



# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**

## **División de Estudios de Posgrado e Investigación**

### **OPCIÓN I**

#### **Tesis Profesional**

# **“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS SOBRE CARBONO NANOESTRUCTURADO PARA LA ELECTRO- OXIDACIÓN DEL METANOL”**

**Que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. David Macías Ferrer**

**G-86070090**

Director de tesis:

**Dr. José Aarón Melo Banda**

Cd. Madero, Tamps.

Mayo de 2014

"2014, Año de Octavio Paz"

Cd. Madero, Tamps; a 22 de Mayo de 2014.

OFICIO No.: U1.297/14  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. DAVID MACÍAS FERRER**  
**NO. DE CONTROL G86070090**  
**PRESENTE**

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

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS SOBRE CARBONO NANOESTRUCTURADO PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DEL METANOL"**

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**

"Por mi patria y por mi bien"®

  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC\TLR\jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx

www.itcm.edu.mx



# Contenido

	Página
<b>Contenido</b> .....	ii
<b>Tablas y figuras</b> .....	v
<b>Resumen</b> .....	xiv
<b>Abstract</b> .....	xv
<b>Objetivos</b> .....	xvi
<b>Símbolos y abreviaturas</b> .....	xvii
<b>Agradecimientos</b> .....	xxi
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I Generalidades</b>	
1.1. Celdas de combustible de metanol directo .....	8
1.1.1. Reacciones electroquímicas ideales .....	10
1.2. Electrocatálisis y electro-catalizadores para CCMD .....	11
1.2.1. El platino .....	15
1.2.2. Soporte catalítico para electro-catalizadores .....	16
1.2.2.1. Negro de carbón .....	17
1.2.2.2. Materiales de carbono mesoporosos .....	18
1.2.2.3. Alótropos del carbono .....	20
1.3. Nanotubos de carbono .....	21
1.3.1. Nanomoldeo .....	24
1.3.1.1. Material mesoporoso silíceo SBA-15 .....	25
1.3.1.2. Materiales de carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo (CMONS) .....	28
1.4. Electro-oxidación del metanol .....	31
1.4.1. Mecanismo bi-funcional .....	33

1.4.1.1. Níquel .....	34
1.4.1.2. Hierro .....	36
1.4.1.3. Cobalto .....	38
1.5. Síntesis de electro-catalizadores anódicos soportados por CMONS para CCMD ....	41
1.5.1. Los electro-catalizadores como nanopartículas monometálicas y bimetálicas	41
1.5.2. Funcionalización del soporte catalítico CMONS .....	42
1.5.3. Sales precursoras de los metales de transición.....	43
1.5.4. Agentes reductores y estabilizadores.....	44
1.6. Mediciones de la actividad electroquímica de los electro-catalizadores.....	47

## Capítulo II Metodología

2.1. Síntesis del material mesoporoso SBA-15 usado como molde duro .....	53
2.2. Síntesis del soporte CMONS .....	54
2.3. Funcionalización y purificación del material CMONS .....	56
2.4. Síntesis de electro-catalizadores soportados por CMONS .....	56
2.4.1. Mono-metálicos: Pt/CMONS, Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS.....	57
2.4.1.1. Pt/CMONS.....	57
2.4.1.2. Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS .....	59
2.4.2. Bi-metálicos: Pt <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /CMONS, Pt <sub>x</sub> Fe <sub>z</sub> /CMONS y Pt <sub>x</sub> Co <sub>w</sub> /CMONS .....	61
2.5. Preparación de los electrodos y electrolito para la voltametría cíclica de los electro-catalizadores.....	64
2.6. Técnicas de caracterización .....	65
2.6.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR).....	65
2.6.2. Espectroscopía Raman .....	67
2.6.3. Fisisorción de nitrógeno.....	69
2.6.4. Difracción de rayos X.....	73
2.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	77
2.6.8. Voltametría cíclica.....	79

**Capítulo III Resultados y discusiones**

3.1. Materiales sintetizados .....	82
3.2. SBA-15 .....	83
3.2.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier .....	83
3.2.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> (BET y BJH) .....	85
3.2.3. Difracción de rayos X .....	86
3.3. CMONS .....	89
3.3.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier .....	89
3.3.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> (BET y BJH) .....	92
3.3.3. Difracción de rayos X .....	95
3.3.4. Espectroscopía Raman .....	98
3.3.5. Microscopia electrónica de barrido .....	99
3.3.6. Voltametría cíclica .....	102
3.4. Electro-catalizadores .....	103
3.4.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier .....	104
3.4.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> (BET y BJH) .....	108
3.4.3. Difracción de rayos X .....	111
3.4.4. Espectroscopía Raman .....	125
3.4.5. Microscopia electrónica de barrido .....	127
3.4.6. Voltametría cíclica .....	132
<b>Conclusiones</b> .....	<b>161</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b> .....	<b>162</b>

## Tablas y Figuras

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
I.1.	Clasificación de las celdas de combustible.....	4
I.2.	Consumo de energía a nivel mundial (en PWh) en el 2012 por fuente de energía.....	2
1.1.	Algunas propiedades importantes del metanol .....	8
1.2.	Algunas propiedades del platino .....	15
1.3.	Tipos de materiales de negro de carbón .....	18
1.4.	Algunos tipos de materiales de carbono mesoporoso ordenado .....	19
1.5.	Algunas propiedades del níquel .....	35
1.6.	Algunas propiedades del hierro .....	37
1.7.	Algunas propiedades del cobalto.....	39
1.8.	Bandas de absorción de los grupos funcionales: aldehído, carbonilo e hidroxilo	43
2.1.	Notación para las sales precursoras de los metales de transición .....	57
2.2.	Descripción y uso de los electro-catalizadores base .....	61
2.3.	Propiedades texturales del SBA-15 y CMK-3 .....	72
3.1.	Descripción de los materiales sintetizados .....	82
3.2.	Propiedades texturales del SBA-15 .....	86
3.3.	Propiedades texturales del CMONS .....	95
3.4.	Comparativo de algunas propiedades estructurales del SBA-15 y CMONS.....	96
3.5.	Índice $I_G/I_D$ para algunos materiales de carbono.....	99
3.6.	Cristalinidad de Pt en Pt/CMONS.....	112
3.7.	Cristalinidad de Ni y NiO en Ni/CMONS .....	113
3.8.	Cristalinidad de $Fe_3O_4$ en Fe/CMONS .....	114
3.9.	Cristalinidad de Co y CoO en Co/CMONS.....	115

3.10. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS .....	117
3.11. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /CMONS .....	118
3.12. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub> /CMONS .....	118
3.13. Cristalinidad de Pt, Fe y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS .....	120
3.14. Cristalinidad de Pt, Fe y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS .....	121
3.15. Cristalinidad de Pt, Fe y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS .....	121
3.16. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS.....	123
3.17. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS.....	124
3.18. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS.....	124
3.19. Índice Raman de los electro-catalizadores monometálicos y del CMONS .....	126
3.20. Índice Raman de los electro-catalizadores bimetalicos y del CMONS.....	127
3.21. Datos cuantitativos de los metales de transición en los electro-catalizadores ....	133
3.22. Capacitancias de los materiales Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS .....	135
3.23. Propiedades electroquímicas de Pt/CMONS y Pt/XC-72.....	138
3.24. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 .....	139
3.25. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 .....	142
3.26. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 .....	145
3.27. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72.....	148
3.28. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72.....	150
3.29. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 .....	152
3.30. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72.....	155
3.31. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72.....	157
3.32. Propiedades electroquímicas de Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72.....	159

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
I.1.	Principio de operación de una celda de combustible .....	3
I.2.	Componentes de una celda de combustible.....	5
I.3.	Sobretensiones en una celda de combustible.....	6
1.1.	Molécula de metanol .....	8
1.2.	Funcionamiento de una CCMD .....	9
1.3.	Curvas de polarización de una CCMD para dos tipos de electrodos .....	11
1.4.	Detalle de las partes del ánodo en una CCMD .....	12
1.5.	MME en una CCMD .....	13
1.6.	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.....	14
1.7.	Platino.....	15
1.8.	Funcionamiento de una CCMIP con alta y baja carga de platino en los electrodos .....	16
1.9	Alótropos del carbono. ....	21
1.10.	Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple .....	22
1.11.	Pasos del proceso de nanomoldeo .....	24
1.12.	Estructuras mesoporosas de la fase M41S: a) MCM41 (hexagonal 2D) b) MCM-48 (cubica) c) MCM-50 (lamelar) .....	26
1.13.	Ruta del ADE en fase liotrópica cristalina-líquida para la formación del material mesoporoso de sílice SBA-15.....	27
1.14.	a) Imagen SEM del SBA-15. Imágenes TEM del SBA15: b) Vista lateral perpendicular al eje de los mesoporos, c) Vista frontal paralela al eje de los mesoporos .....	27
1.15.	Esquema general para la obtención de materiales de carbono mesoporosos ordenados por nanomoldeo .....	28
1.16.	Formas que pueden adoptar los materiales de carbono mesoporosos ordenados del tipo CMK.....	29



1.17	Imágenes TEM de a) CMK-3 b) CMK-5. ....	29
1.18.	Estructura hexagonal altamente simétrica y ordenada de los materiales CMK-3 y CMK-5 .....	30
1.19.	Curvas de polarización para electrocatalizadores de Pt y PtRu.....	34
1.20.	Níquel. ....	34
1.21.	Fierro .....	36
1.22.	Cobalto.....	38
1.23.	Tipos de nano-partículas bimetálicas .....	41
1.24.	Grupos funcionales sobre el material CMONS.....	42
1.25.	Estructuras moleculares de: a) $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ b) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	44
1.26.	Molécula de AC .....	44
1.27.	Estructuras moleculares de: a) $\text{NH}_4\text{OH}$ b) $\text{NaBH}_4$ .....	46
1.28.	a) Potenciostato/galvanostato, b) EDR, c) Celda de tres electrodos .....	47
1.29.	Voltamperograma típico en la electro-oxidación del metanol.....	48
2.1.	Rampa de calentamiento para el proceso de calcinación del SBA-15 .....	53
2.2.	Proceso de síntesis del material mesoporoso de sílice SBA-15.....	54
2.3.	Rampa de calentamiento del proceso de pirólisis para CMONS .....	55
2.4.	Proceso de síntesis de nanotubos de carbono por nanomoldeo .....	55
2.5.	Proceso de funcionalización y purificación del CMONS.....	56
2.6.	Rampa de calentamiento para el proceso de calcinación de los electrocatalizadores.....	58
2.7.	Proceso de síntesis del electro-catalizador Pt/CMONS.....	59
2.8.	Proceso de síntesis de los electro-catalizadores Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS.....	60
2.9.	Proceso de síntesis de los electro-catalizadores bimetálicos $\text{Pt}_x\text{Ni}_y/\text{NTCN}$ , $\text{Pt}_x\text{Fe}_z/\text{NTCN}$ y $\text{Pt}_x\text{Co}_w/\text{NTCN}$ .....	63
2.10.	Espectro infrarrojo del SBA-15 .....	66

2.11. Espectro infrarrojo del CMK-3 .....	66
2.12. Espectrómetro Spectrum 100.....	67
2.13. Microscopio Raman-Senterra .....	68
2.14. Espectros Raman de los materiales CMg y CMs .....	68
2.15. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. ....	70
2.16. Clasificación de lazos de histéresis según la IUPAC. ....	71
2.17. Isothermas de adsorción para a) SBA-15, b) Pt/CMK-3 .....	72
2.18. Estación Quantachrome® .....	73
2.19. Difractómetros: a) Siemens D500, b) Bruker AXJ d8 Advanced.....	74
2.20. Software EVA® .....	74
2.21. Difractograma de ángulo bajo del material SBA-15 .....	75
2.22. Difractograma de ángulo amplio del material SBA-15.....	75
2.23. Difractograma de ángulo bajo del material HOMC .....	76
2.24. Difractograma de ángulo amplio del material OMC.....	76
2.25. Difractogramas de ángulo amplio para a) OMC, b) Pt/OMC y c) Pt/OMC- PDDA .....	77
2.26. Microscopio JEOL-JSM7100F .....	78
2.27. Micrografía SEM del material SBA-15.....	78
2.28. Micrografía SEM del material CS-50/24-40/7.2.....	79
2.29. Estación electroquímica Epsilon-BASi .....	81
2.30. Voltamperogramas de: (1) Pt/C-M, (2) Pt/XC-72 y (3) Pt/CMK-3 .....	81
3.1. Espectros de infrarrojo de SBA-15-Sec y SBA-15 .....	83
3.2. Espectro de infrarrojo del SBA-15 .....	84
3.3. Isotherma de adsorción-desorción del SBA-15.....	85
3.4. Distribución de diámetro de poro del SBA-15.....	85
3.5. Difractograma en ángulo bajo del SBA-15 .....	87
3.6. Algunas dimensiones relacionadas con los poros del SBA-15 .....	87
3.7. Difractograma en ángulo amplio del SBA-15 .....	88

3.8. Espectros de infrarrojo de CMONS-AHF y CMONS .....	90
3.9. Espectro de infrarrojo de CMONS-AQ .....	91
3.10. Espectro de infrarrojo de CMONS-OX-AQ .....	91
3.11. Comparativo de los espectros de infrarrojo de CMONS y CMONS-OX.....	92
3.12. Isoterma de adsorción-desorción del CMONS .....	93
3.13. Distribución de diámetro de poro del CMONS.....	93
3.14. Isoterma de adsorción-desorción del CMONS-OX.....	94
3.15. Distribución de diámetro de poro del CMONS-OX.....	94
3.16. Difractograma en ángulo bajo del CMONS .....	96
3.17. Difractograma en ángulo amplio del CMONS .....	97
3.18. Espectro Raman del material CMONS .....	98
3.19. Micrografía SEM del CMONS a 2500x .....	100
3.20. Micrografía SEM del CMONS a 5000x .....	100
3.21. Micrografía SEM del CMONS a 75,000x .....	101
3.22. Longitud de un elemento cilíndrico del CMONS a 350,000x .....	101
3.23. Diámetro aproximado del elemento cilíndrico del CMONS a 350,000x .....	102
3.24. Voltamperograma del CMONS a 30mV/s.....	103
3.25. Espectros de infrarrojo de: a) Sales precursoras de Pt, Ni, Fe y Co, b) Hidróxido de amonio, acetona, borohidruro de sodio y ácido cítrico .....	104
3.26. Espectros FTIR de Hidróxido de amonio, acetona, borohidruro de sodio y ácido cítrico .....	105
3.27. Espectros de infrarrojo de los catalizadores mono-metálicos.....	105
3.28. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Ni .....	106
3.29. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Fe .....	106
3.30. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Co.....	107
3.31. Para Pt/CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.....	108

3.32. Para Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro. ....	109
3.33. Para Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro. ....	109
3.34. Para Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro. ....	110
3.35. Para Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro. ....	110
3.36. Para Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro. ....	111
3.37. Difractograma de Pt/CMONS .....	112
3.38. Difractograma de Ni/CMONS .....	113
3.39. Difractograma de Fe/CMONS .....	114
3.40. Difractograma de Co/CMONS .....	115
3.41. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Ni soportados por el material CMONS .....	116
3.42. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Fe soportados por el material CMONS .....	119
3.43. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Co soportados por el material CMONS .....	122
3.44. Espectros Raman de los catalizadores monometálicos.....	125
3.45. Espectros Raman de los catalizadores bimetalicos .....	126
3.46. Para Pt/CMONS: a) MEB a 200,000x y 15 kV, b) DTP .....	128
3.47. Para Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS: a) MEB a 70,000x y 10 kV, b) DTP .....	128
3.48. Para Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS: a) MEB a 200,000x y 2 kV, b) DTP .....	129
3.49. Para Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS: a) MEB a 150,000x y 2 kV, b) DTP .....	129
3.50. Para Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS: a) MEB a 100,000x y 11 kV, b) DTP .....	130
3.51. Para Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS: a) MEB a 150,000x y 3 kV, b) DTP .....	130
3.52. MEB a 10,000x de la morfología tipo “cuerdas” en el material Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS .....	131

3.53.	a) CMONS sin nanopartículas impregnadas, b) CMONS impregnado con nanopartículas de Pt.....	153
3.54.	VC a 30 mV/s y TPNC de los electro-catalizadores Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS.....	134
3.55.	Correlación entre la capacitancia y el TPNC de los catalizadores Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS .....	135
3.56.	Voltamperograma de Pt/XC-72 a 30mV/s.....	136
3.57.	Voltamperogramas de Pt/CMONS y Pt/XC-72 a 30mV/s.....	137
3.58.	Para Pt/CMONS y Pt/XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j.....	138
3.59.	Voltamperograma a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72. .	139
3.60.	Voltamperogramas de Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS.....	140
3.61.	Para Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j. ....	141
3.62.	Voltamperogramas de Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS.....	142
3.63.	Para Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j....	143
3.64.	Voltamperogramas de Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS.....	144
3.65.	Para Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j....	145
3.66.	CPtE, TPNCPt, TPNCsM y j para Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 los electro-catalizadores bimetalicos basados en Pt y Co.....	146
3.67.	Voltamperogramas de Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS. ....	147
3.68.	Para Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j....	148
3.69.	Voltamperogramas de Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72 a 30mV/s y relaciones molar y en peso de Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS. ....	149
3.70.	Para Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS y Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72: a) Variación de $j_{MDIR}$ vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j.....	150

- 3.71. Voltamperogramas de  $\text{Pt}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $\text{Pt}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{CMONS}$ . .....151
- 3.72. Para  $\text{Pt}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$ : a) Variación de  $j_{\text{MDIR}}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j..... ....152
- 3.73. CPtE, TPNCPt, TPNCsM y j para  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  los electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Fe.....153
- 3.74. Voltamperogramas de  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{CMONS}$ . .....154
- 3.75. Para  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$ : a) Variación de  $j_{\text{MDIR}}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j..... ....155
- 3.76. Voltamperogramas de  $\text{Pt}_{25}\text{Fe}_{75}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $\text{Pt}_{25}\text{Fe}_{75}/\text{CMONS}$ . .....156
- 3.77. Para  $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$ : a) Variación de  $j_{\text{MDIR}}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j..... ....157
- 3.78. Voltamperogramas de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{CMONS}$ . .....158
- 3.79. Para  $\text{Pt}_{75}\text{Ni}_{25}/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$ : a) Variación de  $j_{\text{MDIR}}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente j..... ....159
- 3.80. CPtE, TPNCPt, TPNCsM y j para  $\text{Pt}_{66}\text{Ru}_{34}/\text{XC-72}$  los electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Ni.....160

## Resumen

En este proyecto de investigación, se sintetizaron por medio del método de impregnación secuencial a humedad incipiente, electro-catalizadores anódicos compuestos de sistemas de nanopartículas monometálicas basados en Pt, Co, Fe y Ni, así como bimetalicas de los tipos PtCo, PtFe y PtNi (cada uno de ellos con relaciones en peso: 75:25, 50:50 y 25:75), ambos, soportados por carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo usando la sacarosa de azúcar refinada, como precursor de carbono (CMONS), y SBA-15 como molde duro, el cual fue sinterizado previamente por el método sol-gel. Los materiales fueron caracterizados mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X en ángulos bajo y amplio (SAXS<sup>1</sup> y WAXS<sup>2</sup>), espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier FTIR<sup>3</sup>, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido SEM<sup>4</sup> y voltametría cíclica VC. Los espectros de infrarrojo mostraron que todos los materiales fueron sintetizados exitosamente. Los resultados de rayos X y fisisorción de N<sub>2</sub> revelaron que el SBA-15 confirmó la estructura ordenada en arreglo hexagonal altamente simétrico y que el CMONS, con elementos cilíndricos interconectados, fue una réplica negativa del SBA-15. espectroscopia Raman por su parte, confirmó el carácter ordenado de la estructura turbostrática del CMONS. El análisis de los difractogramas de los electro-catalizadores revelaron que los metales impregnados en el CMONS para todos los casos, se encuentran dispersos sobre el soporte como nanopartículas en el rango de 2.5-15 nm. La medición de la densidad de energía en los estudios de VC, bajo las mismas condiciones de operación para todos los catalizadores, mostraron que, la actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol, de los catalizadores Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS fue superior al del catalizador comercial Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. Por otro lado el material Pt/CMONS, superó al catalizador comercial Pt/XC-72 mostrando una mayor tolerancia hacia las especies carbonosas incluyendo CO, que envenenan a la superficie del Pt.

---

<sup>1</sup> Por sus siglas en inglés: Small-Angle X-ray Scattering

<sup>2</sup> Por sus siglas en inglés: Wide-Angle X-ray Scattering

<sup>3</sup> Por sus siglas en inglés: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>4</sup> Por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscope

## Abstract

In this project, anodic electro-catalysts based nano-particles systems monometallic Pt, Co, Fe, Ni and bimetallic nano-particles linked systems of PtCo, PtFe, PtNi types (with weight ratios 75:25, 50:50 and 25:75 for each) were synthesized via the sequential method of incipient wetness impregnation. Both systems were supported by carbon nano-structured (CMONS) synthesized by silica hard template (SBA-15) and using refined sugar as carbon precursor. The materials were characterized by physisorption of N<sub>2</sub>, X-ray diffraction XRD (WAXS and SAXS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR, Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscope SEM and cyclic voltammetry CV. The infrared spectrum showed that all the materials were successfully synthesized. The results of XRD and nitrogen adsorption revealed that for the SBA-15, ordered structure in highly symmetrical hexagonal arrangement is confirmed, and that the CMONS with interconnected cylindrical elements, was a negative replica of SBA-15. Furthermore, Raman spectroscopy confirmed the ordered nature of CMONS turbostratic structure. XRD analysis of the electro-catalysts revealed that, CMONS metals impregnated in all cases, are dispersed onto the support as nanoparticles in the range of 2.5-15 nm. Measuring the energy density CV studies under the same operating conditions for all the catalysts showed that the catalytic activity with respect to electro-oxidation of methanol, catalysts Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS was greater than the commercial catalyst Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. On the other hand, Pt/CMONS outperformed the commercial catalyst Pt/XC-72, showing a greater tolerance of carbonaceous species including CO, which poisons the Pt surface.



## Objetivos

### Objetivo General

- Diseñar sistemas de nano-partículas metálicas soportadas por carbono nano-estructurado para la electro-oxidación del metanol.

### Objetivos específicos

- Sintetizar el material SBA-15 con un área específica superficial de poro al menos de 700 m<sup>2</sup>/g.
- Sintetizar el material mesoporoso CMONS usando el proceso de nano-moldeo, SBA-15 como molde duro y sacarosa del azúcar refinada comercial como precursor de carbono.
- Crear los grupos funcionales carbonilo, hidroxilo y carboxilo en el material CMONS, a través del proceso de funcionalización.
- Sintetizar sistemas de nanopartículas monometálicas de Pt, Co, Fe y Ni soportadas por CMONS con carga metálica de a lo más 30%.
- Sintetizar sistemas de nanopartículas bimetálicas de Pt y Co con relaciones en peso de 75:25, 50:50 y 25:75 respectivamente, soportadas por CMONS con carga metálica de a lo más 30%.
- Sintetizar sistemas de nanopartículas bimetálicas de Pt y Fe con relaciones en peso de 75:25, 50:50 y 25:75 respectivamente, soportadas por CMONS con carga metálica de a lo más 30%.
- Sintetizar sistemas de nanopartículas bimetálicas de Pt y Ni con relaciones en peso de 75:25, 50:50 y 25:75 respectivamente, soportadas por CMONS con carga metálica de a lo más 30%.
- Determinar según sea el caso, a través de técnicas de caracterización, las propiedades estructurales, cristalinidad, morfología y propiedades electro-químicas de los materiales anteriormente descritos.
- Medir y comparar la actividad electro-catalítica a través de la voltametría cíclica, para todos los sistemas de nanopartículas y la de los electro-catalizadores comerciales Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 y Pt/XC-72.
- Medir a través de la voltametría cíclica, la capacitancia del material CMONS.

## Símbolos y Abreviaturas

### *Símbolos*

$a_0$  Parámetro de red

A Ampere (unidad de corriente eléctrica), altura

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

$C_{\text{MCM}}$  Capacitancia de materiales de carbono mesoporoso

d distancia interplanar

D Diámetro, desionizada

DP Diámetro promedio

DB Diámetro de la base

$D_p$  Diámetro de poro

E Energía, Voltaje de una celda de combustible, Diferencia de potencial

$H^+$  ion hidrógeno

I Corriente eléctrica

$I_{\text{CO}}$  Índice de tolerancia hacia el monóxido de carbono

J Joule (unidad de energía)

j Densidad de corriente

$j_{\text{MDIR}}$  Máximo pico de densidad de corriente anódico en el barrido directo de potencial

$j_{\text{MINV}}$  Máximo pico de densidad de corriente anódico en el barrido inverso de potencial

kcal kilocaloría (múltiplo de la unidad de energía cal)

K grados Kelvin

L Longitud

m Masa del material activo

M metal, metal de transición

mW Miliwatt (múltiplo de la unidad de potencia W)

MW Megawatt (múltiplo de la unidad de potencia W)

n número de oxidación

P Presión

- Pa Pascal (unidad de presión)
- Q Calor
- T Temperatura, tamaño
- V Volt (unidad de potencial eléctrico), Volumen de gas adsorbido
- $V_0$  potencial inicial de barrido
- $V_f$  potencial final de barrido
- $V_m$  Volumen de gas adsorbido en una monocapa
- $V_p$  Volumen de poro
- $V_{Real}$  Voltaje real de una celda de combustible
- $V_{Ideal}$  Voltaje ideal de una celda de combustible
- $V_{j_{MDIR}}$  Voltaje a las máxima densidad de corriente en el BDP
- $V_{j_{MINV}}$  Voltaje a las máxima densidad de corriente en el BIP
- $\Delta V$  Diferencia de potencial
- $\lambda$  Longitud de onda
- $\eta_{Real}$  Eficiencia real de una celda de combustible
- $v$  Velocidad de barrido de potencial, frecuencia de la luz monocromática
- $\theta$  Ángulo de difracción
- (h, k, l) Índices de Miller

#### *Abreviaturas*

- AC Ácido Cítrico
- ADE Agentes Directores de Estructura
- AM Actividad de Masa
- ASEA Área de Superficie Electroquímicamente Activa
- bbc Body centered cubic (cúbica centrada en el cuerpo)
- BDP Barrido Directo de Potencial
- BET Brunauer, Emmet y Teller
- BIP Barrido Inverso de Potencial
- CACT Carbón activado

CC Celdas de Combustible

CCA Celdas de Combustible Alcalinas

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

CME Carga de metal ó metales en el electrodo de trabajo

CMEC Carga total de metal en el electro-catalizador

CMONS Carbono Mesoporoso Ordenado por Nano-moldeo usando Sacarosa

CPtE Carga de platino en el electrodo de trabajo

CV Cyclic Voltammetry (voltimetría cíclica)

DQV Deposición Química de Vapor

ECI Especies Carbonosas Intermedias

EDR Electrodo de Disco Rotatorio

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)

hcp Hexagonal close packed (estructura hexagonal compacta)

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

MCM Materiales de Carbón Mesoporoso

MEA Membrane Electrode Assembly (Montaje Membrana Electrodo)

MIP Membrana de Intercambio Protónico

MME Montaje Membrana Electrodo

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

NC Negro de Carbón

NHE Normal Hydrogen Electrode (Electrodo Normal de Hidrógeno)

NTC Nanotubos de Carbono

NTCPM Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple

NTCPS Nanotubos de Carbono de Pared Simple

OMC Ordered Mesoporous Carbon (Carbono Mesoporoso Ordenado)

PIOM Potencial Inicial para la Oxidación del Metanol

ppm partes por millón

RP Relación en Peso

RM Relación Molar

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)

SCE Saturated Calomel Electrode (Electrodo Saturado de Calomel)

SEM Scanning Electron Microscope (Microscopía Electrónica de Barrido)

SM Segundo Metal

TEM Transmission Electron Microscope (Microscopía Electrónica de Transmisión)

TEOS tetraetil ortosilicato

TO Temperatura de Operación

TPNC Tamaño promedio del nanocristal

TPNC Pt Tamaño promedio del nanocristal del platino

TPNC SM Tamaño promedio del nanocristal del segundo metal

TPNP Tamaño promedio del nanopartícula

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

## Agradecimientos

*A mis padres, por su apoyo incondicional*

*A mis asesores, Dr. José Aarón Melo Banda y Dr. José Ysmael Verde Gómez, 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*

## INTRODUCCIÓN

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 <sup>[1-2]</sup>.

### *El hidrógeno como combustible*

El calor de combustión permite al hidrógeno actuar como un combustible. Cuando el H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 <sup>[3]</sup>.

### *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 <sup>[4]</sup>.

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 <sup>[5]</sup>.

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 I.1, 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 <sup>[6-7]</sup>.



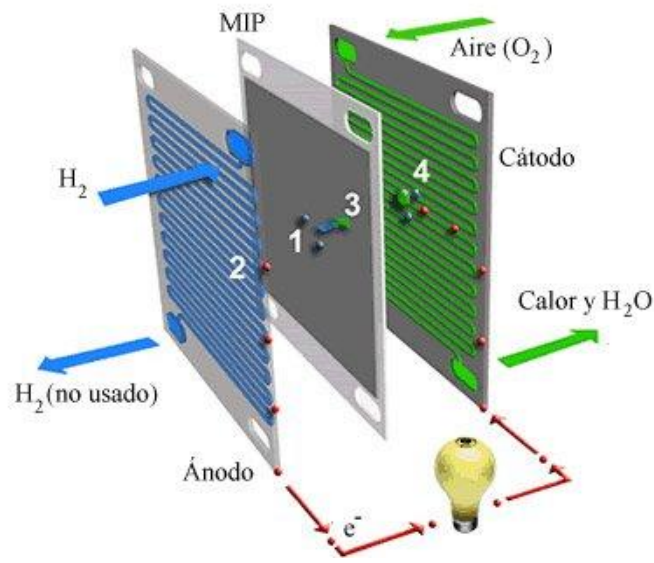


Figura I.1. Principio de operación de una celda de combustible <sup>[7]</sup>.

Acorde con el tipo de combustible, régimen de temperatura, naturaleza del electrolito y otras características, algunos tipos de celdas de combustible son <sup>[8]</sup>:

- Celdas de combustible alcalinas (CCA)
- Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP)
  - Celdas de combustible de metanol directo (CCMD)
- Celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF)
- Celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS)
- Celdas de combustible de carbonatos fundidos (CCCF)

Una clasificación más detallada se muestra en la tabla 1.1, que incluye los principales parámetros de operación de cada tipo de celda, como la temperatura, régimen de temperatura, tipo de combustible, ion portador en el electrolito y veneno<sup>1</sup> de los electrocatalizadores, el cual produce pérdidas de voltaje y por ende el rendimiento de éstas.

<sup>1</sup> Sustancia que desactiva los electro-catalizadores.

Tabla I.1. Clasificación de las celdas de combustible <sup>[8]</sup>

Tipo	T.O. <sup>2</sup> (°C)	R.T. <sup>3</sup>	Combustible	Ion portador en el electrolito	Veneno	Aplicaciones
CCMIP	60-80	Bajo	H <sub>2</sub> (puro o reformado)	H <sup>+</sup>	CO >10ppm	Transporte, Dispositivos Portátiles
CCMD	60-80	Bajo	CH <sub>3</sub> OH	H <sup>+</sup>	CO >10ppm	Transporte, Dispositivos Portátiles
CCA	100-150	Medio	H <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	CO, CO <sub>2</sub>	Astronáutica, Ing. Militar
CCAF	180-220	Medio	H <sub>2</sub> (reformado)	H <sup>+</sup>	CO >1% H <sub>2</sub> S >50ppm	Astronáutica, Ing. Militar
CCOS	750-1050	Alto	H <sub>2</sub> , CO Reformado y CH <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> S >1ppm	Generación de Electricidad
CCCF	650	Alto	H <sub>2</sub> , CO Reformado y CH <sub>4</sub>	O <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> S >1ppm	Generación de Electricidad

El diseño de las partes que conforman una celda de combustible 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, dichas partes que aparecen en la figura I.2, son las siguientes <sup>[4, 9]</sup>:

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)

<sup>2</sup> Temperatura de operación

<sup>3</sup> Régimen de temperatura

5. *Carcasa catódica* (reservorio que almacena momentáneamente el producto final de la reacción electroquímica, es decir, agua pura)

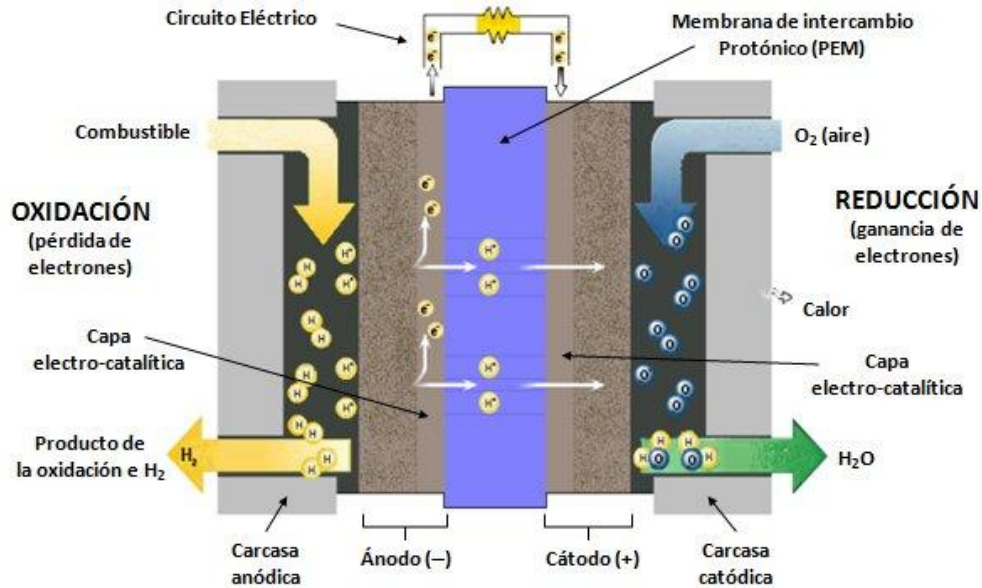


Figura I.2. Componentes de una celda de combustible.

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 <sup>[10]</sup>:

- *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 I.3). Prácticamente la sobretensión o también conocida como sobrepotencial<sup>4</sup>, 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) <sup>[11]</sup>.

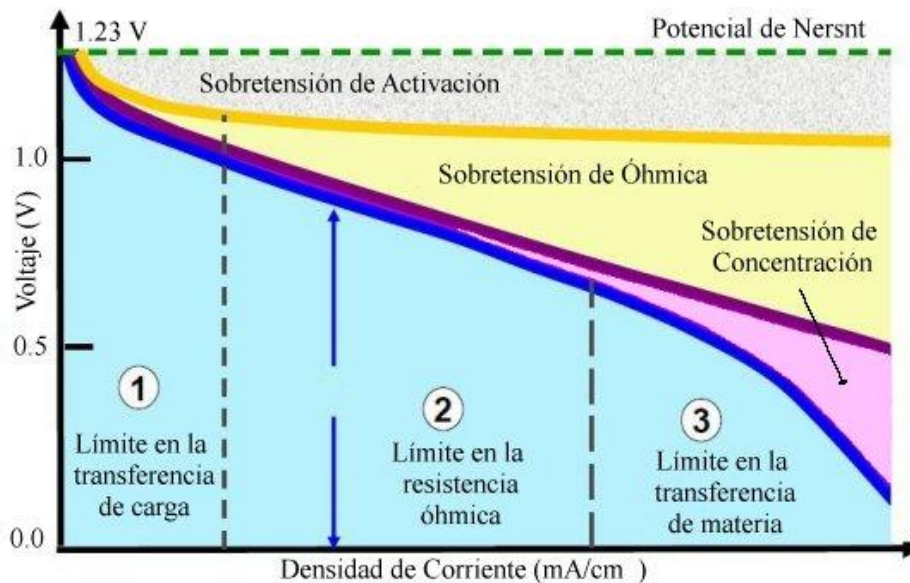


Figura I.3. Sobretensiones en una celda de combustible <sup>[11]</sup>.

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:

<sup>4</sup> Por su origen en inglés: Overpotential

$$\eta_{\text{Real}} = 0.83 \times \frac{V_{\text{Real}}}{V_{\text{Ideal}}} \quad (\text{I.1})$$

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 [8].

### *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, Apolo y Géminis, para suministrar energía eléctrica y agua pura, y fue entonces cuando la industria las consideró como una opción técnica viable [12-14].

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<sup>5</sup> estacionarias) [11, 15].

---

<sup>5</sup> Por sus siglas en inglés: Fuel Cell System Shipments

## CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

## 1.1. Celdas de combustible de metanol directo

El compuesto químico metanol (figura 1.1), 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{CH}_4\text{O}$ ). 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 boj<sup>1</sup> [16]. La tabla 1.1, muestra algunas de sus propiedades.

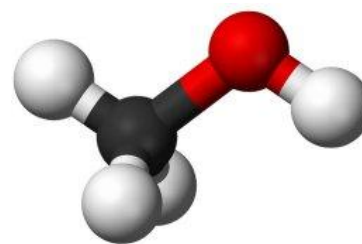


Figura 1.1. Molécula de metanol.

Tabla 1.1. Algunas propiedades importantes del metanol [17].

Densidad	0.7918 g/cm <sup>3</sup>	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. La celda de combustible de metanol directo es un buen candidato como fuente de energía alternativa

<sup>1</sup> Conocido también como Buxus; arbustos y pequeños árboles de hoja perenne procedentes de Europa, Asia, África, Madagascar y Mesoamérica

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 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<sup>[18-22]</sup>.

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  $\text{CO}_2$ , iones de hidrógeno  $\text{H}^+$  y un flujo de electrones  $\text{e}^-$  que genera una corriente eléctrica, a su vez, los iones  $\text{H}^+$  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 produce energía eléctrica, calor y agua ultra pura (figura 1.2)

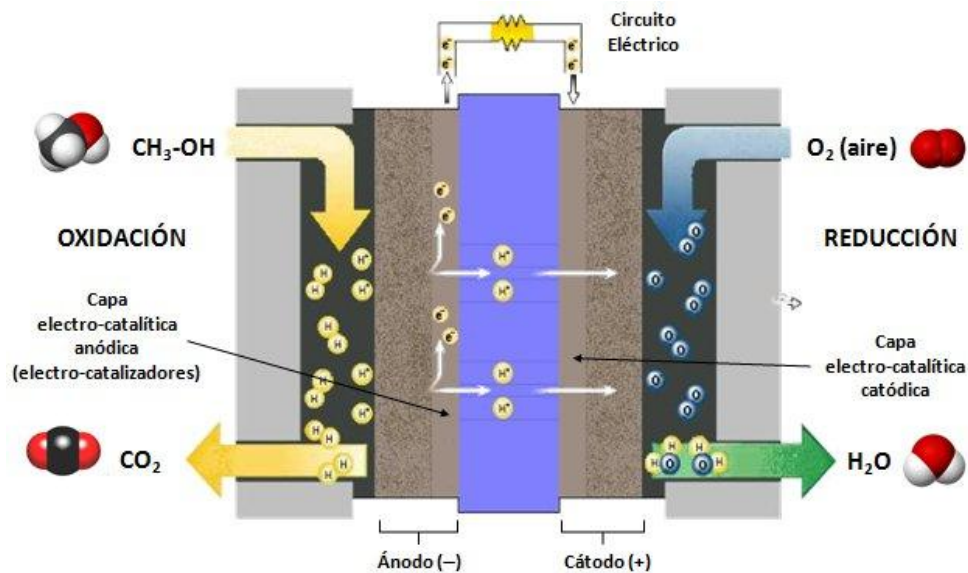


Figura 1.2. Funcionamiento de una CCMD.

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  $\text{H}^+$  que viajan a través de la

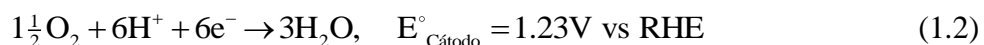
membrana de intercambio protónico, que contiene impregnado un ionómero<sup>2</sup> ó electrolito conductor de iones y los electrones circulan a través del alambre del circuito exterior. La región que se encuentra entre la carcasa catódica y el cátodo se le conoce como lado de reducción, en donde el oxígeno 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 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 <sup>[23]</sup>.

### 1.1.1. Reacciones electroquímicas ideales

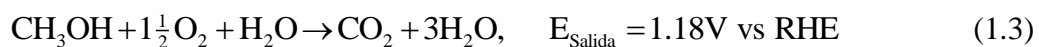
El metanol y el agua reaccionan electroquímicamente en el ánodo para producir dióxido de carbono, protones y electrones acorde con la reacción (1.1):



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 electrólitos 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 reacción (1.2)



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



en donde se observa como productos finales: agua y dióxido de carbono. Los electrones producidos en el ánodo realizan el cambio de energía libre de la reacción química ( $\Delta G^0 = -703kJ/mol = 6.1kWh/Kg = 4.8kWh/L$ ) 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 promovidos por la incorporación de materiales electro-

<sup>2</sup> 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.



catalizadores a base de platino en los electrodos. En principio, el metanol se oxida espontáneamente cuando el potencial del ánodo es superior a 0.05 V, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). Del mismo modo, el oxígeno se debe reducir de forma espontánea cuando el cátodo asume un potencial por debajo de 1.23 V. Por lo tanto, la salida de voltaje teórico en las terminales de la celda es de 1.18 V. Pero en la práctica el voltaje real de salida es sustancialmente menor a este valor ideal <sup>[4, 23-24]</sup>.

## 1.2. Electrocatálisis y electro-catalizadores para CCMD

La electrocatálisis 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 <sup>[25-28]</sup>.

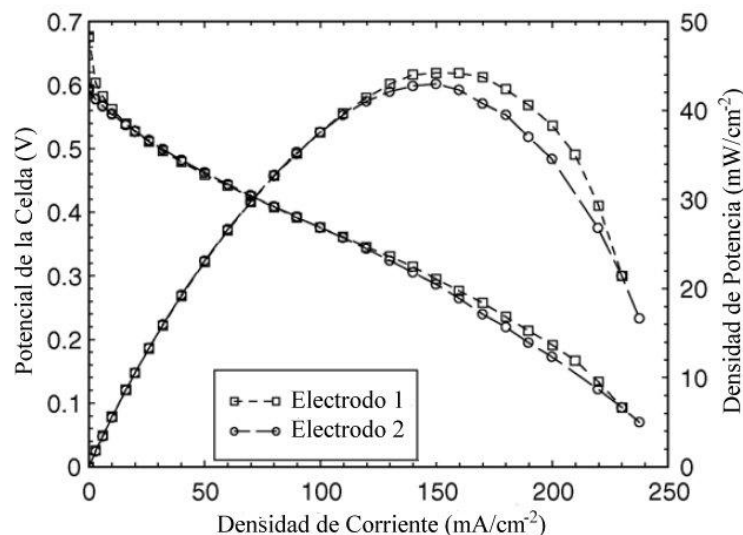


Figura 1.3. Curvas de polarización de una CCMD para dos tipos de electrodos <sup>[29]</sup>

En la figura 1.3, se muestran dos conjuntos de curvas de polarización reales en una CCMD para dos tipos de electrodos. El electrodo 1, fabricado en el laboratorio, provoca ligeramente una disminución en la sobretensión comparada con la que provoca el electrodo 2

disponible comercialmente <sup>[29]</sup>. Las curvas en forma de parábola corresponden a la variación de la densidad de potencia en la celda. Luego entonces, es sumamente importante el óptimo diseño de los electrodos en estos dispositivos. Como se observa en la figura 1.4, la capa electro-catalítica es la cara del electrodo (en este caso el ánodo) que se encuentra adherida a la

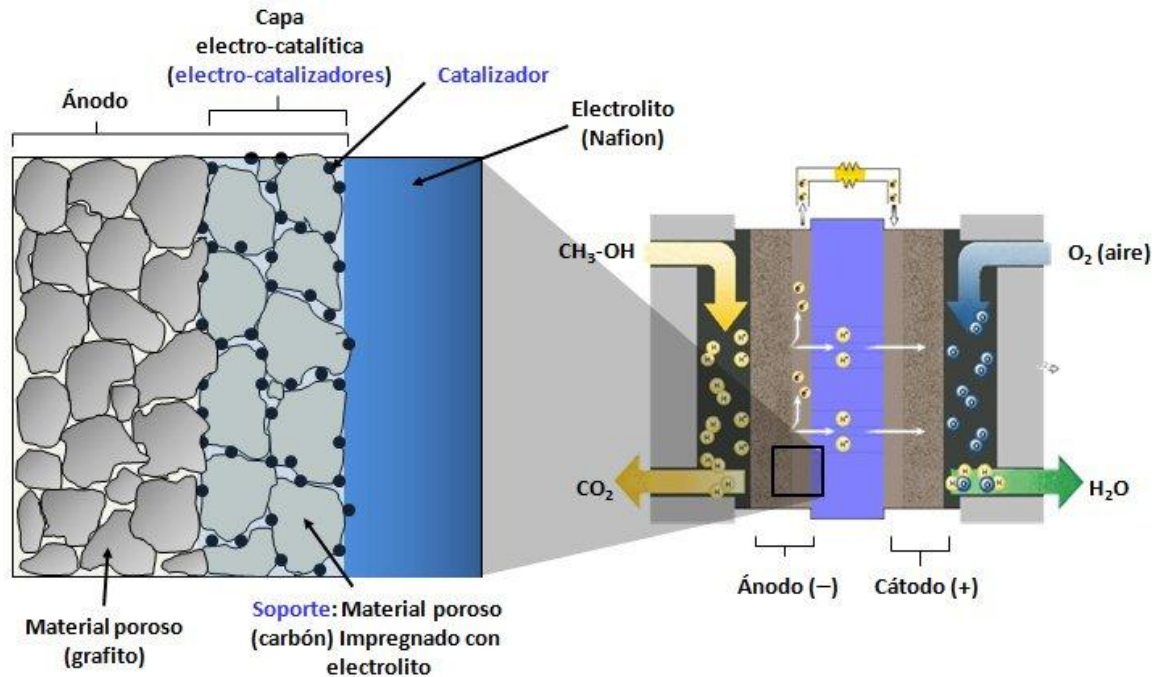


Figura 1.4. Detalle de las partes del ánodo en una CCMD

membrana de intercambio protónico y que puede estar compuesta de un solo metal ó nanopartículas bimetálicas (catalizadores) depositadas en una material poroso (soporte). La otra parte del electrodo se compone de un material poroso que deja pasar las moléculas de metanol para llegar a esta capa. A las nano-partículas metálicas se les suele denominar electro-catalizadores.

Antes de abordar formalmente la definición de electro-catalizador 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 reformado de combustible que puede usar metanol para generar el hidrógeno, y es por eso que a esta celda se le ha llamado en ocasiones celda de combustible de metanol indirecto.

La celda CCMD usa el metanol como combustible directamente en la superficie del ánodo en donde se realiza la reacción electroquímica de su oxidación. Ambas celdas usan la membrana de intercambio protónico. Al conjunto del ánodo, la capa electro-catalítica anódica, la membrana de intercambio protónico, la capa electro-catalítica catódica y al cátodo se le ha denominado como montaje membrana-electrodo ó simplemente MME <sup>3</sup>.

Un electro-catalizador es precisamente, como ya se mencionó anteriormente, una sustancia que tiene la relativa habilidad de acelerar y controlar un proceso electroquímico.

Se encuentra en las capas electro-catalíticas del MME. En la figura 1.5, se observan las partes del montaje membrana-electrodo en donde, señalada con una flecha, se encuentra la capa electro-catalítica anódica que contiene los electro-catalizadores anódicos, indispensables para la oxidación del metanol en una CCMD <sup>[30]</sup>.

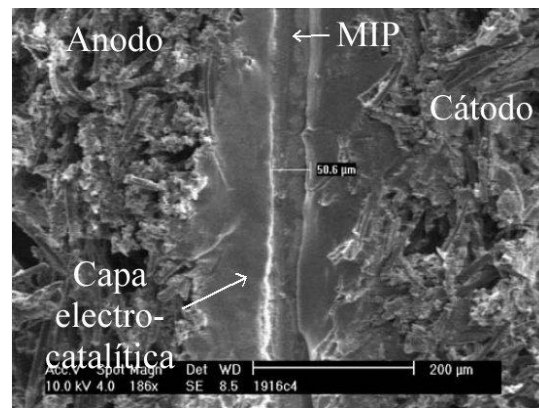


Figura 1.5. MME en una CCMD <sup>[30]</sup>.

Un electro-catalizador es un catalizador que 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 electro-catalizadores para celdas de combustible son:

- Pueden ser nano-partículas monocristalinas ó policristalinas soportadas o no soportadas en materiales micro ó mesoporosos<sup>4</sup>.
- Pueden ser nano-partículas dispersas en forma de aleaciones metálicas, 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.

<sup>3</sup> En inglés MEA: Membrane Electrode Assembly.

<sup>4</sup> Acorde con la International Union of Pure and Applied Chemistry (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.

- 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 electro-catalizadores se distinguen de ellos, por tener buena conductividad eléctrica <sup>[31-40]</sup>.

La figura 1.6, muestra varios ejemplos de electro-catalizadores soportados en diversos materiales<sup>5</sup>:

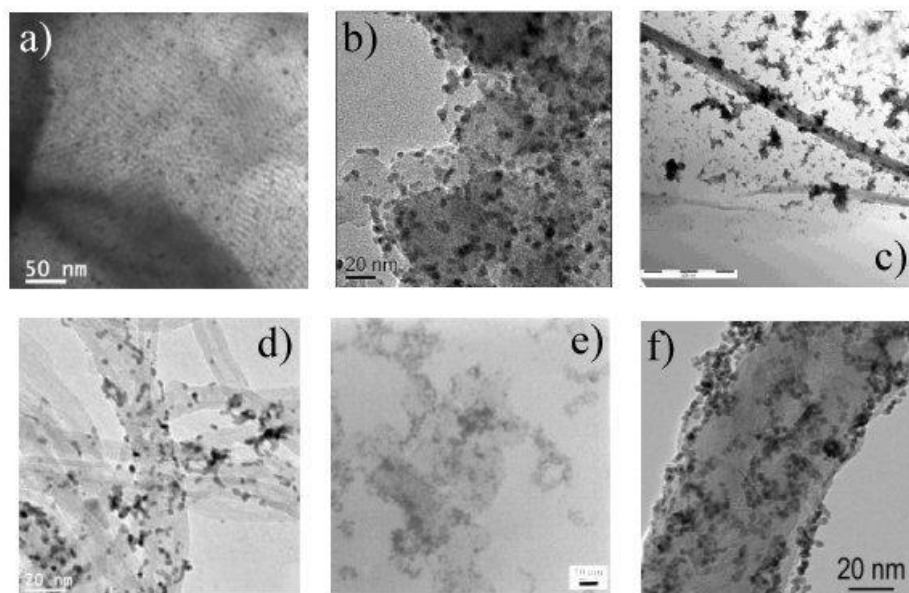


Figura 1.6. a) Pt/Carbono mesoporoso b) PdFe/Negro de carbón  
c) PtRuMo/Grafeno d) PtPd/nanotubos de carbono e) PtRu no soportado  
f) PtRu/nanofibras de carbono <sup>[41-46]</sup>.

Tres aspectos deseables en electro-catalizadores soportados para CCMD son:

1. El metal ó los metales, se encuentren altamente dispersos en el soporte.
2. El metal ó 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).

<sup>5</sup> Más adelante se abordara con detalle el tema de los soportes catalíticos para electro-catalizadores..

3. Cuando se les somete a una voltametría cíclica bajo ciertas condiciones, la densidad de la corriente  $j$  (medida en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) o la actividad de masa  $AM$  (medida en  $\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ), sean mayores a las correspondientes de un electro-catalizador comercial.

Estos tres aspectos, juegan un papel importante en el adecuado diseño de los electro-catalizadores anódicos, ya que su calidad influye en gran medida, sobre la disminución de las sobretensiones no deseadas en el fenómeno de polarización de la celda de combustible, fuera del equilibrio termodinámico [21].

### 1.2.1. El platino



Figura 1.7. Platino [47].

El platino es un elemento químico de número atómico 78, situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos (figura 1.7). 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, equipamiento de laboratorio, contactos eléctricos, empastes, celdas de combustible y catalizadores de automóviles. En la tabla 1.2, se muestran algunas de sus propiedades [48-49].

Tabla 1.2. Algunas propiedades del platino [48].

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

A lo largo de la historia el platino ha demostrado ser un excelente catalizador usándose en [28, 50].

