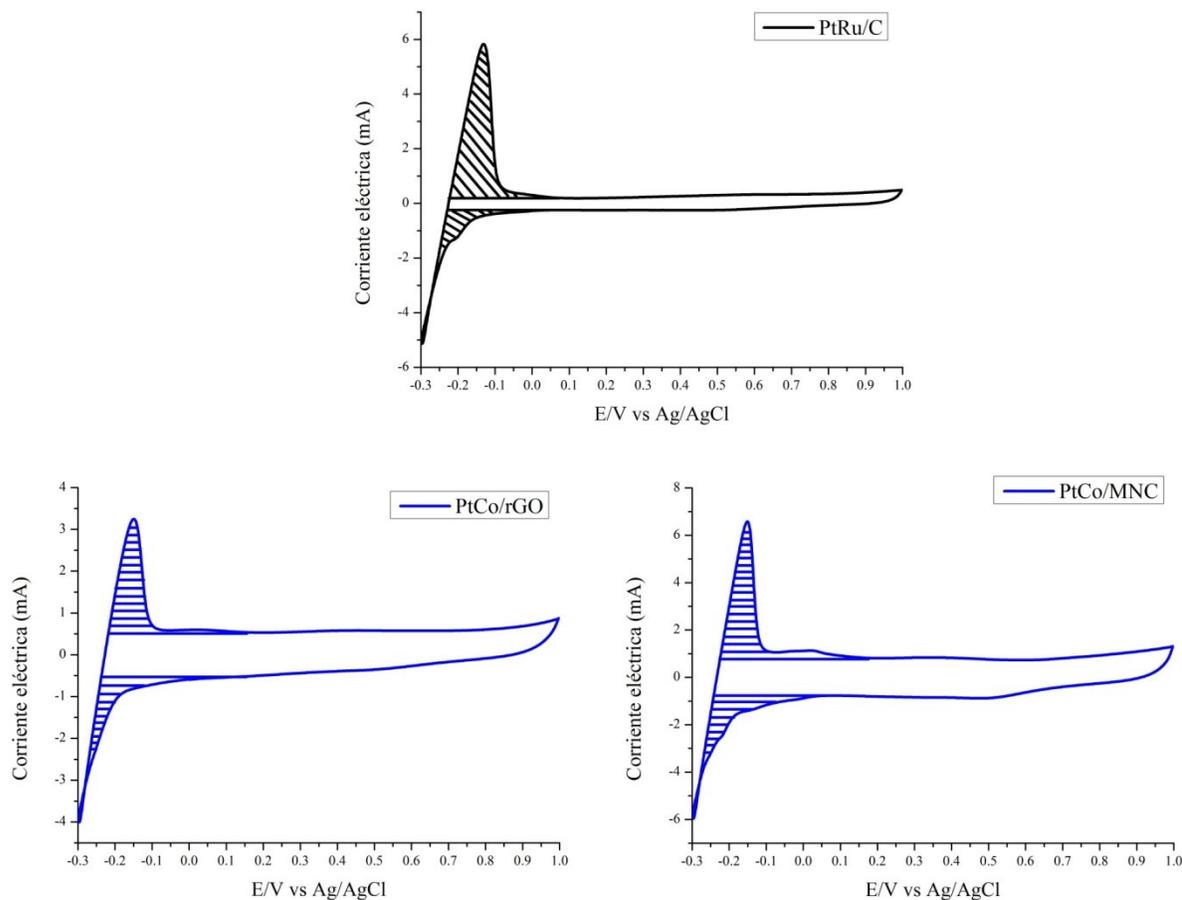


Figura 3.96. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H_2SO_4 de PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C.

Acorde con las investigaciones del Dr. Sung Hyeon Park y col. (2012) ^[153], el d_{HRTEM} de PtRu/C fue de 4.06 nm. También para estos casos se asumirán $\sigma_{Pt} = 3.705 \text{ g/m}^2$, $\nu = 0.02 \text{ V/s}$ y $Q_0^H = 0.21 \text{ mC}$. Para PtCo/rGO, PtCo/MNC y PtRu/C, los valores de Q fueron 0.155275694, 0.291070198 y 0.270126944 mC respectivamente; los valores de ASEA fueron 9.97, 18.70 y 17.4 m^2/g respectivamente; los valores de ASG fueron 67.7, 56.0 y 34.5 m^2/g respectivamente, luego entonces los porcentajes de utilización de Pt fueron 14.7, 33.4 y 50.4 % respectivamente. Aunque en estos casos también existe una correlación obvia entre ASG y d_{HRTEM} por la ecuación (3.7), no la hay entre ASEA y d_{HRTEM} lo que sugiere nuevamente que la naturaleza de la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la estimación del ASEA además de la competencia entre los iones SO_4^{2-} y los iones H^+ que son

adsorbidos por el Pt. La Figura 3.97, muestra los voltamperogramas en 0.5M H₂SO₄ de los ECAT's PtFe/rGO, PtFe/MNC y su contraparte comercial PtRu/C, donde se pueden observar las áreas sombreadas correspondientes a las zonas en la adsorción y desorción de los iones H⁺.

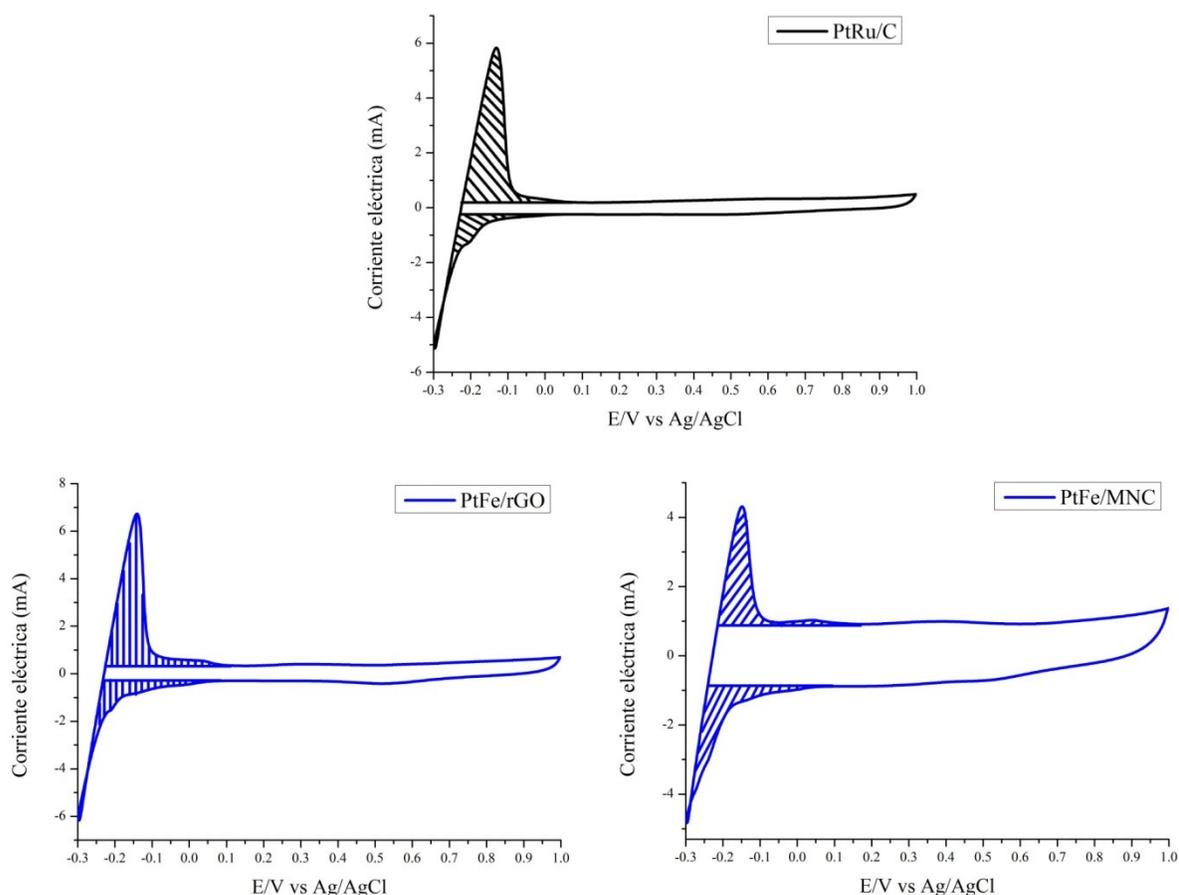


Figura 3.97. Voltamperogramas a 20 ciclos y 20mV/s en 0.5M H₂SO₄ de PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C.

También para estos casos se asumirán $\sigma_{Pt} = 3.705 \text{ g/m}^2$, $\nu = 0.02 \text{ V/s}$ y $Q_0^H = 0.21 \text{ mC}$. Para PtFe/rGO, PtFe/MNC y PtRu/C, los valores de Q fueron 0.311403518, 0.197619193 y 0.270126944 mC respectivamente; los valores de ASEA fueron 20.0, 12.69 y 17.4 m²/g respectivamente; los valores de ASG fueron 66.1, 60.9 y 34.5 m²/g respectivamente, luego entonces los porcentajes de utilización de Pt fueron 30.3, 20.8 y 50.4 % respectivamente. Aunque en estos casos también existe una correlación obvia entre ASG y d_{HRTEM} por la ecuación (3.7), no la hay entre ASEA y d_{HRTEM} lo que sugiere nuevamente que la naturaleza de la estructura del soporte catalítico pudo ser un factor influyente en la estimación del ASEA además de la competencia entre los iones SO₄²⁻ y los iones H⁺ que son adsorbidos por el Pt.

3.3.3. Cronoamperometría

Con el fin de analizar el comportamiento de la corriente potenciostática respecto del tiempo, se realizaron pruebas de cronoamperometría a 32,000 s usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH y usando 0.6 V como potencial constante. La rapidez de envenenamiento del Pt por moléculas de CO, se determina mediante la pendiente de la corriente en la sección en donde su variación es aproximadamente lineal. La pendiente normalizada a la corriente en t = 0, está dada por la fórmula [154-155]:

$$\delta = -\frac{100}{AM_{t=0}} \left(\frac{dAM}{dt} \right)_{t>500s} \quad (3.9)$$

La Figura 3.98, muestra los cronoamperogramas del ECAT Pt/rGO y Pt/C a 32,000 seg, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

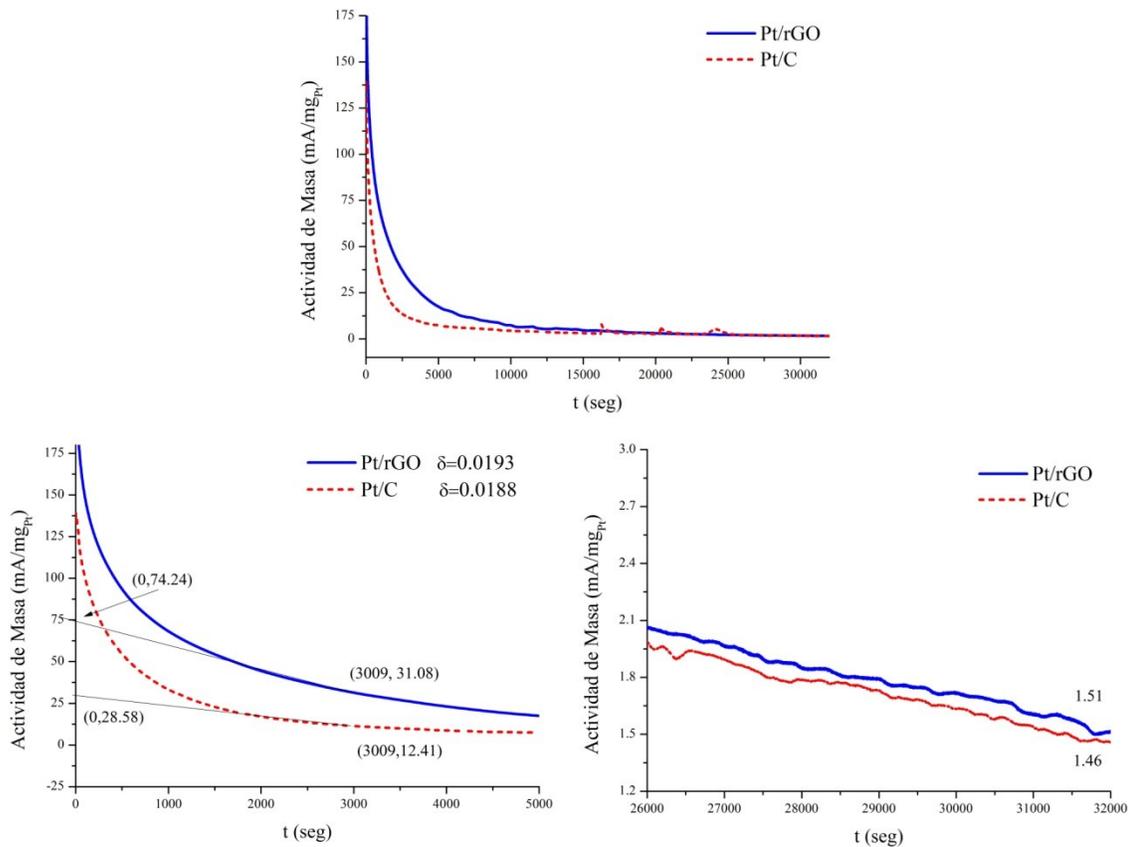


Figura 3.98. Cronoamperogramas de Pt/rGO a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas que AM disminuye rápidamente en ambos casos lo que puede ser atribuido a la formación de especies intermedias tales como CO, CH₃OH_{ads} y CHO_{ads} durante la reacción de oxidación del metanol ^[157]. En $t = 6000$ s, la AM de Pt/rGO y Pt/C fueron 14.4 y 6.4 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO₄⁻² en la superficie del catalizador, que puede restringir la reacción de oxidación del metanol estacionario ^[158]. También se puede observar una disminución de AM en Pt/rGO con menor extensión que Pt/C demostrando que Pt/rGO tiene una mayor estabilidad y una menor resistencia hacia la adsorción de CO ^[158]. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para Pt/rGO y Pt/C fueron 0.0193 y 0.0188 %/s lo que confirma lo anterior. La Figura 3.99, muestra los cronoamperogramas del ECAT Pt/MNC y Pt/C a 32,000 s, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

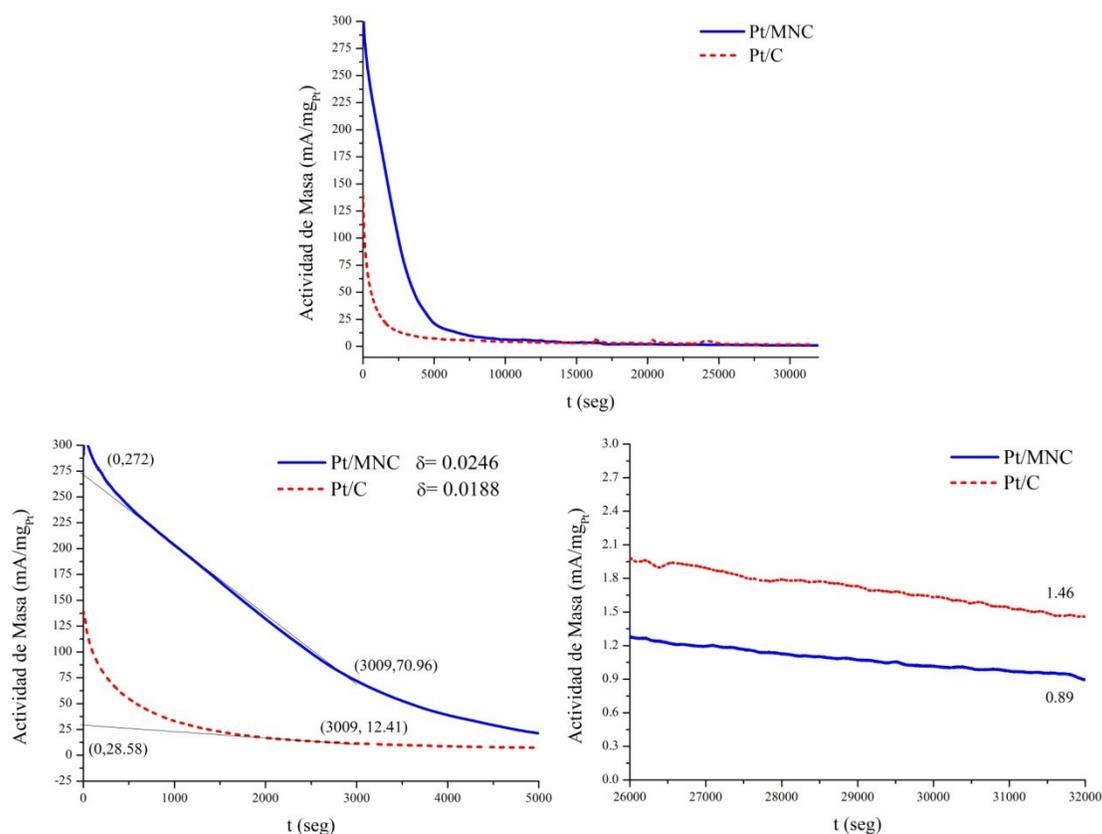


Figura 3.99. Cronoamperogramas de Pt/rGO a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas que para Pt/MNC la AM disminuye más lentamente que su contraparte Pt/C. En $t = 6000$ s, la AM de Pt/MNC y Pt/C fueron 15.04 y 6.4 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO_4^{2-} en la superficie del catalizador, restringiendo la ROM ^[158]. También se puede observar una disminución de AM en Pt/MNC con menor extensión que Pt/C demostrando que Pt/MNC tiene una mayor estabilidad y una menor resistencia hacia la adsorción de CO ^[158]. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para Pt/MNC y Pt/C fueron 0.0246 y 0.0188 %/s. Finalmente para $t > 32000$ s, los valores de AM de ambos catalizadores son similares entre sí. La Figura 3.100, muestra los cronoamperogramas del ECAT PtCo/MNC y PtRu/C a 32,000 s, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

