

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

***Síntesis y caracterización de nanopartículas Pt-Ni para
aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:

Gabriel Marcelo de Jesús Rosado Ortíz

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Beatriz Escobar Morales

Cancún Quintana Roo, México

Noviembre 2014

Cancún, Q. Roo 28 de Noviembre de 2014

Oficio: DEPI/2014/MCA001
Asunto: Autorización de impresión

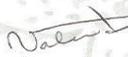
Ing. Gabriel Marcelo de Jesús Rosado Ortiz
Estudiante de Maestría en Ciencias Ambientales
Presente

Por medio de la presente le comunico que su trabajo de titulación "Síntesis y caracterización de nanopartículas Pt-Ni para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM", ha sido aprobada por cada uno de los integrantes del comité tutorial, por lo que se le autoriza proceder con la impresión de la misma, y así continuar con su proceso para obtener el grado de Master.

Agradeciendo la atención a la presente, le felicito por este éxito y sin otro en particular, me despido reiterándole un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Conocimiento Científico y Tecnológico para un Desarrollo Sustentable"



Ing. Rosa Hilda Valencia Ruiz
Resp. de la DEPI



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
de Cancún
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

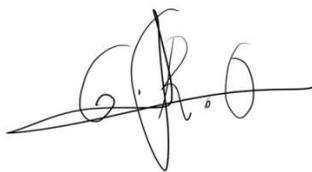
C.e.p. Expediente del Estudiante
C.e.p. Minutario



Declaro que la información contenida en este documento es original e inédita, formulada con conocimiento de los agravios que se deriven del mal uso de ella y se sancione por la ley federal de derechos de autor y por la ley de la propiedad intelectual. Reconozco que los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que resulten de esta Tesis serán propiedad del Instituto Tecnológico de Cancún.

Cancún Quintana Roo, a 15 del mes de Diciembre del año 2015

Atentamente.



C. _____.

Firma del Estudiante

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado especialmente a mis padres Ing. José Enrique de Fátima Rosado López y Angélica Isabel Ortiz López, por su comprensión y tolerancia hacia mi persona, que no ha sabido recompensarles el infinito apoyo y confianza que han tenido hacia mí.

A mis sobrinos Uriel, Kike, Diego y Frida por ser luz que alumbra y alegra nuestros días. Sin ustedes, los esfuerzos hechos no valdrían la pena.

A mis hermanos, Kike, Pablo e Isabel por el simple hecho de ser mis hermanos y en ustedes espero apoyarme y que ustedes se apoyen en mí cuando más nos necesitemos.

A Dios.

AGRADECIMIENTOS

A los proyecto No. 174689 (CONACYT) y 5201.14-P (TNM) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

A los proyectos de desarrollo científico para atender problemas nacionales-213373.

A la Coordinación Nacional de Becas de Educación Superior (CNBES) y a la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por las becas otorgadas para poder estudiar y acabar con éxito la Maestría en Ciencias Ambientales.

A mi directora de tesis, la Dra. Beatriz Escobar Morales, por su apoyo incondicional, ayuda, consejo y asesoría, pero más que nada por compartir sus conocimientos y su amistad que hicieron posible la culminación de este trabajo.

Al Dr. Ysmael Verde Gómez, por su inapreciable apoyo y consejo que fueron de mucha utilidad durante la realización de este trabajo.

A mis profesores de la Maestría, a la Dra. Elisa Guillén Arguelles, a la M.C. Ligia Torres Rivero, y al Dr. Chérif Ben-Youssef Brants que impartieron sus cátedras con gran paciencia y dedicación, haciendo del aprendizaje una travesía interesante y muy amena.

Al Dr. Mario Miki Yoshida por el apoyo técnico en los análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), efectuados en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua.

Al Dr. José Luis Ordóñez López y al M.C Jorge Domínguez Maldonado por los análisis de espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) efectuados en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), ubicado en la ciudad de Mérida Yucatán.

Al Dr. Raynald Gauvin por los análisis de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) efectuado en McGill University en la ciudad de Quebec, Canadá.

Al M.C Sergio Escobar Morales por su apoyo técnico durante la síntesis experimental en este trabajo.

A la Dra. Ana María Valenzuela Muñiz y a la Dra. Ivonne Alonso Lemmus por sus consejos y apoyo técnico durante la elaboración de este trabajo.

A mis amigos, el Dr. Marcel Espinoza Caballero, Dra. Cinthia Mena Duran y al Dr. Aristeo Madera por su apoyo incondicional durante el transcurso de la maestría (a larga distancia), pero sobre todo por su amistad.

A mis compañeros, el Ing. Isaías Gonzales Zeferino, M.C. Elizabeth Montiel Macías y M.C Daniel Lardizabal, por su amistad y consejo, además de todos los que trabajaron en el laboratorio de energía y medio ambiente, ya sea como servicio social, tesis, residentes o invitados, que tuve el gusto de conocer durante el transcurso de la maestría.

RESUMEN

El Pt ha sido empleado en celdas de combustible tipo PEM por ser un catalizador efectivo para llevar a cabo las reacciones en los electrodos. También es empleado como electrocatalizador en celdas de metanol directo, para llevar a cabo la oxidación del metanol. Por ser un metal precioso y caro, contribuye significativamente al incremento de los costos en la comercialización de las celdas de combustible, además de presentar una lenta cinética en la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y ser susceptible al envenenamiento por CO, que es un intermediario producido durante la oxidación del metanol. Una manera de mejorar su desempeño es empleando nanopartículas Pt-M en configuraciones núcleo-coraza o aleación. Estas configuraciones ayudan a optimizar la cantidad de Pt empleada, ofreciendo actividades electrocatalíticas similares a los materiales comerciales además de ser tolerantes al envenenamiento por CO. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas Pt-Ni sobre nanotubos de carbono a diferentes relaciones atómicas Ni:Pt = 3:1, 1:1 y 3:7, mediante reducción química sucesiva. Se utilizaron sales precursoras de PtCl₄ y NiCl₂ · 6H₂O, NaBH₄ como agente reductor y como surfactante polivinilpirrolidona (PVP). Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). La caracterización electroquímica para el estudio de la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) y oxidación del metanol (ROM) fue llevada a cabo mediante voltametría cíclica (VC), y para el estudio de la reacción de reducción del oxígeno (RRO) se utilizó la técnica voltametría de barrido lineal y electrodo de disco rotatorio (RDE). Se empleó una celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo de carbono vítreo, un contraelectrodo de Pt, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat), en presencia de un electrolito de H₂SO₄ 0.5 M para el estudio del HOR y RRO, y un electrolito 0.5M H₂SO₄ + 0.5M CH₃OH para el estudio de la ROM a temperatura ambiente. Al final se obtuvieron nanopartículas en configuración de aleación y actividades electrocatalíticas comparable con el comercial empleando menos cantidad de Pt.

ABSTRACT

Pt has been used in PEM fuel cells due to its effectivity as catalyst to perform the reactions at the electrodes. Also it is used as electrocatalyst in direct methanol fuel cells (DMFC), to carry out the methanol oxidation. Pt is a precious and expensive metal, which contributes significantly to the increase the fuel cells costs, and present a slow kinetics in the oxygen reduction reaction (ORR) and is susceptible to CO poisoning, which is an intermediate produced during the methanol oxidation. In order to improve the electrocatalysts performance is to use Pt-M nanoparticles in core-shell or alloy configurations. These nanostructured materials help to optimize the amount of Pt, offering similar electrocatalytic activities to the commercial materials as well as being tolerant to CO poison. In this work Pt-Ni nanoparticles on carbon nanotubes were synthesized at different atomic ratios Ni: Pt = 3:1, 1:1 and 3:7, by successive chemical reduction. PtCl_4 and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursor salts, NaBH_4 as reducing agent and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a surfactant were used. The materials were characterized physicochemically by High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Electrochemical characterization for the study of the oxidation reaction of hydrogen (ROH) and methanol (MOR) was carried out by cyclic voltammetry (CV), and to study the oxygen reduction reaction (RRO) was used the linear sweep voltammetry and rotating disk electrode (RDE) technique. The electrochemical cell assembly consist in a working electrode of glassy carbon, a counter electrode of Pt, and Ag / AgCl (KCl sat) as a reference electrode, in the presence of H_2SO_4 0.5M electrolyte for the study of the ROH y ORR, and 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M CH_3OH electrolyte for MOR, at room temperature. The results of the physico-chemical characterization showed that nanoparticles were obtained as alloy configuration, while the electrochemical characterization was confirmed that electrocatalytic activities of the samples were comparable with commercial materials, using less Pt amount.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
1.- MARCO TEÓRICO.....	3
1.1.- La importancia de las fuentes alternas de energía.	3
1.2.- Celdas Electroquímicas	4
1.3.- Celdas de Combustible.....	4
1.4.- Celdas de Combustible de Membrana de Electrolito Polimérico (PEMFC)	6
1.4.1- Partes de una celda de combustible tipo PEM	7
1.4.1.1.- Placas bipolares	7
1.4.1.2.- Capa difusora de gases	8
1.4.1.3.- Membrana electrolítica	8
1.4.1.4.- Capa catalizadora	9
1.5.- Termodinámica de las celdas de combustible	10
1.5.1.- Trabajo eléctrico y potencial teórico de celda.....	11
1.6.- Cinética de reacción	14
1.7.- Curva de polarización y pérdidas.....	16
1.7.1.- Voltaje de celda	18
1.8.- Nanopartículas de Pt y Pt-M como catalizadores para celdas de combustible.....	19
1.8.1.- Pt como catalizador	19
1.8.2.- Nanopartículas en aleación Pt-M y núcleo-coraza (core-shell)	22
1.9.- Nanotubos de carbono (NTC) como material de soporte	28
1.10.- Métodos de caracterización	31
1.10.1.- Caracterización Físico-química	31
1.10.1.1- Difracción de Rayos X (DRX).....	32

1.10.1.2.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	35
1.10.1.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	37
1.10.1.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	40
1.10.1.5.- Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	41
1.10.2.- Caracterización Electroquímica	42
1.10.2.1.- Voltametría Cíclica (VC)	42
1.10.2.2.- Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)	47
2.- OBJETIVOS.....	51
2.1.- Justificación.....	51
2.2.- Hipótesis	51
2.3- Objetivo general	52
2.4- Objetivos específicos	52
3.- METODOS Y MATERIALES.....	53
3.1.- Síntesis, limpieza y funcionalización de nanotubos de carbono.....	53
3.1.1.- Deposición de vapor químico (DQV).....	53
3.1.2.- Digestión ácida	54
3.2.- Síntesis de nanopartículas de Pt sobre NTC	56
3.3- Síntesis de nanopartículas NiPt sobre NTC método 1	57
3.4.- Síntesis de nanopartículas PtNi sobre NTC método 2	58
3.5.- Caracterización Física y Química.....	60
3.5.1.- Difracción de Rayos X (DRX).....	61
3.5.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	61
3.5.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)	62
3.5.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET).....	62
3.5.5.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	62
3.6.- Caracterización Electroquímica.....	62
3.6.1.- Voltametría cíclica (VC)	63

3.6.2.- Electrodo de disco rotatorio (EDR) para el estudio de la reducción del oxígeno.....	64
3.6.3.- Voltametría cíclica para el estudio de oxidación del metanol	64
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1.- Síntesis y limpieza de Nanotubos de carbono	65
4.1.1.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDS.....	65
4.1.2.- Difracción de Rayos X	69
4.1.3.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).....	70
4.2.- Caracterización Físico-Química de PtNi sobre NTC.....	73
4.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis EDS.....	73
4.2.2.- Difracción de Rayos X (DRX)	76
4.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión de Alta Resolución	84
4.2.4.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).....	102
4.3.- Caracterización Electroquímica	109
4.3.1.- Voltametría Cíclica para el estudio de la oxidación del Hidrógeno	109
4.3.2.- Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) para el estudio de RRO.....	117
4.3.3.- Voltametría Cíclica para el estudio de la Electrooxidación del metanol.....	125
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	134
Referencias.....	137
NOMENCLATURA	147
GLOSARIO	149

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1.- Clasificación de celdas de combustible (EG&G Technical Services Inc., 2004)	6
Tabla 3.1.- Reactivos utilizados para la síntesis de Pt/NTC.	56
Tabla 3.2.- Cantidades de reactivos usados en la síntesis de nanopartículas NiPt1.....	57
Tabla 3.3.- Cantidad de reactivos empleados.	60
Tabla 4.1.- Análisis EDS de los NTC antes y después de la digestión ácida.	68
Tabla 4.2.-Análisis EDS de las muestras sintetizadas.....	75
Tabla 4.3.-Tamaños de cristal calculado por la Ecuación de Scherrer.....	83
Tabla 4.4.- AEQA de las muestras sintetizadas	116
Tabla 4.5.- Pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas.....	124
Tabla 4.6.- Potenciales de inicio y corrientes pico de oxidación de metanol	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.- Producción de electricidad en una celda de combustible.	5
Figura 1.2.- Partes de una PEMFC.	7
Figura 1.3.-Triple interfase electrolítica.	10
Figura 1.4.-Entrada y salida de energía en una celda de combustible (Barbir, 2005).	12
Figura 1.5.-Curva de polarización (reproducida de Ramírez, 2004).....	17
Figura 1.6.- Volcano plot para valores de $\log i_0$ para el ROH en función de la entalpia de enlace M-H (Conway y Jerkiewicz, 2000).	20
Figura 1.7.- Mecanismo de RRO en Pt.	21
Figura 1.8.- Mecanismo de electrooxidación del metanol.	22
Figura 1.9.-Nanopartículas en configuración núcleo-coraza y aleación.	23
Figura 1.10.-Representación esquemática de aleaciones (reproducido de Peng y Yang, 2008).	25
Figura 1.11.- 1) vector de alineamiento de los hexágonos de carbono y 2) diferentes tipos de estructura de SWCNT a) zig-zag, b) armchair y c) helicoidal (Bhushan, 2004).	29

Figura 1.12.- MWCNT (Sun y Saha, 2008).....	30
Figura 1.13.-Difracción de Rayos X en dos planos de átomos (reproducido de Chang, 1999).....	33
Figura 1.14.- Planos cristalográficos del Pt.	34
Figura 1.15.-Sistema simplificado de FTIR (reproducida de Gómez y Murillo).....	37
Figura 1.16.- Diagrama de funcionamiento del MEB (reproducido de Gómez Vargas R, 2003).	39
Figura 1.17.- Haz de electrones incidentes sobre la muestra.....	39
Figura 1.18.-Voltagrama cíclico PtNi/NTC en 0.5 M H ₂ SO ₄ a una velocidad de barrido de 100mV/s.	44
Figura 1.19.-Voltagrama de oxidación de metanol sobre PtNi/NTC en un electrolito 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.5M CH ₃ OH a una velocidad de barrido de 20mV/s.	46
Figura 1.20.- a) movimiento del electrolito en la superficie del electrodo y b) representación de las zonas de transporte de masa en EDR (reproducido de Suarez y Solorza, 2010).	47
Figura 1.21.-Curvas de polarización potencial vs corriente de Pt/Vulcan E-tek 10%. ...	48
Figura 3.1.- Montaje del sistema de DVQ.....	54
Figura 3.2.- Sistema de reflujo.....	55

Figura 3.3.- Síntesis de las muestras NiPt1 .	58
Figura 3.4.- Síntesis de nanopartículas Pt-Ni.	60
Figura 3.5.- Montaje de la celda electroquímica.	63
Figura 4.1.-Tubo de NTC removidos del Vycor.	65
Figura 4.2.- Micrografías de MET de NTC obtenidos mediante DQV.	66
Figura 4.3.-Estructura del ferroceno y el tolueno.	66
Figura 4.4.-Crecimiento de los NTC por descomposición química del ferroceno (reproducido de Aguilar-Elguezabal et al, 2005)	68
Figura 4.5.-Nanotubos de carbono después de la digestión ácida (NTC L).	69
Figura 4.6.-Difractograma de los NTC L.	70
Figura 4.7.-Grupos funcionales producidos por digestión ácida (reproducido de Cruz Delgado, 2011).	71
Figura 4.8.-Espectro de FTIR de los NTC L.	72
Figura 4.9.-Micrografías de MEB: a) y b) Pt/NTC y c) y d) NiPt1	73
Figura 4.10.-Micrografías de SEM de las muestras a) NiPt-31, b) NiPt-37 y c) NiPt-11	74

Figura 4.11.-Difractogramas de NTC, Pt/NTC, NiPt1 y Ni/NTC.....	77
Figura 4.12.-Difractogramas de NTC, Pt/NTC, NiPt1 y Ni/NTC.....	78
Figura 4.13.-Difractograma de muestras NiPt/NTC antes y después de someterse a un el tratamiento térmico de 400°C.	80
Figura 4.14.-Difractogramas de las muestras NTC, Pt/NTC y Ni/NTC, NiPt-37, NiPt-11 y NiPt-31.....	81
Figura 4.15.-Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).....	82
Figura 4.16.- Desplazamientos de las muestras NiPt-37, NiPt-11, y NiPt-31 con respecto al Pt.....	82
Figura 4.17.- Análisis EDS de la muestra NiPt1.	84
Figura 4.18.-Micrografías de la muestra NiPt1.	85
Figura 4.19.- Histograma de la muestra NiPt1.....	87
Figura 4.20.- Micrografías de la muestra NiPt1 en modo STEM.	88
Figura 4.21.- Distancia interplanar de la muestra NiPt1.	88
Figura 4.22.- Análisis EDS de la muestra NiPt-31.....	89
Figura 4.23.- Difusión por vacancia e intersticial.	91

Figura 4.24.-Micrografías de la muestra NiPt-31.....	93
Figura 4.25.-Histograma de la muestra NiPt-31.....	94
Figura 4.26.- Micrografía en modo STEM de la muestra NiPt-31.....	95
Figura 4.27.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-31.....	95
Figura 4.28.- Análisis EDS de la muestra NiPt-11.....	96
Figura 4.29.- Micrografías de la muestra NiPt-11.....	97
Figura 4.30.- Histograma de la muestra NiPt-11.....	98
Figura 4.31.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-11.....	99
Figura 4.32.- Análisis EDS de la muestra NiPt-37.....	99
Figura 4.33.- Micrografías de MET de la muestra NiPt-37.....	100
Figura 4.34.-Histograma de la muestra NiPt-37.....	101
Figura 4.35.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-37.....	102
Figura 4.36.-Estructura del PVP.....	104
Figura 4.37.-Espectro FTIR del PVP.....	105

Figura 4.38.- Coordinación de iones de Ni y Pt con el N del PVP para la obtención de nanopartículas PtNi.	106
Figura 4.39.- Comparación de los espectros de FTIR de las NTC, Pt/NTC, NiPt-11, NiPt-31 y NiPt-37.	108
Figura 4.40.- Voltamperograma cíclico de Pt/Vulcan 20% E-tek a una velocidad de barrido de 20mV/s en un electrolito 0.5M H ₂ SO ₄	111
Figura 4.41.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/Vulcan 10% E-tek, Ni/NTC y Pt/NTC, a una velocidad de barrido de 20mV/s en un electrolito 0.5M H ₂ SO ₄	112
Figura 4.42.- Voltamperometrías cíclicas de los materiales sintetizados.	113
Figura 4.43.- Voltamperograma de la muestra NiPt1.	115
Figura 4.44.- Comparación de los voltamperogramas de las muestras sintetizadas..	115
Figura 4.45.- Curvas de polarización de RRO de las muestras Pt/Vulcan E-tek 10%, Pt/NTC y Ni/NTC.	118
Figura 4.46.- Curva de polarización de la muestra NiPt1.	119
Figura 4.47.- Curvas de polarización de las muestras NiPt-31 y NiPt-11.	120
Figura 4.48.- Curvas de polarización de la muestra NiPt-37.	120
Figura 4.49.- a) Gráficos de Koutecky-Levich, y b) curvas de polarización a 1600rpm.	122

Figura 4.50.- Pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas.....	123
Figura 4.51.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/Vulcan 10% E-tek y PtRu/Vucan 19.1% E-tek, a una velocidad de barrido de 20mV /s en un electrolito de 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH.....	127
Figura 4.52.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/NTC y Ni/NTC, corridas a una velocidad de barrido de 20mV /s en un electrolito de 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH.	129
Figura 4.53.- Voltamperogramas de las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37 a 20mV /s (0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M CH ₃ OH).	130
Figura 4.54.- Voltamperograma cíclico de la muestra NiPt1.	133
Figura 4.55.- Comparación voltamperogramas cíclicos.	133

INTRODUCCIÓN

La energía es un tema de vital importancia en nuestros días debido a que está presente en todo lo que nos rodea. Es la responsable del comportamiento de un sistema, y está involucrada en los procesos que se llevan a cabo en ellos. Varios tipos de energía están presentes en nuestra vida diaria, como la energía eléctrica, la mecánica, la calorífica, etc., todas ellas empleadas por el ser humano con el objetivo de cubrir sus necesidades. Por ejemplo, con la energía eléctrica funcionan muchos aparatos electrodomésticos y de recreación, tales como lavadoras, microondas, computadoras, videojuegos, etc. Pero el proceso de generar electricidad para que esta llegue a los consumidores necesita el empleo de una gran infraestructura (lo que implica un alto costo económico) y de un combustible para producirla. En las termoeléctricas, el carbón es de vital importancia para producir el vapor que mueve a las turbinas, y en las plantas generadoras con motores, el combustible es un derivado del petróleo.

A esto se le puede sumar el empleo de la gasolina y el diésel para la movilidad de los vehículos automotores en el mundo, por lo que hay una gran dependencia hacia los combustibles derivados del petróleo, y en ambos casos se producen contaminantes constituidos principalmente por gases de efecto invernadero. Otro factor importante es la escasez de petróleo en yacimientos de fácil acceso, que ha obligado al gobierno a contemplar la extracción en pozos profundos, que a su vez necesita el empleo de alta tecnología. Esto tendrá como resultado el aumento del costo de combustibles (importantes para la movilización productiva del país), lubricantes y productos derivados del petróleo, y a su vez estará relacionado con el encarecimiento de bienes, productos y servicios.

Por lo tanto es importante la búsqueda y empleo de otras fuentes de energía, que eviten la emisión de gases de efecto invernadero y no dependan de los hidrocarburos. La energía solar y la energía eólica son de las fuentes de energía alternativas mayormente aplicadas, por otro lado una de las nuevas fuentes que presentan un mejor desempeño y eficiencia, y no depende de factores externos para su funcionamiento (como el sol o la velocidad del viento) son las celdas de combustible tipo PEM (PEMFC). Son de baja temperatura de operación, tienen buena eficiencia, además que producen electricidad y como subproducto agua pura.

Entre las principales ventajas de las celdas de combustible se encuentran el utilizar al hidrógeno como combustible, ya que es uno de los gases que más abunda en el planeta, además de que se puede obtener por diferentes procesos que involucran desde el tratamiento de plantas y algas hasta el de desechos. También el uso de alcoholes tales como el metanol y el etanol han llevado a las celdas de combustible a emplearse en aplicaciones portátiles.

El área de investigación de las celdas de combustible es muy amplia, desde el estudio del almacenamiento de hidrógeno hasta el diseño y manufactura de sus diferentes componentes, pasando por la síntesis de electrocatalizadores para emplearse como electrodos en las celdas. En este último es donde mayormente se centra la atención en una celda, ya que en los electrodos es donde se lleva a cabo las reacciones electroquímicas para producir electricidad en una celda. El catalizador mayormente empleado es el Pt, pero este como todo metal precioso es caro y tal vez dentro de unos años, escaso. Por lo tanto muchas investigaciones hoy en día se centran en sustituir al Pt como catalizador (mediante el empleo de otros catalizadores junto con soportes carbonosos dopados), o a reducir la cantidad utilizada mediante el empleo de nanopartículas en configuraciones núcleo-coraza, o aleación.