- ✓ 1870, Oxidación de  $\text{SO}_2$
- ✓ 1910, Oxidación de  $\text{NH}_3$  para la obtención de ácido nítrico

- ✓ 1940, Procesos catalíticos en la obtención de gasolina
- ✓ 1958, Electro-depositado sobre titanio por J.B. Cotton
- ✓ 1960, En la hidro-isomerización de xileno

En relación a las celdas de combustible, Sir William Robert Grove (1811-1896), quien fue el primero en crear una celda de combustible y 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 <sup>[51-53]</sup>.

### 1.2.2. Soporte catalítico para electro-catalizadores

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 <sup>[31]</sup>.

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 4.1kW , 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 240cm<sup>2</sup> de superficie activa con dos tipos de electrodos, por lado, con platino no soportado con una carga de platino de 4 mg/cm<sup>2</sup> y por otro lado un electrodo con apenas 0.1 mg/cm<sup>2</sup> de platino soportado por un material de carbón.

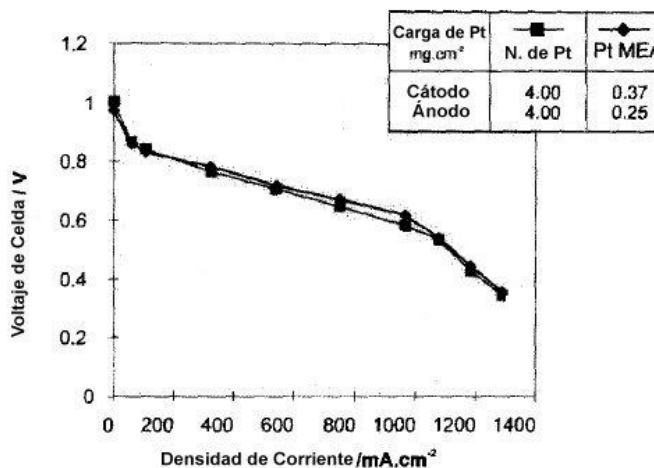


Figura 1.8. Funcionamiento de una CCMIP con alta y baja carga de platino en los electrodos <sup>[59]</sup>.

Como se observa en la figura 1.8, 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 [31, 54-55].

En las siguientes secciones, se muestran algunos soportes catalíticos basados en carbono, que han sido utilizados tanto en CCMIP como en CCMD.

### 1.2.2.1. Negro de carbón

Para aumentar el área de superficie electroquímicamente activa (ASEA), catalizadores soportados sobre materiales de gran área superficial (conocida también como  $A_{\text{BET}}^6$ ), 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 puede 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 [56].

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 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

---

<sup>6</sup> BET: Brunauer, Emmet y Teller, fundadores del método de análisis por fisiorción de  $N_2$

baja temperatura <sup>[57]</sup>. La tabla 1.3, muestra algunos tipos de material de negro de carbón que han sido utilizados como soporte catalítico.

Tabla 1.3. Tipos de materiales de negro de carbón <sup>[57]</sup>.

Negro de carbón	Área específica de superficie (m <sup>2</sup> /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
AB: Negro de Acetileno, FB: Negro de Aceite de Horno		

#### *Desventajas de los negros de carbón*

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 <sup>[56, 57]</sup>.

#### **1.2.2.2. Materiales de carbón mesoporoso**

En comparación con el negro de carbón, generalmente los materiales de carbón mesoporoso (MCM) presentan mayor área superficial específica y menor cantidad o ausencia de microporos. En un catalizador soportado por materiales de carbón 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 electro-catalizadores 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 (por ejemplo, carbono mesoporoso) y en el nivel macroscópico en cuanto a su forma (por ejemplo de microsferas) <sup>[56, 58-60]</sup>.

La tabla 1.4, muestra algunos materiales de carbón mesoporoso ordenado<sup>7</sup>:

Tabla 1.4. Algunos tipos de materiales de carbono mesoporoso ordenado <sup>[56, 58-60]</sup>.

Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, single walled carbon nanotubes)	D = (1.2-1.4)nm	Nanobarras de carbono (CNR, carbón nanorods)	L = (15-20)nm, DP = 2.5nm
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, multi walled carbon nanotubes)	D = (1-50)nm	Nanobobinas de carbono (CNC, carbon nanocoils)	D = (0.5-3)μm
Nanocuernos de carbono (CNH, carbon nanohorns)	T = (80-300)nm	Nanocebollas de carbono (CNO, carbón nanoonions)	D = (5-50)nm
Nanoconos de carbono (CNC)	A = 2.5μm, DB = 200nm	Nanofibras de carbono (CNF, carbon nanofibers)	L = (80-300)nm
Nanoesferas de carbono (CNE)	D = (400-2000)nm	Aerogeles de carbono	----
D:Diámetro, T:Tamaño, A:Altura, DB:Diámetro de la base, L:Longitud			

Sin duda, a partir de 1990 los materiales de carbón mesoporosos se han convertido en el soporte de preferencia para muchos investigadores dadas sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas <sup>[61]</sup>.

<sup>7</sup> Conocidos en el idioma inglés como: OMCs, ordered mesoporous carbons

### 1.2.2.3. 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 y han tenido en años recientes una gran aplicación, sobretodo en los campos de la electrónica, la medicina y en la ciencia de los materiales <sup>[62]</sup>. Algunos de los alótropos del carbono se describen brevemente a continuación:

#### *Diamante*

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). Pueden ser producidos usando plasma a altas presiones u otras técnicas de alta energía <sup>[62-63]</sup>.

#### *Grafeno*

Es un teselado<sup>8</sup> hexagonal plano (como panal de abeja) 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 hecho en los años recientes uno de los materiales más prometedores para la ciencia y la tecnología <sup>[64-66]</sup>.

#### *Grafito*

En el grafito los átomos de carbono presentan también hibridación  $sp^2$ , además de formar un orbital  $\Pi$  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  $\Pi$ , y son mucho más débiles. Es un excelente conductor eléctrico y lo es también como material semiconductor <sup>[62, 67]</sup>.

---

<sup>8</sup> Patrón regular de figuras que recubren una superficie sin dejar huecos.

*Fullereno (C<sub>60</sub>)*

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. Los fullerenos pueden ser producidos por vaporización del grafito, por corriente eléctrica, plasma ó calentamiento por láser [62, 68]. La figura 1.9, muestra estos cuatro tipos de alótropos del carbono:

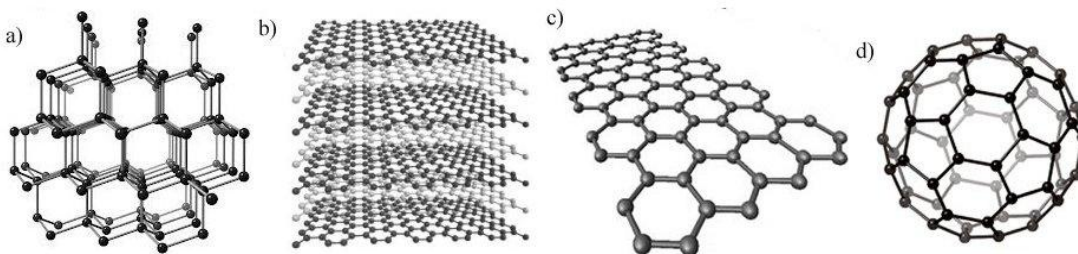


Figura 1.9. Alótropos del carbono [69].

Aunque los nanotubos de carbono son también considerados como alótropos del carbono, por su importancia, se tratarán en el siguiente párrafo.

### 1.3. Nanotubos de Carbono (NTC)

Aplicando el método de descarga de arco<sup>9</sup>, el científico Sumo Iijima descubrió en 1991, un nuevo tipo de material de carbón a partir del grafito: los nanotubos de carbono (NTC). 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 1.10, muestra representaciones gráficas de los nanotubos de pared simple y múltiple.

<sup>9</sup> Aplicado ya en la obtención de fullerenos

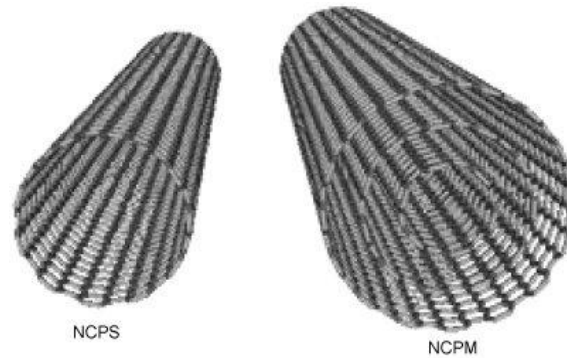


Figura 1.10. Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple <sup>[62]</sup>.

Acorde con el tipo de enrejado de la red cristalina, se 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.

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 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  $4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, casi 1000 veces más que los tradicionales materiales conductores como el cobre. El valor del  $A_{BET}$ , puede oscilar entre 45 y 230 m<sup>2</sup>/g, dependiendo de su pureza, tratamientos térmicos ó químicos, etc. <sup>[62, 70-73]</sup>.

Existen varios métodos para la obtención de nanotubos de carbono:

- Evaporación láser (ó ablación láser) <sup>[74]</sup>.
- Descarga de arco <sup>[75]</sup>.
- Deposición química de vapor (DQV) <sup>[76, 77]</sup>.
- Microondas <sup>[78]</sup>.

En las últimas décadas, algunos investigadores han sintetizado nanotubos de carbono empleando los métodos anteriormente citados y combinaciones de estos, aplicándolos en diversas disciplinas científicas.

Motshekga y col. (2011), sintetizaron una serie de nanocompositos basados en Sn y nanotubos de carbono. Los soportes catalíticos con diversas longitudes, denotados como CNT10 (10  $\mu\text{m}$ ), CNT200 (200  $\mu\text{m}$ ) y CNT500 (500  $\mu\text{m}$ ), fueron producidos por el método de DQV y funcionalizados a través de microondas. Los nanocompositos denotados como CNT10CN, CNT200CN y CNT500CN fueron preparados por radiación de microondas a 500W a 60°C por 5 min. El análisis BET reveló que las  $A_{\text{BET}}$  para los soportes CNT10, CNT200 y CNT500 fueron 129, 130 y 129  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente y para los nanocompositos CNT10CN, CNT200CN y CNT500CN fueron 103, 119 y 108  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. El decrecimiento en el  $A_{\text{BET}}$  es debido a la presencia del Sn impregnado y al efecto producido por la funcionalización de los nanotubos de carbono <sup>[79]</sup>.

González y col. (2009), obtuvieron nanotubos de carbono empleando el método de síntesis por radiación de microondas. Usando un horno industrial de 2500 W de potencia y 2.5 MHz de frecuencia de operación, polvo de grafito de alta pureza como precursor sobre un sustrato de porcelana y llevando estos a una temperatura de 1700°C por 20 s, lograron NCPM con diámetros de entre 50 y 100 nm <sup>[78]</sup>.

Por su parte Hsieh y col. (2009) sintetizaron una serie de electro-catalizadores bimetalicos basados en Pt, Ni, Co y Fe soportados por nanotubos de carbono (denotados como CNT). El soporte, para todos los casos tuvo una carga de metal del 30% en peso y fue fabricado por el método DQV con acetileno y Ni como precursor de carbono y catalizador respectivamente. El análisis de adsorción de  $\text{N}_2$  reveló que para los catalizadores Pt/CNT, PtNi/CNT, PtCo/CNT y PtFe/CNT, las  $A_{\text{BET}}$  fueron 224, 191, 187, 169 y 171  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. El decrecimiento en el área superficial respecto de los CNT, es debido a la elevada carga de los metales sobre el soporte y a que la densidad de los metales son mayores que la de los nanotubos de carbono <sup>[80]</sup>.

Finalmente Jeng y col. (2006), elaboraron un electro-catalizador bimetalico anódico soportado por nanotubos de carbono, para celdas de combustible de metanol directo,

comparándolo con su homólogo comercial E-TEK<sup>10</sup> cuya  $A_{\text{BET}}$  fue de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ . El catalizador bimetalico denotado como PtRu(2:3)/CNT. Un análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$  reveló que el  $A_{\text{BET}}$  fue de  $233 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que el análisis de la curva de polarización para la celda de combustible demostró que la densidad de corriente para el material PtRu(2:3)/CNT fue de  $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , mayor que la del electro-catalizador comercial, la cual fue de  $148 \text{ mA}/\text{cm}^2$  [81].

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas y que han sido reportados como buenos soportes catalíticos, los nanotubos de carbono prometen tener una amplia aplicación en diversos campos de la ciencia y la tecnología especialmente en catálisis y electrocatálisis aplicada a celdas de combustible [82-84].

### 1.3.1. 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 todavía está en curso respecto de los elementos de construcción de tamaño nanométrico, necesarios para crear sólidos funcionales.

El nanomoldeo<sup>11</sup> 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 las siguientes partes:

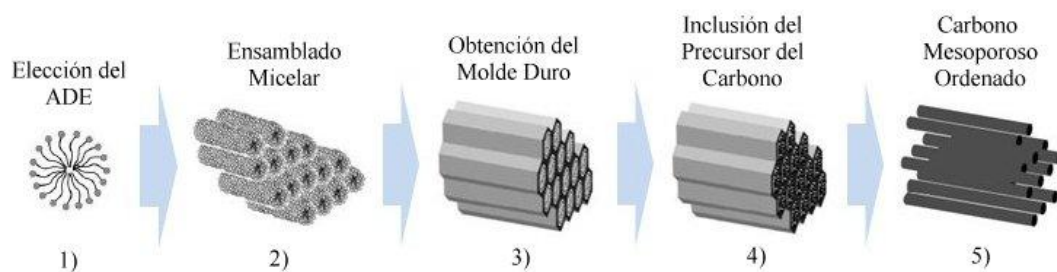


Figura 1.11. Pasos del proceso de nanomoldeo [85].

<sup>10</sup> Este electro-catalizador generalmente denotado como PtRu/C está soportado por Vulcan XC-72.

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

Como se observa en la figura 1.11, el primer paso es elegir el surfactante<sup>12</sup> 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 [85].

### 1.3.1.1. Material mesoporoso silíceo SBA-15

El desarrollo de materiales porosos con gran  $A_{\text{BET}}$ , se encuentra en continua investigación, en particular aquellos materiales con potenciales aplicaciones en áreas tales como adsorción, cromatografía, catálisis, tecnología de sensores, y de almacenamiento de gases entre otras. El número de investigaciones se incrementó notablemente a partir de 1992 con el desarrollo por parte de la Mobil Oil Company, de la clase de materiales mesoporosos periódicos de sílice conocidos como fase M41S. Estos materiales sustituyeron los tamices moleculares de la zeolita, que se limitaban a un tamaño de poro de alrededor de 1.5 nm. Al igual que las zeolitas cristalinas microporosas, esta clase de materiales se caracteriza por muy grandes áreas superficiales específicas, sistemas ordenados de poros, y una bien definida distribución de diámetro de poros.

A diferencia de las zeolitas, sin embargo, los materiales M41S, mostrados en la figura 1.12, tienen diámetros de poro desde aproximadamente 2 a 10 nm y presentan paredes de poro amorfas. Los representantes más conocidos de esta clase incluyen el material de sílice MCM-41 (disposición hexagonal de los mesoporos, grupo espacial  $P6mm$ , figura 1.12a), MCM-48 (disposición cúbica de los mesoporos, grupo espacial  $IA3d$ , figura 1.12b), y MCM-50 (estructura lamelar, grupo espacial  $P2$ , figura 1.12c)

---

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

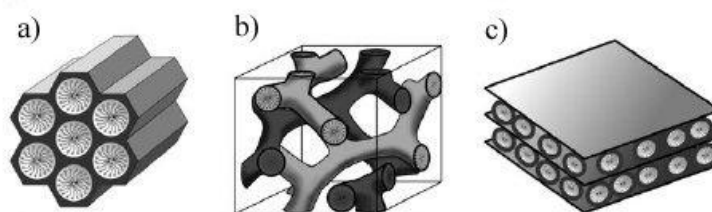


Figura 1.12. Estructuras mesoporosas de la fase M41S:  
 a) MCM41 (hexagonal 2D) b) MCM-48 (cubica)  
 c) MCM-50 (lamelar) <sup>[86]</sup>.

El uso de los agregados supramoleculares de tipo iónico ó tensoactivos (haluros de alquiltrimetilamonio de cadena larga) como agentes directores de estructura (ADE) fue pionero en el síntesis de estos materiales.

Estos ADE, en la forma de una fase líquido-cristalina liotrópica<sup>13</sup>, conducen al ensamblado de un composito mesoestructurado ordenado durante la condensación de los precursores del sílice en condiciones básicas. Los materiales mesoporosos se obtienen de la posterior eliminación del agente tensoactivo por extracción o calcinación. Una fundamental condición para este método, es que una interacción atractiva entre el ADE y el precursor de sílice debe ser producida para asegurar la inclusión del director de estructura sin que exista una separación de fases <sup>[86]</sup>. A finales del siglo XX, en los laboratorios de la Universidad de California, el Dr. Dongyuan Zhao y sus colaboradores, descubrieron una variante del mecanismo anteriormente descrito, en el cual, el ADE diluido en medio ácido se auto-ensambla para formar una mesofase líquido-cristalina, seguida de la formación de una red auto organizada inorgánica alrededor del sustrato auto-ensamblado, el que al final, se elimina por calcinación. Esta variante se le conoce actualmente como la ruta del ADE en fase liotrópica cristalina-líquida. Zhao utilizó co-polímeros tri-bloque no iónicos como tensoactivos y TEOS (tetraetil ortosilicato) como precursor de Silicio, obteniendo el material conocido como SBA-15<sup>14</sup>. El esquema de formación de este tipo de material es el siguiente:

<sup>13</sup> formados por agregados de moléculas anfifílicas (moléculas que poseen en su misma estructura, regiones hidrofóbicas e hidrofílicas) cuando son colocadas en un medio polar (agua) o apolar (solvente orgánico).

<sup>14</sup> Por sus siglas en inglés: Santa Barbara Amorphous



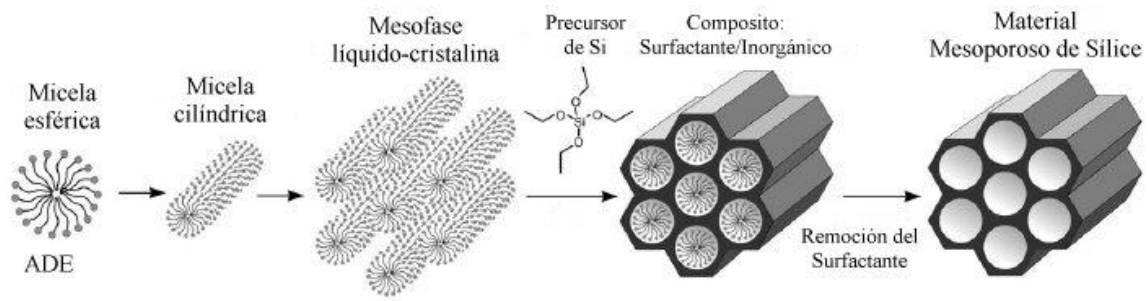


Figura 1.13. Ruta del ADE en fase liotrópica cristalina-líquida para la formación del material mesoporoso de sílice SBA-15 <sup>[86]</sup>.

En la figura 1.13, se observa la interacción entre la mesofase liotrópica cristalina-líquida y el precursor de silicio para formar el compuesto surfactante/inorgánico, el que se remueve por calcinación para dar finalmente la estructura hexagonal nanoscópica mesoporosa amorfa de sílice llamada SBA-15.

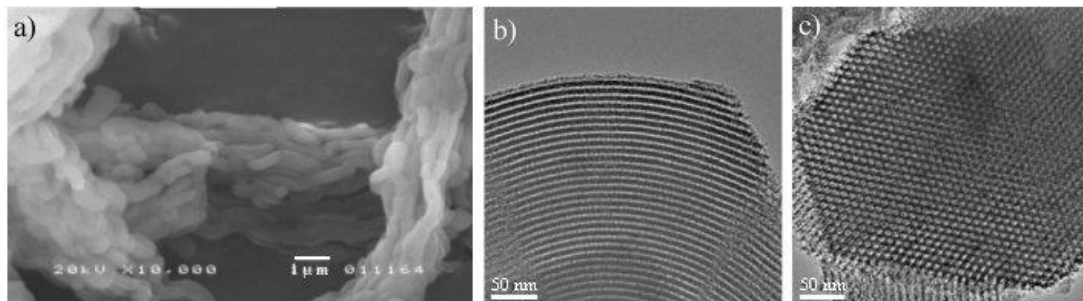


Figura 1.14. a) Imagen SEM del SBA-15. Imágenes TEM del SBA15: b) Vista lateral perpendicular al eje de los mesoporos, c) Vista frontal paralela al eje de los mesoporos <sup>[87-88]</sup>.

En la figura 1.14a, se observa una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM<sup>15</sup>) en donde muestra la morfología tipo “cuerda” de su superficie, debido a la formación cilíndrica hexagonal del auto-ensamblado de las micelas del surfactante; en 1.14b y 1.14c se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM<sup>16</sup>), de los canales (mesoporos) en arreglo hexagonal mesoscópico altamente ordenado, vistos desde dos ángulos diferentes.

<sup>15</sup> Por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscope

<sup>16</sup> Por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscope

Además de la estructura mesoporosa, el SBA-15 exhibe una estructura microporosa, pequeños canales que interconectan a los mesoporos. Esta notable propiedad (que no poseen otros materiales mesoporosos como la MCM-48) ha permitido que se amplíe la gama de posibilidades de aplicación <sup>[89-90]</sup>.

### 1.3.1.2. Materiales de carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo (CMONS)

En 1999, en los laboratorios de Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Korea, el Dr. Ryong Ryoo y sus colaboradores, utilizaron el método de nanomoldeo usando como moldes duros, 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 furfurílico ( $C_5H_6O_2$ ), 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<sup>17</sup>. La figura 1.15, muestra el esquema general de este proceso:

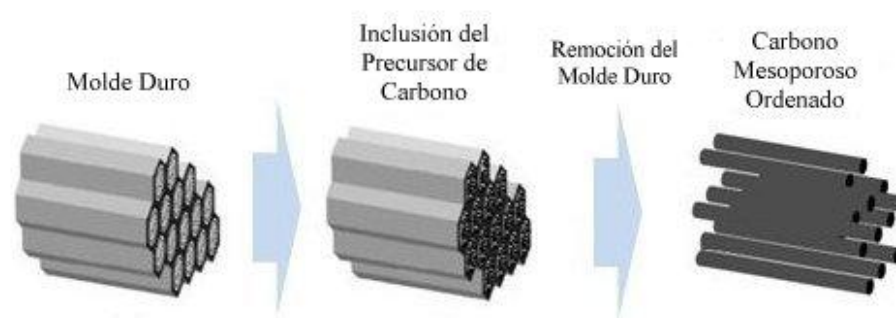


Figura 1.15. Esquema general para la obtención de materiales de carbono mesoporosos ordenados por nanomoldeo <sup>[85]</sup>

<sup>17</sup> En la literatura, este tipo de materiales son en ocasiones denotados como OMC (Ordered Mesoporous Carbon)

Acorde con las condiciones de síntesis, dos formas pueden adoptar estos materiales carbonosos: tipo barra o tipo tubo, como lo muestra la figura 1.16:

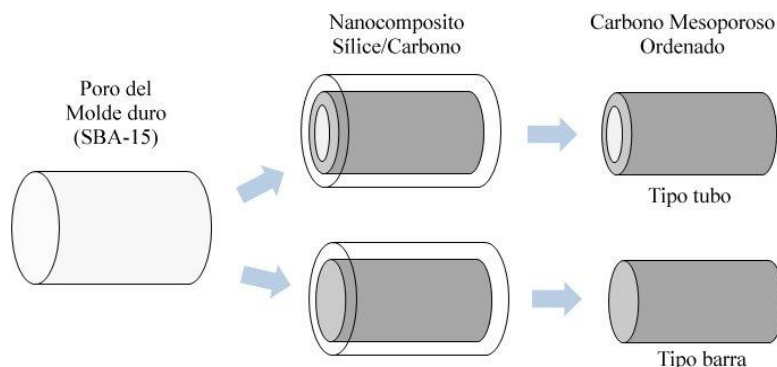


Figura 1.16. Formas que pueden adoptar los materiales de carbono mesoporoso ordenado del tipo CMK.

En particular, cuando se utiliza el SBA-15 como molde duro y a la sacarosa como precursor de carbono, se pueden obtener los materiales que Ryoo denominó como CMK-3 (nanobarras de carbono) ó CMK-5 (nanotubos de carbono). La figura 1.17, 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 <sup>[91]</sup>.

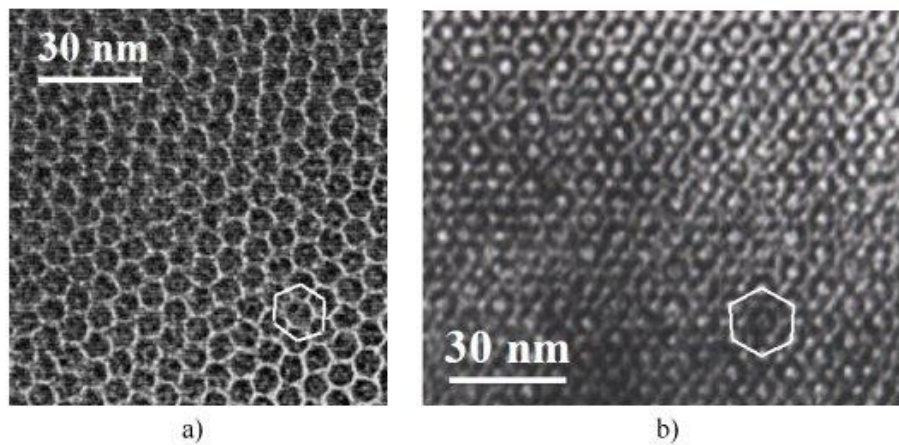


Figura 1.17. Imágenes TEM de a) CMK-3 b) CMK-5 <sup>[91]</sup>.

Algunos aspectos 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 1.18) <sup>[58]</sup>.

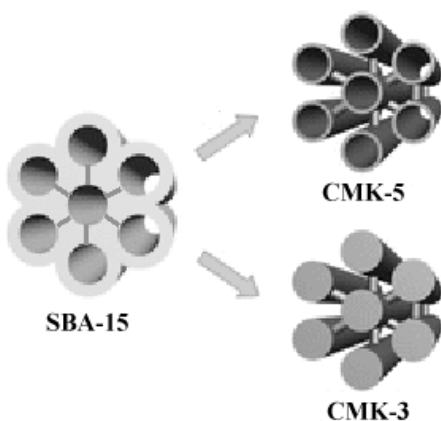


Figura 1.18. Estructura hexagonal altamente simétrica y ordenada de los materiales CMK-3 y CMK-5 <sup>[92]</sup>

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 <sup>[93]</sup>.

Yuan y col. (2009), elaboraron materiales de carbono mesoporosos ordenados por nanomoldeo, pero por una ruta alterna que consistió en la fabricación del nanocomposito silica/PluronicP123/sacarosa, donde el TEOS y la sacarosa fueron los precursores del sílice y carbono respectivamente. Los materiales sintetizados, denotados como HMOC-1 y HMOC-2, fueron caracterizados por fisisorción de  $N_2$  (BET), microscopia electrónica de transmisión y espectroscopía infrarroja. El análisis BET reveló que dichos materiales poseen gran  $A_{BET}$ , las cuales fueron  $1628 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $935 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente y los diámetros de poro fueron  $3.7 \text{ nm}$  y  $4.1 \text{ nm}$  respectivamente. Las micrografías TEM revelaron una estructura tipo “barra” en los materiales sintetizados, mientras que la espectroscopía infrarroja muestra para ambos materiales, la presencia del enlace  $C=C$  típico en la estructura de los alótopos del carbono grafito y grafeno <sup>[94]</sup>.

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  $15 \text{ nm}$  y una longitud de aproximadamente  $200 \text{ nm}$  <sup>[95]</sup>.

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  $166 \text{ F/g}$  mientras que la del material Maxsorb fue de  $73 \text{ F/g}$  <sup>[96]</sup>.

#### **1.4. Electro-oxidación del metanol**

La pobre cinética de los electrodos en el ánodo y el cátodo resultado de los procesos electroquímicos es mucho más compleja de lo que las ecuaciones 1.2 y 1.3 sugieren (página 10). Cada molécula de oxígeno requiere la transferencia de cuatro electrones para su reducción completa. La transferencia simultánea de estos electrones es difícil de alcanzar, y de

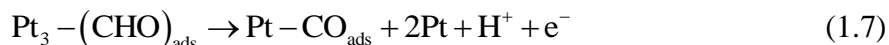
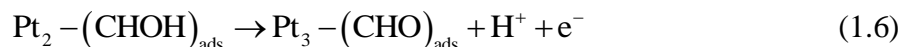
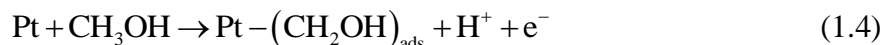
hecho, la transferencia de electrones tiene lugar sólo parcialmente, lo que conduce a la formación de compuestos intermedios en la superficie del catalizador, como los grupos metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y, formilo ( $\text{CHO}$ ).

El platino ha demostrado ser un excelente catalizador para la oxidación del metanol debido a su habilidad de activar los enlaces C-H. El uso de un electro-catalizador de platino permite la estabilización de estos productos intermedios y que la reacción continúe a una velocidad razonable y útil. El catalizador también puede acelerar la reacción mediante la apertura de nuevas vías de reacción. Sin embargo no fue sino hasta 1980, cuando el mecanismo de reacción del metanol y los adsorbatos intermedios, comenzaron a ser dilucidados por espectroscopia infrarroja *in situ* [97].

Básicamente son dos pasos que conforman el mecanismo de electro-oxidación del metanol en el ánodo:

1. Electro-adsorción del metanol en la superficie de la capa electro-catalítica
2. Intervención del oxígeno proveniente del agua en la superficie del sustrato

Las siguientes reacciones electroquímicas tienen lugar precisamente en los lugares antes mencionados:



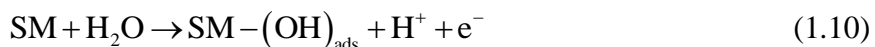
La reacción 1.7, muestra la formación de CO que se adhiere al platino, envenenando ó desactivando los sitios activos, disminuyendo así el rendimiento de la CC [23, 31, 98-100].

### 1.4.1. Mecanismo bi-funcional

La transición de electro-catalizadores con un solo metal a dos o más no fue nada fácil. Esto comenzó a finales de la década del 60 cuando en 1958 el platino y el rodio se electro-depositaron sobre titanio. En años recientes se ha reportado, que la inclusión de un segundo metal como aleación bimetálica con el platino, mejora considerablemente la velocidad de reacción de la oxidación del metanol [28, 100].

El rutenio ha demostrado ser un excelente catalizador cuando se une con el platino en una aleación bimetálica produciendo dicho mejoramiento, y esto se debe a que el rutenio tiene la habilidad de absorber los radicales OH del agua, es decir, tiene una excelente capacidad de disociar las moléculas de agua y con ello facilitar la transferencia de oxígeno hacia el CO adsorbido para producir CO<sub>2</sub>.

A este proceso se le conoce como mecanismo bi-funcional, ya que el platino tiene mejor capacidad de adsorción del metanol que el rutenio. Se ha demostrado que no solo el rutenio tiene esa habilidad, sino metales de transición como Ni, Fe, Cu, ó Co, por mencionar algunos, también favorecen al no envenenamiento del platino. Las siguientes reacciones muestran el mecanismo bi-funcional y cómo electroquímicamente un segundo metal puede evitar el envenenamiento del platino en el mecanismo de oxidación del metanol [4, 42, 101-110]:



En las reacciones 1.10 y 1.11, se muestra cómo el segundo metal disocia la molécula de agua para interactuar con el CO adsorbido por el platino para finalmente quedar libres para la siguiente reacción. En la figura 1.19, se muestran las curvas de polarización para electro-catalizadores de la celda de combustible de hidrogeno Ballard Mark V, basados en platino y platino-rutenio soportadas por Vulcan XC-72R, en donde se observa claramente la mejora en el rendimiento de la celda aún con el envenenamiento intencional de cantidades de 10, 40 y 100 ppm de CO. La línea punteada corresponde a la aleación bimetálica Pt-Ru [98].

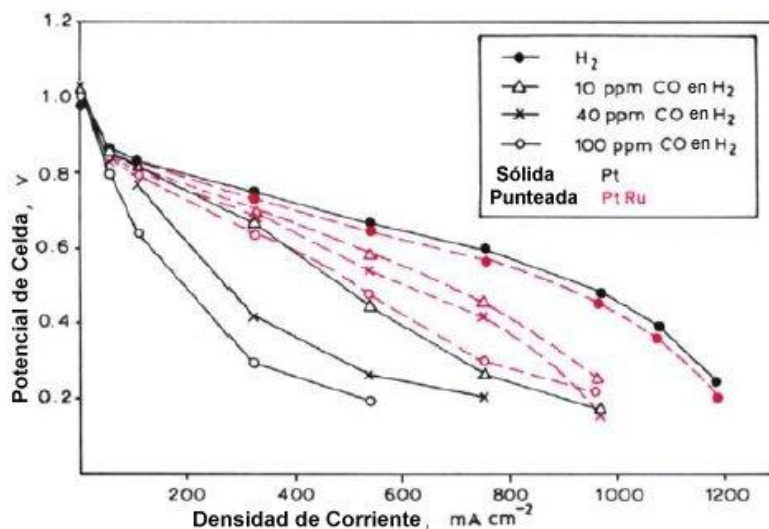


Figura 1.19. Curvas de polarización para electrocatalizadores de Pt y PtRu <sup>[127]</sup>.

#### 1.4.1.1. Níquel

El níquel (figura 1.20), es un elemento químico de número atómico 28 y su símbolo es Ni, situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos. Es un metal de transición de color blanco plateado con un ligero toque dorado, buen conductor de la electricidad y del calor, resistente a la corrosión, muy dúctil y maleable por lo que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente, presentando ferromagnetismo a temperatura ambiente. Es otro de los metales altamente densos como el hierro e iridio. Es el segundo metal más abundante de la Tierra. Se suele utilizar como recubrimiento, mediante electrodeposición.



Figura 1.20. Níquel <sup>[140]</sup>

Es un producto absolutamente esencial para el desarrollo de la industria, además de uno de los metales más demandados por sus propiedades y bajo costo. En la tabla 1.5, se muestran algunas de sus propiedades <sup>[111-112]</sup>.



Tabla 1.5. Algunas propiedades del níquel <sup>[112]</sup>.

Serie química	Metales de transición	Estado ordinario	Sólido (ferromagnético)
Electrones por nivel	2,8,16,2 ó 2,8,17,1	Densidad	8908 kg/m <sup>3</sup>
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras	Entalpía de vaporización	370.4 kJ/mol
Estados de oxidación	+2,+3	Masa atómica	58.71 u

A lo largo de la historia el níquel ha demostrado ser un buen catalizador usándose principalmente en:

- ✓ 1900 Obtención de metano a partir de gas de síntesis y procesos de hidrogenación.
- ✓ 1940 Obtención de ciclohexano a partir de benceno.
- ✓ 1960 Hidrocianación de butadieno.
- ✓ 1970 Obtención de  $\alpha$ -alquenos vía isomerización.
- ✓ 1977-1991 Electrodo basado en aleaciones Ni-Zn y tri-metálicas Ni-Al-Ti, Ni-Al-Mo, Ni-Al-Cr, Ni-Zn-Ti, Ni-Zn-Mo.

En la celda de combustible de H<sub>2</sub> que Francis Thomas Bacon desarrolló en 1932, los electrodos para la difusión del gas fueron sintetizados a partir de tetracarbonilo de níquel (Ni(CO)<sub>4</sub>) aplicando compresión y sinterización logrando una capa electro-catalítica con diámetros de poro de 10 a 30  $\mu$ m. Usó como electrolito KCl (37-50% en peso) trabajando a 200°C y en un rango de presión de 20 a 40 atm <sup>[28, 50, 53, 113]</sup>. En las últimas décadas algunas investigaciones se han centrado en el uso del níquel como electro-catalizador:

Yang y col. (2004), estudiaron la electrocatalisis de la reducción del oxígeno en una celda de metanol directo a través de dos tipos de electro-catalizadores soportados por el material de carbón Vulcan XC-72, uno basado solo en Pt/C y otro como una aleación Pt-Ni/C con una carga del 40% en peso. Pruebas electroquímicas en la celda demostraron que la aleación Pt-Ni/C fue más activa en la reducción del oxígeno que el electro-catalizador comercial Pt/C con la misma carga metálica <sup>[19]</sup>.

Dipti y col. (2009), fabricaron dos tipos de electro-catalizadores: Pt-Ni/NTC y Pt-Ni/NC a partir de aleaciones bimetálicas de platino y níquel (comercialmente disponibles)

soportadas por nanotubos de carbono (NTC) y negro de carbón (NC) respectivamente. A través de su caracterización por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y análisis de voltametría cíclica, llegaron a la conclusión que los catalizadores del tipo Pt-Ni/NTC con tamaño promedio de partícula 2.12 nm, son más eficientes que los del tipo Pt-Ni/NC, También destacaron que es más apropiado utilizar un electrodo de carbono vítreo en lugar de papel de carbón <sup>[108]</sup>.

Zhang y col. (2011), sintetizaron electro-catalizadores del tipo Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C y Pd/C a través del método de encapsulamiento en solución alcalina para la electro-oxidación de etanol. Usando las sales precursoras acetilacetonato de paladio Pd(acac)<sub>2</sub>, acetilacetonato de Níquel Ni(acac)<sub>2</sub>, como soporte negro de carbón (Vulcan XC-72R) y como agentes reductores NaBH<sub>4</sub> (borohidruro de sodio) y LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H Trietilhidroborato de sodio, obtuvieron nanopartículas con un tamaño en el rango de (2.4-3.2) nm. Demostraron además, que los catalizadores del tipo Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C tienen una mayor actividad catalítica que el del tipo Pd/C <sup>[114]</sup>.

#### 1.4.1.2. Fierro

El hierro o fierro (figura 1.21), es un elemento químico de número atómico 26 situado en el grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Fe (del latín *ferrum*) y tiene una masa atómica de 55,6 u. Este metal de transición es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, representando un 5% y, entre los metales, sólo el aluminio lo supera en abundancia. Es un metal maleable, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas; es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es extremadamente duro y denso. Presenta diferentes formas estructurales dependiendo de la temperatura y presión. A presión atmosférica:



Figura 1.21. Fierro <sup>[144]</sup>

- Hierro- $\alpha$ : estable hasta los 911 °C. El sistema cristalino es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc<sup>18</sup>).
- Hierro- $\gamma$ : 911 °C - 1392 °C; presenta una red cúbica centrada en las caras (fcc<sup>19</sup>).

<sup>18</sup> Por sus siglas en inglés: Body centered cubic

<sup>19</sup> Por sus siglas en inglés: Face centered cubic

- Hierro- $\delta$ : 1392 °C - 1539 °C; vuelve a presentar una red cúbica centrada en el cuerpo.
- Hierro- $\epsilon$ : Puede estabilizarse a altas presiones, presenta estructura hexagonal compacta (hcp<sup>20</sup>).

En la tabla 1.6, se muestran algunas de sus propiedades <sup>[115-116]</sup>:

Tabla 1.6. Algunas propiedades del fierro <sup>[115]</sup>.

Serie química	Metales de transición	Estado ordinario	Sólido (ferromagnético)
Electrones por nivel	2,8,14,2	Densidad	7874 kg/m <sup>3</sup>
Estructura cristalina	Principalmente cúbica centrada en las caras	Entalpía de vaporización	349.6 kJ/mol
Estados de oxidación	+2,+3	Masa atómica	55.845 u

A lo largo de la historia el fierro ha demostrado ser un buen catalizador usándose principalmente en <sup>[117]</sup>:

- ✓ 1823 Aparece el fierro como catalizador en la descomposición del amoníaco. Es considerado uno de los primeros registros de un patrón de actividad catalítica.
- ✓ 1869 Hidrogenación catalítica del carbón.
- ✓ 1905 Producción a pequeña escala de amoníaco.
- ✓ 1990 Utilizado como catalizador (Fe/zeolita) en la oxidación del benceno a fenol.

En años recientes, el Fe ha sido utilizado como parte de la capa electro-catalítica catódica para el proceso de reducción del oxígeno en celdas de combustible, principalmente en CCMIP.

Watanabe<sup>21</sup> y col. (2000), utilizaron las técnicas de espectroscopia infrarroja y voltametría cíclica para analizar el proceso de oxidación del H<sub>2</sub> y la adsorción de CO sobre la superficie de los catalizadores no soportados Pt y Pt-Fe (0.27:0.73). Demostraron que la aleación bimetalica Pt-Fe, posee una mayor tolerancia al CO que las nanopartículas de Pt, debido a la baja densidad electrónica que exhibe el Fe al disolverse sobre la superficie de la

<sup>20</sup> Por sus siglas en inglés: Hexagonal close packed

<sup>21</sup> Uno de los descubridores del mecanismo bi-funcional

aleación por los ciclos de potencial repetitivos que se aplicaron en la voltametría cíclica y esto crea una tendencia a no formar puentes que anclen las moléculas de CO <sup>[118]</sup>.

Jeon y col. (2008), diseñaron tres nuevos tipos de electro-catalizadores tri-metálicos para el proceso de electro-oxidación del metanol en CCMD. Los catalizadores basados en Pt, Ru (ambos con una carga del 45% en peso) y los tres metales de transición Fe, Ni y Co (con una carga individual del 10% en peso), fueron Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Fe<sub>10</sub>/C, Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Co<sub>10</sub>/C, Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Ni<sub>10</sub>/C, los cuales se caracterizaron por medio de voltametría cíclica y comparados con el catalizador comercial E-TEK (PtRu/C) con una carga similar en peso de PtRu. Los resultados revelaron que la actividad electro-catalítica del Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Fe<sub>10</sub>/C fue mayor que la de los catalizadores Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Co<sub>10</sub>/C y Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Ni<sub>10</sub>/C, sin embargo no fue mayor que la del catalizador comercial E-TEK. Esto abre las puertas a nuevas investigaciones en relación a la actividad catalítica del Fe en capas electro-catalíticas anódicas para CCMD <sup>[119]</sup>.

Wang y col. (2012), sintetizaron una serie de electro-catalizadores anódicos basados en Pt, Pd, Fe y soportados por Vulcan XC-72 denotado por C: Pt/C, PdFe/C y el catalizador nano-encapsulado Pt-PdFe/C. Las pruebas electroquímicas realizadas a estos materiales, incluyendo el catalizador comercial E-TEK (PtRu/C), revelaron que la actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol del catalizador Pt-PdFe/C, fue 3.5 veces mayor que la de Pt/C y 12.6 veces mayor que la del catalizador comercial PtRu/C, demostrando el enorme potencial que tiene el electro-catalizador nano-encapsulado Pt-PdFe/C, como ánodo en CCMD <sup>[42]</sup>.

### 1.4.1.3. Cobalto

El cobalto es un elemento químico de número atómico 27 y símbolo Co situado en el grupo 9 de la tabla periódica de los elementos, El cobalto es un metal duro, es ferromagnético, de color blanco azulado, buen conductor del calor y la electricidad. El cobalto metálico está comúnmente constituido de una mezcla de dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas hexagonal y cúbica centrada en las caras siendo la temperatura de transición entre ambas de 722 K. Es un metal



Figura 1.22. Cobalto <sup>[120]</sup>.

eminente de aleación, al igual que el níquel o el zinc. Su principal característica, es su elevadísima dureza y resistencia al desgaste (figura 1.22). Dos de sus principales usos, se encuentran en la catálisis del petróleo y como electrodos para baterías. En la tabla 1.7, se muestran algunas de sus propiedades <sup>[120-121]</sup>:

Tabla 1.7. Algunas propiedades del cobalto <sup>[120]</sup>.

Serie química	Metales de transición	Estado ordinario	Sólido (ferromagnético)
Electrones por nivel	2,8,15,2	Densidad	8900 kg/m <sup>3</sup>
Estructura cristalina	Hexagonal y cúbica centrada en las caras	Entalpía de vaporización	376.5 kJ/mol
Estados de oxidación	-1,+1,+2,+3,+4,+5	Masa atómica	58.9332 u

A lo largo de la historia el cobalto ha demostrado ser un buen catalizador usándose principalmente <sup>[28, 50, 117]</sup>:

- ✓ 1920 Como promotor en el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (obtención de gasolinas, etc.)
- ✓ 1940 En la obtención de aldehídos a partir de alquenos; oxidación de ciclohexano (producción de nylon 66)
- ✓ 1950 En la oxidación de p-Xileno (producción del ácido tereftálico; Oligomerización de etileno; hidrotratamiento de naftaleno (Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- ✓ 1980 En la obtención de diesel a partir de gas de síntesis.
- ✓ 1982-2001 Utilizado como catalizador inter-metálico (Co-Mo, LaCo<sub>5</sub>, Co-Zr)

A mediados de la década del 70 del siglo pasado, el cobalto fue propuesto como buen candidato a formar parte de los electrodos en una celda de combustible de carbonatos fundidos que opera a 600°C. También en 1976 el cobalto fue usado en aleación con níquel y teflón como electrodo catódico para la reducción del oxígeno en una celda de hidrógeno <sup>[122-123]</sup>.

Hsieh y col. (2009), fabricaron electro-catalizadores como aleaciones bi-metálicas de los tipos Pt/NTCPM, PtFe/NTCPM, PtNi/NTCPM y PtCo/NTCPM a través de la reducción de las sales precursoras PtCl<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O para el platino y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para el hierro, níquel y cobalto respectivamente. Después de haber aplicado la voltametría cíclica con

velocidad de barrido de 1, 5, 10, 20, and 30 mV/s y el análisis de impedancia, encontraron que los electro-catalizadores PtNi/NTCPM y PtCo/NTCPM tuvieron la mejor actividad electro-catalítica en relación a los demás catalizadores. Además el electro-catalizador PtCo/NTCPM obtuvo la mayor densidad de corriente cercana a los 3000 mA/g en comparación con el Pt/NTCPM que solo obtuvo cerca de 340 mA/g <sup>[21]</sup>.

Wenzhen Li y col. (2010), sintetizaron electro-catalizadores catódicos de los tipos Pt-Co/C y Pt/C usando acetilacetato de platino  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  y acetilacetato de cobalto  $\text{Co}(\text{acac})_3$  como sales precursoras, Vulcan XC-72 como soporte y ácido oléico  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  y oleilamina  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$  como estabilizadores, logrando nanopartículas con tamaño promedio de 3nm. Pruebas electroquímicas demostraron que el catalizador Pt-Co/C tuvo una actividad electro-catalítica de masa de platino 2.3 veces mayor que la del catalizador Pt/C <sup>[124]</sup>.

Morales-Acosta y col. (2011), fabricaron electro-catalizadores anódicos con base en Pd y Co soportados por nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM, D. (20-80) nm, L. 300 $\mu\text{m}$ )  $\text{Pd}_x\text{Co}_y/\text{NTCPM}$  y Pd/NTCPM usando como sales precursoras hexacloroplatinato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ , y nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y como agente reductor:  $\text{NaBH}_4$ . Las pruebas electroquímicas revelan que la adición de Co para el catalizador de Pd ha demostrado mejorar la tolerancia de los compuestos intermedios producidos durante la oxidación del ácido fórmico (que tienden a envenenar al Pd), mejorando así la actividad catalítica y la estabilidad de la celda <sup>[125]</sup>.

Hua Jie y col. (2012), sintetizaron vía hidrotérmica, electro-catalizadores de los tipos Pt/Grafeno, PtCo/Grafeno y PtCo/NCPM a través de las sales precursoras tetracloroplatinato de potasio  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y grafito de alta pureza, para ser aplicados en la capa electro-catalítica en el ánodo de una celda de combustible de metanol directo. Aplicando un análisis electroquímico en una celda de tres electrodos, llegaron a la conclusión que el electro-catalizador del tipo PtCo/Grafeno tuvo una mejor actividad electro-catalítica en relación a la oxidación del metanol además de mostrar una tendencia a estabilizar los productos intermedios evitando así el envenenamiento del platino <sup>[126]</sup>.

### 1.5. Síntesis de electro-catalizadores anódicos soportados por CMONS para CCMD

En el capítulo 2 del presente trabajo de investigación, se muestran las secuencias en forma detallada del proceso de síntesis de los electro-catalizadores soportados por el material CMONS, pero antes es pertinente aclarar algunos aspectos teóricos para dichos procedimientos.

#### 1.5.1. Los electro-catalizadores como nanopartículas mono-metálicas y bimetalicas

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 o bimetalicas. En particular, las nano-partículas bimetalicas se puede clasificar en:

- Aleaciones
- Mono-metálicas enlazadas
- Encapsulados núcleo-corteza (en el idioma inglés se les conoce como sistemas core-shell).

La figura 1.23, muestra los arreglos que pueden tener estos sistemas de partículas.

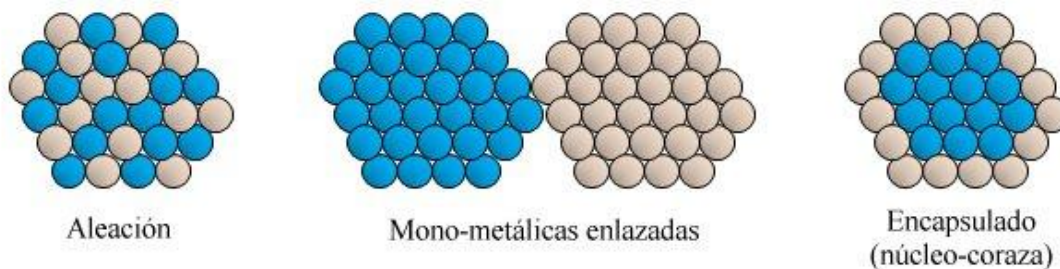


Figura 1.23. Tipos de nano-partículas bimetalicas.

Las aleaciones bimetalicas 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 enlazados, 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. Los encapsulados 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 [127-128].

### 1.5.2. Funcionalización del soporte catalítico CMONS

El proceso de funcionalización<sup>22</sup> del material de carbono mesoporoso ordenado por nano-moldeo (CMONS), 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 CMONS es covalente y se lleva a cabo con un tratamiento a reflujo con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 1.24.

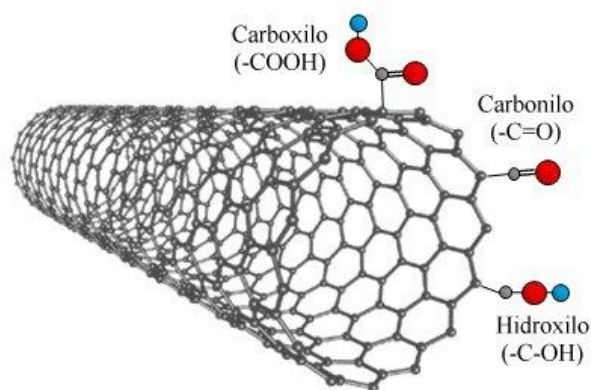


Figura 1.24. Grupos funcionales sobre el material CMONS

Los grupos funcionales tienen la habilidad de producir enormes fuerzas atractivas que se ejercen sobre los metales dispersos ayudando a su anclaje al soporte [129-131]. Las energías de vibración de estiramiento o de flexión de algunos de los enlaces en estos grupos funcionales puede ser detectada por espectroscopia infrarroja.

<sup>22</sup> También se le conoce como oxidación



La tabla 1.8, muestra los rangos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en los que aparece la banda de absorción de las vibraciones de estiramiento de los grupos funcionales C-OH, C=O y OH (libre) <sup>[132]</sup>.

Tabla 1.8. Bandas de absorción de los grupos funcionales: aldehído, carbonilo e hidroxilo <sup>[132]</sup>

Grupo Funcional (vibración de estiramiento)	Rangos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-O	990-1320
C=O	1590-1900
OH	1400-1440, 3610-3645, 2400-3700

### 1.5.3. Sales precursoras de los metales de transición

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

- Cloruros ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 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.) <sup>[21, 119, 133-134]</sup>.

En el presente proyecto 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 Ni, Co y Fe, los nitratos  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  respectivamente (figura 1.25).

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 <sup>[133-134]</sup>.