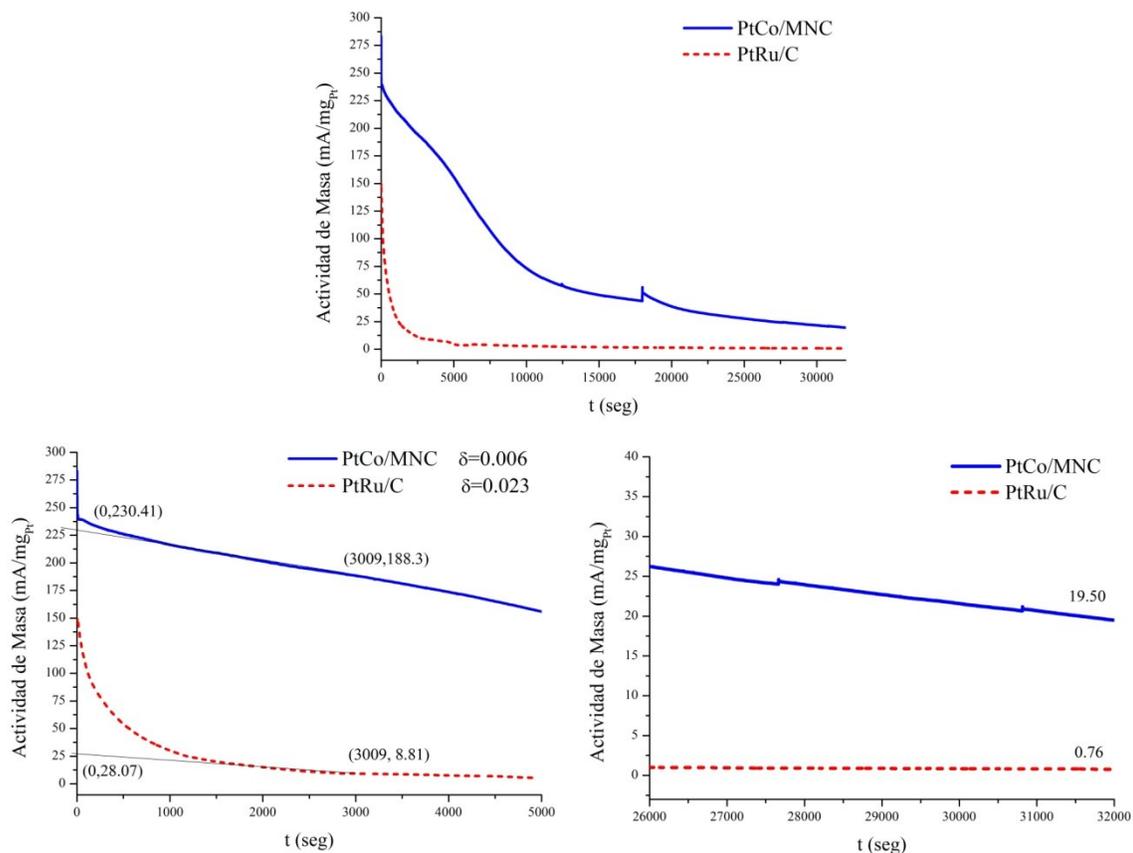


Figura 3.100. Cronoamperogramas de PtCo/MNC a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas que para PtCo/MNC la AM disminuye mucho más lentamente que su contraparte PtRu/C. En $t = 6000$ s, la AM de PtCo/MNC y PtRu/C fueron 135.5 y 3.6 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO_4^{-2} en la superficie del catalizador, restringiendo la ROM ^[158]. También se puede observar una disminución de AM en PtCo/MNC con mucha menor extensión que PtRu/C demostrando que PtCo/MNC tiene una mayor estabilidad y una menor resistencia hacia la adsorción de CO ^[158]. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para PtCo/MNC y PtRu/C fueron 0.006 y 0.023 %/s lo que confirma lo anterior. Finalmente para $t > 32000$ s, los valores de AM de ambos catalizadores son similares entre sí. La Figura 3.101, muestra los cronoamperogramas del ECAT PtCo/rGO y PtRu/C a 32,000 s, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

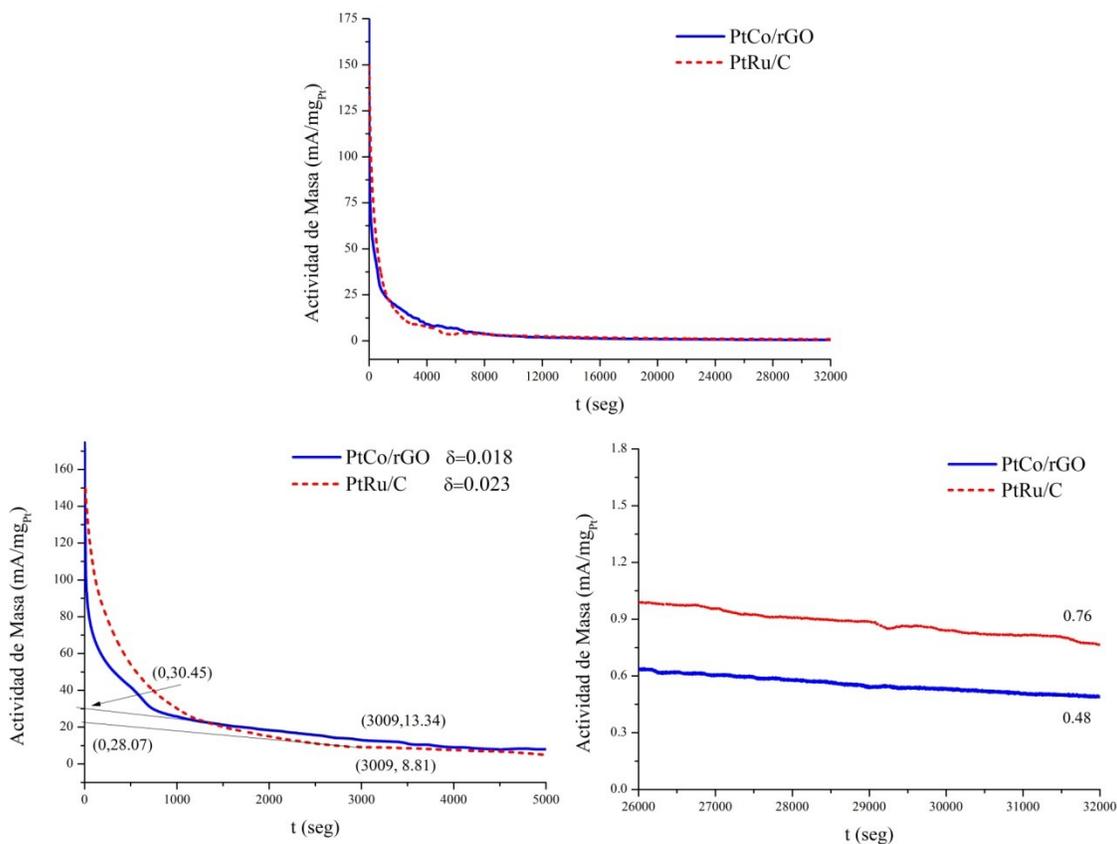


Figura 3.101. Cronoamperogramas de PtCo/rGO a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas la AM para PtCo/rGO y PtRu/C disminuye de la misma manera. En $t = 6000$ s, la AM de PtCo/rGO y PtRu/C fueron 6.8 y 3.6 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO₄⁻² en la superficie del catalizador, restringiendo la ROM ^[158]. Lo anterior sugiere que PtCo/rGO y PtRu/C poseen una estabilidad y resistencia hacia la adsorción de CO muy similar entre sí. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para PtCo/rGO y PtRu/C fueron 0.018 y 0.023 %/s. Finalmente para $t > 32000$ s, los valores de AM de ambos catalizadores son similares entre sí. La Figura 3.102, muestra los cronoamperogramas del ECAT PtFe/MNC y PtRu/C a 32,000 s, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

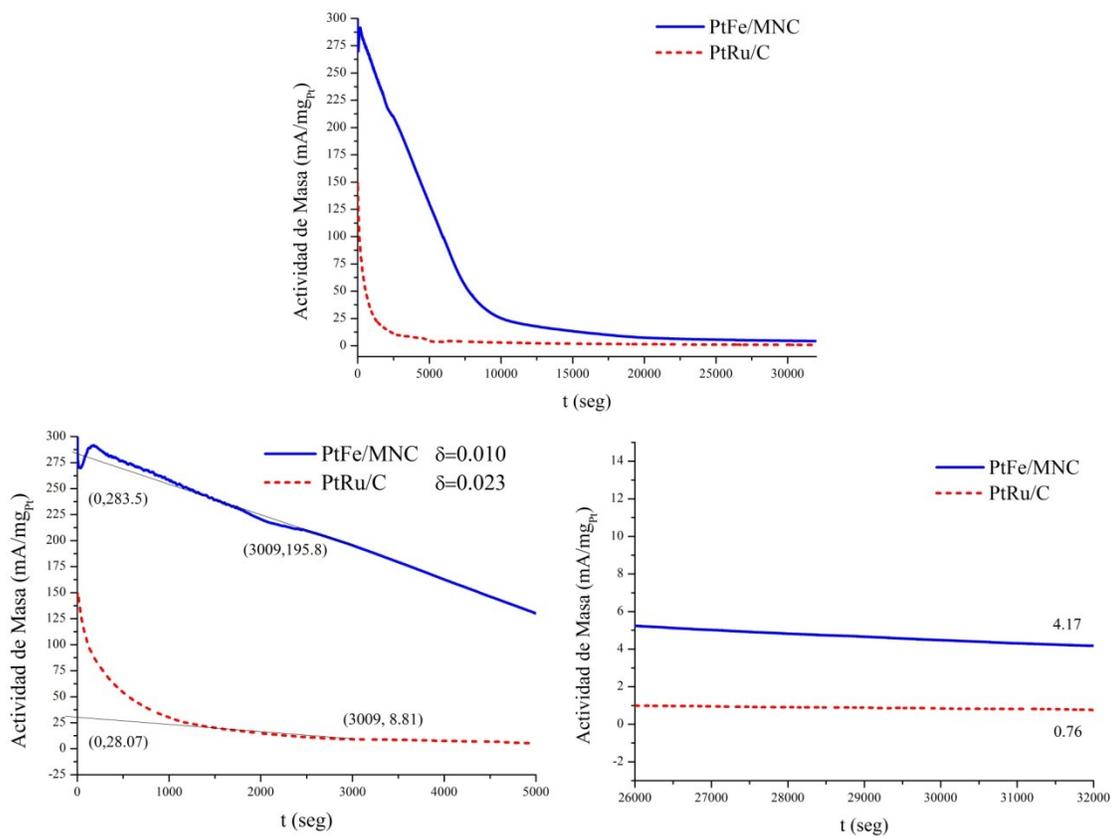


Figura 3.102. Cronoamperogramas de PtFe/MNC a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas que para PtFe/MNC la AM disminuye mucho más lentamente que su contraparte PtRu/C. En $t = 6000$ s, la AM de PtFe/MNC y PtRu/C fueron 98.8 y 3.6 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO_4^{-2} en la superficie del catalizador, restringiendo la ROM ^[158]. También se puede observar una disminución de AM en PtFe/MNC con mucha menor extensión que PtRu/C demostrando que PtFe/MNC tiene una mayor estabilidad y una menor resistencia hacia la adsorción de CO ^[158]. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para PtFe/MNC y PtRu/C fueron 0.010 y 0.023 %/s lo que confirma lo anterior. Finalmente para $t > 32000$ s, los valores de AM de ambos catalizadores son similares entre sí. La Figura 3.103, muestra los cronoamperogramas del ECAT PtFe/rGO y PtRu/C a 32,000 s, usando como electrolito la solución 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

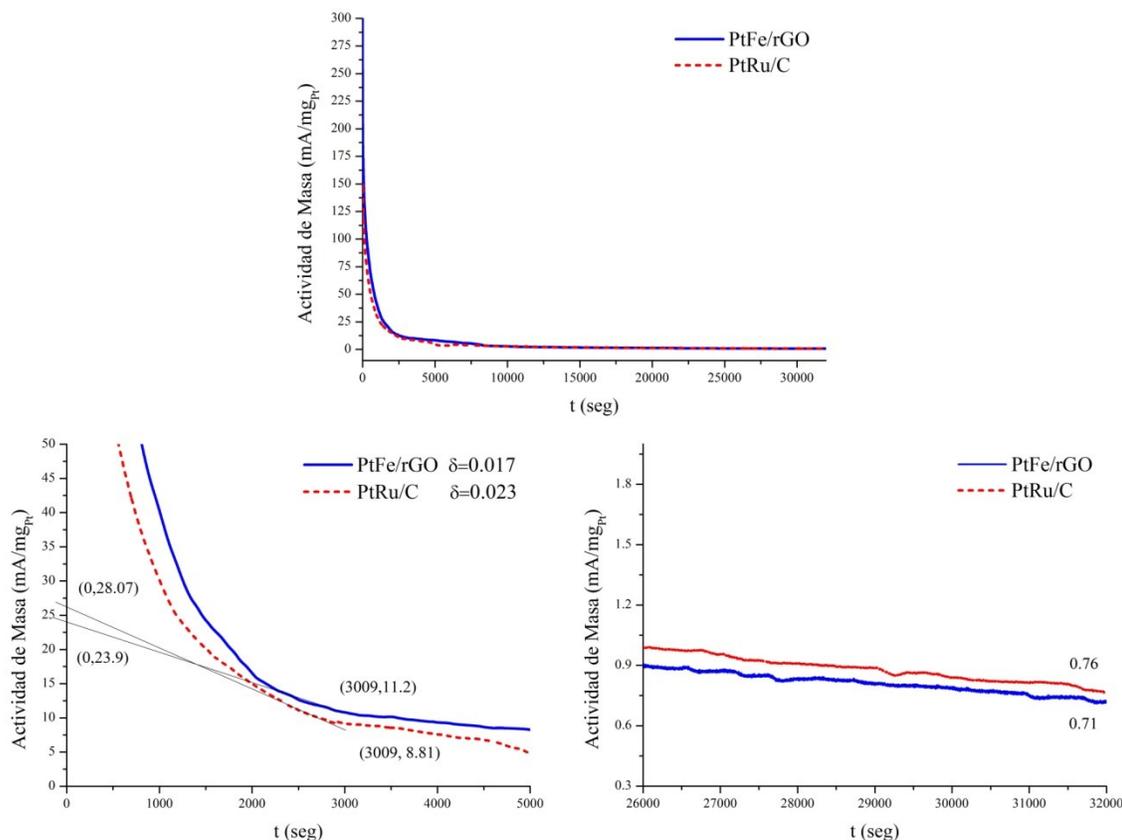


Figura 3.103. Cronoamperogramas de PtFe/rGO a 32,000 s en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH.

El alto valor de AM para ambos ECAT's en $t = 0$ se debe principalmente a la carga en la doble capa ^[156]. Se puede observar en los cronoamperogramas la AM para PtFe/rGO y PtRu/C disminuye de la misma manera. En $t = 6000$ s, la AM de PtFe/rGO y PtRu/C fueron 6.9 y 3.6 mA/mg_{Pt} respectivamente y a partir de este punto la AM de ambos materiales tiende a un estado pseudoestacionario cuyo comportamiento puede atribuirse al anión adsorbido SO₄⁻² en la superficie del catalizador, restringiendo la ROM ^[158]. Lo anterior sugiere que PtFe/rGO y PtRu/C poseen una estabilidad y resistencia hacia la adsorción de CO muy similar entre sí. Las tasas de envenenamiento de Pt por CO para PtFe/rGO y PtRu/C fueron 0.017 y 0.023 %/s lo que confirma lo anterior. Finalmente para $t > 32000$ s, los valores de AM de ambos catalizadores son similares entre sí.

Desde luego el análisis aquí expuesto respecto a la tasa de envenenamiento de los sitios activos de Pt por CO está sujeto a la restricción del voltaje constante de 0.6 V y no puede ser relacionado con el parámetro I_{CO} que es una medida global de la resistencia hacia la adsorción de CO por dichos sitios activos. La Figura 3.104, muestra el comparativo de las tasas de envenenamiento δ de todos los ECAT's en este estudio.

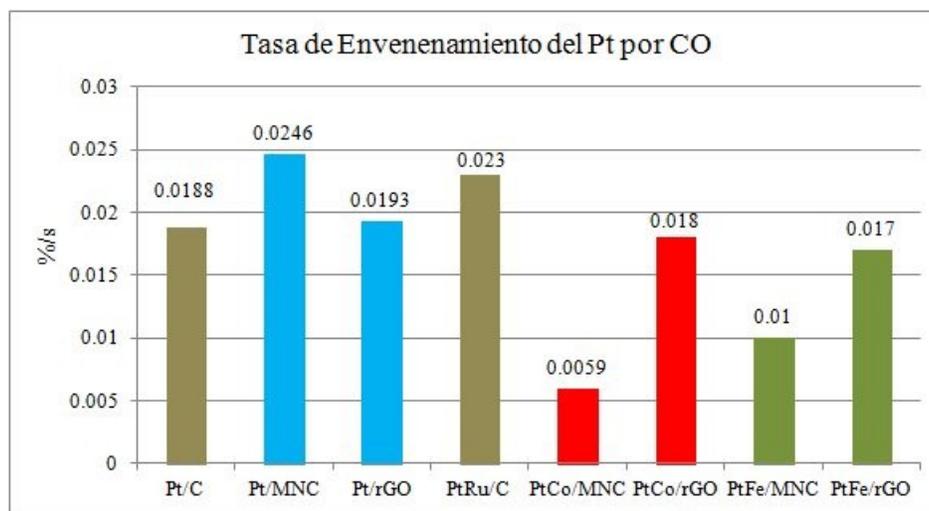


Figura 3.104. Tasa de envenenamiento δ para todos los ECAT's a 0.6 V en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH a 32,000 s.

3.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se aplicó a los dos soportes catalíticos MNC y GO, a los catalizadores de referencia Pt/C y PtRu/C y a todos los ECAT's Pt/MNC, PtCo/MNC, PtFe/MNC, Pt/rGO, PtCo/rGO y PtFe/rGO llevándose a cabo en la estación Autolab[®], usando el módulo analizador de respuesta a la frecuencia FRA32M, la solución 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH como electrolito, una señal sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud, un rango de frecuencia de 100 MHz a 0.1 Hz y un potencial de 0.4 V, con el fin de analizar la corriente eléctrica de respuesta mediante los diagramas de Nyquist en el plano de Argand y determinar la resistencia a la transferencia de carga así como otros parámetros electroquímicos pueden estar relacionados con procesos cinéticos, estructurales y de difusión. Dicho análisis se llevó a cabo usando el software Z-view[®] con la finalidad de realizar una aproximación no lineal mediante un modelo de Randles³ como el que se muestra en la Figura 3.105 [159-160].

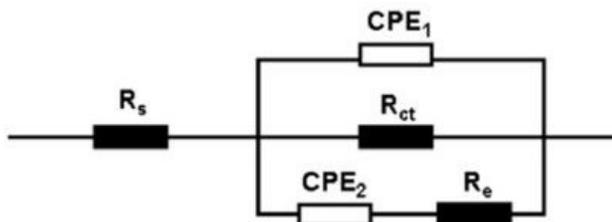


Figura 3.105. Modelo de Randles empleado para obtener la impedancia Z de los materiales.

donde R_s representa la resistencia de la solución que se encuentra entre los electrodos, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, CPE_1 es el elemento de fase constante que se emplea comúnmente para sustituir a los capacitores cuando el material posee cierta porosidad irregular, CPE_2 y R_e se conectan en serie para adaptarse a los datos en altas frecuencias atribuidos a un proceso de transferencia de carga en la parte más externa del electrodo de trabajo. El elemento de fase constante CPE tiene una impedancia en forma general:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (3.10)$$

³ En honor al Dr. John Edward Brough Randles (1912-1998) electroquímico inglés, fundador de la electroquímica dinámica.

Donde $Q = CPE-T$ es la capacitancia no ideal, $\alpha = CPE-P$ es un parámetro de fase y ω es la frecuencia angular de la señal de potencial de corriente alterna; si $\alpha = 0$ CPE describe un resistor puro, si $\alpha = 1$, CPE describe un capacitor puro y si $\alpha = 0.5$ entonces CPE describe una impedancia de Warburg⁴, es decir, que existe un proceso de difusión pura [161-162]. Si $Q_1 = CPE_1T$, $\alpha_1 = CPE_1P$, $Q_2 = CPE_2T$ y $\alpha_2 = CPE_2P$, entonces la impedancia global acorde con el modelo propuesto tiene la forma:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct} \left[R_e Q_2 (j\omega)^{\alpha_2} + 1 \right]}{\left[R_{ct} Q_1 (j\omega)^{\alpha_1} + 1 \right] \left[R_e Q_2 (j\omega)^{\alpha_2} + 1 \right] + R_{ct} Q_2 (j\omega)^{\alpha_2}} \quad (3.11)$$

Finalmente para todos los casos, se utilizaron las herramientas estadísticas del programa Z-view[®] como la prueba χ^2 con un nivel de significancia del 5% con el fin de validar la aproximación no lineal mediante la función dada por la relación 3.11. La Figura 3.106 muestra el espectro de impedancia del soporte catalítico MNC en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual un comportamiento resistivo y pseudocapacitivo puede ser observado.