1.- MARCO TEÓRICO

1.1.- La importancia de las fuentes alternas de energía.

La problemática de la energía es de gran importancia para muchas personas, incluso poniéndola como prioridad delante de otros tópicos como el agua, la comida, etc (Smalley, 2005). Aunque esta afirmación puede ser exclusiva de países de primer mundo (tomando en cuenta que países tercermundistas pudieran ver la problemática de la comida, pobreza o violencia como sus prioridades), la energía es un tema de gran relevancia para todos hoy en día, considerando que las principales fuentes con las que contamos como el carbón y el petróleo no son renovables. El uso excesivo que se ha dado a estas fuentes ha traído como consecuencias la contaminación del medio ambiente y el cambio climático. Por ejemplo, el sector transporte es uno de los que más dependen de combustibles fósiles, emitiendo el 23% del dióxido de carbono (CO₂) en el mundo desde el 2009 (International Energy Agency, 2010, citado por Kim, 2014) contribuyendo de este modo con gran cantidad de gases de efecto invernadero (GEI).

El cambio climático y la dependencia hacia los combustible fósiles son dos problemáticas que pueden ser resueltas mediante el empleo de fuentes alternas de energía, al disminuir la emisión de GEI y la dependencia hacia el uso de hidrocarburos (Kim, 2014). Entre las fuentes alternas de energía se incluye a la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz y las celdas de combustible. Las desventajas de algunas de las fuentes alternas antes mencionadas es que dependen de factores externos para su funcionamiento (la radiación solar, caudal del agua, velocidad del viento, etc), exceptuando a las celdas de combustible, ya que éstas producen energía eléctrica empleando hidrógeno como combustible.

1.2.- Celdas Electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción de óxido-reducción espontánea (Chang, 1999). El sistema está constituido por dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por una fase electrolítica (Alonso-Vante, 2003). Entre los electrodos hay una diferencia de potencial medible, por lo que una corriente eléctrica fluye entre ambos. Las celdas de combustible y las baterías se incluyen en la clasificación de celdas electroquímicas con aplicaciones en energía.

En el ánodo se lleva a cabo el proceso de oxidación, que consiste en la pérdida de electrones de un elemento (catalizador) debido al aumento de su número de oxidación. En el cátodo se lleva a cabo el proceso de reducción, debido a que el elemento catalizador tiene una ganancia de electrones y se presenta una disminución de su número de oxidación. El voltaje de celda no solo depende de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de las concentraciones de reactivos y la temperatura de operación (Chang, 1999).

1.3.- Celdas de Combustible

Una celda de combustible es un sistema electroquímico que convierte directa y continuamente la energía química de una fuente de combustible externo y oxidante, en energía eléctrica (Zhang, 2008). La estructura básica de una celda de combustible consiste en una capa electrolítica en contacto con un ánodo y un cátodo en cada lado.

La mayoría de las celdas de combustible utilizan hidrógeno y oxígeno para producir electricidad mediante una reacción de óxido-reducción. En el ánodo se lleva a cabo el proceso de oxidación mediante la ionización del hidrógeno, y en el cátodo ocurre el

proceso de reducción del oxígeno. Cuando el hidrógeno es ionizado, el electrón sigue un camino hacia un circuito eléctrico externo, mientras el protón (ion positivo de hidrógeno) se dirige hacia el cátodo a través del electrolito. En el cátodo se producirá la reducción del oxígeno y la producción de agua pura, mediante la ganancia de electrones provenientes del circuito externo y la entrada de oxígeno en el sistema. Este proceso se observa en la Figura 1.1. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, ni se recargan. Los reactivos deben renovarse de forma continua, y los productos deben eliminarse de forma constante (Chang, 1999).

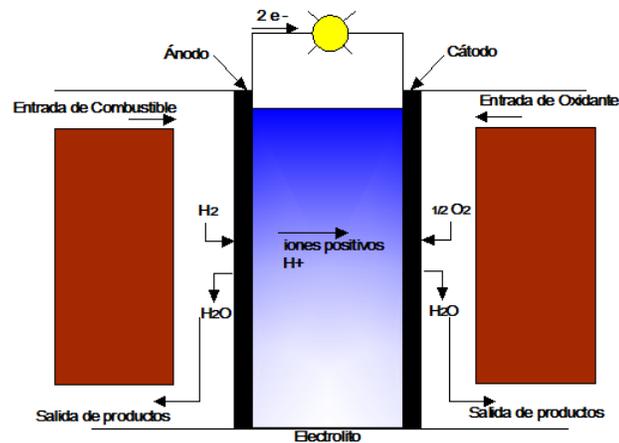


Figura 1.1.- Producción de electricidad en una celda de combustible.

Las celdas de combustible son habitualmente clasificadas por el tipo de electrólito que emplean. Las más comunes son mostradas en la Tabla 1.1, se muestran los diferentes catalizadores usualmente empleados en sus electrodos y la temperatura de operación de cada una. En términos generales, la selección del electrólito determina el rango de temperatura de operación de las celdas de combustible, y a su vez, la temperatura de operación y la vida útil de una celda de combustible rigen las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales empleados en los componentes de la celda (electrodos, electrólitos, interconectores, placas colectoras, etc.) (EG&G Technical Services Inc., 2004)

Tabla 1.1.- Clasificación de celdas de combustible (EG&G Technical Services Inc., 2004)

Celda	Electrólito	Electrodo	Catalizador	Interconectores	Temperatura operación °C
PEMFC	PEM	Carbón	Platino	Carbón o metal	40 -80
AFC	KOH en una matriz de asbesto	Metales de transición	Platino	Metal	65-220
PAFC	Ácido fosfórico en SiC	Carbón	Platino	Grafito	205
MCFC	Carbonato fundido en LiAlO ₂	Níquel y óxido de níquel	Níquel y óxido de níquel	Acero inoxidable o níquel	650
SOFC	Perovskitas	Perovskitas y perovskita/metal de cermet	Perovskitas y perovskita/met al de cermet	Níquel, cerámico o acero	600-1000

En paralelo con la clasificación por el tipo de electrólito, algunas celdas son clasificadas por el tipo de combustible que usan. Las celdas de alcohol directo o metanol directo (direct metanol fuel cells, DMFC por sus siglas en inglés) usan alcohol sin reformar como combustible. Estas se encuentran dentro de la clasificación de las PEMFC, donde alcohol o metanol líquido son usadas directamente para alimentar la celda en lugar de hidrógeno, para producir electricidad. Son muy empleadas para aplicaciones portátiles. Las celdas de combustible de carbón directo (direct fuel cells, DCFC por sus siglas en inglés) usan carbón sólido como combustible que se suministra en el ánodo, sin ningún paso intermedio de gasificación. Las celdas MCFC, AFC, y SOFC son las que usan este tipo de combustible (EG&G Technical Services Inc., 2004).

1.4.- Celdas de Combustible de Membrana de Electrolito Polimérico (PEMFC)

Las celdas de combustible tipo PEM tienen la principal característica de contar con un electrolito polimérico sólido, en vez de un electrólito líquido como en otras celdas electroquímicas, por lo que su aplicación en dispositivos portátiles es muy usual. El

electrolito polimérico se encuentra en contacto con un ánodo y un cátodo en cada lado. A este conjunto (ánodo-electrolito polimérico-cátodo) se le conoce como ensamble electrodo membrana electrodo (Membrane Electrode Assembly, MEA por sus siglas en inglés). La MEA es la parte principal de una celda de combustible ya que en este conjunto se llevan a cabo las reacciones electroquímicas (Debe, 2012).

1.4.1- Partes de una celda de combustible tipo PEM

Las partes principales de una celda de combustible tipo PEM son los electrodos, el electrolito (que en conjunto forman la MEA) y las placas bipolares (Figura 1.2). A continuación se explican brevemente la función de cada componente de una celda de combustible tipo PEM.

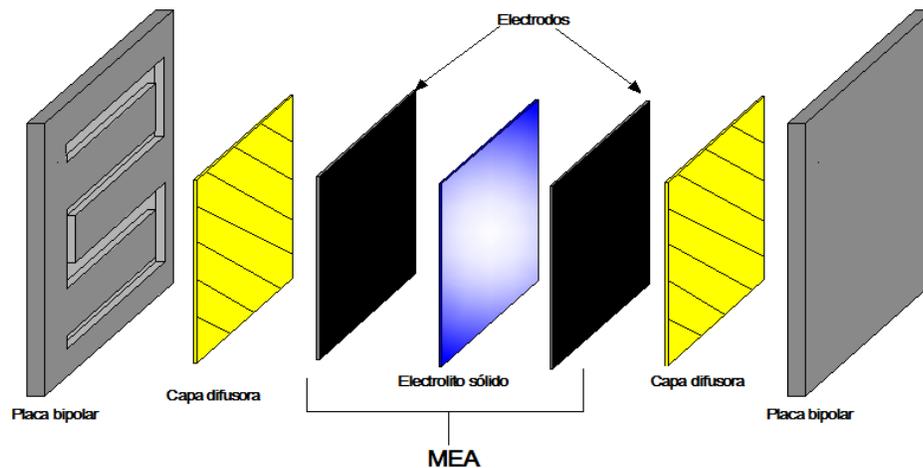


Figura 1.2.- Partes de una PEMFC.

1.4.1.1.- Placas bipolares

Entre las funciones principales de las placas bipolares están la de colectar la corriente eléctrica, proporcionar espacio adecuado para que los patrones de flujo de reactivos y productos tengan una distribución y remoción adecuados a través de

canales de flujo, separar el compartimiento de la MEA del compartimiento de refrigeración, proveer espacio para el paso de un flujo refrigerante y dar solidez a la celda (de Bruijn et al, 2007). Los materiales más usados para la fabricación de platos bipolares son el electrografito, compuestos C-C, láminas de grafito expandido, polímeros compuestos de carbón y metal.

1.4.1.2.- Capa difusora de gases

La capa difusora de gases (Gas Diffusion Layer, GDL por sus siglas en inglés) esta usualmente hecha de papel de carbón poroso o tela de carbón, típicamente de espesores de entre 100-300 μm (Mehta y Smith, 2003), y opcionalmente una capa microporosa hidrofóbica (con tamaño de poro entre 100-500 nm) con espesores entre 30-50 μm (de Bruijn et al, 2007). Su función principal es la de difundir los gases uniformemente a la capa catalizadora, además de alimentar y remover de una manera efectiva el agua (en forma líquida o vapor). La naturaleza porosa de la GDL asegura la efectiva difusión de los gases reactivos hacia el catalizador presente en la MEA.

1.4.1.3.- Membrana electrolítica

La función principal de las membranas en las celdas de combustible tipo PEM es la de transportar los protones desde el ánodo hasta el cátodo. Las membranas poliméricas tienen grupos sulfónicos, los cuales facilitan el transporte de los protones. Entre otras funciones está la de mantener el combustible y el oxidante separados, y soportar condiciones adversas, incluyendo catalizadores activos, fluctuaciones de temperatura, oxidantes fuertes y radicales activos. Por lo tanto, el polímero ideal debe tener una excelente conductividad protónica, estabilidad química y térmica, dureza, flexibilidad, baja permeabilidad de gas, bajo costo y buena disponibilidad (Panchenko, 2004, citado por Yuan y Wang, 2008). El Nafion

es una de las membranas más empleadas como electrolito en las celdas de combustible tipo PEM hoy en día.

1.4.1.4.- Capa catalizadora

La capa catalizadora consiste en un material conductor donde se encuentra depositado un catalizador. El Platino (Pt) ha sido considerado el mejor catalizador tanto para el ánodo como el cátodo, aunque hay una gran diferencia entre la RRO (Reacción de Reducción del Oxígeno) y ROH (Reacción de Oxidación del Hidrógeno). La cinética de la ROH sobre el Pt es mucho más rápido que la RRO en un orden de 6 a 7 veces (de Brujin et al, 2007). Usualmente nanopartículas de Pt entre 2 y 5nm, son depositados en polvo de carbón (Debe, 2012), que es el material de soporte, para constituir la capa electrolítica. El soporte más utilizado es el Vulcan XC72. La capa tiene un espesor cercano a los 10 μ m (Zhang, 2007), y es colocada entre la capa difusora de gases y la membrana electrolítica. La estructura de la capa catalizadora en las celdas tipo PEM consiste en:

- El camino que sigue el gas para llegar al sitio de catálisis.
- El camino eléctrico que siguen los electrones para salir o entrar en el electrodo.
- El camino iónico que necesitan los protones para llegar a la membrana electrolítica.

La capa catalizadora tiene 3 interfases de sitio de reacción: gas /catalizador; electrolito catalizador, y carbón catalizador (Figura 1.3). El catalizador que cumpla con estas 3 interfases podrá llevar a cabo las reacciones electroquímicas, y por lo tanto se le conocerá como área electroactiva.

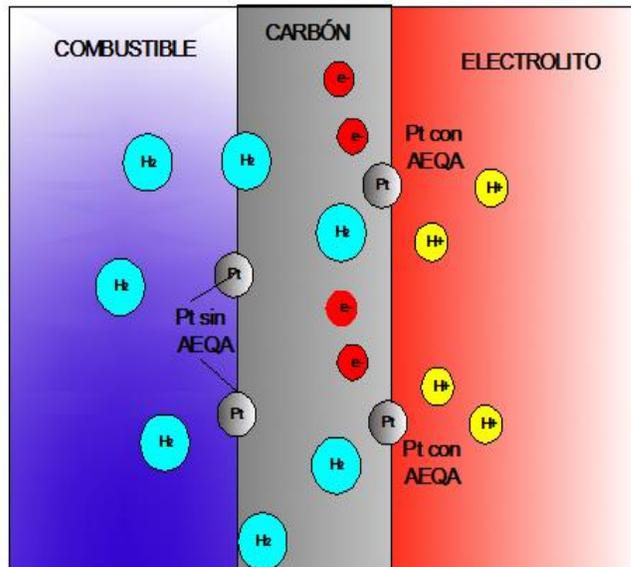


Figura 1.3.-Triple interfase electrolítica.

1.5.- Termodinámica de las celdas de combustible

El desempeño de una celda de combustible está establecido por (Cooper et al, 2010):

- 1.- Relación voltaje vs densidad de corriente,
- 2.- eficiencia,
- 3.- utilización de reactivos, y
- 4.- densidad de potencia.

Por lo que es importante estudiar la termodinámica y la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en las celdas de combustible.

Las reacciones electroquímicas en una celda de combustible pasan de manera simultánea en ambos electrodos. Las reacciones básicas son:



El potencial estándar en el ánodo es de $E^0_a = 0.00 \text{ V}$ vs SHE (Standart Hydrogen Electrode por sus siglas en inglés). En el cátodo el potencial estándar es $E^0_c = 1.23\text{V}$ vs SHE. La suma de los potenciales estándar en el ánodo y el cátodo, da un potencial estándar de la celda $E^0 = E^0_a + E^0_c = 1.23\text{V}$ (Zhang, 2008). La reacción total de la celda (Ecuación 3) es la misma que describe también a la reacción de combustión del hidrógeno, que tiene una entalpía de reacción de -286 KJ/mol .

1.5.1.- Trabajo eléctrico y potencial teórico de celda

El valor de la entalpía de combustión del hidrógeno es usado como una medida de entrada de energía en una celda de combustible. Este es la mayor cantidad de energía (térmica) que puede extraerse del hidrógeno. En una celda de combustible se produce electricidad mediante una reacción redox. Pero no toda la energía suministrada en la celda se convierte en energía eléctrica, ya que en toda reacción química se produce entropía, y por lo tanto, una porción de la entalpía de combustión del hidrógeno no se convierte en trabajo útil (electricidad). La porción de la entalpía que puede convertirse en electricidad en una celda de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs que está dada por la Ecuación 4:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

En otras palabras, hay algunas pérdidas irreversibles en la conversión de energía debido la creación de entropía ΔS (Figura 1.4), por lo que el trabajo útil está dado por la energía libre de Gibss (a presión y volumen constantes). En una celda de

combustible el trabajo externo se traduce en movimiento de electrones alrededor de un circuito externo, cualquier trabajo hecho por un cambio de volumen entre la salida y la entrada, no es aprovechado por la celda (Ramírez, 2004).

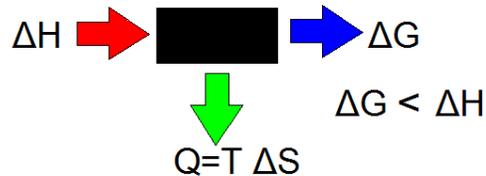


Figura 1.4.-Entrada y salida de energía en una celda de combustible (Barbir, 2005).

A 25^oC y 1 atm de presión (condiciones estándar) la energía disponible para la reacción es 286.02 kJ/mol (ΔH), donde 237.34 kJ/mol (ΔG) pueden ser convertidos en energía eléctrica y 48.68 kJ/mol (ΔS) es convertido en calor (Barbir, 2005). A temperaturas diferentes de 25^oC, estos valores cambian.

El voltaje de celda está relacionado al cambio de la energía libre de Gibbs, indicando que la celda de combustible es reversible, lo que se significa que toda la energía libre de Gibbs se convierte en trabajo eléctrico. Por cada mol de hidrógeno, dos moles de electrones pasan por un circuito eléctrico externo ($n = 2$). E es llamado potencial reversible de celda o también potencial termodinámico (Yuan y Wang, 2008). Como todos los valores son conocidos a condiciones estándar (25 ^oC), por medio de la Ecuación 5 podemos calcular el potencial reversible teórico E_0 de una celda de combustible hidrógeno/oxígeno.

$$E_0 = -\frac{\Delta G_0}{nF} \quad (5)$$

Donde $\Delta G = 237.34$ KJ/mol, $n=2$ y la constante de Faraday $F = 96485.34$ C/mol. El potencial de celda se ve afectado por las condiciones de operación del sistema, en especial por la temperatura, presión y concentración tanto de reactivos como de productos, lo que provoca que este sea diferente del potencial teórico. La ecuación de Nernst provee una relación entre el potencial ideal de celda (E_0), y el potencial ideal de equilibrio (E), a diferentes temperaturas y presiones parciales de reactivos y productos (Ramírez, 2004).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right] \quad (6)$$

La Ecuación 6 es solo válida para productos y reactivos gaseosos. Una forma más general del potencial teórico de celda considerando agua líquida como subproducto ($P_{H_2O} = 1$) está dada de la siguiente manera:

$$E = 1.23 - 0.000845(T - 298.15) + 0.0000431 T \ln [P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}] \quad (7)$$

En la Ecuación 7 se observa de una forma más general la dependencia del potencial reversible de celda con respecto a las presiones parciales de los gases reactivos y la temperatura. El potencial teórico de celda tiene el mismo valor que el potencial de circuito abierto (Open Circuit Voltage, OCV por sus siglas en inglés) (Yuan y Wang, 2008), que es el potencial de celda sin carga (College of the Desert, 2001). Sin embargo, aunque no haya una demanda de corriente (carga) sobre la celda, hay una

pérdida de voltaje irreversible, por lo que el OCV tiene siempre valores más bajos de los esperados teóricamente.

1.6.- Cinética de reacción

En las reacciones electroquímicas se ven involucradas la transferencia de carga eléctrica y el cambio en la energía libre de Gibbs (Chen E., 2003 citado por Barbir, 2005). En general una reacción electroquímica involucra la oxidación o la reducción de las especies (pérdida o ganancia de electrones) de la siguiente manera:



Donde O_x se refiere a la forma oxidada del reactivo y R_d a la forma reducida del mismo. La velocidad a la cual la reacción electroquímica se lleva a cabo en la superficie del electrodo, es la velocidad a la cual los electrones son liberados o consumidos (Zhang, 2008: 53). La HOR sobre el Pt tiene un sobrepotencial bajo de oxidación y por lo tanto una cinética de reacción alta, mientras que en la ORR el sobrepotencial es alto y la cinética lenta, ya que se involucra pasos secuenciales y paralelos.

La velocidad de una reacción electroquímica está determinada por una barrera de energía de activación que la carga debe superar para pasar del electrolito a un electrodo sólido o viceversa, y esta descrito mediante la corriente eléctrica o densidad de corriente (la corriente por unida de área de superficie) dada por la Ecuación 10.

$$i = nF(k_{0,f} \exp\left[-\frac{\alpha_{Rd} nFE}{RT}\right] C_{ox} - k_{0,b} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} nFE}{RT}\right] C_{Rd}) \quad (10)$$

Donde K_f y K_b son constantes de velocidad con unidades s^{-1} , C_{ox} y C_{Rd} son las concentraciones superficiales de las especies reactivas dadas en mol/cm^2 , F es la constante de Faraday (96485 C/mol), R es la constante de gas ideal, T la temperatura y n el número de electrones transferidos. Los coeficientes de transferencia α son parámetros experimentales obtenidos de la relación corriente-potencial. Es igual a la inversa de la pendiente de Tafel, además que permite a los electroquímicos evaluar mecanismos de reacción del electrodo (Cooper et al, 2010).

En el equilibrio la corriente neta es cero (las reacciones suceden en ambas direcciones simultáneamente). A esta corriente se le conoce como *densidad de corriente de intercambio* i_0 , dada por la Ecuación 11:

$$i_0 = nFk_{0,f} \exp\left[-\frac{\alpha_{Rd} nFE_r}{RT}\right] C_{ox} = nFk_{0,b} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} nFE_r}{RT}\right] C_{Rd} \quad (11)$$

Donde E_r es el potencial de equilibrio o reversible. La densidad de corriente de intercambio en las reacciones electroquímicas es análoga a la constante de velocidad en las reacciones químicas. Representa la velocidad a la cual la reacción electroquímica procede en el equilibrio (cuando la velocidad de reacción neta es cero) (Cooper et al, 2010). En las celdas de combustible de hidrógeno, la densidad de corriente de intercambio es mucho más alta en el ánodo que en el cátodo ($\approx 10^{-4}$ vs 10^{-9} A/cm² Pt, a 25°C y 1 atm), por lo que el sobrepotencial en el cátodo es mucho más alto que en el ánodo. Cuando la densidad de corriente de intercambio es alta, la superficie del electrodo es más activa. A densidades de corriente más alta, más baja será la barrera de energía que la carga tendrá que vencer para desplazarse del

electrolito a la superficie del electrodo, y viceversa (Barbir, 2005), por lo que más corriente será generada a cualquier sobrepotencial. Una relación entre la densidad de corriente neta y la densidad de corriente de intercambio está dada de la siguiente manera:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha_{Rd} n F (E - E_r)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} n F (E - E_r)}{RT} \right] \right\} \quad (12)$$

La Ecuación 12 es conocida como la ecuación de Butler-Volmer. La diferencia $E - E_r$ se le conoce como *sobrepotencial*, que es la diferencia de potencial necesaria para generar corriente (Barbir, 2005). La ecuación de Butler-Volmer es válida para las reacciones que suceden tanto en el ánodo como en el cátodo.