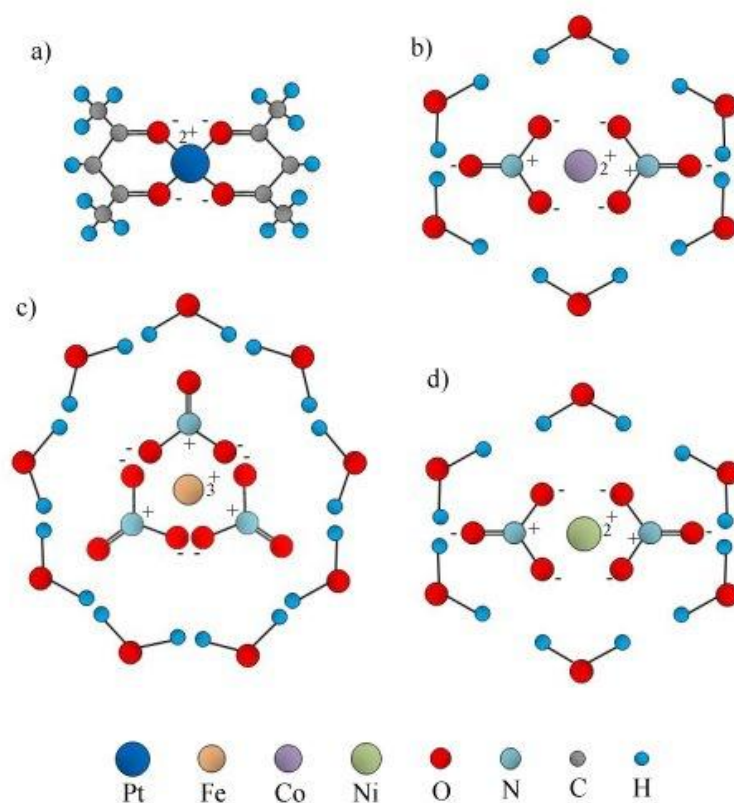


Figura 1.25. Estructuras moleculares de: a)  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$   
 b)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  c)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  d)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### 1.5.4. 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.

Es ya conocido, que en química nano-coloidal, el ácido cítrico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (AC) es un buen estabilizador. En relación a esto se tiene:

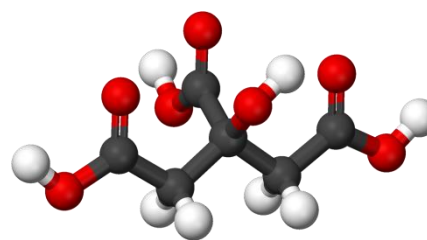


Figura 1.26. Molécula de AC.

- La propiedad estabilizadora del AC estriba en sus tres aniones carboxilo (figura 1.26).
- 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°C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h sin causar ningún cambio apreciable en el tamaño de la partículas <sup>[76]</sup>.

Otro agente reconocido por su enorme poder reductor es el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>), usado ampliamente en síntesis orgánicas debido a la capacidad de reducir aldehídos y cetonas a alcoholes. En las últimas décadas ha sido empleado en la síntesis de electro-catalizadores ya sea como agente reductor directo ó como auxiliar para completar la reducción de los metales presentes.

Un agente estabilizador y a la vez reductor muy conocido en los procesos de síntesis de electro-catalizadores es el hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) cuando son usadas sales inorgánicas como cloruros, nitratos etc. Los cationes metálicos en solución acuosa toman la forma M(H<sub>2</sub>O)<sup>n+</sup> (donde M es el metal dado y n su número de oxidación); estas especies son hidrolizadas por los iones hidroxilo OH<sup>-1</sup>, solvatando al metal y reduciéndolo a un hidróxido metálico u óxido hidratado. La ventaja de usar el hidróxido de amonio es que es fácil eliminar el ion amonio durante el proceso de calcinación. La figura 1.27, muestra las estructuras moleculares del borohidruro de sodio e hidróxido de amonio <sup>[135-136]</sup>.

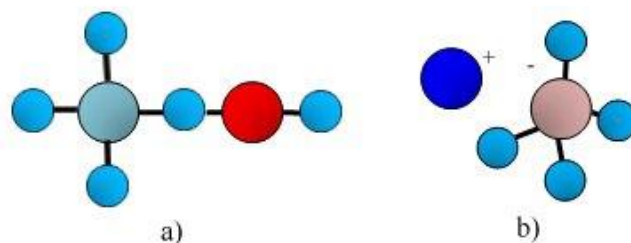


Figura 1.27. Estructuras moleculares de:  
a)  $\text{NH}_4\text{OH}$  b)  $\text{NaBH}_4$ .

En años recientes, algunos investigadores han trabajado con estos importantes agentes en la síntesis de electro-catalizadores para celdas de combustible de metanol directo:

Guo y col. (2005), sintetizaron electro-catalizadores de los tipos PtRu/C y AC:PtRu/C usando diferentes concentraciones de AC como estabilizador, borohidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, ácido cloroplatínico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y cloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$  como sales precursoras de los metales. Un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) reveló una buena dispersión de las nanopartículas de PtRu de alrededor de 2.6 nm de tamaño. Un análisis de voltametría de barrido lineal muestra que el electro-catalizador AC:PtRu/C con radio molar 1:1 tuvo una mejor actividad electro-catalítica en la oxidación del metanol <sup>[29]</sup>.

Neto y col. (2009), diseñaron nanopartículas bimetálicas PtRu soportadas por Vulcan XC-72, las cuales denotaron como  $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$  y  $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}/\text{C}$ . Utilizaron ácido cítrico como agente reductor y KOH como agente estabilizador. Los electro-catalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión, análisis de rayos X de energía dispersiva y estudiaron mediante pruebas electroquímicas los procesos de electro-oxidación de metanol y etanol. Las pruebas revelaron que se obtuvo una buena dispersión de las nanopartículas sobre el soporte catalítico, cuyo diámetro promedio fue de 2.5 nm. Además demostraron que el material  $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}/\text{C}$ , tuvo la mejor actividad catalítica en la oxidación del metanol, mientras que  $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$  fue mejor en la oxidación del etanol <sup>[137]</sup>.

## 1.6. Mediciones de la actividad electroquímica de los electro-catalizadores

La actividad electroquímica o electro-catalítica de un electro-catalizador para celdas de combustible de metanol directo, se basa principalmente en la mediación 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.

La electro-oxidación del metanol puede ser medida con un dispositivo llamado potencióstato/galvanostáto como el que se muestra en la figura 1.28a.

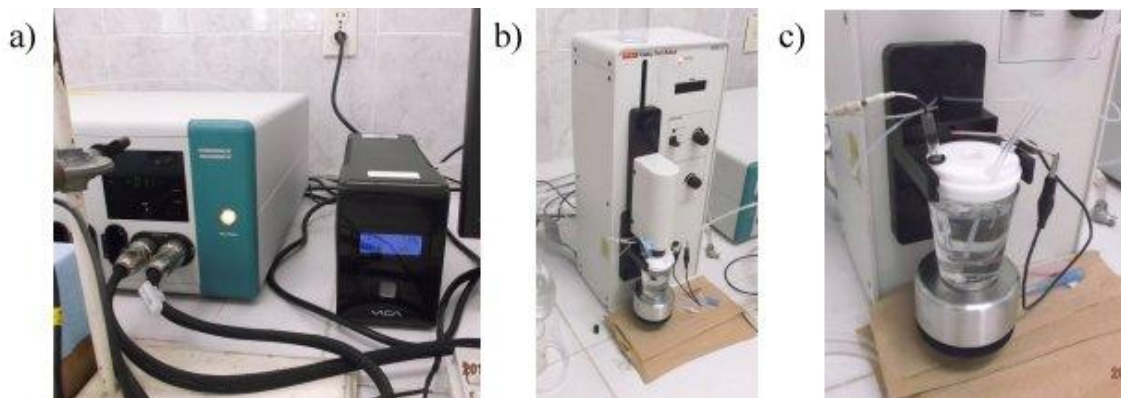


Figura 1.28. a) Potencióstato/galvanostáto, b) EDR, c) Celda de tres electrodos

En ocasiones viene acoplado otro dispositivo denominado electrodo de disco rotatorio (EDR) que se muestra en la figura 1.28b, 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 1.48c), que consta de un electrodo auxiliar (alambre o lámina de platino), un electrodo de referencia ( $Ag/AgCl$  ó  $SCE^{23}$ ) y un electrodo de trabajo que generalmente se compone de carbón vítreo<sup>24</sup> con centro metálico de 3 mm de diámetro ( $0.07068\text{ cm}^2$  de área), en donde se deposita el material en estudio.

<sup>23</sup> Por sus siglas en inglés: Saturated Calomel Electrode

<sup>24</sup> Conocido en el idioma inglés como Glassy carbon

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 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 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. 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 1.29, 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)<sup>25</sup>.

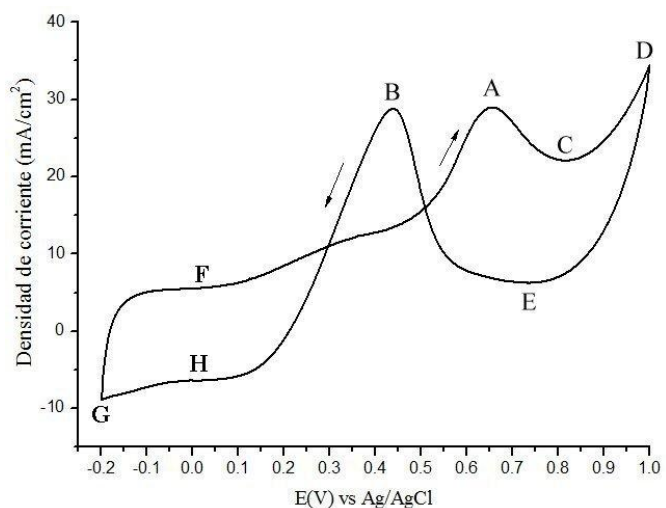


Figura 1.29. Voltamperograma típico en la electro-oxidación del metanol.

Teóricamente este potencial puede ser alrededor de 0.04V vs NHE<sup>26</sup> 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,

<sup>25</sup> Conocido en el idioma inglés como: on-set potential

<sup>26</sup> Por sus siglas en inglés: Normal Hydrogen Electrode

debida a la oxidación con el grupo OH suministrado por las especies Pt-OH o de otras fuentes <sup>[138-140]</sup>. La trayectoria F-A-C, es referida al proceso de máxima oxidación del metanol y aunque incompleto, produce los iones H<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>, las ECI tales como metoxi, formaldehído, aldehído, ácido fórmico, CO y CO<sub>2</sub>, donde el CO causa la pérdida de la actividad electrocatalítica del electro-catalizador, provocando una disminución en la corriente en el tramo A-C del voltamperograma <sup>[21]</sup>. 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 CO<sub>2</sub> <sup>[141]</sup>. 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 <sup>[142]</sup>. Por otro lado, es habitual manejar en las voltametrías cíclicas, la densidad de corriente *j*, medida en mA/cm<sup>2</sup>, en lugar de la corriente medida en A (amperes).

La relación del máximo pico de densidad de corriente anódico en el BDP (*j*<sub>MDIR</sub>), al máximo pico de densidad de corriente anódico en el BIP (*j*<sub>MINV</sub>) dada por la relación:

$$I_{CO} = \frac{j_{MDIR}}{j_{MINV}} \quad (1.12)$$

refleja la relación de la cantidad de metanol que se oxida a CO<sub>2</sub>, 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*<sub>CO</sub> 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  $CO_2$  durante el BDP anódico y la acumulación excesiva de residuos carbonosos en la superficie del catalizador [21, 138-139, 141, 143]. Este criterio es el que actualmente se utiliza para medir la eficiencia de un electro-catalizador para celdas de combustible.

En el presente proyecto de investigación, como medida de la actividad electro-catalítica de los materiales respecto de la oxidación del metanol, se tomará la densidad de corriente  $j$  (medida en  $mA/cm^2$ ), ya que esta magnitud incluye implícitamente los factores que afectan directamente la generación de corriente tales como:

- La carga de platino (ó de metales) depositada sobre el electrodo de trabajo [100] (CME)
- Las fases cristalinas del platino [29, 144]
- El tamaño promedio del nanocrystal de platino (ó de metales) [140]
- La influencia del soporte [21, 41, 139, 145-146]
- La influencia del segundo metal que puede acompañar al platino [103, 106-107]

### *Capacitancia en materiales mesoporosos de carbono*

Los supercapacitores desarrollados por primera vez por Becker en 1957, son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que combina la elevada capacidad de almacenamiento de energía de las baterías con la elevada capacidad de distribución de energía (potencia) de los capacitores. También llamados capacitores electroquímicos, pueden usar la adsorción de iones (supercapacitores de doble capa) ó reacciones rápidas redox (pseudo-capacitores) para almacenar energía. Tradicionalmente los supercapacitores han sido diseñados con base en materiales como carbón activado (CACT), óxidos de metales de transición o polímeros electro-activos conjugados. El CACT, ha sido utilizado comercialmente por su bajo costo pero sus microporos presentan una seria dificultad para la accesibilidad de los iones del electrolito en la superficie del electrodo del capacitor. Pero en los años recientes, materiales nanoestructurados como los materiales de carbono mesoporosos, tales como los nanotubos de carbono multipared (NTCPM) ó nanotubos de carbono de pared simple



(NTCPS) han demostrado ser capaces de superar la dificultad de la accesibilidad de los iones del electrolito ya mencionada mostrando una elevada capacidad de almacenamiento de carga eléctrica <sup>[147]</sup>.

Acorde con Hongfang Li y col. (2006), la medición de la capacitancia de materiales de carbono mesoporoso, se puede calcular con base a la siguiente fórmula:

$$C_{\text{MCM}} = \frac{1}{m\nu\Delta V} \int_{V_i}^{V_f} i(V) dV \quad (1.13)$$

donde  $m$  es la masa del material activo,  $\nu$  la velocidad de barrido de potencial en la voltametría cíclica,  $V_i$  y  $V_f$  los potenciales en los extremos de la ventana de potencial,  $\Delta V$  su incremento, e  $i(V)$  la corriente eléctrica. La integral representa el área dentro de la curva cerrada que define el voltamperograma <sup>[148]</sup>.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

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

- I. Síntesis del material mesoporoso de sílice utilizado como molde duro: SBA-15
- II. Síntesis del soporte CMONS (carbono mesoporoso ordenado por nanomoldeo con base en sacarosa):
- III. Funcionalización y purificación del material CMONS
- IV. Síntesis de 13 electro-catalizadores soportados en CMONS, a saber:
  - Mono-metálicos: Pt/ CMONS, Ni/ CMONS, Fe/ CMONS y Co/ CMONS
  - Bi-metálicos: Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS, Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS, Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS, donde la relación en peso de cada catalizador bimetalico es del 30% en relación al peso total del electro-catalizador; el 70% la representa el soporte catalítico. Aquí, los subíndices indican los porcentajes de las fracciones en peso de los metales de transición dados.
- V. Preparación de los electrodos y electrolito para voltametría cíclica
- VI. Caracterización del molde duro, soporte y electro-catalizadores:
  - Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier
  - Espectroscopía Raman
  - Fisisorción de nitrógeno
  - Difracción de rayos X
  - Microscopía electrónica de barrido
- VII. Determinación de la actividad electro-catalítica:
  - Voltametría cíclica

## 2.1 Síntesis del material mesoporoso SBA-15 usado como molde duro

Para la síntesis del material SBA-15, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico:

- Pluronic P-123,  $C_{290}H_{582}O_{111}$ , Aldrich
- Ácido clorhídrico, HCl, 37% en peso, J.T. Baker
- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS<sup>1</sup>),  $Si(OC_2H_5)_4$ , 99.99%, Aldrich
- Agua desionizada, H<sub>2</sub>O D., Fermont
- Aire extraseco, Praxair

Basado en los trabajos de Zhao y col. (1998), el procedimiento modificado que se lleva a cabo para la síntesis del material SBA-15 aplicando el método sol-gel, es el siguiente: 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. Al término de lo anterior, la solución formada se deja en agitación mecánica por 24 h a 45°C e inmediatamente después, se somete a tratamiento térmico (a este proceso se le conoce como añejamiento) en el horno de vacío durante 24 h a 90°C. El sólido en solución formado, se filtra y lava con H<sub>2</sub>O D., hasta que el pH del líquido filtrado sea aproximadamente igual al del agua desionizada. 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 (figura 2.1) [89].

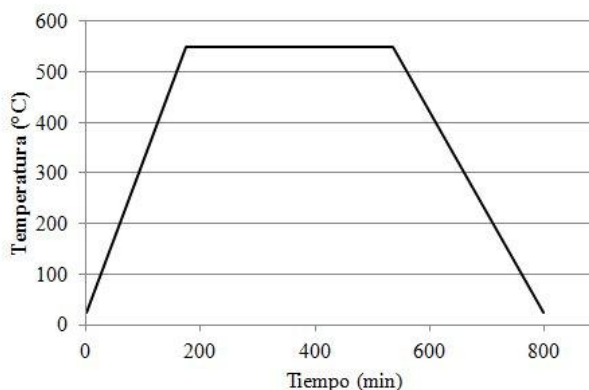


Figura 2.1. Rampa de calentamiento para el proceso de calcinación del SBA-15.

<sup>1</sup> Por sus siglas en inglés: Tetraethyl orthosilicate. También conocido como tetraetoxisilano

La figura 2.2, muestra el diagrama de bloques del proceso de síntesis:

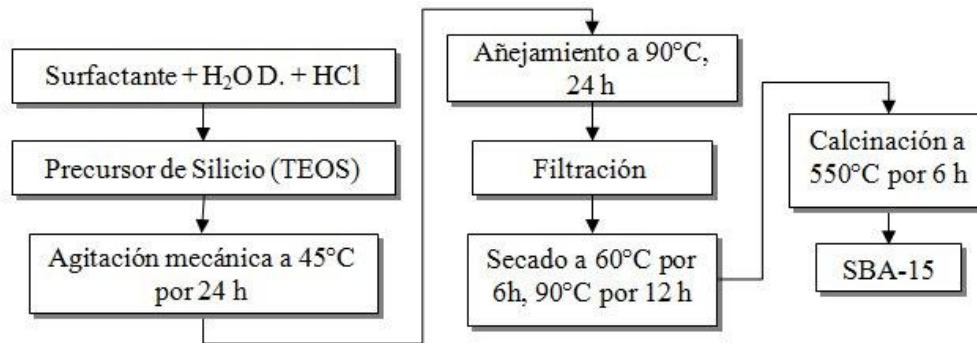


Figura 2.2. Proceso de síntesis del material mesoporoso de sílice SBA-15.

## 2.2 Síntesis del soporte CMONS

Para la síntesis del material SBA-15, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico:

- SBA-15
- Azúcar refinada de caña, 99.5% sacarosa,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , Del Marqués
- Agua desionizada,  $H_2O$  D., Fermont
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , 98% en peso, Fermont
- Nitrógeno comprimido,  $N_2$ , Praxair
- Ácido fluorhídrico, HF, 40% en peso, Fermont

Basado en las investigaciones de Ryoo y col. (1999), el procedimiento modificado que se lleva a cabo para la síntesis del material CMONS, 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  $H_2O$  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  $H_2SO_4$ .

Se deja 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 composito, se carboniza a 1000°C en flujo de N<sub>2</sub> durante 1 h utilizando una rampa de calentamiento de 6°C/min (figura 2.3). La obtención de las réplicas carbonosas se logra removiendo el silicato utilizado como molde duro. Para ello la muestra carbonizada se agita mecánica-mente por 2 h a TA en un recipiente de polipropileno que contiene HF al 40% en peso. El material de carbono se recupera por filtración y lavado con suficiente agua desionizada hasta que el valor de su pH sea aproximadamente igual al del H<sub>2</sub>O D. Finalmente se seca en el horno de vacío a 90°C por 12 h <sup>[149]</sup>.

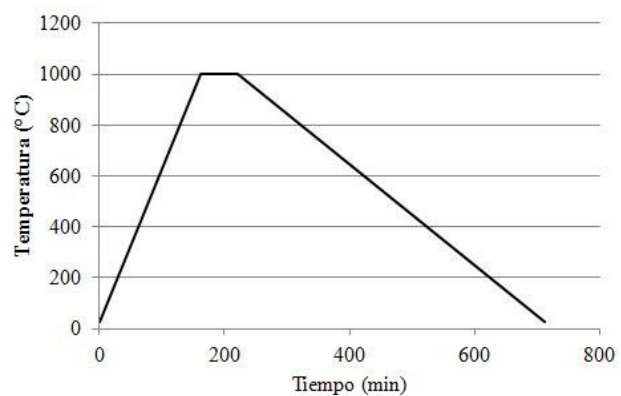


Figura 2.3. Rampa de calentamiento del proceso de pirólisis para CMONS.

La figura 2.4, muestra el diagrama de bloques del proceso de síntesis:

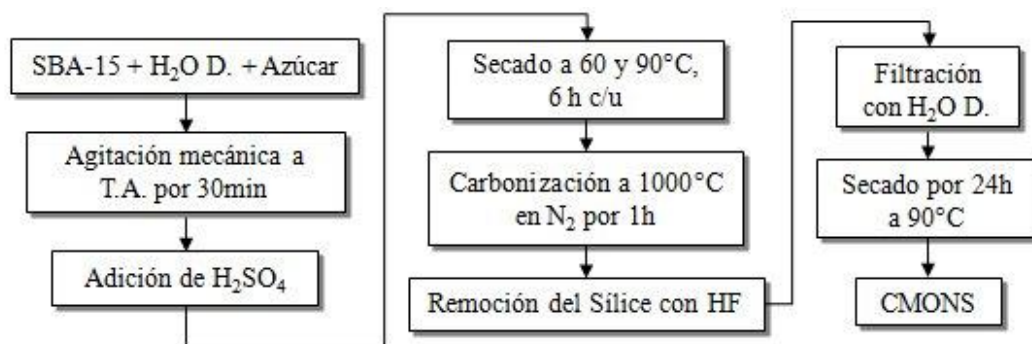


Figura 2.4. Proceso de síntesis de nanotubos de carbono por nanomoldeo.

El SBA-15 se seca a 110°C en el horno de vacío un día antes de iniciar este proceso de síntesis, con el fin de eliminar al máximo la humedad y lograr una mayor precisión en el pesado.

### 2.3 Funcionalización y purificación del material CMONS

Para la funcionalización y purificación del material CMONS, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico:

- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% en peso, Fermont
- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , 70% en peso, Fermont
- Agua ultrapura,  $\text{H}_2\text{O}$ , 15  $\text{M}\Omega$ , estación Purelab Option<sup>®</sup>

Acorde con Fei Ye y col. (2007), la funcionalización también conocida como tratamiento de oxidación del material CMONS así como de su purificación se realizó con el siguiente procedimiento modificado: Se somete el material CMONS a un proceso de reflujo en un equipo soxhlet con una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  (1:1 v/v, 1M y 2M respectivamente) a  $110^\circ\text{C}$  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 a  $150^\circ\text{C}$  en flujo de  $\text{N}_2$  por 2 h, (figura 2.5) <sup>[18]</sup>.

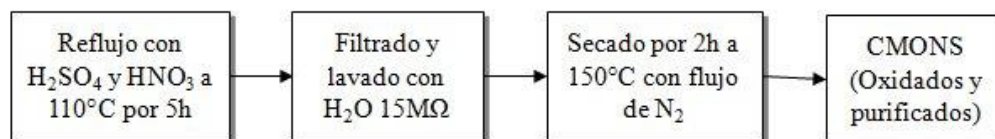


Figura 2.5. Proceso de funcionalización y purificación del CMONS.

### 2.4 Síntesis de electro-catalizadores soportados por CMONS

La síntesis de los 13 electro-catalizadores se divide en dos partes, una referente a los 4 monometálicos y otra a los 9 bimetálicos. Para aclarar los procedimiento de síntesis, en la tabla 2.1, muestra que X, Y, Z y W representan las cantidades (en milimoles, mM) de sales precursoras de los metales de transición necesarias para cargar al electro-catalizador con el 30% de su peso, del metal en cuestión, el 70% restante lo representara el CMONS. Para el caso de los catalizadores Pt/CMONS, Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS, estos no

llevaran subíndices, lo que denota que contienen X, Y, Z y W milimoles de platino, níquel, hierro y cobalto respectivamente. En el caso de los electro-catalizadores bimetalicos se usarán fracciones de aquellas. Así, en el electro-catalizador  $Pt_xNi_y/CMONS$ ,  $x$  denota el porcentaje en peso de la cantidad X de milimoles de platino,  $y$ , el porcentaje en peso correspondiente a la cantidad Y de milimoles de níquel. Una notación similar se aplicará para los catalizadores de los tipos:  $Pt_xFe_z/CMONS$ ,  $Pt_xCo_w/CMONS$ .

Tabla 2.1. Notación para las sales precursoras de los metales de transición.

Notación	Cantidad (mM)	Sal precursora
X	1.09842	Acetilacetato de platino (II), $Pt(C_5H_7O_2)_2$ , 99.99%, Aldrich
Y	3.6501	Nitrato de níquel (II) hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99.999%, Aldrich
Z	3.6363	Nitrato de hierro (III) nonahidratado, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 99.999%, Aldrich
W	3.8372	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99.999%, Aldrich

#### 2.4.1 Mono-metálicos: Pt/CMONS, Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS

Debido a la naturaleza de la sal precursora de platino, estas 4 síntesis se dividen a su vez en dos partes:

##### 2.4.1.1. Pt/CMONS

Para la síntesis del electro-catalizador Pt/CMONS, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico:

- Acetilacetato de platino (II),  $Pt(C_5H_7O_2)_2$ , 99.99%, Aldrich
- Acetona,  $CH_3(CO)CH_3$ , 99.5%, J.T. Baker
- Ácido cítrico,  $C_6H_8O_7$ , 99.5%, Técnica Química S.A.

- Borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , 99%, Aldrich
- Agua ultrapura,  $\text{H}_2\text{O}$ , 15  $\text{M}\Omega$ , estación Purelab Option<sup>®</sup>
- Mezcla de gases argón/hidrógeno, 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , Praxair

Acorde con Guo y col. (2005), el procedimiento que se lleva a cabo para la síntesis del material Pt/CMONS a través del método de impregnación a humedad incipiente, es el siguiente: Se disuelven X mM de  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  en 20 ml de  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$  así como también se disuelven 0.5 g de CMONS en 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  15  $\text{M}\Omega$ , Toda vez que la sal precursora de platino se haya disuelto, se incorporan el CMONS a esta disolución y se deja en agitación mecánica a TA, hasta lograr una mezcla homogénea. Luego, la solución se mezcla ultrasónicamente por 30 min en donde se adicionan 1.3X mM de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  como agente dispersante e inmediatamente después se adicionan gota a gota, 20 ml de una solución 0.07M  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Posteriormente la solución se agita mecánicamente a TA por 5 h en atmosfera inerte. Después de ese periodo, el material se filtra y lava con suficiente  $\text{H}_2\text{O}$  15  $\text{M}\Omega$ . Luego, se seca al vacío a 120 °C por 12 h y posteriormente se calcina a 250°C por 1 h, luego a 400°C por 2 h <sup>[29]</sup>.

En ambos casos se utiliza una rampa de 4 °C/min y atmósfera dinámica de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  con un flujo de 4 L/h. La figura 2.6, muestra la rampa de calentamiento se utilizará para el catalizador Pt/CMONS y para todos los electro-catalizadores restantes.

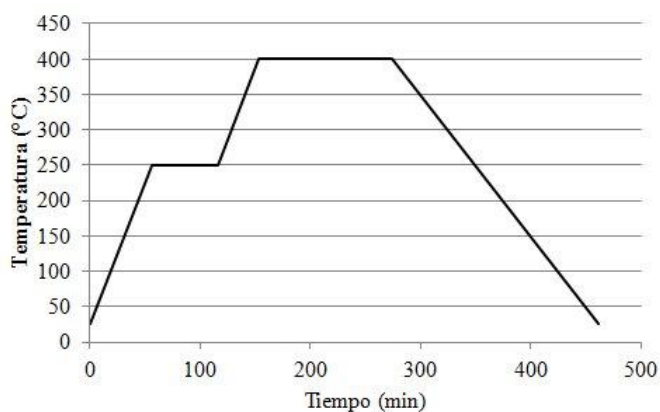


Figura 2.6. Rampa de calentamiento para el proceso de calcinación de los electro-catalizadores.



La figura 2.7, muestra el diagrama de bloques de la síntesis del electro-catalizador Pt/CMONS

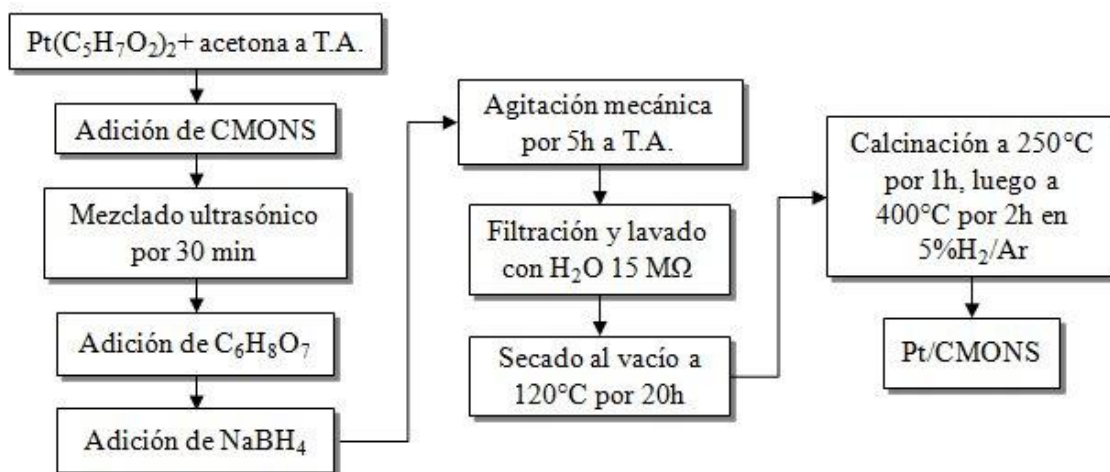


Figura 2.7. Proceso de síntesis del electro-catalizador Pt/CMONS.

#### 2.4.1.2. Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS

Para la síntesis de estos electro-catalizadores monometálicos, son necesarios los siguientes reactivos de grado analítico:

- Nitrato de níquel (II) hexahidratado,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Aldrich
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.999%, Aldrich
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Aldrich
- Hidróxido de sodio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28% en peso, Productos Químicos Monterrey S.A.
- Acetona,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ , 99.5%, J.T. Baker
- Ácido cítrico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99.5%, Técnica Química S.A.
- Borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , 99%, Aldrich
- Agua ultrapura,  $\text{H}_2\text{O}$ , 15  $\text{M}\Omega$ , estación Purelab Option<sup>®</sup>
- Mezcla de gases argón/hidrógeno, 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , Praxair

El procedimiento que se lleva a cabo por el método de impregnación a humedad incipiente para la síntesis de estos materiales es similar al anterior y fue el siguiente: Se disuelven Y mM de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Z mM de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el caso del hierro, W mM de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el caso del cobalto) en 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  15 M $\Omega$  en donde se le adicionan 0.4 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente hidrolizante. Una vez disuelta la sal precursora, se adicionan 0.5g de CMONS previamente disueltos en  $\text{H}_2\text{O}$  15 M $\Omega$  y se deja en agitación mecánica a TA hasta lograr una mezcla homogénea. Luego, la solución se mezcla ultrasónicamente por 30 min en donde se adicionan para el caso del níquel, 1.3Y mM de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (1.3Z mM y 1.3W mM para los casos de hierro y cobalto respectivamente) como agente dispersante e inmediatamente después se adicionan gota a gota, 20 ml de una solución 0.24M  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Posteriormente la solución se agita mecánicamente a TA por 5 h en atmosfera inerte. Después de ese periodo, el material se filtra y lava con suficiente  $\text{H}_2\text{O}$  15 M $\Omega$ . Luego, se seca al vacío a 120 °C por 16 h y posteriormente se calcina a 250°C por 1 h, luego a 400°C por 2 h. En ambos casos se utiliza una rampa de 4°C/min y atmósfera dinámica de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  con un flujo de 4 L/h (figura 2.8).

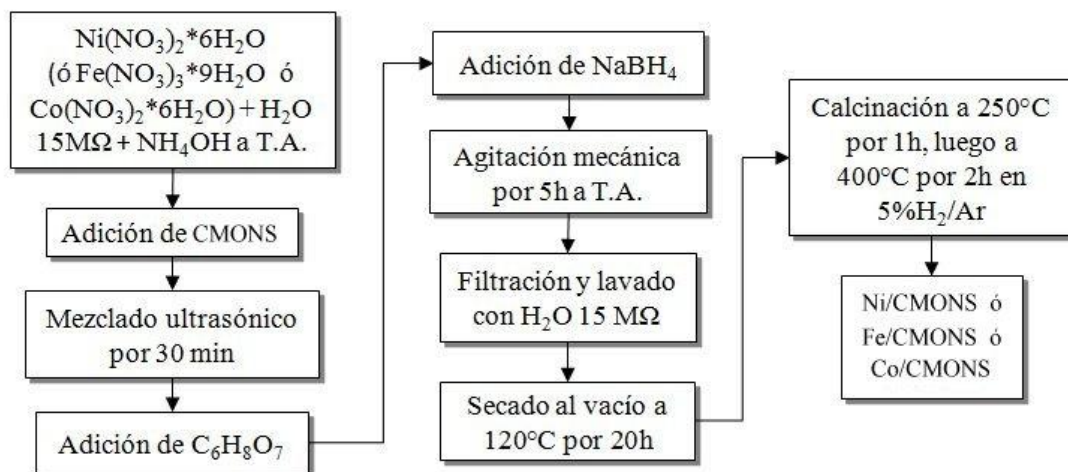


Figura 2.8. Proceso de síntesis de los electro-catalizadores Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS.

### 2.4.2 Bi-metálicos: $Pt_xNi_y/CMONS$ , $Pt_xFe_z/CMONS$ y $Pt_xCo_w/CMONS$

A este tipo de catalizadores se les suele denominar como electro-catalizadores bimetálicos basados en platino y al metal de transición que acompaña al platino, se le denomina como segundo metal. Como ya se mencionó anteriormente, los subíndices x, y, z y w representan fracciones en peso de las cantidades X, Y, Z y W (en milimoles) de las sales precursoras de los metales platino, níquel, fierro y cobalto respectivamente.

A manera de ejemplo: Los subíndices en el material  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$  indican que del peso total del catalizador bimetálico (30% del peso total del catalizador), el 75% lo representa el platino y el 25% el níquel. Se utilizará el método de impregnación secuencial a humedad incipiente para la síntesis de los 9 electro-catalizadores bimetálicos, luego entonces, se sintetizarán primeramente 9 catalizadores base, cargados únicamente con las cantidades de platino requeridas y serán elaborados acorde con el procedimiento descrito en la sección 2.4.1.1. La tabla 2.2, muestra la notación para estos materiales base:

Tabla 2.2. Descripción y uso de los electro-catalizadores base.

Notación	Cantidad de Pt (mM)	Descripción y uso
$Pt_{75}/CMONS$	0.75X	3 catalizadores mono-metálicos que contienen el 75% del total de la carga del catalizador bimetálico para los materiales: $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$ , $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$ y $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ .
$Pt_{50}/CMONS$	0.5X	3 catalizadores mono-metálicos que contienen el 50% del total de la carga del catalizador bimetálico para los materiales: $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$ , $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$ y $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$ .
$Pt_{25}/CMONS$	0.25X	3 catalizadores mono-metálicos que contienen el 25% del total de la carga del catalizador bimetálico para los materiales: $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$ , $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$ y $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$ .

Los 9 catalizadores bimetálicos, serán elaborados acorde con un procedimiento similar al descrito en la sección 2.4.1.1., pero ligeramente modificado y es como sigue:

*Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS*

Se disuelven 0.25Y (ó 0.5Y ó 0.75Y) mM de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O en 20 ml de H<sub>2</sub>O 15 MΩ en donde se le adicionan 0.4 ml de NH<sub>4</sub>OH. Una vez disuelta la sal precursora, se adiciona el catalizador mono-metálico Pt<sub>75</sub>/CMONS (ó Pt<sub>50</sub>/CMONS ó Pt<sub>25</sub>/CMONS) previamente disueltos en H<sub>2</sub>O 15 MΩ y se deja en agitación mecánica a TA, hasta lograr una mezcla homogénea. Luego, la solución se mezcla ultrasónicamente por 30 min en donde se adicionan, 0.32Y (ó 0.65Y ó 0.97Y) mM de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, inmediatamente después se adicionan gota a gota, 20 ml de una solución 0.06M (ó 0.12M ó 0.18M) NaBH<sub>4</sub>. Posteriormente la solución se agita mecánicamente a T.A. por 5 h en atmosfera inerte. Después de ese periodo, el material se filtra y lava con suficiente H<sub>2</sub>O 15 MΩ. Luego, se seca al vacío a 120°C por 16 h y posteriormente se calcina a 250°C por 1 h, luego a 400°C por 2 h. En ambos casos se utiliza una rampa de 4°C/min y atmósfera dinámica de 10% H<sub>2</sub>/Ar con un flujo de 4 L/h.

*Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS*

Se disuelven 0.25Z (ó 0.5Z ó 0.75Z) mM de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O en 20 ml de H<sub>2</sub>O 15 MΩ en donde se le adicionan 0.4 ml de NH<sub>4</sub>OH. Una vez disuelta la sal precursora, se adiciona el catalizador mono-metálico Pt<sub>75</sub>/NTCN (ó Pt<sub>50</sub>/NTCN ó Pt<sub>25</sub>/NTCN) previamente disueltos en H<sub>2</sub>O 15 MΩ y se deja en agitación mecánica a TA, hasta lograr una mezcla homogénea. Luego, la solución se mezcla ultrasónicamente por 30 min en donde se adicionan, 0.32Z (ó 0.65Z ó 0.97Z) mM de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, inmediatamente después se adicionan gota a gota, 20 ml de una solución 0.06M (ó 0.12M ó 0.18M) NaBH<sub>4</sub>. Posteriormente la solución se agita mecánicamente a TA, por 5 h en atmósfera inerte. Después de ese periodo, el material se filtra y lava con suficiente H<sub>2</sub>O 15 MΩ. Luego, se seca al vacío a 120°C por 36 h y posteriormente se calcina a 250°C por 1 h, luego a 400°C por 2 h. En ambos casos se utiliza una rampa de 4°C/min y atmósfera dinámica de 10% H<sub>2</sub>/Ar con un flujo de 4 L/h.

*Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS*

Se disuelven 0.25W (ó 0.5W ó 0.75W) mM de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  15 MΩ en donde se le adicionan 0.4 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Una vez disuelta la sal precursora, se adiciona el catalizador mono-metálico  $\text{Pt}_{75}/\text{CMONS}$  (ó  $\text{Pt}_{50}/\text{CMONS}$  ó  $\text{Pt}_{25}/\text{CMONS}$ ) previamente disueltos en  $\text{H}_2\text{O}$  15 MΩ y se deja en agitación mecánica a TA, hasta lograr una mezcla homogénea. Luego, la solución se mezcla ultrasónicamente por 30 min en donde se adicionan, 0.32W (ó 0.65W ó 0.97W) mM de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , inmediatamente después se adicionan gota a gota, 20 ml de una solución 0.06M (ó 0.12M ó 0.18M)  $\text{NaBH}_4$ . Posteriormente la solución se agita mecánicamente a TA, por 5 h en atmosfera inerte. Después de ese periodo, el material se filtra y lava con suficiente  $\text{H}_2\text{O}$  15 MΩ. Luego, se seca al vacío a  $120^\circ\text{C}$  por 16 h y posteriormente se calcina a  $250^\circ\text{C}$  por 1 h, luego a  $400^\circ\text{C}$  por 2 h. En ambos casos se utiliza una rampa de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  y atmósfera dinámica de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  con un flujo de 4 L/h.

La figura 2.9, muestra el procedimiento general para los electro-catalizadores bimetálicos. Cabe señalar que la temperatura y el tiempo de secado para el caso del hierro es mayor que en los casos de níquel y cobalto.

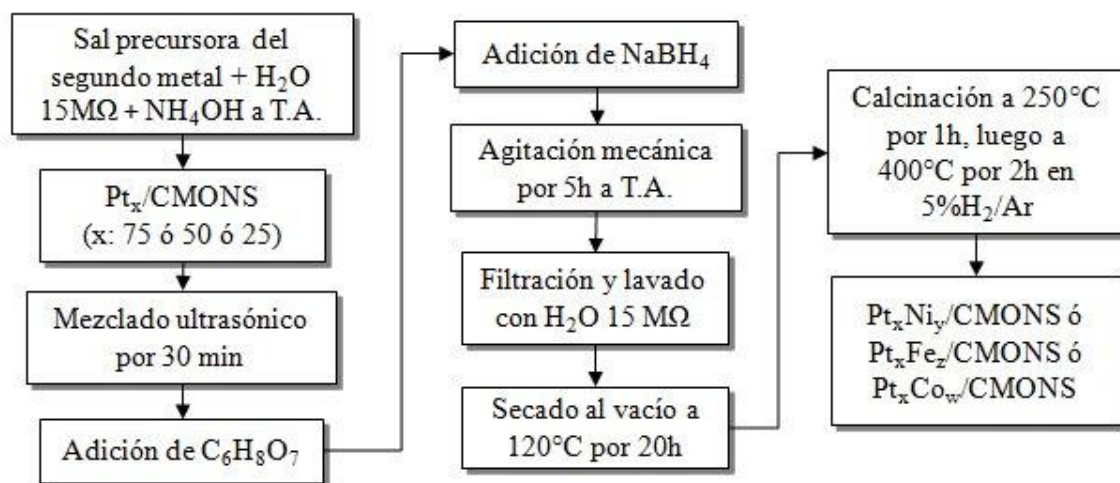


Figura 2.9. Proceso de síntesis de los electro-catalizadores bimetálicos  $\text{Pt}_x\text{Ni}_y/\text{CMONS}$ ,  $\text{Pt}_x\text{Fe}_z/\text{CMONS}$  y  $\text{Pt}_x\text{Co}_w/\text{CMONS}$ .

## 2.5. Preparación de los electrodos y electrolito para la voltametría cíclica de los electro-catalizadores

El procedimiento para la elaboración de los electrodos de trabajo para la voltametría cíclica será el mismo para cada uno de los electro-catalizadores, los cuales en esta sección, se denotarán como N/CMONS, donde N representa cualquier combinación de metales de transición dadas al inicio del capítulo. Para tal fin, son necesarios los siguientes materiales y reactivos de grado analítico:

- Solución de Nafión 117 al 5% en peso, Aldrich
- Agua triplemente destilada, H<sub>2</sub>O T.D., Fermont
- Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.9%, J.T. Baker
- Metanol, CH<sub>3</sub>OH, 99.9%, J.T. Baker
- Ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.0%, J.T. Baker
- Electrodo de carbón vítreo,  $\phi = 3$  mm, BASi
- Kit de limpieza que incluye alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\phi = 5\mu\text{m}$ , BASi

Acorde con Wu Wei y col. (2007), 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 N/CMONS en 1ml de etanol y 60 $\mu$ L 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 $\mu$ L (5 gotas de 2 $\mu$ L 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 <sup>[140]</sup>.

El electrolito consiste en una mezcla (1:1 v/v) de las soluciones 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5M CH<sub>3</sub>OH y será elaborado con los procedimientos habituales para soluciones molares.

## 2.6. 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 proporcionan valiosa información para la determinación de sus propiedades texturales y mecánicas, composición y estructura química<sup>[150]</sup>. En el presente proyecto se aplicarán las siguientes técnicas:

### 2.6.1. 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 espectrofotómetro.

La región del espectro IR<sup>2</sup> normal queda comprendida entre 2.5 $\mu$  a 26 $\mu$ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm<sup>-1</sup> y 380 cm<sup>-1</sup> respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda, cm<sup>-1</sup>). El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda ( $\mu$ ) o de frecuencia (cm<sup>-1</sup>) 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.

---

<sup>2</sup> Por sus siglas en inglés: Infrared Radiation.

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 [132, 150-151].

La técnica de espectroscopia infrarroja fue aplicada por Wang y col. (2010), quienes diseñaron un nuevo material (quimio-sensor) para la detección de Hg, sintetizándolo a través de la inmovilización covalente de un derivado de la dansilamida ( $C_{12}H_{14}N_2O_2S$ ) dentro de los canales mesoporosos del material SBA-15. En la figura 2.10, se aprecian las bandas de absorción en los números de onda  $3,437\text{ cm}^{-1}$  y  $1,632\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a las vibraciones de estiramiento y flexión del grupo silanol (Si-OH) y del grupo hidroxilo (OH) del agua, respectivamente. Además se pueden apreciar tres bandas de absorción en  $1,080$ ,  $814$  y  $459\text{ cm}^{-1}$ , de la vibración de estiramiento de los grupos Si-O-Si y Si-O asociadas a la red hexagonal del SBA-15 [152].

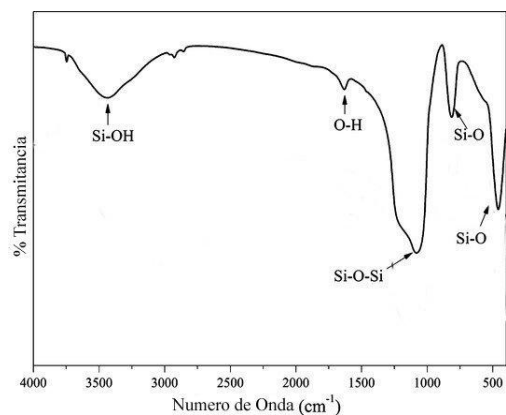


Figura 2.10. Espectro infrarrojo del SBA-15 [152].

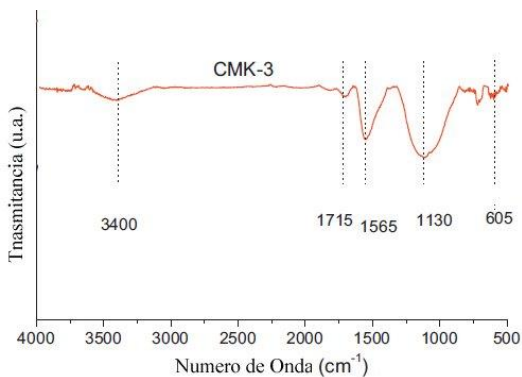


Figura 2.11. Espectro infrarrojo del CMK-3 [153].

Gaspar y col. (2013), sintetizaron el material CMK-3 aplicado a la epoxidación de alquenos mediante la inmovilización de complejos de Mn(III) dentro de la nanoestructura de este material mesoporoso ordenado. Utilizando un espectrofotómetro Jasco FT/IR-460 Plus y analizando el espectro FTIR que aparece en la figura 2.11, llegaron a la conclusión de que la



banda de absorción en el número de onda  $1565\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C=C. la de  $1130\text{ cm}^{-1}$ , a los movimientos tangenciales del enlace C-C, la de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , a la vibración de estiramiento del enlace C=O presentes en ácidos carboxílicos, cetonas y grupos esteáricos. Las bandas  $3400$  y  $1386\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen principalmente a los hidroxilos fenólicos y carboxílicos respectivamente <sup>[153]</sup>.

La espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR) se llevará a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer<sup>®</sup> modelo Spectrum 100 (figura 2.12). Usando una radiación laser en el rango de número de onda de  $(4000-380)\text{ cm}^{-1}$  y con salida en porcentaje de transmitancia (%T).



Figura 2.12. Espectrómetro Spectrum 100

### 2.6.2. Espectroscopia Raman

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  $\nu$ , 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 <sup>[154-155]</sup>. En el presente proyecto, se aplicará la espectroscopia Raman para la determinación de la existencia de las bandas D y G en los nanotubos de carbono, que en el siguiente párrafo se explicarán en detalle.

La espectroscopía Raman, se llevará a cabo en un microscopio Olympus BX, dispersivo marca Bruker® modelo Raman Senterra (figura 2.13), usando una radiación laser de 785 nm en el rango de numero de onda de (1000-3000)  $\text{cm}^{-1}$  y con salida en unidades de intensidad Raman.

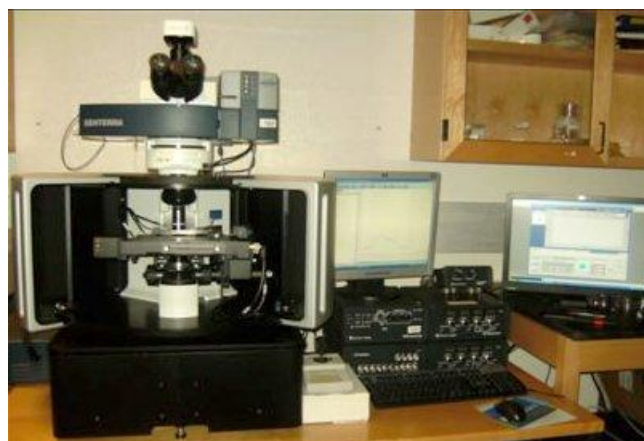


Figura 2.13. Microscopio Raman-Senterra.

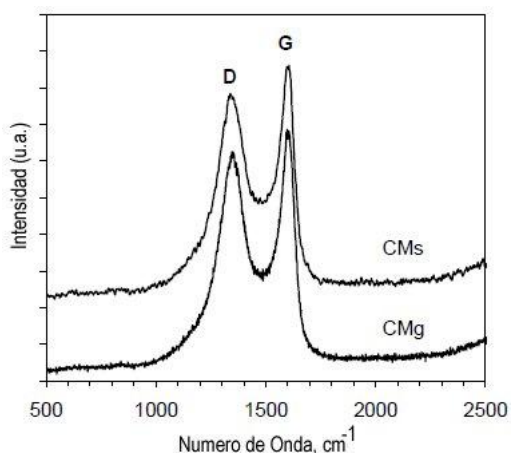


Figura 2.14. Espectros Raman de los materiales CMg y CMs <sup>[156]</sup>.

Ignat y col. (2010), sintetizaron además del SBA-15, dos tipos de materiales de carbono mesoporoso ordenado, los cuales denotaron por CMg y CMs. El primero fue sintetizado usando glicerol y el segundo sacarosa, como precursores de carbono. Usando un espectrómetro Renishaw InVia micro-Raman, realizaron una espectroscopía Raman a los materiales de carbono. El espectro Raman que aparece en la figura 2.14, exhibe las bandas D y G localizadas en 1,342 y 1,599  $\text{cm}^{-1}$  para CMg y en 1,339 y 1,600  $\text{cm}^{-1}$  para CMs.

Los picos de absorción de la banda G, 1,599  $\text{cm}^{-1}$  y 1,600  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la energía activa de Raman  $E_{2g}$ , la cual es debida a los modos de vibración correspondientes a los movimientos en direcciones opuestas de átomos de carbono vecinos en una capa individual de

carbono grafitico, en otras palabras, la intensidad de esta banda es proporcional al grado de grafitización del material. Por otro lado Los picos de absorción de la banda D,  $1,342\text{ cm}^{-1}$  y  $1,339\text{ cm}^{-1}$ , están asociados con los defectos de las capas de grafito (grafeno) de dicho material. Aun más, la intensidad relativa de las bandas D y G denotada por la razón  $I_D/I_G$ , es proporcional al número de sitios defectuosos del carbono grafitico. Las intensidades relativas en este caso fueron 0.91 y 1.03 para CMg y CMs respectivamente, sugiriendo que el material CMg tiene un mayor grado de cristalinidad que el del material CMs <sup>[156]</sup>.

### 2.6.3. Fisisorción de nitrógeno

El área específica  $A_{\text{BET}}$ , 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  $78^\circ\text{ K}$ . 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  $400^\circ\text{ C}$  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:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P} \quad (2.1)$$

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 los isothermas de adsorción en seis tipos (figura 2.15). 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.

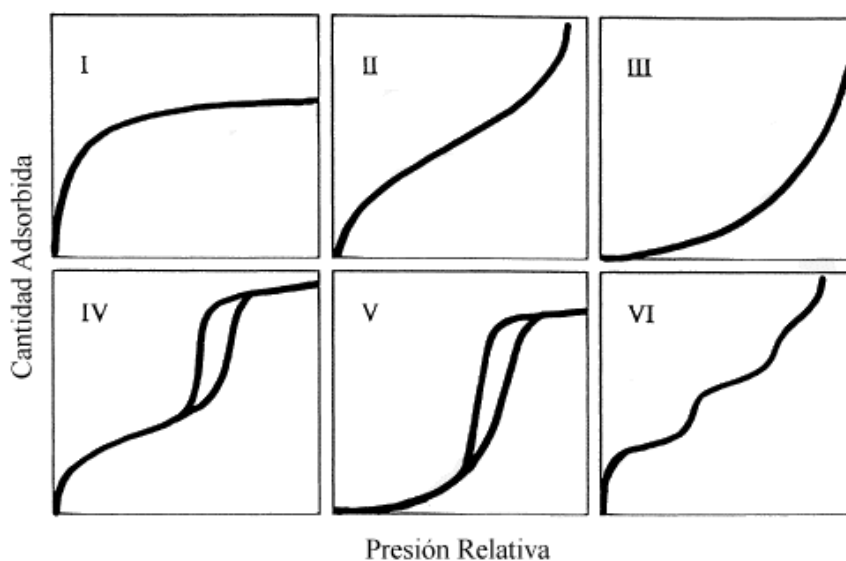


Figura 2.15. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

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 <sup>[150, 157]</sup>.