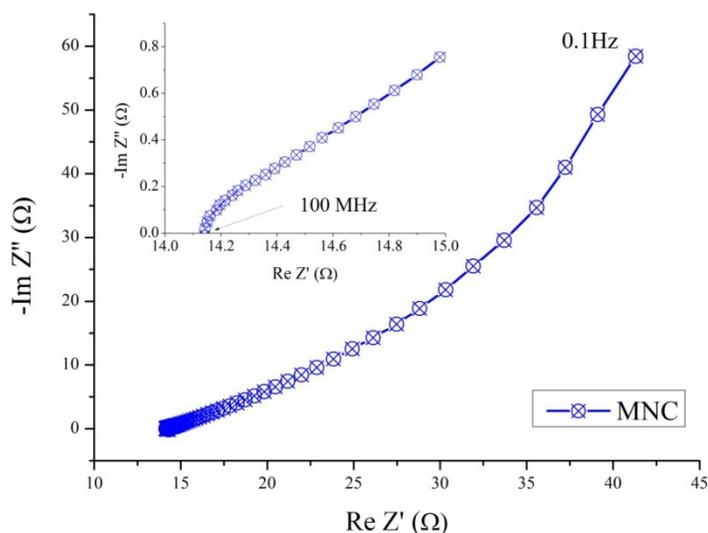


Figura 3.106. Diagrama de Nyquist de MNC en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 0.4 V.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 14.48 \Omega$, la

⁴ En honor al físico alemán Emil Gabriel Warburg (1846-1931)

resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 8.51 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente a las reacciones redox con los iones SO_4^{-2} en el electrolito y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 36.26 \Omega$ que puede ser atribuida a los grupos oxigenados en la superficie de MNC. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudocapacitivo de MNC revela que $\text{CPE1-T} = 0.1614 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $\text{CPE1-P} = 0.69$ y a altas frecuencias $\text{CPE2-T} = 0.1544 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $\text{CPE1-P} = 0.88$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de MNC que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del material creando una doble capa en la interface electrodo-electrolito. La Figura 3.107 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material MNC.

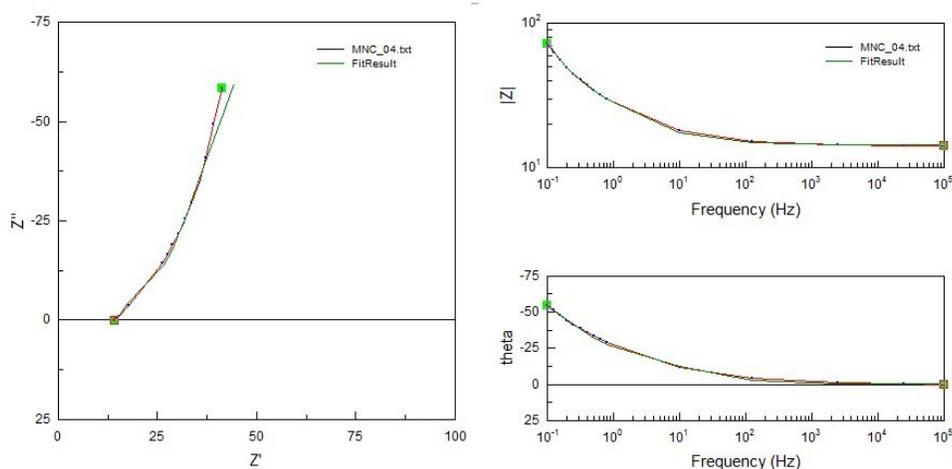


Figura 3.107. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material MNC.

La Figura 3.108 muestra el espectro de impedancia del soporte catalítico GO en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual un comportamiento altamente resistivo y puede ser observado. Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 0.0000475 \Omega$, sin embargo la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 5226 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente al impedimento de las reacciones redox de los iones SO_4^{-2} en el electrolito relacionados con los grupos oxigenados de GO; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 16.83 \Omega$ que puede ser atribuida a los mismos grupos oxigenados en la superficie de GO. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudocapacitivo de MNC revela que $\text{CPE1-T} = 0.000011 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $\text{CPE1-P} =$

0.2991 y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.00419 \mu F/cm^2$ y $CPE1-P = 0.87$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de GO que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del material creando una doble capa en la interface electrodo-electrolito. Es evidente que los comportamientos en el proceso de la medición de la impedancia electroquímica de MNC y GO son completamente diferentes debido a la diferencia de morfología ya demostrada en secciones anteriores. La Figura 3.109 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material GO.

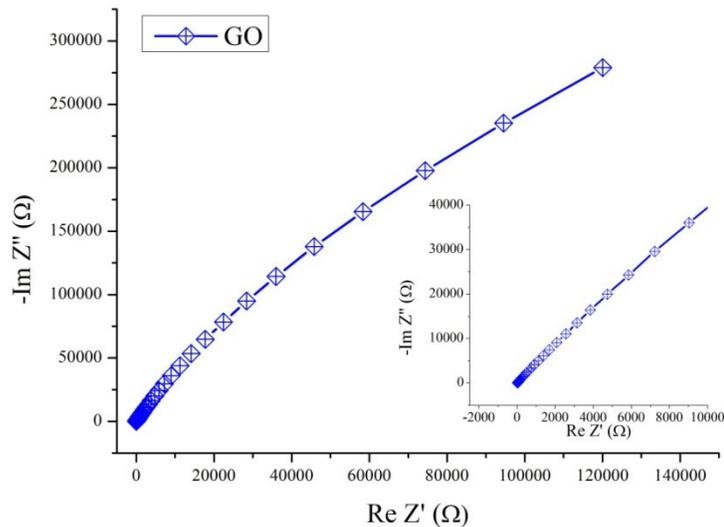


Figura 3.108. Diagrama de Nyquist de GO en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH a 0.4 V.

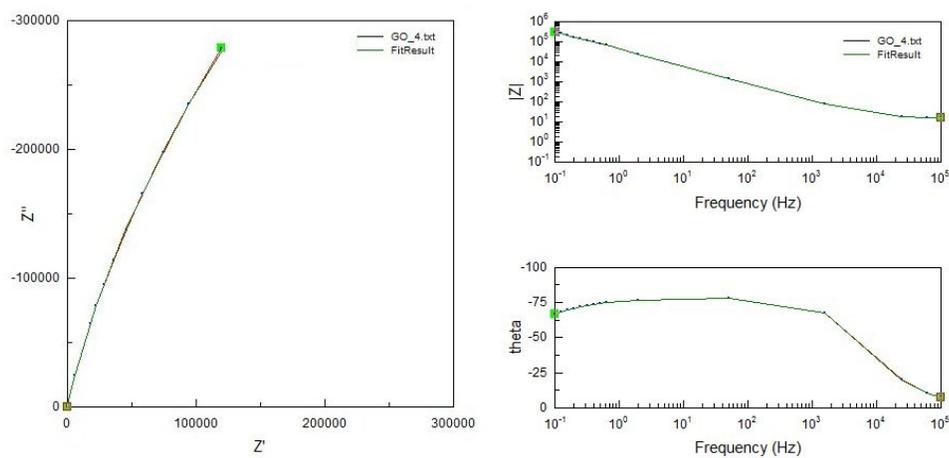


Figura 3.109. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material GO.

La Figura 3.110 muestra el espectro de impedancia del ECAT comercial Pt/C en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente a los soportes catalíticos MNC y GO que no poseen la fase activa del Pt. Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 16.57 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.4575 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y al mismo tiempo a la morfología amorfa del Vulcan XC-72; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 5.3 \Omega$ que puede ser atribuida también al Pt. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudocapacitivo de Pt/C revela que $CPE1-T = 0.0034 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $CPE1-P = 0.7008$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.0342 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $CPE1-P = 0.842$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de Pt/C que puede ser atribuida al carácter microporoso del soporte C (Vulcan XC-72).

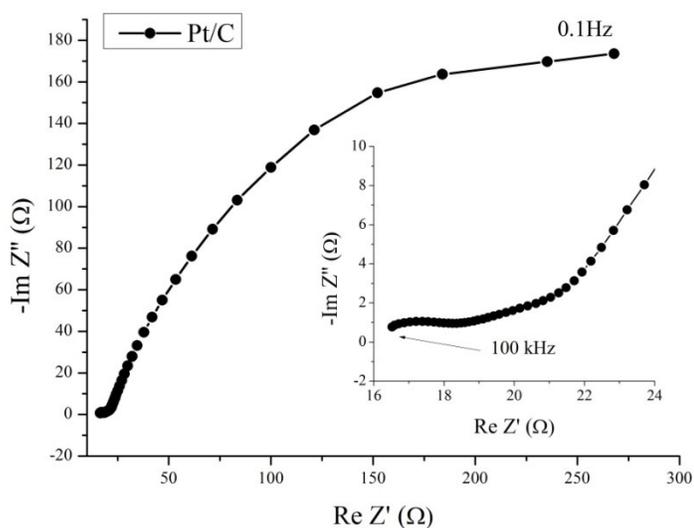


Figura 3.110. Diagrama de Nyquist de Pt/C en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{M MeOH}$ a 0.4 V .

Es evidente que el espectro de EIS de Pt/C es completamente diferente al de MNC y GO debido a la diferencia de morfología y principalmente a la fase activa de Pt. La Figura 3.111 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material Pt/C.

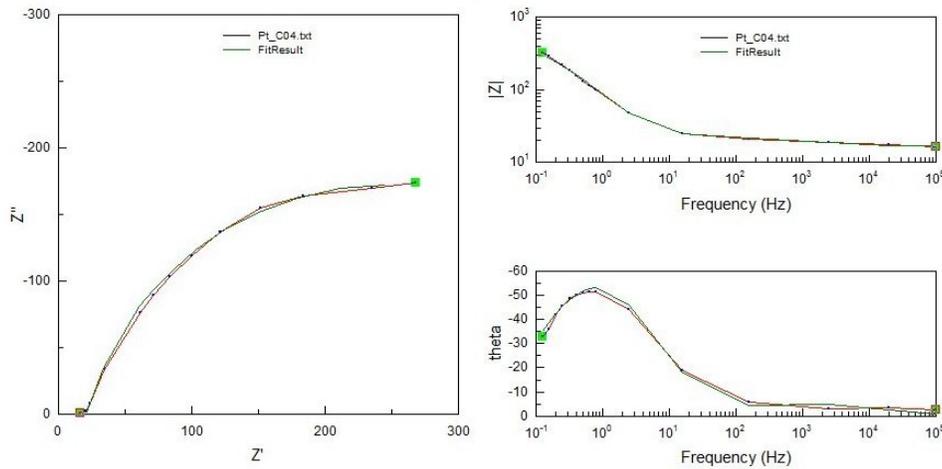


Figura 3.111. Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material Pt/C.

La Figura 3.112 muestra el espectro de impedancia del ECAT Pt/MNC en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico MNC que no posee la fase activa del Pt.

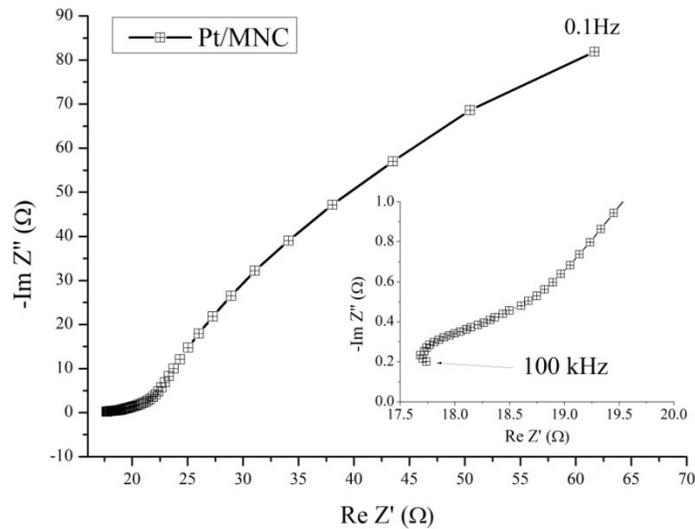


Figura 3.112. Diagrama de Nyquist de Pt/MNC en 0.5M H_2SO_4 + 1.0M MeOH a 0.4 V.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view® revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 18.08 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.3374 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor

de electrones y a la estructura turbostrática de MNC; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 5.2 \Omega$ ligeramente menor que Pt/C y que puede ser atribuida también al Pt. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudo-capacitivo de Pt/MNC revela que $CPE1-T = 0.0481 \mu F/cm^2$, $CPE1-P = 0.7568$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.1681 \mu F/cm^2$ y $CPE1-P = 0.9153$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de Pt/MNC que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte MNC. La Figura 3.113 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material Pt/MNC.

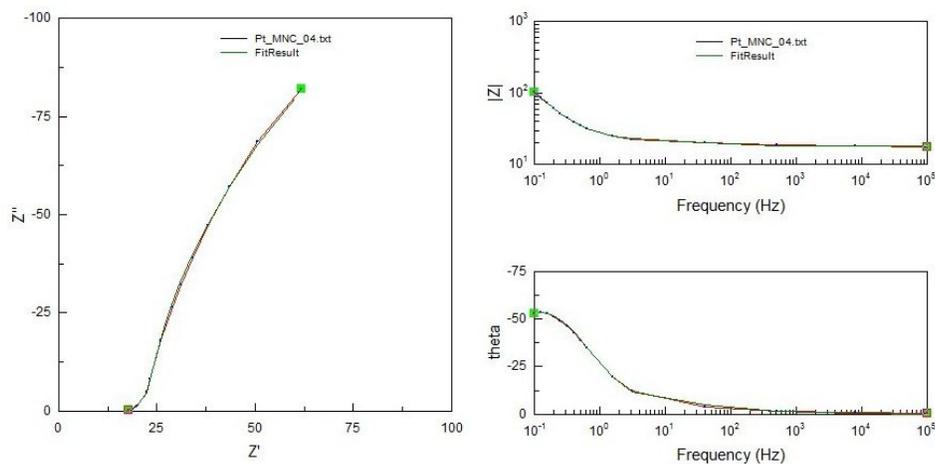


Figura 3.113. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material Pt/MNC.

La Figura 3.114 muestra el espectro de impedancia del ECAT Pt/rGO en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico GO que no posee la fase activa del Pt. Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 15.23 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.2772 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y a la estructura laminar del rGO; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 38.2 \Omega$ atribuida quizás a los grupos oxigenados en la superficie de rGO. Por otro lado, los valores de la estimación del comportamiento pseudo-capacitivo de Pt/rGO revela que $CPE1-T =$

0.0319 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, $\text{CPE1-P} = 0.9506$ y a altas frecuencias $\text{CPE2-T} = 0.0349 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $\text{CPE1-P} = 1.17$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de Pt/rGO que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte rGO. La Figura 3.115 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material Pt/rGO.

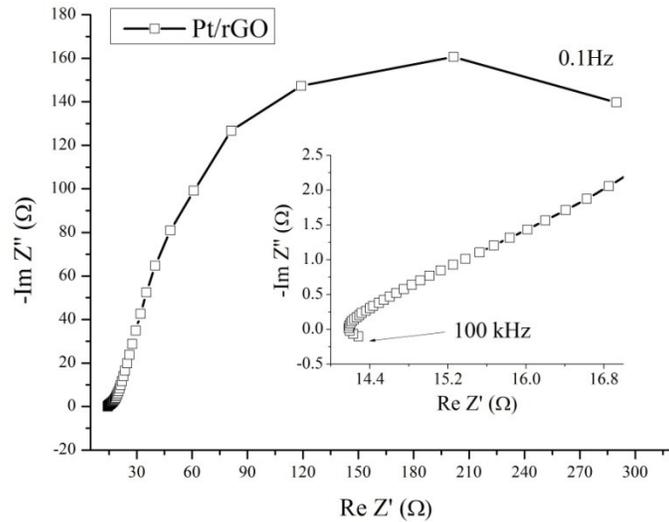


Figura 3.114. Diagrama de Nyquist de Pt/rGO en 0.5M H_2SO_4 +1.0M MeOH a 0.4 V.

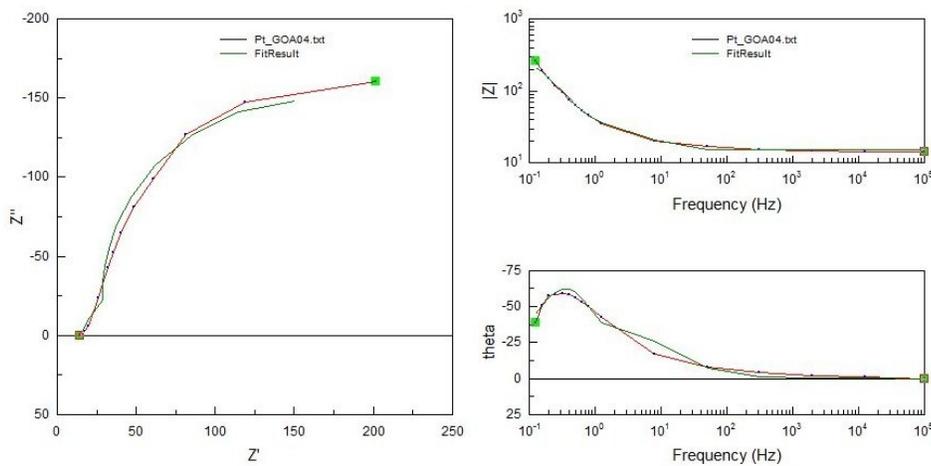


Figura 3.115. Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material Pt/rGO.

La Figura 3.116 muestra el espectro de impedancia del ECAT comercial PtRu/C en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de

procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente a los soportes catalíticos MNC y GO que no poseen la fase activa del Pt.

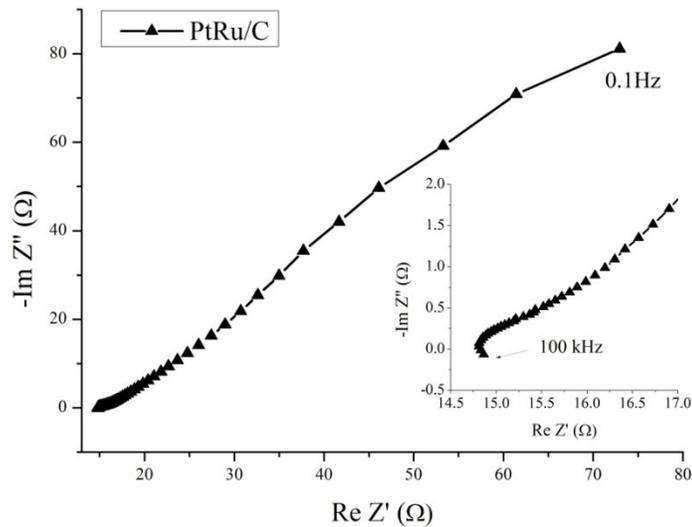


Figura 3.116. Diagrama de Nyquist de PtRu/C en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH a 0.4 V.

La Figura 3.117 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material PtRu/C.