1.7.- Curva de polarización y pérdidas

En una celda de combustible el voltaje a circuito abierto (sin carga) es significativamente menor que el teórico (menos de 1 V), sugiriendo que hay pérdidas de voltaje incluso cuando ninguna corriente es generada. Por lo tanto, cuando hay carga en el sistema, se espera que el voltaje caiga en función de la densidad de corriente generada, debido a estas pérdidas. Hay diferentes pérdidas de voltaje causadas por los siguientes factores (Barbir, 2005):

- Cinética de las reacciones electroquímicas.
- Resistencias eléctricas y iónicas internas.
- Dificultades en conseguir que los reactivos lleguen a los sitios de reacción.
- Pérdidas de corriente internas.
- Cruce de reactivos.

En la Figura 1.5 se observa la gráfica de polarización voltaje vs densidad de corriente. La relación entre el voltaje y la densidad de corriente de una celda de combustible dada (geometría, características del electrodo/catalizador, y propiedades de la membrana/electrolito) y sus condiciones de operación (concentración, flujo, presión, temperatura, y humedad relativa) están en función de las resistencias cinéticas, óhmicas y de transferencia de masa (Cooper et al, 2010). Por lo tanto hay tres regiones principales de operación donde hay pérdidas asociadas con ellas, que son las siguientes (Ramírez, 2004):

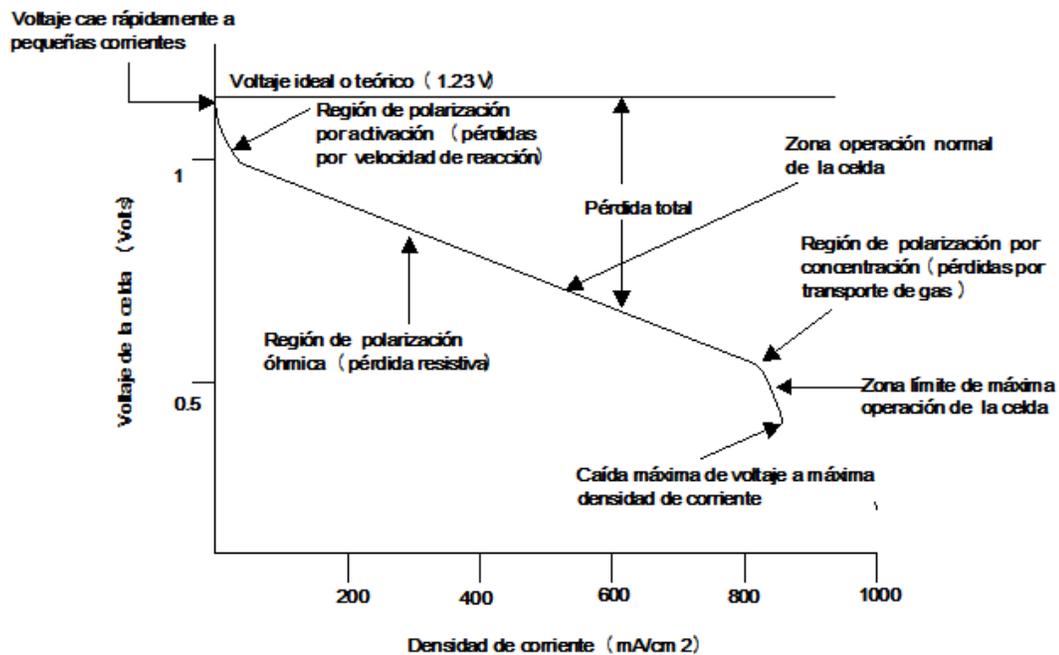


Figura 1.5.-Curva de polarización (reproducida de Ramírez, 2004).

Sobrepotencial por activación: Se refiere a las pérdidas de voltaje que se tienen por causa de la lentitud de la reacción que se llevan a cabo en la superficie de los

electrodos. Una parte del voltaje se pierde en impulsar la transferencia de electrones hacia o desde los electrodos.

Sobrepotencial por polarización óhmica: Esta región se caracteriza por tener pérdidas de carácter resistivo relacionadas con el flujo de electrones a través del material del electrodo e interconexiones, y al flujo de iones en el electrolito.

Sobrepotencial de polarización por concentración. En esta región se presentan pérdidas por el cambio en la concentración de reactivos en la superficie del electrodo.

Al arranque, el voltaje a circuito abierto es menor que el voltaje teórico de celda, además que existe una caída inicial rápida y no lineal de voltaje, debida a pérdidas por las velocidades de reacción (principalmente en el cátodo debida a una lenta ORR). En la zona de operación el voltaje cae de manera más lenta y lineal por pérdidas resistivas, y en la zona límite de operación hay una caída máxima de voltaje correspondiente a una máxima densidad de corriente.

1.7.1.- Voltaje de celda

El voltaje de celda está dado por el potencial teórico menos los sobrepotenciales por activación, óhmicos y concentración.

$$V_{cell} = E_{teó} - \eta_{act,c} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,c} \quad (13)$$

La Ecuación 13 indica que el desempeño de una celda está regida por el potencial teórico de celda ($E_{téo}$), la densidad de corriente y pendiente de Tafel en el cátodo ($\eta_{act,c}$), la resistencia de la membrana (η_{ohm}) y la densidad de corriente límite ($\eta_{conc,c}$) (Cooper, 2010). El potencial teórico está establecido por las condiciones de operación de la celda (temperatura, presión, composición de reactivos), mientras que el comportamiento de la pendiente de Tafel, la resistencia de la membrana y la densidad de corriente límite están en función de los materiales y el diseño de los componentes de la celda tales como los campos de flujo, capa difusora de gases, y capas catalizadoras (composición catalítica y área electroquímicamente activa). En general, la investigación en celdas de combustible tipo PEM está enfocada en reducir estas pérdidas mediante el diseño de mejores componentes, además de la síntesis de electrocatalizadores y membranas, que sean económicas y efectivas.

1.8.- Nanopartículas de Pt y Pt-M como catalizadores para celdas de combustible

1.8.1.- Pt como catalizador

Los metales más importantes para la electrocatálisis son aquellos de los grupos VIII y IB (columnas 8-11) de la tabla periódica, tales como el Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Rh, Ru, Ni, Fe y el Mo. Algunos de estos han sido empleados como nuevos catalizadores para celdas de combustible, pero sin duda el que ha demostrado siempre un superior desempeño es el Pt.

En años recientes, las nanopartículas catalíticas de Pt han jugado un rol importante en la economía sostenible del hidrógeno. La única razón es que el Pt es el mejor catalizador tanto para la oxidación del hidrógeno, como para la reducción del oxígeno en una celda de combustible (Debe, 2012, Barbaro y Bianchini, 2009, citado por Viet Long et al, 2013). La ROH en el Pt es de 5 a 7 veces más rápida en

magnitud que la RRO. La efectividad del Pt en la ROH comparada a otros metales de transición se puede apreciar mejor en un Volcano plot (Figura 1.6), donde en ella se muestra la correlación entre la densidad de corriente de intercambio y la entalpía de absorción de hidrógeno. Una entalpía pequeña resulta en una lenta cinética de absorción además de limitar la velocidad de reacción total; si la entalpía es muy grande, la desorción de H se vuelve más difícil. Por lo tanto se requiere que los electrocatalizadores tengan un valor intermedio en la entalpía de adsorción de H para que sean buenos catalizadores. El Pt y metales del grupo Pt como el Ir, Ru, Pd, Os y Rh son los que han sido empleados como catalizadores para la ROH por presentar la característica antes mencionada (Li et al, 2008). Entre estos metales, el Pt es el que presenta una mayor densidad de corriente de intercambio, que está relacionado a su vez con una mayor velocidad de reacción del ROH.

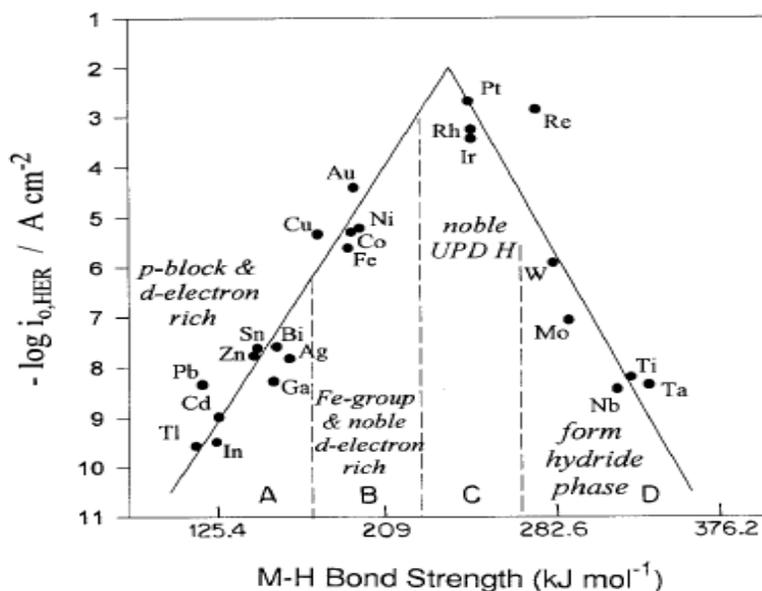


Figura 1.6.- Volcano plot para valores de $\log i_0$ para el ROH en función de la entalpía de enlace M-H (Conway y Jerkiewicz, 2000).

En cuanto al RRO, el mecanismo de reacción en el Pt es un proceso que involucra varios pasos, teniendo como principales productos H_2O_2 y H_2O . En la Figura 1.7 se muestra el mecanismo para el RRO en un electrodo de Pt. El proceso indica que el O_2 puede reducirse directamente a H_2O con una velocidad k_1 a través de una transferencia de 4 electrones, o puede reducirse a H_2O_2 adsorbido con una constante de velocidad k_2 mediante un proceso de 2 electrones. El H_2O_2 adsorbido puede tomar 3 caminos: reducirse a H_2O con una constante de velocidad k_3 , descomponerse químicamente en la superficie del electrodo (k_4), y/o desorberse dentro del electrolito (k_5).

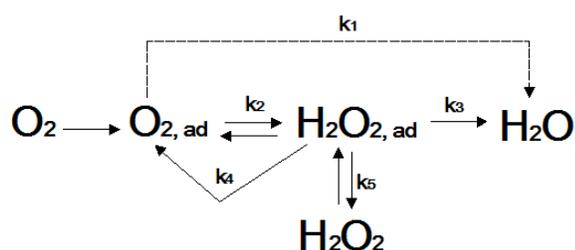


Figura 1.7.- Mecanismo de RRO en Pt.

Por lo tanto, el Pt es un buen catalizador para emplearse tanto en ROH como en RRO. Como el Pt es un metal precioso, al igual que los metales del grupo del Pt, es por lo tanto caro. Uno de los tópicos principales hoy en día es buscar la manera de optimizarlo, reduciendo las cantidades empleadas normalmente para la electrocatálisis del hidrógeno. En el caso de la RRO, el Pt se enlaza muy fuerte con el oxígeno, por lo que se requieren sobrepotenciales altos para llevar a cabo el proceso que se muestra en la Figura 1.7, afectando la eficiencia final de la celda. Con respecto a la oxidación del metanol (Ecuación 16), se generan intermediarios como el CO (Figura 1.8) que se enlaza muy fuerte con el Pt ocasionando su envenenamiento. Una manera de optimizar la cantidad de Pt empleada, reducir el sobrepotencial del proceso de RRO y evitar el envenenamiento por intermediarios

durante la oxidación del metanol, es emplear nanopartículas Pt-M, ya sea en forma de aleación o en configuración núcleo-coraza (core-shell).

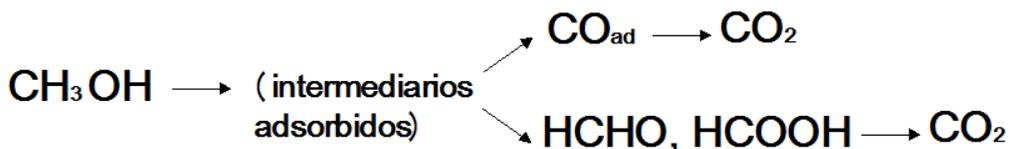
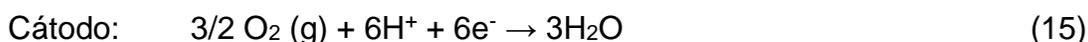
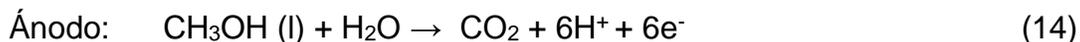


Figura 1.8.- Mecanismo de electrooxidación del metanol.

1.8.2.- Nanopartículas en aleación Pt-M y núcleo-coraza (core-shell)

Las configuraciones de nanopartículas Pt-M más empleadas hoy en día son la aleación y la de núcleo-coraza (Figura 1.9). Estas han probado tener una mejor actividad electrocatalítica que las nanopartículas de Pt, debido a los efectos sinérgicos o mecanismos bifuncionales que hay cuando dos diferentes metales interaccionan (R. Ferrando et al, 2008, Carbone et al, 2010, Yang, 2011, citado por Viet Long, 2013). Recientes estudios apuntan a la relación entre la estructura electrónica y la actividad catalítica en base a cambios de morfología, los metales aleados y la estructura superficial en las nanopartículas (Hwang et al, 2007, citado por Godínez y Solorza et al, 2014). Es bien sabido que la actividad electrocatalítica depende fuertemente de la forma, tamaño, distribución y estructura de las nanopartículas. Electrocatalizadores de Pt con núcleos de metales de transición más baratos han exhibido una mejora en el desempeño electrocatalítico en las

celdas de combustible tipo PEM, por lo que son ampliamente usados (Yu et al, 2012).

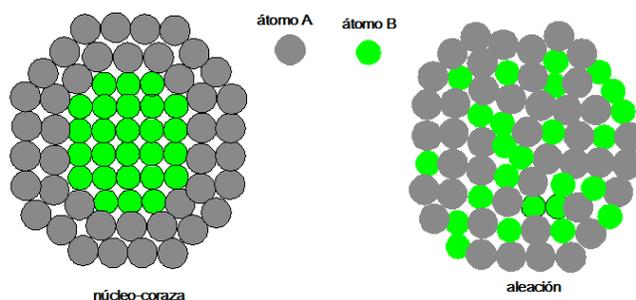


Figura 1.9.-Nanopartículas en configuración núcleo-coraza y aleación.

La actividad catalítica de un material está determinada por su estructura electrónica. En los metales de transición, el acoplamiento entre los estados de valencia del adsorbato y los estados d del metal definen la energía de adsorción. Los metales catalíticamente activos (como el Pt) poseen entre 6 y 10 electrones d , que se encuentran mucho más localizados que los electrones s , ya que no se comportan como un gas de electrones, si no que se extienden en todo el cristal en bandas bien definidas en la cual se retienen las características de los orbitales d (Alonson-Vante, 2003). El conjunto de estos orbitales se le conoce como banda d . Estas bandas son las que están implicadas en la quimisorción de átomos y moléculas en la superficie de un metal de transición. La correlación estructura-propiedad-actividad de aleaciones bimetálicas de Pt ha demostrado el papel crucial del tipo de metal que se emplea como sub-capas, con el cambio del centro de banda d del Pt (ϵ_d) y como esto por ejemplo, puede alterar la energía de enlace del oxígeno con el Pt y acelerar la RRO (Godínez y Solorza, 2014), o cambiar la energía de absorción del CO sobre la superficie del Pt (Ochal et al, 2011) en la oxidación del metanol.

En los sistemas bimetálicos, hay tres efectos principales que pueden observarse: *efecto ensamble*, *efecto ligando* y *efecto geométrico*. El efecto ensamble es debido a la participación de la superficie de los átomos en asumir distintas funciones. El efecto ligando ocurre cuando dos superficies atómicas vecinas distintas inducen a la transferencia de carga electrónica entre los átomos, que eventualmente conduce a cambios en la estructura de banda electrónica de los átomos interactuantes. El efecto geométrico implica diferencias en la reactividad basada en el arreglo superficial de los átomos, que se espera que incluya arreglos superficiales expandidos o comprimidos, a lo que también se conoce como tensión superficial (Vishal y Sreekumar, 2012). Comparando los sistemas núcleo-coraza con los de aleación, en principio los primeros deberían mejorar los efectos ligando y bifuncional en un catalizador bimetálico (Ochal et al, 2011).

El empleo de nanopartículas en aleación Pt-M en celdas de combustible es un campo que se encuentra en pleno desarrollo en la actualidad. Las aleaciones son soluciones sólidas de dos o más metales. Una gran ventaja de las aleaciones con respecto a sus homólogos puros, es su amplia gama de composiciones y propiedades ajustables. Las aleaciones pueden clasificarse como aleatorias, agrupadas y ordenadas (Figura 1.10) (Peng y Yang, 2008). La necesidad de controlar la composición y la estructura de los materiales a base de Pt con el fin de tener ciertas propiedades, es uno de los objetivos principales en cuanto a la investigación sobre aleaciones Pt-M.

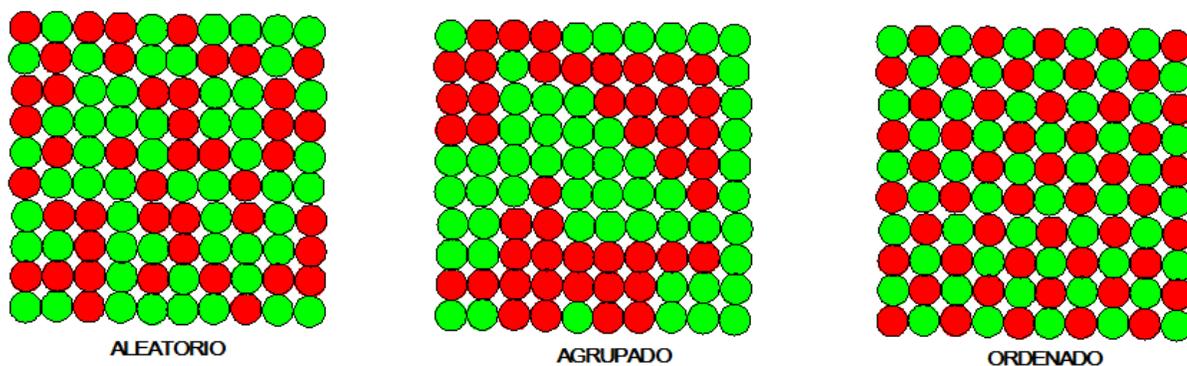


Figura 1.10.-Representación esquemática de aleaciones (reproducido de Peng y Yang, 2008).

Estudios previos sobre el empleo de catalizadores en aleación Pt-M para RRO han demostrado mejorar por mucho la actividad específica y de transporte de masa comparado con el empleo de Pt puro, tanto en medios ácidos como en celdas de combustible tipo PEM. Investigaciones en cuanto al empleo de catalizadores basados en aleaciones Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Sn y Pt-Mo para la reacción de oxidación del metanol (ROM) se han llevado a cabo, debido al fácil envenenamiento del Pt puro, donde la aleación Pt-Ru ha sido el catalizador con mayor actividad, y por lo tanto comúnmente usado como estado del arte en las DMFC (Liu et al, 2008). Actualmente los catalizadores bimetálicos Pt-M/NTC (M: Fe, Co y Ni) han sido empleadas para mejorar la actividad electrocatalítica en la oxidación del metanol en DMFC.

Para la síntesis de nanopartículas en aleación Pt-M, los precursores de Pt y otro metal necesitan estar presentes en solución para su simultánea nucleación en las concentraciones diseñadas para la formación de nanoaleaciones con composiciones predeterminadas. Muchos de los precursores utilizados en síntesis coloidal son sales inorgánicas u organometálicas donde los iones metálicos pueden reducirse a átomos cero valentes. Los iones de Pt pueden ser reducidos fácilmente a átomos cero valentes en solución por su alto potencial de reducción estándar, la reducción de la mayoría de los metales de transición no se lleva a cabo con facilidad. Para esto

es necesario el empleo de agentes reductores fuertes que garanticen la reducción simultánea en las velocidades apropiadas. El borohidruro de sodio, la hidracina, y el hidrógeno son los agentes comúnmente utilizados para la obtención de aleaciones Pt-M (Peng y Yang, 2009).

En cuanto a las nanopartículas tipo núcleo-coraza, estos son materiales en una configuración núcleo y capa, donde un material tipo A que sirve como núcleo es cubierto con una o varias monocapas de un material tipo B, donde ambos se encuentran en estrecha interacción. Estos se encuentran en la frontera de la química de materiales avanzados dentro de las partículas bimetálicas, además de que son de gran importancia e interés por sus propiedades físicas y químicas (que dependen fuertemente de la estructura del núcleo-coraza y de su interfase), que son bastante diferentes de sus contrapartes: las nanopartículas monometálicas y aleaciones (Hai-Long y Qiang, 2011).

La aplicación de nanopartículas núcleo-coraza es muy amplia, ya que van desde el campo de la catálisis, hasta aplicaciones biomédicas, a la vez que se aplican como sensores, absorción de microondas, aplicaciones en remediación y ambientales (Suying et al, 2011). Las estructuras tipo núcleo-coraza han sido ampliamente usados en catálisis, y la función del núcleo y de la capa varía entre reacciones. Generalmente, se pueden dividir en 3 grupos: (1) el núcleo sirve de soporte y la capa es el sitio activo, (2) el núcleo es el sitio activo y la capa es el protector, y (3) los dos son sitios activos.

Las nanopartículas de metales nobles (Pt, Pd, Ru, Ir, Os, Rh, Au, Ag) y su combinación con metales más baratos (Ni, Co, Cu, Fe,.....) en aleaciones y nanoestructuras tipo núcleo-coraza han sido utilizados como catalizadores basados en Pt para estudios en cuanto a durabilidad y estabilidad físico-química en la

reacción de RRO, y en la reacción de oxidación de CO en varias celdas de combustible tipo PEMFC y DMFC (Nguyen V. et al, 2012). El excelente mejoramiento catalítico se explica por el efecto sinérgico. En la actividad catalítica, la nanocapa provee sitios catalíticos. De esto, el núcleo provee un efecto electrónico (efecto ligante) sobre la nanocapa, por que los átomos superficiales de la nanocapa están coordinados con el nanonúcleo en sus reacciones catalíticas. Las estructuras bimetalicas tipo núcleo-coraza causan una mejor supresión de las especies venenosas absorbidas (CO especies). Estas modifican su estructura de banda electrónica para crear una mejor superficie de absorción. Algunos resultados de la teoría de densidad funcional (Density Function Theory, DFT por sus siglas en inglés) han demostrado que tensiones de compresión en la red cristalina tienen a disminuir la energía del centro de banda $-d$, causando que los adsorbatos se ligen menos fuerte, mientras por el contrario, tensiones de estiramiento promueven el efecto inverso (Godínez y Solorza, 2014). En resumen, los catalizadores núcleo-coraza estables con capa de Pt deben diseñarse de modo que la capa este bajo una tensión de tracción, y el parámetro de red del núcleo sea más grande que el de la capa (Parthasarathy y Virkar, 2011, Viet Long et al, 2013).

La reducción sucesiva de las sales metálicas empleadas mediante el uso de un agente reductor químico o tratamiento térmico en atmosfera reductora (o ambas), primero obteniendo el núcleo y después cubriéndolo con otro metal, es la técnica más empleada para la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza. Otro método es basarse en el potencial de reducción de las sales utilizadas, ya que iones con potenciales de reducción estándar más positivos se reducirán más rápido a átomos cero valentes, que los iones con potenciales estándar más negativos.