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 2.16), 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.

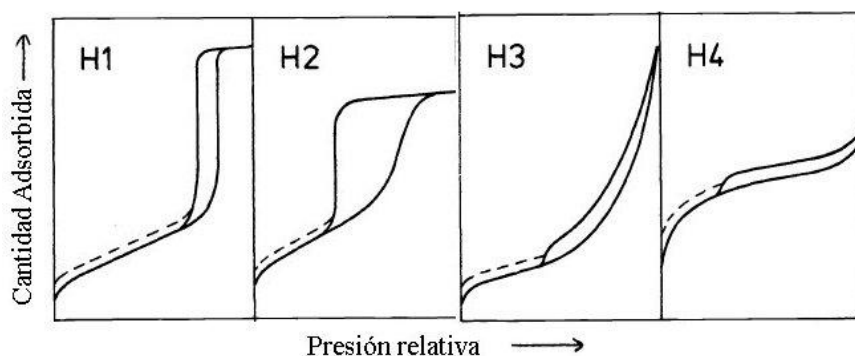


Figura 2.16. Clasificación de los lazos de histéresis según la IUPAC <sup>[158]</sup>.

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 <sup>[158]</sup>.

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 adsorbato) y del espesor de la capa adsorbida en la pared el poro [159].

Kuppan y col. (2012), sintetizaron electro-catalizadores para celdas de combustible, basados en platino y soportados por material mesoporoso ordenado CMK-3 para el cual, utilizaron SBA-15 como molde duro. Aplicaron el proceso de fisisorción de nitrógeno a 77 K con un equipo Micrometrics ASAP 2020 y los métodos BET y BJH para determinar las propiedades texturales de los materiales. La figura 2.17, muestra los isotermas de adsorción y desorción del tipo IV para el SBA-15 y Pt/CMK-3, también se observa para el SBA-15 un lazo de histéresis tipo H1, mientras que Pt/CMK-3, muestra una histéresis tipo H2 en el rango 0.4-0.9 de presión relativa.

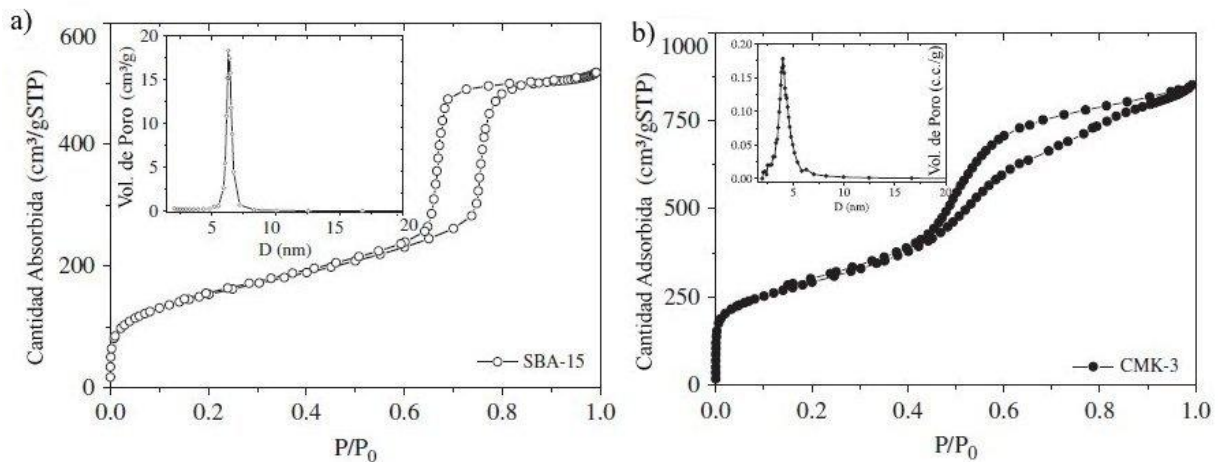


Figura 2.17. Isotermas de adsorción para a) SBA-15, b) Pt/CMK-3 [31].

Esto indica la uniformidad de tal estructura. Las propiedades texturales de estos materiales se muestran en tabla 2.3 [31].

Tabla 2.3. Propiedades texturales del SBA-15 y CMK-3.

Material	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$D_p$ (nm)	$V_p$ (cc/g)
SBA-15	720	6.5	1.1
CMK-3	997	4.0	1.3

La técnica de fisisorción de nitrógeno se llevará a cabo en un equipo Quantachrome® modelo Autosorb-iQ ASIQA0000-2 (figura 2.18), usando N<sub>2</sub> 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<sub>BET</sub>, diámetro de poro y volumen de poro.

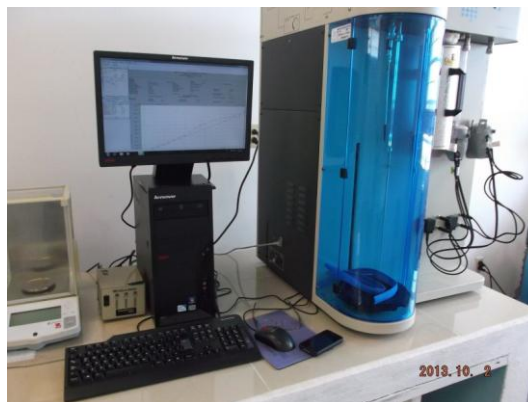


Figura 2.18. Estación Quantachrome®.

#### 2.6.4. 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 cristalitas, 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:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente (en nm),  $\theta$  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 [150, 160-161].

La técnica de difracción de rayos X en ángulo bajo, se llevará a cabo en un equipo Siemens® modelo D500 (figura 2.19a), con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  de longitud de onda  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  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 los difractómetros marca Bruker® modelo AXJ d8 Advance (figura 2.19b) y d8 Advance ECO (figura 2.19c), con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  de la misma longitud de onda a  $10^\circ/\text{min}$ , en el intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .



Figura 2.19. Difractómetros: a) Siemens D500, b) Bruker AXJ d8 Advanced

Mediante esta técnica se analizarán los materiales estudiados en el rango de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  en la escala  $2\theta$ . 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 2.20) incluido en el equipo Bruker d8 Advanced.

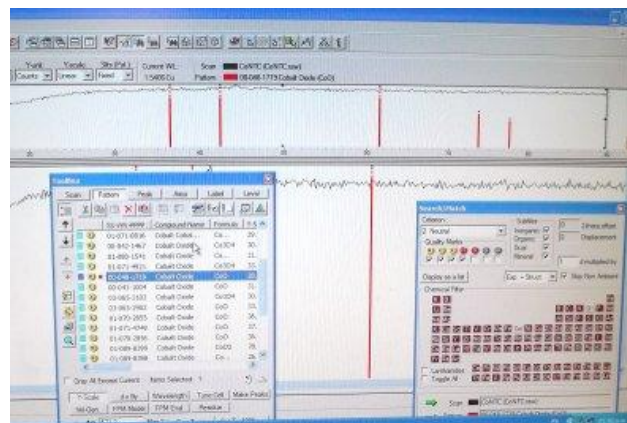


Figura 2.20. Software EVA®



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.

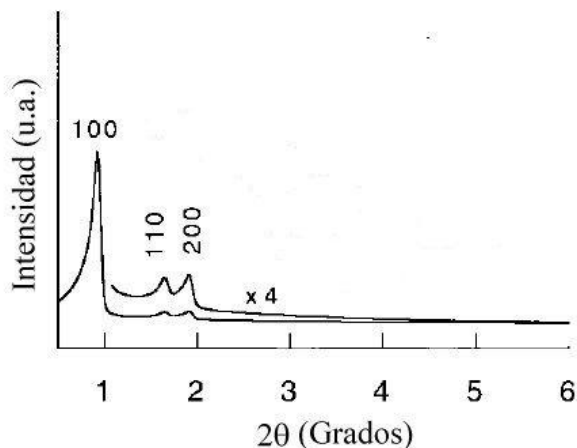


Figura 2.21. Difractograma de ángulo bajo del material SBA-15 <sup>[118]</sup>.

A finales del siglo XX, Zhao y col. (1998), aplicaron esta técnica para estudiar la estructura cristalina del materiales mesoporosos del tipo SBA-15. Específicamente, aquel material que fue sintetizado (con una temperatura de reacción de 35°C) con el surfactante no iónico pluronic P-123 y cuyo diámetro de poro fue de 7.7 nm, muestra un alto grado en la organización mesoscópica hexagonal en su estructura cristalina, además de demostrar ser térmicamente estable. El

parámetro  $a_0$  para el caso, fue calculado con la fórmula:  $a_0 = \frac{2 \times d(100)}{\sqrt{3}}$  y tuvo un valor de 11.89 nm. Finalmente, el espesor de pared fue de 4.2 nm. La figura 2.21, muestra los tres picos de difracción característicos del material mesoporoso de sílice SBA-15 <sup>[89]</sup>.

Por su parte Ignat y col. (2011), utilizaron el equipo Bruker D8 Advance con una radiación  $CuK\alpha$  para aplicar la técnica de difracción de rayos X en ángulo amplio (WAXS) al material SBA-15 el cual sintetizaron utilizando el co-polímero pluronic P-123 como surfactante y TEOS como precursor de silicio.

El difractograma de la figura 2.22, muestra que el SBA-15 exhibe un pico de difracción amplio en el valor  $2\theta = 25^\circ$  y otro pico muy amplio aproximadamente en  $2\theta = 44^\circ$ . La amplitud de los picos se debe al carácter de la fase amorfa característica del

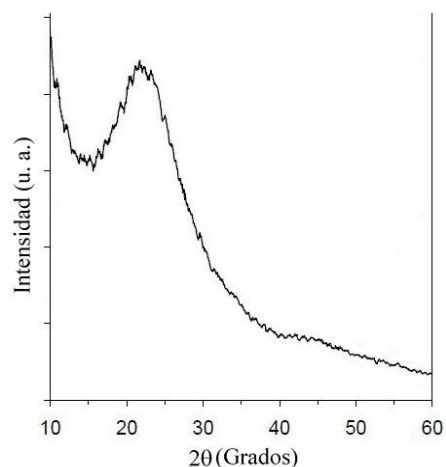


Figura 2.22. Difractograma de ángulo amplio del material SBA-15 <sup>[156]</sup>.

material mesoporoso ordenado de sílice SBA-15 <sup>[156]</sup>.

Yuan y col. (2009), analizaron la estructura de nanotubos de carbono por nanomoldeo (usando sucrosa como precursor de carbono), lo cuales denotaron como HMOC (*Highly ordered mesoporous carbón*). Utilizaron un difractómetro Rigaku D/max-2500 X-ray (Cu K $\alpha$ , 40kV, 20mA,  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) lograron el difractograma que se muestra en la figura 2.23, en donde se observan dos picos de difracción correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0), lo cual denota un cierto orden periódico en la estructura mesoporosa del material HMOC <sup>[94]</sup>.

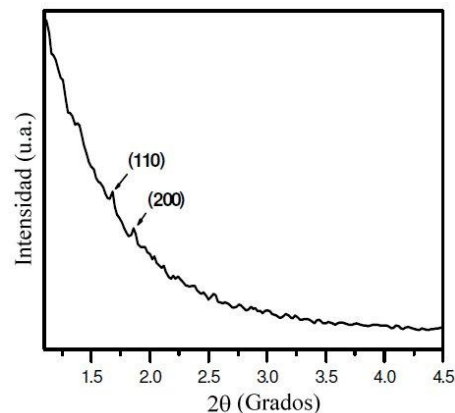


Figura 2.23. Difractograma SAXS del material HMOC <sup>[94]</sup>.

Acorde con Liu y col. (2012), dos amplios picos de difracción debido a la presencia de carbono grafitico, correspondientes a los planos (0 0 2) y (1 0 1), fueron observados para el material denominado OMC, que como ya se mencionó en el capítulo anterior, son equivalentes a los nanotubos de carbono por nanomoldeo. En este análisis se utilizó un difractómetro Rigaku D/MAX-3B y la técnica de difracción de ángulo amplio. La figura 2.24, muestra el difractograma del material de carbono mesoporoso ordenado <sup>[162]</sup>.

En el caso de nanopartículas dispersas en un soporte, el tamaño promedio de los cristalitas puede ser medido a través de la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho (en radianes) del pico de difracción de altura media y  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente al máximo pico <sup>[150]</sup>.

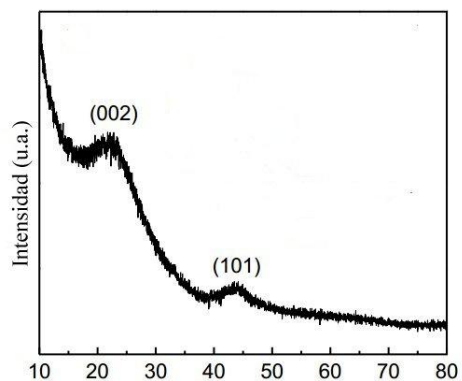


Figura 2.24. Difractograma de ángulo amplio del material OMC <sup>[162]</sup>.

Zhang y col. (2011), diseñaron un nuevo tipo de catalizadores mono-metálicos con base en platino, soportado por el nanocomposito formado por nanotubos de carbono por

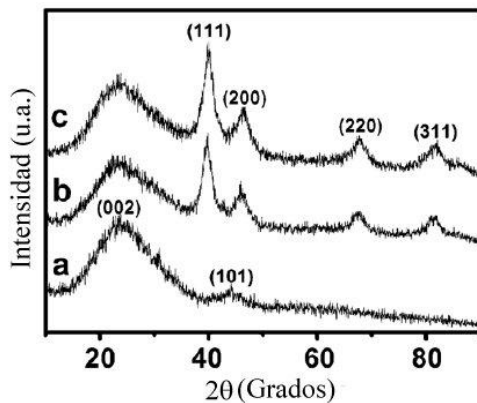


Figura 2.25. Difractogramas de ángulo amplio para a)OMC, b)Pt/OMC y c)Pt/OMC-PDDA

nanomoldeo (usando sucrosa como fuente carbono) y por el compuesto PDDA<sup>3</sup>. Utilizaron la técnica de difracción de rayos X de ángulo amplio para analizar su estructura cristalina y la ecuación (2.3) para calcular el tamaño promedio de partícula. La figura 2.25, muestra para el platino, los cuatro picos de difracción característicos de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, éstos se ubican en los valores de  $2\theta = 39.8^\circ, 46.3^\circ, 67.5^\circ,$  y  $81.3^\circ$  correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1). Con base en el plano de difracción (1 1 1) y la ecuación de Scherrer, los investigadores calcularon el tamaño promedio de partícula de los catalizadores Pt/OMC y Pt/OMC-PDDA, los cuales fueron de 5.79 nm y 2.88 nm respectivamente [163].

### 2.6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

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  $10x \sim 800,000x$ . El rango de energía es de 20-30 keV [150, 164].

La preparación de la muestra se llevará a cabo de la siguiente manera: sobre un espécimen de aluminio se coloca una cinta de carbón con pegamento de ambas caras y se deposita una pequeña cantidad de muestra. Las muestras deben ser cubiertas superficialmente por un film conductor de electrones. Los materiales del presente proyecto serán examinados

<sup>3</sup> poly-(cloruro de dialildietilaminomio)

mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL® modelo JSM-7100F (figura 2.26), con capacidad de aumentos de 10X a 1,000,000X, resolución hasta 1.2nm a 30kV y detectores acoplados STEM<sup>4</sup> y de espectroscopia dispersiva de energía EDS<sup>5</sup>, para evaluar la composición elemental (C, Pt, Ni, Fe y Co) de dichos sólidos.



Figura 2.26. Microscopio JEOL-JSM7100F

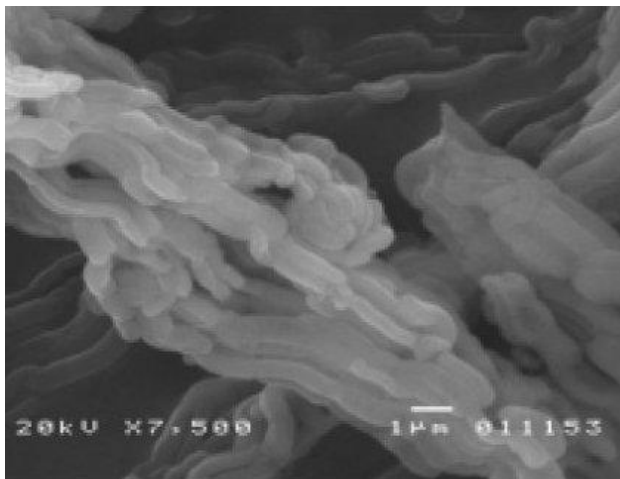


Figura 2.27. Micrografía SEM del material SBA-15<sup>[87]</sup>.

morfología superficial micrométrica tipo “cuerda”, característica de la estructura hexagonal p6mm del material SBA-15, también se pueden apreciar “cuerdas” de aproximadamente 300 nm de ancho<sup>[87]</sup>.

Azimov y col. (2012), sintetizaron en medio ácido, el material mesoporoso de sílice SBA-15 utilizando el co-polímero pluronic P-123 como surfactante y TEOS como fuente de silicio. Analizaron la morfología de su superficie a través de microscopía electrónica de barrido usando un el equipo JEOL JSM 5300 con un voltaje de 20keV. La figura 2.27, muestra la micrografía SEM con una amplificación de 7500x. En ella se puede observar la

<sup>4</sup> Por sus siglas en inglés: Scanning Transmission Electron Microscopy

<sup>5</sup> Por sus siglas en inglés: Energy Dispersive Spectroscopy

Ting y col. (2010), sintetizaron a través del método de nanomoldeo y auto-ensamblado en un solo paso, una serie de materiales mesoporosos de carbono, los cuales nombraron como CS-T/H-X/Y (donde C y S denotan el carbono y la sacarosa respectivamente, T la temperatura de reacción, H el tiempo de auto-ensamblado y X/Y la relación molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{P-123}$ ). La micrografía SEM de la variedad CS-50/24-40/7.2 se muestra en la figura 2.28, en donde se puede apreciar la morfología superficial micrométrica tipo “cuerda” típica del material mesoporoso de sílice, el cual confirma la transferencia de la estructura hexagonal mesoporosa hacia el material de carbono <sup>[165]</sup>.

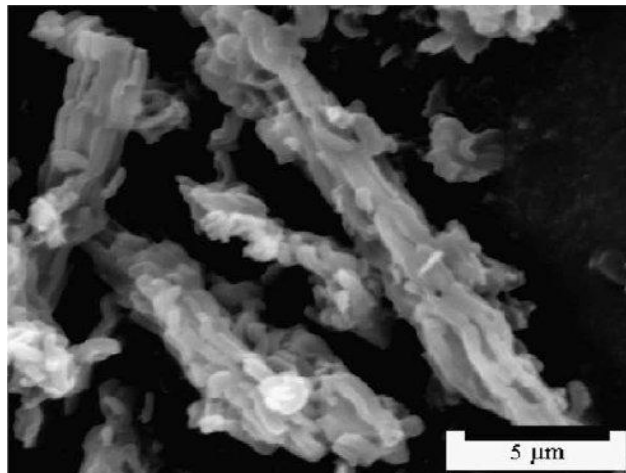


Figura 2.28. Micrografía SEM del material CS-50/24-40/7.2 <sup>[165]</sup>.

### 2.6.6. Voltametría cíclica

Para determinar la actividad electroquímica de los electro-catalizadores respecto al proceso de electro-oxidación del metanol, se llevará a cabo para cada uno de ellos, el siguiente procedimiento:

1. Elaborar el electrodo de trabajo con base al procedimiento mostrado en la sección 2.5.
2. Elegir como electrolito, la solución 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5M  $\text{CH}_3\text{OH}$
3. Llenar la celda electroquímica con el electrolito hasta aproximadamente el 85% de su capacidad.
4. Introducir los tres electrodos en la celda, asegurando la inexistencia de burbujas de aire sobre la superficie del electrodo de trabajo y lavando con agua triple destilada los electrodos auxiliar (alambre de Pt) y de referencia (Ag/AgCl).
5. Purgar la celda con Ar (99.9%, AGA) para eliminar cualquier rastro de oxígeno del aire disuelto en el electrolito.

6. Llevar a cabo una limpieza del electrodo de trabajo con un barrido de potencial de 100 mV/s para eliminar cualquier contaminante sobre su superficie, luego se volvió a purgar con Ar por 15 min.
7. Elegir in situ, la ventana de potencial más adecuada para la visualización de los picos de corriente  $I_{MDIR}$  e  $I_{MINV}$ .
8. Aplicar un barrido de potencial de 30 mV/s a 10 ciclos para llevar a cabo la voltametría cíclica en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V.

Este procedimiento se aplicará exactamente de la misma manera para todos los electrocatalizadores sintetizados. Además, se calcularán (según el caso) las siguientes magnitudes:

- CMEC (carga total de metal en el electro-catalizador,%)
- CPtE (carga total de platino en el electrodo de trabajo,  $\mu\text{g}$ )
- TPNCPt (tamaño promedio del nanocrystal del platino, nm)
- PIOM (voltaje mínimo para comenzar a oxidar el metanol, V)
- $j$  (densidad de corriente, como medida de la actividad electro-catalítica respecto del proceso de electro-oxidación del metanol,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
- $V_{jMDIR}$  y  $V_{jMINV}$  (Voltajes correspondientes a las máximas densidades de corriente en los barridos directo (BDP) e inverso (BIP) de potencial, respectivamente, V)
- $I_{CO}$  (Índice de tolerancia hacia el CO, como medida de la eficiencia para evitar el envenenamiento de la superficie del Pt por CO, en el proceso de oxidación del metanol)

La voltametría cíclica se llevará a cabo en una estación electroquímica Epsilon-BASi<sup>®</sup> (figura 2.29), 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 y sistema RDE-2 con disco rotatorio que incluye celda de tres electrodos, esto es, electrodo de carbón vítreo (glassy carbon) de 5 mm como electrodo de trabajo, Ag/AgCl de referencia y Pt como electrodo auxiliar. También cuenta con suministro de gas inerte (Ar) para la purga del electrolito previa a la voltametría cíclica.



Figura 2.29. Estación electroquímica Epsilon-BASi<sup>®</sup>

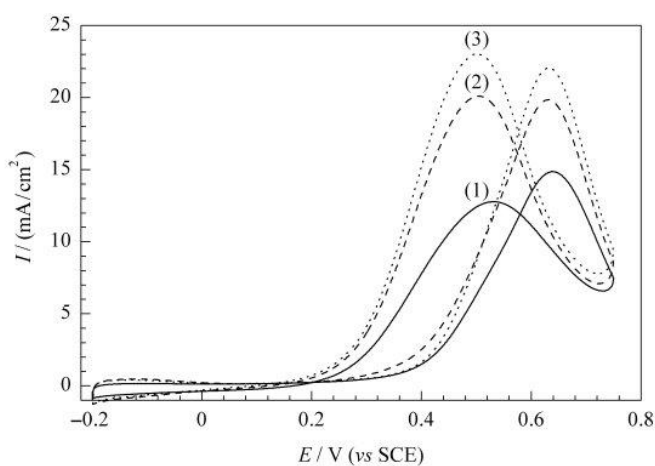


Figura 2.30. Voltamperograma de: (1) Pt/C-M, (2) Pt/XC-72 y (3) Pt/CMK-3<sup>[140]</sup>.

tuvo una mejor actividad electroquímica en relación a los otros dos. El catalizador basado en el material CMK-3 logró una densidad de corriente de  $22 \text{ mA/cm}^2$ , mientras que Pt/XC-72 y Pt/C-M produjeron  $19.72 \text{ mA/cm}^2$  y  $14.9 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente<sup>[140]</sup>.

Wei y col., analizaron por CV los electro-catalizadores basados en platino: Pt/C-M (utilizando metanol como agente reductor) y Pt/CMK-3 (usando paraformaldehído como agente reductor) comparándolo con Pt/XC-72 (catalizador comercial E-TEK).

La figura 2.30, muestra los voltamperogramas para los tres catalizadores, en donde se puede apreciar que el electro-catalizador Pt/CMK-3

## 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.
CMONS	Carbono mesoporoso ordenado sintetizado por nanomoldeo usando sacarosa como precursor de carbono.
Pt/CMONS, Co/CMONS, Fe/CMONS, Ni/CMONS.	Electro-catalizadores monometálicos basados en platino, cobalto, hierro y níquel, soportados por carbono mesoporoso ordenado respectivamente.
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS, Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS, Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS.	Electro-catalizadores bimetálicos basados en platino y cobalto con relaciones en peso 75:25, 50:50 y 25:75, soportados por carbono mesoporoso ordenado respectivamente.
Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS, Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS, Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS.	Electro-catalizadores bimetálicos basados en platino y hierro con relaciones en peso 75:25, 50:50 y 25:75, soportados por carbono mesoporoso ordenado respectivamente.
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS, Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /CMONS, Pt <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub> /CMONS.	Electro-catalizadores bimetálicos basados en platino y níquel con relaciones en peso 75:25, 50:50 y 25:75, soportados por carbono mesoporoso ordenado respectivamente.



### 3.2. SBA-15

Para determinar la existencia, estructura, propiedades texturales y morfología del material SBA-15, se aplicaron las siguientes técnicas de caracterización:

#### 3.2.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier

A través de la técnica de caracterización FTIR, se analizaron:

- Muestra después de la etapa de secado (SBA15-Sec)
- Muestra después de la etapa de calcinación (SBA-15)

Se examinaron los espectros de las muestras SBA-15-Sec y SBA-15, tomadas después del proceso de secado y calcinación respectivamente. Esto fue con la finalidad de observar el reflejo del grado de eliminación del surfactante pluronic P-123, cuya fórmula está dada por  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  y que da lugar a la formación de la estructura mesoporosa de sílice, que contiene únicamente Si y  $\text{O}_2$ , característica del SBA-15.

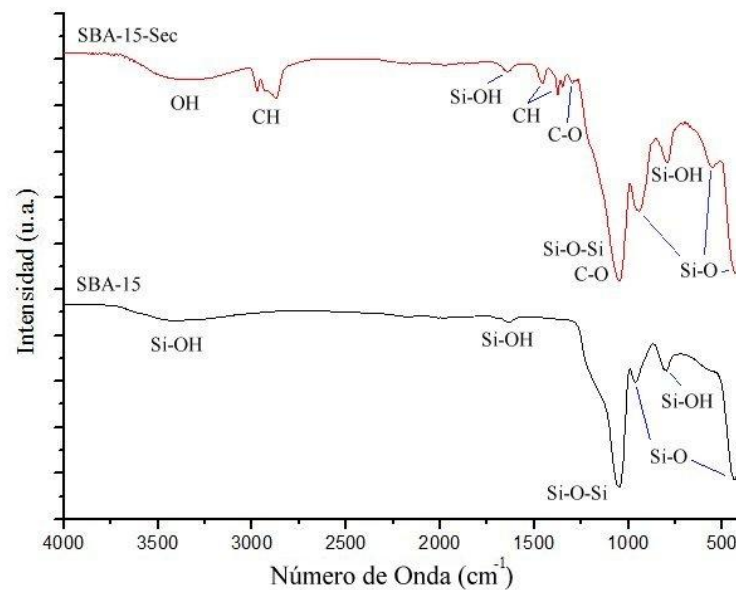


Figura 3.1. Espectros de infrarrojo de SBA-15-Sec y SBA-15.

En la figura 3.1, correspondiente a la muestra SBA-15-Sec, se observan las bandas de absorción de la vibración de estiramiento y flexión de los enlaces en los grupos funcionales

CH ( $2972$ ,  $2872$ ,  $1463$  y  $1374$   $\text{cm}^{-1}$ ), OH (en el rango  $3410$ - $3281$   $\text{cm}^{-1}$ ) y carbonilo CO ( $1298$   $\text{cm}^{-1}$  del grupo éter y  $1075$   $\text{cm}^{-1}$  del grupo alcohol). Cabe destacar que estos enlaces aparecen en la molécula del pluronic P-123 y algunos de ellos como el grupo CH, aparece en la molécula del TEOS ( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ). También, se observan las bandas de absorción de la vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si ( $1075$   $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O ( $951$ ,  $552$  y  $427$   $\text{cm}^{-1}$ ) y de flexión del grupo Si-OH ( $1635$  y  $794$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Por otro lado, respecto a la muestra del material SBA-15, obtenida después del proceso de calcinación a  $550$   $^\circ\text{C}$ , su espectro (figura 3.2), muestra solo las bandas de absorción de la vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si ( $1051$   $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O ( $962$  y  $436$   $\text{cm}^{-1}$ ) y de flexión del grupo Si-OH ( $3409$ ,  $1634$  y  $796$   $\text{cm}^{-1}$ ). Esto demuestra la eliminación del surfactante pluronic P-123 y de cualquier compuesto orgánico que se pudo haber formado en el proceso de síntesis del SBA-15 <sup>[132]</sup>.

Los resultados y la forma del espectro de infrarrojo son consistentes con lo reportado en la literatura <sup>[87, 152]</sup>.

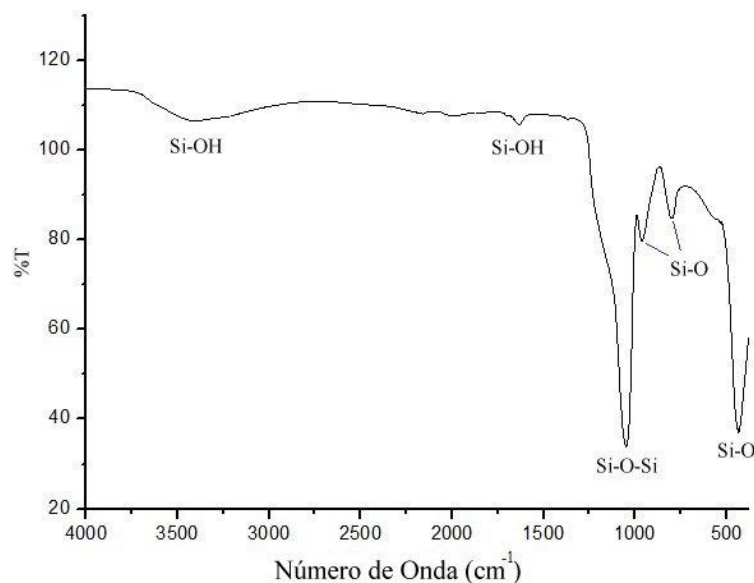


Figura 3.2. Espectro de infrarrojo del SBA-15.

### 3.2.2. Fisisorción de N<sub>2</sub> (BET y BJH)

La figura 3.3, muestra el isoterma de adsorción-desorción del material SBA-15:

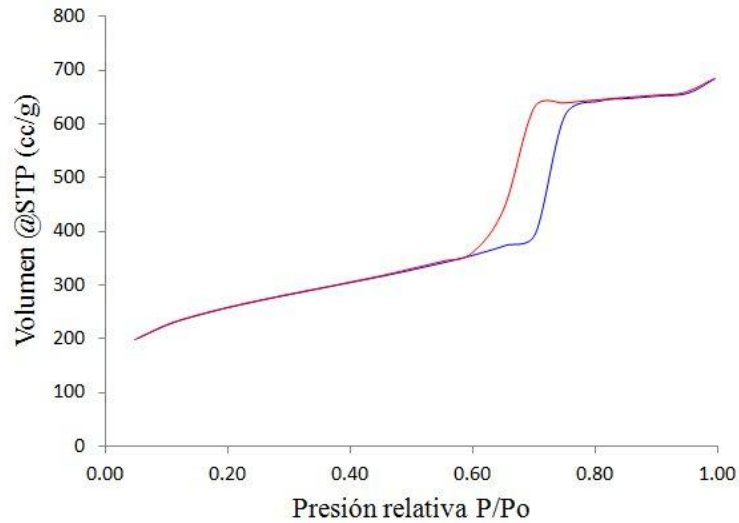


Figura 3.3. Isotherma de adsorción-desorción del SBA-15.

Como se puede observar en la figura 3.3, el material SBA-15 exhibe un isoterma de adsorción del tipo IV, presentando una histéresis del tipo H1, aproximadamente en el rango 0.6-0.78 de presión relativa P/P<sub>0</sub>. Esto es característico de los materiales mesoporosos de sílice. La figura 3.4, muestra la distribución de diámetro de poro del SBA-15 <sup>[88, 158]</sup>.

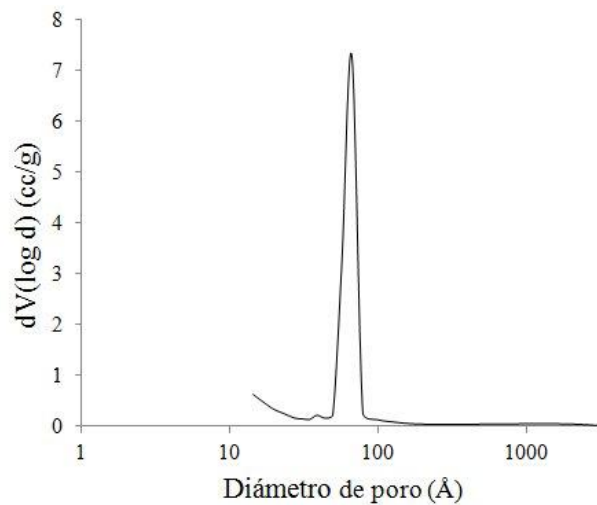


Figura 3.4. Distribución de diámetro de poro del SBA-15.

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 siguiente tabla:

Tabla 3.2. Propiedades texturales del SBA-15.

Material	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{MESO}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$V_{\text{MICRO}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$D_{\text{p}}$ (nm)	$D_{\text{MICRO}}$ (nm)
SBA-15	872	607	265	0.97	0.867	0.103	7.8	1.7

De la tabla 3.2 se deduce que, el SBA-15 exhibe un diámetro de poro promedio, que acorde con la IUPAC, se encuentra en el intervalo correspondiente a los materiales mesoporosos. Este diámetro de poro, es el requerido para obtener, a través de nanomoldeo, materiales mesoporosos de carbono cilíndricos sólidos ó tubulares con un diámetro exterior de aproximadamente ese mismo valor. Por otro lado, las magnitudes  $A_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{p}}$ , indican que el área y volumen de los canales del SBA-15 son las necesarias para propiciar una adecuada síntesis del material CMONS <sup>[41, 91, 140]</sup>.

### 3.2.3. Difracción de rayos X

Usando la técnica de difracción de rayos X se analizó lo siguiente:

- Muestra del SBA15 para difracción de rayos X en ángulo bajo (SAXS)
- Muestra del SBA15 para difracción de rayos X en ángulo amplio (WAXS)

La figura 3.5, muestra el difractograma en ángulo bajo del SBA-15, en donde se observa un pico de difracción bien definido en ángulo  $0.986^\circ$  en la escala  $2\theta$ , que corresponde al plano (1 0 0) asociado al orden en la estructura del material y dos picos de baja intensidad en los ángulos  $1.606^\circ$  y  $1.876^\circ$  correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente asociados con la geometría y periodicidad de la disposición de los mesoporos.

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) <sup>[89]</sup>.

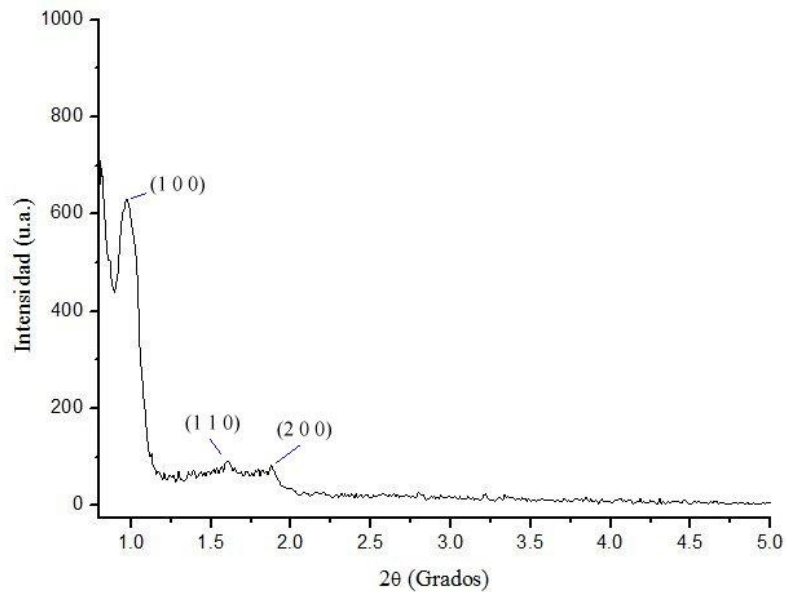


Figura 3.5. Difractograma en ángulo bajo del SBA-15.

Acorde con la ley de Bragg  $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$  con  $n = 1$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  y  $\theta = 0.493^\circ$ , la distancia interplanar tuvo un valor de  $d_{(100)} = 8.95\text{nm}$ . El parámetro de red dado por la fórmula

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \text{ fue: } a_0 = 10.33\text{nm}.$$

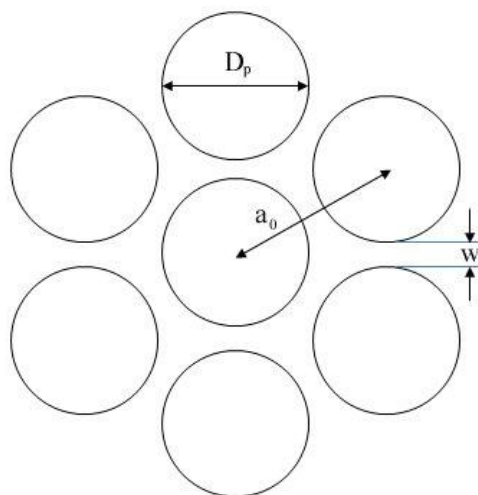


Figura 3.6. Algunas dimensiones relacionadas con los poros del SBA-15.

Ya que  $D_p = 7.8$  nm, luego entonces el espesor de pared dado por la fórmula  $w = a_0 - D_p$ , es:  $w = 2.53$  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 CMONS <sup>[91, 140]</sup>. La figura 3.6, muestra una concepción idealizada de los poros y la ubicación de los parámetros  $a_0$ ,  $D_p$  y  $w$  dentro del arreglo mesoscópico hexagonal del SBA-15.

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  $22.86^\circ$  en la escala  $2\theta$ , correspondiente al plano (0 0 2); también se detecta un pico de difracción muy amplio, de baja intensidad en el ángulo  $43.06^\circ$ , correspondiente al plano (1 0 1). 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 <sup>[156]</sup>.

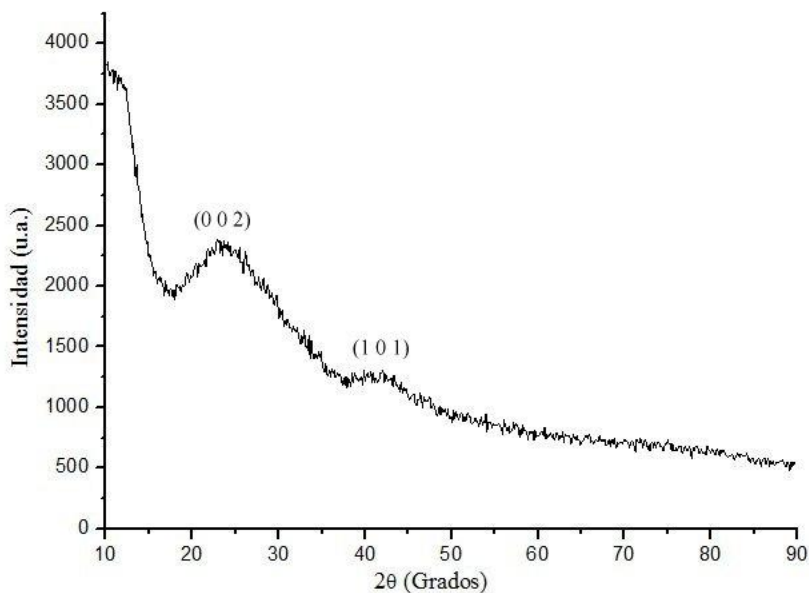


Figura 3.7. Difractograma en ángulo amplio del SBA-15.

Acorde con los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización aplicadas se determina respecto del SBA-15, lo siguiente:

- Un alto grado de pureza respecto de los elementos Si y O<sub>2</sub> (FTIR)
- El carácter mesoporoso del material (FisN<sub>2</sub> y BJH)
- La existencia de microporos que interconectan a los mesoporos (FisN<sub>2</sub> y BJH)
- El carácter amorfo debida a la irregularidad de las paredes de sus mesoporos (WAXS)
- El alto grado en la organización mesoscópica hexagonal plana con alta simetría del grupo espacial p6mm (SAXS)
- A<sub>BET</sub>, V<sub>p</sub> y D<sub>p</sub> fueron las óptimas para su uso como molde duro.

### 3.3. CMONS

Para determinar la existencia, estructura, propiedades texturales y morfología del material SBA-15, se aplicaron las siguientes técnicas de caracterización:

#### 3.3.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier

A través de esta técnica de caracterización se analizaron:

- Muestra después del proceso de pirólisis anhidra (CMONS-AHF)
- Muestra después de la remoción del sílice con HF (CMONS)
- Muestra de CMONS con 20μL de H<sub>2</sub>O 15MΩ (CMONS-AQ)
- Muestra después del proceso mencionado (CMONS-OX)<sup>1</sup>

Se analizaron los espectros de las muestras CMONS-AHF y CMONS completamente secas, tomadas después del proceso de pirólisis anhidra a 1000 °C y del secado, posterior a la remoción del molde duro (SBA-15) con HF concentrado respectivamente. Esto fue con la finalidad de observar el grado de pureza del material de carbono mesoporoso ordenado al aplicar el HF concentrado. En la figura 3.8, se observa para la muestra CMONS-AHF, las bandas de absorción de la vibración de estiramiento del enlace C=C (1640 cm<sup>-1</sup>) y de los

---

<sup>1</sup> Trabajando como soporte en los electro-catalizadores se denotara indistintamente como CMONS

enlaces Si-O-Si ( $1051\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O ( $451\text{ cm}^{-1}$ ) y de flexión del grupo Si-OH ( $799\text{ cm}^{-1}$ ). Esta es la etapa en la que todavía se encontraba el molde duro en el material CMONS sintetizado.

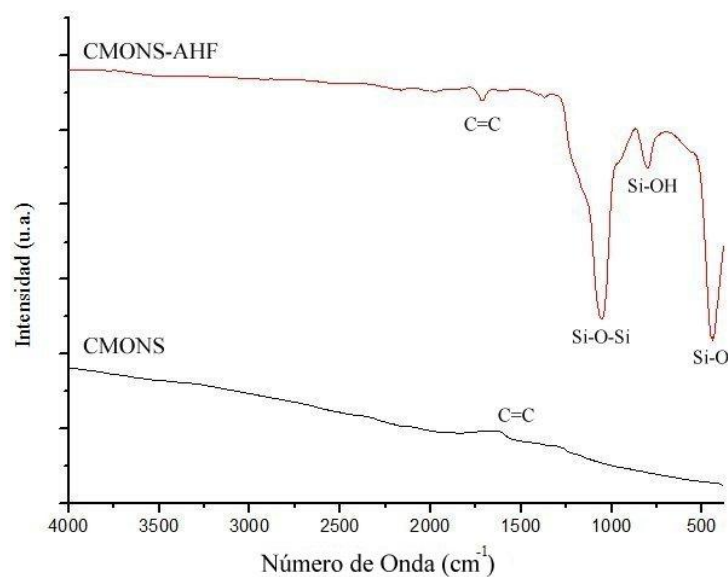


Figura 3.8. Espectros de infrarrojo de CMONS-AHF y CMONS.

Para la muestra CMONS, se observa solo la banda de absorción de la vibración de estiramiento del enlace C=C ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Esto demuestra que el molde duro fue removido con éxito y es consistente en lo reportado en la literatura. Cabe señalar que las bandas de absorción de la vibración de estiramiento en el grupo hidroxilo OH suele traslaparse con la banda correspondiente al doble enlace C=C debido a su cercanía. Esto se demostró, con la adición de  $20\mu\text{L}$  de agua ultrapura a otra muestra del material CMONS ya sintetizado, es decir después de la etapa de calcinación en donde ésta, se encuentra con muy pocos rastros de humedad. A esta muestra se la denotó como CMONS-AQ.

Se analizó en el espectrómetro el material CMONS-AQ y el resultado mostró la típica banda de absorción del grupo hidroxilo en  $1632\text{ cm}^{-1}$  (figura 3.9), lo que demuestra que esta banda relativamente amplia, oculta la banda de absorción del enlace C=C. Además se detectó la presencia de la banda de absorción de la vibración de estiramiento en el rango ( $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) del enlace C-H del grupo aromático, quizás debido al hidrógeno presente en la remoción del SBA-15 con HF.



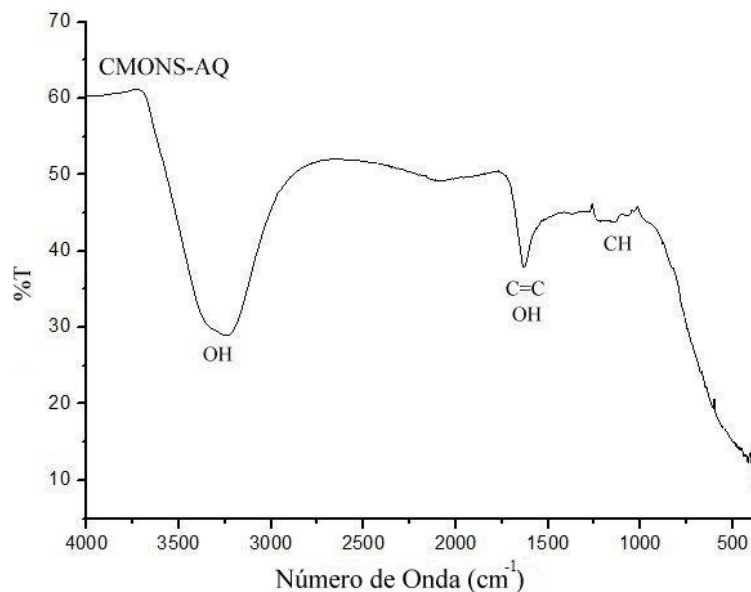


Figura 3.9. Espectro de infrarrojo de CMONS-AQ.

Se analizó el espectro de una muestra acuosa (con 20  $\mu\text{L}$ ) del material CMONS que se tomó poco después del proceso de funcionalización.

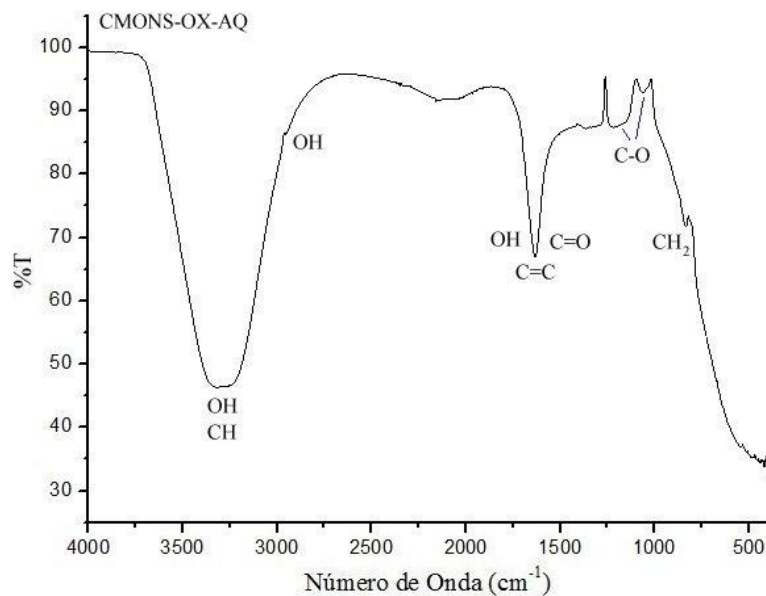


Figura 3.10. Espectro de infrarrojo de CMONS-OX-AQ.

En la figura 3.10, se observan las bandas de absorción de la vibración de estiramiento y flexión de los enlaces en los grupos funcionales OH ( $3321$  y  $1634$   $\text{cm}^{-1}$ ) del grupo hidroxilo y

2945  $\text{cm}^{-1}$  del grupo carboxilo), CH (2972, 2872, 1463 y 1374  $\text{cm}^{-1}$ ), y C-O (1217  $\text{cm}^{-1}$  del grupo carboxilo y 1063  $\text{cm}^{-1}$  del grupo hidroxilo) [132, 151].

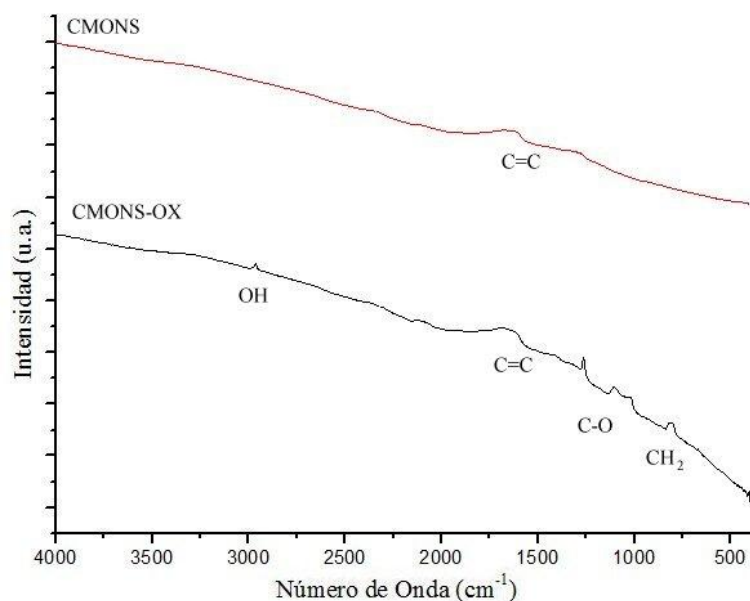


Figura 3.11. Comparativo de los espectros de infrarrojo de CMONS y CMONS-OX.

Esto demuestra la presencia de grupos funcionales necesarios para el anclaje de las nanopartículas mono-metálicas y bimetálicas al soporte CMONS. También se analizó la muestra del CMONS funcionalizado pero completamente seco y se comparó con el CMONS antes de dicho proceso (figura 3.11).

Lo anterior confirma por un lado, que el proceso de funcionalización se llevó a cabo con éxito, dada la diferencia en los espectros debida a la formación de los grupos funcionales carboxilo y carbonilo [153, 166].

### 3.3.2. Fisisorción de $\text{N}_2$ (BET y BJH)

Como se puede observar en la figura 3.12, el material CMONS exhibe un isoterma de adsorción del tipo IV, presentando una histéresis del tipo H3, aproximadamente en el rango 0.4-1.0 de presión relativa  $P/P_0$ . Esto es característico de los materiales mesoporosos de carbono [41, 158].