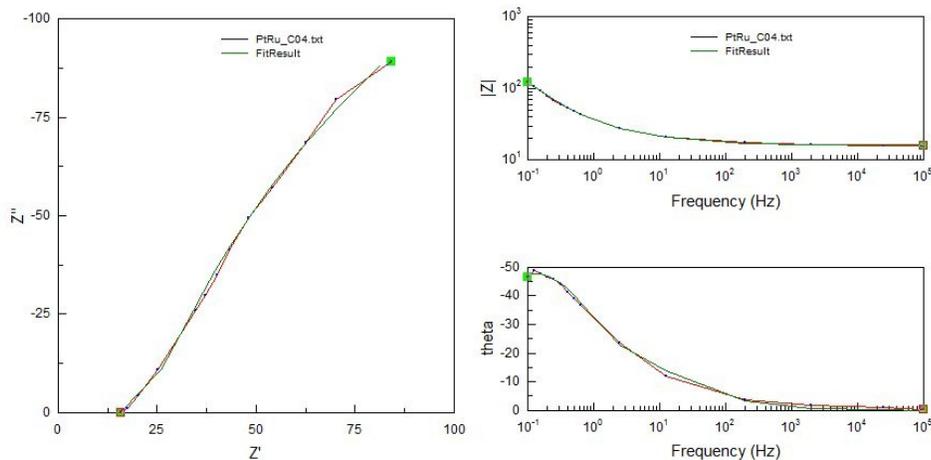


Figura 3.117. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtRu/C.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 16.16 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.4995 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las

reacciones de descomposición de MeOH, a la fase activa del Pt y al Ru (ambos altamente conductor de electrones) y al mismo tiempo a la morfología amorfa del Vulcan XC-72; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 35.51 \Omega$ que puede ser atribuida a la estructura amorfa del soporte. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudocapacitivo de PtRu/C revela que $CPE1-T = 0.1056 \mu F/cm^2$, $CPE1-P = 0.6659$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.0579 \mu F/cm^2$ y $CPE1-P = 0.8955$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de PtRu/C que puede ser atribuida al carácter microporoso del soporte C (Vulcan XC-72).

La Figura 3.118 muestra el espectro de impedancia del ECAT PtCo/MNC en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico MNC que no posee la fase activa del Pt.

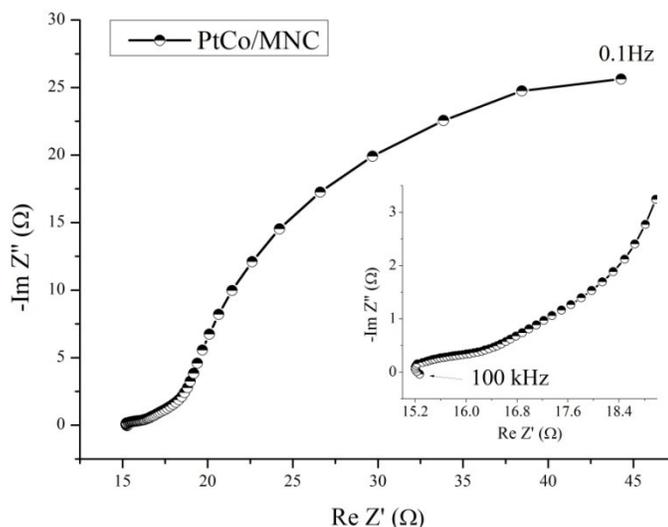


Figura 3.118. Diagrama de Nyquist de PtCo/MNC en $0.5M H_2SO_4 + 1.0M MeOH$ a $0.4 V$.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 15.34 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.0626 k\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y a la estructura turbostrática de MNC; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 4.6 \Omega$ que puede ser atribuida también al Pt. Por

otro lado la cuantificación del comportamiento pseudo-capacitivo de PtCo/MNC revela que $CPE1-T = 0.0992 \mu F/cm^2$, $CPE1-P = 0.6910$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.2977 \mu F/cm^2$ y $CPE1-P = 0.981$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de PtCo/MNC que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte MNC. La Figura 3.119 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material PtCo/MNC.

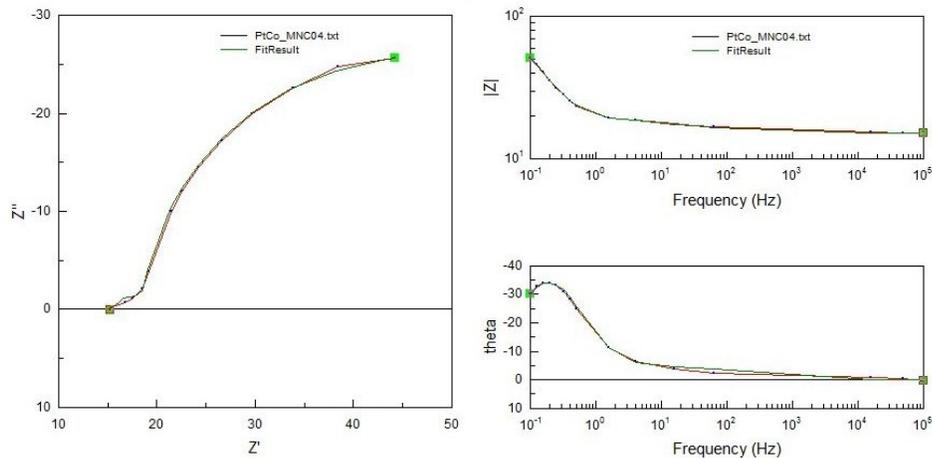


Figura 3.119. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtCo/MNC.

La Figura 3.120 muestra el espectro de impedancia del ECAT PtCo/rGO en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico GO que no posee la fase activa del Pt. Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 13.08 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.123 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y a la estructura laminar del rGO; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 5.5 \Omega$ atribuida quizás a los grupos oxigenados en la superficie de rGO. Por otro lado, los valores de la estimación del comportamiento pseudo-capacitivo de PtCo/rGO revela que $CPE1-T = 0.0202 \mu F/cm^2$, $CPE1-P = 0.7693$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.0602 \mu F/cm^2$ y $CPE1-P = 0.8299$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de PtCo/rGO que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte rGO.

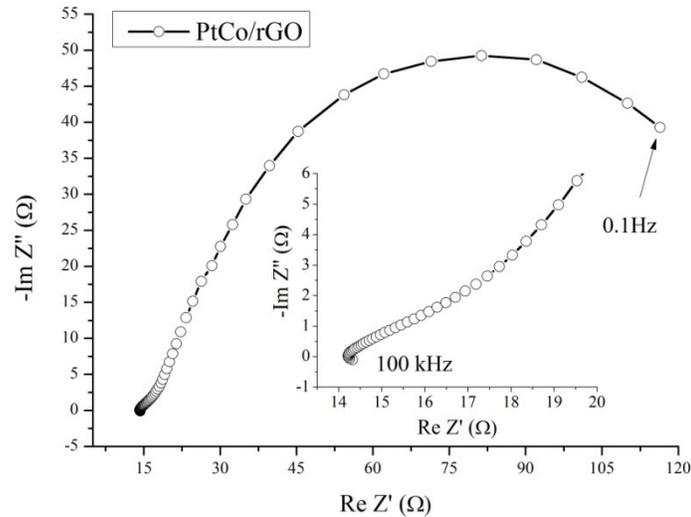


Figura 3.120. Diagrama de Nyquist de PtCo/rGO en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH a 0.4 V.

La Figura 3.121 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material PtCo/rGO.

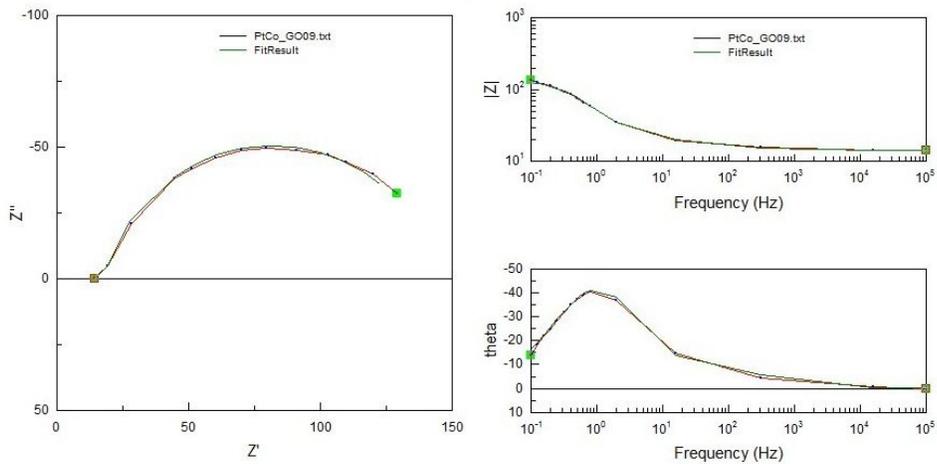


Figura 3.121. Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtCo/rGO.

La Figura 3.122 muestra el espectro de impedancia del ECAT PtFe/MNC en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico MNC que no posee la fase activa del Pt. Así mismo se muestra en la Figura 3.123 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material PtFe/MNC.

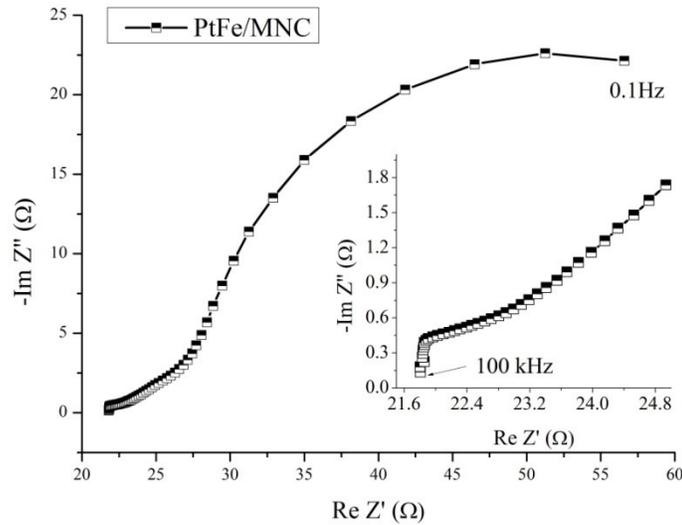


Figura 3.122. Diagrama de Nyquist de PtFe/MNC en 0.5M H₂SO₄ + 1.0M MeOH a 0.4 V.

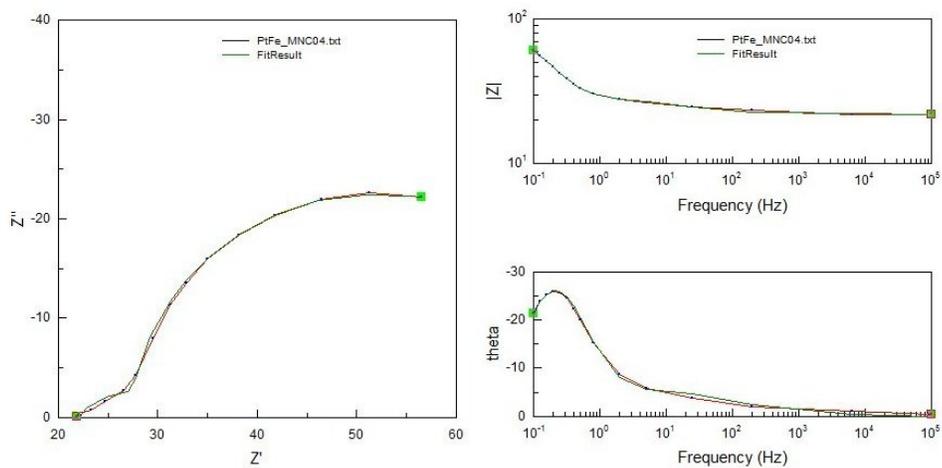


Figura 3.123. Imágenes del simulador del programa Z-view[®] en la obtención de la función de impedancia electroquímica Z(ω) para el material PtFe/MNC.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 22.05 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.0587 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y a la estructura turbostrática de MNC; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 9.2 \Omega$ que puede ser atribuida también al Pt. Por otro lado la cuantificación del comportamiento pseudo-capacitivo de PtFe/MNC revela que $CPE1-T = 0.1094 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $CPE1-P = 0.6423$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.2025 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y

CPE1-P = 0.1008 lo que denota una cierta habilidad capacitiva de PtFe/MNC que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte MNC.

La Figura 3.124 muestra el espectro de impedancia del ECAT PtFe/rGO en el rango de frecuencias antes mencionado y en el cual se puede observar una combinación de procesos farádicos, de migración de iones, de doble capa y de difusión evidentemente diferente al soporte catalítico GO que no posee la fase activa del Pt.

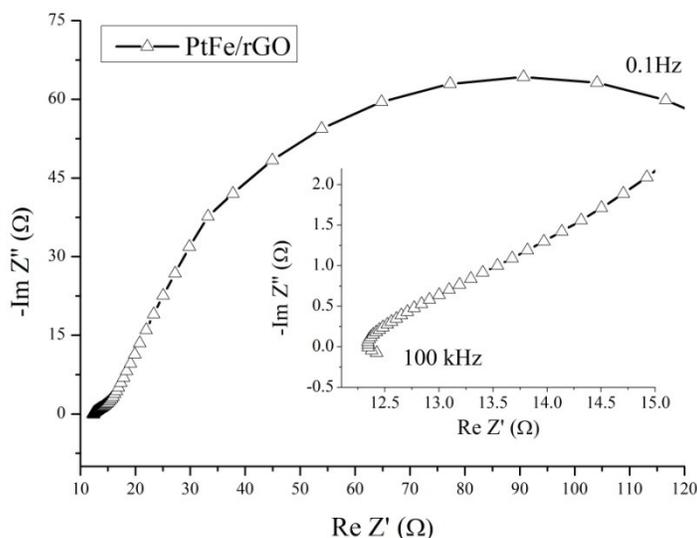


Figura 3.124. Diagrama de Nyquist de PtFe/rGO en 0.5M H₂SO₄ +1.0M MeOH a 0.4 V.

Los resultados de la simulación mediante el software Z-view[®] revela que la resistencia debida a la migración de los iones en el electrolito lejos de la interface fue $R_s = 12.48 \Omega$, la resistencia a la transferencia de carga fue $R_{ct} = 0.165 \text{ k}\Omega$ atribuida principalmente las reacciones de descomposición de MeOH y a la fase activa del Pt que es altamente conductor de electrones y a la estructura laminar del rGO; y la resistencia a la corriente en la parte más externa del electrodo de trabajo fue $R_e = 6.1 \Omega$ atribuida quizás a los grupos oxigenados en la superficie de rGO. Por otro lado, los valores de la estimación del comportamiento pseudo-capacitivo de PtFe/rGO revela que $CPE1-T = 0.0188 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $CPE1-P = 0.7905$ y a altas frecuencias $CPE2-T = 0.0574 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $CPE1-P = 0.8732$ lo que denota una cierta habilidad capacitiva de PtFe/rGO que puede ser atribuida al carácter mesoporoso del soporte rGO. La Figura 3.125 muestra a la función de impedancia debida al proceso de aproximación no lineal del material PtFe/rGO.

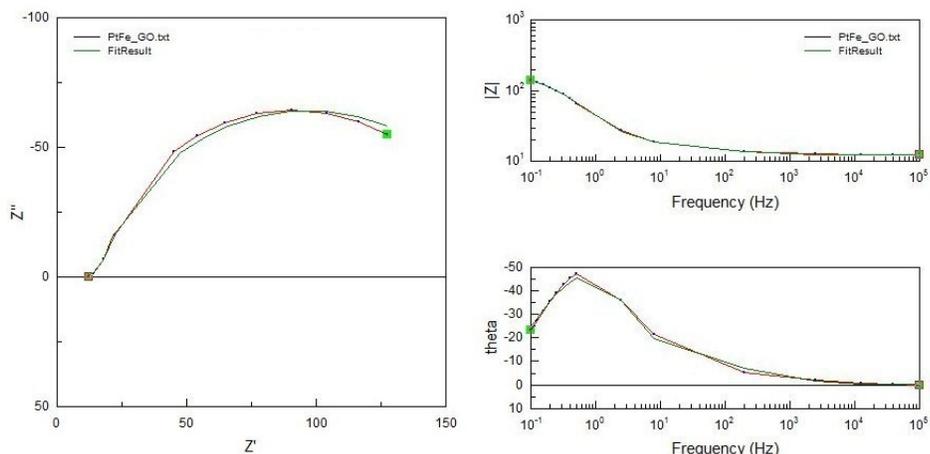


Figura 3.125. Imágenes del simulador del programa Z-view® en la obtención de la función de impedancia electroquímica $Z(\omega)$ para el material PtFe/rGO.

La Figura 3.126 muestra el comparativo de la resistencia eléctrica total $R_t = R_s + R_{ct} + R_e$ de todos los ECAT's incluyendo los catalizadores comerciales de referencia. Es evidente que los ECAT's PtCo/MNC, PtFe/MNC, PtCo/rGO y PtFe/rGO obtuvieron la menor resistencia a la transferencia de carga lo que es congruente con su desempeño en el proceso de electro-oxidación de metanol en medio ácido en las pruebas de voltametría cíclica expuestas en la sección 3.3.1.

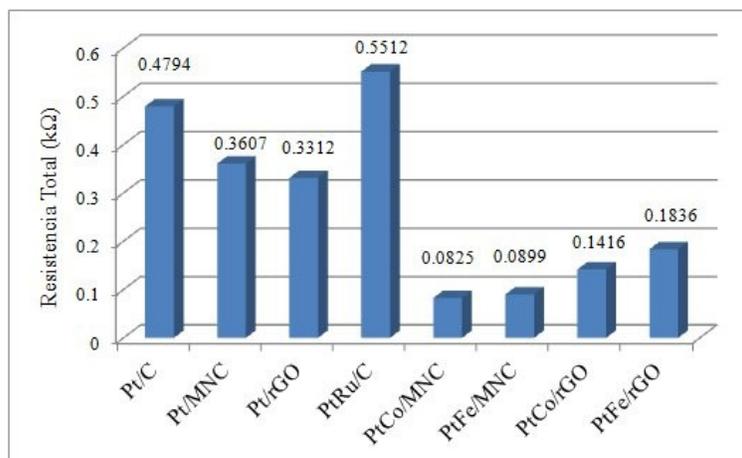


Figura 3.126. Resistencia eléctrica total de todos los electrocatalizadores en el proceso de impedancia electroquímica a 0.4 V.

Es probable que el segundo metal (Co y/o Fe), pudieran haber influido en la resistencia total a la transferencia de carga ya que estos metales de transición, son altamente conductores

de la electricidad además de poseer la habilidad de adsorber radicales hidroxilo que pueden formar parte de la doble capa en las inmediaciones de la interface electrodo-electrolito induciendo al movimiento de iones en un fenómeno no faradaico.

La Tabla 3.26 muestra el resumen de los principales parámetros electroquímicos en los modelos de aproximación no lineal compleja de los ECAT's (Ecuación 3.11) en el proceso de impedancia electroquímica anteriormente expuesto.

Tabla 3.26. Principales parámetros electroquímicos en los modelos de aproximación no lineal compleja de los ECAT's en el proceso de EIS a 0.4 V.

Material	Rs (kΩ)	Rct (kΩ)	Re (Ω)	CPE1-T (μF/cm ²)	CPE2-T (μF/cm ²)	χ ²	SC
Pt/C	0.01657	0.4575	0.0053	0.0034	0.0342	0.00457	0.1051
Pt/MNC	0.01808	0.3374	0.0052	0.0481	0.1681	0.00101	0.0233
Pt/rGO	0.01523	0.2772	0.0388	0.0319	0.0349	0.05576	1.3941
PtRu/C	0.01616	0.4995	0.0355	0.1056	0.0579	0.00227	0.0522
PtCo/MNC	0.01534	0.0626	0.0046	0.0922	0.2977	0.00128	0.0294
PtFe/MNC	0.02205	0.0587	0.0092	0.1094	0.2025	0.00086	0.0199
PtCo/rGO	0.01308	0.1231	0.0055	0.0202	0.0602	0.00174	0.0400
PtFe/rGO	0.01248	0.1653	0.0061	0.0188	0.0574	0.00258	0.0593

SC: Suma de cuadrados

Ahora bien, el modelo de Randles propuesto (3.11), es similar al modelo de impedancia de Warburg que es usado para estudiar fenómenos de difusión de especies y que tiene la forma $Z_w = R_w - X_wj$, donde R_w es la parte real resistiva que está relacionada con el movimiento de los iones y X_w , la parte imaginaria reactiva o capacitiva relacionada con la acumulación de carga espacial. Cabe mencionar que el fenómeno de difusión ocurre por diferencia de concentración (nula en el metal del electrodo y máxima en el seno del liquido) generando movimiento de iones hacia la interface electrodo-electrolito y una distribución asimétrica de cargas (iones) el cual contribuye a una disipación de energía que produce la resistencia R_w . Es importante señalar que la impedancia de Warburg solo afecta a bajas frecuencias, en altas frecuencias es despreciable.