1.9.- Nanotubos de carbono (NTC) como material de soporte

Los NTC se están empleando actualmente como material de soporte de nanopartículas catalíticas para celdas de combustible junto con el Vulcan y los grafenos. Fueron descubiertos por el Dr. Sumio Iijima en 1991 (Iijima, 1991), y desde entonces ha habido un significativo avance en el estudio de métodos de síntesis de NTC, sus propiedades y sus potenciales aplicaciones (Sun y Saha, 2008). Sus extraordinarias propiedades mecánicas y eléctricas derivadas de su estructura química, similar al grafito, han estimulado su investigación alrededor del mundo.

Los NTC pueden clasificarse principalmente en nanotubos de carbono de capa sencilla (singlewalled carbon nanotubes, SWCNT por sus siglas en inglés) y multicapa (multiwalled carbon nanotubes, MWCNT por sus siglas en inglés). La combinación de dimensiones y estructura posiciona a los NTC dentro de un intervalo de materiales con propiedades superiores, debido a la formación de enlaces covalentes C-C, que es uno de los más fuertes de la naturaleza. Algunas otras propiedades dependen de factores como el diámetro y la quiralidad, siendo éste, un término empleado para especificar la arquitectura del NTC (Dresselhaus, 2001, citado por Cruz-Delgado, 2011).

Un nanotubo de carbono puede imaginarse idealmente como una hoja de grafeno enrollado formando de este modo un cilindro (Bhushan, 2004), donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación sp^2 , por lo que la capa exterior (superficie) de los NTC presenta un arreglo hexagonal de átomos de carbono (Cruz-Delgado, et al, 2011). Los SWNTC tienen un diámetro promedio entre 1.4-2nm, con longitudes de hasta 100 micras, y pueden ser metálicos o semiconductores, naturaleza que depende de su estructura. La estructura de los SWCNT está caracterizado por un vector quiral (m,n) y ángulo quiral o helicidad: armchair o sillón (m=n) con helicidad $\varphi = 0$, zigzag (n=0 o m=0) con helicidad $\varphi=30^\circ$, y quiral o helicoidal (cualquier otro m o n) con helicidad de $0 < \varphi < 30^\circ$ (Figura 1.11).

Los SWCNT tipo armchair son metálicos; aquellos con $n-m=3k$, donde k es un entero diferente de cero son semiconductores con una banda prohibida pequeña; y todos los demás son semiconductores con bandas prohibidas que dependen inversamente del diámetro del NTC (Sun y Saha, 2008). Mientras que SWCNT semiconductores son empleados para construir transistores de efecto de campo y sensores, SWCNT metálicos son usados como interconectores.

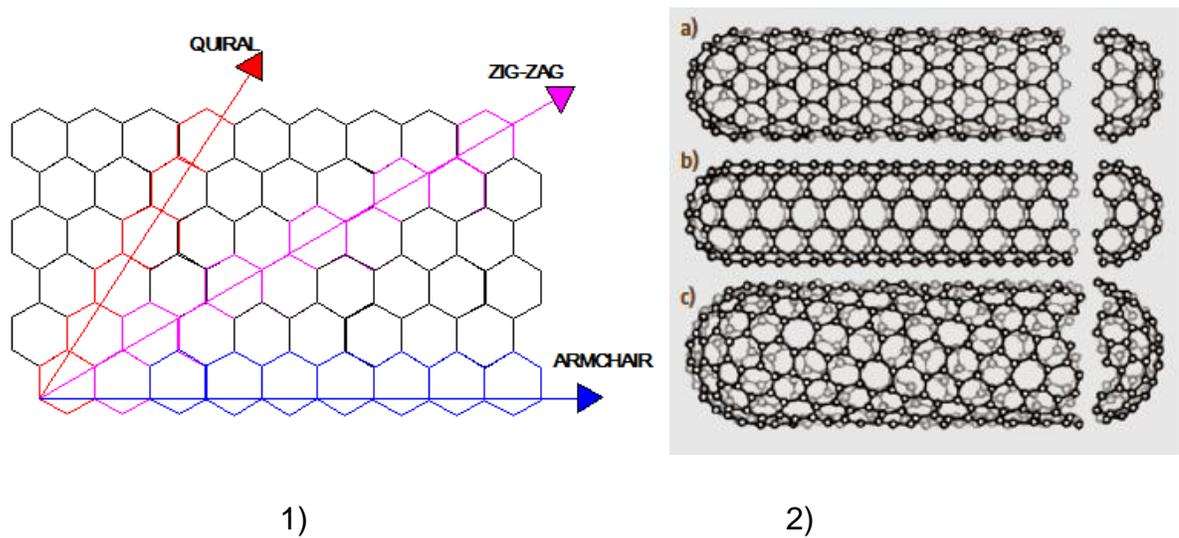


Figura 1.11.- 1) vector de alineamiento de los hexágonos de carbono y 2) diferentes tipos de estructura de SWCNT a) zig-zag, b) armchair y c) helicoidal (Bhushan, 2004).

Los MWCNT están constituidos por varios nanotubos de carbono concéntricos con una separación constante entre ellos de 0.34nm (Figura 1.12). Entre las capas de grafito se forman enlaces débiles tipo Van der Waals, con lo que se le confiere un carácter semiconductor a la estructura formada, y una estructura electrónica similar a los SWCNT. Dependiendo de la cantidad de NTC concéntricos, los diámetros varían entre 10 y 50nm.

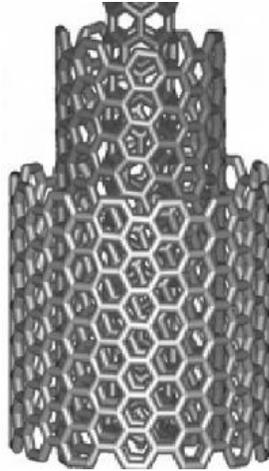


Figura 1.12.- MWCNT (Sun y Saha, 2008).

Existen diversos métodos de síntesis de NTC, entre los que encontramos por descarga de arco eléctrico, ablación laser y deposición de vapor químico (DVQ). El éxito de cada método estriba en la cantidad de producto obtenido en un intervalo de tiempo, así como su pureza y la fuente de carbono empleada. En la técnica de descarga de arco eléctrico, una descarga se aplica entre dos electrodos de grafito en una atmosfera inerte de Ar o He, alcanzando temperaturas de 3000 °C necesarias para vaporizar átomos de carbono en un medio similar al plasma. En ablación laser una pieza de grafito es vaporizada mediante radiación laser a elevadas temperaturas (aproximadamente 1200°C) en una atmosfera inerte (Ar o He). En el método de DVQ, hidrocarburos en fase gas son utilizados como fuente de carbono y un catalizador o mezcla de catalizadores metálicos como Ni/Fe/Co son empleados como núcleos para el crecimiento de los NTC. El proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas (500-1000 °C), y puede producir NTC de pared sencilla, multipared y nanofibras dependiendo del catalizador empleado (Cruz-Delgado et al, 2011).

Los NTC se han empleado junto con el negro de humo, y otros materiales carbonosos como soporte de nanopartículas de Pt y Pt-M en celdas de

combustible. La actividad catalítica depende fuertemente del tamaño y la dispersión de las nanopartículas, así como de la interacción entre el material de soporte y el catalizador. La aplicación de NTC como material de soporte para catalizadores de celda de combustible ha sido objeto de interés los últimos años debido a la alta área superficial, la excelente conductividad electrónica y la alta estabilidad química que ofrecen. La razón principal del uso de NTC como soporte es lograr disminuir la carga de Pt en los electrodos e incrementar la utilización del catalizador, mejorando de esta manera la actividad catalítica (Sun y Saha, 2008), logrando una mayor optimización del Pt.

1.10.- Métodos de caracterización

1.10.1.- Caracterización Físico-química

La caracterización física y química tiene como objetivo conocer la estructura cristalina, relación atómica Ni:Pt, porcentaje de metal, presencia de orgánicos, además de distribución, tamaño y estructura de las nanopartículas, en los materiales sintetizados. Los métodos de caracterización utilizados fueron los siguientes:

- Difracción de Rayos X (DRX).
- Análisis EDS.
- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

A continuación se describirá brevemente el funcionamiento de cada técnica de caracterización.

1.10.1.1- Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es utilizada para identificar las fases cristalinas de los materiales por medio de la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino (Chang, 1999). Como los rayos X son una forma de radiación electromagnética, por lo tanto tienen un comportamiento ondulatorio, con una frecuencia y longitud de onda asociadas (0.1nm). Como la longitud de onda de los rayos X es comparable con las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red cristalina es capaz de difractar los rayos incidentes. El patrón de difracción que se genera por esto es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

La prueba de XRD es ampliamente usado para el estudio de nanopartículas metálicas en aleación, proporcionando información sobre su estructura cristalina, espacio reticular (y por lo tanto información sobre el grado de mezcla o segregación, a condición de que los espaciamientos de red de los metales presentes sean distintos), tamaño de cristal y composición química cualitativa (Fernando et al, 2008).

La ley de Bragg describe la forma en que se lleva a cabo de dispersión de los rayos X. Para entender cómo se genera un patrón de difracción, consideraremos el ejemplo que se ilustra en la Figura 1.13, de un haz dispersado por dos planos atómicos paralelos. Al principio los dos rayos incidentes están en fase. La onda superior es dispersada, o reflejada por un átomo del segundo plano. Para que ambas ondas entren en fase (interferencia constructiva), la distancia adicional que debe recorrer la onda inferior debe satisfacer la Ley de Bragg, es decir:

$$BC + CD = 2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad 17)$$

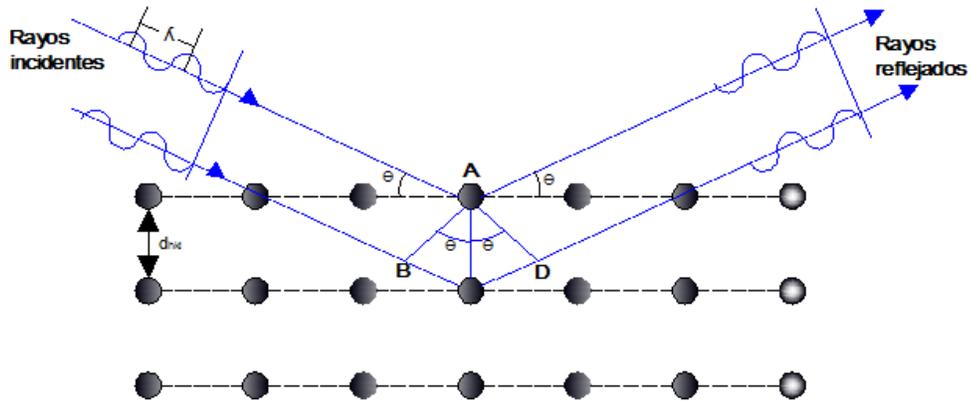


Figura 1.13.-Difracción de Rayos X en dos planos de átomos (reproducido de Chang, 1999).

Donde θ es el ángulo formado entre los rayos X y los planos del cristal, d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X, y n es un número entero ($n=1, 2, 3, \dots$). A su vez la distancia interplanar está relacionada con el parámetro de red de una estructura cristalina por la siguiente fórmula:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 18)$$

Donde a es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller. Los índices de Miller ayudan a denotar los planos cristalográficos. Los índices de Miller de un plano cristalino se definen como los recíprocos de las intersecciones fraccionales de los planos hechos con los ejes coordenados x, y, z y las tres aristas no paralelas de la celda unitaria (Smith, 1998). Los índices de Miller pueden representar a un plano (denotado por (hkl)) o a toda una familia de planos (denotado por $\{hkl\}$). Por ejemplo, los planos (100) , (010) y (001) se designan como la familia $\{100\}$. Para calcular los índices de Miller siempre se debe hacer sobre un plano de la familia que

no pase por el origen. En la Figura 1.14 se observan los planos cristalográficos correspondientes al Pt. Por ejemplo, el plano (111) corta en los ejes $x=y=z= 1$. Como las intersecciones fraccionarias son $i_x=1/x$, $i_y=1/y$ y $i_z=1/z$, y los índices de Miller son sus recíprocos ($h=1/i_x$, $k=1/i_y$, $l=1/i_z$), el plano cristalográfico quedará denotado como (111). Para el plano que corta en $x=1/2$, pero no intersecciona en y y z (los corta en $y=z=\infty$), los índices de Miller quedan dados como (200).

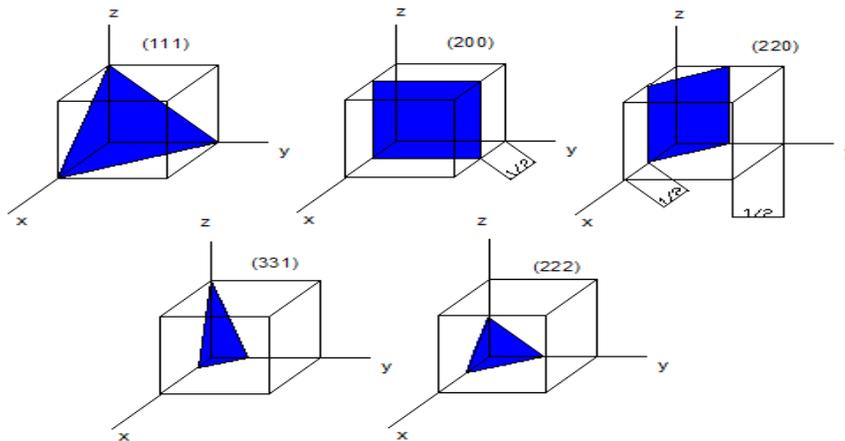


Figura 1.14.- Planos cristalográficos del Pt.

A partir del patrón de difracción eligiendo el pico más intenso correspondiente a un plano cristalográfico, podemos calcular el tamaño de cristal mediante la Ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 19)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes ($\lambda=1.540598\text{\AA}$), θ es el ángulo del pico (en radianes), β es el ancho a la mitad del pico (radianes), y τ el tamaño del cristal en \AA .

1.10.1.2.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de Infrarrojo es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos debido a la propiedad de las especies moleculares de absorber radiación infrarroja (Skoog et al,2007). Cada especie tiene un espectro de adsorción infrarroja característico. La espectroscopía de Infrarrojo entra dentro de la categoría de espectroscopía vibracional, ya que la radiación infrarroja (con longitudes de onda entre 800nm y 100×10^3 nm) no causa transiciones electrónicas, si no vibraciones de los enlaces moleculares proporcionando evidencia de los grupos funcionales existentes. También es ampliamente usado para el estudio de los espectros vibracionales de pequeñas moléculas absorbidas en la superficie de cúmulos y nanopartículas metálicas (Ferrando et al, 2008).

Los átomos que constituyen una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electroestático, que asemejan uniones elásticas y, en consecuencia sus movimientos son periódicos o cuasi periódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los modos normales de vibración, en donde los átomos se encuentran vibrando en la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula (Gómez y Murillo, sin fecha). La frecuencia de vibración de un enlace es más elevada cuanto más fuerte sea el enlace (mayor constante de fuerza de enlace k). Además, mientras más pequeña sea la masa reducida μ , mayor será la frecuencia de vibración dada por la Ecuación 20:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 20)$$

La interacción de la radiación IR con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Para que un fotón IR sea absorbido por la molécula, el campo eléctrico de la radiación debe interactuar con el campo eléctrico de la molécula vibrante, induciendo un cambio en el momento dipolar total instantáneo de la molécula. Las energías de los modos normales de vibración en los enlaces moleculares están cuantizadas. Un fotón en el infrarrojo con energía $h\nu_0$ es absorbida por una molécula para excitar sus correspondientes modos normales de vibración desde el estado fundamental ($E=1/2 h\nu_0$) hasta el primer estado excitado ($E=(n+1/2)h\nu_0$).

Un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector (Figura 1.15).

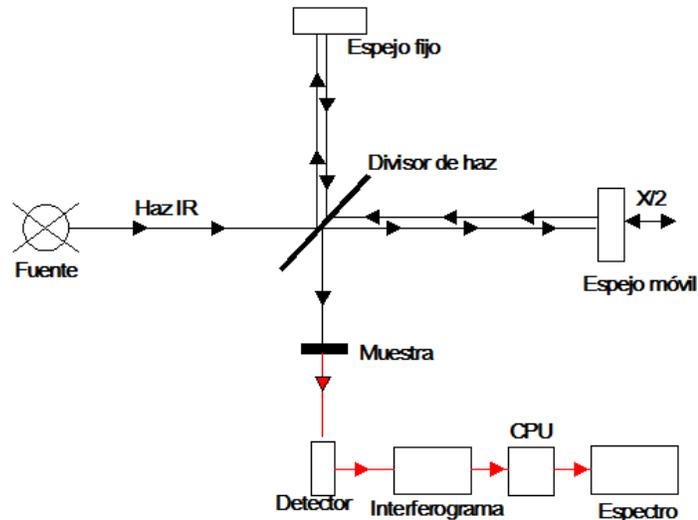


Figura 1.15.-Sistema simplificado de FTIR (reproducida de Gómez y Murillo).

El funcionamiento básico consiste en incidir un haz en la región del IR sobre la muestra a analizar. Un haz colimado (proveniente de una fuente en la región IR) incide sobre un divisor de haz. El haz incidente es dividido en dos haces perpendiculares, uno incide en un espejo fijo y otro en un espejo móvil. Los haces son reflejados y recombinados al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, que puede ser constructiva o destructiva. El haz resultante pasa a través de la muestra, donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda, para finalmente llegar al detector. A la señal obtenida se le aplica una Transformada de Fourier para convertir las unidades de tiempo en unidades de frecuencia.

1.10.1.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para el estudio de nanopartículas metálicas depositadas en un sustrato es importante conocer el grado de agregación, el tamaño, distribución y morfología de las nanopartículas. Para esto es utilizada ampliamente la microscopía electrónica. La microscopía electrónica aprovecha las propiedades ondulatorias de los electrones para ver objetos que son imposibles de observar mediante la luz visible. De acuerdo

a las leyes de la óptica, es imposible formar una imagen de un objeto que sea menor que la mitad de la longitud de onda de la luz empleada para observarlo, por lo que no es posible ver algo que tenga un tamaño menor que $2 \times 10^{-5} \text{cm}$ empleando luz visible (Chang, 1999).

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), el haz de electrones hace un barrido sobre la superficie de la muestra, de manera similar al haz de un tubo de rayos catódicos en una televisión (Figura 1.16). El haz de electrones es enfocado con ayuda de electroimanes. Para que las muestras puedan ser observables estas tienen que ser conductoras. Los electrones reflejados desde la superficie y los electrones forzados hacia el exterior de la superficie son captados por uno o más detectores y reprocesados para formar una imagen tridimensional.

La manera en que el haz de electrones interacciona con la muestra, y los datos que se obtienen de esta, se puede observar en la Figura 1.17. Los electrones Auger, secundarios, retrodispersados, transmitidos y rayos X son los que al final nos ayudan a obtener las imágenes e información sobre la morfología y composición de la muestra. A continuación se explica de donde viene cada tipo de electrones, resultantes de la interacción del haz incidente con la muestra.

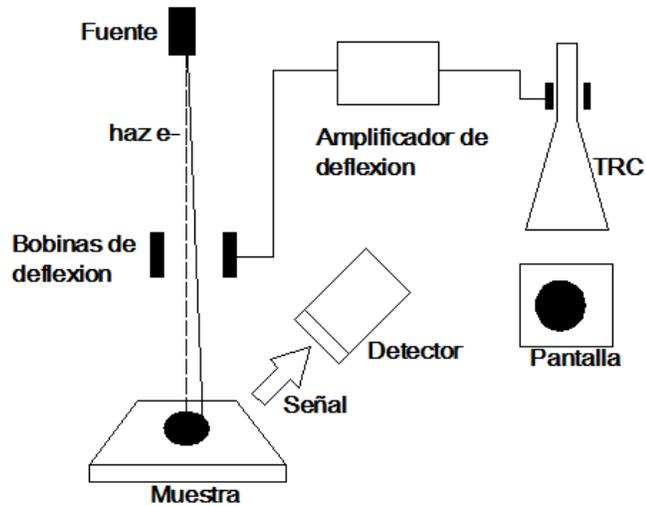


Figura 1.16.- Diagrama de funcionamiento del MEB (reproducido de Gómez Vargas R, 2003).

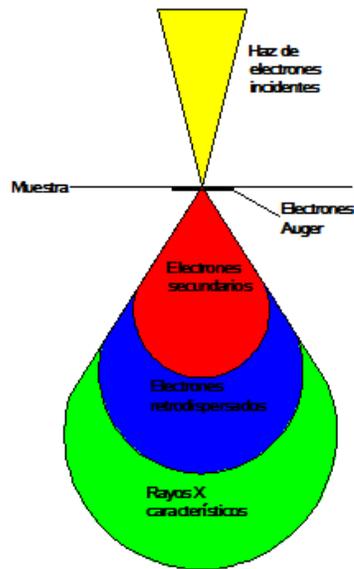


Figura 1.17.- Haz de electrones incidentes sobre la muestra.

- *Electrones secundarios*: Se producen por la emisión de electrones de valencia de los átomos más cercanos a la superficie de la muestra debido a la colisión con el haz incidente. Por su baja energía (menor de 50eV), solo

logran salir de la muestra los más superficiales. Proporcionan información acerca de la topografía de la superficie.

- *Electrones Auger*: Son los electrones emitidos en la superficie para corregir el exceso de energía provocado por el desplazamiento de electrones hacia huecos dejados por electrones secundarios expulsados. Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.
- *Electrones retrodispersados o reflejados*: Son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Poseen mayor energía que los secundarios, por lo que proporcionan información de las regiones más profundas de la muestra. Son sensibles a la composición de la muestra, ya que a mayor Z (número atómico) mayor emisión de electrones retrodispersados, por lo que áreas con elementos pesados aparecen brillantes en la imagen.
- *Electrones transmitidos*: Son los electrones que atraviesan la muestra limpiamente sin interactuar con ella. Son inversamente proporcionales al grosor de la muestra y producen las zonas más claras o brillantes de la imagen de transmisión.

1.10.1.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), los electrones de haz incidente pasan a través de la muestra, mientras algunos rebotan o son adsorbidos por la misma. Generalmente la muestra debe estar dispersa dentro de un sustrato transparente como una micro-oblea cubierta de carbón. El MET es particularmente

útil por el alto contraste entre los átomos metálicos (especialmente metales pesados) y cualquier polímero o molécula orgánica (Ferrando et al, 2008).

El MET de alta resolución (High Resolution Transmission electron Microscopy, HRTEM por sus siglas en inglés) ofrece resoluciones debajo del nivel de los Angstrom ($\text{\AA}=10\text{nm}$), y permite obtener información de la estructura (empaquetamiento atómico) en lugar de solo la morfología de las nanopartículas.

La Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM por sus siglas en inglés), es un modo de operación del MET en el cual el haz de electrones hace un barrido a través de la muestra. Esto puede ser combinado con la técnica de formación de imagen “contraste Z” (donde el contraste de imagen es proporcional a Z^α donde Z es el número atómico, y α está en el rango de 1.5-2) para mostrar la estructura interior de las nanopartículas, basado en las diferentes potencias de dispersión de electrones de diferentes elementos, por lo que se puede obtener información de la composición química en conjunto con la información estructural de las nanopartículas (Ferrando et al, 2008). Este método es muy útil para el estudio de nanopartículas bimetálicas, donde los constituyentes tienen espaciamientos de red similares (donde regiones en aleación y puramente metálicas no pueden ser distinguidas por el MET convencional) pero diferente número atómico.