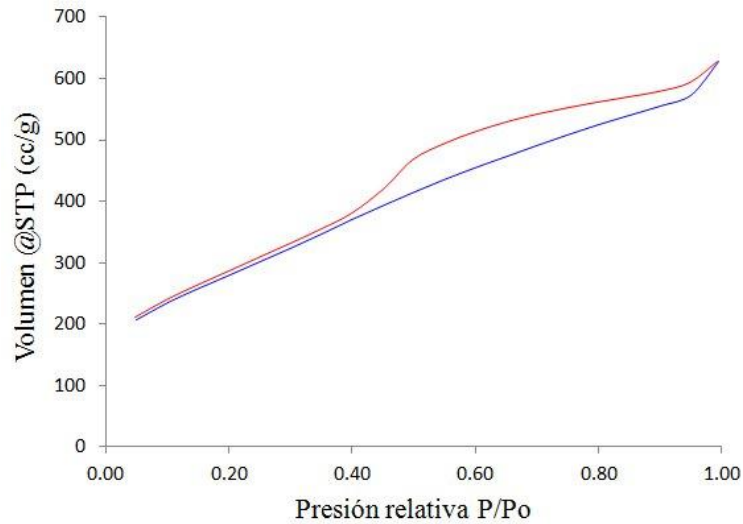


Figura 3.12. Isoterma de adsorción-desorción del CMONS

La figura 3.13, muestra distribución de diámetro de poro y volumen de poro acumulativo para el CMONS:

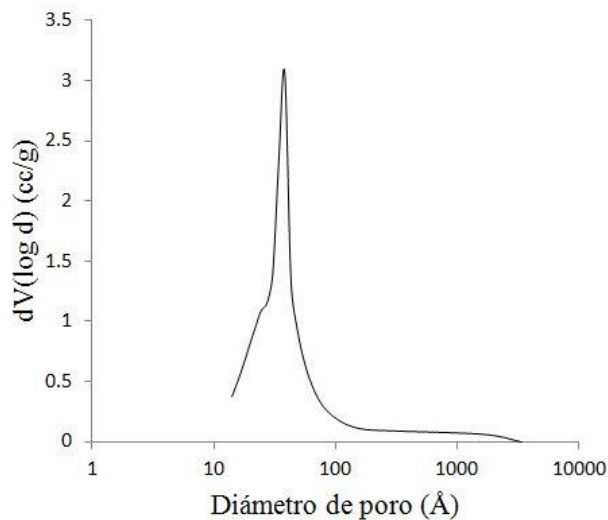


Figura 3.13. Distribución de diámetro de poro del CMONS.

Como se puede observar en la figura 3.14, el material CMONS-OX exhibe también un isoterma de adsorción del tipo IV, presentando una histéresis aproximadamente en el rango 0.4-1.0 de presión relativa P/P<sub>0</sub>.

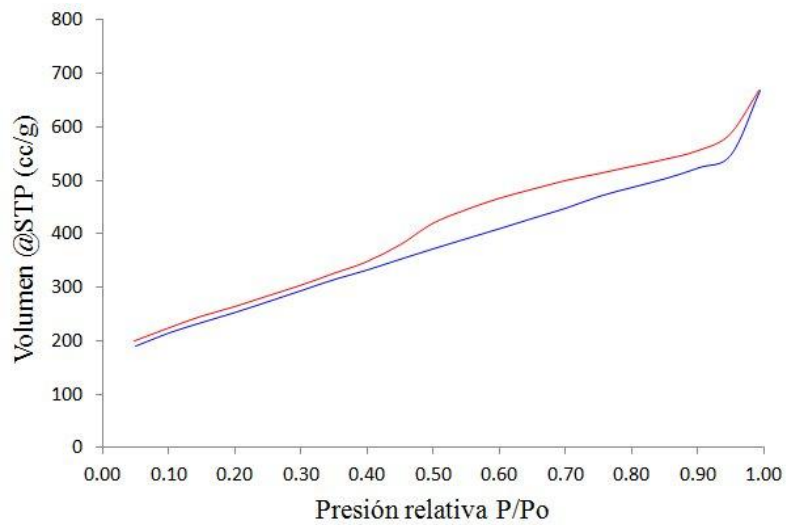


Figura 3.14. Isotherma de adsorción-desorción del CMONS-OX

La figura 3.15, muestra distribución de diámetro de poro y volumen de poro acumulativo para el CMONS-OX:

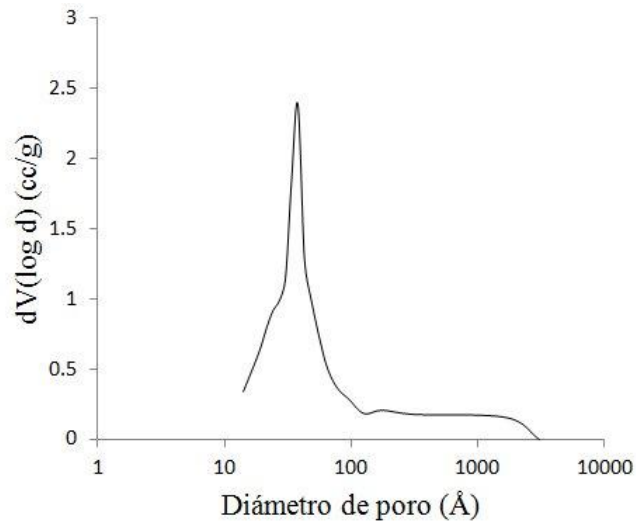


Figura 3.15. Distribución de diámetro de poro del CMONS-OX.

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 obtener el diámetro promedio de poro de CMONS y CMONS-OX, los cuales se muestran en la tabla 3.3:

Tabla 3.3. Propiedades texturales del CMONS

Material	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{MESO}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$A_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$V_{\text{MICRO}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$D_{\text{p}}$ (nm)	$D_{\text{MICRO}}$ (nm)
CMONS	1010	736	274	0.95	0.885	0.115	3.8	1.4
CMONS-OX	964	735	229	1.00	0.904	0.096	3.8	1.4

De la tabla 3.3 se deduce, que el CMONS exhibe un diámetro de poro promedio que mantuvo constante después de la funcionalización y, que acorde con la IUPAC, se encuentra en el intervalo correspondiente a los materiales mesoporosos. El tipo de isothermas de adsorción-desorción y el valor del diámetro promedio de poro, confirman el carácter mesoporoso del material CMONS, reportado por Ryoo y col <sup>[149]</sup>. (1999). Por otro lado, el área  $A_{\text{BET}}$  disminuyó con la funcionalización; esto se esperaba ya que los grupos funcionales ocupan lugares en la superficie del CMONS. A pesar de ello el  $A_{\text{BET}}$  es lo suficientemente grande para propiciar los sitios activos en el proceso de impregnación de los metales de transición Pt, Ni, Fe y Co <sup>[129, 131, 167]</sup>.

### 3.3.3. Difracción de rayos X

Usando la técnica de difracción de rayos X se analizó lo siguiente:

- Muestra del CMONS para difracción de rayos X en ángulo bajo (SAXS)
- Muestra del CMONS para difracción de rayos X en ángulo amplio (WAXS)

La figura 3.16, muestra el difractograma en ángulo bajo del CMONS, en donde se observan tres picos de difracción de baja intensidad en los ángulos  $0.996^\circ$ ,  $1.616^\circ$  y  $1.876^\circ$  en la escala  $2\theta$  y que corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). Esto indica que el material CMONS efectivamente es ordenado, ya que retiene después de la remoción del molde duro con HF, la geometría del arreglo hexagonal altamente simétrico del SBA-15.

Además, este resultado demuestra que el CMONS logró ser una réplica inversa del SBA-15, hecho que es fundamental en el proceso de nanomoldeo.

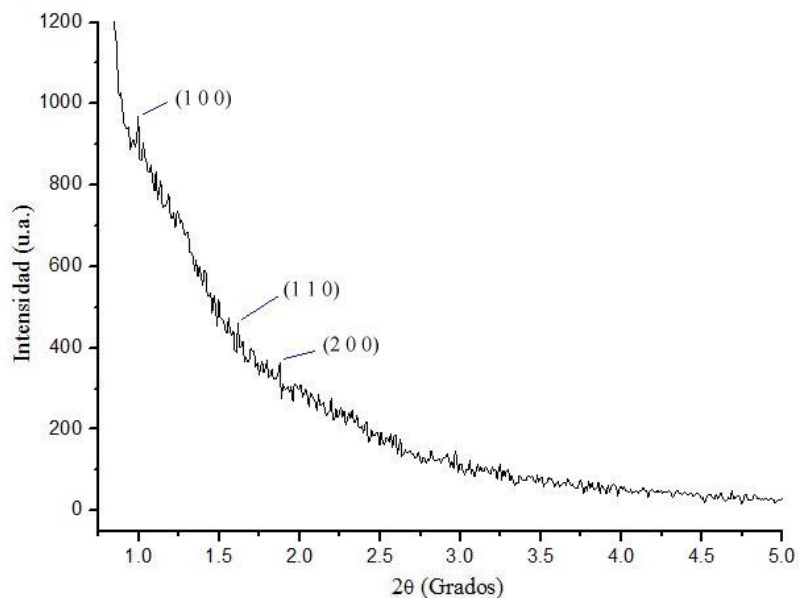


Figura 3.16. Diffractograma en ángulo bajo del CMONS.

Por otro lado, después del pico de difracción correspondiente al plano (1 0 0), la dispersión de las intensidades decrece conforme aumenta la magnitud  $2\theta$ . Esta evidencia revela el carácter amorfo que hereda el CMONS del SBA-15 que le dio origen, y se piensa que este comportamiento se debe también quizás a la alta temperatura en el proceso de pirólisis anhidra, la cual pudo haber provocado la creación de una estructura que se ha denominado como turbostrática con capas de grafeno de gran curvatura <sup>[94, 156]</sup>. La tabla 3.4, muestra un comparativo entre las propiedades del CMONS y el SBA-15:

Tabla 3.4. Comparativo de algunas propiedades estructurales del SBA-15 y CMONS

Parámetro	SBA-15	CMONS
	2θ	
Plano (1 0 0)	0.986°	0.996°
Plano (1 1 0)	1.606°	1.616°
Plano (2 0 0)	1.876°	1.876°
$d_{(100)}$	8.95 nm	8.86 nm
$a_0$	10.33 nm	10.23 nm

De la tabla 3.4, se desprende que la similitud de los valores de  $a_0$  de ambos materiales, vuelve a confirmar el carácter altamente ordenado del material CMONS, ya que este parámetro establece la distancia entre los ejes coaxiales de los elementos cilíndricos que conforman el material mesoporoso de carbono que se formaron en el interior de los poros del SBA-15 y al remover éste, se mantiene la misma disposición en arreglo hexagonal. Esto es un fuerte indicativo de que existen micro-barras o micro-túbulos que mantienen unidos a los elementos cilíndricos del CMONS.

La figura 3.17, muestra el difractorgrama del CMONS en ángulo amplio, en donde se observan dos picos amplios de mediana intensidad en los ángulos  $22.86^\circ$  y  $43.06^\circ$  en la escala  $2\theta$ , correspondientes a los planos (0 0 2) y (1 0 1) respectivamente. Cabe señalar que estos ángulos de difracción son exactamente los mismos que aparecen en el caso del SBA-15. La forma de estos picos de difracción, son una evidencia de que el material CMONS posee un cierto grado de cristalinidad característica en las capas de grafeno de gran curvatura de la estructura turbostrática [156, 162, 168].

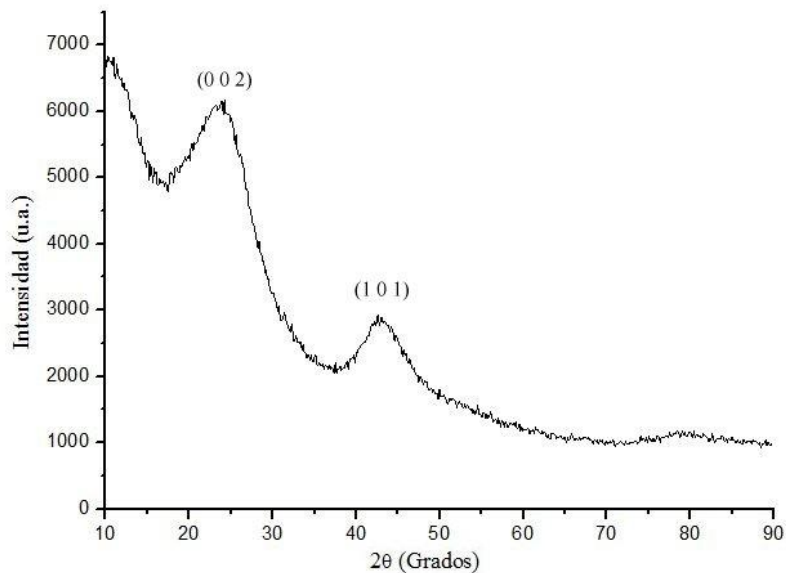


Figura 3.17. Difractorgrama en ángulo amplio del CMONS.

### 3.3.4. Espectroscopía Raman

La figura 3.18, muestra el espectro Raman del material CMONS, en donde se observa una pico estrecho e intenso en  $1600\text{ cm}^{-1}$  de la banda G que corresponde a la energía activa de Raman  $E_{2g}$ , la cual es debida a los modos de vibración correspondientes a los movimientos en direcciones opuestas de átomos de carbono vecinos en el orbital híbrido  $sp^2$  en arreglo hexagonal bi-dimensional, tal como sucede en las capas de grafeno y grafito.

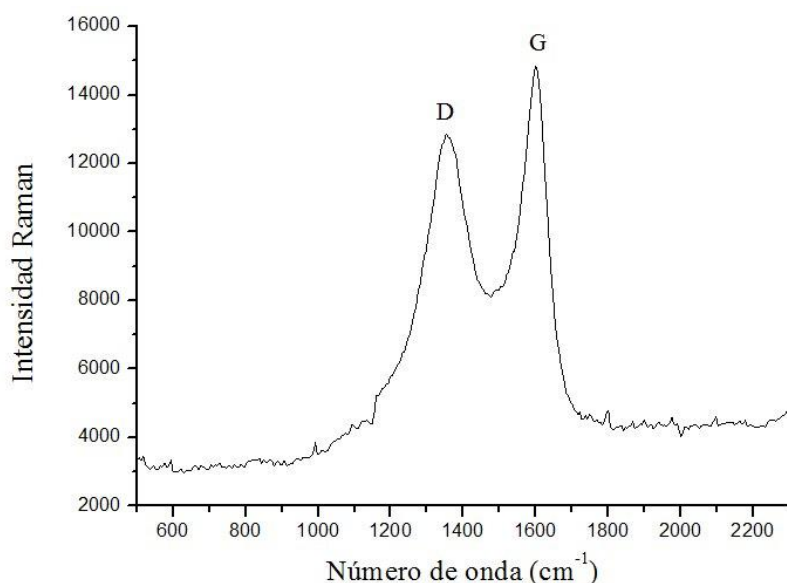


Figura 3.18. Espectro Raman del material CMONS.

Esta banda de absorción, tiene una intensidad de  $I_G = 14856\text{ u.R}^2$ . Esto sugiere que el material CMONS exhibe un cierto grado de grafitización y cristalinidad que es consistente con los resultados de WAXS. Esto puede ser debido a la alta temperatura ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) del proceso de pirólisis anhidra que se usó en la síntesis del soporte.

También se observa un pico menos estrecho alrededor del número de onda  $1363\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la banda D asociada con los defectos en la estructura gráfica del carbono. La intensidad de esta banda de absorción fue de  $I_D = 12,871\text{ u.R}$ . Esto sugiere un cierto grado de desorden en la red hexagonal bidimensional de los átomos de carbono y es un fuerte indicio de que el material CMONS exhiba una estructura turbostrática.

<sup>2</sup> Unidades de intensidad Raman



La razón  $I_D/I_G$ , es un índice que determina el grado de defectos que posee la red hexagonal de grafeno en un material de carbono ordenado. Este índice puede variar dependiendo de la potencia del laser con el que analice el material, entre otros factores. La tabla 3.5, muestra los valores de  $I_D/I_G$  para algunos materiales de carbono ordenados incluyendo el CMONS:

Tabla 3.5. Índice  $I_D/I_G$  para algunos materiales de carbono

Material	$I_D/I_G$
Grafeno	0-0.6
Nanofibras de carbono	0.3
Grafito	0.36
Nanotubos de carbono (CVD)	0.45-1.5
OMC (Ordered mesoporous carbon)	0.78
CMONS	0.86
CMK-3	1.92

Lo cual indica que la calidad de las capas de grafeno turbostrática del CMONS, no dista mucho de la calidad de las capas de grafeno puro, lo cual favorece a la habilidad de almacenar carga eléctrica como para conducirla <sup>[154-156]</sup>.

### 3.3.5. Microscopia electrónica de barrido

Con esta técnica de caracterización, se analizó:

- Muestra del material CMONS

La figura 3.19, muestra una micrografía SEM del material CMONS a 1,200 aumentos (1200x) con un voltaje de 15kV. En la imagen se observa la morfología de la macroestructura tipo “cuerda”, la cual es heredada del molde duro (SBA-15) que le dio origen, además de las irregularidades en su superficie causadas que pueden ser atribuidas a la eliminación del sílice con HF y al tratamiento en medio ácido del proceso de funcionalización.

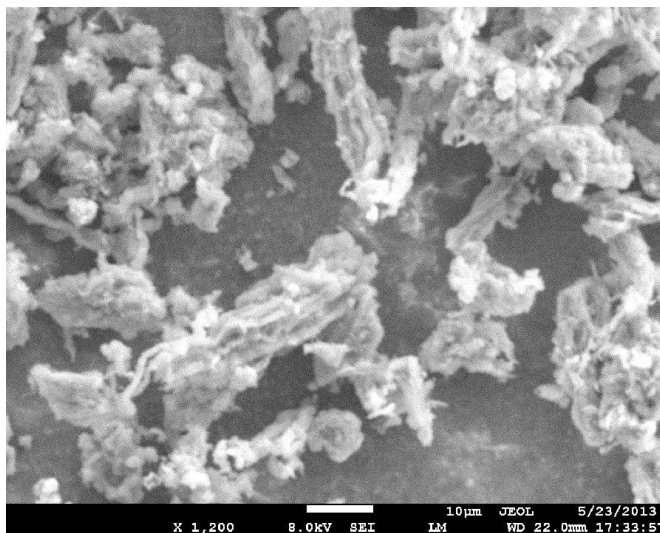


Figura 3.19. Micrografía SEM del CMONS a 1,200x.

La figura 3.20, muestran las “cuerdas” a 5,000x, lo cual es un fuerte indicativo de que el proceso de nanomoldeo se realizó con éxito y de la existencia de que contienen los elementos cilíndricos de carbono en forma de ramillete cubiertos por una capa de carbono grafitizado. Esto confirma el hecho de que el CMONS como réplica negativa, retiene la misma morfología que posee el molde duro SBA-15.

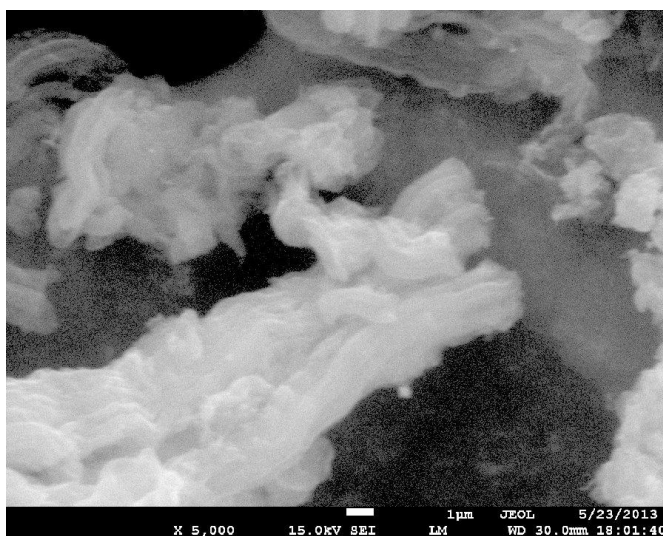


Figura 3.20. Micrografía SEM del CMONS a 5,000x.

La figura 3.21, muestra al material CMONS a 75,000x, en donde se observa, señalado por una flecha, un elemento cilíndrico que se sale del arreglo hexagonal (ramillete), debajo del cual se encuentran capas de carbono turbostrático o de grafeno; esto es consistente con los resultados de rayos X y espectroscopía Raman.

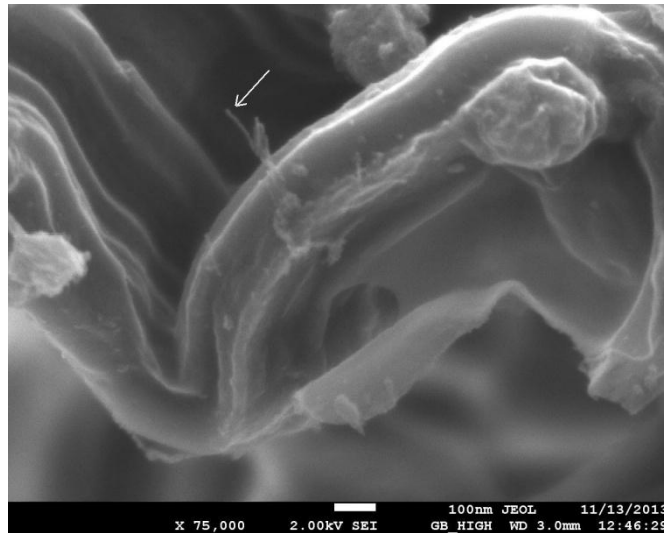


Figura 3.21. Micrografía SEM del CMONS a 75,000x.

El software del equipo JSM7100F, permite el cálculo de la longitud de este elemento, el cual fue de 108 nm (figura 3.22).

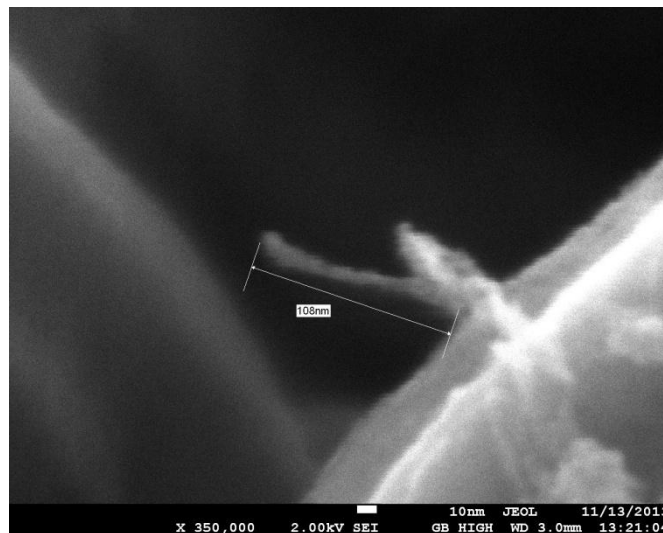


Figura 3.22. Longitud de un elemento cilíndrico del CMONS a 350,000x.

La figura 3.23, muestra la medición de el diámetro del elemento cilíndrico visto a 350,000x, el cual fue aproximadamente de 8nm, lo cual es consistente con el hecho de que el diámetro de poro del SBA-15 fue de 7.8 nm.



Figura 3.23. Diámetro aproximado del elemento cilíndrico del CMONS a 350,000x.

Cabe señalar que este elemento no es completamente cilíndrico. Esto se esperaba, ya que las paredes internas de los poros del SBA-15 tampoco lo son. Esto demuestra aun mas, que el CMONS fue una réplica inversa del SBA-15 <sup>[165]</sup>.

### 3.3.6. Voltametría cíclica

En el presente trabajo de investigación, se aplicó la voltametría cíclica a una muestra del material CMONS ya funcionalizado en una celda de tres electrodos usando como electrolito una solución de ácido sulfúrico y metanol (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5M MeOH) en una ventana de potencial de -0.2 V a 1 V con una velocidad de barrido de 30mV/s.

El voltamperograma del CMONS (figura 3.24), muestra la típica forma cuadrada característica de los materiales con habilidad capacitiva. Utilizando las condiciones de la voltametría cíclica, la ecuación (1.26) además de utilizar la herramienta polyarea del software

Origin Pro 8.5<sup>®</sup> para calcular el área mencionada, la capacitancia del material CMONS fue de 110 F/g.

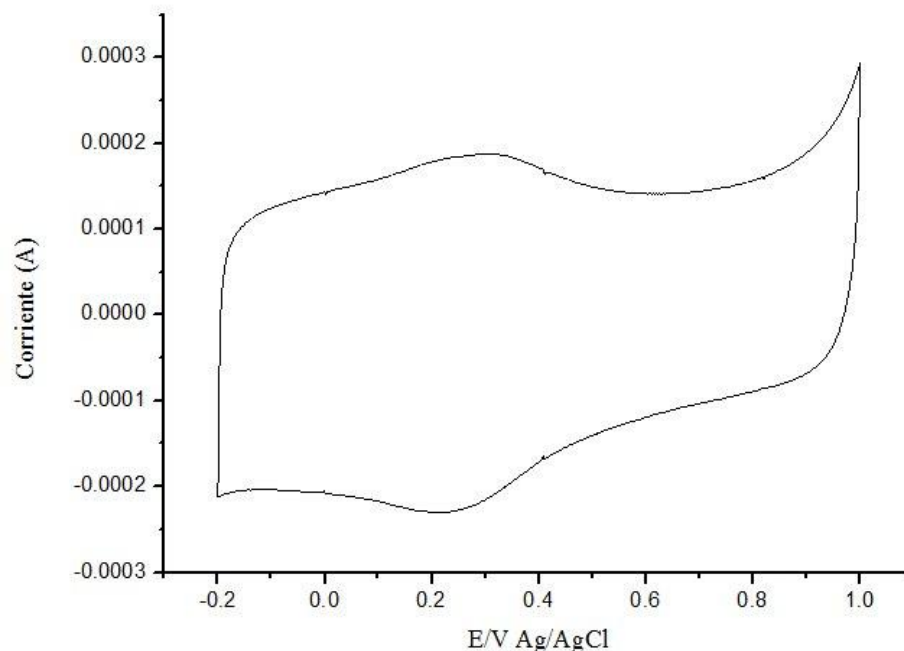


Figura 3.24. Voltamperograma del CMONS a 30mV/s

El voltamperograma del CMONS muestra la típica forma cuadrada característica de los materiales con habilidad capacitiva. Utilizando las condiciones de la voltametría cíclica, la ecuación (3.1) además de utilizar la herramienta polyarea del software Origin Pro 8.5<sup>®</sup> para calcular el área mencionada, la capacitancia del material CMONS fue de 110 F/g. La capacitancia del CACT generalmente es de 80 F/g, la de los NTCPM de 102 F/g y la de los NTCPS de 180 F/g, lo cual indica que el material CMONS puede ser un fuerte candidato para formar parte de un supercapacitor <sup>[148, 169-171]</sup>.

### 3.4. Electro-catalizadores

Para determinar la existencia, estructura, y actividad electroquímica de los electro-catalizadores monometálicos y bimetálicos, se aplicaron las siguientes técnicas de caracterización:

### 3.4.1. Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier

A través de esta técnica de caracterización se analizaron:

- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores monometálicos
  - Pt/CMONS
  - Ni/CMONS
  - Fe/CMONS
  - Co/CMONS
- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores bimetalicos
  - Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS, Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS, Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS

Se determinaron los espectros de infrarrojo de las sales precursoras de los metales de transición Pt, Ni, Fe y Co (figura 3.25), además de los agentes disolvente, dispersante y reductor (figura 3.26), que se involucraron en las síntesis de los electro-catalizadores, con la finalidad de observar la evolución y eficiencia de la mismos.

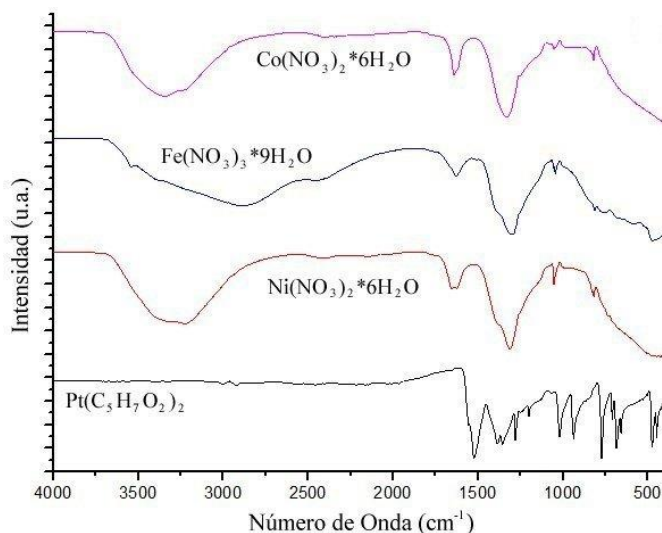


Figura 3.25. Espectros de infrarrojo de sales precursoras de Pt, Ni, Fe y Co.

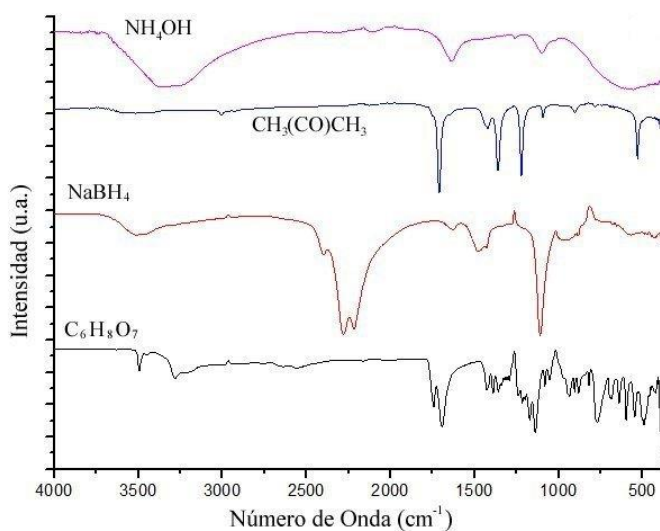


Figura 3.26. Espectros FTIR de Hidróxido de amonio, acetona, borohidruro de sodio y ácido cítrico.

Se analizaron los electro-catalizadores sintetizados en el presente proyecto de investigación divididos en los siguientes grupos:

*Pt/CMONS*, *Ni/CMONS*, *Fe/CMONS* y *Co/CMONS*

La figura 3.27, muestra los espectros de infrarrojo de los catalizadores mono-metálicos del tipo M/CMONS donde M=Pt, Ni, Fe, Co, además del soporte CMONS.

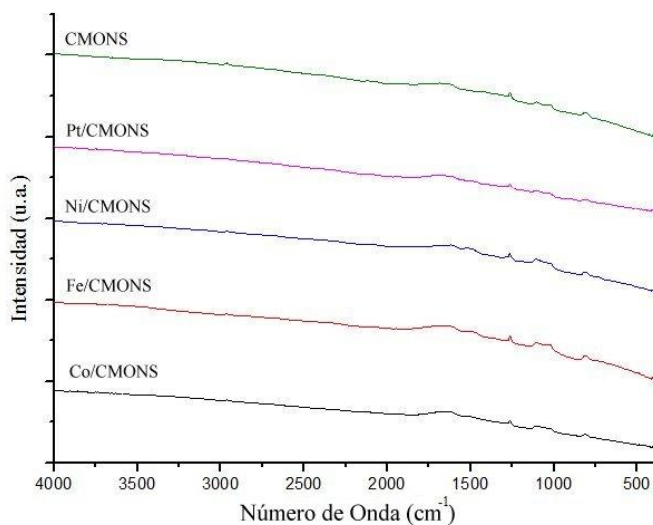


Figura 3.27. Espectros de infrarrojo de los catalizadores mono-metálicos.

*Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS*

La figura 3.28, muestra los espectros de infrarrojo de los electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Ni, además del soporte CMONS.

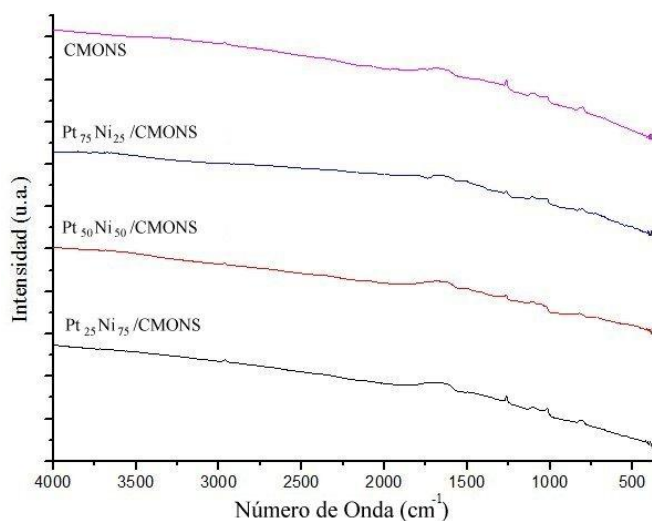


Figura 3.28. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Ni.

*Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS*

La figura 3.29, muestra los espectros de infrarrojo de los electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Fe, además del soporte CMONS.

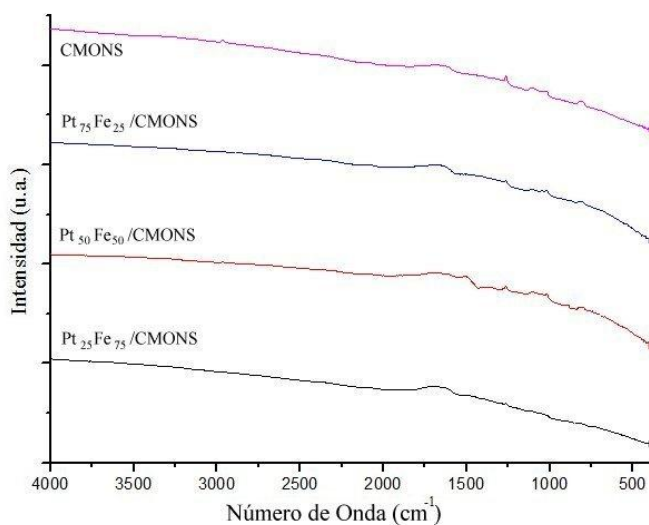


Figura 3.29. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Fe.



$Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ ,  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  y  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$ 

La figura 3.30, muestra los espectros de infrarrojo de los electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Co, además del soporte CMONS.

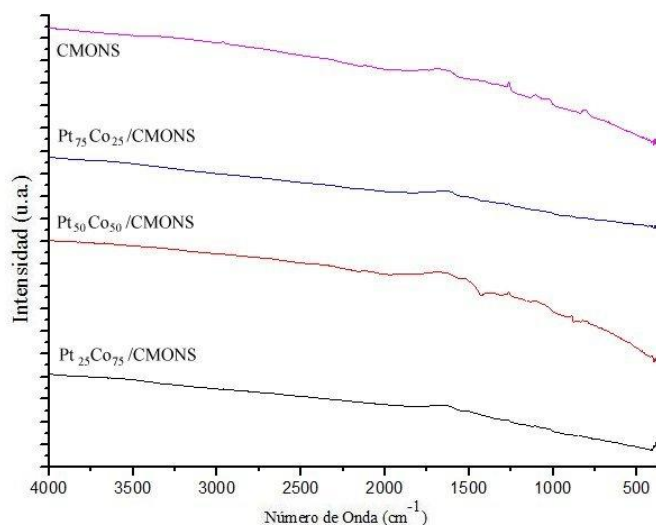


Figura 3.30. Espectros de infrarrojo del soporte CMONS y los catalizadores bimetálicos basados en Pt y Co.

La similitud de forma de los espectros de todos los electro-catalizadores respecto al soporte, indica el grado de eficiencia con la cual fue llevado a cabo el proceso de síntesis de cada electro-catalizador, en particular en el proceso de calcinación, ya que por un lado, fueron eliminados aquellos compuestos que pudieron haberse formado durante el proceso de impregnación de los metales de transición, al no aparecer ninguna banda de absorción que los identifique o a un compuesto derivado de éstos; por otro lado en el rango de número de onda que se utilizó para el análisis, no son detectados los metales y finalmente, los pesos de cada electro-catalizador fueron superiores al del peso inicial del soporte.

De esta manera quedan únicamente los metales de transición puros u óxidos de éstos anclados al soporte, gracias a los grupos funcionales ya mencionados cuyas bandas de absorción aunque débiles, si aparecen en los espectros mostrados <sup>[131-132]</sup>.

### 3.4.2. Fisisorción de N<sub>2</sub> (BET y BJH)

A través de esta técnica de caracterización se analizaron algunos de los electro-catalizadores más representativos:

- Muestra del electro-catalizador monometálico
  - Pt/CMONS
- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores bimetálicos
  - Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS

#### *Pt/CMONS*

Del tratamiento de los datos obtenidos para el catalizador Pt/CMONS, revela que exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.31a) y una distribución de poro unimodal (figura 3.31b) <sup>[158]</sup>. El área A<sub>BET</sub> fue de 510 m<sup>2</sup>/g y el D<sub>p</sub>, 4 nm.

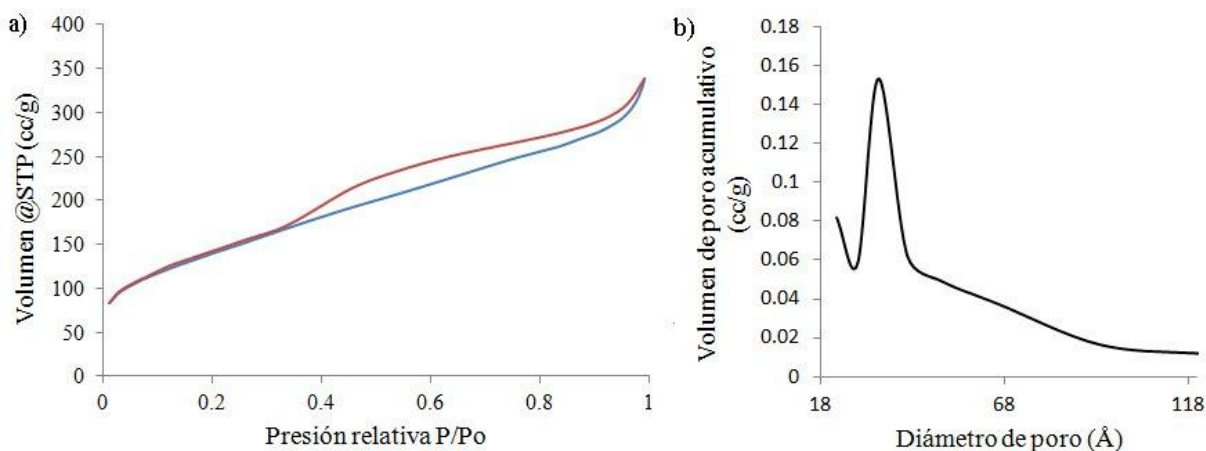


Figura 3.31. Para Pt/CMONS: a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

#### *Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS*

El catalizador Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.32a) y una distribución de poro unimodal (figura 3.32b) <sup>[158]</sup>. El área A<sub>BET</sub> fue de 304 m<sup>2</sup>/g y el D<sub>p</sub>, 4.2 nm.

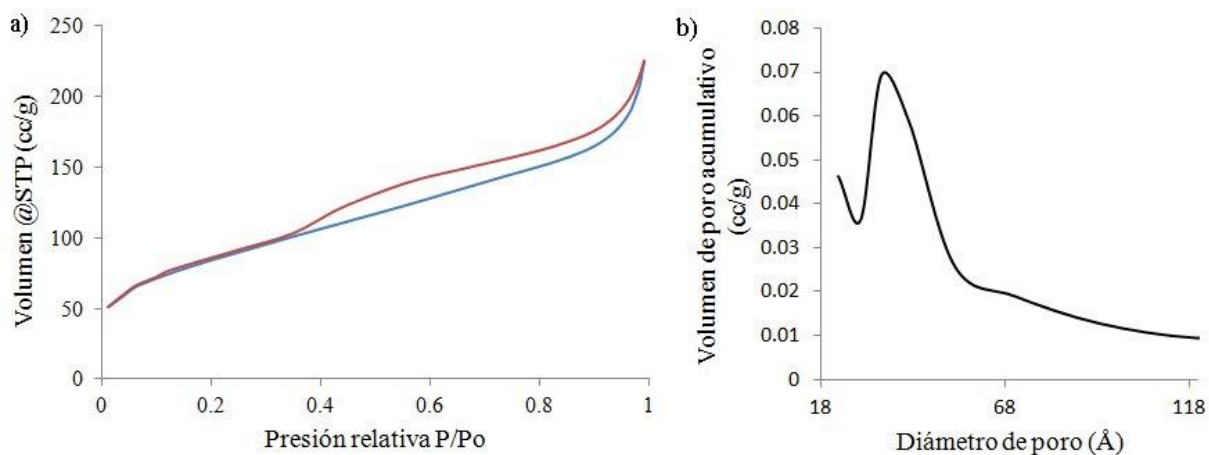


Figura 3.32. Para  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ : a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

El catalizador  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$ , exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.33a) y una distribución de poro unimodal (figura 3.33b) <sup>[158]</sup>. El área  $A_{BET}$  tuvo un valor de  $277 \text{ m}^2/\text{g}$  y el  $D_p$ , 4.1 nm.

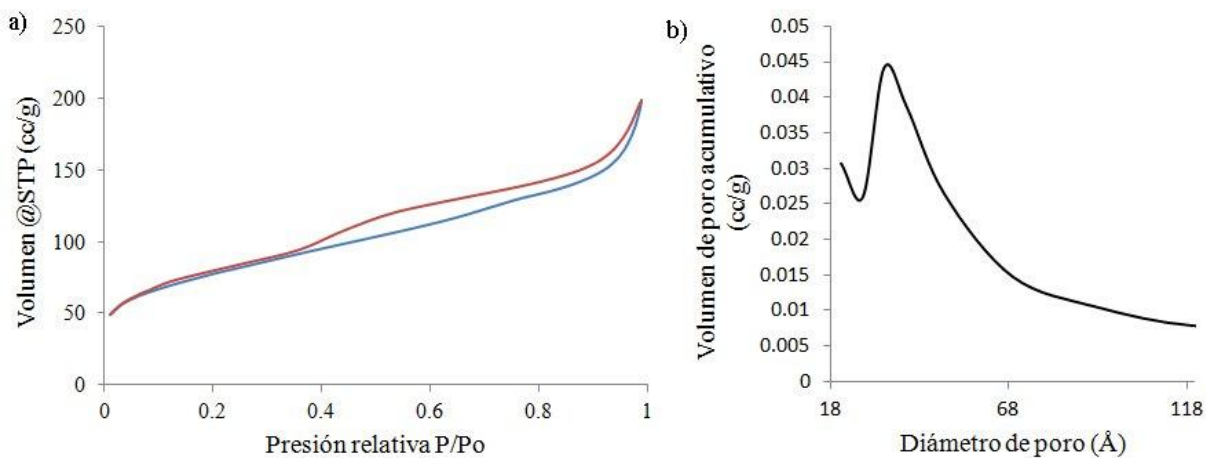


Figura 3.33. Para  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$ : a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

#### $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$ y $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$

El catalizador  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$ , exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.34a) y una distribución de poro unimodal (figura 3.34b) <sup>[158]</sup>. El área  $A_{BET}$  fue de  $245 \text{ m}^2/\text{g}$  y el  $D_p$ , 4.3 nm.

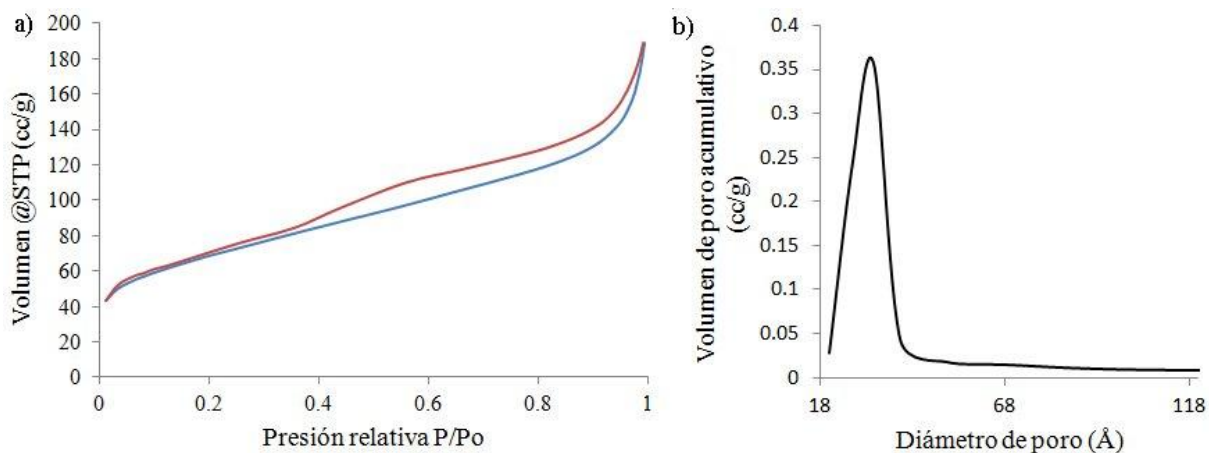


Figura 3.34. Para Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS: a) Isothermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

El material Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS, exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.35a) y una distribución de poro bimodal (figura 3.35b) <sup>[158]</sup>. El área  $A_{\text{BET}}$  tuvo un valor de 196 m<sup>2</sup>/g y el  $D_p$ , 4.5 nm.

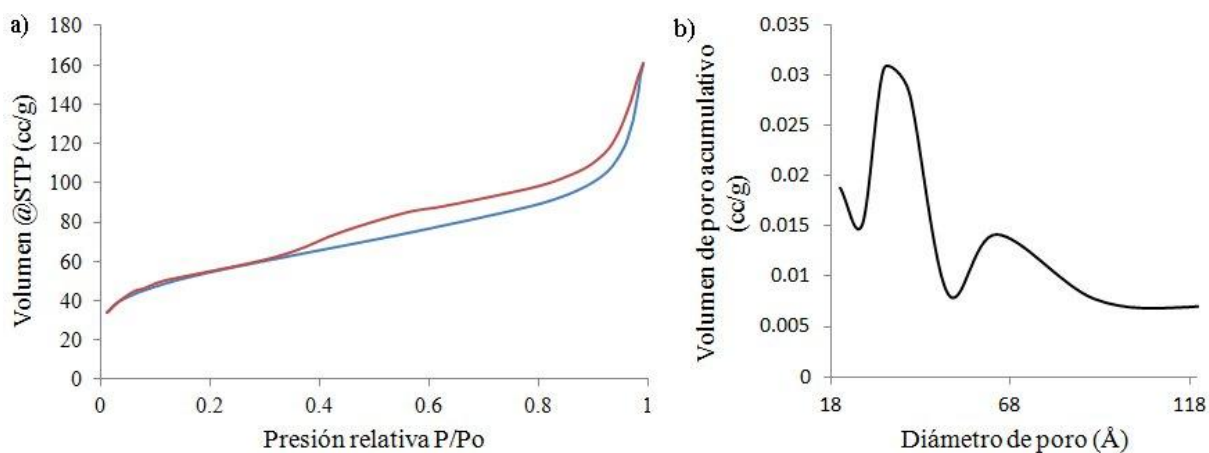


Figura 3.35. Para Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS: a) Isothermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

#### Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS

El electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, exhibe un isoterma del tipo IV, una histéresis tipo H4 (figura 3.36a) y una distribución de poro unimodal (figura 3.36b) <sup>[158]</sup>. El área  $A_{\text{BET}}$  fue de 319 m<sup>2</sup>/g y el  $D_p$ , 4 nm.

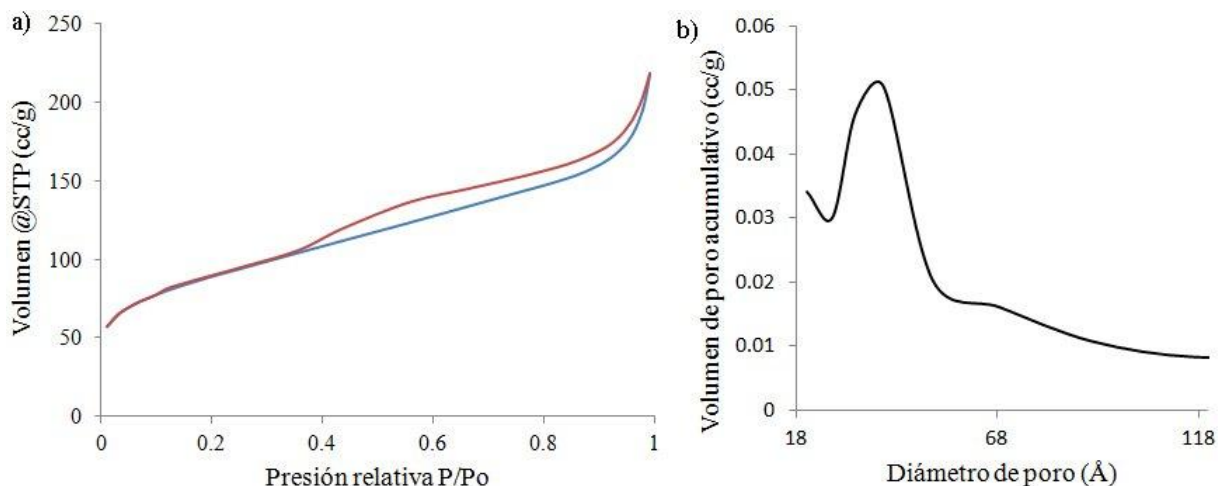


Figura 3.36. Para Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS: a) Isothermas de adsorción-desorción, b) distribución de diámetro de poro.

Es evidente que los valores de las áreas  $A_{BET}$  de los electro-catalizadores son inferiores al del soporte catalítico CMONS ya funcionalizado ( $964 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Esto puede atribuirse principalmente a: el bloqueo de los microporos del soporte, a la distribución de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del material CMONS, a los defectos en la red de los átomos de carbono del soporte y a la creación de una capa de grafeno turbostrático (con un cierto grado de grafitización) que pudo formarse alrededor de los elementos cilíndricos del soporte carbonoso durante el proceso de síntesis de los electro-catalizadores <sup>[172-174]</sup>.

### 3.4.3. Difracción de rayos X

Por medio de esta técnica se analizaron los electro-catalizadores:

- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores monometálicos
  - Pt/CMONS, Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS
- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores bimetálicos
  - Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS, Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS

## Pt/CMONS, Ni/CMONS, Fe/CMONS y Co/CMONS

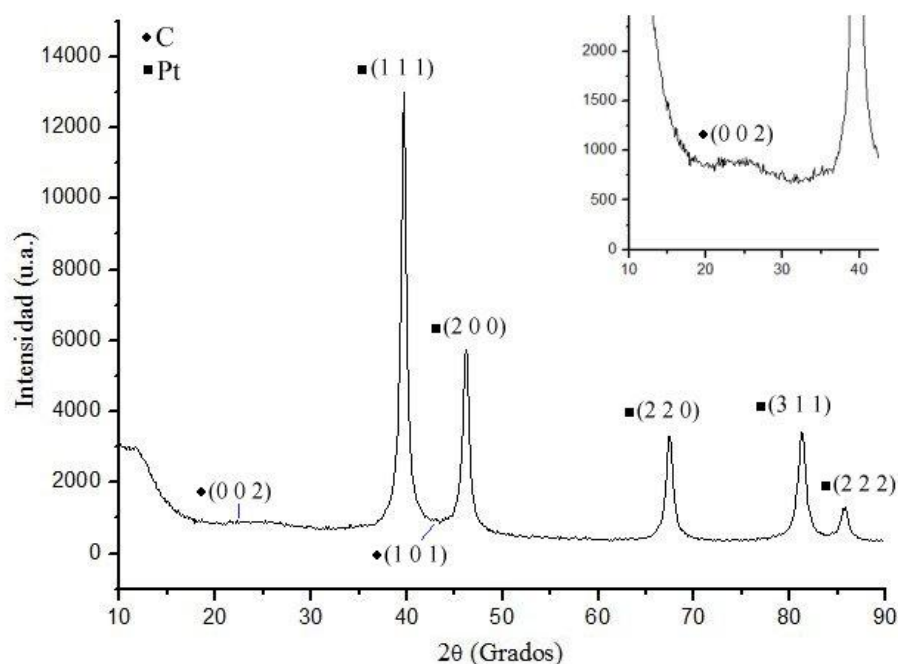


Figura 3.37. Difractograma de Pt/CMONS

La figura 3.37, muestra el difractograma WAXS del electro-catalizador Pt/CMONS, en donde se observa el patrón de difracción característico del platino. Esto se confirmó cotejando el registro JCPDS-071-3756 que corresponde al platino puro con fase cúbica centrada en las caras Fm-3m. También se aprecian aunque ligeramente los dos picos de difracción del soporte; en el inserto de la figura 3.37, se observa uno de ellos. Acorde con el tamaño promedio del nanocrystal (TPNC), se determina la existencia de nanopartículas de platino puro dispersas en el soporte CMONS (Tabla 3.6) <sup>[21-41]</sup>.

Tabla 3.6. Cristalinidad de Pt en Pt/CMONS.

Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2 θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc <sup>3</sup>	15.6 nm	0.226 nm			0.39 nm		

<sup>3</sup> Por sus siglas en inglés: face centered cubic

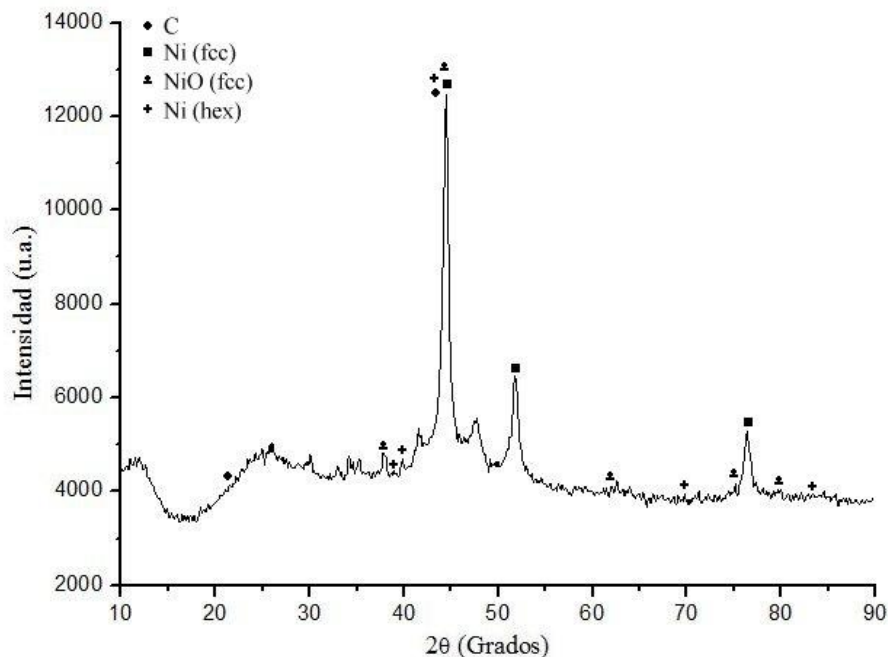


Figura 3.38. Difractograma de Ni/CMONS

Tabla 3.7. Cristalinidad de Ni y NiO en Ni/CMONS

Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Ni	JCPDS-065-8665	2 θ	44.4°	51.7°	76.4°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(111)}$			Parámetro de red $a_0$		
fcc	12.2 nm	0.2036 nm			0.3528 nm		
Notación	Código	Plano	(010)	(002)	(001)	(110)	(200)
Ni	JCPDS-045-1027	2 θ	39.8°	41.5°	44.6°	70°	84.1°
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(001)}$			Parámetro de red $a_0$		
hex	12.2 nm	0.2030 nm			0.2030 nm		
Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
NiO	JCPDS-004-0835	2 θ	37.8°	43.2°	62°	75.1°	79°
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(111)}$			Parámetro de red $a_0$		
fcc	2.9 nm	0.2378 nm			0.4118 nm		

La figura 3.38, muestra el difractograma WAXS del electro-catalizador Ni/CMONS, y en la tabla 3.7, la cristalinidad de las fases que se presentan. Un análisis de estos datos permite deducir por una parte, que prevalecen las fases cúbica centrada en las caras y hexagonal del Ni puro, mientras que aparecen vestigios de NiO, teniendo nanopartículas de estas especies. Por

otro lado, el proceso de reducción del Ni se puede considerar adecuado, más no fue así con el proceso de dispersión de las nanopartículas monometálicas [21, 143].

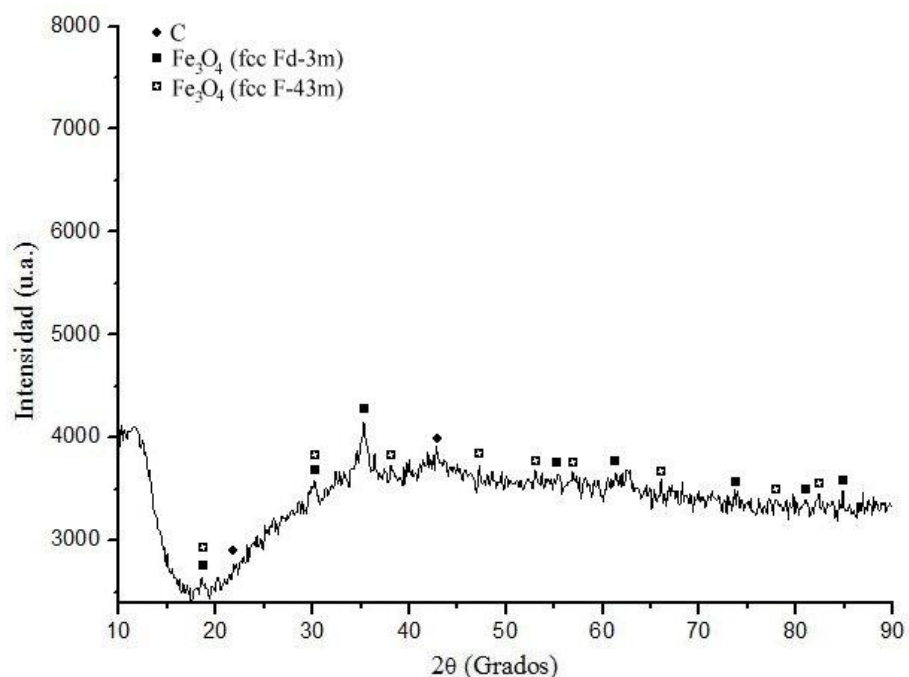


Figura 3.39. Difractograma de Fe/CMONS

Tabla 3.8. Cristalinidad de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Fe/CMONS

Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(311)	(333)	(440)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	JCPDS-082-1533	2θ	18.6°	30.2°	35.3°	56.6°	62.4°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(311)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc (Fd-3m)	6.9 nm	0.254 nm			0.44 nm		
Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	(222)	(331)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	JCPDS-079-0416	2θ	18.4°	21.5°	30.3°	37.4°	47.2°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc (F-43m)	3.9 nm	0.481 nm			0.83 nm		

La figura 3.39, muestra el difractograma WAXS del electro-catalizador Fe/CMONS, y en la tabla 3.8, la cristalinidad de las fases que se presentan. En este caso, se presenta una fase fcc para dos especies de tetraóxido de hierro (III) con grupos espaciales distintos: Fd-3m y F-43m). No se detectó la presencia de ninguna especie de Fe puro. La incompleta reducción



pudo deberse quizás al H<sub>2</sub>O estructural en el nitrato de hierro nonahidratado que se utilizó como sal precursora. Acorde con los datos de la tabla 3.8, se tienen nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersas en el soporte CMONS [21, 42].

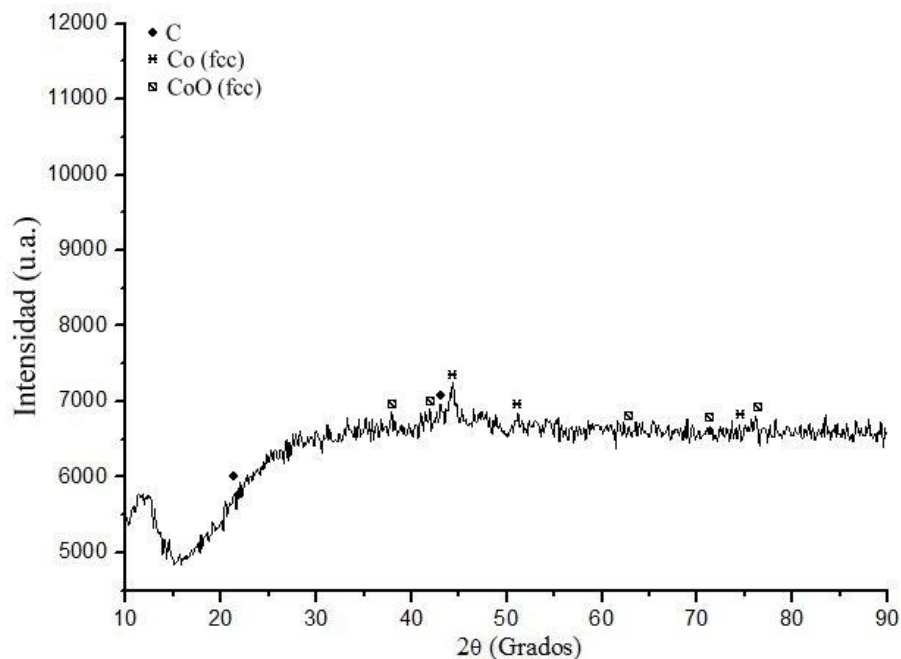


Figura 3.40. Diffractograma de Co/CMONS

Tabla 3.9. Cristalinidad de Co y CoO en Co/CMONS

Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Co	JCPDS-015-0806	2 θ	44.3°	51.6°	75.7°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
Fcc (Fm-3m)	9.7 nm	0.204 nm			0.35 nm		
Notación	Código	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
CoO	JCPDS-048-1719	2 θ	36.8°	42.4°	61.6°	73.6°	77.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
Fcc (Fm-3m)	10.7 nm	0.244 nm			0.42 nm		

La figura 3.40, muestra el difractograma WAXS del electro-catalizador Fe/CMONS, y en la tabla 3.9, la cristalinidad de las fases que se presentan. Se descubrió la presencia de Co puro y CoO ambos con fase cúbica centrada en las caras y grupo espacial Fm-3m [21, 119].

$Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$ ,  $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$  y  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$

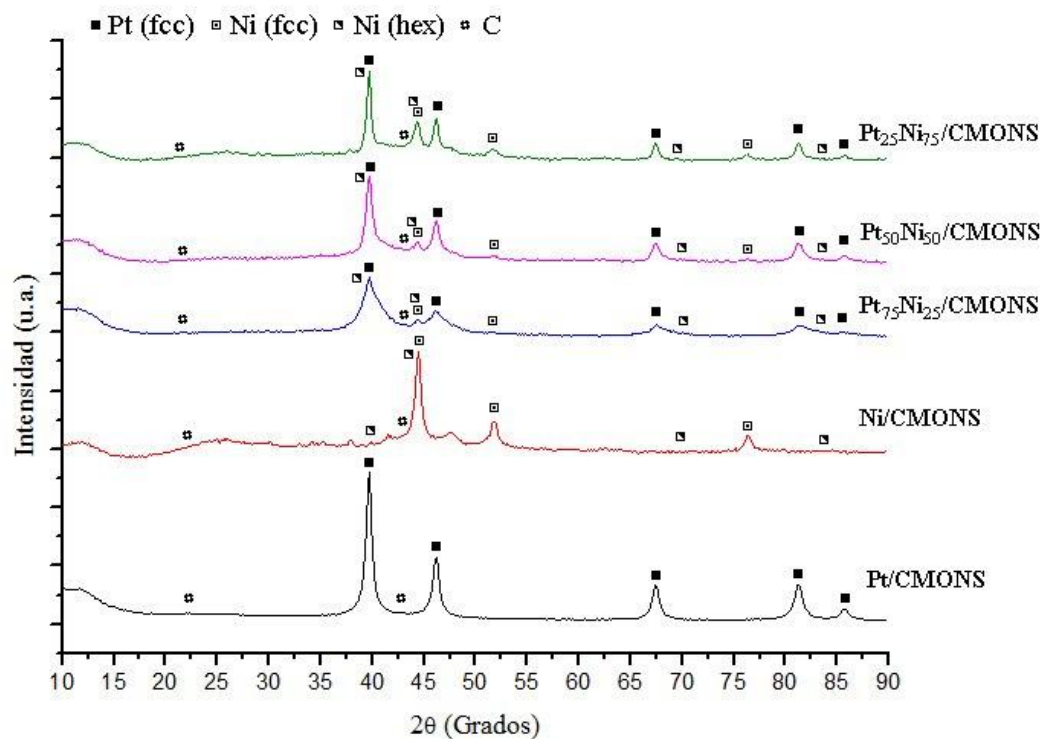


Figura 3.41. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Ni soportados por el material CMONS.

La figura 3.41, muestra los difractogramas WAXS de los electro-catalizadores  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$ ,  $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$  y  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$ , además de los catalizadores  $Pt/CMONS$  y  $Ni/CMONS$ , con la finalidad de observar si existió un corrimiento en los picos de difracción correspondientes a las fases de Pt y Ni. Cabe señalar que un notable corrimiento en los picos de difracción, es un fuerte indicativo de la presencia de una aleación bimetálica. La aparición de los picos de un solo metal implica la presencia de un sistema core-shell, mientras que si aparecen los picos de difracción de ambos en forma individual, sin corrimientos, implica la presencia de nanopartículas enlazadas. Un minucioso análisis de los datos y los difractogramas, revelaron lo siguiente:

- En los tres electro-catalizadores bimetálicos basados en Pt y Ni, se detectó la fase cúbica centrada en las caras del Pt puro, misma que apareció en  $Pt/CMONS$ .

- En los tres electro-catalizadores bimetalicos y con relación al níquel, se presentaron solo las fases cúbica y hexagonal del Ni puro, mismas que aparecieron en Ni/CMONS.
- No se detectaron corrimientos en los picos de difracción de los tres electro-catalizadores en relación a las fases de Pt y Ni puros, debidas a la formación de aleaciones bimetalicas.
- No se formó en ningún caso la estructura Pt@Ni (núcleo coraza)<sup>4</sup> ya que en todos los difractogramas aparecen los picos de difracción de ambos metales.
- En los tres casos se detectó la presencia de los dos picos de difracción característicos del carbono perteneciente al soporte CMONS.
- En todos los casos se tienen nanopartículas bimetalicas enlazadas de Pt y Ni, ancladas al soporte CMONS [21, 108, 114, 143].

La cristalinidad para los electro-catalizadores dados es la siguiente:

Electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS (Tabla 3.10):

Tabla 3.10. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	4.3 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Ni	JCPDS-065-8665	2θ	44.3°	51.7°	76.3°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	3.7 nm	0.20430 nm			0.3538 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(010)	(002)	(001)	(110)	(200)
Ni	JCPDS-045-1027	2θ	39.7°	41.5°	44.6°	70.1°	84.1°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(010)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
hex	3.7 nm	0.22308 nm			0.3517 nm		

<sup>4</sup> Conocido en el idioma inglés como core-shell

Electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS (Tabla 3.11):

Tabla 3.11. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2 $\theta$	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	6.6 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Ni	JCPDS-065-8665	2 $\theta$	44.3°	51.7°	76.3°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	4.8 nm	0.2043 nm			0.3538 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(010)	(002)	(001)	(110)	(200)
Ni	JCPDS-045-1027	2 $\theta$	39.7°	41.5°	44.6°	70.1°	84.1°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(010)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
hex	12.3 nm	0.1245 nm			0.2157 nm		

Electro-catalizador Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS (Tabla 3.12):

Tabla 3.12. Cristalinidad de Pt y Ni en Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2 $\theta$	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	11.9 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Ni	JCPDS-065-8665	2 $\theta$	44.3°	51.7°	76.3°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	7.6 nm	0.2043 nm			0.3517 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(010)	(002)	(001)	(110)	(200)
Ni	JCPDS-045-1027	2 $\theta$	39.7°	41.5°	44.6°	70.1°	84.1°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(010)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
hex	7.6 nm	0.2043 nm			0.3517 nm		

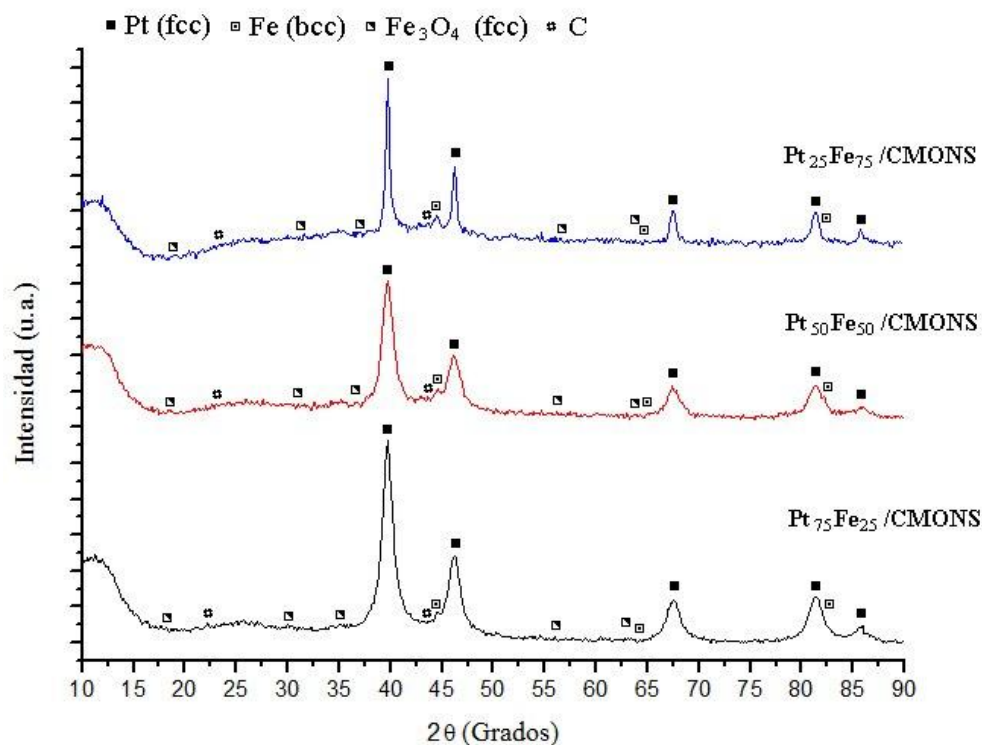
*Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS*

Figura 3.42. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Fe soportados por el material CMONS.

Debido a la baja intensidad de los picos de difracción de las diversas especies asociadas al Fe, la figura 3.42, muestra únicamente los difractogramas WAXS de los electro-catalizadores Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS. Un minucioso análisis de los datos y los difractogramas, revelaron lo siguiente:

- En los tres electro-catalizadores bimetalicos basados en Pt y Fe, se detectó la fase cúbica centrada en las caras del Pt puro, misma que apareció en Pt/CMONS.
- En los tres electro-catalizadores bimetalicos y con relación al fierro, se presenta una nueva fase del Fe puro cúbica centrada en el cuerpo (bcc)<sup>5</sup>, además de la fase cubica centrada en las caras del tetraóxido de difierro (III), misma que apareció en Fe/CMONS.

<sup>5</sup> Por sus siglas en inglés: Body Centered Cubic

- No se detectaron corrimientos en los picos de difracción de los tres electro-catalizadores en relación a las fases de Pt, Fe puro y su óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo cual es un indicativo de que no se formaron aleaciones bimetálicas entre las especies.
- No se formó en ningún caso la estructura  $\text{Pt@Fe}$  ó  $\text{Pt@Fe}_3\text{O}_4$  ya que en todos los difractogramas aparecen los picos de difracción de las tres especies.
- Aunque con picos de difracción de baja intensidad, en los tres casos se detectó la presencia de los dos picos de difracción característicos del carbono perteneciente al soporte CMONS.
- En todos los casos se tienen nanopartículas bimetálicas enlazadas de Pt, Fe y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ancladas al soporte CMONS <sup>[21, 42, 76, 118]</sup>.

La cristalinidad para los electro-catalizadores dados es la siguiente:

Electro-catalizador  $\text{Pt}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{CMONS}$  (Tabla 3.13):

Tabla 3.13. Cristalinidad de Pt, Fe y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\text{Pt}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{CMONS}$

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	$2\theta$	$39.7^\circ$	$46.2^\circ$	$67.4^\circ$	$81.2^\circ$	$85.8^\circ$
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(111)}$			Parámetro de red $a_0$		
fcc	5.6 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(110)	(200)	(211)	--	--
Fe	JCPDS-065-4899	$2\theta$	$44.6^\circ$	$64.7^\circ$	$82^\circ$	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(110)}$			Parámetro de red $a_0$		
bcc	4.5 nm	0.2038 nm			0.3517 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(220)	(311)	(333)	(440)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	JCPDS-082-1533	$2\theta$	$18.7^\circ$	$30.1^\circ$	$35.4^\circ$	$56.7^\circ$	$62.6^\circ$
Fase	TPNC	Distancia interplanar $d_{(311)}$			Parámetro de red $a_0$		
fcc	20.8 nm	0.2530 nm			0.4382 nm		

Electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS (Tabla 3.14):

Tabla 3.14. Cristalinidad de Pt, Fe y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	6.7 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(110)	(200)	(211)	--	--
Fe	JCPDS-065-4899	2θ	44.6°	64.7°	82°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(110)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
bcc	5.7 nm	0.2031 nm			0.3517 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(220)	(311)	(333)	(440)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	JCPDS-082-1533	2θ	18.7°	30.1°	35.4°	56.7°	62.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(311)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	13.9 nm	0.2549 nm			0.4416 nm		

Electro-catalizador Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS (Tabla 3.15):

Tabla 3.15. Cristalinidad de Pt, Fe y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	19.0 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(110)	(200)	(211)	--	--
Fe	JCPDS-065-4899	2θ	44.6°	64.7°	82°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(110)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
bcc	9.5 nm	0.2031 nm			0.3517 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(220)	(311)	(333)	(440)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	JCPDS-082-1533	2θ	18.7°	30.1°	35.4°	56.7°	62.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(311)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	5.7 nm	0.2530 nm			0.4382 nm		

$Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ ,  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  y  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$

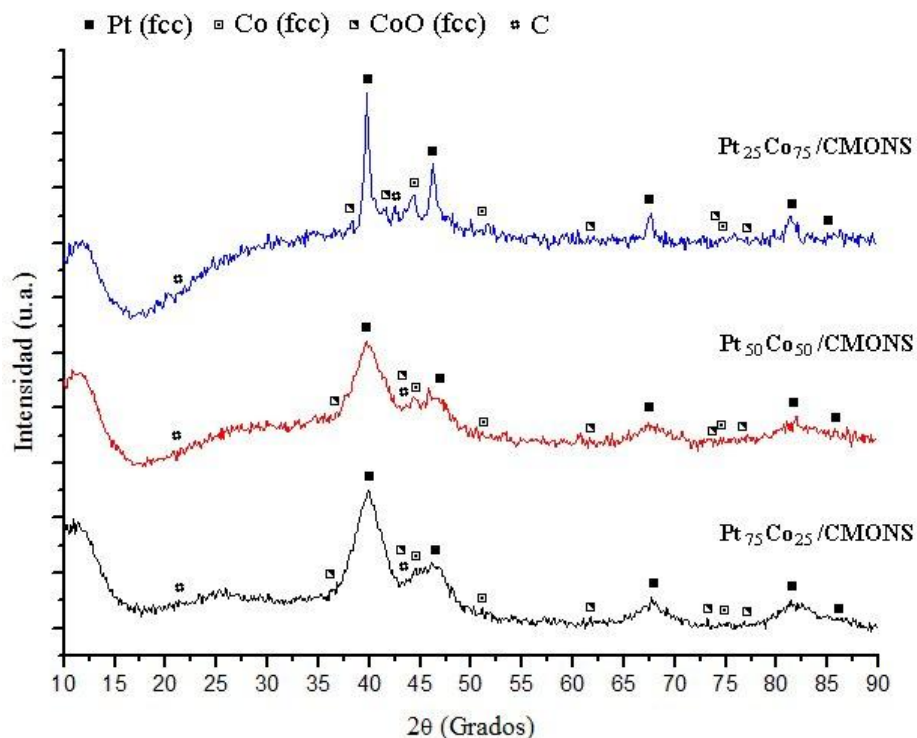


Figura 3.43. Difractogramas de electro-catalizadores basados en Pt y Co soportados por el material CMONS.

Debido a la baja intensidad de los picos de difracción de las diversas especies asociadas al Co, la figura 3.43, muestra únicamente los difractogramas WAXS de los electro-catalizadores  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ ,  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  y  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$ . Un minucioso análisis de los datos y los difractogramas, revelaron lo siguiente:

- En los tres electro-catalizadores bimetalicos basados en Pt y Co, se detectó la fase cúbica centrada en las caras del Pt puro, misma que apareció en Pt/CMONS.
- En los tres electro-catalizadores bimetalicos y con relación al cobalto, solo se detectó la presencia de las fases cubica centrada en las caras del Co puro y CoO, mismas que aparecieron en Co/CMONS.
- No se detectaron corrimientos en los picos de difracción de los tres electro-catalizadores en relación a las fases de Pt, Co puro y su oxido CoO, lo cual es un indicativo de que no se formaron aleaciones bimetalicas entre las especies.



- No se formó en ningún caso la estructura Pt@Co ó Pt@CoO ya que en todos los difractogramas aparecen los picos de difracción de las tres especies.
- Aunque con picos de difracción de baja intensidad, en los tres casos se detectó la presencia de los dos picos de difracción característicos del carbono perteneciente al soporte CMONS.
- En todos los casos se tienen nanopartículas bimetálicas enlazadas de Pt, Co y CoO, ancladas al soporte CMONS <sup>[21, 34, 119]</sup>.

La cristalinidad para los electro-catalizadores dados es la siguiente:

Electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS (Tabla 3.16):

Tabla 3.16. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	2.4 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Co	JCPDS-015-0806	2θ	44.3°	51.5°	75.8°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	3.4 nm	0.2049 nm			0.3549 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
CoO	JCPDS-048-1719	2θ	36.8°	42.3°	61.6°	73.5°	77.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	6.4 nm	0.2438 nm			0.4223 nm		

Electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS (Tabla 3.17):

Tabla 3.17. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	2.5 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Co	JCPDS-015-0806	2θ	44.3°	51.5°	75.8°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	4.0 nm	0.2043 nm			0.3538 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
CoO	JCPDS-048-1719	2θ	36.8°	42.3°	61.6°	73.5°	77.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	6.0 nm	0.2438 nm			0.4223 nm		

Electro-catalizador Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS (Tabla 3.18):

Tabla 3.18. Cristalinidad de Pt, Co y CoO en Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS

Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Pt	JCPDS-071-3756	2θ	39.7°	46.2°	67.4°	81.2°	85.8°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	12.6 nm	0.2266 nm			0.3925 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	--	--
Co	JCPDS-015-0806	2θ	44.3°	51.5°	75.8°	--	--
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(111)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	3.9 nm	0.2043 nm			0.3538 nm		
Notación	Registro ICDD	Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
CoO	JCPDS-048-1719	2θ	36.8°	42.3°	61.6°	73.5°	77.6°
Fase	TPNC	Distancia interplanar d <sub>(200)</sub>			Parámetro de red a <sub>0</sub>		
fcc	17.4 nm	0.2438 nm			0.4223 nm		

### 3.4.4. Espectroscopía Raman

A través de esta técnica de caracterización se analizaron los electro-catalizadores más representativos:

- Muestra de cada uno de los electro-catalizador monometálicos:
  - Pt/CMONS, Co/CMONS, Fe/CMONS y Ni/CMONS
- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores bimetalicos:
  - Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS

La figura 3.44, muestra los espectros Raman de los electro-catalizadores monometálicos.

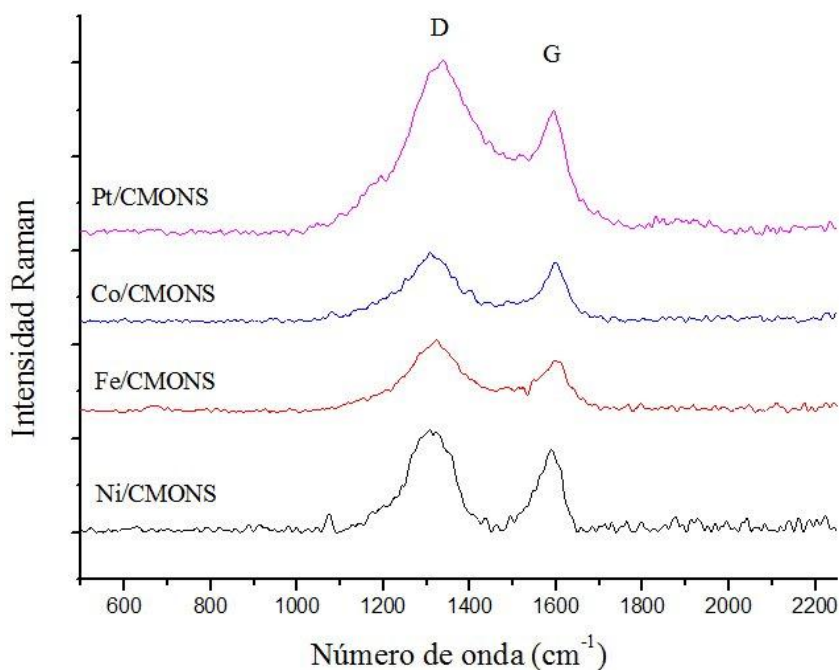


Figura 3.44. Espectros Raman de los catalizadores monometálicos.

El análisis de los datos, revela que cada uno de estos materiales, exhiben la banda G atribuida a los modos de vibración correspondientes a los movimientos en direcciones opuestas de átomos de carbono vecinos en el orbital híbrido  $sp^2$  y la banda D asociada con los defectos en la estructura gráfica del carbono. Los valores de los índices Raman y de los

números de onda correspondientes a las bandas D y G, para los catalizadores monometálicos y del material CMONS, se muestran en la tabla 3.19:

Tabla 3.19. Índice Raman de los electro-catalizadores monometálicos y del CMONS.

Material	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	Banda D	Banda G	
Pt/CMONS	1340.5	1595.1	1.41
Co/CMONS	1302.5	1600.1	1.15
Fe/CMONS	1321.5	1600.1	1.40
Ni/CMONS	1314.2	1589.2	1.24
CMONS	1357.2	1599.7	0.86

La figura 3.45, muestra los espectros Raman de los electro-catalizadores bimetálicos analizados:

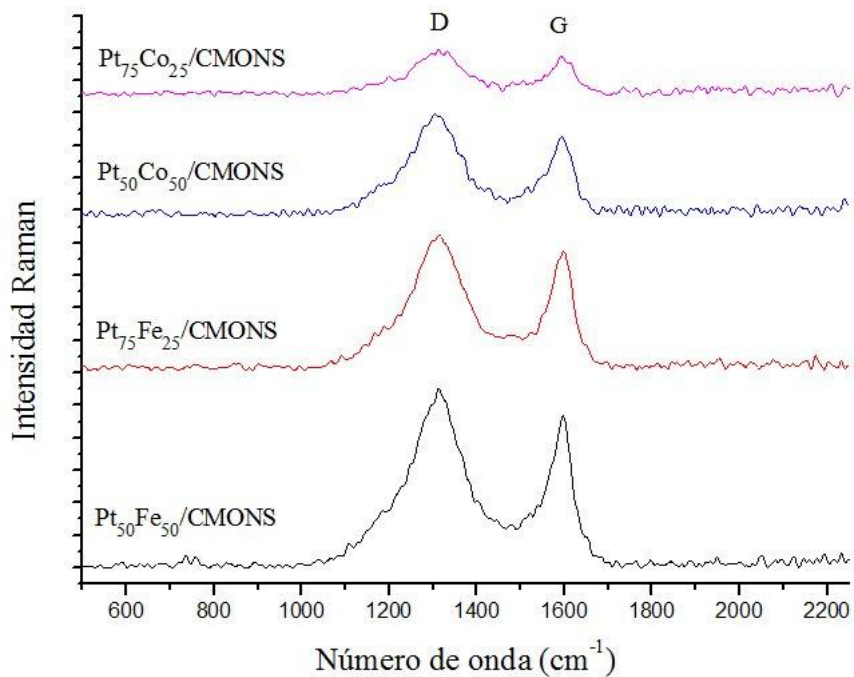


Figura 3.45. Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos.

El análisis de los datos, revela también, que cada uno de estos materiales exhiben las bandas D y G. Los valores de los índices Raman y de los números de onda correspondientes a

las bandas D y G, para los catalizadores bimetálicos y del material CMONS, se muestran en la tabla 3.20:

Tabla 3.20. Índice Raman de los electro-catalizadores bimetálicos y del CMONS.

Material	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	Banda D	Banda G	
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS	1313.3	1594.5	1.16
Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS	1307.7	1594.5	1.27
Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS	1313.3	1597.3	1.15
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS	1313.3	1597.3	1.19
CMONS	1357.2	1599.7	0.86

La banda D muestra a diferencia del espectro Raman del material CMONS, una menor intensidad que la correspondiente banda G. Esto puede ser atribuido al proceso de funcionalización y a la presencia de capas de grafeno turbostrática que se hayan formado en el proceso de síntesis (principalmente en la calcinación en atmósfera reductora). Por otro lado, para todos los casos, se observa un ligero corrimiento de los valores de número de onda respecto al material CMONS, atribuido al fuerte enlace carbono-metal sobre la superficie del soporte <sup>[138]</sup>.

### 3.4.5. Microscopía electrónica de barrido

Mediante esta técnica de caracterización se analizaron los electro-catalizadores más representativos:

- Muestra de cada uno de los electro-catalizador monometálicos:
  - Pt/CMONS
- Muestra de cada uno de los electro-catalizadores bimetálicos:
  - Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS
  - Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS

Con el fin de determinar la distribución del tamaño de partícula (DTP) y el tamaño promedio de nanopartícula (TPNP), se contabilizaron 200 de éstas, en cada uno de los casos analizados.

La figura 3.46a, muestra el sistema de nanopartículas monometálicas de formas esférica y elipsoidales en el material Pt/CMONS. Acorde con su DTP (figura 3.46b), el TPNP fue de aproximadamente 11 nm,

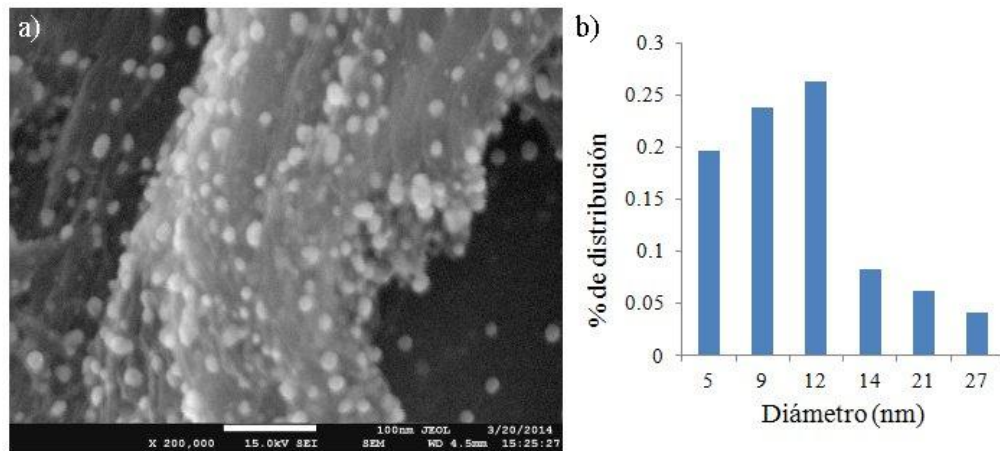


Figura 3.46. Para Pt/CMONS: a) MEB a 200,000x y 15 kV, b) DTP.

El material Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, exhibe un sistema de partículas bimetalicas de formas esférica y elipsoidales (figura 3.47a) mientras que tiene un TPNP cerca de 5.7 nm.

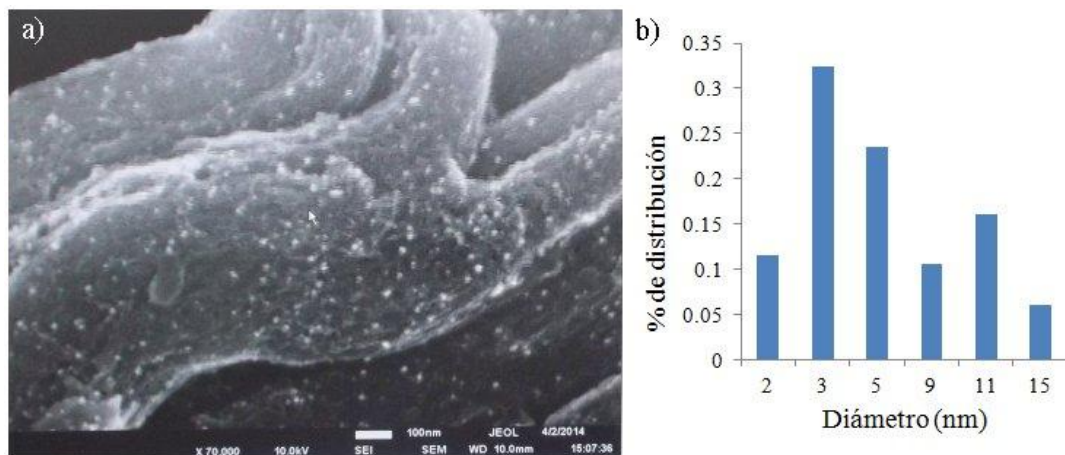


Figura 3.47. Para Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS: a) MEB a 70,000x y 10 kV, b) DTP.

El catalizador  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{CMONS}$ , presenta un sistema de partículas bimetálicas altamente dispersas sobre el soporte CMONS, de formas esférica y elipsoidales (figura 3.48a), y acorde con su DTP (figura 3.48b) tiene un TPNP cerca de 8.2 nm.

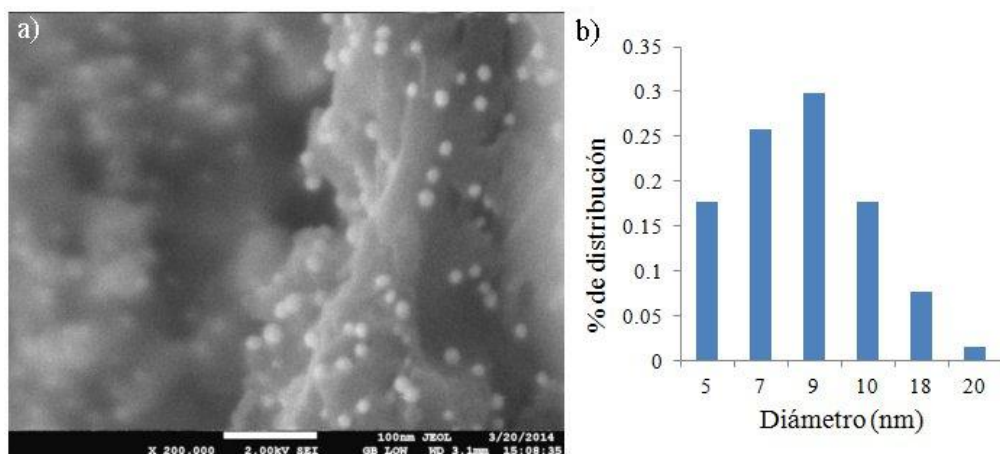


Figura 3.48. Para  $\text{Pt}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{CMONS}$ : a) MEB a 200,000x y 2 kV, b) DTP.

El sistema bimetálico  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{CMONS}$ , muestra partículas altamente dispersas sobre el soporte CMONS, en su mayoría de forma esférica (figura 3.49a) y acorde con su DTP (figura 3.49b) tiene un TPNP de aproximadamente 4.2 nm.

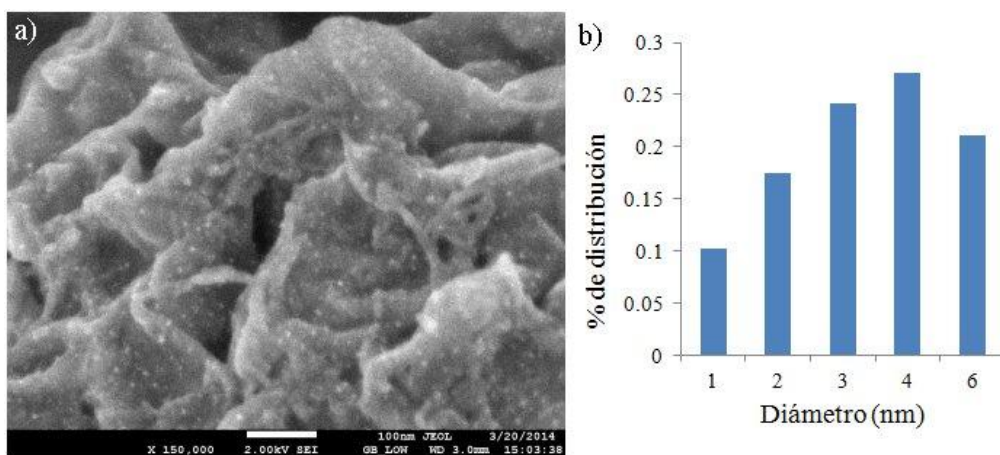


Figura 3.49. Para  $\text{Pt}_{75}\text{Co}_{25}/\text{CMONS}$ : a) MEB a 150,000x y 2 kV, b) DTP.

El material Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS, presenta un sistema de partículas bimetalicas altamente dispersas sobre el soporte CMONS, de formas esférica y elipsoidales (figura 3.50a), y acorde con su DTP (figura 3.50b) tiene un TPNP cerca de 4 nm.

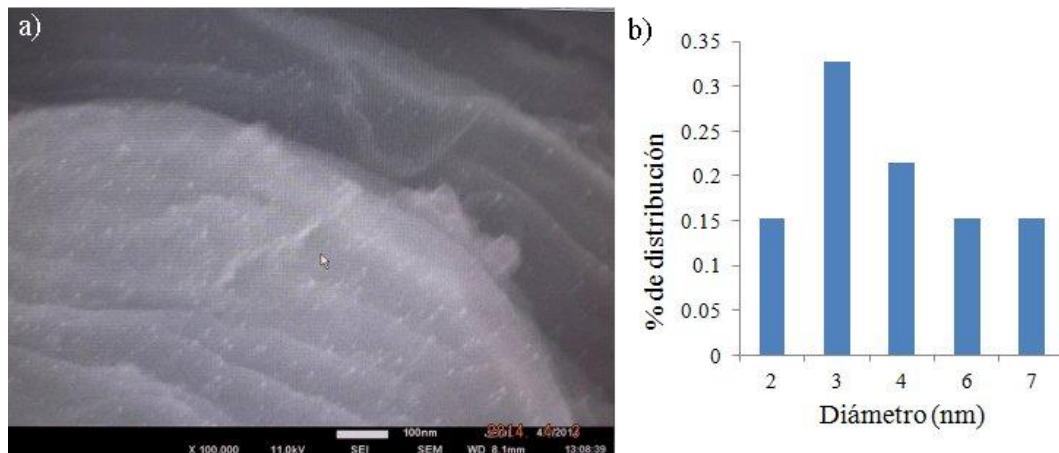


Figura 3.50. Para Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS: a) MEB a 100,000x y 11 kV, b) DTP.

La figura 3.51a, muestra el sistema de nanopartículas bimetalicas en el material Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS; En su mayoría, son de forma esférica y altamente dispersas sobre el soporte CMONS. Acorde con su DTP (figura 3.51b), el TPNP fue cerca de 4.2 nm,

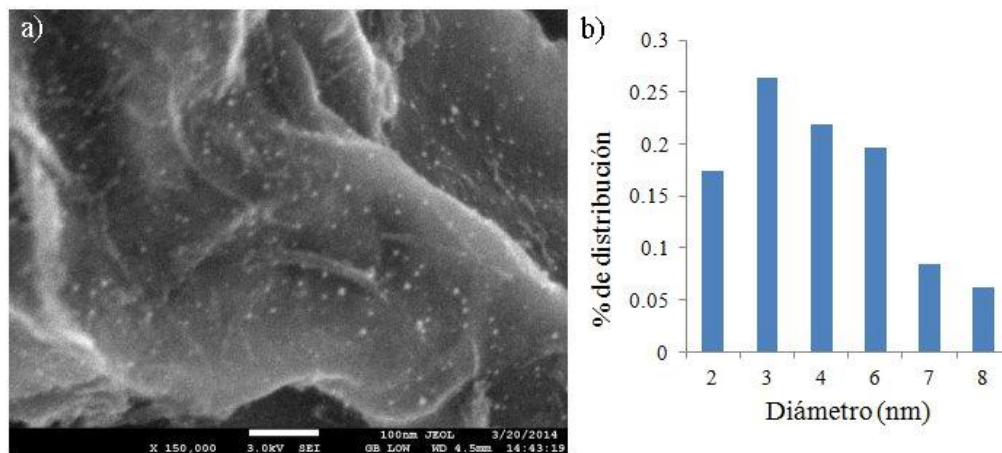


Figura 3.51. Para Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS: a) MEB a 150,000x y 3 kV, b) DTP.



Acorde con los resultados anteriores, en todos los casos analizados, se confirma la persistencia de la morfología tipo “cuerdas” (figura 3.52). Esto es una clara evidencia de la estabilidad del soporte CMONS, durante el proceso de impregnación de los metales de transición dados. Corroborado por XRD, se determina la existencia de sistemas de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de forma aproximadamente esférica con diámetros que oscilan en el rango de (3-11) nm. También se confirma la función del agente dispersante ácido cítrico, al evitar aglomeraciones o agregados de nanopartículas de gran tamaño [21, 175].



Figura 3.52. MEB a 10,000x de la morfología tipo “cuerdas” en el material  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$

La figura 3.53, muestra, para el caso de  $Pt/CMONS$ , el comparativo del soporte catalítico CMONS antes (figura 3.53a) y después del proceso de impregnación del platino (figura 3.53b).

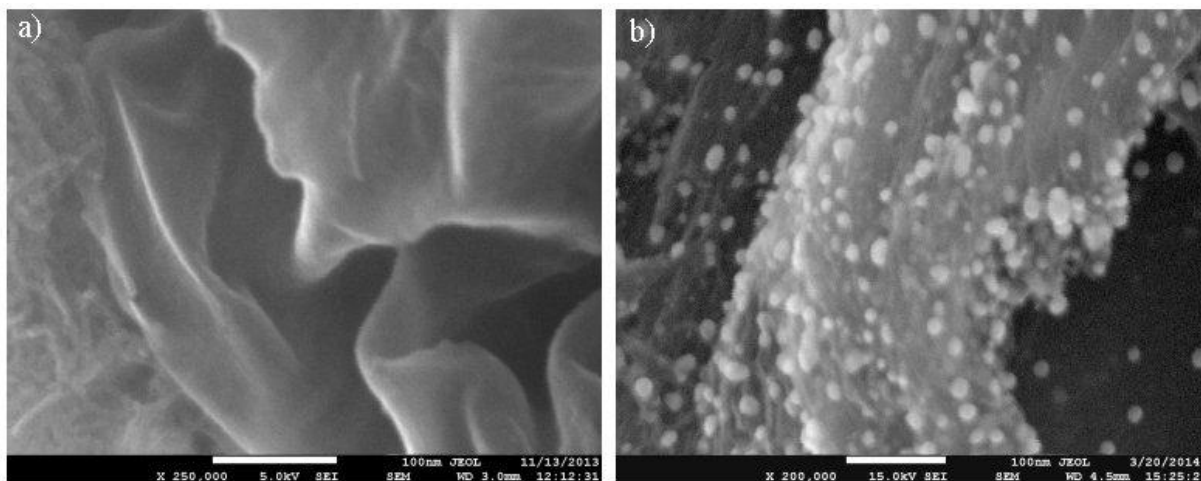


Figura 3.53. a) CMONS sin nanopartículas impregnadas, b) CMONS impregnado con nanopartículas de Pt.

### 3.4.6. Voltametría cíclica

Para determinar la actividad electroquímica de los electro-catalizadores respecto al proceso de electro-oxidación del metanol, se llevó a cabo para cada uno de ellos, el siguiente procedimiento:

1. Elaborar el electrodo de trabajo con base al procedimiento mostrado en la sección 2.5 del capítulo 2.
2. Elegir como electrolito, la solución 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5M CH<sub>3</sub>OH
3. Llenar la celda electroquímica con el electrolito hasta aproximadamente el 85% de su capacidad.
4. Introducir los tres electrodos en la celda, asegurando la inexistencia de burbujas de aire sobre la superficie del electrodo de trabajo y lavando con agua triple destilada los electrodos auxiliar (alambre de Pt) y de referencia (Ag/AgCl).
5. Purgar la celda con Ar (99.9%, AGA) para eliminar cualquier rastro de oxígeno del aire disuelto en el electrolito.
6. Llevar a cabo una limpieza del electrodo de trabajo con un barrido de potencial de 100 mV/s para eliminar cualquier contaminante sobre su superficie, luego se volvió a purgar con Ar por 15 min.
7. Elegir in situ, la ventana de potencial más adecuada para la visualización de los picos de corriente I<sub>MDIR</sub> e I<sub>MINV</sub>.
8. Aplicar un barrido de potencial de 30 mV/s a 10 ciclos para llevar a cabo la voltametría cíclica en una ventana de potencial de -0.2V a 1.0V.

Este procedimiento se aplicó exactamente de la misma manera para todos los electro-catalizadores sintetizados. Además, se calcularon (según el caso) las siguientes magnitudes:

- CMEC (carga total de metal en el electro-catalizador, %)
- CPtE (carga total de platino en el electrodo de trabajo, µg)
- TPNCPt (tamaño promedio del nanocrystal del platino, nm)
- PIOM (voltaje mínimo para comenzar a oxidar el metanol, V)
- j (densidad de corriente, como medida de la actividad electro-catalítica respecto del proceso de electro-oxidación del metanol, mA/cm<sup>2</sup>)

- $V_{j\text{MDIR}}$  y  $V_{j\text{MINV}}$  (Voltajes correspondientes a las máximas densidades de corriente en los barridos directo (BDP) e inverso (BIP) de potencial, respectivamente, V)
- $I_{\text{CO}}$  (Índice de tolerancia hacia el CO, como medida de la eficiencia para evitar el envenenamiento de la superficie del Pt por CO, en el proceso de oxidación del metanol)

Los electro-catalizadores analizados por CV se muestran en la tabla 3.21:

Tabla 3.21. Datos cuantitativos de los metales de transición en los electro-catalizadores.

Material	CMEC (%)	CME ( $\mu\text{g}$ )	RM	RP en CME				
				%Pt	%Co	%Fe	%Ni	%Ru
Pt/XC-72	20	18.86	-	100	-	-	-	-
Pt/CMONS	27	25.27	-	100	-	-	-	-
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	20	18.86	1:1	66	-	-	-	34
Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS	20.1	18.96	1:9.9	25	75	-	-	-
Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS	22.7	21.42	1:1.3	50	50	-	-	-
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS	26.9	25.35	1:1.1	75	25	-	-	-
Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS	19.9	18.74	1:10.5	25	-	75	-	-
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS	23.7	22.41	1;1.3	50	-	50	-	-
Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS	27.3	25.72	1:1.2	75	-	25	-	-
Pt <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub> /CMONS	20	18.89	1:10	25	-	-	75	-
Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /CMONS	22.2	20.93	1:3.3	50	-	-	50	-
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS	27.1	25.57	1:1.1	75	-	-	25	-
Co/CMONS	18.9	17.83	-	-	100	-	-	-
Fe/CMONS	18.8	17.73	-	-	-	100	-	-
Ni/CMONS	19.8	18.67	-	-	-	-	100	-

RM: Relación molar, RP: relación en peso (en %)

## Co/CMONS, Fe/CMONS y Ni/CMONS

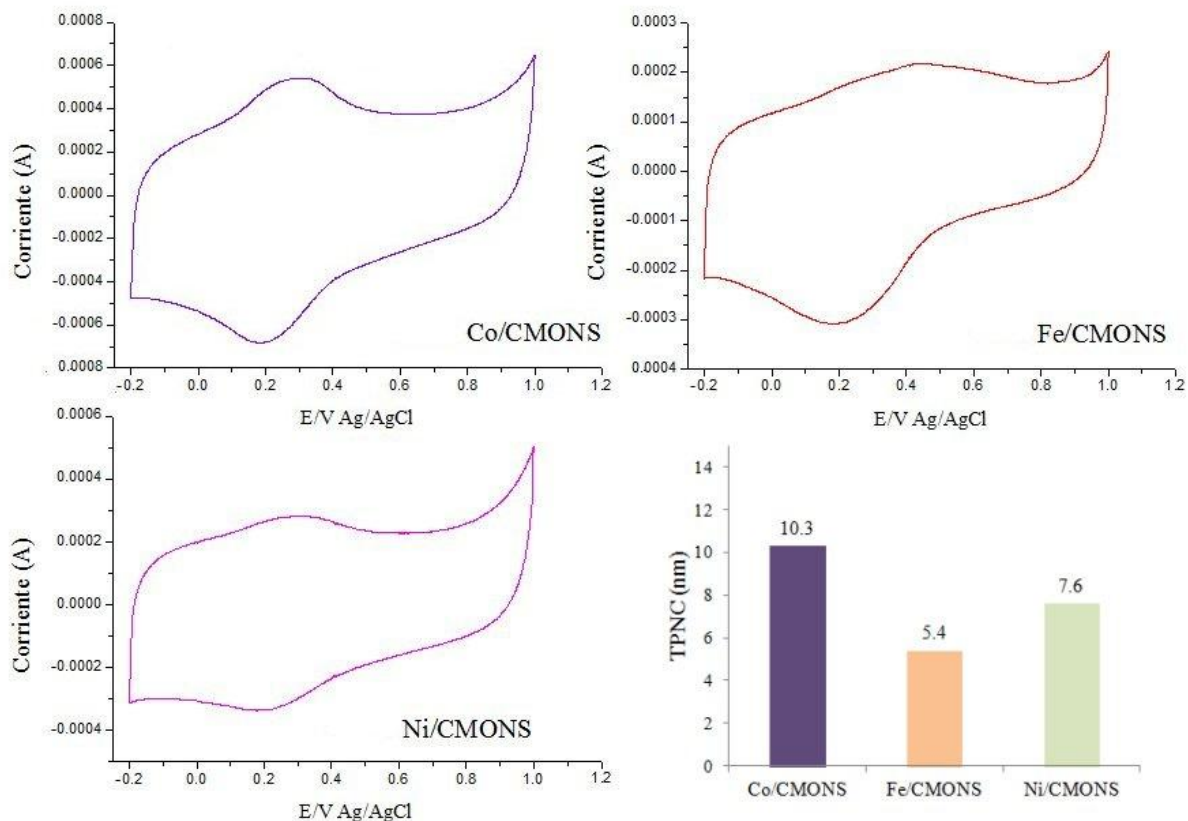


Figura 3.54. VC a 30 mV/s y TPNC de los electro-catalizadores Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS.