En el caso del proceso de electro-oxidación de metanol en un fenómeno de impedancia electroquímica, el proceso de descomposición de las moléculas de metanol por la pérdida de sus 4 hidrogenos es similar a un proceso de difusión ya que baja la concentración del metanol en la interface electrodo-electrolito y hay movimiento de los iones H^+ que pueden migrar hacia

el seno del electrolito, quedarse en la doble capa ó hacia el interior de la estructura del ECAT (cabe recordar que en la preparación de los electrodos de trabajo se utilizó el ionómero conductor Nafion 117[®]) que simula a una membrana de intercambio protónico. Esta es la razón por la que en el modelo (3.11) se incluye un elemento de fase constante CPE1 que solo afecta a bajas frecuencias. Por otro lado, la capa de difusión debida al cambio en la concentración en donde los iones oscilan con la frecuencia de la señal de potencial aplicada, no es la misma que la capa difusa de la doble capa y es por esta razón que se incluye también otro elemento de fase constante CPE2 que está presente a altas frecuencias y relacionada fuertemente con el fenómeno de la doble capa.

La Figura 3.127, muestra la variación del modulo de impedancia $|Z|$ en todo el rango de frecuencias (100 kHz a 0.1 Hz) de los modelos obtenidos en el programa Z-view[®] en las condiciones dadas de todos los electro-catalizadores, donde se observa muy baja variación de $|Z|$ en la región de alta frecuencia lo cual muestra que el fenómeno de la doble capa no es significativa en la variación de la impedancia electroquímica y esto está fuertemente relacionado con el hecho de que a pesar de la existencia de la doble capa, los ECAT's tuvieron actividad electrocatalítica en la ROM.

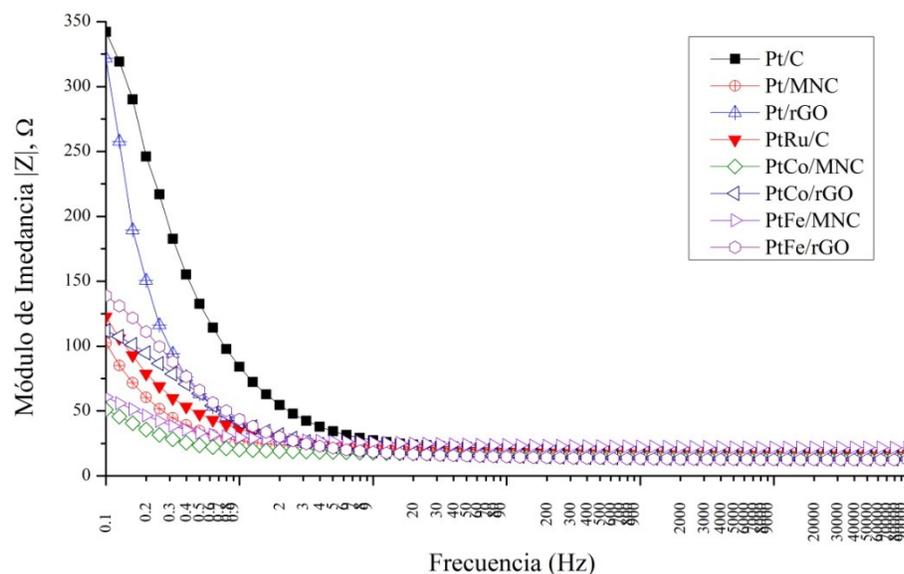


Figura 3.127. Variación de $|Z|$ de todos los ECAT's en función de la frecuencia f .

Sin embargo, a bajas frecuencias el módulo $|Z|$ es altamente variable con la frecuencia (Figura 3.128) y esta variación está relacionada con desempeño de los ECAT's en la electro-oxidación de metanol en los procesos de voltametría cíclica. Es interesante observar que los valores del módulo de impedancia $|Z|$ de los ECAT's Pt/MNC, PtCo/MNC y PtFe/MNC se mantienen siempre inferiores que los correspondientes a Pt/C y PtRu/C resaltando la diferencia que existe respecto a la variación de $|Z|$ de los ECAT's soportados por rGO, lo que denota una influencia del mismo en la actividad electro-catalítica en la ROM. Acorde con los resultados de XPS y EDS, la cantidad de oxígeno en rGO es mayor que la de MNC aun oxidados, lo que puede restringir la transferencia de carga.

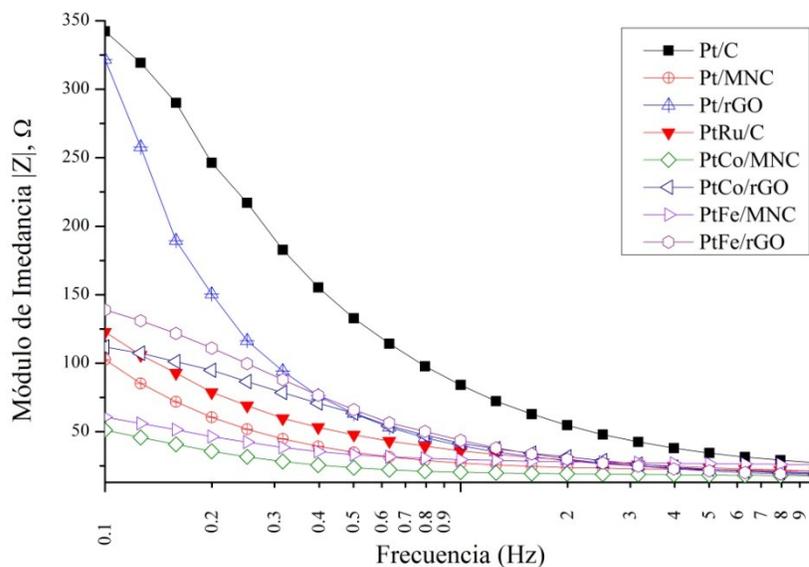


Figura 3.128. Variación de $|Z|$ de todos los ECAT's a bajas frecuencias.

BIIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO III

- [1] Azimov F., Markova I., Stefanova V., Sharipov Kh., “*Synthesis And Characterization Of SBA-15 And Ti-SBA-15 Nanoporous Materials For Dme Catalysts*”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Vol. 47(3), (2012), 333-340
- [2] Wang X., Wang P., Dong Z., Dong Zh., Ma Z., Jian J., Li R., Ma J., “*Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg²⁺*”, Nanoscale Research Letters, Vol. 5, (2010), 1468-1473
- [3] Colthup N.B., “*Spectra Structure Correlations in the Infrared Region*”. J. Opt. Soc. Am., Vol. 40, (1950), 397-400
- [4] Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H.M., “*Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*”, 3rd Reprint, John Wiley & Sons Ltd., 2008
- [5] Setianingsih T., Kartini I., Arryanto Y., “*The Effect of Caramelization and Carbonization Temperatures toward Structural Properties of Mesoporous Carbon from Fructose with Zinc Borosilicate Activator*”, Indonesian Journal of Chemistry, Vol. 14(3), (2014), 253-261
- [6] Huwe H., Fröba M., “*Synthesis and Characterization of Transition Metal and Metal Oxide Nanoparticles inside Mesoporous Carbon CMK-3*”, Carbon Vol. 45, (2007), 304–314
- [7] Gaspar H., Andrade M., Pereira C., Pereira A.M., Rebelo S.H.L., Araújo A.P., Pires J., Carvalho A.P., Freire C., “*Alkene Epoxidation by Manganese(III) Complexes Immobilized onto Nanostructured Carbon CMK-3*”, Catalysis Today, Vol. 203, (2013), 103-110
- [8] Bonalume B., Lebrão G. W., Rossi J.L., “*Functionalized Carbon Nanotubes for Nanocomposites*”, Editado por A. Ferreira, 16th International Conference on Composite Structures, ICCS 16, (2001)
- [9] Khanra P., Kuila T., Bae S.H., Kim N.H., Lee J.H., “*Electrochemically Exfoliated Graphene using 9-Anthracene Carboxylic Acid for Supercapacitor Application*”, J. Mater. Chem., Vol. 22, (2012), 24403-24410
- [10] Drewniak S., Muzyka R., Stolarczyk A., Pustelny T., “*Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors*”, Vol. 16(103), (2016), 1-16
- [11] Hu N., Meng L., Gao R., Wang Y., Chai J., Yang Z., Kong E.S.W., Zhang Y., “*A Facile Route for the Large Scale Fabrication of Graphene Oxide Papers and Their Mechanical Enhancement by Cross-linking with Glutaraldehyde*”, Nano-micro Letters, Vol. 3(4), (2011), 215-222
- [12] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60(2), (1938), 309-319
- [13] Sing K.S.W., “*Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System*”, Pure App. Chem., Vol. 54(11), (1982), 2201-2218
- [14] Lowell S., “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, Illustrated edition, Kluwer Academic Publishers, (2004), 112-123
- [15] Li J, Guo L, Shi J., “*Stepwise in situ Synthesis and Characterization of Metallophthalocyanines@mesoporous Matrix SBA-15 Composites*”, Physical Chemistry, Vol. 12(19), (2010), 5109-5114
- [16] Kuppan B., Selvam P., “*Platinum-supported Mesoporous Carbon (Pt/CMK-3) as Anodic Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell Applications: The Effect of Preparation and Deposition Methods*”, Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 22(6), (2012), 616–623

- [17] McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G., “*Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts*”, Pure Appl. Chem., Vol. 73(2), (2001), 381–394
- [18] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., Tsubakiyama T., Terasaki O., “*Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieves by Templated Synthesis: the Structural Varieties*”, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 135, (2001), 150-157
- [19] Wei W., Jieming C., Yu Ch., Tianhong L., “*Preparation of Pt/CMK-3 Anode Catalyst for Methanol Fuel Cells Using Paraformaldehyde as Reducing Agent*”, Chinese Journal of Catalysis, Vol. 28(1), (2007), 17-21
- [20] Acik M., Chabal Y.J., “*A Review on Thermal Exfoliation of Graphene Oxide*”, Journal of Materials Science Research, Vol. 2(1), (2013), 101-112
- [21] Dreyer D.R., Park S., Bielawski Ch.W., Ruoff R.S., “*The Chemistry of Graphene Oxide*”, Chem. Soc. Rev., Vol. 39, (2010), 228–240
- [22] Zeng J., Francia C., Gerbaldi C., Baglio V., Specchia S., Arico A.S., Spinelli P., “*Hybrid Ordered Mesoporous Carbons Doped with Tungsten Trioxide as Supports for Pt Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction*”, Electrochimica Acta, Vol. 94, (2013), 80–91
- [23] Selvam P., Kuppan B., “*Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties of Nano-Platinum-Supported Mesoporous Carbon Molecular Sieves, Pt/NCCR-4I*”, Catalysis Today, Vol.198, (2012), 85-91
- [24] Liu Y., Xia Y., Yang H., Zhang Y., Zhao M., Pan G., “*Facile Preparation of High-Quality Pt/Reduced Graphene Oxide Nanoscrolls for Methanol Oxidation*”, Nanotechnology, Vol. 24(23), (2013), 1-7
- [25] Shin S.I., Go A., Kim I.Y., Lee J.M., Lee Y., Hwang S.J., “*A Beneficial Role of Exfoliated Layered Metal Oxide Nanosheets in Optimizing the Electrocatalytic Activity and Pore Structure of Pt-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites*”, Energy Environ. Sci., Vol. 6, (2013), 608-617
- [26] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., “*Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*”, Science, Vol. 279, (1998), 548-552
- [27] Ignat M., Popovici E., “*Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Nanocasting Route—Comparative Study of Glycerol and Sucrose as Carbon Sources*”, Revue Roumaine de Chimie, 56(10-11), (2011), 947-952
- [28] Gao Z.M., Jin H.Z., Li X.S. and Hua Z., “*Phase Transformation Mechanism of Graphite-Turbostratic Graphite in the Course of Mechanical Grinding*”, Chem. Res. Chinese. Univ., Vol. 19(2), (2003), 216-218
- [29] Yutika B., Balasubramanian K. and Rohit G., “*Cost-Effective, Low Density, Carbon Soot Doped Resorcinol Formaldehyde Composite for Ablative Applications*”, RSC Adv., Vol. 5, (2015), 23622-23634
- [30] Liu Ch., Chen M., Du Ch., Zhang J., Yin G., Shi P., Sun Y., “*Durability of Ordered Mesoporous Carbon Supported Pt Particles as Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells*”, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, (2012), 10592-10606
- [31] Babić B., Kokunešoskia M., Miljković M., Matović B., Gulicovskia J., Stojmenović M., Bučevac D., “*New Mesoporous Carbon Materials Synthesized by A Templating Procedure*”, Ceramics International, Vol. 39, (2013), 4035–4043
- [32] Fang S., Huang D., Lv R., Bai Y., Huang Z.H., Gu J., Kang F., “*Three-dimensional Reduced Graphene Oxide Powder for Efficient Microwave Absorption in the S-band (2–4 GHz)*”, RSC Adv., Vol. 7, (2017), 25773-25779

- [33] Chen P., Li H., Song S., Weng X., He D., Zhao Y., “*Adsorption of Dodecylamine Hydrochloride on Graphene Oxide in Water*”, *Results in Physics*, Vol. 7, (2017), 2281-2288
- [34] Kou, L., He, H., Gao, C., “*Click Chemistry Approach to Functionalize Two-Dimensional Macromolecules of Graphene Oxide Nanosheets*” *Nanomicro Lett.*, Vol. 2, (2010), 177–183
- [35] Blanton T.N., Majumdar D., “*X-ray Diffraction Characterization of Polymer Intercalated Graphite Oxide*”, *Powder Diffraction*, Vol. 27(2), (2012), 104-107
- [36] Cui P., Lee J., Hwang E., Lee H., “*One-pot Reduction of Graphene Oxide at Subzero Temperatures*”, *Chem. Commun.*, Vol. 47, (2011), 12370-12372
- [37] Ma Y., Wang R., Wang H., Liao Sh., Key J., “*The Effect of PtRuIr Nanoparticle Crystallinity in Electrocatalytic Methanol Oxidation*”, *Materials*, Vol. 6, (2013), 1621-1631
- [38] Cui X., Shi J., Zhang L., Ruan M., Gao J., “*PtCo Supported on Ordered Mesoporous Carbon as an Electrode Catalyst for Methanol Oxidation*”, *Carbon*, Vol. 47, (2009), 186-194
- [39] Lv Q., Xiao Y., Yin M., Ge J., Xing W., Liu Ch., “*Reconstructed PtFe Alloy Nanoparticles with Bulk-Surface Differential Structure for Methanol Oxidation*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 139, (2014), 61–68
- [40] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918 (1918) 98-100
- [41] Nguyen V.L., Ohtaki M., Ngo V.N., Cao M.T., Nogami M., “*Structure and Morphology of Platinum Nanoparticles with Critical new Issues of Low- and High-Index Facets*”, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 3, (2012), 1-4
- [42] Celorrio V., Calvillo L., Moliner R., Pastor E., Lázaro M.J., “*Carbon Nanocoils as Catalyst Support for Methanol Electrooxidation: a DEMS Study*”, *Journal of Power Source*, Vol. 239, (2013), 72-80
- [43] Cançado L.G., Takai K., Enoki T., “*General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy*”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, (2006), 1-3
- [44] Ferrari A.C., Basko D.M., “*Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene*”, *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 8, (2013), 235-246
- [45] Ferrari A.C., “*Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects*”, *Solid State Communications*, Vol. 143, (2007), 47-57
- [46] Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A., Saito R., “*Studying Disorder in Graphite-based Systems by Raman Spectroscopy*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 9, (2007), 1276–1291
- [47] Tuinstra F., Koenig J.L., “*Raman Spectrum of Graphite*”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, (1970), 1126
- [48] Boyd D., Hsu C.C., “*Graphene Gets Serious*”, Imagen extraída el 5 de febrero del 2018 del sitio web Quantum Frontiers, 2013, disponible en: <https://quantumfrontiers.com/2013/09/06/graphene-gets-serious/>
- [49] Wang H., Wang Y., Cao X., Feng M., Lan G., “*Vibrational Properties of Graphene and Graphene Layers*”, *J. Raman Spectrosc.*, Vol 40, (2009), 1791-1796
- [50] Park S. H., Jung H.M., Um S., Song Y.W., Kim H.S., “*Rapid Synthesis of Pt-based Alloy/Carbon Nanotube Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell using Flash Light Irradiation*”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, (2012), 12597-12604

- [51] Tai F.C., Lee S.C., Wei C.H., Tyan S.L., “Correlation between $ID=IG$ Ratio from Visible Raman Spectra and sp^2/sp^3 Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film”, *Materials Transactions*, Vol. 47(7), (2006), 1847-1852
- [52] Wen C.-R., Frigo S.P., Rosenberg R.A., “Reactions of SiF_4 Adsorbed on $Si(111)(7 \times 7)$ at 30 K”, *Surf. Sci.*, Vol. 249, (1991), 117-128
- [53] Clarke T.A., Rizkalla E.N., “X-ray Photoelectron Spectroscopy of some Silicates”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 37, (1976), 523-526
- [54] Koel B.E., Praline G., Lee H.I., White J.M., “X-Ray Photoelectron Study of the Reaction of Oxygen with Cerium”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 21, (1980), 31-46
- [55] Barber M., Connor J.A., Guest M.F., Hall M.B., Hillier I.N., Meredith W.N.E., “High Energy Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal Complexes. Part I.—Bonding in Substituted and Unsubstituted First Row Carbonyls”, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, Vol. 54, (1972), 219-226
- [56] Bastl Z., “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Palladium Dispersed on Carbon Surfaces Modified by Ion Beams and Plasmatic Oxidation”, *Collect. Czech. Chem. Commun.* Vol. 60, (1995), 383-392
- [57] Kishi K., Ehara Y., “Interaction of Acetic Acid with Ethylenediamine on a $Ni(111)$ Surface Studied by XPS”, *Surf. Sci.*, Vol. 176, (1986), 567-577
- [58] Beamson G., Clark D.T., Hayes N.W., Law D.S.-L., “Effect of Crystallinity on the XPS Spectrum of Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Surf. Sci. Spectra*, Vol. 3, (1994), 357-365
- [59] Clark D.T., Kilcast D., Musgrave W.K.R., “Molecular Core Binding Energies for some Monosubstituted Benzenes, as Determined by X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Vol. 0(10), (1971), 516b-518
- [60] Gelius U., Heden P.F., Hedman J., Lindberg B.J., Manne R., Nordberg R., Nordling C., Siegbahn K., “Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon Compounds”, *Phys. Scripta*, Vol. 2, (1970), 70-80
- [61] Biner H., Sellman D., “X-ray Photoelectron Studies of Pentacarbonyl Chromium and Tungsten Complexes with Nitrogen Ligands”, *Z. Naturforsch. B*, Vol. 33, (1978), 173-179
- [62] Gerenser L.J., “Photoemission Investigation of Silver/poly(ethylene terephthalate) Interfacial Chemistry: The effect of Oxygen-plasma Treatment”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 8, (1990), 3682-3691
- [63] Powell C.J., “Recommended Auger Parameters for 42 Elemental Solids”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 185, (2012), 1-3
- [64] Schmiege S.J., Belton D.N., “Highly Oriented Pyrolytic Graphite by XPS”, *Surf. Sci. Spectra*, Vol. 1, (1992), 333-336
- [65] Folkesson B., Sundberg P., “A Reinvestigation of the Binding Energy Versus Atomic Charge Relation for Oxygen from X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *Spectroscopy Letters*, Vol. 20, (1987), 193-200
- [66] Taylor J.A., Lancaster G.M., Ignatiev A., Rabalais J.W., “Interactions of Ion Beams with Surfaces. Reactions of Nitrogen with Silicon and its Oxides”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 68, (1978), 1776-1784
- [67] Kessel R., Schultze J.W., “Surface Analytical and Photoelectrochemical Investigations of Conducting Polymers”, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 16, (1990), 401-406