1.10.1.5.- Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Esta técnica se utiliza a menudo en conjunto con el Microscopio electrónico de barrido (MEB) y de transmisión (MET). Un haz de electrones (típicamente entre 10-20KeV) golpea la superficie de la muestra, causando la emisión de rayos X con energías que dependen del material bajo estudio. Los rayos X son generados en

una región cerca de los 2 μ m de profundidad (Ferrando et al, 2008). Por escaneo de la muestra por medio del haz de electrones, imágenes de cada elemento en la muestra y la composición química de la misma pueden ser obtenidas.

Los análisis que efectúa el EDS son:

- distribución de espectros;
- distribución espacial (mapeo puntual de los elementos);
- mapeo multielemental;
- búsqueda de elementos específicos;
- porcentaje de elementos en la muestra.

1.10.2.- Caracterización Electroquímica

1.10.2.1.- Voltametría Cíclica (VC)

La Voltametría Cíclica (VC) es empleada para obtener el área electroquímicamente activa (AEQA) en diferentes catalizadores (Pozio et al, 2002). La VC es ampliamente usada en el estudio de reacciones redox, detección de productos intermedios de reacción y la observación de reacciones de seguimiento de productos formados en los electrodos (Skoog et al, 2007).

En la VC, el potencial aplicado se barre primero en una dirección y luego en la otra (señal de voltaje tipo triangular), y se mide la corriente resultante abarcando un ciclo completo, un ciclo parcial o varios ciclos. El barrido en ambas direcciones se realiza a una velocidad dada en mV/s. El ciclo suele repetirse varias veces. Los potenciales a los que se realizan el cambio en -0.2 y 1V se le conoce como potencial de cambio. En un experimento dado estos potenciales se seleccionan de modo que se puedan

observar la oxidación y reducción controladas por la difusión de una o más especies. La técnica de VC se basa en la medición con tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: En él se encuentra depositado el material por analizar.
- Electrodo de Referencia: Es un electrodo reversible con lectura reproducible y potencial estable.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Su función es la de completar el circuito electroquímico.

En el proceso de VC, una corriente variable pasa desde el electrodo de trabajo al electrodo auxiliar, donde todos los cambios de potencial son medidos mediante el electrodo de referencia.

En la Figura 1.18 se observa un voltagrama cíclico de PtNi/NTC en un electrolito 0.5M H₂SO₄ a 100 mV/s. La carga coulombica de desorción de hidrógeno (Q_H) es usada para calcular la superficie de Pt activa en los electrodos. El valor de Q_H es calculado como el valor promedio entre las cantidades de intercambio de carga durante la electro-adsorción (Q') y electro-desorción (Q'') de H en los sitios de Pt (Pozio et al, 2002). El AEQA se determina mediante la Ecuación 21:

$$AEQA = \frac{Q_H}{\mu_{Pt}L} \quad (21)$$

Donde Q_H es la carga necesaria para absorber H_2 sobre una superficie de Pt (mC), μ_{Pt} es la carga requerida para oxidar una molécula de H_2 sobre una superficie de Pt ($\mu_{Pt} = 0.21\text{mC/cm}^2$), L es la carga de Pt sobre el electrodo en mg y AEQA es el área electroquímicamente activa en cm^2/mg . La Q_H se calcula como la razón entre la integral de la corriente de desorción de hidrógeno (área sombreada en la Figura 1.18) y la velocidad de barrido, considerando que la capacidad de la doble capa eléctrica no varía con el potencial y que se absorbe una monocapa de hidrógeno (Hoyos et al, 2004).

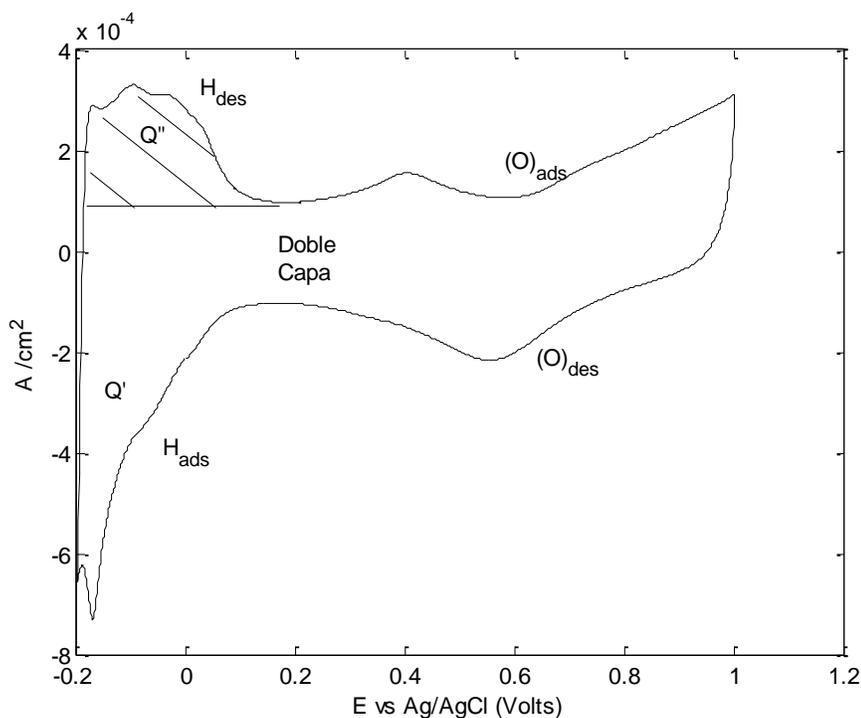


Figura 1.18.-Voltograma cíclico PtNi/NTC en 0.5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 100mV/s.

La voltametría muestra los diferentes picos de adsorción/desorción de átomos de H, seguidos por la región de la doble capa y finalmente la región en la cual se da una formación de una monocapa de óxidos (entre 0.55 y 1 V vs Ag/AgCl), mientras su reducción comienza en 0.8V aproximadamente. En la región de adsorción/desorción

de H, el pico que se presenta en el potencial más negativo se ha asociado con la adsorción en cristales de Pt(100) y el pico con potencial más positivo con absorción en Pt(111) (Hubbard et al, 1978, citado por Hoyos et al, 2004). En la zona de formación de óxidos se ha propuesto que se producen inicialmente las especies Pt(O) y Pt(OH) (Burstein et al, 1997; Lampitt et al, 1999, citado por Hoyos et al, 2004) y a potenciales más altos también se han detectado Pt(OH)₂ y Pt(OH)₄ (Hu y Liu, 1999, citado por Hoyos et al, 2004).

La VC también es utilizada para estudiar sistemáticamente la actividad catalítica en la oxidación del metanol. Entre los parámetros para la comparación de la electrooxidación del alcohol usualmente empleados se encuentran el potencial de inicio (onset potential, E_s), el potencial pico (peak potential, E_p), la densidad de corriente pico (j_p), etcétera (Wang et al, 2009). El proceso de la voltametría cíclica para el estudio de la oxidación del metanol es similar al empleado para estudiar la oxidación del hidrógeno, aplicando un potencial triangular en un rango dependiendo del electrodo de referencia que usemos. En un volta-amperograma se observa típicamente dos picos correspondientes a la oxidación del metanol, lo cual ocurre entre 0.68 (o 0.70), y 0.46V vs Ag/AgCl respectivamente (Kang et al, 2013, Guzmán, 2013). En la Figura 1.19 se muestra un voltograma típico de la oxidación del metanol sobre nanopartículas PtNi/NTC en un electrolito 0.5M H₂SO₄ + 0.5M CH₃OH.

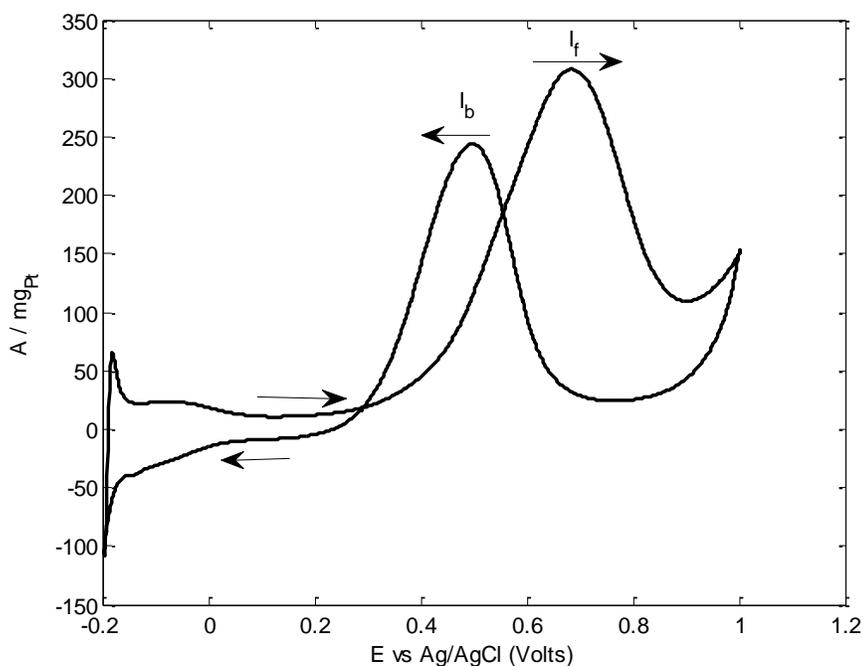


Figura 1.19.-Voltagrama de oxidación de metanol sobre PtNi/NTC en un electrolito 0.5M H₂SO₄ + 0.5M CH₃OH a una velocidad de barrido de 20mV/s.

El pico I_f que se presenta durante el barrido anódico corresponde a la electrooxidación del metanol, mientras que el pico I_b está asociado con la remoción de las especies carbonosas intermediarias (Beden et al, 1982, Prabhuram et al, 1998, citado por Fu et al, 2009). El pico relativo a la densidad de corriente I_f es indicador de la actividad de masa (mass activity) del catalizador (Fu et al, 2009). Manohara y Goodenough (citado por Guzmán, 2013 y Sun et al, 2013) atribuyen la corriente de pico I_b a la eliminación de especies carbonosas incompletamente oxidadas (como CO, HCOO⁻ y HCO⁻) formadas en la superficie del catalizador durante el barrido anódico. El CO es un intermediario crítico en la oxidación del metanol, que puede envenenar el Pt, causando un bajo potencial de celda y una baja eficiencia en la conversión de energía. En cuanto al potencial de inicio de la electrooxidación del metanol, este es un indicador de la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo. A potenciales de inicio más negativos, el sobrepotencial para la electrooxidación del metanol se reduce, indicando que el trabajo necesario para

llevarla a cabo será menor. Un buen catalizador para la oxidación del metanol se caracteriza por una alta densidad de corriente en un potencial dado, y un bajo potencial de inicio (Sun et al, 2013).

1.10.2.2.- Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)

La técnica de EDR es la más utilizada para los estudios cinéticos de la ORR debido a la baja solubilidad del oxígeno en medio ácido (Suárez y Solorza, 2010) y por la lenta cinética de reacción ya que garantiza el suministro de reactivos hacia la superficie del electrodo debido a su rotación. El transporte de masa y la transferencia de carga son procesos sucesivos, donde el más lento de ellos determina la velocidad global de reacción. El EDR crea las condiciones en la cual el transporte de masa esta dado casi completamente por convección. El movimiento del EDR succiona el electrolito hacia la superficie del electrodo y le imparte momento en dirección tangencial. Así, el electrolito es dividido en dos regiones (Figura 1.20):

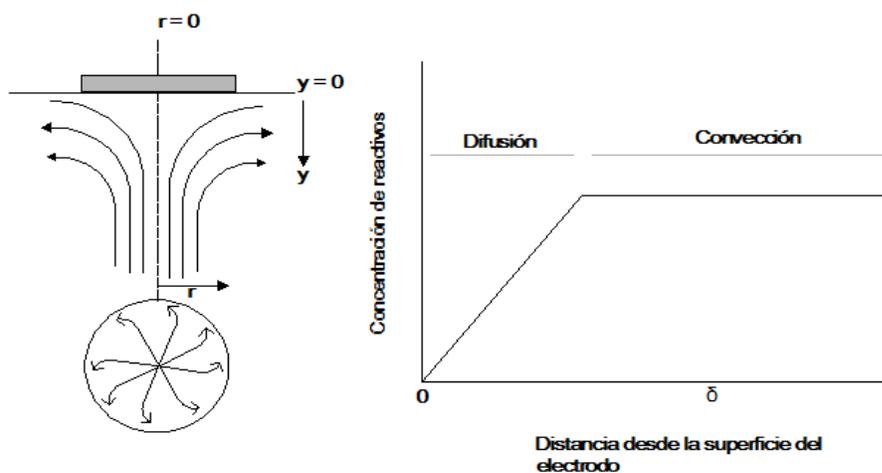


Figura 1.20.- a) movimiento del electrolito en la superficie del electrodo y b) representación de las zonas de transporte de masa en EDR (reproducido de Suarez y Solorza, 2010).

1.- Región cercana a la superficie del electrodo donde el transporte de masa está dada únicamente por difusión, cuyo espesor es comúnmente conocido como δ (capa de difusión de Nerst).

2.- Región donde solo ocurre la convección, y la concentración de las especies es constante.

Las curva de corriente contra potencial y su dependencia con las velocidades de rotación obtenidas con el EDR se observa en la Figura 1.21. El comportamiento observado se explica dividiendo dicha curva en tres regiones. En la región I la meseta observada corresponde a la corriente límite dada por la Ecuación 19.

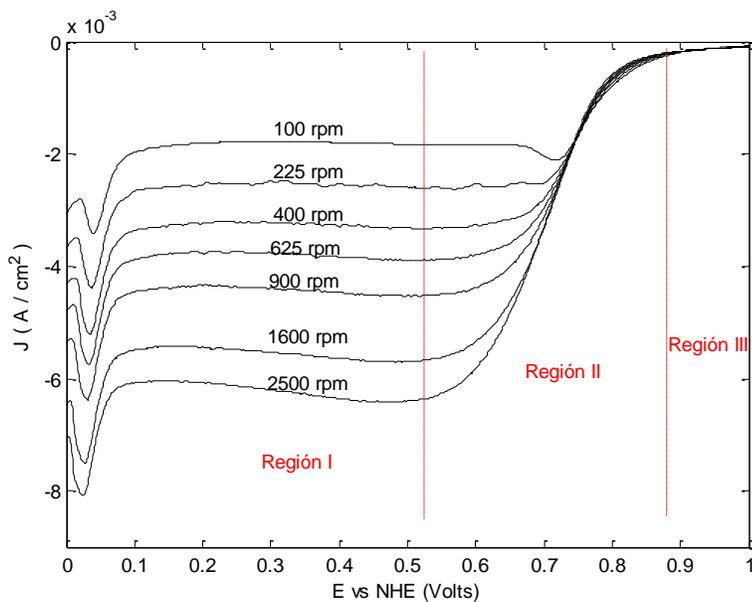


Figura 1.21.-Curvas de polarización potencial vs corriente de Pt/Vulcan E-tek 10%.

$$J_L = Bw^{1/2} \quad (22).$$

Donde $B=0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6} C_0$, donde $C_0=1.1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^{-3}$, $D=1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu=0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos y 0.2 es una constante cuando se utilizan velocidades de rotación del electrodo en rpm, y w es la velocidad de rotación del electrodo. La relación 22 es conocida como la ecuación de Koutecky-Levich. La densidad de corriente límite depende únicamente del transporte de masa y es proporcional a $w^{1/2}$.

La región III está determinada únicamente por la velocidad de transferencia de carga. En la región II la densidad de corriente está determinada por la transferencia de carga y el transporte de masa. A esta zona también se le conoce como región de control mixto.

Para determinar el valor de las densidades de corriente es necesario construir gráficos del inverso de la corriente total observada ($1/J$) versus el inverso de la raíz de las velocidades de rotación ($1/w^{1/2}$). A partir de la gráfica Koutecky-Levich ($1/J_L$ vs $1/w^{1/2}$) se obtiene una pendiente promedio m con unidades de $\text{cm}^2 \text{ rpm}^2 \text{ mA}^{-1}$. La pendiente m está relacionada con B de la siguiente manera:

$$B = \frac{1}{m} \quad 23)$$

Conociendo B podemos entonces encontrar el valor de la densidad de corriente límite utilizando la Ecuación 22. También podemos conocer el número de electrones transferidos n . En la RRO, $n=4$ es el número de electrones transferidos por moléculas

de O₂ reducida en la reacción global. Para la obtención de los parámetros cinéticos es importante realizar la corrección de transporte de masa mediante la Ecuación 24:

$$J_k = \frac{J * J_L}{J_L - J} \quad 24)$$

Donde J_k es la densidad de corriente cinética, J es la densidad de corriente experimental y J_L la densidad de corriente límite. Conociendo los valores de la densidad de corriente cinética obtenemos la pendiente de Tafel en mV/dec al graficar el potencial contra el $\log(J_k)$. La pendiente de Tafel está asociada con las pérdidas por activación, que son mayores en el cátodo debido a la lenta cinética de reacción del RRO. Reduciendo las pérdidas por activación mediante el incremento de la facilidad con la cual las reacciones electroquímicas ocurren (disminuyendo la pendiente de Tafel y aumentando la densidad de corriente de intercambio), se puede mejorar el desempeño de una celda de combustible bajo condiciones cinéticamente controladas (Cooper et al, 2010).

En RRO valores de pendiente de Tafel menores de 30mV/dec no han sido observados sistemáticamente o son productos de errores en el análisis experimental. Valores de pendiente de Tafel con valor de 60mV/dec se restringe a Pt a bajos sobrepotenciales, mientras que valores de 120mV/dec es normal para materiales distintos del Pt, principalmente en metales como Ru y Pd. Valores mayores de pendiente de Tafel indican que el material estudiado no tiene propiedades electrocatalíticas y por lo tanto no atractivas para celdas de combustible (Suárez y Solorza, 2010).

2.-OBJETIVOS

2.1.- Justificación

Una parte importante en la estructura de las celdas de combustible tipo PEM son los electrodos, ya que ahí se llevan a cabo las reacciones electrocatalíticas como la ROH (en celdas que utilizan hidrógeno como combustible), la ROM (en las celdas tipo DMFC), ambas en el ánodo, y la RRO (en el cátodo). Los materiales catalíticos empleados normalmente en los electrodos consisten en un catalizador conformado por un metal oxidante soportado en un material carbonoso, donde el catalizador más usado es el platino (Pt) y como material de soporte, los negros de humo y carbones activados, donde el Vulcan XC-72 es el más representativo. El Pt como todo metal precioso es costoso, lo que es un factor importante en el costo final de la manufactura de una celda de combustible, además de ser susceptible a contaminarse por su fuerte interacción con el CO (intermediario producido durante la oxidación del metanol), y a enlazarse fuertemente con el oxígeno afectando la cinética de reacción en la RRO. En cuanto a los negros de humos se ha comprobado que tienden a oxidarse en las celdas de combustible promoviendo la aglomeración del Pt y trayendo como consecuencia la disminución de la actividad electrocatalítica. Una solución a esto es el empleo de nanopartículas Pt-M (donde M es un metal de transición) en configuraciones núcleo-coraza y aleación soportadas en nanotubos de carbono (NTC). El empleo de este tipo de nanopartículas como catalizador ayudará a optimizar la cantidad de Pt, además de reducir la contaminación por CO y mejorar la cinética de reacción de la RRO, y utilizar NTC como material de soporte ayudará a incrementar la actividad electrocatalítica debido a su alta resistencia a la corrosión, alta área superficial, buena conductividad eléctrica y alta estabilidad, comparada con los polvos de carbón convencionales.

2.2.- Hipótesis

La síntesis de nanopartículas de Pt-Ni depositadas sobre nanotubos de carbono permitirá tener mejores características electroquímicas en su aplicación como

electrodos para celdas de combustible tipo PEM en las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH), reducción del oxígeno (RRO) y oxidación del metanol (ROM).

2.3- Objetivo general

Sintetizar nanopartículas Pt-Ni y depositarlas sobre nanotubos de carbono, para emplearse como material electrocatalítico en electrodos para celdas de combustible.

2.4- Objetivos específicos

1.- Sintetizar nanotubos de carbono (NTC) mediante el método de deposición de vapor químico (DVQ) que se empleará como material de soporte de catalizadores Pt-Ni.

2.- Sintetizar nanopartículas Pt-Ni ya sea tipo núcleo-coraza o aleación, que serán depositados sobre los NTC.

3.- Caracterizar física y químicamente los materiales elaborados mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

4.- Evaluar electroquímicamente los materiales sintetizados por las técnicas de voltametría cíclica para el estudio de la oxidación del hidrógeno (ROH) y del metanol (ROM), y electrodo de disco rotatorio para el estudio de la reacción de reducción del oxígeno (RRO).

3.-METODOS Y MATERIALES

3.1.- Síntesis, limpieza y funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron sintetizados mediante el método de deposición de vapor químico (DVQ), usando ferroceno como catalizador y tolueno como fuente de carbono. El material obtenido se sometió a un tratamiento ácido con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ácido nítrico (HNO_3) para su limpieza y funcionalización.

3.1.1.- Deposición de vapor químico (DQV)

Ferroceno (98%, Aldrich) y tolueno (99.8%, J.T. Baker) se emplearon como catalizador y fuente de carbono respectivamente. Un tubo vycor de 45 cm de largo y 9 mm de diámetro fue utilizado como sustrato y argón (99.99%, INFRA) como gas de arrastre. La solución ferroceno/tolueno fue preparada en una matraz de 50mL.

El equipo empleado para el proceso fue un horno ThermoScientific Lindberg blue, una bomba peristáltica Masterflex Cole-Parmer, un pirómetro electrónico digital Yuyao con un termopar tipo J y resistencia eléctrica acoplada, un controlador de flujo Alicat Scientific, y un evaporizador.

Se pesaron 1.936gr de ferroceno y se introdujo dentro de un matraz aforado de 50 mL. Se añadió 50 ml de tolueno hasta la marca de aforo. Se colocó el tubo Vycor en el horno. El controlador de temperatura fue programado a $240^{\circ}C$, cantidad estimada para garantizar dentro del vaporizador una temperatura de $200^{\circ}C$. El controlador de flujo fue programado para admitir un caudal de gas argón de 0.5 L/min. Posteriormente, se bombeó la solución de ferroceno/tolueno hacia el vaporizador por medio de la bomba peristáltica a 1.1 ml/min. El horno se programó para alcanzar una temperatura de $900^{\circ}C$. Cuando el vaporizador y horno alcanzaron sus temperaturas

de operación programadas, la solución comenzó a bombearse. El montaje del sistema se observa en la Figura 3.1.