Los voltamperogramas de los electro-catalizadores dados (figura 3.54), muestran una nula actividad electroquímica respecto de la oxidación del metanol, sin embargo, para todos los casos se aprecia la existencia de dos picos redox (oxidación-reducción), patrón típico de un proceso electroquímico cuasi-reversible, el cual puede ser debido quizás a la interacción de éstos con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  ó a la oxidación y reducción de los propios metales de transición involucrados [176-177].

Por otro lado, los catalizadores Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS, mostraron una buena habilidad capacitiva para el almacenamiento de energía [170-171]. Aplicando la ecuación

1.13 (página 51) y la información de las condiciones de la voltametría cíclica, las capacitancias fueron las siguientes (tabla 3.22):

Tabla 3.22. Capacitancias de los materiales Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS

Material	TPNC (nm)	m (μg)	v (mV/s)	ΔV (V)	Área (AV)	Capacitancia (F/g)
Fe/CMONS	5.4	94.34	30	1.2	3.96E-4	117
Ni/CMONS	7.6	94.34	30	1.2	5.37E-4	158
Co/CMONS	10.3	94.34	30	1.2	9.04E-4	266

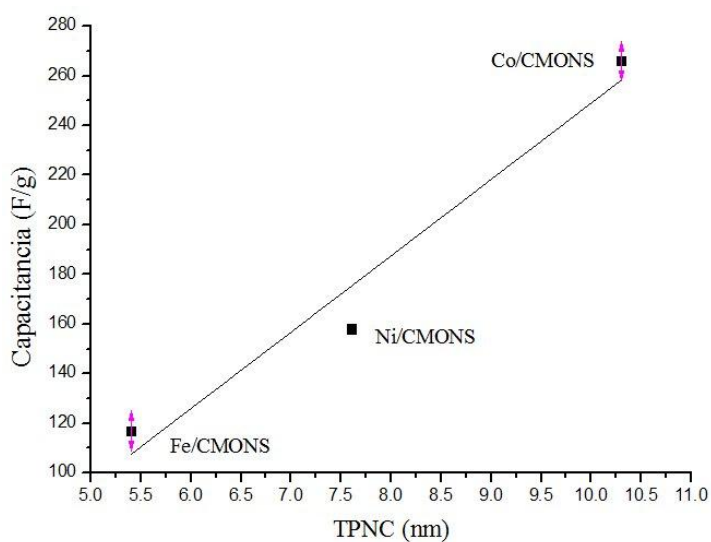


Figura 3.55. Correlación entre la capacitancia y el TPNC de los catalizadores Fe/CMONS, Ni/CMONS y Co/CMONS.

Aplicando un análisis de regresión lineal a los datos de las magnitudes TPNC y capacitancia, se descubre una fuerte correlación entre ellas (figura 3.55); su coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.981 mientras que su coeficiente de determinación fue de 0.9248, lo cual indica que la capacitancia, en este caso, varía linealmente respecto de TPNC. Esto significa que el tamaño del nanocrystal influye en la determinación del área del voltamperograma asociado con la

carga acumulada sobre la superficie del catalizador, favoreciendo la formación de la doble capa eléctrica superpuesta al proceso cuasi-reversible ya mencionado.

## Pt/XC-72

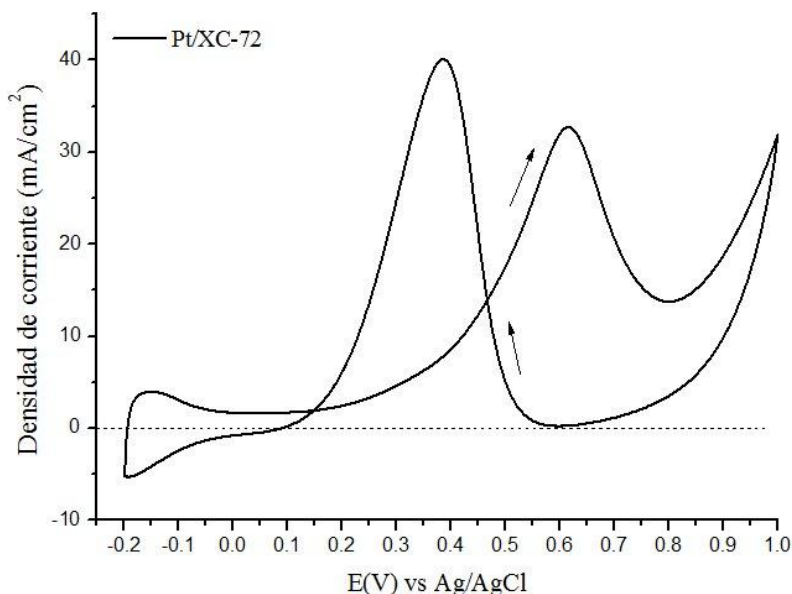


Figura 3.56. Voltamperograma de Pt/XC-72 a 30mV/s.

El voltamperograma del material Pt/XC-72 exhibe el típico comportamiento de la actividad electro-catalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido (figura 3.56), usando como electrolito una mezcla de disoluciones molares de ácido sulfúrico y metanol a temperatura ambiente <sup>[100]</sup>. Muestra además, la existencia de dos picos de densidad de corriente anódicos; el primero ( $32.7 \text{ mA/cm}^2$  a  $0.62 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente al bajo TPNCPt ( $2.64 \text{ nm}$ ) y a la CPtE que fue de  $18.87 \mu\text{g}$  <sup>[140, 171]</sup>.

El segundo pico ( $40.1 \text{ mA/cm}^2$ ) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[170]</sup>. Pt/XC-72 exhibe un PIOM igual a 0.04 y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol <sup>[168]</sup>. El índice  $I_{\text{CO}}$ , tuvo un valor de 0.81; el bajo índice puede ser atribuido a la acumulación excesiva de residuos carbonosos en la superficie del catalizador, provocados por la lenta disociación de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  debido a la baja capacidad que tiene el Pt para generar las especies Pt-OH y a la poca contribución del soporte XC-72 debida a su baja conductividad eléctrica y a la falta de ordenamiento en su estructura <sup>[49, 167, 168]</sup>.

## Pt/CMONS

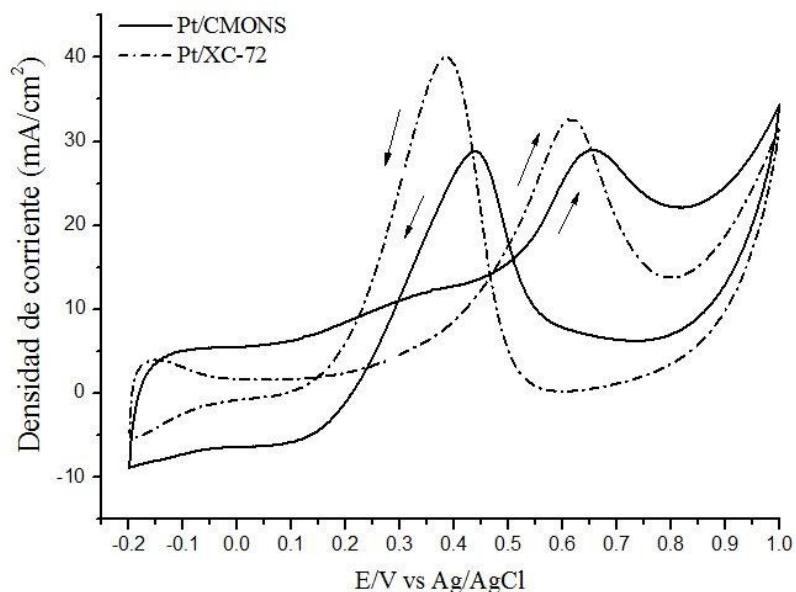


Figura 3.57. Voltamperogramas de Pt/CMONS y Pt/XC-72 a 30mV/s.

La figura 3.57, muestra el comparativo entre los voltamperogramas de los catalizador Pt/CMONS y el catalizador comercial Pt/XC-72 a 30 mV/s. El voltamperograma del material Pt/CMONS muestra el típico comportamiento de la actividad electro-catalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido, usando como electrolito una mezcla de disoluciones molares de ácido sulfúrico y metanol a temperatura ambiente <sup>[100]</sup>. Exhibe además, la existencia de dos picos de densidad de corriente anódicos; el primero (29 mA/cm<sup>2</sup> a 0.65 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente a la CPtE que fue de 25.47 μg <sup>[140, 142]</sup> y a la sinergia existente entre el Pt y el CMONS <sup>[21, 146]</sup>. El segundo pico (28.8 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[141]</sup>. Pt/CMONS exhibe un PIOM igual a 0.01 y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol <sup>[139]</sup>. El índice I<sub>CO</sub>, tuvo un valor de 1.0; este valor indica una eliminación más eficaz de las especies que envenenan la superficie del catalizador y puede ser atribuido a la contribución del soporte CMONS gracias al grupo funcional OH que interactúa con CO para oxidarlo hacia CO<sub>2</sub>, a su conductividad eléctrica y a su estructura ordenada, que favorece el proceso de difusión de la fase gas de las especies CO y CO<sub>2</sub> <sup>[21, 138-139]</sup>.

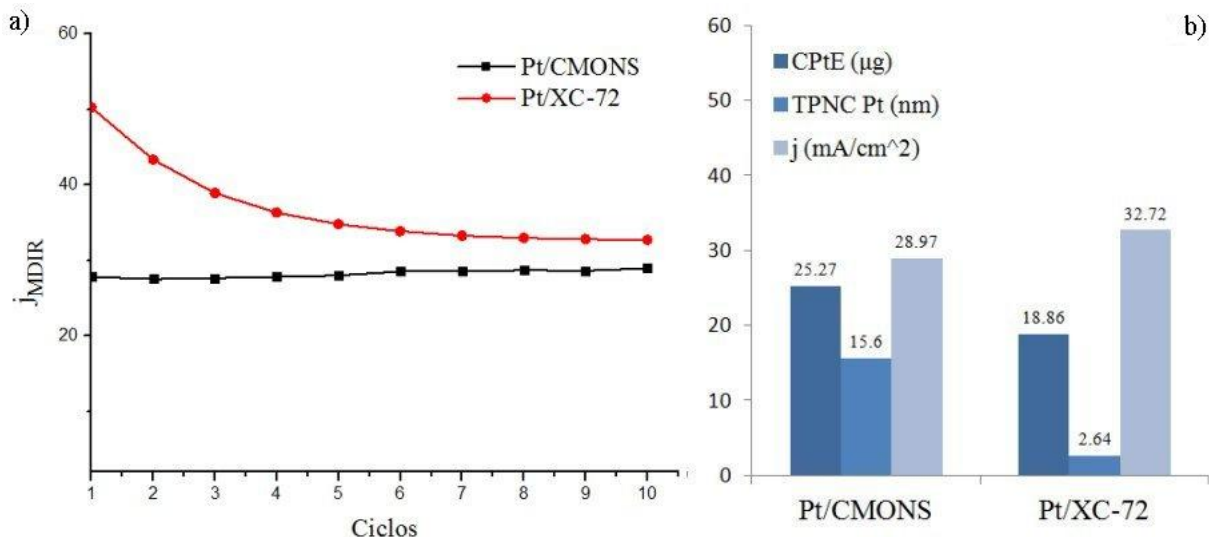


Figura 3.58. Para Pt/CMONS y Pt/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.58a)), en donde se observa que el material Pt/CMONS exhibe una mayor estabilidad atribuida a la mejor capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo a 100 mV/s previo a la voltametría cíclica [138]. La figura 3.58b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNCPt (tabla 3.23) sobre la máxima densidad de corriente en el BDP; es claro que el TPNCPt del material Pt/CMONS inhibió la generación de corriente debida a la CPtE del mismo [100, 140]. Aunque la densidad de corriente del material Pt/CMONS fue ligeramente menor que la del catalizador comercial, el electro-catalizador Pt/CMONS tuvo una mejor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol ya que exhibe un mayor índice  $I_{CO}$ . La tabla 3.23, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt/CMONS y Pt/XC-72:

Tabla 3.23. Propiedades electroquímicas de Pt/CMONS y Pt/XC-72.

Material	CPtE (μg)	TPNCPt (nm)	PIOM (V)	$V_{j_{MDIR}}$ (V)	$V_{j_{MINV}}$ (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{CO}$
Pt/CMONS	25.47	15.6	0.01	0.655	0.439	29.0	1.0
Pt/XC-72	18.87	2.64	0.04	0.616	0.387	32.7	0.81



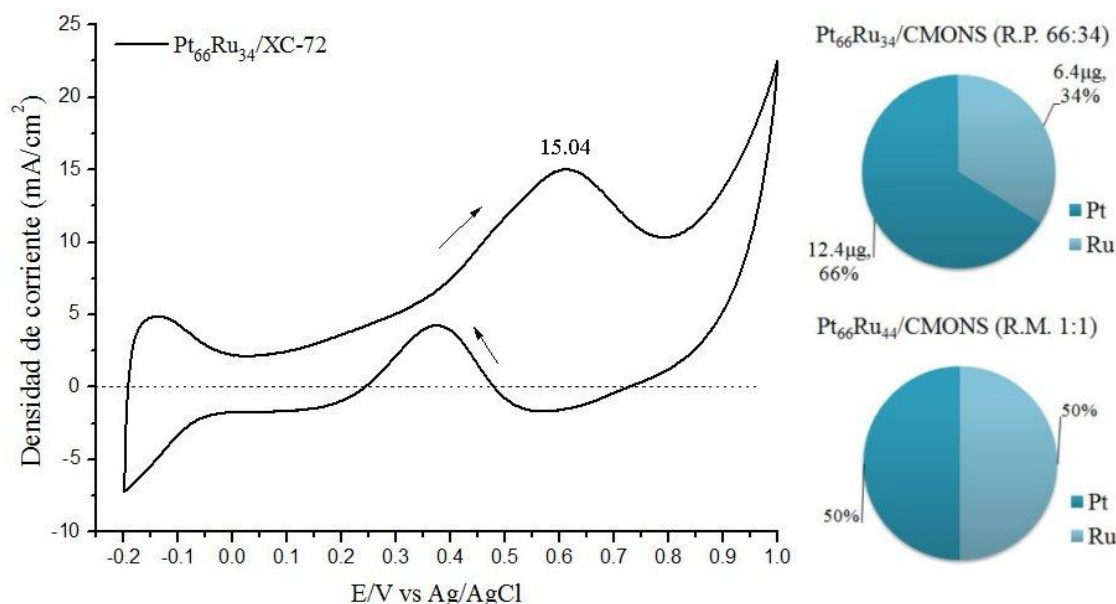
$Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$ 

Figura 3.59. Voltamperograma a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$ .

El voltamperograma del material  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  exhibe el típico comportamiento de la actividad electro-catalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido (figura 3.59) <sup>[144]</sup>. Muestra además, la existencia de dos picos de densidad de corriente anódicos; el primero (15.04 mA/cm<sup>2</sup> a 0.612 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente al bajo TPNCPt (2.4 nm) y a la CPtE que fue de 12.4 μg <sup>[140, 142]</sup>. El segundo pico (4.3 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[141]</sup>. Pt/XC-72 exhibe un PIOM igual a 0.024 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol <sup>[139]</sup>. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 3.5; el alto índice, es debido a una eliminación eficaz de las ECI y CO adsorbidos en el BDP, atribuida al Ru en el mecanismo bi-funcional <sup>[103, 106, 139]</sup>, pero también el alto valor de  $I_{CO}$ , puede deberse a una regeneración de las ECI hacia metanol, relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.75 V vs Ag/Cl en el BIP <sup>[99-100]</sup>.

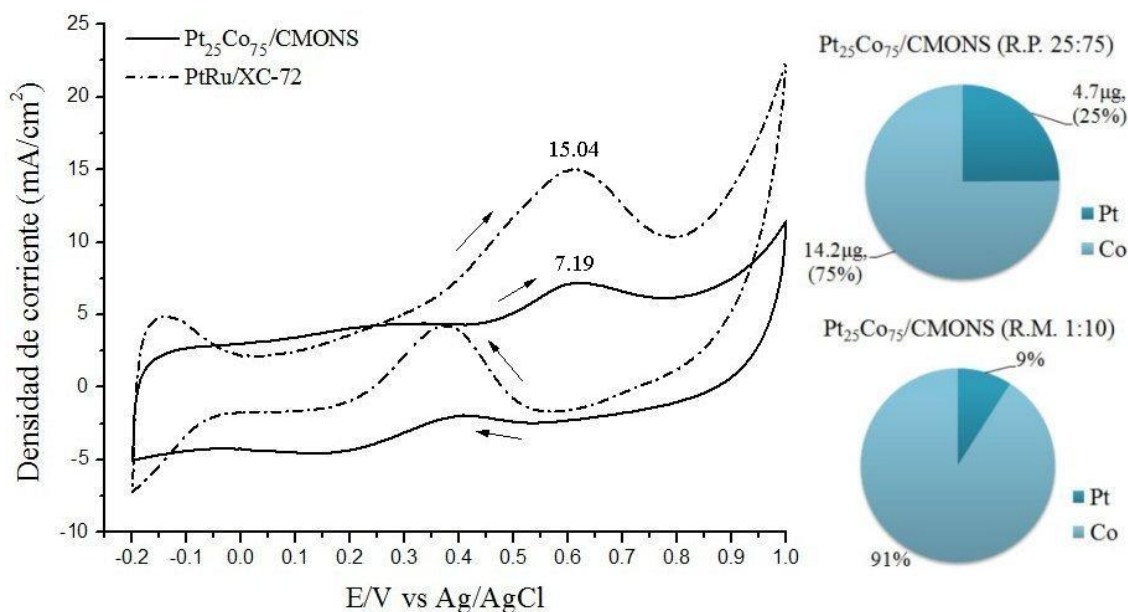
$Pt_{25}Co_{75}/CMONS$ 

Figura 3.60. Voltamperogramas de  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$ .

La figura 3.60, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{25}Co_{75}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido <sup>[168]</sup>. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (7.19 mA/cm<sup>2</sup> a 0.625 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente al elevado TPNCPt (12.6 nm), a la baja CPtE que fue de 4.7 μg <sup>[140, 142]</sup> y a la poca contribución del Co en el mecanismo bi-funcional <sup>[21, 146]</sup>. El segundo pico (-1.9 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[141]</sup>. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de -3.8; este valor indica que hubo muy poca acumulación de las ECI sobre la superficie del catalizador atribuida a la regeneración de las mismas hacia metanol, relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.93 V vs Ag/Cl en el BIP <sup>[99-100]</sup>. El proceso cuasi-reversible debido al Co (figura 3.54) que se traslapa a la oxidación del metanol impidió la determinación del PIOM.

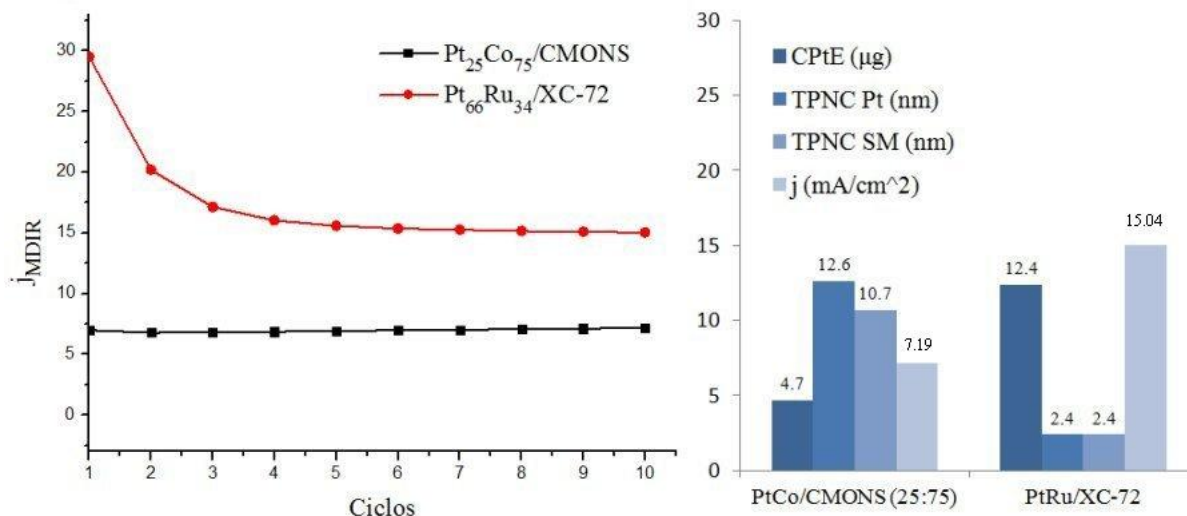


Figura 3.61. Para Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNC Pt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.61a)), en donde se observa que el material Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS exhibe una mayor estabilidad atribuida a su mejor capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo a 100 mV/s previo a la VC [138]. La figura 3.61b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNC Pt (tabla 37) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los elevados valores de ambas magnitudes en el material Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS inhibieron parcialmente la generación de corriente [100, 140]. La densidad de corriente de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 fue 2.1 veces mayor que la de Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS por lo que el catalizador comercial exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol, que su contraparte en este análisis comparativo. La tabla 3.24, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.24. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNC Pt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> /CMONS	4.7	12.6	10.7	-	0.625	7.19	-3.8
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

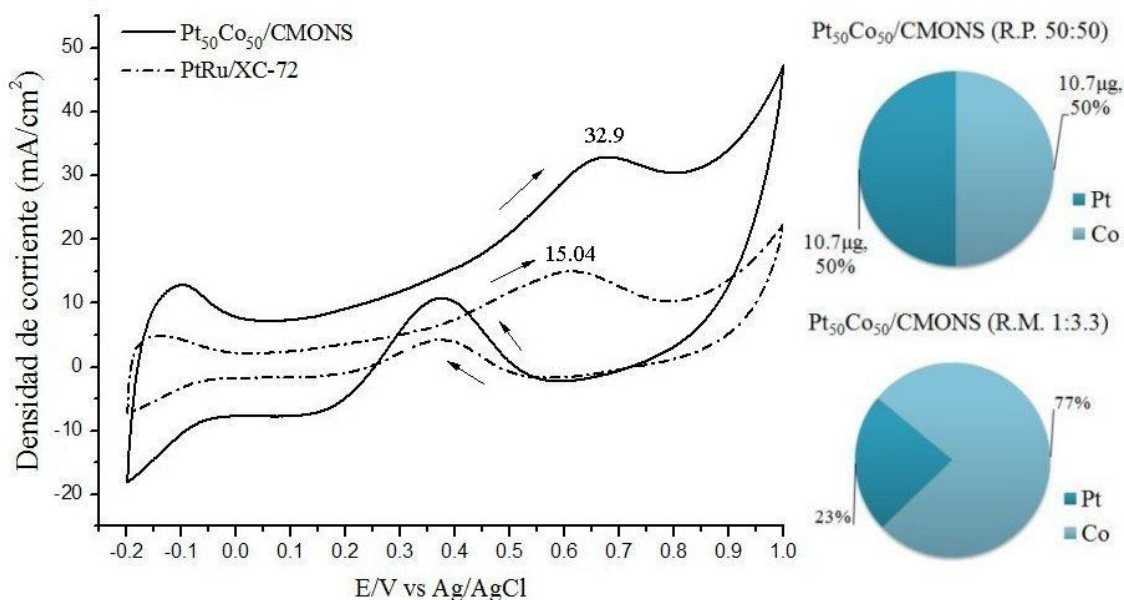
$Pt_{50}Co_{50}/CMONS$ 

Figura 3.62. Voltamperogramas de  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$ .

La figura 3.62, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido [168]. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (32.9 mA/cm<sup>2</sup> a 0.678 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido al bajo TPNCpPt (2.54 nm), a la CPtE que fue de 10.7 μg [140, 142] y a la relación molar 1:3.3 entre Pt y Co. El segundo pico (10.8 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol [141]. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 3.0; el alto índice es debido a una eliminación eficaz de las ECI y CO adsorbidos en el BDP, atribuida al Co en el mecanismo bi-funcional [103, 106, 139], pero también el alto valor de  $I_{CO}$ , puede deberse a una ligera regeneración de las ECI hacia metanol relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.78 V vs Ag/Cl en el BIP [99-100].  $Pt_{50}Co_{50}/CMONS$  exhibe un PIOM igual a 0.07 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol [139].

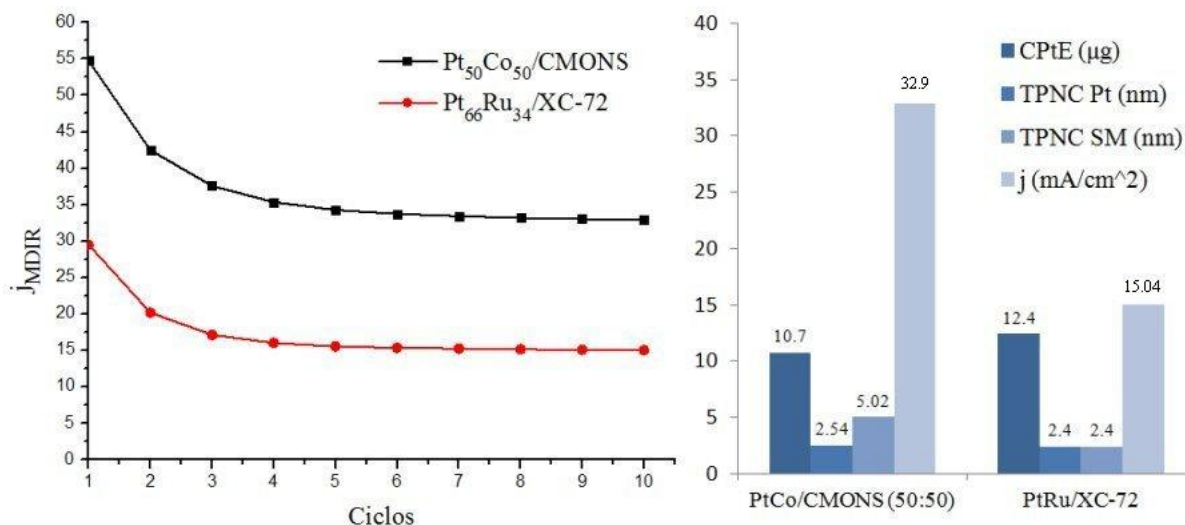


Figura 3.63. Para Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNC Pt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.63a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138]; cabe señalar que la  $j_{MDIR}$  de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS se mantuvo mayor que la de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 en todos los ciclos. La figura 3.63b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNC Pt (tabla 3.25) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los bajos valores de ambas magnitudes en el material Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS fueron decisivos para la generación de corriente [100, 140]. Ya que la densidad de corriente de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS fue 2.2 veces mayor que la del catalizador comercial, el catalizador basado en Pt y Co exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol. La tabla 3.25, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.25. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNC Pt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> /CMONS	10.7	2.5	5.0	0.07	0.678	32.9	3.0
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

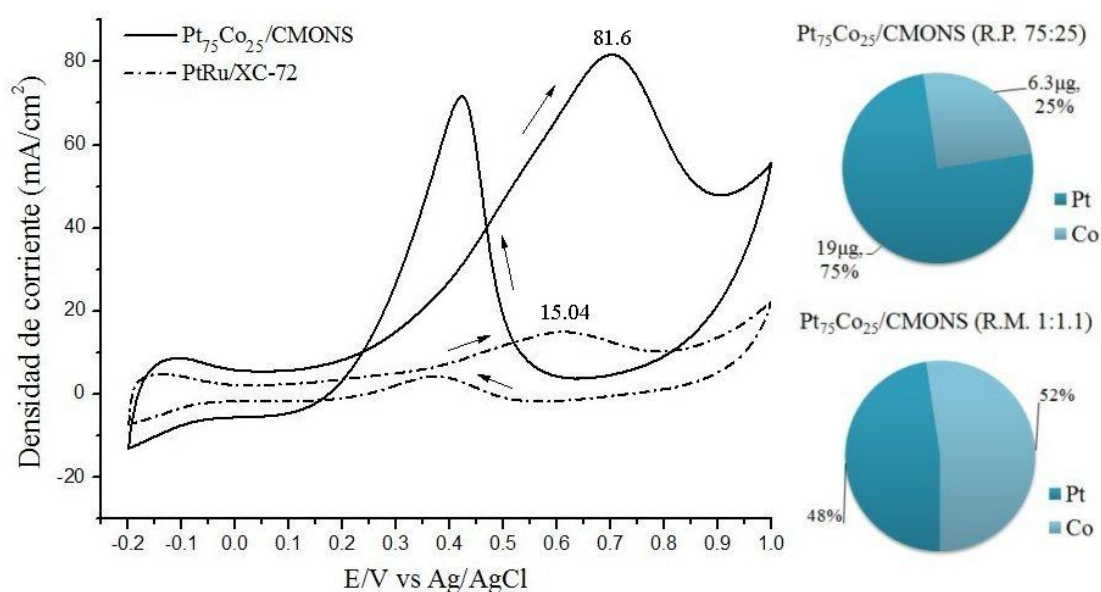
$Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ 

Figura 3.64. Voltamperogramas de  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$ .

La figura 3.64, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido <sup>[168]</sup>. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (81.6 mA/cm<sup>2</sup> a 0.7 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido al bajo TPNCPt (2.38 nm), a la CPtE que fue de 19 µg y a la relación molar 1:1.1 entre Pt y Co <sup>[140, 142]</sup>. El segundo pico (71.6 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[141]</sup>. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 1.14; el valor de este índice, se debe a una eliminación eficaz de las ECI y CO adsorbidos en el BDP, atribuida al Co en el mecanismo bi-funcional <sup>[103, 106, 139]</sup> y a la contribución del CMONS debida a sus grupos funcionales <sup>[21, 139, 146]</sup>.  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$  exhibe un PIOM igual a 0.08 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol <sup>[139]</sup>.

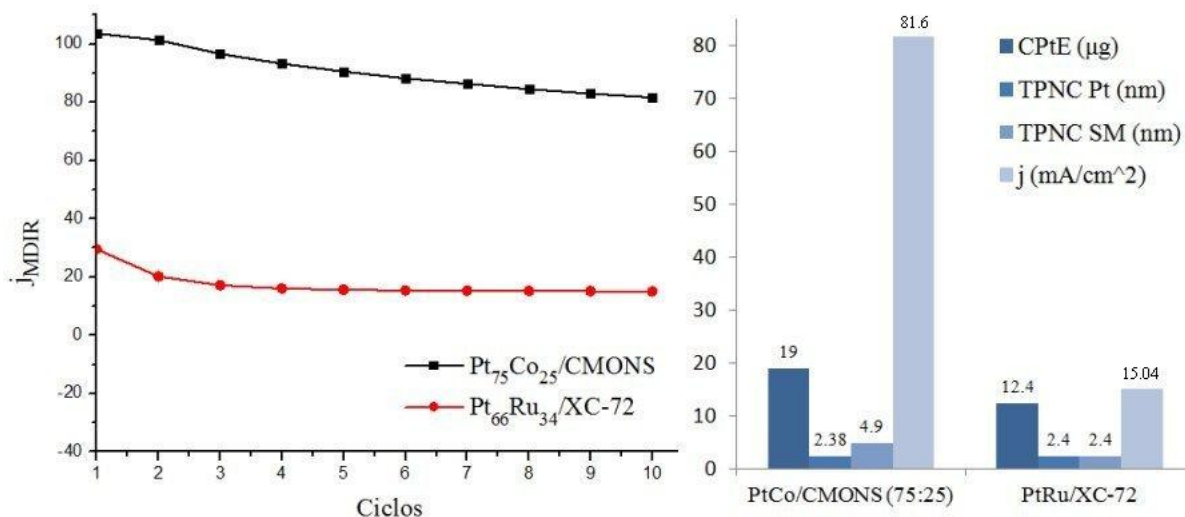


Figura 3.65. Para Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.65a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138], cabe señalar que la  $J_{MDIR}$  de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS se mantuvo mayor que la de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 en todos los ciclos. La figura 3.65b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNCPt (tabla 3.26) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los bajos valores de ambas magnitudes en el material Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS fueron decisivos para la generación de corriente [100, 140]. Ya que la densidad de corriente de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS fue 5.4 veces mayor que la del catalizador comercial, el catalizador basado en Pt y Co exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol. La tabla 3.26, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.26. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNCPt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> /CMONS	19	2.38	4.9	0.08	0.702	81.6	1.14
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

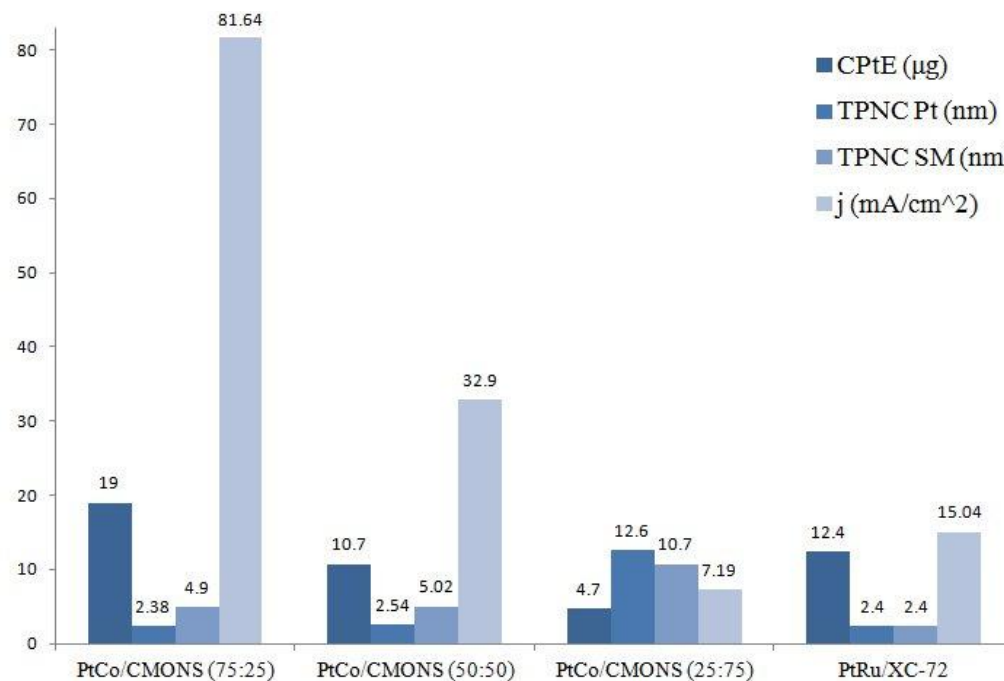


Figura 3.66. CPtE, TPNCPt, TPNC SM y j para Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 los electrocatalizadores bimetalicos basados en Pt y Co.

La figura 3.66, muestra la comparación del grupo de electro-catalizadores bimetalicos basados en el sistema enlazado PtCo soportado por el material CMONS y el electrocatalizador comercial Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. Se observa que el catalizador Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS no superó al catalizador comercial. Por otro lado, los catalizadores Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS generaron en la VC, mayores densidades de corriente que la generada por el catalizador comercial en las mismas condiciones de operación; esto es atribuido a las cargas de Pt y al tamaño de su nanocrystal, sin embargo, la gran diferencia entre las densidades de corriente puede ser explicada en términos de la contribución del soporte CMONS el cual exhibe una conductividad eléctrica, estructura ordenada y morfología tales que, facilitan el transporte de los electrones que fluyen a través de los catalizadores hacia el electrodo de trabajo y al fenómeno de difusión que ocurre con las ECI, CO, CO<sub>2</sub> y metanol, además de contribuir con el grupo funcional OH para oxidar al CO a CO<sub>2</sub>.



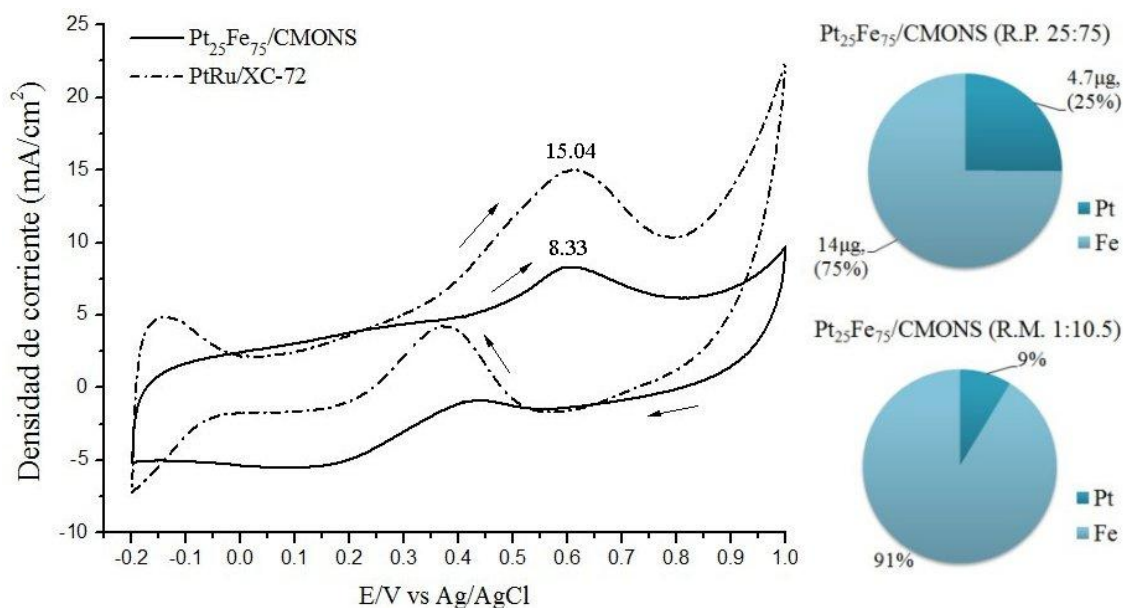
$Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$ 

Figura 3.67. Voltamperogramas de  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$ .

La figura 3.67 muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido [21, 118]. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (8.33 mA/cm<sup>2</sup> a 0.607 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente al elevado TPNCPt (19 nm), a la baja CPtE que fue de 4.7 µg [140, 142] y a la poca contribución del Fe en el mecanismo bi-funcional [21, 146]. El segundo pico (-0.86 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol [141]. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de -9.7; este valor indica que hubo muy poca acumulación de las ECI sobre la superficie del catalizador atribuido a la regeneración de las mismas hacia metanol, relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.93 V vs Ag/Cl en el BIP [99-100]. El proceso cuasi-reversible debido al Fe (figura 3.58) que se traslapa a la oxidación del metanol impidió la determinación del PIOM.

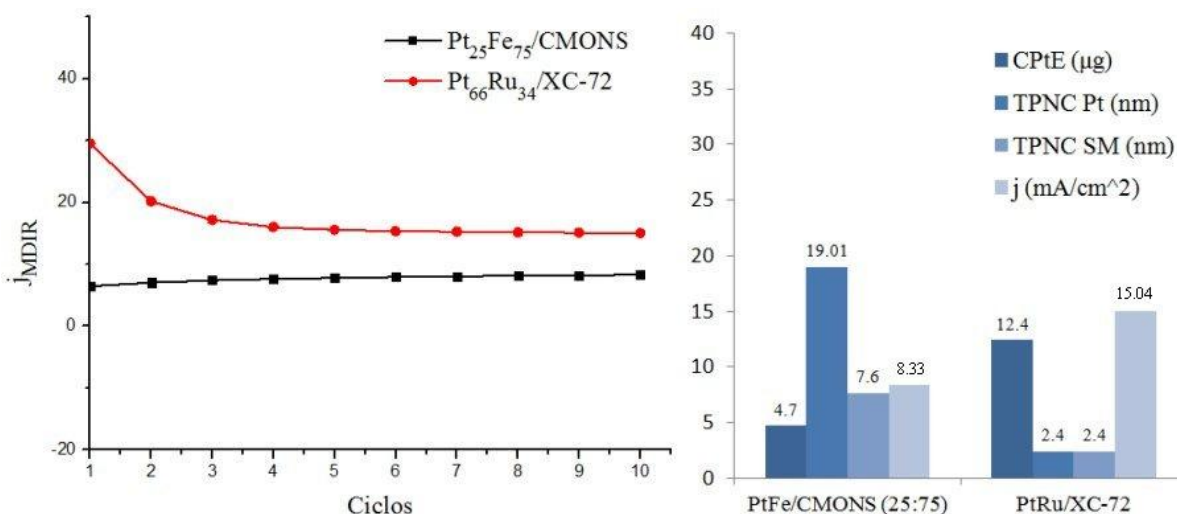


Figura 3.68. Para Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.68a)), en donde se observa que el material Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS exhibe una mayor estabilidad atribuida a su mejor capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo a 100 mV/s previo a la voltametría cíclica [138]. La figura 3.68b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNCPt (tabla 3.27) sobre la  $j_{MDIR}$  en el BDP; el elevado valor de TPNCPt en el material Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS inhibió parcialmente la generación de corriente [100, 140]. La densidad de corriente de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 fue 1.8 veces mayor que la de Pt<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>/CMONS por lo que el catalizador comercial exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol, que su contraparte en este análisis comparativo. La tabla 3.27, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.27. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNCPt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> /CMONS	4.7	19	7.6	-	0.607	8.33	-9.7
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

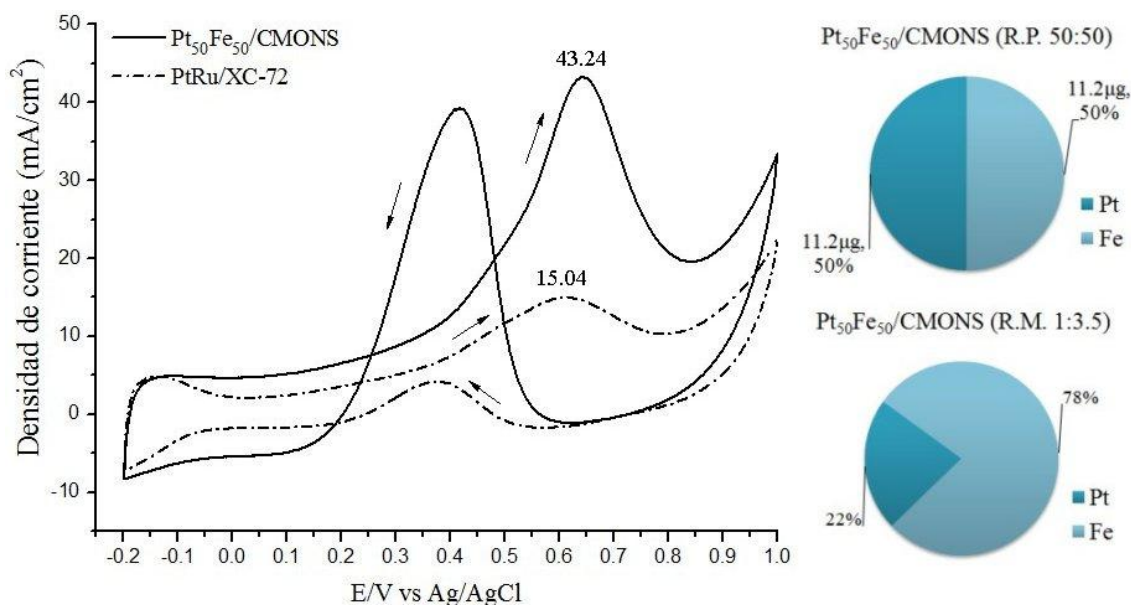
$Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$ 

Figura 3.69. Voltamperogramas de  $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$ .

La figura 3.69, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido [21, 118]. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero ( $43.2 \text{ mA/cm}^2$  a  $0.644 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido al bajo TPNCPt (6.7 nm), a la CPtE que fue de  $11.2 \mu\text{g}$  [140, 142] y a la relación molar 1:3.5 entre Pt y Fe. El segundo pico ( $39.2 \text{ mA/cm}^2$ ) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol [141]. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 1.1 y es debido a una eliminación eficaz de las ECI y CO adsorbidos en el BDP, atribuida al Fe en el mecanismo bi-funcional [103, 106, 139] y a la contribución del CMONS debida a sus grupos funcionales [21, 139, 146].  $Pt_{50}Fe_{50}/CMONS$  exhibe un PIOM igual a 0 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol [139].

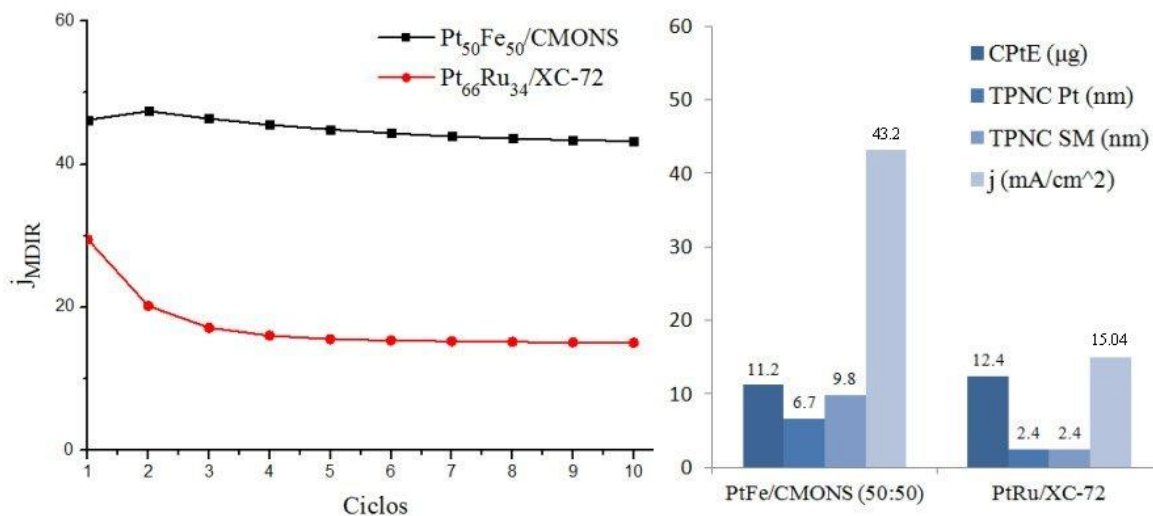


Figura 3.70. Para Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNC Pt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.70a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138], cabe señalar que la  $j_{MDIR}$  de Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS se mantuvo mayor que la de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 en todos los ciclos. La figura 3.70b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNC Pt (tabla 3.28) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los valores de ambas magnitudes en el material Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS fueron decisivos para la generación de corriente [100, 140]. Ya que la densidad de corriente de Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS fue 2.9 veces mayor que la del catalizador comercial, el catalizador basado en Pt y Fe exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol. La tabla 3.28, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.28. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNC Pt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	j (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> /CMONS	11.2	6.7	9.8	0	0.644	43.2	1.1
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

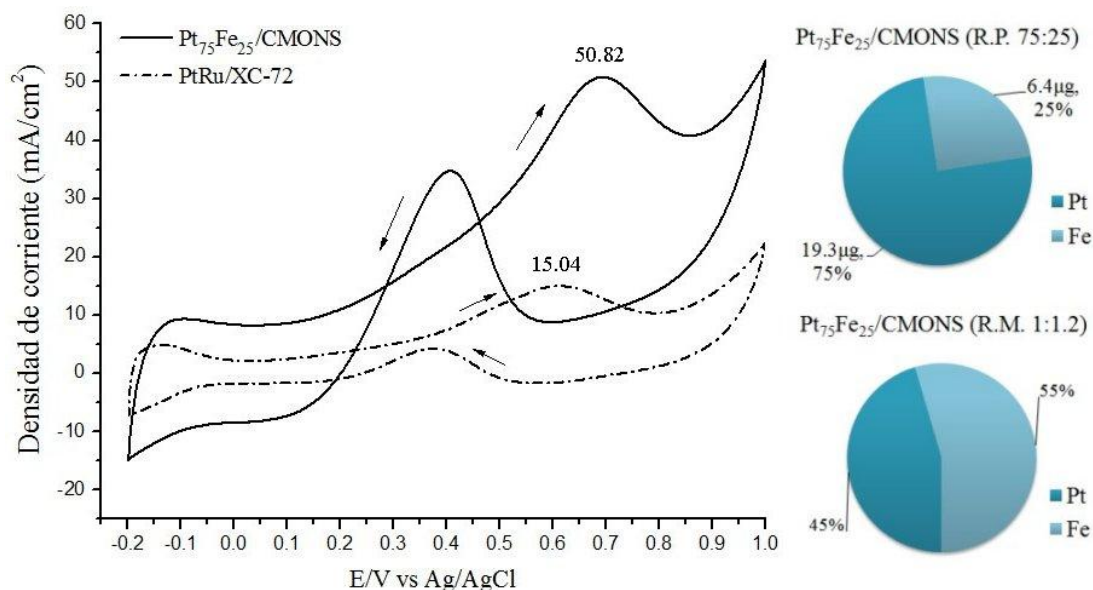
$Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$ 

Figura 3.71. Voltamperogramas de  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$ .

La figura 3.71, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido [21, 118]. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (50.8 mA/cm<sup>2</sup> a 0.693 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido al bajo TPNCPt (5.63 nm), a la CPtE que fue de 19.3 μg y a la relación molar 1:1.2 entre Pt y Fe [140, 142]. El segundo pico (34.8 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol [141]. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 1.46; el valor de este índice se debe a una eliminación eficaz de las ECI y CO adsorbidos en el BDP, atribuida al Fe en el mecanismo bi-funcional [103, 106, 139] y a la contribución del CMONS debida a sus grupos funcionales [21, 139, 146].  $Pt_{75}Fe_{25}/CMONS$  exhibe un PIOM igual a 0.06 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol [139].