- [68] Wagener K., Batich C., Kirsch B., Wanigatunga S., “*Chain Propagation/Step Propagation Polymerization. III. An XPS Investigation of Poly(oxyethylene)-b-poly(pivalolactone) Telechelomer*”, J. Polym. Sci. Part A, Vol. 27, (2003), 2625-2631
- [69] Hammond J.S., Holubka J.W., Devries J.E., Duckie R.A., “*The Application of X-Ray Photo-Electron Spectroscopy to a Study of Interfacial Composition in Corrosion-Induced Paint De-Adhesion*”, Corros. Sci., Vol. 21, (1981), 239-253
- [70] Stipp S.L., Hochella M.F., Jr, “*Structure and Bonding Environments at the Calcite Surface as Observed with X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and low Energy Electron Diffraction (LEED)*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, (1991), 1723-1736
- [71] Heens B., Gregoire C., Pireaux J.J., Cornelio P.A., Gardella J.A., Jr, “*On the Stability and Homogeneity of Langmuir–Blodgett Films as Models of Polymers and Biological Materials for Surface Studies: An XPS Study*”, Appl. Surf. Sci., Vol. 47, (1991), 163-172
- [72] Mar L.G., Timbrell P.Y., Lamb R.N., “*An XPS Study of Zinc Oxide Thin Film Growth on Copper using Zinc Acetate as a Precursor*”, Thin Solid Films, Vol. 223, (1993), 341-347
- [73] Sen F., Karatas Y., Gulcan M., Zahmakiran M., “*Amylamine Stabilized Platinum(0) Nanoparticles: Active and Reusable Nanocatalyst in the Room Temperature Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane*”, Vol 4, (2014), 1526-1531
- [74] Peuckert M., Coenen F.P., Bonzel H.P., “*XPS Study of the Electrochemical Surface Oxidation of Platinum in N H₂SO₄ Acid Electrolyte*”, Electrochim. Acta, Vol. 29, (1984), 1305-1314
- [75] Cahen D., Lester J.E., “*Mixed and Partial Oxidation States. Photoelectron Spectroscopic Evidence*”, Chem. Phys. Lett., Vol. 18, (1973), 109-111
- [76] Shyu J.Z., Otto K., “*Identification of Platinum Phases on γ -Alumina by XPS*”, Appl. Surf. Sci., Vol. 32, (1988), 246-252
- [77] Boyanov B.I., Morrison T.I., “*Support and Temperature Effects in Platinum Clusters. 2. Electronic Properties*”, J. Phys. Chem., Vol. 100, (1996), 16318-16326
- [78] Smith A.R.P., “*Final Analysis: Surface Characterisation of Heterogeneous Catalysts by XPS: Part I*”, Platinum Metals Rev., Vol. 53(1), (2009), 55-56
- [79] Demri B., Muster D., “*XPS Study of some Calcium Compounds*”, J. Mater. Process. Technol., Vol. 55, (1995), 311-314
- [80] Venezia A.M., Bertocello R., Deganello G., “*X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Pumice-Supported Nickel Catalysts*”, Surf. Interface Anal., Vol. 23, (1995), 239-247
- [81] Bjorneholm O., Nilsson A., Tillborg H., Bennich P., Sandell A., Hernnas B., “*Overlayer Structure from Adsorbate and Substrate Core Level Binding Energy Shifts: CO, CCH₃ and O on Pt (111)*”, Surf. Sci., Vol. 315, (1994), L983-L989
- [82] Fierro J.L.G., Palacios J.M., Tomas F., “*An Analytical SEM and XPS Study of Platinum–Rhodium Gauzes used in High Pressure Ammonia Burners*”, Surf. Interface Anal., Vol. 13, (1988), 25-32
- [83] Fedotova T.N., Dobrokhotova Zh.V., Kuznetsova G.N., Eremenko I.L., “*Thermolysis of Polynuclear Platinum(II) Acetamidato Complexes*”, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 52, (2007), 906-913
- [84] Smith K.L., Black K.M., “*Characterization of the Treated Surfaces of Silicon Alloyed Pyrolytic Carbon and SiC*”, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 2, (1984), 744

- [85] Briggs D., Beamson G., "Primary and Secondary Oxygen-Induced C1s Binding Energy Shifts in X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Polymers", *Anal. Chem.*, Vol. 64, (1992), 1729-1736
- [86] Contour J.P., Mouvier G., Hoogewijs M., Leclere C., "X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Microscopy of Pt@Rh Gauzes used for Catalytic Oxidation of Ammonia", *J. Catal.*, Vol. 48, (1977), 217-228
- [87] Calderone A., Lazzaroni R., Bredas J.L., Le Q.T., Pireaux J.J., "A Joint Theoretical and Experimental Study of the Aluminium/Polyethylene Terephthalate Interface", *Synth. Met.*, Vol. 67, (1994), 97-101
- [88] Thiele J., Barrett N.T., Belkhou R., Guillot C., Koundi H. "An Experimental Study of the Growth of Co/Pt(111) by Core Level Photoemission Spectroscopy, Low-Energy Electron Diffraction and Auger Electron Spectroscopy", *J. Phys. Cond. Matter*, Vol. 6, (1994), 5025-5038
- [89] Nyholm R., Berndtsson A., Martensson N., "Core Level Binding Energies for the Elements Hf to Bi (2 = 72-83)", *J. Phys.*, Vol. 13, (1980), L1091-L1096
- [90] Chuang T.J., Brundle C.R., Rice D.W., "Interpretation of the X-ray Photoemission Spectra of Cobalt Oxides and Cobalt Oxide Surfaces", *Surf. Sci.*, Vol. 59, (1976), 413-429
- [91] Strydom C.A., Strydom H.J., "X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of some Cobalt(II) Nitrate Complexes", *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 159, (1989), 191-195
- [92] Bonnelle J.P., Grimblot J., D'huysser A., "Influence de la Polarisation des Liaisons sur les Spectres esca des Oxydes de Cobalt", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 7, (1975), 151-162
- [93] Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A., "XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts - Evidence for Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113, (1991), 855-861
- [94] Morar J.F., Himpsel F.J., Hollinger G., Jordan J.L., Huges G., McFeely F.R., "C 1s Excitation Studies of Diamond (111). I. Surface Core Levels", *Phys. Rev. B*, Vol. 33, (1986), 1340-1345
- [95] Haber J., Stoch J., Ungier, L., "X-ray Photoelectron Spectra of Oxygen in Oxides of Co, Ni, Fe and Zn", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 9, (1976), 459-467
- [96] Wagner C.D., Zatzko D.A., Raymond R.H., "Use of the Oxygen KLL Auger Lines in Identification of Surface Chemical States by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 52, (1980), 1445-1451
- [97] McIntyre N.S. Cook M.G., "X-ray Photoelectron Studies on some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper", *Anal. Chem.*, Vol. 47, (1975), 2208-2213
- [98] Xie Y., Sherwood P.M.A., "Ultrahigh Purity Graphite Electrode by Core Level and Valence Band XPS", *Surf. Sci. Spectra*, Vol. 1, (1992), 367-372
- [99] Liu A.C., Friend C.M., "The Structure and Reactivity of Chemisorbed Aromatics: Spectroscopic Studies of Benzene on Mo(110)", *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, (1988), 4396-4405
- [100] Weldon M.K., Uvdal P., Friend C.M., Serafin J.G., "Decoupling of Vibrational Modes as a Structural Tool: Coverage-Induced Reorientation of Methoxide on Mo(110)", *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, (1995), 5075-5084
- [101] Alnot M., Gorodetskii V., Cassuto A., Ehrhardt J.J., "Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Work Function Measurements and Photoemission of Adsorbed Xenon on Thin Films of Pt-Re(111) Alloys", *Thin Solid Films*, Vol. 151, (1987), 251-262
- [102] Kim K.S., Winograd N., Davis R.E., "Electron Spectroscopy of Platinum-Oxygen Surfaces and Application to Electrochemical Studies", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 93, (1971), 6296-6297

- [103] Brion D., “*Etude par Spectroscopie de Photoelectrons de la Degradation Superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l’Air et dans l’Eau*”, Appl. Surf. Sci., Vol. 5, (1980), 133-152
- [104] Carver J.C., Schweitzer G.K., Carlson T.A., “*Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Study Bonding in Cr, Mn, Fe, and Co Compounds*”, J. Chem. Phys., Vol. 57, (1972), 973
- [105] Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A., “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Monometallic Iron and Bimetallic Iron-Cobalt Particles on Alumina*”, Chem. Mater., Vol. 2, (1990), 186-191
- [106] Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., “*Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*”, Applied Surface Science, Vol. 257, (2011), 2717-2730
- [107] Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J., Tucker P.M., “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Iron–Oxygen Systems*”, J. Chem. Soc. Dalton Trans., Vol. 0, (1974), 1525-1530
- [108] Andersson S.L.T., Scurrall M.S., “*Infrared and ESCA Studies of a Heterogenized Rhodium Carbonylation Catalyst*”, J. Catal., Vol. 59, (1979), 340-356
- [109] Bancroft G.M., Adams I., Coatsworth L.L., Bennowitz C.D., Brown J.D., Westwood W.D., ESCA Study of Sputtered Platinum Films, Anal. Chem., Vol. 47, (1975), 586-588
- [110] Jackson S.D., Willis J., McLellan G.D., Webb G., Keegan M.B.T., Moyes R.B., “*Supported Metal Catalysts: Preparation, Characterization, and Function: I. Preparation and Physical Characterization of Platinum Catalysts*”, J. Catal., Vol. 139, (1993), 191-206
- [111] Konno H., Nagayama M., “*X-ray Photoelectron Spectra of Hexavalent Iron*”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Vol. 18, (1980), 341-343
- [112] Konstadinidis K., Zhang P., Opila R.L., Allara D.L., “*An In-Situ X-ray Photoelectron Study of the Interaction between Vapor-Deposited Ti Atoms and Functional Groups at the Surfaces of Self-Assembled Monolayers*”, Surf. Sci., Vol. 338, (1995), 300-312
- [113] Bartiaux S., Lhoest J.-B., Genet M.J., Bertrand P., Rouxhet P.G., “*Poly(Amino Acids) by XPS: Analysis of Poly(L-Serine)*”, Surf. Sci. Spectra, Vol. 3, (1994), 342-347
- [114] Buchwalter L.P., Czornyj G., “*Poly(methyl methacrylate) Degradation during X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis*”, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 8, (1990), 781-784
- [115] Asgari M.S., Zonouzi A., Rahimi R., Rabbani M., “*Application of Porphyrin Modified SBA-15 in Adsorption of Lead Ions from Aqueous Media*”, Orient. J. Chem., Vol. 31(3), (2015), 1537-1544
- [116] Kadoono T., Ogura M., “*Heat Storage Properties of Organic Phase-Change Materials Confined in the Nanospace of Mesoporous SBA-15 and CMK-3*”, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, (2014), 5495-5498
- [117] Wandrol P., Vesseur E.J., “*A New Compound Lens Equipped UHR SEM*”, The 16th European Microscopy Congress, Lyon, France, accesado el 22 de Agosto del 2017, disponible en: <http://emc-proceedings.com/abstract/a-new-compound-lens-equipped-uhr-sem/>
- [118] Li T.X., Wang R.Z., Kiplagat J.K., Wang L.W., “*Performance Study of a Consolidated Manganese Chloride–Expanded Graphite Compound for Sorption Deep-freezing Processes*”, Applied Energy, Vol. 86, (2009), 1201-1209
- [119] Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B.D., “*A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial*”, J Nanomed. Nanotechnol. Vol. 6, (2015), 1-4

- [120] Wang X., Zhang X., He X., Ma A., Le L., Lin S., “*Facile Electrodeposition of Flower-Like PMO_{12} -Pt/rGO Composite with Enhanced Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation*”, *Catalysts*, Vol. 5(3), (2015), 1275-1288
- [121] Yoon S.W., Dao V.D., Larina L.L., Lee J.K., Choi H.S., “*Optimum Strategy for Designing PtCo Alloy/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells*”, *Carbon*, Vol. 96, (2016), 229-236
- [122] Li Y., Zhao S., Hu Q., Gao Z., Liu Y., Zhang J., Qin Y., “*Highly Efficient CoOx/SBA-15 Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition for the Epoxidation Reaction of Styrene*”, *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 7, (2017), 2032-2038
- [123] Pang G., Nie P., Yuan C., Shen L., Zhang X., Li H., Zhang C., “*Mesoporous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CMK-3}$ Nanohybrid as Anode for Long-life Na-ion Batteries*”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 2, (2014), 20659-20666
- [124] Abdolhosseinzadeh S., Asgharzadeh H., Kim H.S., “*Fast and Fully-Scalable Synthesis of Reduced Graphene Oxide*”, *Scientific Reports*, Vol. 5, (2015), 1-6
- [125] Yuan D., Yuan X., Zou W., Zeng F., Huang X., Zhou S., “*Synthesis of Graphitic Mesoporous Carbon from Sucrose as a Catalyst Support for Ethanol Electro-Oxidation*”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, (2012), 17820-17826
- [126] Cheng J., Zhang M., Liu J., Zhou J., Cen K., “*A Cu Foam Cathode used as a Pt-RGO Catalyst Matrix to Improve CO_2 Reduction in a Photoelectrocatalytic Cell with a TiO_2 Photoanode*”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, (2015), 12947-12957
- [127] Liu H., Li C., Chen D., Cui P., Ye F., Yang J., “*Uniformly Dispersed Platinum Cobalt Alloy Nanoparticles with Stable Compositions on Carbon Substrates for Methanol Oxidation Reaction*”, *Scientific Reports*, Vol. 7, (2017), 1-8
- [128] Zhang M., Shi J., Ning W., Hou Z., “*Reduced Graphene Oxide Decorated with PtCo Bimetallic Nanoparticles: Facile Fabrication and Application for Base-Free Oxidation of Glycerol*”, *Catalysis Today*, Vol. 298, (2017), 234-240
- [129] Liu Z., Tan X., Li J., Lv C., “*Easy Synthesis of Bimetal PtFe-containing Ordered Mesoporous Carbons and their Use as Catalysts for Selective Cinnamaldehyde Hydrogenation*”, *New J. Chem.*, Vol. 37, (2013), 1350-1357
- [130] Lufrano F., Staiti P., “*Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitors*”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 5, (2010), 903-916
- [131] Manoharan R., Goodenough J.B., “*Methanol Oxidation in Acid on Ordered NiTi*”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 2(8), (1992), 875-887
- [132] Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., “*Modern Electrochemistry. Ionics, Vol 1*”, 2^{da} edición, Klubwer Academic Publishers, New York, USA, 1998
- [133] Helmholtz H. Von, “*Über die Erhaltung der Kraft, eine Physikalische Abhandlung*”, Druck und Verlag von G. Reimer, Berlin, 1847
- [134] Saha M.S., Li R., Sun X., “*Composite of Pt-Ru Supported SnO_2 Nanowires Grown on Carbon Paper for Electrocatalytic Oxidation of Methanol*”, *Electrochem. Commun.* Vol.9, (2007), 2229-2234
- [135] Nouralishahi A., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Rashidi A., Choolaei M., “*Enhanced Methanol Electro-Oxidation Activity of Pt/Mwents Electro-Catalyst using Manganese Oxide Deposited on MWCNTs*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 147, (2014), 192-200

- [136] Hampson N.A., Willars M.J., McNicol B.D., “*The Methanol-Air Fuel Cell: A Selective Review of Methanol Oxidation Mechanisms at Platinum Electrodes in Acid Electrolytes*”, *Journal of Power Sources*, Vol. 4, (1979), 191-201
- [137] Yang S., Chang K., Lee Y., Ma C.M., Hu C., “*Constructing a Hierarchical Graphene–Carbon Nanotube Architecture for Enhancing Exposure of Graphene and Electrochemical Activity of Pt Nanoclusters*”, *Electrochem. Commun.*, Vol. 12, (2010), 1206-1209
- [138] Yen M., Hsiao M., Liao S., Liu P., Tsai H., Ma C.M., Pu N., Ger M., “*Preparation of Graphene/Multi-Walled Carbon Nanotube Hybrid and its use as Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells*”, *Carbon*, Vol. 49, (2011), 3597-3606
- [139] Cheng Q., Tang J., Ma J., Zhang H., Shinya N., Qin L., “*Graphene and Carbon Nanotube Composite Electrodes for Supercapacitors with Ultra-High Energy Density*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 17615-17624
- [140] Yang S., Chang K., Tien H., Lee Y., Li S., Wang Y., Wang J., Ma C.M., Hu C., “*Design and Tailoring of a Hierarchical Graphene-Carbon Nanotube Architecture for Supercapacitors*”, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 2374-2380
- [141] Li J., Zeng X., Ren T., Heide E. van der, “*The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems*”, *Lubricants*, Vol. 2, (2014), 137-161
- [142] Antolini E., “*Carbon supports for Low-temperature Fuel Cell Catalysts*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88, (2009), 1-24
- [143] Wu G., Li D., Dai Ch., Wang D., Li N., “*Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation*”, *Langmuir*, Vol. 24, (2008), 3566-3575
- [144] Ota K.I., Nakagawa Y., Takahashi M., “*Reaction Products of Anodic Oxidation of Methanol in Sulfuric Acid Solution*”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 179, (1984), 179-186
- [145] Iwasita T., Vielstich W., “*On-Line Mass Spectroscopy of Volatile Products During Methanol Oxidation at Platinum in Acid Solutions*”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 201, (1986), 403-408
- [146] Watanabe M., Motoo S., “*Electrocatalysis by Ad-Atoms. Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms*”, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 60, (1975), 267-273
- [147] Carmo M., Linardi M., Rocha-Poco J.G., “*H₂O₂ Treated Carbon Black as Electrocatalyst Support for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, (2008), 6289-6297
- [148] Cooper K., “*In Situ PEM Fuel Cell Electrochemical Surface Area and Catalyst Utilization Measurement*”, *Fuel Cell Magazine*, (2009), 1-3
- [149] Xing Y., “*Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes*”, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), 19255-19259
- [150] Prabhuram J., Zhao T.S., Wong C.W., Guo J.W., “*Synthesis and Physical/Electrochemical Characterization of Pt/C Nanocatalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells*”, *J. Power Source*, Vol. 134, (2004), 1-6
- [151] Hsieh Ch.T., Lin J.Y., Wei J.L., “*Deposition and Electrochemical Activity of Pt-Based Bimetallic Nanocatalysts on Carbon Nanotube Electrodes*”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 34, (2009), 685-693