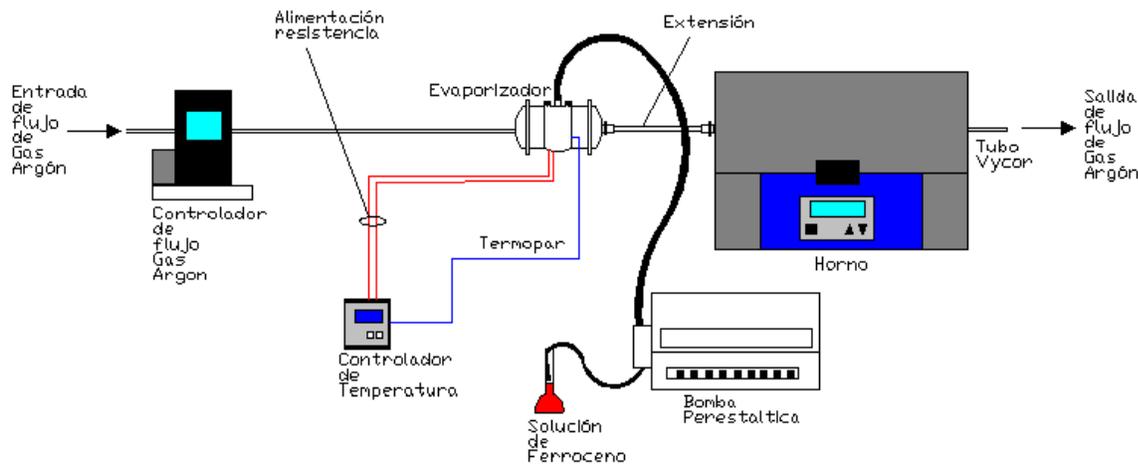


Figura 3.1.- Montaje del sistema de DVQ

3.1.2.- Digestión ácida

La digestión ácida se efectúa con el objetivo de remover impurezas (fierro y carbón amorfo, principalmente) de los NTC y a la vez funcionalizar su superficie para la fácil deposición de nanopartículas sobre ellos. Esto se realizó mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2) y con ácido nítrico (HNO_3) en un sistema de reflujo a $100^{\circ}C$, bajo agitación magnética. La filtración y el lavado de los NTC fue llevada a cabo empleando un filtro Millipore ($0.1\mu m$), y un sistema de filtración Millipore dispuesto en un matraz Kitasato que a su vez se encuentra acoplado a una bomba de vacío.

Los NTC obtenidos fueron puestos en un matraz de bola y se les añadió peróxido de hidrógeno al 30% a una relación de 3000mg de NTC en 100mL de H_2O_2 (Pérez Vidal, 2011). La solución fue ultrasonificada durante una hora. Al finalizar, la solución fue

puesta en un sistema de reflujo y se mantuvo a una temperatura de 100°C bajo agitación magnética durante 2 horas. Al término del tratamiento, la solución fue filtrada y lavada con agua tridestilada. Después fue secada en un horno a 100°C durante toda la noche. Los NTC fueron colocados nuevamente en el matraz de bola y se les añadió HNO₃ a una relación de 3000mg de NTC por 50mL de HNO₃. La solución se ultrasonicó durante 1 hora. La solución fue puesta en el sistema de reflujo (Figura 3.2) a 100°C bajo agitación magnética durante 12 horas. Al finalizar, se filtró y lavo con agua tridestilada, y se secó en horno a 100°C toda la noche.

A los nanotubos de carbono se les hizo análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) antes y después de la digestión ácida. Los resultados se encuentran en la Tabla 4.1 donde los nanotubos antes de la digestión ácida están denotados como NTC SL y después de la digestión como NTC L.



Figura 3.2.- Sistema de reflujo

3.2.- Síntesis de nanopartículas de Pt sobre NTC

La muestra de Pt/NTC fue sintetizada para utilizarse como blanco para comparar con los materiales PtNi/NTC. Se empleó un método coloidal mediante reducción química para obtener las nanopartículas utilizando los siguientes reactivos: polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) como surfactante, metanol (J.T.Baker) como solvente, PtCl_4 (Sigma-Aldrich) como sal precursora y NaBH_4 (Fermont) como agente reductor. La cantidad de sal y NTC empleados fueron calculados de forma que la muestra sintetizada tuviera un 10% en peso de Pt. La cantidad de reactivos se enlista en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Reactivos utilizados para la síntesis de Pt/NTC.

Nombre	PtCl_4 mg	NTC mg	PVP mg
Pt/NTC	17.36	89.55	52

Primero se pesaron 17.36mg de sal de PtCl_4 . La sal fue colocada en un vaso precipitado. Se le añadió metanol en una relación de 1ml de solvente por 1mg de sal, y la solución fue ultrasonificada durante 30 minutos. Después se le agregó PVP en una relación de 3mg de PVP por 1 mg de sal, para ultrasonificarse nuevamente durante 30 minutos. Se preparó una solución reductora con 17mg NaBH_4 disueltos en 10mL de agua tridestilada mediante agitación magnética. A la solución de PtCl_4 se le añadió 1mL de la solución de NaBH_4 mediante goteo lento con pipeta, y se dejó bajo agitación magnética durante 20 minutos. Se observó un cambio inmediato en la coloración de la solución, de amarillo claro a negro, indicando la reducción de los iones Pt^{+4} , y la obtención de nanopartículas de Pt. Por otro lado se pesaron 89.55mg de NTC, y se le añadió 15mL de metanol. La solución de NTC fue ultrasonificada durante 1 hora. Las nanopartículas de Pt fueron depositadas sobre los NTC mezclando ambas soluciones y ultrasonificando la mezcla durante 30 minutos. Al finalizar, el solvente fue evaporado a 60°C en un plato caliente y agitación magnética.

El material residual fue secado en horno a 80°C durante toda la noche. Como tratamiento posterior, la muestra Pt/NTC se sometió a un tratamiento térmico a 350°C bajo un flujo de argón a 50 mL/min durante 20 minutos. Después la muestra fue filtrada y lavada con abundante agua tridestilada, y nuevamente secada en horno a 80°C.

3.3- Síntesis de nanopartículas NiPt sobre NTC método 1

La muestra de NiPt/NTC por el método 1 fue sintetizada utilizando una técnica coloidal y reducción química sucesiva. A la muestra obtenida se le llamó NiPt1. En la Tabla 3.2 se enlistan las cantidades de reactivos usados. La cantidad de sales y NTC utilizados fue calculada para obtener una relación atómica Ni:Pt de 3:1 y un 10% en peso de metal en la muestra. Los reactivos utilizados fueron NiCl₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) y PtCl₄ (Sigma-Aldrich) como sales precursoras, polivinilpirrolidona (PVP10-100G, Sigma-Aldrich) como surfactante, NaBH₄ (Fermont) como reductor, y metanol (J.T.Baker) como solvente. La solución reductora para la reducción de los iones de Ni y Pt fue preparada diluyendo 17mg de NaBH₄ en 10mL de agua tridestilada J.T. Baker.

Tabla 3.2.- Cantidades de reactivos usados en la síntesis de nanopartículas NiPt1.

Nombre	NiCl ₂ .6H ₂ O mg	PtCl ₄ mg	NTC mg	PVP mg
NiPt1	21	9	90.2	63

Para la síntesis de la muestra NiPt1 primero se preparó una solución de sal de Ni disolviendo 21mg de NiCl₂.6H₂O en 21mL de metanol y ultrasonicandola 30 minutos. Después se le adiciono 63mg de PVP y se ultrasónico 30 minutos nuevamente. Al finalizar, se le añadió por goteo lento 1ml de la solución reductora de NaBH₄ y se ultrasónico 30 minutos. No se observó un cambio significativo en el color de la

solución. Por otra parte, se preparó una solución de 9mg de $PtCl_4$ en 9mL de metanol bajo ultrasonificación durante 30 minutos. La solución de $PtCl_4$ fue añadida a la solución coloidal de Ni mediante goteo lento con bureta bajo agitación magnética. Después a la mezcla obtenida que se encontraba bajo agitación magnética, se le añadió por goteo lento con pipeta 2ml de la solución reductora de $NaBH_4$ para la reducción de los iones de Pt sobre las nanopartículas de Ni. El color de la muestra cambio de color naranja claro a negro. Se dejó 1 hora más en agitación. Se preparó una solución de 90mg de NTC en 30mL de metanol (ultrasonificado previamente durante 1 hora). Las nanopartículas de NiPt se depositaron en los NTC mediante ultrasonificación durante 30 minutos. Se evaporó el solvente bajo agitación magnética a $60^{\circ}C$. La muestra se secó en horno a $80^{\circ}C$ durante toda la noche. Después fue retirada del horno para ser lavada y filtrada con agua tridestilada, y nuevamente secada a $80^{\circ}C$ en horno toda la noche. La muestra fue dispuesta en una canoa de cerámica para ser sometida a un tratamiento térmico a $400^{\circ}C$ durante 20 minutos con un flujo de gas argón a 50mL/s. El método de síntesis se observa en la Figura 3.3.

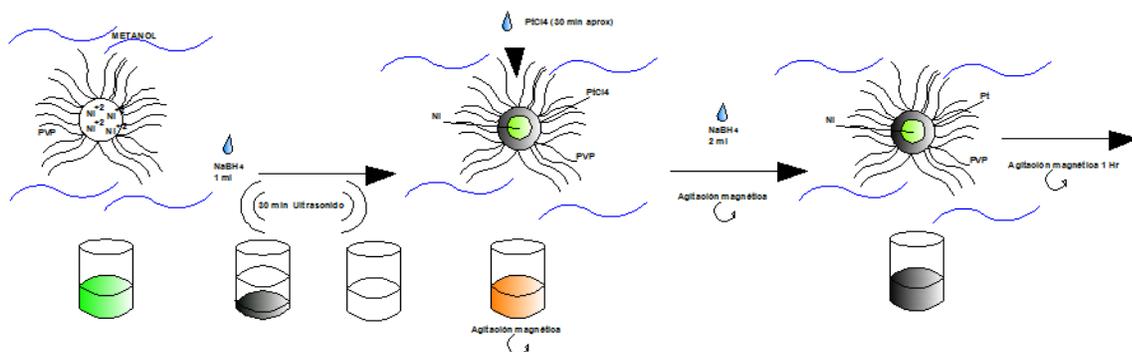


Figura 3.3.- Síntesis de las muestras NiPt1.

3.4.- Síntesis de nanopartículas PtNi sobre NTC método 2

Las muestras de PtNi/NTC por el método 2 fueron sintetizadas utilizando una técnica coloidal y reducción química sucesiva. La diferencia con el método 1 es que los

iones de Ni fueron reducidos con NaBH_4 en polvo, mientras que los iones de Pt fueron reducidos con una solución reductora preparada diluyendo 17mg de NaBH_4 en 10mL de agua tridestilada JT Baker.

Primero a cierta cantidad de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le añade metanol a una relación de 1ml de solvente por 1mg de sal, y se ultrasónica 30 minutos. Después se le añade PVP para formar las micelas en una relación 3mg de surfactante por 1mg de sal, y se ultrasónica nuevamente 30 minutos. Para la reducción de los iones de Ni, NaBH_4 en polvo es añadido a la solución en una relación 2.06 mg de NaBH_4 por 1mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para luego ultrasonificarse durante 30 minutos. Se observa un cambio en la coloración de la solución, de verde claro a oscuro, indicando la reducción de los iones de Ni^{+2} , y la obtención de nanopartículas de Ni metálicas. Por otra parte se prepara una solución de PtCl_4 con metanol bajo una relación de 1mg de sal por 1ml de solvente. La solución de iones de Pt es ultrasonificada durante 30 minutos, y luego añadida bajo goteo lento con bureta a la solución de nanopartículas de Ni que se encuentra bajo agitación magnética. Después la mezcla se deja agitando durante 30 minutos más para luego añadirsele 2ml de una solución de reductora de NaBH_4 , esto para la reducción de los iones de Pt sobre la superficie de las nanopartículas de Ni (Figura 3.4). Se prepara una solución de NTC en metanol, para luego depositárseles las nanopartículas Pt-Ni mediante ultrasonificación durante 1 hora, de modo que la carga total de metal fuera de 10% en peso. Al finalizar, el solvente es evaporado en un plato caliente bajo agitación magnética a 60°C . El material obtenido es secado en horno a 80°C durante toda la noche. Después la muestra se dispone en una canoa de cerámica y es sometida a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte de Argón con un flujo de 50ml/min a 150°C durante 30 minutos, y después a 250°C durante el mismo tiempo. Al finalizar, la muestra se deja enfriar hasta los 70 o 60°C , es retirada del horno para su subsecuente lavado y filtrado con abundante agua tridestilada. La muestra se seca en horno nuevamente a 80°C .

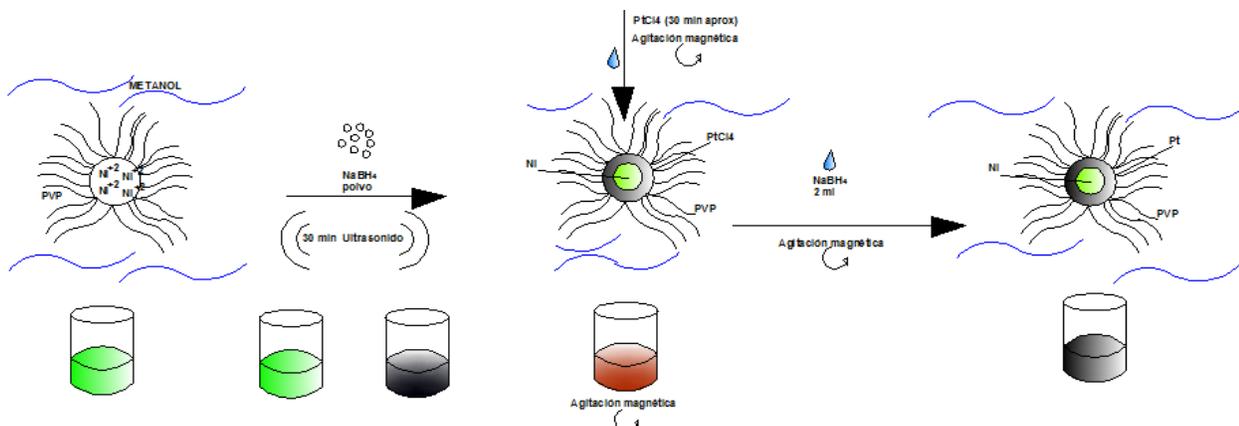


Figura 3.4.- Síntesis de nanopartículas Pt-Ni.

Se sintetizaron mediante el mismo método, 3 diferentes materiales variando la relación atómica Pt:Ni, y procurando tener un 10% aproximado de metal en las muestras. En la Tabla 3.3 se enlistan la cantidad de reactivos utilizados durante la síntesis.

Tabla 3.3.- Cantidad de reactivos empleados.

Nombre	Relación atómica Ni:Pt	PtCl ₄ mg	NiCl ₂ .6H ₂ O mg	NTC mg
NiPt-31	3:1	11.67	24.27	115.35
NiPt-11	1:1	17.50	12.24	118.88
NiPt-37	3:7	13.49	4.04	80.68

3.5.- Caracterización Física y Química

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X fueron realizados en el Laboratorio de Energía y Medio Ambiente del Instituto Tecnológico de Cancún, mientras que los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución se llevaron a cabo en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) ubicado en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua. El análisis de

Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier fue efectuado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) ubicado en la ciudad de Mérida Yucatán. El análisis de Microscopía Electrónica de Alta Resolución se realizó en la McGill University ubicada en Montreal, Canadá.

3.5.1.- Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) fue efectuado para conocer la estructura cristalina de los materiales sintetizados. Esto se llevó a cabo con un Difractómetro Bruker AXS D8 Advance, mediante la técnica de haces paralelos. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un tamaño de paso de 0.02° , en un tiempo de 10 segundos (velocidad de $0.12^\circ/\text{min}$), desde un ángulo 2θ de 10° hasta 80° , con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 1.540598 \AA , operando a 40KV y 40mA.

3.5.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica de MEB y Espectroscopía de Energía Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS por sus siglas en inglés) fue efectuada mediante un Microscopio Electrónico de Barrido TESCAN, modelo Vega 3SEM, con un detector acoplado marca BRUKER X-Ray Microanalysis para análisis EDS. Fue empleado principalmente para conocer los porcentajes en peso de los elementos contenidos en los materiales sintetizados así como sus relaciones atómicas. Las micrografías para efectuar los análisis de EDS fueron tomadas con una magnificaciones de aproximadamente 1Kx.

3.5.3.- Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (High Resolution Scanning Electron Microscopy, HRSEM por sus siglas en inglés) fue realizado en la McGill University ubicada en la ciudad de Montreal Canadá, con un microscopio Hitachi Cold FE SU-8000. El análisis fue efectuado para conocer la dispersión del Pt y Ni sobre los NTC mediante un mapeo puntual en la muestra.

3.5.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET)

El análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM por sus siglas en inglés) fue efectuado con Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo JEM-2200FS. Igualmente se obtuvieron micrografías a diferentes magnificaciones, donde se pudo apreciar con más detalle los diferentes arreglos, distribución y tamaños de las nanopartículas presentes en las muestras.

3.5.5.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

En análisis de Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR por sus siglas en inglés) fue realizado para verificar la presencia de PVP y residuos orgánicos en nuestras muestras. Esto se llevó a cabo mediante un equipo Thermoscientific modelo Nicolet 8700, con una resolución de 4cm^{-1} , y corrección por presencia de H_2O y CO_2 .

3.6.- Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica fue llevada a cabo en el laboratorio de energía y medio ambiente del Instituto Tecnológico de Cancún.

3.6.1.- Voltametría cíclica (VC)

La prueba de VC se realizó en un equipo BASI RDE-2 conectado a una interfase Epsilon, conectado a su vez a una computadora para recolección de datos. Se evaluaron los materiales sintetizados NiPt1, NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37, y como material de referencia Pt/vulcan 10% marca E-tek. Las tintas fueron preparadas disolviendo 5mg de muestra, y 30µl de Nafion (3:1) en 0.5 ml de metanol, para luego ultrasonificarse 1 hora. Se depositaron aproximadamente 11 µl de tinta sobre los electrodos de trabajo, y se dejaron secando a temperatura ambiente toda la noche. Para conocer la cantidad de Pt sobre el electrodo, se consideró la cantidad de muestra y metanol usados para elaborar la tinta. Esto da un resultado de mg de muestra sobre ml de metanol. Esta relación se multiplica por la cantidad de tinta depositada sobre el electrodo y por la cantidad de Pt en la muestra, obtenida mediante el análisis de EDS. El montaje de la celda consiste en un electrodo de trabajo de carbón vitroso donde la muestra a analizar es depositada, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (sat KCl), y un alambre de Pt como contraelectrodo (Figura 3.5). El electrolito empleado es H₂SO₄ 0.5M. Antes de cada corrida de limpieza y de cada prueba la celda es purgada con Ar durante 15 minutos. La velocidad de barrido a la que se corrieron las pruebas fue de 20 mV/s, de -200 a1000 mV.

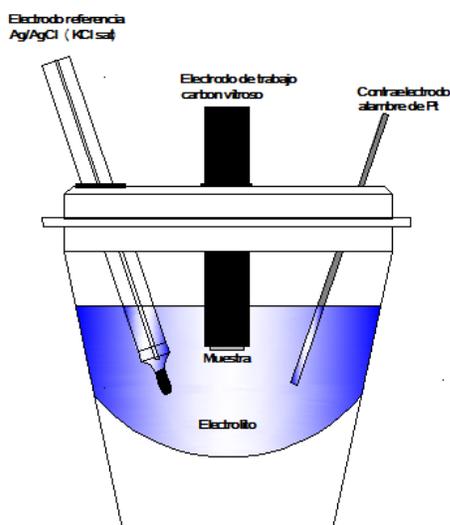


Figura 3.5.- Montaje de la celda electroquímica.

3.6.2.- Electrodo de disco rotatorio (EDR) para el estudio de la reducción

del oxígeno

Para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno se empleó la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR), utilizando el mismo montaje de celda y un electrolito H_2SO_4 0.5M. Las corridas fueron llevadas a cabo mediante voltametría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry, LSV por sus siglas en inglés), a una velocidad de barrido de 5mV/s de 1000 a -200 mV. Las velocidades empleadas en cada experimento fueron de 100, 225, 400, 625, 900, 1600 y 2500 rpm. Entre cada corrida, la celda fue purgada con Ar durante 5 minutos, para luego ser saturado con O_2 durante 15 minutos.

3.6.3.- Voltametría cíclica para el estudio de oxidación del metanol

Para el estudio de la oxidación del metanol se utilizó el mismo montaje de celda, con la diferencia de que se empleó un electrólito de 0.5M H_2SO_4 + 0.5M CH_3OH . Las voltametrías cíclicas fueron corridas a una velocidad de barrido de 20mV/s, de -200 a 1000 mV. Antes de cada limpieza y experimento, la celda era purgada con Ar durante 15 minutos. Como material de referencia se utilizó además de Pt/Vulcan E-tek, PtRu/Vulcan 19.1% E-tek.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Síntesis y limpieza de Nanotubos de carbono

Al finalizar la síntesis mediante DQV, el tubo Vycor es retirado del horno. Los nanotubos quedan depositados en el tubo Vycor en forma de una delgada película (Figura 4.1). Estos son removidos manualmente del tubo para luego ser molidos en un mortero de ágata para su posterior tratamiento de limpieza.



Figura 4.1.-Tubo de NTC removidos del Vycor.

4.1.1.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDS

En la Figura 4.2 se observan las micrografías de MEB de los NTC obtenidos mediante DQV a 900 °C. Se puede observar la presencia de carbón amorfo, además de los NTC obtenidos. Posteriormente los NTC fueron sometidos a un tratamiento ácido con H₂O₂ y HNO₃ para la remoción del carbón amorfo y Fe presente en la muestra.

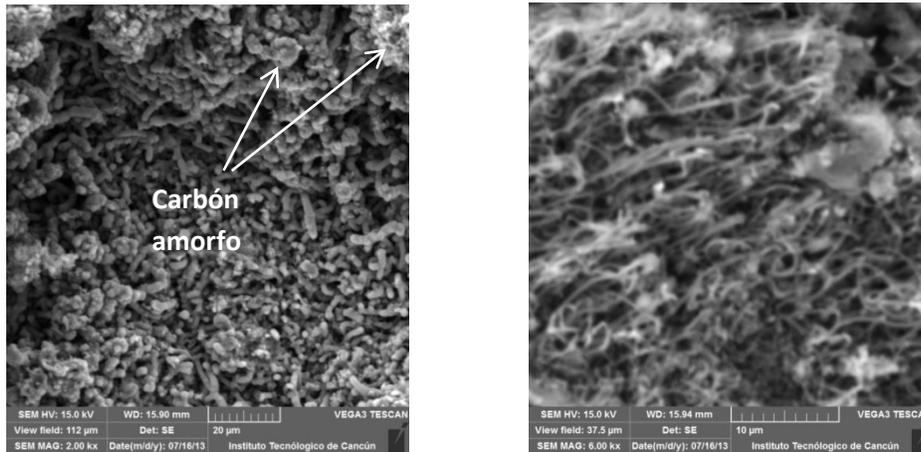


Figura 4.2.- Micrografías de MET de NTC obtenidos mediante DQV.

La discusión en cuanto al mecanismo de formación de los NTC es un tema realmente interesante. El ferroceno es empleado como catalizador y el tolueno como fuente de carbono. La estructura del ferroceno y el tolueno se muestran en la Figura 4.3. La estructura del ferroceno consta de dos iones ciclopentadienilo (con carga -1) acopladas a un ion Fe^{+2} en cada lado, mientras que el tolueno está formado por un radical CH_3 que se encuentra enlazado con un anillo de benceno. La temperatura de ebullición del ferroceno y el tolueno es de 249 y 111 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente (Fichas Internacionales de Seguridad Química, 2004).