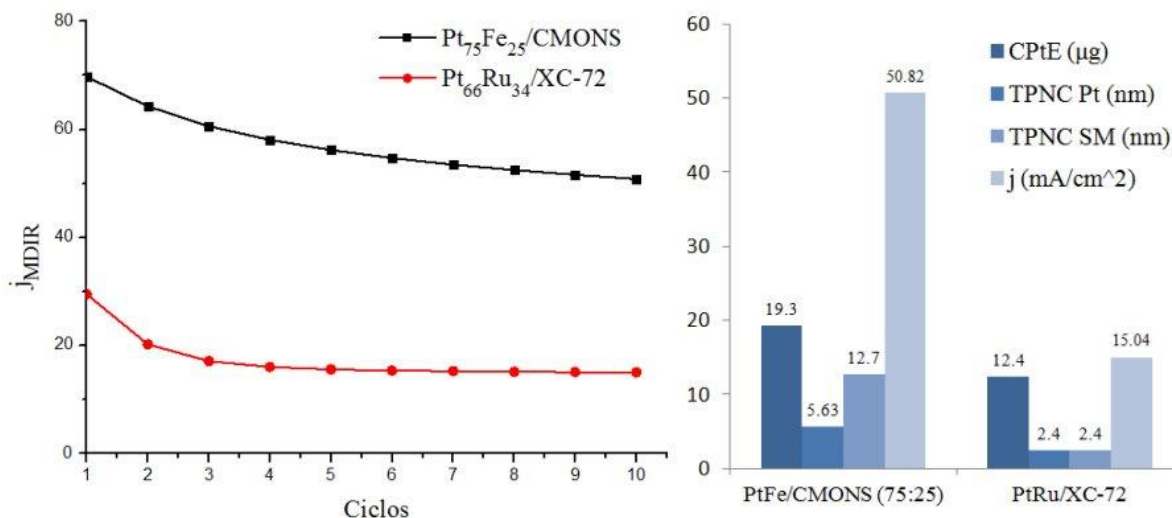


Figura 3.72. Para Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.72a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138], cabe señalar que la  $j_{MDIR}$  de Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS se mantuvo mayor que la de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 en todos los ciclos. La figura 3.72b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNCPt (tabla 3.29) sobre la  $j_{MDIR}$  en el BDP; los bajos valor del TPNCPt en el material Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS fueron decisivo para la generación de corriente [100, 140]. Ya que la densidad de corriente de Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS fue 3.4 veces mayor que la del catalizador comercial, el catalizador basado en Pt y Fe exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol. La tabla 3.29, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.29. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNCPt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>j<sub>MDIR</sub></sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>75</sub> Fe <sub>25</sub> /CMONS	19.3	5.6	12.7	0.06	0.693	50.8	1.46
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

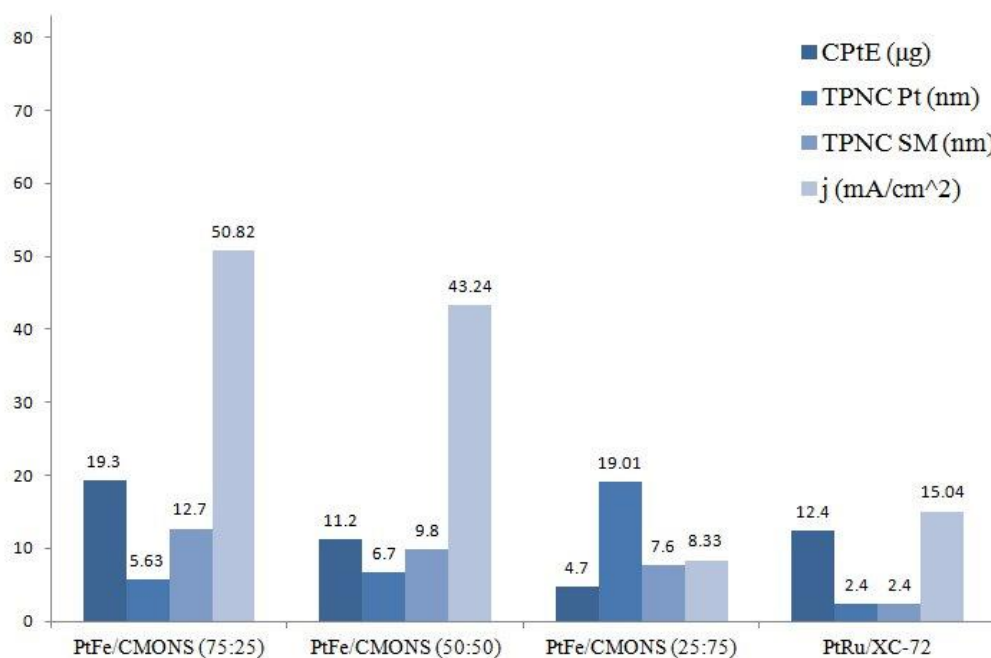


Figura 3.73. CPtE, TPNCPt, TPNC SM y j para Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 los electrocatalizadores bimetalicos basados en Pt y Fe.

La figura 3.73, muestra la comparación del grupo de electrocatalizadores bimetalicos basados en el sistema enlazado PtFe soportado por el material CMONS y el electrocatalizador comercial Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. Se observa que el catalizador Pt<sub>25</sub>Fe<sub>75</sub>/CMONS no superó al catalizador comercial. Por otro lado, los catalizadores Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS generaron en la VC, mayores densidades de corriente que la que obtuvo el catalizador comercial en las mismas condiciones de operación; esto es atribuido a las cargas de Pt y al tamaño de su nanocristal, sin embargo, la gran diferencia entre las densidades de corriente, puede ser explicada en términos de la contribución del soporte CMONS, el cual exhibe una conductividad eléctrica, estructura ordenada y morfología tales que, facilitan el transporte de los electrones que fluyen a través de los catalizadores hacia el electrodo de trabajo, y al fenómeno de difusión que ocurre con las ECI, CO, CO<sub>2</sub> y metanol, además de contribuir con el grupo funcional OH para oxidar al CO a CO<sub>2</sub>.

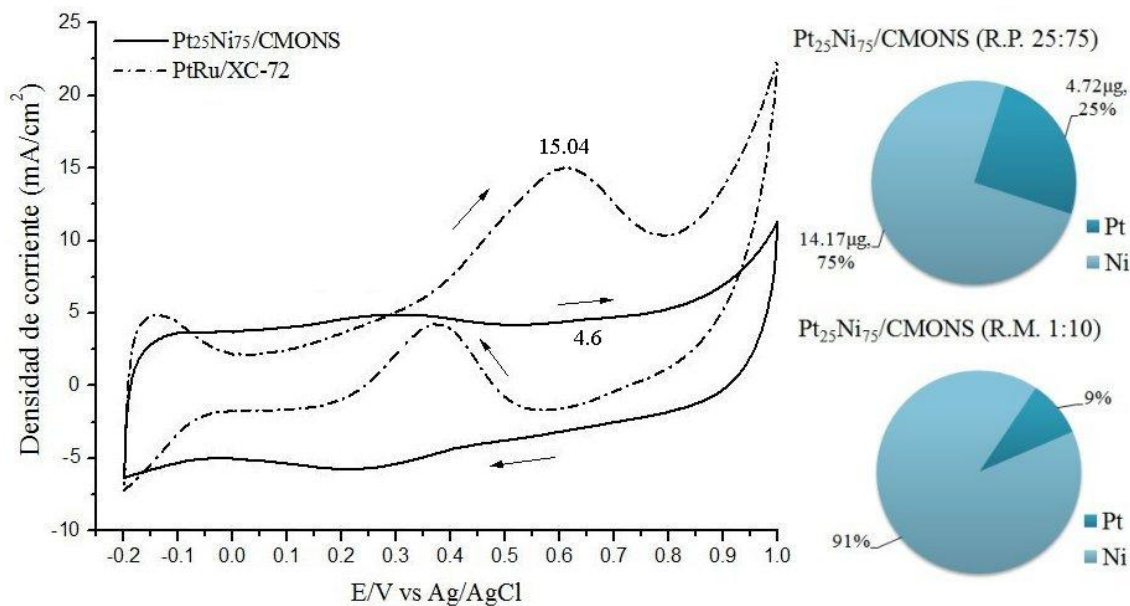
$Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$ 

Figura 3.74. Voltamperogramas de  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$ .

La figura 3.74 muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. Aunque el voltamperograma del material  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  en apariencia no muestra el típico comportamiento de la actividad electro-catalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido, un análisis minucioso revela que existen dos pequeñas variaciones de densidad de corriente anódicas; la primera (4.6 mA/cm<sup>2</sup> a 0.661 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación de cierta cantidad de metanol en el proceso primario, debida principalmente al elevado TPNCpT (11.9 nm), a la baja CPtE que fue de 4.7 μg<sup>[140, 142]</sup> y a la poca contribución del Ni en el mecanismo bi-funcional<sup>[21, 146]</sup>. La segunda (-4.22 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionada directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol<sup>[141]</sup>. Se piensa, que el proceso cuasi-reversible debido al Ni (figura 3.58) que se traslapa a la oxidación del metanol, inhibió la habilidad del Pt hacia la oxidación del metanol, además de impedir la determinación del PIOM para este material.



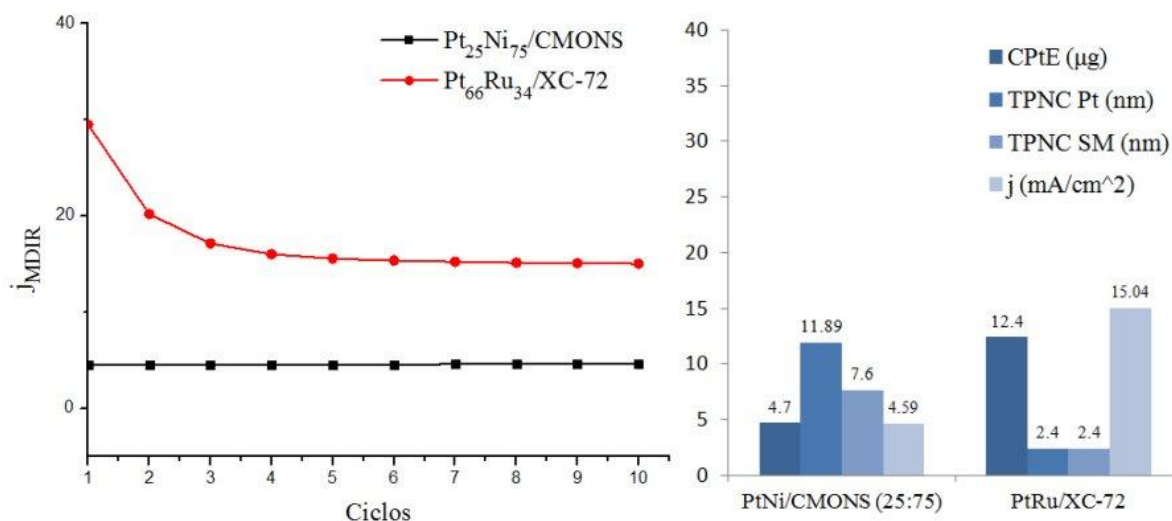


Figura 3.75. Para  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$ : a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNCPt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.75a)), en donde se observa que el material  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  exhibe una mayor estabilidad atribuida a su mejor capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo a 100 mV/s previo a la VC [138]. La figura 3.75b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNCPt (tabla 3.30) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los valores de ambas magnitudes en el material  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  inhibieron parcialmente la generación de corriente [100, 140]. La densidad de corriente de  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  fue 3.3 veces mayor que la de  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  por lo que el catalizador comercial exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol, que su contraparte en este análisis comparativo. La tabla 3.30, muestra algunas propiedades electroquímicas de  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$ :

Tabla 3.30. Propiedades electroquímicas de  $Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$

Material	CPtE ( $\mu g$ )	TPNCPt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	$V_{j_{MDIR}}$ (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{CO}$
$Pt_{25}Ni_{75}/CMONS$	4.7	11.9	7.6	-	0.661	4.6	-1.1
$Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

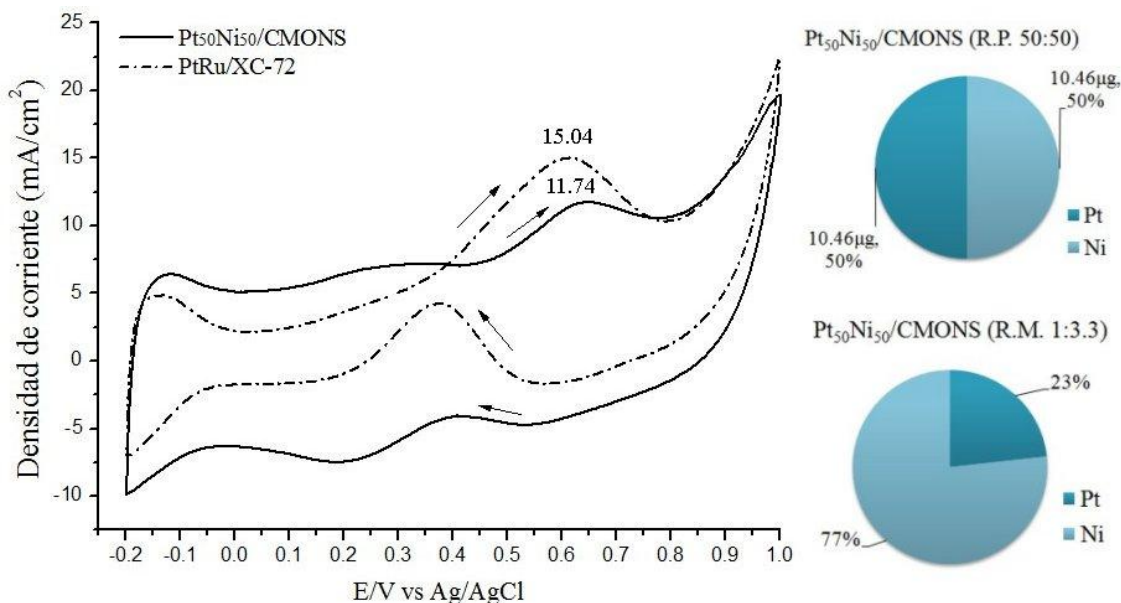
$Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$ 

Figura 3.76. Voltamperogramas de  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{25}Fe_{75}/CMONS$ .

La figura 3.76, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido [21, 143]. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (11.74 mA/cm<sup>2</sup> a 0.647 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido principalmente al TPNCPt (6.7 nm), a la CPtE que fue de 10.7 µg [140, 142] y a la contribución del Ni en el mecanismo bi-funcional [21, 146]. El segundo pico (-4.0 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol [141]. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de -2.93; este valor indica que hubo muy poca acumulación de las ECI sobre la superficie del catalizador atribuido a la regeneración de las mismas hacia metanol, relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.9 V vs Ag/Cl en el BIP [99-100]. El PIOM de  $Pt_{50}Ni_{50}/CMONS$  fue de 0 V vs Ag/AgCl.

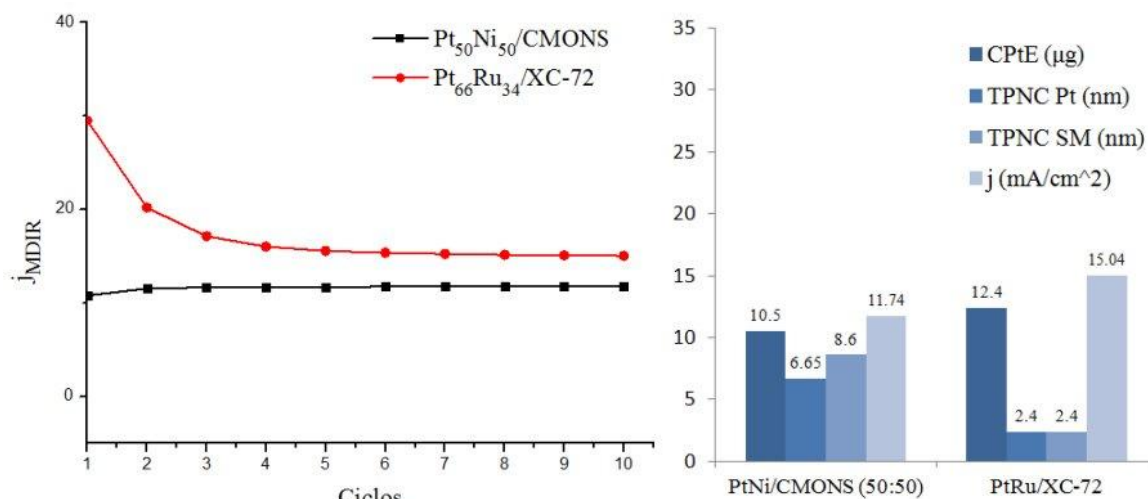


Figura 3.77. Para Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNC Pt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.77a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138]. La figura 3.77b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNC Pt (tabla 3.31) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; los valores de ambas magnitudes en el material Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS fueron decisivos para la generación de corriente [100, 140]. La densidad de corriente de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 fue 1.3 veces mayor que la de Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS por lo que el catalizador comercial exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol, que su contraparte en este análisis comparativo. La tabla 3.31, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.31. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72.

Material	CPtE (μg)	TPNC Pt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> /CMONS	10.5	6.65	8.6	0	0.678	11.74	-2.9
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

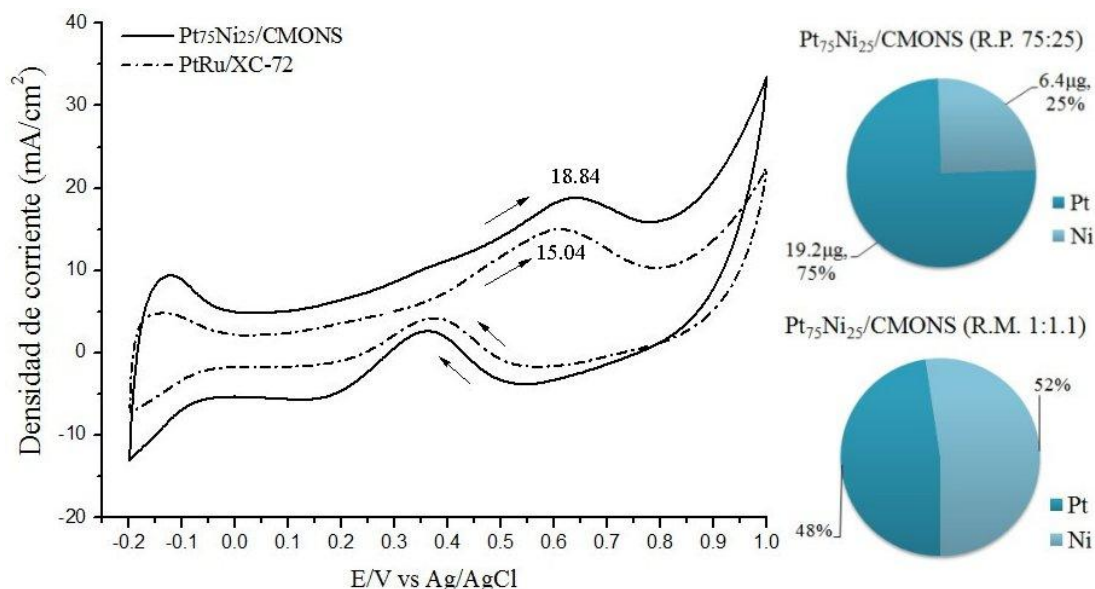
$Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$ 

Figura 3.78. Voltamperogramas de  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$  y  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30mV/s y relaciones molar y en peso de  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$ .

La figura 3.78, muestra el comparativo entre los voltamperogramas del material  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$  y el catalizador comercial  $Pt_{66}Ru_{34}/XC-72$  a 30 mV/s. El voltamperograma del material  $Pt_{75}Ni_{25}/CMONS$  muestra el típico comportamiento de la actividad electrocatalítica relativa al proceso de electro-oxidación del metanol en medio ácido <sup>[100]</sup>. Exhibe además, dos picos anódicos de densidad de corriente; el primero (18.8 mA/cm<sup>2</sup> a 0.641 V vs Ag/AgCl), correspondiente al BDP, se atribuye a la oxidación del metanol en el proceso primario, debido al bajo TPNCPt (4.3 nm), a la CPtE que fue de 19.2 μg y a la relación molar 1:1.1 entre Pt y Co <sup>[140, 142]</sup>. El segundo pico (71.6 mA/cm<sup>2</sup>) está relacionado directamente con la oxidación de las ECI y CO en el proceso adicional del metanol <sup>[141]</sup>. El índice  $I_{CO}$ , tuvo un valor de 6.96; este valor indica que hubo muy poca acumulación de las ECI sobre la superficie del catalizador atribuida a la regeneración de las mismas hacia metanol, relacionada con el cambio de sentido en el flujo de electrones que viajan a través del electrodo de trabajo y que ocurre alrededor de 0.83 V vs Ag/Cl en el BIP <sup>[99-100]</sup>.  $Pt_{75}Co_{25}/CMONS$  exhibe un PIOM igual a 0.03 V vs Ag/AgCl y es atribuido a la capacidad que tiene el Pt en romper los enlaces C-H en las moléculas de metanol <sup>[139]</sup>.

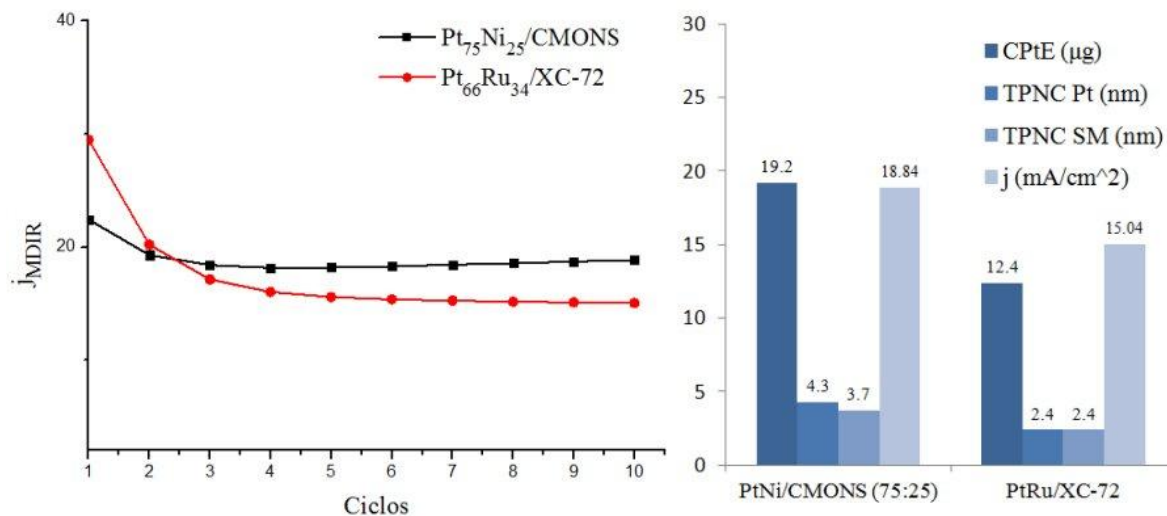


Figura 3.79. Para Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72: a) Variación de  $j_{MDIR}$  vs número de ciclos, b) Influencia de CPtE y TPNC Pt sobre la densidad de corriente  $j$ .

Para analizar la estabilidad del electro-catalizador Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS respecto de la densidad de corriente  $j$ , se graficó ésta para ambos catalizadores, con respecto al número de ciclos (figura 3.79a)), en donde se observa para ambos materiales, una estabilidad similar atribuida a la capacidad para eliminar los residuos de impurezas que no fueron eliminadas en la limpieza del electrodo previa a la voltametría cíclica [138], cabe señalar que a partir del tercer ciclo, la  $j_{MDIR}$  de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS se mantuvo mayor que la de Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. La figura 3.79b), muestra la influencia que ejercen la CPtE y el TPNC Pt (tabla 3.32) sobre  $j_{MDIR}$  en el BDP; la baja intensidad de corriente puede atribuirse al bloqueo parcial de los sitios activos del Pt. Ya que la densidad de corriente de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS fue 1.25 veces mayor que la del catalizador comercial, el catalizador basado en Pt y Ni exhibe una mayor actividad electro-catalítica respecto de la oxidación del metanol. La tabla 3.32, muestra algunas propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72:

Tabla 3.32. Propiedades electroquímicas de Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS y Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72

Material	CPtE (μg)	TPNC Pt (nm)	TPNC SM (nm)	PIOM (V)	V <sub>JMDIR</sub> (V)	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>CO</sub>
Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub> /CMONS	19.2	4.3	3.7	0.03	0.641	18.8	6.96
Pt <sub>66</sub> Ru <sub>34</sub> /XC-72	12.4	2.4	2.4	0.024	0.612	15.04	3.5

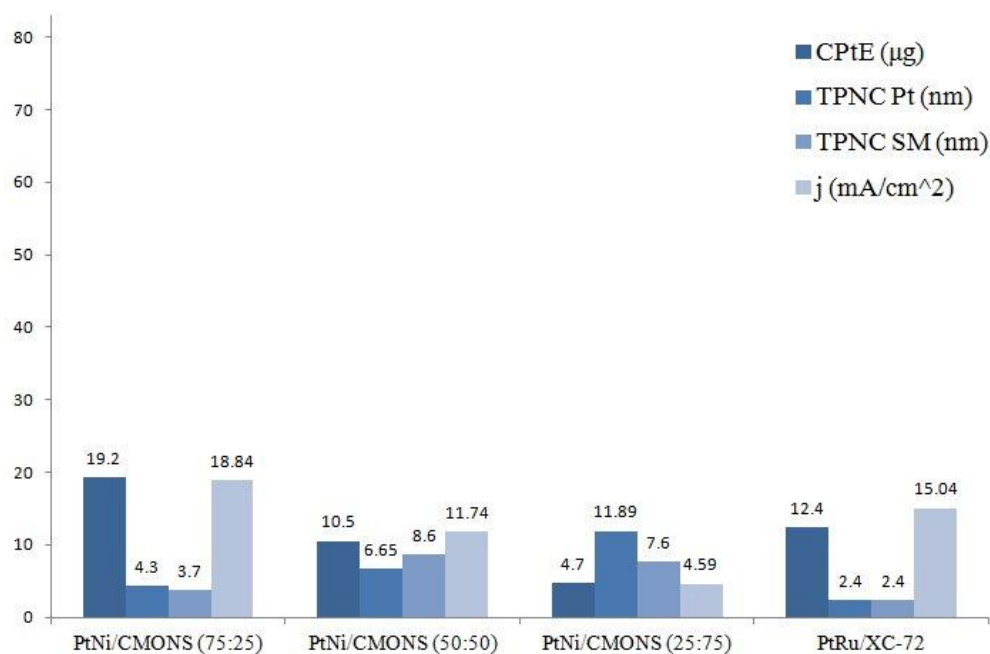


Figura 3.80. CPtE, TPNCPt, TPNCsM y j para Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72 los electro-catalizadores bimetalicos basados en Pt y Ni.

La figura 3.80, muestra la comparación del grupo de electro-catalizadores bimetalicos basados en el sistema enlazado PtNi soportado por el material CMONS y el electro-catalizador comercial Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72. Se observa que los catalizadores Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/CMONS no superaron al catalizador comercial. Por otro lado, la actividad electro-catalítica del catalizador Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS fue ligeramente mayor que la del catalizador comercial. La baja producción de corriente por parte de los catalizadores basados en Pt y Ni puede ser explicada en términos de una interacción conjunta entre el soporte CMONS y la fase cristalina hexagonal del Ni con el platino, de tal forma que pudo haber ocurrido, gracias a la movilidad de las nanopartículas sobre la superficie del soporte, una cambio significativo en el orbital híbrido spd del Pt, alterando su estructura electrónica y provocando un bloqueo parcial de los sitios activos del mismo <sup>[178]</sup>.

## CONCLUSIONES

Las técnicas de caracterización que se aplicaron a los materiales del presente proyecto, revelaron que todos fueron sintetizados exitosamente. Se obtuvo el material SBA-15 con un alto grado de pureza respecto de los elementos Si y O<sub>2</sub>, cuya morfología y estructura fueron típicas de los materiales mesoporosos con un alto grado en la organización mesoscópica hexagonal plana con alta simetría del grupo espacial p6mm y cuyo diámetro de mesoporo fue el necesario para que este material sirviera en el proceso de nanomoldeo.

El carbono mesoporoso ordenado (CMONS) sintetizado mediante el método de nanomoldeo, usando azúcar refinada y SBA-15 como molde duro, reunió las propiedades fisicoquímicas, estructurales y eléctricas para servir de soporte a los metales de transición Pt, Co, Fe y Ni y las combinaciones bimetálicas PtCo, PtFe y PtNi.

Del total de electro-catalizadores, solo los materiales Pt/CMONS y aquellos basados en PtCo, PtFe y PtNi exhibieron actividad electro-catalítica respecto de la electro-oxidación del metanol en las condiciones de operación de la voltametría cíclica aplicada a estos materiales. De los cuales Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/CMONS, Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/CMONS y Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/CMONS fueron superiores al catalizador comercial Pt<sub>66</sub>Ru<sub>34</sub>/XC-72.

Por otro lado, el material Pt/CMONS, fue superior al catalizador comercial Pt/XC-72 ya que mostró una mayor tolerancia hacia las especies carbonosas incluyendo CO, que envenenan a la superficie del Pt.

Finalmente, se confirmó la suma importancia de la estructura cristalina de los metales impregnados y de los parámetros CPtE, TPNCPt y TPNCsM en la generación de corriente en el proceso de oxidación del metanol.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Smith Z. A., Taylor K.D., “*Renewable and Alternative Energy Resources: A Reference Handbook*”, Published by ABC-CLIO, (2008), 1-8
- [2] “*Global Trends in Sustainable Energy Investment 2010*”, Published by United Nations Environment Programme and New Energy Finance, (2010)
- [3] Davis B. J., “*Hydrogen Fuel*”, Published by Infobase, (2010), 4-24
- [4] McGrath K.M., Surya Prakash G.K., Olah G.A., “*Direct Methanol Fuel Cells*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 10, No.7, (2004), 1063-1080
- [5] Williams M., Quedenfeld H., “*Fuel Cell Handbook*”, 7<sup>th</sup> Edition, published by EG&G Technical Services, Inc. and U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, (2004), p. 25
- [6] 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, Consultado el 8 de Agosto del 2013, disponible en: <http://vmw11.iie.org.mx/sitioIIE/sitio/indice.php>
- [7] “*Fuel Cells*”, Artículo publicado en el sitio web Alternative Energy News, Accedido el 2 de Octubre del 2013, disponible en: <http://www.alternative-energy-news.info/>
- [8] 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)
- [9] Basri S., Kamarudin S.K., “*Process System Engineering in Direct Methanol Fuel Cell*”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 10, (2011), 6219-6236,
- [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] Tarascon J.M., “*Piles à Combustible et les Différentes Filières*”, Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société, Chaire annuelle – Année académique 2010-2011, (2011)
- [12] 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)
- [13] Ramirez Morales N., Izaguirre Maya G., Trujillo Sanchez N.F., “*Modelado de una Celda de Combustible tipo PEM*”, Culcyt, Año 7, No 40-41, (2010), pág. 132
- [14] U.S. Department of Energy (DOE) by the National Renewable Energy Laboratory (NREL), “*Renewable Energy: An Overview*”, DOE/GO-102001-1102 FS175, March 2001. Available: <http://www.nrel.gov/docs/fy01osti/27955.pdf>
- [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] “*Methanol Overview*”, Artículo publicado en el sitio web the chemical company, Accedido el 10 de Octubre del 2013, disponible en: <http://www.thechemco.com/chemical/methanol/>
- [17] 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>



- [18] 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*, Volume 16, Issue 2, (2007), 162-166
- [19] 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*, Volume 576, Issue 2, (2005), 305-313
- [20] 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*, Volume 50, Issues 2–3, (2004), 787-790
- [21] 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*, Volume 188, Issue 2, (2009), 347-352
- [22] Jeng K.T., Chien Ch.Ch., et al., “Performance of Direct Methanol Fuel Cell Using Carbon Nanotube-Supported Pt–Ru Anode Catalyst with Controlled Composition”, *Journal of Power Sources*, Volume 160, Issue 1, (2006), 97-104
- [23] Hogarth M. P., Hards G. A., “Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances and Further Requirements”, *Platinum Metals Rev.*,40,(4), (1996), 150
- [24] Zhang J., Zhang L., Liu H., Sun A., Liu R.S., “Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion”, John Wiley & Sons, (2011), 701-703
- [25] Appleby, A. J. “Electrocatalysis and Fuel Cells”, *Catalysis Reviews*, 4:1, (1971), 221-244
- [26] Khanna V.K., “Nanosensors: Physical, Chemical, and Biological”, Illustrated Edition, CRC Press, (2011), 456
- [27] Bagotsky V.S., “Fundamentals of Electrochemistry”, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, (2005), 522
- [28] 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, No. 2, (2004), 101–112
- [29] 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*, Volume 51, Issue 4, (2005), 754-763
- [30] Liu H., Zhang J., “Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells”. Edited WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009), 1-2
- [31] Acres G.J.K., Frost J.C., Hards G.A., Potter R.J., Ralph T.R., Thompsett D., Burstein G.T., Hutchings G.J., “Electrocatalysts for Fuel Cells”, *Catalysis Today*, Volume 38, Issue 4, (1997), 393-400
- [32] 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
- [33] 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, No. 8, (2002), 3233-3240
- [34] 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*, Volume 170, Issue 1, (2007), 28-37

- [35] 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
- [36] Yamamoto T., Tryk, D.A., Hashimoto K. Fujishima A., Okawa M., "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in the Micropores of Activated Carbon Fibers", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 9, (2000), 3393-3400
- [37] 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*, Volume 169, Issue 1, (2007), 59-64
- [38] Zhang J., "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Illustrated Edition, Springer, (2008), 487
- [39] Fuller T., Hartnig C., et al., "Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Electrochemical Society Transactions*: Volume 25, Issue 1, (2009), 1252
- [40] Lyons M.E.G., "Mediated Electron Transfer at Redox Active Monolayers", *Sensors*, 1, (2001), 215-228
- [41] 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
- [42] Wang H., Ji S., et al., "Pt decorated PdFe/C: Extremely High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, (2012), 3390 - 3398
- [43] Ye F., Cao X., et al., "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
- [44] Winjobi O., Zhang Zh., et al., "Carbon Nanotube Supported Platinum-Palladium Nanoparticles for Formic Acid Oxidation", *Electrochimica Acta*, Vol.55, (2010), 4217-4221
- [45] Lee S., Park K., et al., "Nanoparticle Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 149, (2002), A1299-A1304
- [46] Sebastián D., Suelves I., et al., "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
- [47] "Platinum: Most Widely Traded Of The Platinum Group Metals", Artículo publicado en el sitio web: Silver Price Today. Imagen extraída el 15 de Octubre del 2013, disponible en: <http://silverpricetoday.biz/precious-metals-2/platinum-most-widely-traded>
- [48] Yinon B., Chemical Element.com - Platinum. Jan. 15, 2013, Available in: <http://www.chemicalelements.com/elements/pt.html>
- [49] WebElements Periodic Tables. <http://www.webelements.com/> (accessed 15 Jan 2013)
- [50] Van Santen R.A., Van Leeuwen P.W.N.M., Moulijn J.A., "Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis, Volume 79", 2<sup>nd</sup> Illustrated Edition, Elsevier, (1993), 19-20
- [51] Hart A.B. "Dimensions of the Cells: A Panacea in Perspective", *New Scientist Magazine*, Reed Business Information, Vol. 20, No. 370, (1963), 750

- [52] Blomen J.M.J., Mugerwa M.N., “*Fuel Cell Systems*”, Illustrated Edition, The EPRI power system engineering series, Springer, (1994), 21
- [53] Bard A.J., Inzelt G., Scholz F., “*Electrochemical Dictionary*”, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer, (2012)
- [54] 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>
- [55] Pandiya H., Gupta B.D., Mani R.P., Kumar A., “*Goel's Engineering Chemistry, Theory and Practicals*”, 1<sup>st</sup> Edition, Goel Publishing House Meerut, (2008), 91
- [56] Antolini E., “*Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts*”, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 88, Issues 1–2, (2009), 1-24
- [57] Tseung A.C.C., Hobbs B.S., “*Platinum Metals Review, Volumes 13-14*”, Johnson, Matthey & Company, (1969), 146
- [58] 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
- [59] Joo S.H., Pak Ch., et al., “*Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances*”, Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 4, (2006), 1618-1626
- [60] Santasalo-Aarnio A., Borghei M., et al., “*Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell*”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 4, (2012), 3415-3424
- [61] Kim Y.I., Soundararajan D., et al., “*Electrocatalytic Properties of Carbon Nanofiber Web-Supported Nanocrystalline Pt Catalyst as Applied to DirectMethanol Fuel Cell*”, International Journal of Electrochemical Science, 4, (2009), 1548–1559
- [62] Gogotsi Y., “*Carbon Nanomaterials*”, Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, (2006)
- [63] National Research Council (U.S.) Committee on Superhard Materials, “*Status and applications of diamond and diamond-like materials: an emerging technology*”, 2<sup>nd</sup> Illustrated Edition, National Academies, (1990), 54
- [64] Balandin A.A., “*Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials*”, Nature Materials, Vol 10, Macmillan Publishers Limited, (2001), 569-579
- [65] Philip Wong H.S., Akinwande D. , “*Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*”, Illustrated Edition, Cambridge University Press, (2010), 48-51
- [66] Choi W., Lee J.W., “*Graphene: Synthesis and Applications*”, Illustrated Edition, CRC Press, (2012)
- [67] Binns Ch., “*Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*”, John Wiley & Sons Inc, Hoboken New Jersey, (2010), 55
- [68] Hirsch A., Brettreich M., “*Fullerenes*”, John Wiley & Sons, (2006)
- [69] “*Allotropes of Carbon*”, Información publicada en Electrographite Carbon Co. (Pty) Ltd., Accedido el 10 de Abril del 2013, disponible en: <http://www.electrographite.co.za>
- [70] Iijima S., “*Helical Microtubules of Graphitics Carbon*”, Nature, Vol. 354, (1991), 56-58

- [71] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., “*Physics of Carbon Nanotubes*”, Carbon, Vol. 33, No. 7, (1995), 883-891
- [72] Hong S. Myung S., “*Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility*”. Nature Nanotechnology Vol. 2 (4), (2007), 207–208
- [73] Poole Ch.P., Owens F.J., “*Introducción a la Nanotecnología*”, Versión Española, Editorial Reverté S.A., (2007), 125
- [74] Lebedkin S. et al, “*Single-wall Carbon Nanotubes with Diameters Approaching 6 nm Obtained by Laser Vaporization*”, Carbon, Vol. 40 (3), (2002), 417-423
- [75] Prasek J., Drbohlavova J., et al., “*Methods for Carbon Nanotubes Synthesis—Review*”, Journal of Materials Chemistry, 21, (2011), 15872–15884
- [76] Fu Q., Huang Sh., Liu J., “*Chemical Vapor Depositions of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalyzed by Uniform Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoclusters Synthesized Using Diblock Copolymer Micelles*”, J. Phys. Chem. B, 108, (2004), 6124-6129
- [77] 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, Volume 112, Issues 2–3, (2004), 147-153
- [78] González E., González F., “*Síntesis por Radiación con Microondas de Nanotubos de Carbon*”, UNIVERSITAS SCIENTIARUM, Vol. 13 N° 3, (2008), 258-266
- [79] Motshekga, S. C., et al., “*An Easy Two-Step Microwave Assisted Synthesis of SnO<sub>2</sub>/CNT Hybrids*”, Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 32, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2011)
- [80] Hsieh Ch., Lin J., Wei J., “*Deposition and Electrochemical Activity of Pt-Based Bimetallic Nanocatalysts on Carbon Nanotube Electrodes*”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, (2009), 685-693
- [81] Jeng K., et al, “*Performance of Direct Methanol Fuel Cell using Carbon Nanotube-Supported Pt–Ru Anode Catalyst with Controlled Composition*”, Journal of Power Sources, Vol. 160(29), (2006), 97-104
- [82] Zhang J., Liu H., “*Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*”, Illustrated Edition, John Wiley & Sons, (2005)
- [83] Kelsall R., Hamley I.W., Geoghegan M., “*Nanoscale Science and Technology*”, John Wiley & Sons Ltd., (2005), 331-334
- [84] Guldi D.M., Martín N., “*Carbon Nanotubes and Related Structures*”, Illustrated Edition, John Wiley & Sons Ltd., (2010), 321-341
- [85] 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
- [86] Hoffmann F., et al., “*Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials*”, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 45, (2006), 3216-3220
- [87] Azimov F., et al., “*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
- [88] 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), 5109-14

- [89] 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
- [90] Zhao D., et al., “*Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*”, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 120, (1998), 6024-6036
- [91] Ryo 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
- [92] F. Han, et al., “*Fabrication of Superior-Performance SnO<sub>2</sub>@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
- [93] Kawasaki S., et al., “*Preparation of Carbon Nanotubes by Using Mesoporous Silica*”, *Materials Research Society Symp. Proc.* Vol. 675, (© 2001), w3.2.1- w3.2.5
- [94] Yuan D. S., Zeng J., Chen J., Liu Y., “*Highly Ordered Mesoporous Carbon Synthesized via in Situ Template for Supercapacitors*”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 4, (2009), 562-570
- [95] 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*, 14: (2006), 585-594
- [96] 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 No.4, (2006), 425-433
- [97] Beden B., Lamy C., Bewick A., “*Oscillatory Kinetics in the Electrochemical Oxidation of Formate Ions During the Deposition of Rhodium Electrode: Part II. Mechanistic Considerations*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 121, (1981), 115-124
- [98] Ralph T.R., Hogarth M.P., “*Catalysis for Low Temperature Fuel Cells PART II: THE ANODE CHALLENGES*”, *Platinum Metals Review*, 46, (3), (2002), 117-135
- [99] Iwasita T., “*Electrocatalysis of Methanol Oxidation*”, *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issues 22-23, (2002), 3663-3674
- [100] Hamnett A., “*Mechanism and Electrocatalysis in the Direct Methanol Fuel Cell*”, *Catalysis Today*, Volume 38, Issue 4, (1997), 445-457
- [101] Gojković S.L.J., Vidaković T.R., Đurović D.R., “*Kinetic Study of Methanol Oxidation on Carbon-Supported PtRu Electrode*”, *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 24, (2003), 3607-3614
- [102] Janssen M.M.P., Moolhuysen J., “*Binary Systems of Platinum and a Second Metal as Oxidation Catalysts for Methanol Fuel Cells*”, *Electrochimica Acta*, Volume 21, Issue 11, (1976), 869-878
- [103] Watanabe M., Furuuchi Y., Motoo S., “*Electrocatalysis by Ad-atoms: Part XIII. Preparation of ad-electrodes with Tin ad-atoms for Methanol, Formaldehyde and Formic Acid Fuel Cells*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 191, Issue 2, (1985), 367-375
- [104] Bittins-Cattaneo B., Iwasita T., “*Electrocatalysis of Methanol Oxidation by Adsorbed Tin on Platinum*”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 238, Issues 1-2, (1987), 151-161

- [105] Bagotzky V.S., Vassiliev Yu.B., Khazova O.A., “Generalized Scheme of Chemisorption, Electrooxidation and Electrodreduction of Simple Organic Compounds on Platinum Group Metals”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 81, Issue 2, (1977), 229-238
- [106] Goodenough J.B., Hamnett A., Kennedy B.J., Manoharan R., Weeks S.A., “Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt + Ru anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*”, Volume 240, Issues 1–2, (1988), 133-145
- [107] Aricò A.S., Antonucci V., et al., “Methanol Oxidation on Carbon-Supported Platinum-tin Electrodes in Sulfuric Acid”, *Journal of Power Sources*, Volume 50, Issue 3, (1994), 295-309
- [108] Dipti S.S., Chung U.C., Chung W.S., “Carbon Supported Pt-Ni Nanoparticles as Catalysts in Direct Methanol Fuel Cells”, *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 2. (2009), 521-528
- [109] Nagabhushana K.S., et al., “Preparation, Characterization and Properties of Pt-Cu Co-reduced and Pt-on-Cu Skin Type Bimetallic Carbon-Supported (Vulcan XC72) Electrocatalysts”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 9, (2006), 73-81
- [110] 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
- [111] “28 Ni Nickel”, Información publicada en el sitio web: Hi-Res Images of Chemical Elements. Virtual Museum, Imagen extraída el 12 de Abril del 2013, disponible en: <http://images-of-elements.com/nickel.php>
- [112] Yinon B., Chemical Element.com - Nickel. Jan. 18, 2013, Available in: <http://www.chemicalelements.com/elements/ni.html>
- [113] Crundwell F., Moats M., Ramachandran V., Robinson T., Davenport W.G., “Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals”, Elsevier Ltd., (2011), 21, 575-583
- [114] Zhang Z., Xin L., Sun K., Li W., “Pd-Ni Electrocatalysts for Efficient Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Electrolyte”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 20, (2011), 12686-12697
- [115] “26 Fe iron”, Información publicada en el sitio web: Hi-Res Images of Chemical Elements. Virtual Museum, Imagen extraída el 12 de Abril del 2013, disponible en: <http://images-of-elements.com/iron.php>
- [116] Yinon B., Chemical Element.com - Iron. Oct. 31, 2013, Available in: <http://www.chemicalelements.com/elements/fe.html>
- [117] Lindström B., Pettersson L. J., “A Brief History of Catalysis”, *CATTECH*, Vol. 7, Issue 4, (2003), 130-138
- [118] Watanabe M., Zhu Y., Uchida H., “Oxidation of CO on a Pt-Fe Alloy Electrode Studied by Surface Enhanced Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104 (8), (2000), 1762–1768
- [119] Jeon M. K. et al., “Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>M<sub>10</sub>/C (M = Fe, Co, and Ni) Catalysts for Methanol Electro-Oxidation”, *Catalysis Today* Vol. 132, (2008), 123–126
- [120] “27 Co Cobalt”, Información publicada en el sitio web: Hi-Res Images of Chemical Elements. Virtual Museum, Imagen extraída el 12 de Abril del 2013, disponible en: <http://images-of-elements.com/cobalt.php>
- [121] B., Chemical Element.com - Cobalt. Jan. 19, 2013, Available in: <http://www.chemicalelements.com/elements/co.html>

- [122] National Research Council (U.S.). Ad Hoc Committee on Critical Materials Technology in the Energy Program, “*Materials technology in the near-term energy program: report of the Ad Hoc Committee on Critical Materials Technology in the Energy Program, Commission on Sociotechnical Systems*”, National Academie of Science, Washington D.C., (1974), 84-85
- [123] Franklin A.D., United States. National Bureau of Standards, National Science Foundation (U.S.), United States. Energy Research and Development Administration, “*Electrocatalysis on non-metallic surfaces: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards*”, U.S. Dept. of Commerce, The Bureau : [for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.], (1976), 289-295
- [124] Li W., Chen Z., Xu L., Yan Y., “*A Solution-Phase Synthesis Method to Highly Active Pt-Co/C Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cell*”, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 9, (2010), 2534-2540
- [125] Morales-Acosta D., Morales-Acosta M.D., Godinez L.A., Álvarez-Contreras L., Duron-Torres S.M., Ledesma-García J., Arriaga L.G., “*PdCo Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst in a Microfluidic Formic Acid Fuel Cell*”, Journal of Power Sources, Volume 196, Issue 22, (2011), 9270-9275
- [126] 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 No.23, (2012), 3071-3079
- [127] Alayoglu S., Eichhorn B., “*Rh-Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core-Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles*”, Journal of the American Cchemical Society, Vol. 130, (2008), 17479–17486
- [128] Kaya S., Üner D., “*CO Oxidation over Mono and Bi-Metallic Sequentially Impregnated Pd-Pt Catalysts*”, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 32, (2008), 645-52
- [129] Khani H., Moradi O., “*Influence of Surface Oxidation on the Morphological and Crystallographic Structure of Multi-Walled Carbon Nanotubes via Different Oxidants*”, i Journal Of Nanostructure in Chemistry, 3:73, (2013), 1-8
- [130] Zhang J., et al., “*Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*”, Journal of Physical Chemistry B Vol. 107, (2003), 3712-3718
- [131] 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)
- [132] Stuart B.H., “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*”, Published by John Wiley & Sons Ltd., England, 2004
- [133] Durón-Torres S. M., et al., “*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
- [134] 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
- [135] Weidner J., “*Battery/Energy Technology (General)*”, Illustrated Edition, Published by The Electrochemical Society, (2008), 93-100
- [136] Gogotsi Y., “*Nanomaterials Handbook*”, Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, (2006)
- [137] Neto A.O., et al., “*Preparation of PtRu/C Electrocatalysts Using Citric Acid as Reducing Agent and OH-ions as Stabilizing Agent for Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC)*”, International Journal Electrochemical Science, Vol. 4, (2009), 954 – 961

- [138] Park S. H., et al., “*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
- [139] 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
- [140] 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
- [141] 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
- [142] 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
- [143] Wang X., et al., “*Carbon-supported Platinum-decorated Nickel Nanoparticles for Enhanced Methanol Oxidation in Acid Media*”, Journal of Solid State Electrochemical Science, Vol.16, (2012) 1049-1054
- [144] Prabhuram, J., Zhao T. S., Tang Z. K., Chen R., Liang Z. X., “*Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells*”, Journal of Physical Chemistry B, Vol 110, (2006), 5245-5252
- [145] Nam J. H., et al., “*Direct Methanol Fuel Cell Pt-carbon Catalysts by Using SBA-15 Nanoporous Templates*” Electrochemistry Communications Vol. 6 (2004) 737-741
- [146] Jeng K. T., Chien Ch. Ch., et al., “*Performance of Direct Methanol Fuel Cell Using Carbon Nanotube-Supported Pt-Ru Anode Catalyst with Controlled Composition*”, Journal of Power Sources, Volume 160, Issue 1, (2006), 97-104
- [147] Simon P., Gogotsi Y., “*Materials for Electrochemical Capacitors*”, Nature Materials, Vol. 7, (2008), 845-854
- [148] Li H., Xi H., et al., “*Preparation, Structural Characterization, and Electrochemical Properties Of Chemically Modified Mesoporous Carbon*”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 96, 1-3, (2006), 357-362
- [149] 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, 103 (37), (1999), 7743-7746
- [150] Brundle C. R., Evans Ch.A., Wilson Sh., “*Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*”, Illustrated Edition, Gulf Professional Publishing, (1992)
- [151] Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H.M., “*Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*”, 3rd Reprint, John Wiley & Sons Ltd., 2008
- [152] Wang X., Wang P., et al., “*Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg<sup>2+</sup>*”, Nanoscale Research Letters, Vol. 5, (2010), 1468-1473
- [153] Gaspar H., Andrade M., et al., “*Alkene epoxidation by manganese(III) complexes immobilized onto nanostructured carbon CMK-3*”, Catalysis Today, Vol. 203, (2013), 103-110
- [154] Smith E., Dent G. “*Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*”, Illustrated Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, 2013



- [155] Ferraro J.R., “*Introductory Raman Spectroscopy*”, 2nd Edition, Academic Press, 2003
- [156] 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
- [157] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, No. 2. (1938), 309-319
- [158] Sing K.S.W., “*Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System*”, *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 54, No. 11, (1982), 2201-2218
- [159] Lowell, S., “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”, Illustrated edition, Kluwer Academic Publishers, (2004), 112-123
- [160] Waseda Y., “*Xray Diffraction Crystallography*”, Illustrated Edition, Springer Verlag, (2011)
- [161] Suryanarayana C., Norton M.G., “*X-Ray Diffraction: A Practical Approach*”, Illustrated Edition. Springer Verlag, (1998)
- [162] 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
- [163] Zhang Y., Bo X., Luhana Ch., Guo L., “*Preparation and Electrocatalytic Application of High Dispersed Pt Nanoparticles/Ordered Mesoporous Carbon Composites*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, (2011), 5849– 5854
- [164] Shimizu K., Mitani T., “*New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy*”, Illustrated Edition, Springer Verlag, (2010)
- [165] Ting Ch., Wub H., Vetrivel Sh., Saikia D., Pan Y., Fey G.T.K., H. Kao, “*A One-pot Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Carbons and Silicas through Organic–Inorganic Self-assembly of Triblock Copolymer, Sucrose and Silica*”, *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 128, (2010), 1-11
- [166] 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
- [167] Zolfaghari G., Anbia M., “*Surface Modification of Ordered Nanoporous Carbons CMK-3 via a Chemical Oxidation Approach and its Application in Removal of Lead Pollution from Water*”, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.6 IACSIT Press, Singapore, (2011)
- [168] Babić B., et al., “*New Mesoporous Carbon Materials Synthesized by A Templating Procedure*”, *Ceramics International*, Vol. 39, (2013), 035–4043
- [169] Zhu Zh., Hu Y., Jiang H., Li Ch., “*A Three-Dimensional Ordered Mesoporous Carbon/Carbon Nanotubes Nanocomposites for Supercapacitors*”, *Journal of Power Sources* Vol. 246, (2014), 402-408
- [170] Dai, L., Chang, D. W., Baek, J.B. Lu, W., “*Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage*”. *Small*, Vol. 8, (2012), 1130–1166
- [171] Lu H., et al., “*Electrochemical Capacitive Behaviors of Ordered Mesoporous Carbons with Controllable Pore Sizes*”, *Journal of Power Sources*, Vol. 209, (2012), 243-250
- [172] Zeng J., et al., “*Hybrid Ordered Mesoporous Carbons Doped with Tungsten Trioxide as Supports for Pt Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 94, (2013), 80–91

[173] Mandegarzad S., et al., “*Synthesis of Pt/CMK-3 Catalyst for Enhanced Hydrogen Storage in MIL-101 by Hydrogen Spillover Effect*”, Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures, (2012), Kish Island, I.R. Iran, 1138-1140

[174] 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

[175] Su F., Poh Ch. K., et al., “*Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon Nanocomposites Incorporated with Ni or Co Nanoparticles for Fuel Cells*”, Journal of Power Sources, Vol. 205, (2012), 136-144

[176] Milazzo G., Caroli S., Sharma V. K., “*Tables of Standard Electrode Potentials*”, Illustrated edition, John Wiley & Sons Canada Ltd, Chichester, 1978.

[177] Bard A. J., Parsons R., Jordan J., “*Standard Potentials in Aqueous Solutions*”, Marcel Dekker, New York, 1985

[178] Sharma S., Pollet B.G., “*Support Materials for PEMFC and DMFC Electrocatalysts. A review*”, Journal of Power Sources, Vol. 208, (2012), 96–119