- [152] Selvam P., Kuppan B., “*Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Properties of Nano-Platinum-Supported Mesoporous Carbon Molecular Sieves, Pt/NCCR-4I*”, *Catalysis Today*, Vol. 198, (2012), 85– 91
- [153] Park S.H., Jung H.M., Um S., Song Y.W., Kim H.S., “*Rapid Synthesis of Pt-Based Alloy/Carbon Nanotube Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell Using Flash Light Irradiation*”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 12597-12604
- [154] Bagotzky V.S., Vassiliev Yu.B., “*Mechanism of Electro-Oxidation of Methanol on the Platinum Electrode*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 12, (1967), 1323-1343
- [155] Jiang J., Kucernak A., “*Electrooxidation of Small Organic Molecules on Mesoporous Precious Metal Catalysts I: CO and Methanol on Platinum*”, *J. of Electroanal. Chem.*, 533, (2002), 153-165
- [156] Wang Z.B., Zuo P.J., Yin G.P., “*Effect of W on activity of Pt–Ru/C Catalyst for Methanol Electrooxidation in Acidic Medium*”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 479, (2009), 395–400
- [157] Wang H, Ji S., Wang W., Linkov V., Pasupathi S., Wang R., “*Pt decorated PdFe/C: Extremely High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation*”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, (2012), 3390-3398
- [158] Ma Y., Wang R., Wang H., Ji S., “*Platinum overlaid PdCuIr/C: an Improved Methanol Oxidation Electrocatalyst*”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, (2013), 6085-6093
- [159] Randles J.E.B., “*Kinetics of Rapid Electrode Reactions*”. *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 1, (1947), 11-19
- [160] Wang C., Ren F., Zhai Ch., Zhang K., Yang B., Bin D., Wang H., Yang P., Du Y., “*Au-Cu-Pt Ternary Catalyst Fabricated by Electrodeposition and Galvanic Replacement with Superior Methanol Electrooxidation Activity*”, *RSC Adv.*, Vol. 0, (2012), 1-8
- [161] Park S.H., Jung H.M., Um S., Song Y.W., Kim H.S., “*Rapid Synthesis of Pt-Based Alloy/Carbon Nanotube Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell Using Flash Light Irradiation*”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 12597-12604
- [162] Lasia A., “*Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*”, Springer Science + Business Media, New York USA, (2014)

CONCLUSIONES

Acorde con la metodología de preparación expuesta en el Capítulo 2, se sintetizaron exitosamente, los soportes catalíticos de carbono nano-estructurado: óxido de grafeno (GO) y carbono micro/nano- estructurado (MNC) con propiedades físico-químicas completamente diferentes, en especial con respecto a su morfología y microestructura; así mismo se fabricaron exitosamente con estos soportes, los electro-catalizadores Pt/MNC y Pt/rGO y catalizadores bimetalicos con relación molar (1:1) : PtCo/MNC, PtFe/MNC, PtCo/rGO y PtFe/rGO con aproximadamente 20% en peso de carga de Pt con relación al soporte, los cuales fueron comparados con los electro-catalizadores comerciales Pt/C y PtRu/C con la misma carga de Pt bajo las mismas condiciones de operación en la medición de la actividad electro-catalítica de la descomposición de metanol en medio ácido. De lo cual se concluye que de las mediciones electroquímicas aplicadas necesarias más no suficientes, en la mayoría de los casos, los valores de los parámetros electroquímicos de los electro-catalizadores sintetizados, tales como: máxima actividad de masa en el barrido directo de potencial (AM_{MDIR}) e índice de tolerancia de CO (I_{CO}) fueron mayores que los que obtuvieron sus contrapartes comerciales; así mismo demostraron ser más estables en la cicleabilidad de AM_{MDIR} en el barrido directo de potencial en el proceso de voltametría cíclica y mostrar una mayor durabilidad en el proceso de cronoamperometría a corriente potencioestática; por otro lado, parámetros electroquímicos tales como la tasa de envenenamiento de Pt por CO y la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} en el proceso de impedancia electroquímica, fueron menores que los obtenidos por Pt/C y PtRu/C. A lo largo de los resultados y discusiones del Capítulo 3, se demostró ampliamente que las propiedades físico-químicas de los soportes catalíticos MNC y GO fueron factores de suma importancia en el desempeño de los electro-catalizadores en la reacción de electro-oxidación de metanol en medio ácido, confirmando la hipótesis expuesta en el Capítulo 1.

Participación en Congresos

2014

17 al 21 de Agosto.- Participación en el “**XXIII International Materials Research Congress**”, llevado a cabo en la ciudad de Cancún, Quintana Roo, en las instalaciones del hotel JW Marriott Cancún Resort & Spa. En este evento, se presentó el trabajo “*Design of Linked Monometallic Nanoparticles Supported on Nanostructured Carbon using SBA-15 as Hard Template*” en modalidad de poster.

29 de Septiembre al 3 de Octubre.- Participación en el “**XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society**”, llevado a cabo en la ciudad de Cancún, Quintana Roo, en las instalaciones del hotel Crystal. En este evento, se presentó el trabajo “*Pt-based Linked Monometallic Nanoparticles on Nanostructured Carbon for Electro-oxidation of Methanol*”, en modalidad de poster.

2015

19-24 de Abril.- Participación en el “**XIV Congreso Mexicano de Catalisis y V Congreso Internacional de Catálisis**”, llevado a cabo en la ciudad de Valle de Bravo en las instalaciones de ANUIES, Estado de México, con los trabajos: “*Design of Linked Monometallic Nanoparticles Supported on Nanostructured Carbon using SBA-15 as Hard Template*” en modalidad oral, y “*Photocatalytic Degradation of Phenol Using Titania by Sol-Gel Method and Impregnated with Co and PO₄*” y “*Preparación y Caracterización de Montmorillonita Impregnada con Co y Mo*” en modalidad poster.

21-23 de Mayo.- Participación en el “**IV Congreso Nacional de Ingeniería Química IQNOVA 2015**” llevado a cabo en Cd Madero Tamaulipas, en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Cd. Madero, con el trabajo “*Electrocatalytic Evaluation in Methanol Oxidation Process of PtCo Nanoparticles supported by Nanostructured Carbon*” en modalidad poster.

12-16 de Octubre.- Participación en el “**Primer Congreso Nacional de Tecnologías de la Información Emergentes y de Alto Desempeño**”, llevado a cabo del 12 al 16 de octubre en las instalaciones del CIPS del Instituto Tecnológico de Cd. Madero en el marco de la visita del director general del Tecnológico Nacional de México Manuel Quintero Quintero. Se presentaron los posters de los trabajos “*Design of Linked Monometallic Nanoparticles Supported on Nanostructured Carbon Using SBA-15 as Hard Template*” y “*Electrocatalytic Evaluation in Methanol Oxidation Process of PtCo Nanoparticles Supported by Nanostructured Carbon*”.

10-13 de Noviembre.- Participación en el “**Primer Congreso de la Asociación Mexicana del Carbono**” celebrado del 10 al 13 de noviembre en las instalaciones del IPYCIT en la ciudad de San Luis Potosí, con el trabajo “*Síntesis y Caracterización de Carbono Nanoestructurado via Nanomoldeo como Soporte Catalítico de Nanopartículas de Pt para la Electrooxidación de Metanol*” en modalidad poster.

2016

9 al 11 de Marzo.- Participación en el “**8° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria**”, llevadas a cabo en Tampico, Tamaulipas, en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas. En este evento, se presentó en forma oral y en cartel el trabajo: “*Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de PtCo, PtFe y PtNi sobre Carbono Mesoporoso Grafítico para la Electro-Oxidación de Metanol*” obteniendo el primer lugar en el concurso de ponencias.

30 de Mayo al 3 de Junio.- Participación en el “**XXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2016 y 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS)**”, llevado a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA). En este evento, se presentó y en cartel y en extenso el trabajo: “*PtCo and PtNi Nanoparticles Supported on Graphitic Mesoporous Carbon for Electro-Oxidation of Methanol*”. Dicho trabajo se publicó en las memorias del congreso.

14 al 19 de Agosto.- Participación en el “**XXV International Materials Research Congress**”, llevado a cabo en la ciudad de Cancún, Quintana Roo, en las instalaciones del hotel JW Marriott Cancún Resort & Spa. En este evento, se presentaron en la modalidad de cartel los trabajos: “*Pt/Go and Pt/GMC Electrocatalysts for Methanol Electro-Oxidation*”, “*Comparative Study between Removers Agents of Si into Synthesis of Graphitic Mesoporous Carbon Via Nanocasting using SBA-15*”, “*Influence of Al in the Matrix of SBA-15 Niw Catalysts for Hydrodesulfurization Processes: Use Of EDTA as Additive*” y “*Ni_xFe_{100-x} and Ni_xMo_{100-x} Nanoparticles for the Hydroprocessing of Heavy Oil*” los cuales fueron evaluados acorde con las reglas del comité organizador del congreso.

26 al 30 de Septiembre.- Participación en el “**XVI International Congress of the Mexican Hydrogen Society 2016**”, llevado a cabo en la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro, en las instalaciones de la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro. En este evento, se presentó la ponencia en inglés: “*Electrochemical Evaluation of Pt/GMC and Pt/rGO for the Electrooxidation of Methanol*”, el cual fue evaluado acorde con las reglas del comité organizador del congreso.

9 al 11 de Noviembre.- Participación en el “**Congreso Internacional de Investigación Celaya 2016**”, llevado a cabo en la ciudad de Celaya, Guanajuato, en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Celaya. En este evento solo se asistió el día 9, presentando la ponencia en español: “*Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, el cual fue evaluado acorde con las reglas del comité organizador del congreso y publicado en las memorias del congreso

5 al 9 de Diciembre.- Participación en la “**Semana de la Ciencia y la Tecnología 2016**”, llevada a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada en la ciudad de Altamira, Tamaulipas. En este evento se presento en la modalidad de cartel el trabajo “*Nanopartículas de Pt sobre Óxido de Grafeno Reducido para la Electro-Oxidación de Metanol*” obteniendo el tercer lugar en la sesión de carteles.

2017

5 al 8 de Junio.- Participación en el “**XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica**”, llevado a cabo en las instalaciones del hotel la Mansión en la ciudad de Guanajuato y organizado por la Sociedad Mexicana de Electroquímica. En este evento, se presentó el cartel con el trabajo “*Estudio Electroquímico de Pt/CN y Pt/rGO para la Electro-Oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, recibiendo el correspondiente reconocimiento y las Memorias del Congreso con registro ISSN 2448-6191, además fue entregado el reconocimiento al 1er lugar en el concurso de tesis a nivel maestría realizado en el 2015.

20 al 25 de Agosto.- Participación en el “**XXVI International Materials Research Congress**” llevado a cabo en las instalaciones del W Marriott Cancun Resort & Spa en la ciudad de Cancún, Quintana Roo y organizado por la Sociedad Mexicana de Materiales y la Materials Research Society. En este evento, se presentaron los carteles con los trabajos, “*Synthesis and Characterization of Micro-/Nano-Structured Carbon for Supercapacitors*”, “*Highly Dispersed PtCo Nanoparticles on Micro-/Nano-Structured Carbon for Methanol Electro-Oxidation in Acid Media*” y “*Synthesis and Characterization of β -Mo₂C Nanoparticles Supported on Bone Char*” de los cuales se obtuvieron los correspondientes reconocimientos.

19 al 22 de Septiembre.- Participación en el “**XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society**” llevado a cabo en las instalaciones del Hotel Gran Plaza y en los laboratorios de la Universidad Autónoma de Guanajuato en la ciudad de Guanajuato, Gto y organizado por la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C. En este evento, se presentó el cartel con el trabajo “*PtNi Nanoparticles on Mrcro-/Nanostructured Carbon for Methanol Electro-Oxidation in Acid Media*”.

1 al 6 de Octubre.- Participación en el “**XV Congreso Mexicano de Catálisis**” y “**VI Congreso Internacional de Catálisis**” llevado a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Nuevo León en la ciudad de Monterrey, Nvo. León y organizado por la Academia de Catálisis. En este evento, se presentó el trabajo “*Estudio de Catalizadores de CoMo/SBA-15: Efecto del Boro en las Propiedades Fisicoquímicas del Soporte*” recibiendo el correspondiente reconocimiento.

8 al 10 de Noviembre.- Participación en el “**Congreso Internacional de Investigación de la Academia Journals.Com 2017**” llevado a cabo en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Celaya, en la ciudad de Celaya, Gto y organizado por Academia Journals. En este evento, se presentó el trabajo “*Estudio Comparativo entre Agentes Removedores de Silicio en la Síntesis de Carbono Micro/nano Estructurado*” en forma oral, recibiendo el correspondiente reconocimiento con registro ISSN: 1946-5351.

30 de Noviembre al 1 de Diciembre.- Participación en el “**V Encuentro de Jóvenes Investigadores de Tamaulipas**”, llevado a cabo en las instalaciones de la Universidad LaSalle en ciudad Victoria, Tamps. y organizado por el Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología y el Gobierno del Estado de Tamaulipas. En este evento, se presentó el trabajo “*Estudio Comparativo entre Agentes Removedores de Silicio en la Síntesis de Carbono Micro/nano Estructurado*” en forma oral, recibiendo el correspondiente reconocimiento.

Asistencia a Talleres y Cursos

2014

18 y 19 de Noviembre.- Participación en el taller anual de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C. “*Nanoestructuras Funcionales para Generación de Energía*” llevado a cabo en las instalaciones del CINVESTAV en la ciudad de Saltillo, Coahuila.

2015

5 y 6 Noviembre.- Participación en el taller anual de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C. “*Microsistemas de Conversión de Energía y Compresión de Hidrógeno*” llevado a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Querétaro en la ciudad de Santiago de Queretaro, Qro.

2016

14 de Agosto.- Asistencia en el curso “*Small Angle X-ray Scattering (SAXS)- A Powerful Method for Nano-materials Characterization*” impartido por el Dr. Andreas Keilbach de la empresa Anton Paar GmbH, Austria y llevado a cabo en las instalaciones del W Marriott Cancún Resort & Spa en la ciudad de Cancún, Quintana Roo y organizado por la Sociedad Mexicana de Materiales y la Materials Research Society.

10 al 11 de Noviembre.- Participación en el taller anual de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C. “*Materiales Novedosos como Soportes y Catalizadores para las Reacciones Electroquímicas del H₂ y O₂*” llevado a cabo en las instalaciones de la facultad de Química de la Universidad Autónoma de Zacatecas y organizado por la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C.

2017

19 al 22 de Septiembre.- Asistencia a los cursos “*Electrochemical Analysis Methods*” y “*Synthesis Techniques of Nanomaterials*” los cuales se llevaron a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Guanajuato, en la ciudad de Guanajuato, Gto. Y organizado por la Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C.

2018

27 al 28 de Febrero.- Asistencia al curso-taller “**Caracterización de Nanopartículas por el Método de Dispersión de Luz Dinámica**” impartido por la Q. Rosario Espinosa Meléndez de Anton Paar de México SA de CV, llevado a cabo en las instalaciones del Centro de investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

Conferencias y Talleres Impartidos

2014

10 al 14 de Noviembre.- Conferencia “**Energía y Sustentabilidad en México**”, impartida en el marco de la semana de ingeniería “*Transformando Oportunidades para la Innovación*” llevada a cabo en las instalaciones de la Universidad Politécnica de Altamira en la ciudad de Altamira Tamaulipas.

2015

4 al 6 de Marzo.- Taller “**Las Celdas de Combustible, una Alternativa Viable en la Conversión de Energía**”, impartido en el marco del “*7° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria*”, llevado a cabo en Tampico, Tamaulipas, en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas.

2017

5 al 7 de Abril.- Taller “**Determinación de Tamaño Promedio de Nanopartícula Mediante Image J**”, impartido en el marco del “*9° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria*”, llevado a cabo en Tampico, Tamaulipas, en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas.

2018

1 al 4 de Febrero.- Taller “**Caracterización de Catalizadores**”, impartido en el marco del “*Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química*” y “*III Junta Estudiantil del IMIQ*” llevado a cabo en Cd. Madero en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

7 al 9 de Marzo.- Taller “**Caracterización de Nanomateriales**”, impartido en el marco del “*10° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria*”, llevado a cabo en Tampico, Tamaulipas, en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas.

25 al 28 de Abril.- Taller “**Celdas de Combustible: Una Alternativa en la Producción de Energía Eléctrica**”, impartido en el marco del “*VII Congreso de Ingeniería Química IQNOVA 2018*”, llevado a cabo en las instalaciones del Centro de investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

Publicaciones

2016

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-Oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Celaya 2016, Vol. 8(5), (2016), 3426-3429. **ISSN: 1946-5351**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-Oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, Compendio Investigativo de Academia Journals Celaya 2016, 3426-3429. **ISBN: 978-1-939982-26-1**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Verde Gomez J.Y., Páramo García U., Del Ángel Vicente P., Lam Maldonado M., Silva Rodrigo R., “*PtCo and PtNi Nanoparticles Supported on Graphitic Mesoporous Carbon for Electro-Oxidation of Methanol*”, Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Vol. 1(1), (2016), 694-698. **ISSN: 2448-6191**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Verde Gomez J.Y., Páramo García U., Estrada Moreno I.A., Lam Maldonado M., Silva Rodrigo R., “*Electrochemical evaluation of Pt/GMC and Pt/rGO for the electro-oxidation of metanol*”, Memorias del XVI International Congress of Mexican Hydrogen Society, Vol. 1(1), (2016), 1-5. **ISSN: (En trámite)**

2017

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., Verde Gomez J.Y., Del Ángel Vicente P., Lam Maldonado M., “*Estudio Electroquímico de Pt/CN y Pt/rGO para la Electro-oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Vol. 1(1), (2017), 1685-1691. **ISSN: 2448-6191**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Estudio Comparativo entre Agentes Removedores de Silicio en la Síntesis de Carbono Micro/nano Estructurado*”, Memorias del Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Celaya 2017, Vol. 9(6), (2017), 3760-3766. **ISSN: 1946-5351**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Estudio Comparativo entre Agentes Removedores de Silicio en la Síntesis de Carbono Micro/nano Estructurado*”, Compendio Investigativo de Academia Journals Celaya 2017, 3426-3429. **ISBN: 978-1-939982-26-1**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., “*Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-oxidación de Metanol en Medio Ácido*”, Exploratoris. Revista de la Realidad Global, Vol. 6(2), (2017), 255-262. **ISSN: 2153-3318**
2018

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Páramo García U., Verde Gomez J.Y., Del Ángel Vicente P., “*Synthesis of Micro/nanostructured Carbon from Refined Sugar and its Electrochemical Performance*”, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 13(1), (2018), 708-718. **ISSN: 1452-3981**

Lam Maldonado M., Melo Banda J.A., Macias Ferrer D., “*Effect of 1-Hexanol Co-Surfactant on the NiFe Nanoparticles Density in Reverse Microemulsion Systems*”, International Journal of Engineering Technology and Scientific Innovation, Vol. 3(1), (2018), 67-72. **ISSN: 2456-1851**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Verde Gomez J.Y., Páramo García U., Del Ángel Vicente P., Lam Maldonado M., “*Electrochemical Performance of Pt/NC and Pt/rGO for Methanol Oxidation in Acid Media*”, ECS Transactions, Vol. 84(1), (2018), 41-47. **ISSN: 1938-5862**

Macias Ferrer D., Melo Banda J.A., Silva Rodrigo R., Lam Maldonado M., Páramo García U., Verde Gomez J.Y., Del Ángel Vicente P., “*Highly Dispersed PtCo Nanoparticles on Micro/nano-structured Pyrolytic Carbon from Refined Sugar for Methanol Electro-oxidation in Acid Media*”, Catalysis Today, Artículo aceptado y en impresión, (2018). **ISSN: 0920-5861**

Lam-Maldonado M., Melo-Banda J.A., Macias-Ferrer D., Portales-Martínez B., Páramo-García U., Domínguez Esquivel J.M., Mata-Padilla J.M., Silva-Rodrigo R., “*Transition Metal Nanocatalysts by Modified Inverse Microemulsion for the Heavy Crude Oil Upgrading at Reservoir*”, Catalysis Today, Artículo aceptado y en impresión, (2018). **ISSN: 0920-5861**

Lam-Maldonado M., Melo-Banda J.A., Macias-Ferrer D., Portales-Martínez B., Páramo-García U., Domínguez Esquivel J.M., Mata-Padilla J.M., Silva-Rodrigo R., “*NiFe Nanocatalysts Microemulsions for the Hydrocracking Heavy Crude Oil*”, Catalysis Today, Manuscrito en Revisión, (2018). **ISSN: 0920-5861**

David Macias-Ferrer, José A. Melo-Banda, Rebeca Silva-Rodrigo, Mayda Lam-Maldonado, Ulises Páramo-García, Marco A. Meraz-Melo, “*Comparative Study between Removers Agents of Silicon into the Synthesis of Micro/Nano-Structured Pyrolytic Carbon from Refined Sugar*”, International Journal of Research Science & Management, Vol. 5(5), (2018), 102-111. **ISSN: 0234-5197**

Premios y Distinciones

2015

Primer Lugar en el Concurso de Tesis Nacional a Nivel Maestría

Tesis: “*Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas sobre Carbono Nanoestructurado para la Electro-Oxidación de Metanol*”

Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.