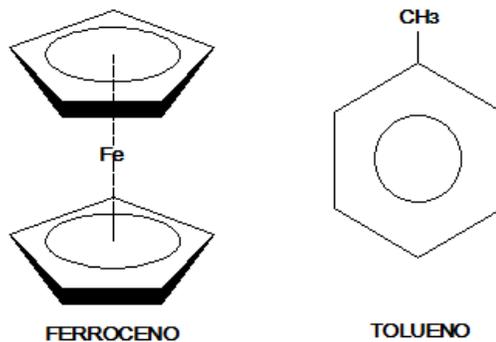


Figura 4.3.-Estructura del ferroceno y el tolueno.

Aguilar-Elguézabal et al (2005) explica que durante el proceso de síntesis, pequeñas gotas de la solución de ferroceno/tolueno entran al tubo de cuarzo (ubicado en el horno a 900°C), donde las moléculas del ferroceno y tolueno son fraccionadas térmicamente, y varias reacciones se llevan a cabo como la deshidrogenación, condensación, apertura de anillos de benceno y de ciclopentadieno, y aglomeración de átomos de Fe entre otros. Estos procesos también pueden llevarse a cabo a partir del paso de la solución ferroceno/tolueno por el evaporizador, debido a que este se encuentra a una temperatura de 200°C, superior a la temperatura de ebullición del tolueno y cercana a la temperatura del ferroceno. La formación de NTC se produce cuando el ión Fe^{+2} se reduce a Fe metálico, el cuál cataliza la pérdida de hidrógeno del benceno. Entonces el benceno deshidrogenizado empieza a ligarse o a unirse a otros anillos de benceno deshidrogenizados para formar las paredes de los NTC.

En las condiciones adecuadas, el precursor de los NTC es formado durante la fase gas/vapor y consiste en partículas de Fe rodeadas de capas de grafito, a continuación, estos precursores pueden llegar a la superficie del tubo Vycor y empezar el crecimiento de los NTC, o incorporarse a otro NTC que está en fase de crecimiento. Kamalakaran et al (2000) menciona que también cúmulos de Fe se pueden formar sobre las paredes del sustrato por la descomposición del ferroceno, y que estos actúan como una trampa de carbón al ser rodeados por él. En el crecimiento del NTC, el carbón se incorpora al crecimiento del nanotubo, donde el Fe se mantiene en la punta alejándose del sustrato. Los cúmulos de Fe ayudan a difundir las nuevas especies de carbón que se incorporan en direcciones radiales y axiales a la nanoestructura, formando de este modo nanotubos de carbón de pared múltiple. La incorporación de precursores de grafito (sin Fe) a los NTC durante su crecimiento también es posible, ya que se ha observado por medio de micrografías de MET que los NTC se encuentran rellenos intermitentemente (por secciones) de Fe. El proceso se observa en la Figura 4.4.

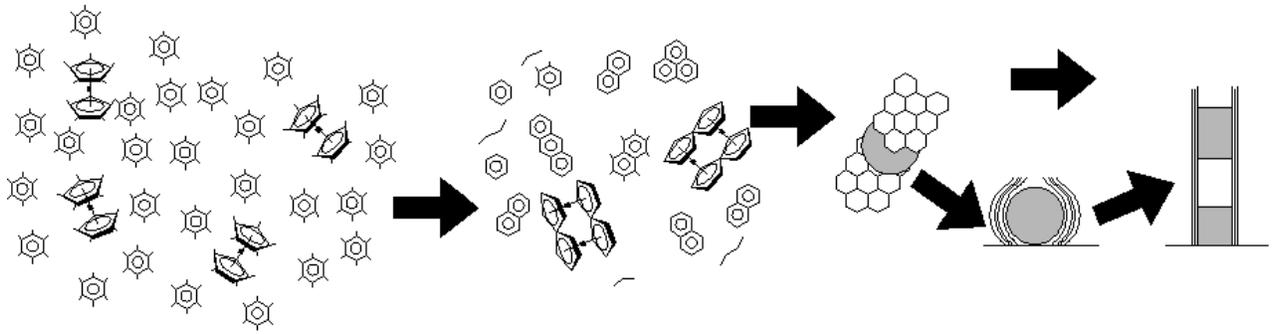


Figura 4.4.-Crecimiento de los NTC por descomposición química del ferroceno (reproducido de Aguilar-Elguezabal et al, 2005)

En la Figura 4.5 se observan las micrografías correspondientes a los NTC después de la digestión ácida. La presencia de carbón amorfo y Fe ha disminuido notablemente, dejando a los NTC listos para emplearse en la deposición de nanopartículas catalíticas. Esto pudo corroborarse mediante análisis EDS donde los porcentajes en peso de C y Fe, antes (NTC SL) y después de la digestión ácida (NTC L) se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Análisis EDS de los NTC antes y después de la digestión ácida.

Muestra	% Fe wt	%C wt
NTC SL*	18.95	76.61
NTC L**	3.2	84.87

*SL= sin tratamiento ácido.

**L=con tratamiento ácido.

Comparando los porcentajes en peso de Fe, se observa que la cantidad disminuyó de 18.95% a 3.2% en peso, alcanzándose una remoción del 15.72% en peso de Fe, por lo que se eliminó una gran cantidad de Fe mediante el tratamiento con H_2O_2 y HNO_3 .

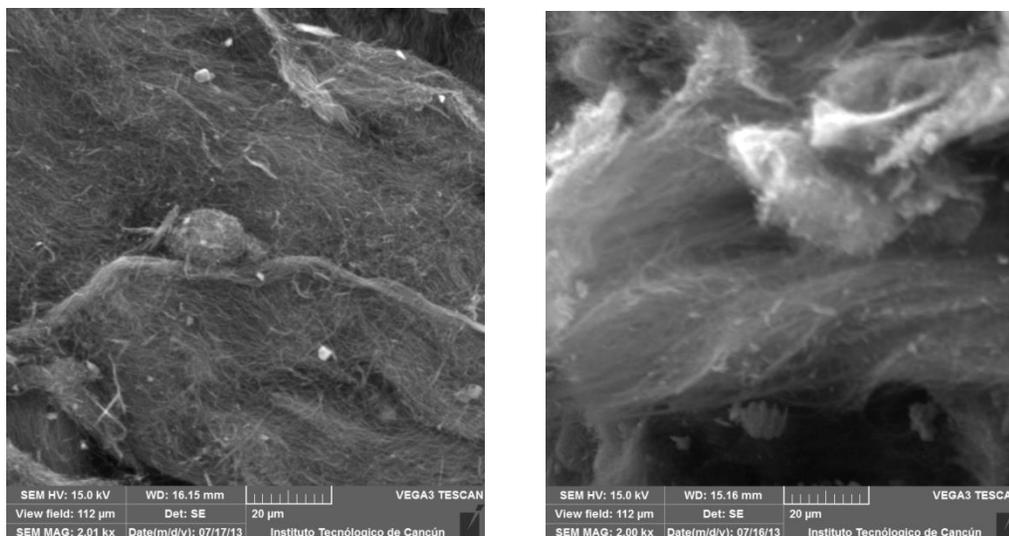


Figura 4.5.-Nanotubos de carbono después de la digestión ácida (NTC L).

4.1.2.- Difracción de Rayos X

En la Figura 4.6 se observa el difractograma correspondiente a los NTC. Los picos en los ángulos 2θ : 25.91° , 42.95° , 44.47° y 53.28° corresponde a las caras cristalinas (002), (100), (101) y (004) respectivamente de los NTC (ICDD 00-058-1638 y ICDD 01-070-2057), lo que indica que están formados por pilas de paredes grafitizadas. El grado de grafitización de los NTC (o medición del desorden estructural debido a la formación de defectos) puede medirse mediante la relación entre las intensidades de las bandas D (originado por desorden e imperfecciones de red) y G (debido a grafito altamente orientado) obtenida mediante espectroscopía Raman (no se incluye la técnica en este trabajo). Cuando los NTC son sometidos al tratamiento ácido, la relación D/G disminuye debido a la disminución en la cantidad de fierro y carbón amorfo, indicando la reducción de defectos estructurales y el aumento de la cristalinidad (Escobar et al, 2013). La presencia de defectos de red en la en los NTC (como pentágonos, heptágonos, etc) puede facilitar el anclaje de nanopartículas en la superficie (Somani et al, 2009, citado por Escobar et al, 2013). El pico que se observa en el ángulo 2θ : 43.72° corresponde al carburo de Fe (ICDD 04-013-9510), correspondiente al Fe encapsulado dentro de los NTC.

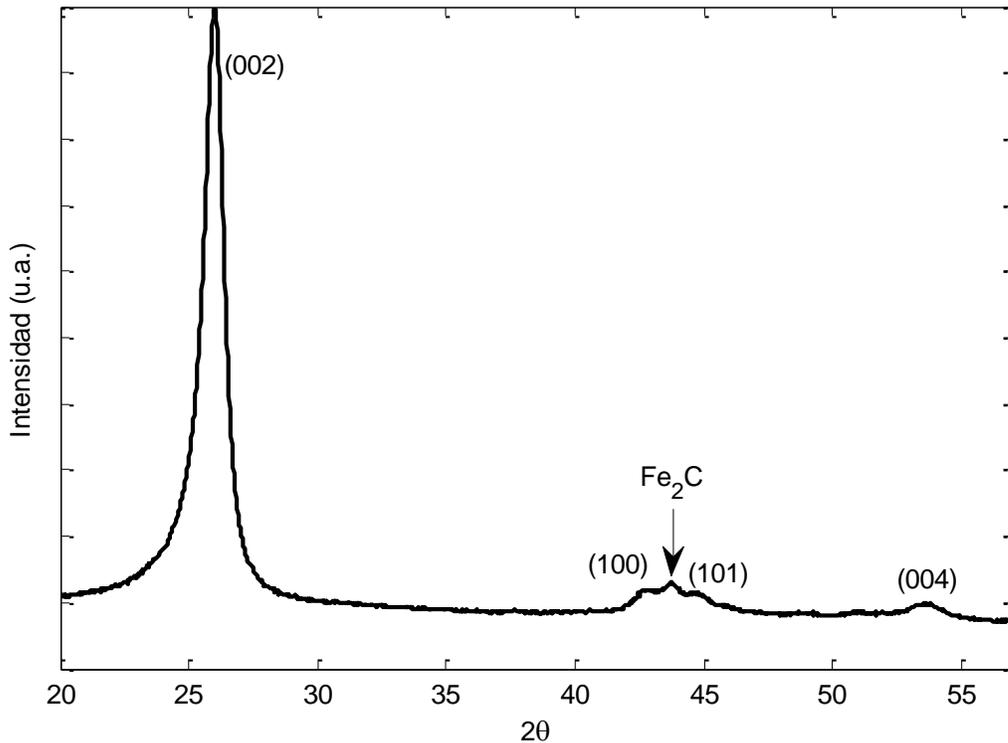


Figura 4.6.-Difractograma de los NTC L.

4.1.3.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

Una parte importante de la digestión ácida, es la funcionalización de los NTC mediante la adición de grupos carboxilo (Kuzmany et al, 2004), por medio de la oxidación química de las paredes superficiales de los NTC (Andrade et al, 2012). La presencia de estos grupos funcionales servirá como sitios activos para la adsorción de iones metálicos o el anclaje de nanopartículas metálicas en la superficie de los NTC. La purificación de NTC por medio de tratamientos ácidos con HNO_3 y H_2SO_4 genera defectos que incluso pueden dañar la superficie de los NTC, pero estos defectos (rompimientos de enlaces) pueden reaccionar y dar lugar a la formación de grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno, tales como ácidos carboxílicos, lactonas, cetonas, anhídridos carboxílicos, fenoles entre otros (Cruz Delgado et al, 2011) (Figura 4.7).

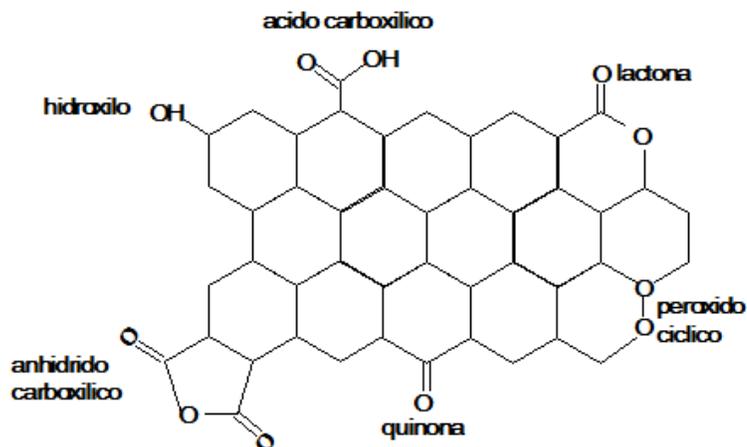


Figura 4.7.-Grupos funcionales producidos por digestión ácida (reproducido de Cruz Delgado, 2011).

Como resultado del tratamiento ácido, el sistema de anillos aromáticos superficiales de los NTC es modificado con grupos funcionales tales como hidroxilos (-OH), carboxilos (-COOH) y carbonilos (-C=O). Estos grupos funcionales superficiales tienen fuerzas de atracción muy intensas hacia iones metálicos que se aferran en la superficie del nanotubo, y algunos incluso llevan a cabo intercambios iónicos, teniendo como resultado la formación de grupos de ácidos carboxílicos. Por lo tanto, estos grupos funcionales superficiales sirven como sitios de anclaje para facilitar la formación de núcleos metálicos y la deposición de electrocatalizadores. La Ecuación 25 se ha propuesto para explicar la interacción química entre los iones metálicos de los catalizadores y la superficie funcionalizada del NTC (Sun y Saha, 2008):



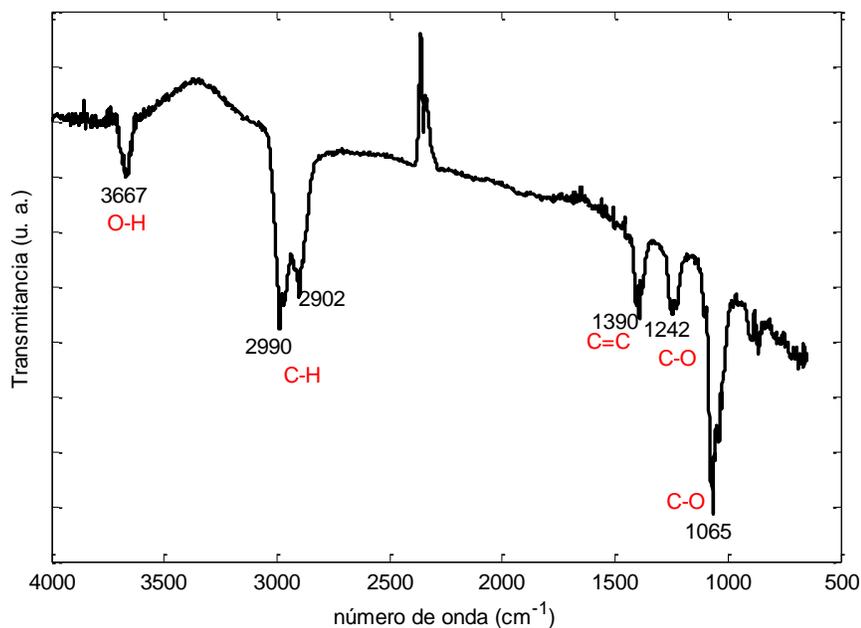


Figura 4.8.-Espectro de FTIR de los NTC L.

Donde el grupo carboxílico que esta sobre la superficie del NTC intercambio un protón con un ion metálico (M⁺). En la Figura 4.8 se muestra el espectro de FTIR de los NTC sintetizados después del tratamiento con H₂O₂ y HNO₃. El pico que se observa en 3667cm⁻¹ puede corresponder al enlace O-H de los grupos hidroxilo, atribuido a la oscilación de los grupos carboxilo (O=C-OH y C-OH). Los grupos carboxilos son formados por la oxidación de átomos de carbono en la superficie de los NTC debido al tratamiento con HNO₃. Los picos en 2990 y 2902cm⁻¹ pueden deberse al estiramiento simétrico y antisimétricos de los enlaces C-H (Duha et al, 2013). El pico en 1390cm⁻¹ es debido a la vibración de los enlaces C=C por defectos internos del NTC (Sánchez et al, 2014), mientras que los picos en 1242 y 1065 cm⁻¹ es debido al estiramiento de enlaces C-O (ácidos carboxílicos).

4.2.- Caracterización Físico-Química de PtNi sobre NTC

Después la síntesis de nanopartículas de Pt y PtNi sobre NTC (Pt/NTC y PtNi/NTC), las muestras fueron caracterizadas por DRX, MEB, EDS y FTIR, además de MET y MEB de Alta Resolución. A continuación se muestran la discusión de los resultados obtenidos.

4.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis EDS.

El análisis MEB se utilizó para conocer mejor la morfología y para detectar la presencia de aglomeraciones de metal en los materiales sintetizados, mientras que el análisis EDS permitió conocer la cantidad en porcentaje de peso de metal y la relación atómica Ni:Pt en las muestras

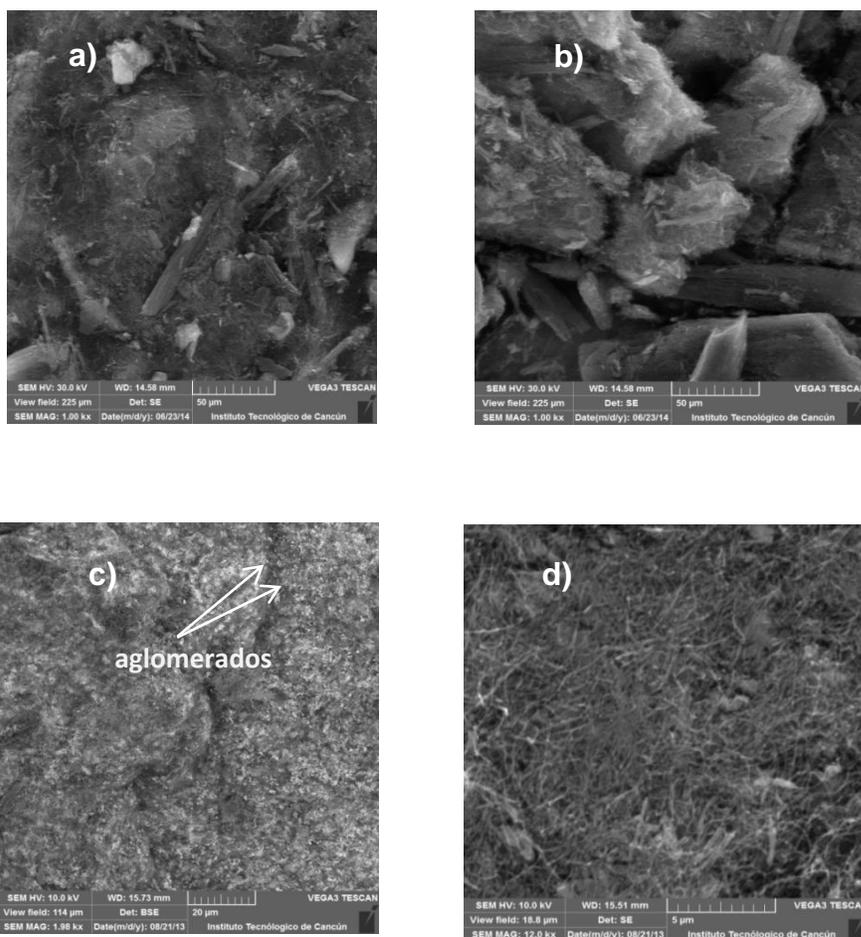


Figura 4.9.-Micrografías de MEB: a) y b) Pt/NTC y c) y d) NiPt1

En la Figura 4.9 se muestran las micrografías de las muestras Pt/NTC (a) y b)) y NiPt1 (c) y d)). En las correspondientes a la muestra Pt/NTC no se observan aglomerados, mientras que en la de NiPt1 (Figura 4.9a) obtenida mediante electrones retrodispersados se observan algunos aglomerados inducidos probablemente por el tratamiento térmico. Ambas muestras fueron sintetizadas tomando en cuenta un porcentaje en peso de metal del 10%. En la Figura 4.10 se observan micrografías de las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37, obtenidas a una magnificación de aproximadamente 1Kx. Se puede observar la ausencia de aglomeraciones visibles sugiriendo la obtención de nanopartículas bien dispersas mediante el método de síntesis empleado.

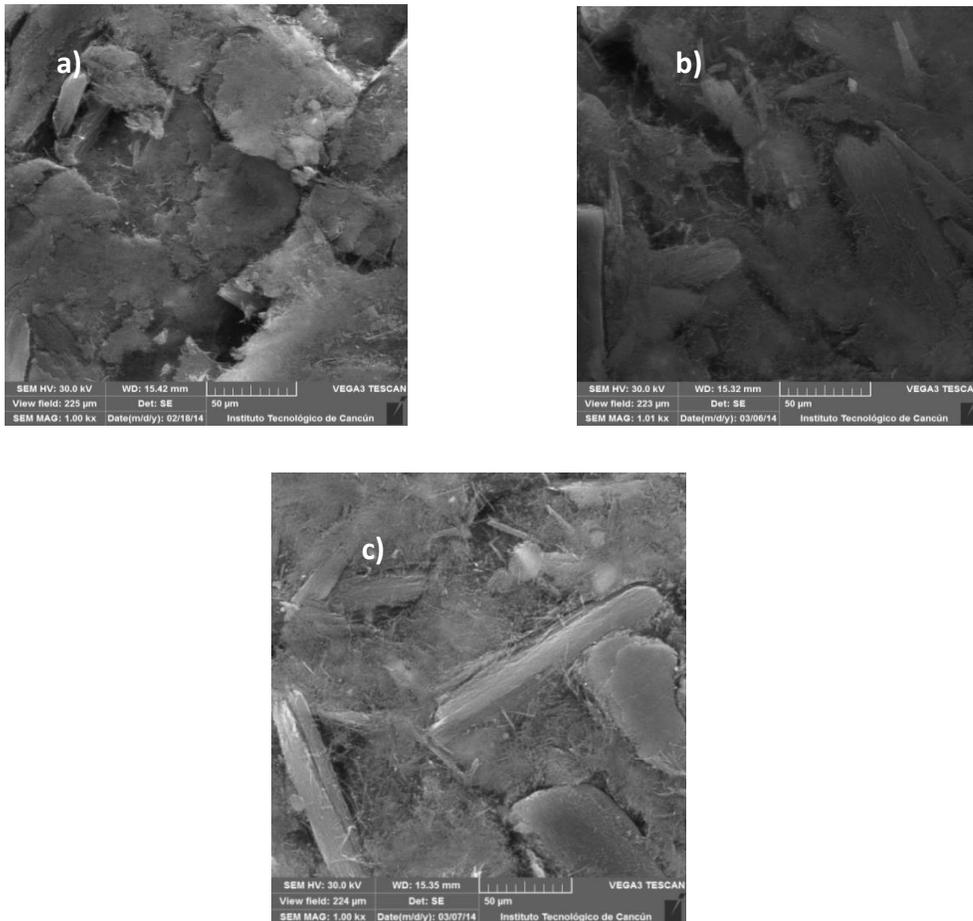


Figura 4.10.-Micrografías de SEM de las muestras a) NiPt-31, b) NiPt-37 y c) NiPt-11

En la Tabla 4.2 se enlistan los porcentajes en peso y las relaciones atómicas Ni:Pt obtenidas mediante análisis EDS. Los materiales sintetizados, así como el blanco (Pt/NTC) fueron elaborados pensando un porcentaje en peso total de metal de 10%. El material NiPt-31 se sintetizó pensando una relación atómica Ni:Pt = 3:1, mientras que la muestra NiPt-11 fue de 1:1, y para la muestra NiPt-37 fue de 1:2.3. Para NiPt1 se tenía pensado con una relación en peso de Ni:Pt de 1:1, sin considerar la relación atómica. El porcentaje de metal en la muestra Pt/NTC fue de 9.95% de Pt. En la muestra NiPt1 se tuvo un porcentaje en peso de 8.7% en Ni y 4.78% en Pt, sumando un total de 13.48% wt, con una relación atómica Ni:Pt=6.3:1. En la muestra NiPt-31 se tuvo una cantidad de 4.80% en peso de Pt y 5.70% en peso de Ni, sumando un total de 10.50% en peso con una relación atómica de Ni:Pt= 4.05:1. Para la muestra NiPt-11 el porcentaje total de metal fue de 8.89% en peso, con 6.73% de Pt y una relación atómica de 1:1.41. Para la muestra NiPt-37 se obtuvo un porcentaje en peso de Pt de 9.39%, con un 1.03% en peso de Ni, y una relación atómica Ni:Pt= 1:2.80.