Primer Lugar en el Concurso de Tesis 2015 a Nivel Maestría

Tesis: “*Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas sobre Carbono Nanoestructurado para la Electro-Oxidación de Metanol*”

Sociedad Mexicana de Electroquímica A.C.

Primer Lugar en la Sesión de Carteles

Poster: “*Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de PtCo, PtFe y PtNi sobre Carbono Mesoporoso Grafítico para la Electro-Oxidación de Metanol*”

Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.

2016

Tercer Lugar en la Sesión de Carteles

Poster: “*Nanopartículas de Pt sobre Óxido de Grafeno Reducido para la Electro-Oxidación de Metanol*”

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada

2018

Primer Lugar en Investigación Básica

Trabajo: “*Caracterización y Evaluación de una Hidroxiapatita de Origen Natural en Combinación con Factores de Crecimiento y Membrana de Quitosano en la Regeneración Osea en un Modelo Animal*”

Consejo Nacional de Cuerpos Académicos en Odontología A.C., UANL

Segundo Lugar en Investigación Básica

Trabajo: “*Caracterización y Evaluación de una Hidroxiapatita de Origen Natural en Combinación con Factores de Crecimiento y Membrana de Quitosano en la Regeneración Osea en un Modelo Animal*”

Consejo Nacional de Cuerpos Académicos en Odontología A.C., UANL

Resumen de Actividades Académicas

Evento	
Participaciones en Congresos	19
Presentaciones en Cartel	21
Presentaciones Orales	6
Asistencia a Talleres y Cursos	7
Conferencias y Talleres Impartidos	6
Publicaciones	15

ANEXO 1

Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrómetro (Figura A-1). La región del espectro IR¹ normal queda comprendida entre 2.5 μ a 26 μ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 380 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda, cm^{-1}). El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda (μ) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de transmitancia (expresados en porcentaje, %T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Los átomos de algunos grupos funcionales encontrados comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos (*stretching*) simétricos y asimétricos, flexiones (*bending*) simétricas y asimétricas en el plano (tijereteo (*scissoring*) y balanceo (*rocking*), respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (aleteo (*wagging*) y torsión (*twisting*), respectivamente). Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. Lo que se registra es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto se logra escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se traza un espectro de transmitancia ó absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de qué enlaces están presentes [1-2].

¹ Por sus siglas en inglés: Infrared Radiation.



Figura A-1. Espectrómetro Spectrum 100[®].

Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman es comúnmente aplicada a los materiales de carbono con el fin de analizar su estructura. Cuando un haz de luz monocromático incide sobre una molécula, habrá diferentes interacciones entre la luz incidente y los fotones de la molécula tales como: absorción infrarroja, barrido de Rayleigh (elástico) y el barrido de Raman (inelástico) en los cuales, la longitud de onda de la luz de barrido puede ser mayor o menor que la longitud de onda de la luz incidente. De esta manera, si la frecuencia de la luz monocromática es ν , entonces la señal de barrido de Raman será $\nu \pm \Delta\nu$. Aunque el barrido Raman de luz fue predicha en 1923, no fue sino hasta 1928 que el físico Sir Chandrasekhara Venkata Rāman lo observó. Posteriormente el físico checo George Placzek desarrolló en 1930, una teoría sistemática acerca de este fenómeno. Las espectroscopias Raman y FTIR combinadas, han sido ampliamente usadas para distinguir grupos funcionales en los compuestos orgánicos y para identificar las diferentes estructuras polimórficas de algunos compuestos inorgánicos [3-4].

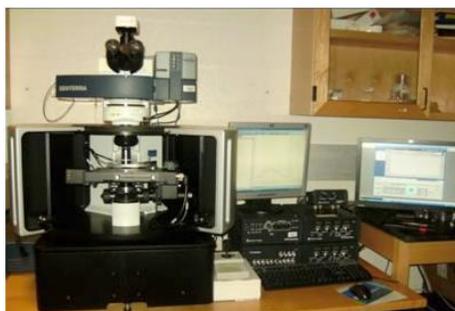


Figura A-2. Espectrómetro con Microscopio Raman-Senterra[®] acoplado.

Fisisorción de nitrógeno

El área específica A_{BET} , diámetro de poro D_p y volumen de poro V_p , denominadas propiedades texturales se obtendrán mediante los métodos BET (Brunauer, Emmett y Teller) y BJH (Barrett, Joyner y Halenda) además del proceso de fisisorción de nitrógeno a 78° K. El procedimiento para la medición de la superficie específica total de un sólido poroso mediante la fisisorción de nitrógeno consiste en la determinación del número de moléculas del gas que se necesita para cubrir la superficie del sólido mediante una monocapa del adsorbato gaseoso. El pre-tratamiento consiste en un calentamiento de la muestra bajo atmósfera de He a 400° C durante 12 horas, a fin de eliminar la humedad y el aire adsorbidos físicamente sobre la superficie de los electro-catalizadores. Posteriormente, se hace un vacío hasta 5 mm Hg mediante una inyección de nitrógeno en fase gas para una completa saturación del tubo, antes de evacuar el sistema lentamente. Para las primeras moléculas de gas (monocapa) que se ponen en contacto con el sólido, se considera la velocidad de evaporación igual a la velocidad de condensación; mientras que, para las demás capas, la velocidad de adsorción se considera proporcional a la cantidad de adsorbato (nitrógeno) presente en las mismas. Bajo estas condiciones, y mediante un tratamiento cinético se obtiene una ecuación de la isoterma de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P} \quad (\text{A-1})$$

donde: V , es el volumen de gas adsorbido a presión P , V_m , el volumen de gas adsorbido en una monocapa, P_0 , la presión del adsorbato a la temperatura experimental de la prueba, C , la constante que depende de la temperatura de adsorción y condensación del adsorbato. A partir de esta información y conociendo las dimensiones físicas de las moléculas del adsorbato (nitrógeno), es posible calcular el área específica del sólido adsorbente. La IUPAC clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos (Figura A-3). La isoterma tipo I, se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

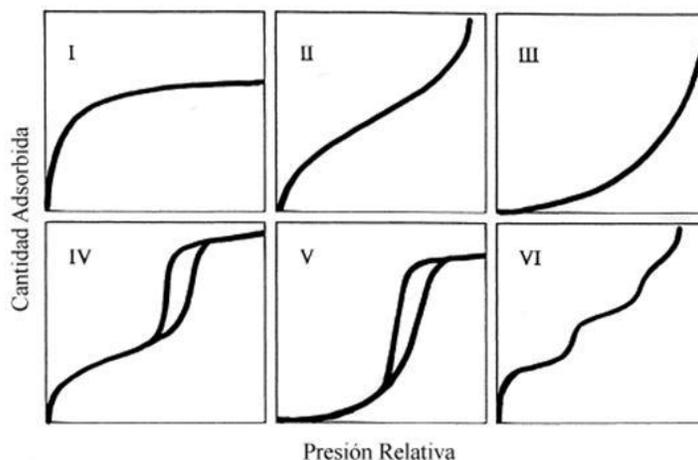


Figura A-3. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Esta última, se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado [5].

También, la IUPAC hace una clasificación de los tipos de histéresis que se presentan en el proceso de fisisorción. El término histéresis proviene del vocablo griego ὑστέρησις que significa “deficiencia”, fue usado alrededor de 1890 por Sir James Alfred Ewing, para describir el comportamiento de materiales magnéticos. En fisisorción, la histéresis, aparece en el rango de múltiples capas de las isothermas de fisisorción y se asocia generalmente con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Las curvas que forman un lazo o simplemente lazos de histéresis, pueden tomar una amplia variedad de formas y la IUPAC, las correlaciona con la textura de los materiales adsorbentes, como sigue: La histéresis del tipo H1 (Figura A-4), ha sido asociada con materiales porosos que

presenta una estrecha distribución relativamente uniforme (poros cilíndricos), También ha sido tomada como un fuerte indicativo de microporosidad.

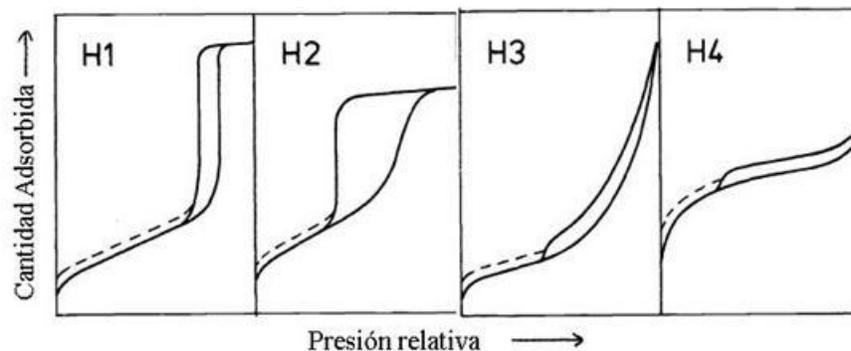


Figura A-4. Clasificación de los lazos de histéresis según la IUPAC.

La histéresis del tipo H2, se presenta en materiales que contienen redes de poros más complejas consistentes en poros con forma poco definida y amplia distribución de tamaño de poros. Los lazos de histéresis del tipo H3, no presenta ninguna limitante en la adsorción y se observa se observa en agregados de partículas en forma de placa que da lugar a poros con forma de hendidura; finalmente los del tipo IV parecen estar asociadas con poros en forma de ranura estrechas ^[6]. El método BJH fue diseñado para estudiar la morfología de materiales mesoporosos y microporosos. El modelo determina la distribución de diámetro de poro así como el volumen de poro y se basa en el supuesto de que los poros del material analizado (absorbente) tienen forma cilíndrica y que el radio de poro es igual a la suma del radio de Kelvin (radio de las gotas de vapor del absorbato) y del espesor de la capa adsorbida en la pared el poro ^[7].



Figura A-5. Estación Quantachrome®.

Difracción de rayos X

Esta técnica permite determinar la naturaleza de las fases cristalinas que pueden aparecer en la estructura atómica de un material o en su defecto, puede mostrar una fase amorfa o una fase en transición. Además con esta técnica se puede calcular el tamaño promedio de las partículas cristalinas o también llamados cristalitos, a lo largo de una dirección (h, k, l), así como identificar algún elemento o compuesto químico cristalino de interés esté presente en el material dado. Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción, contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. La gráfica que se compone de picos de difracción de cierta intensidad en función de ángulo de difracción (generalmente es 2θ), se le conoce como difractograma. La ley de Bragg dada por la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A-2})$$

donde λ es la longitud de onda del rayo incidente (en nm), θ el ángulo de difracción y, n un número entero (generalmente igual a 1), permite calcular la distancia entre los planos de difracción en la dirección (h, k, l), llamada distancia interplanar d ó $d_{(h, k, l)}$. En particular para un arreglo hexagonal de poros, $d_{(h, k, l)}$ puede servir para calcular el parámetro de red a_0 dada por la relación $a_0 = \frac{2d_{(h,k,l)}}{\sqrt{3}}$ y con este valor, determinar el espesor de pared dado por: $a_0 - D_p$, donde D_p , es el diámetro promedio de poro ^[8-9]. En el caso de nanopartículas metálicas cristalinas o policristalinas, el tamaño promedio de nanocristal o cristalito puede estimarse mediante la fórmula de Scherrer-Debye ^[10]:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (\text{A-3})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda=0.15406$ nm), $\beta_{1/2}$ el ancho de altura media de la intensidad del pico de difracción dado y θ asociado al valor 2θ en donde se ubica el pico de difracción elegido.



Figura A-6. Difractómetros: a) Siemens D500[®], b) Bruker AXJ d8 Advanced[®].

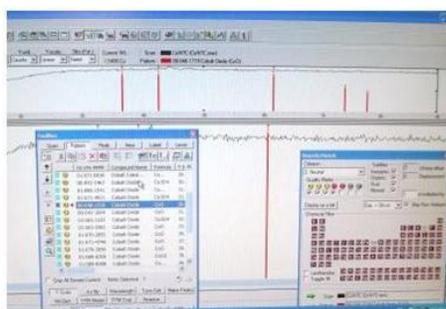


Figura A-7. Software EVA[®].

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y

morfología de la superficie. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, entre otros parámetros.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\Pi^* \rightarrow \Pi$.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.

Esta técnica que se lleva a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (Figura A-8) se basa principalmente en el efecto fotoeléctrico y en el proceso de fotoemisión gracias a los cuales es posible determinar las energías de enlace asociadas con enlaces tipo iónico o covalente entre los átomos de la muestra analizada ^[11-12].



Figura A-8. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X marca SPECS®.

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Esta técnica analiza la estructura de la superficie de materiales (orgánicos, inorgánicos y biológicos) a través de imágenes llamadas micrografías SEM, muy amplificadas de dicha superficie. A nivel micro y nanométrico, permite la determinación directa de su morfología, distribución de tamaño y localización de componentes específicos. Esto tiende a simplificar interpretaciones de las imágenes considerablemente.

La resolución de las mismas puede acercarse a pocos nanómetros y puede operar en ampliaciones que se ajustan fácilmente desde aproximadamente 10x ~ 800,000x. El rango de energía es de 0.8-30 keV ^[13]. La preparación de la muestra se llevará a cabo de la siguiente manera: Se elabora una dispersión del material analizado en isopropanol; sobre un pin de una aleación de Cu y Zn se coloca una cinta de carbón con pegamento en ambas caras y sobre ella una cinta de aluminio donde se deposita con una micropipeta 0.2 µL de la dispersión y se introduce en el evaporador 12 h antes de ser introducida en el microscopio (Figura A-9).



Figura A-9. a) Microscopio JEOL-JSM7100F[®] y b) Evaporador JEE-420[®].

Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectrometría de dispersión de rayos X, es una técnica sumamente importante en la estimación de la composición química elemental de los materiales. Se lleva a cabo gracias a un detector acoplado al microscopio electrónico de barrido y a través de un software especializado se pueden obtener mapeos digitales de las muestras.



Figura A-10. Detector EDS X-MAX[®] y software INCA[®].

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Mediante esta técnica se puede analizar la estructura cristalina y la microestructura de un material. Es usada para estudiar todas las variedades de materiales sólidos como cerámicos, metales, semiconductores, polímeros y composites. Esta técnica se lleva a cabo en un microscopio electrónico de transmisión (Figura A-11). El equipo proyecta imágenes con las cuales se logra obtener información relevante tal como el tipo y tamaño de arreglos porosos que presentan los materiales preparados.

La preparación de la muestra consiste en moler una pequeña cantidad de ésta en un mortero de ágata, posteriormente, dentro del mismo motero, se adiciona etanol (99.99% pureza) y se realizan algunos movimientos giratorios con el fin de homogenizar la solución, luego, se vacía en un vial de vidrio y se añade un poco más de etanol, finalmente se introduce en un baño ultrasónico por espacio de unos pocos minutos. Al término de lo anterior se deja reposar la solución permitiendo de esta manera, que las partículas grandes presentes, se depositaran en el fondo. Con la ayuda de una pipeta pasteur, se toma una gota de muestra y se deposita sobre una rejilla de cobre (malla 400), se deja secar a temperatura ambiente por al menos dos horas antes de ser analizada ^[14-15].



Figura A-11. Microscopio JEOL- JEM-2200FS[®].

Mediciones electroquímicas

En el presente proyecto de investigación, las mediciones electroquímicas se llevan a cabo en dos estaciones (potenciostato/galvanostato) Epsilon-BASi[®] (Figura A-12) y Multi Autolab PGSTAT302N con módulo de impedancia electroquímica FRA32M de Metrohm[®] (Figura A-13).



Figura A-12. Epsilon-BASi[®], celda de tres electrodos y electrodo de trabajo.

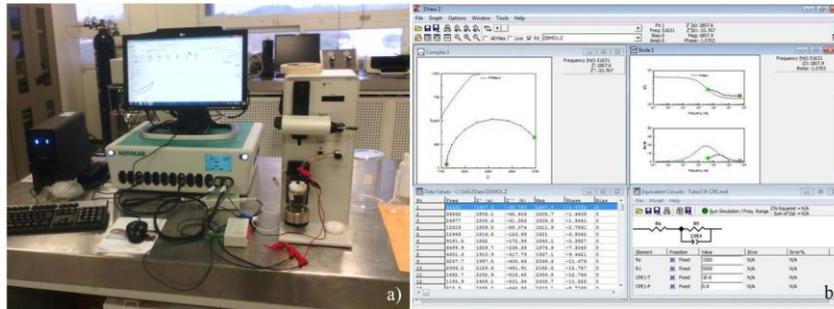


Figura A-13. a) PGSTAT302N[®] y b) Software Z-view[®].

- [1] Stuart B.H., “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*”, Published by John Wiley & Sons Ltd., England, 2004
- [2] Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H.M., “*Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*”, 3rd Reprint, John Wiley & Sons Ltd., 2008
- [3] Smith E., Dent G. “*Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*”, Illustrated Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, 2013
- [4] Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W., “*Introductory Raman Spectroscopy*”, 2nd Edition, Academic Press, 2003
- [5] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60 (2), (1938), 309-319
- [6] Sing K.S.W., “*Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System*”, Pure & Applied Chemistry, Vol. 54 (11), (1982), 2201-2218
- [7] Lowell, S., “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, Illustrated edition, Kluwer Academic Publishers, (2004)
- [8] Waseda Y., “*Xray Diffraction Crystallography*”, Illustrated Edition, Springer Verlag, (2011)
- [9] Suryanarayana C., Norton M.G., “*X-Ray Diffraction: A Practical Approach*”, Illustrated Edition. Springer Verlag, (1998)
- [10] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918 (1918) 98-100
- [11] Seah M.P., Briggs D., “*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Ed. John Wiley and Sons Ltd., Chichester (R.U.), 1990
- [12] Feliu S. (Jr), “*Técnicas de Análisis de Superficies por Espectroscopia Electrónica. Conceptos y Aplicaciones Generales*”, Revista de Metalurgia de Madrid, Vol. 29 (5), (1993), 307-319
- [13] Shimizu K., Mitani T., “*New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy*”, Illustrated Edition, Springer Verlag, (2010)
- [14] Reimer L., Kohl H., “*Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*”, 5th Illustrated Edition, Springer Verlag, (2008)
- [15] Ayache J., “*Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*”, Illustrated Edition, Springer Verlag, (2010)