Tabla 4.2.-Análisis EDS de las muestras sintetizadas.

Nombre	Pt %wt	Ni %wt	C %wt	O %wt	Fe %wt	Ni : Pt atom.
Pt/NTC	9.95	0	72.14	4.75	1.37	0.00 : 1.00
	Total M%: 09.95					
NiPt1	4.78	8.70	74.56	4.58	3.10	6.30 : 1.00
	Total M%: 13.48					
NiPt-31	4.80	5.70	76.22	9.67	1.45	4.05:1
	Total M%: 10.50					
NiPt-11	6.73	2.16	77.21	8.29	1.26	1.00 : 1.41
	Total M%: 08.89					
NiPt-37	9.39	1.03	75.61	5.98	1.63	1.00 : 2.80
	Total M%: 10.42					

Las diferencias en relaciones atómicas obtenidas con respecto a las teóricas pueden deberse por el uso del PVP como surfactante, ya que este puede afectar el contenido de metal durante la síntesis del catalizador. Esto fue observado por Bhlapibul et al (2012), al encontrar diferencia entre las relaciones atómicas de nanopartículas núcleo-coraza Ni@Pt preparadas con PVP y ácido oleico. Las nanopartículas sintetizadas con ácido oleico presentaron una relación atómica de Ni:Pt, cercana a la esperada (2:1), mientras las preparadas con PVP difirieron un poco del esperado (2.55:1). También puede deberse a una reducción más completa del precursor de Pt que el de Ni (Zhang et al, 2014).

4.2.2.- Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX se realizó para conocer las propiedades cristalinas y los tamaños promedios de cristal en los materiales sintetizados. En la Figura 4.11 se muestra la comparación entre los difractogramas de los NTC y las muestras de Pt/NTC, NiPt1 y Ni/NTC.

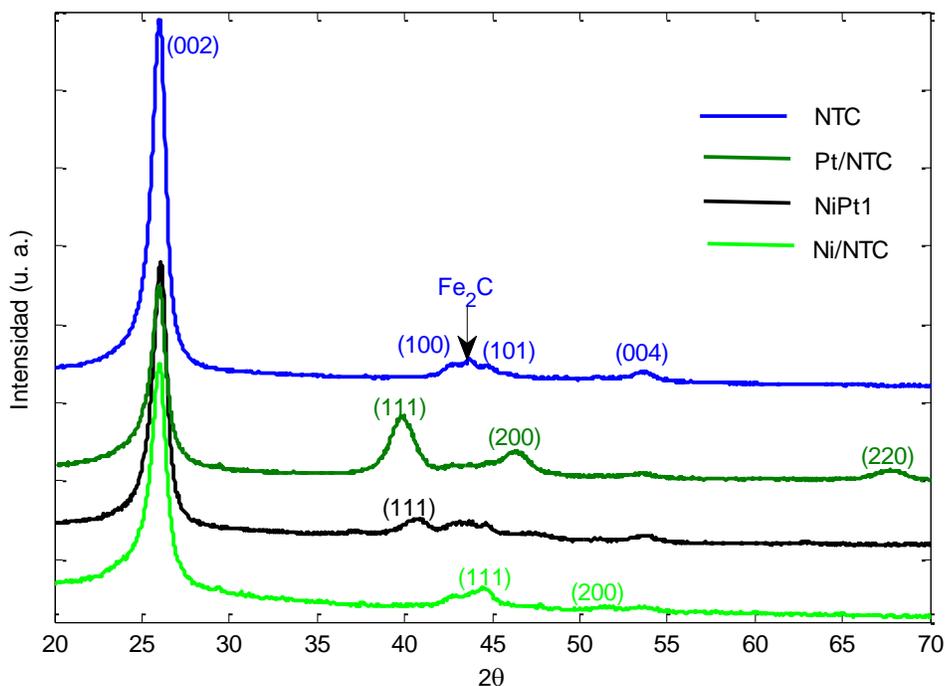


Figura 4.11.-Difractogramas de NTC, Pt/NTC, NiPt1 y Ni/NTC.

Los picos de los NTC se observan en los ángulos 2θ : 25.91° , 42.95° , 44.47° y 53.28° correspondientes a las caras cristalinas (002), (100), (101) y (004) (ICDD 00-058-1638 e ICDD 01-070-2057). Los picos del Pt en la muestra del Pt/NTC se encuentran en los ángulos 2θ : 39.90° , 46.24° , y 67.45° correspondientes a las caras cristalinas (111), (200) y (220) respectivamente (ICDD 00-004-0802). Los picos correspondientes al Ni metálico se encuentran en los ángulos 2θ : 44.50° y 51.84° , pertenecientes a los planos cristalinos (111) y (200) (ICDD 00-004-0850) en la muestra Ni/NTC. En la muestra NiPt1 sintetizada por el método 1, se observa un desplazamiento hacia la derecha, que se puede apreciar mejor en la ampliación de la Figura 4.12.

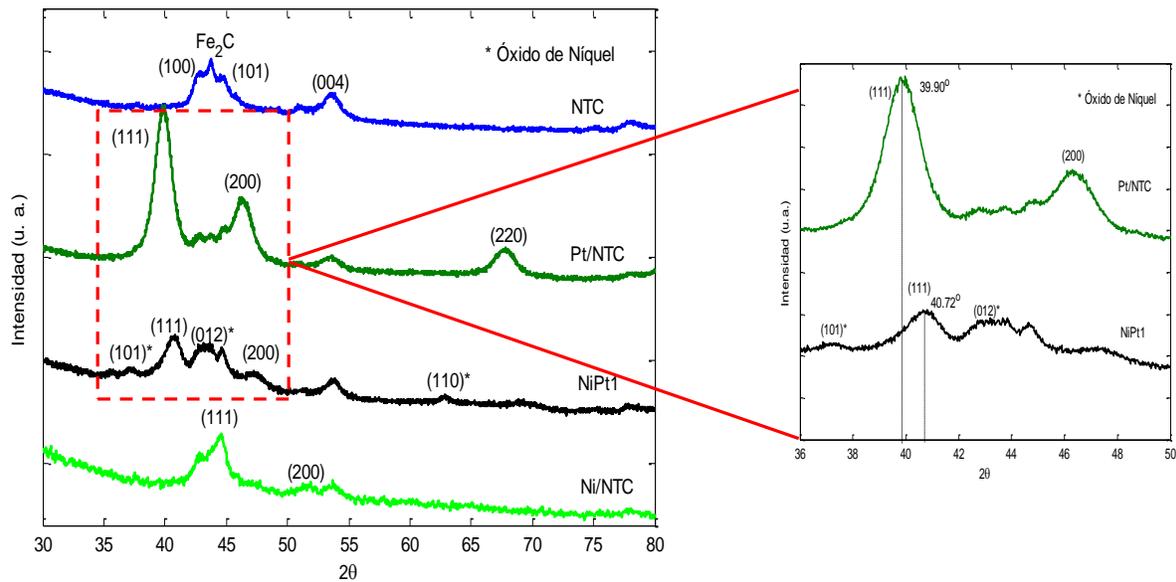


Figura 4.12.-Difractogramas de NTC, Pt/NTC, NiPt1 y Ni/NTC.

Los picos pertenecientes al Pt en la muestra NiPt1 se encuentran desplazados de su posición original, indicando una interacción existente entre los átomos de Ni y Pt. Esto es debido a la sustitución de Ni por átomos de Pt (Godínez et al, 2012), que lleva a un cambio en el parámetro de red de la estructura cristalina. Se observan picos en los ángulos 2θ : 37.25° , 43.28° y 62.91° (ICDD 04-044-1159) pertenecientes a las caras cristalinas (101), (012) y (110) del óxido de níquel respectivamente, y ninguno perteneciente al Ni metálico. Esto nos hace pensar que los iones de níquel no fueron totalmente reducidos (indicativo de la ausencia de cambio de coloración en la solución coloidal durante la reducción química), que los átomos de Ni se encuentran expuestos en la superficie de las nanopartículas, o que pueden encontrarse algunas nanopartículas monometálicas de Ni que no se alearon totalmente con el Pt.

El óxido de níquel presente en la muestra probablemente se formó durante el tratamiento térmico, al romperse los enlaces C=O del PVP, y el oxígeno liberado interactuó con los átomos de Ni provocando la formación del óxido. En la Figura 4.13 se observa con más detalle el desplazamiento de la cara cristalina (111) (40.72°) de la muestra NiPt1 con respecto al Pt.

Para la síntesis de las muestras mediante el método 2 fue muy importante considerar la temperatura óptima del tratamiento térmico. En la Figura 4.13 se muestra la comparación de una muestra de NiPt/NTC sintetizada mediante el método 2 con una relación atómica estimada de Ni:Pt=3:1, antes y después de someterse a un tratamiento térmico a 400°C en atmosfera inerte de argón.

Antes del tratamiento se puede observar un pico poco visible correspondiente a la cara cristalina (111) del Pt desplazado hacia la derecha. No se observan picos correspondientes a Ni y óxido de níquel. Después del tratamiento térmico (y de haber removido el PVP) aparecen picos más intensos que no se observaban con anterioridad, correspondientes al óxido de níquel en los ángulos 2θ : 37.76° , 43.10° y 62.88° . Esto es debido a la segregación de átomos de níquel hacia la superficie de la nanopartícula, que después pueden interactuar con el oxígeno del PVP descompuesto, o con el aire ambiente. Godínez et al (2012) observó el mismo fenómeno en nanopartículas core shell Ni@Pt, después de someter su muestra a un tratamiento térmico en atmosfera de hidrógeno a 300°C . La aparición de picos de óxido de níquel sugiere la modificación de la estructura superficial de las nanopartículas Ni@Pt, promovidas por el tratamiento térmico. Por lo tanto, se tomó la decisión de someter las muestras a tratamientos térmicos menores de 300°C , en nuestro caso a 150 y 250°C .

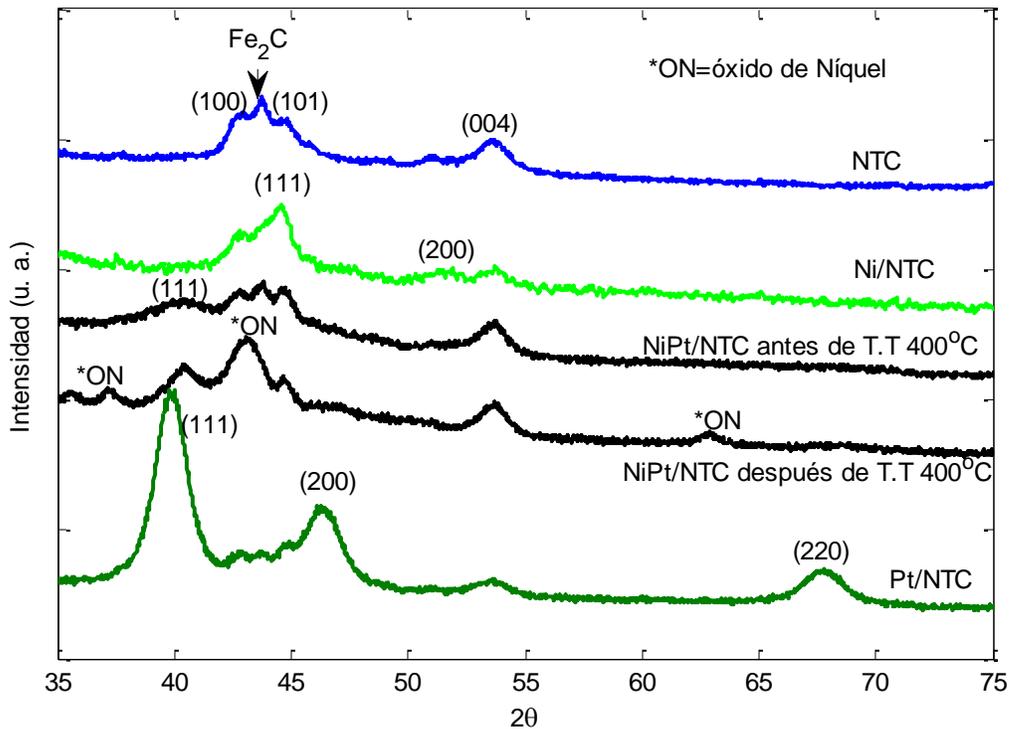


Figura 4.13.-Difractograma de muestras NiPt/NTC antes y después de someterse a un el tratamiento térmico de 400°C.

En la Figura 4.14 se muestran la comparación entre los difractogramas de los NTC, Pt/NTC y Ni/NTC con las muestras NiPt-37, NiPt-11 y NiPt-31. No se muestra la cara cristalina (002) del NTC con el objetivo de realizar un mejor acercamiento a los difractogramas. El tipo de estructura cristalina del Pt y el Ni es cúbica centrada en las caras (Face Centered Cubic, FCC por sus siglas en inglés, Figura 4.15), con 4 átomos por celda, parámetro de red $a = 3.923 \text{ \AA}$ y 3.524 \AA , y distancia interplanar de 0.227 nm y 0.205 nm respectivamente. La similitud en las distancias interplanares y presentar la misma estructura cristalina (FCC) facilita la formación de estructuras tipo núcleo-coraza (Yu S. et al, 2012). En el difractograma no se observa picos correspondientes a óxido de níquel y níquel metálico. Esto puede deberse a que se encuentran de forma amorfa llevando a cabo una aleación Pt-Ni ya que ambos se alean muy bien (Deivaraj et al, 2003). También es indicativo que átomos de Ni

difícilmente se encuentran en la superficie de las nanopartículas (Zhu et al, 2011). El desplazamiento de las caras cristalina de las muestras es debido a la presencia de átomos de Ni dentro de la red FCC del Pt. Esto también puede atribuirse a los efectos electrónicos inductivos por la interacción entre los electrones *d* del Pt al entrar dentro del orbital de electrones *d* del Ni, mientras que una gran cantidad de electrones *s* del Ni retroalimentan el orbital *s* del Pt. Como los átomos de Pt son más electronegativos (aceptan electrones), mientras que los átomos de Ni muestra electropositividad, el número de valencia del Ni se reduce con el cambio del parámetro de red (Duan et al, 2013). En la Figura 4.16 se observa con más detalle el desplazamiento de los picos (con respecto al Pt) de las muestras sintetizadas.

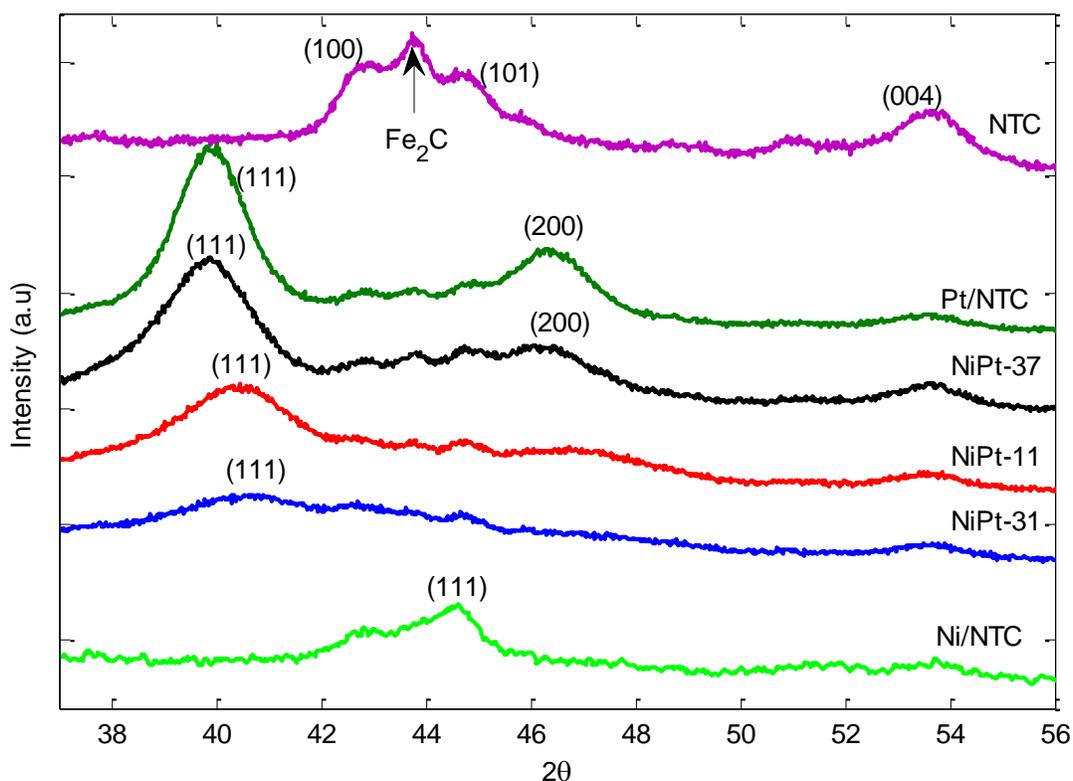


Figura 4.14.-Difractogramas de las muestras NTC, Pt/NTC y Ni/NTC, NiPt-37, NiPt-11 y NiPt-31.

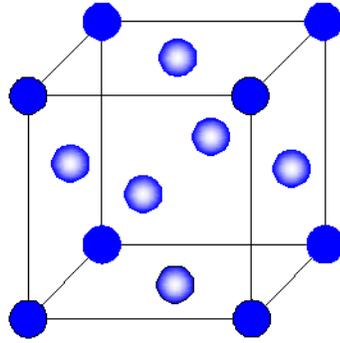


Figura 4.15.-Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

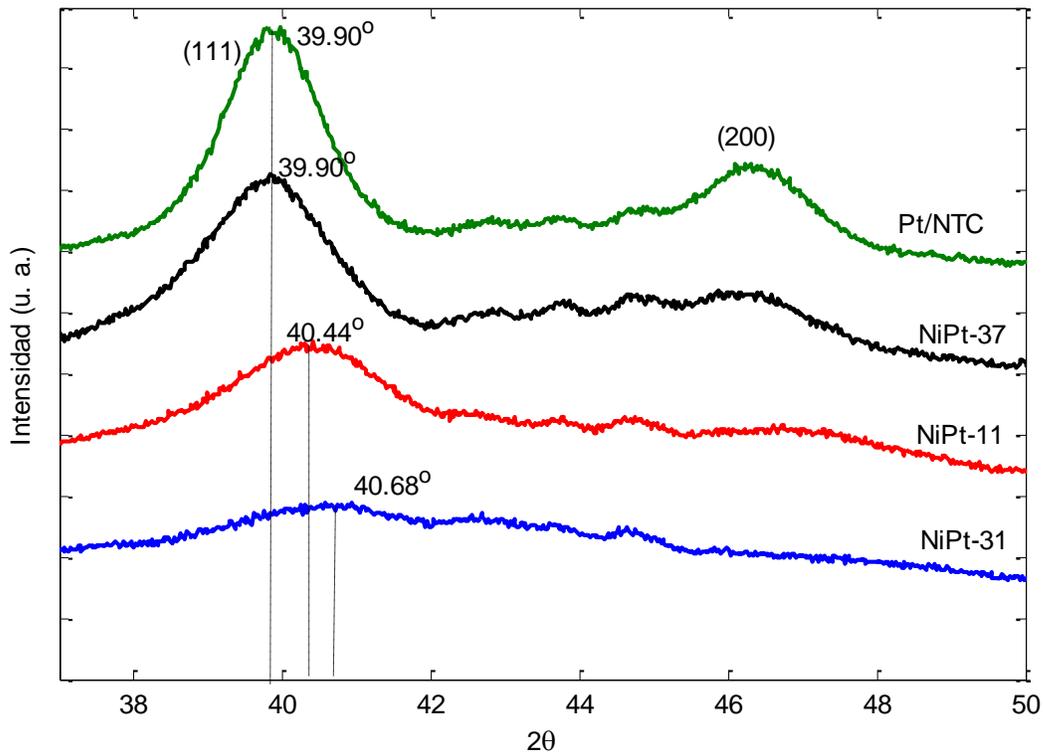


Figura 4.16.- Desplazamientos de las muestras NiPt-37, NiPt-11, y NiPt-31 con respecto al Pt.

Los picos correspondientes a los planos cristalinos (111) de las muestras NiPt-37, NiPt-11 y NiPt-31 se encuentran 39.9° , 40.44° y 40.68° respectivamente. Para la

muestra NiPt-37 no se observa un desplazamiento significado comparado con el plano (111) del Pt/NTC. Se puede observar que mientras disminuye la cantidad de Pt y aumenta la cantidad de Ni en las muestras, el desplazamiento de los picos es mayor, además las nanopartículas presentan una cara cristalina preferencial (111) indicando que la superficie de las nanopartículas consisten principalmente de planos (111). Esto es más evidente en la muestra NiPt-31 donde los planos cristalinos (200) y (220) no son apreciables. En la Tabla 4.3 se muestra los tamaños de cristal calculados empleando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 19), y tomando el pico más intenso correspondiente al plano cristalino (111). En la muestra NiPt-31 la cara cristalina (111) se encuentra apantallada por los picos correspondientes a los NTC por lo que no fue posible calcular los tamaños de cristal. Un desplazamiento más positivo (hacia la derecha) puede ser indicativo de la disminución de la distancia interplanar (y del parámetro de red) por la presencia de cada vez más átomos de Ni en la estructura cristalina del Pt. Esto se puede observar en la Ley de Bragg (Ecuación 14), y en la relación entre la distancia interplanar y el parámetro de red (Ecuación 15).

Tabla 4.3.-Tamaños de cristal calculado por la Ecuación de Scherrer.

Nombre	λ (Å)	Ancho a la mitad del pico (rad)	Angulo del pico 2θ (rad)	Tamaño de cristal (nm)
Pt/NTC	1.540598	0.0141	0.696	9.83
NiPt1	1.540598	0.0133	0.710	10.43
NiPt-37	1.540598	0.0202	0.699	7.32
NiPt-11	1.540598	0.0234	0.705	6.32
NiPt-31	1.540598	-	0.710	-

4.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión de Alta

Resolución

El análisis de MET y MEB de Alta Resolución se hizo para conocer con mayor detalle tamaño y distribución de partícula de las muestras sintetizadas, así como su tipo de configuración, distribución elemental y distancia interplanar. Primero se discutirán los resultados correspondiente a la muestra NiPt1, sintetizado mediante el método 1. En la Figura 4.17 se muestra el análisis EDS efectuado a la muestra NiPt1.

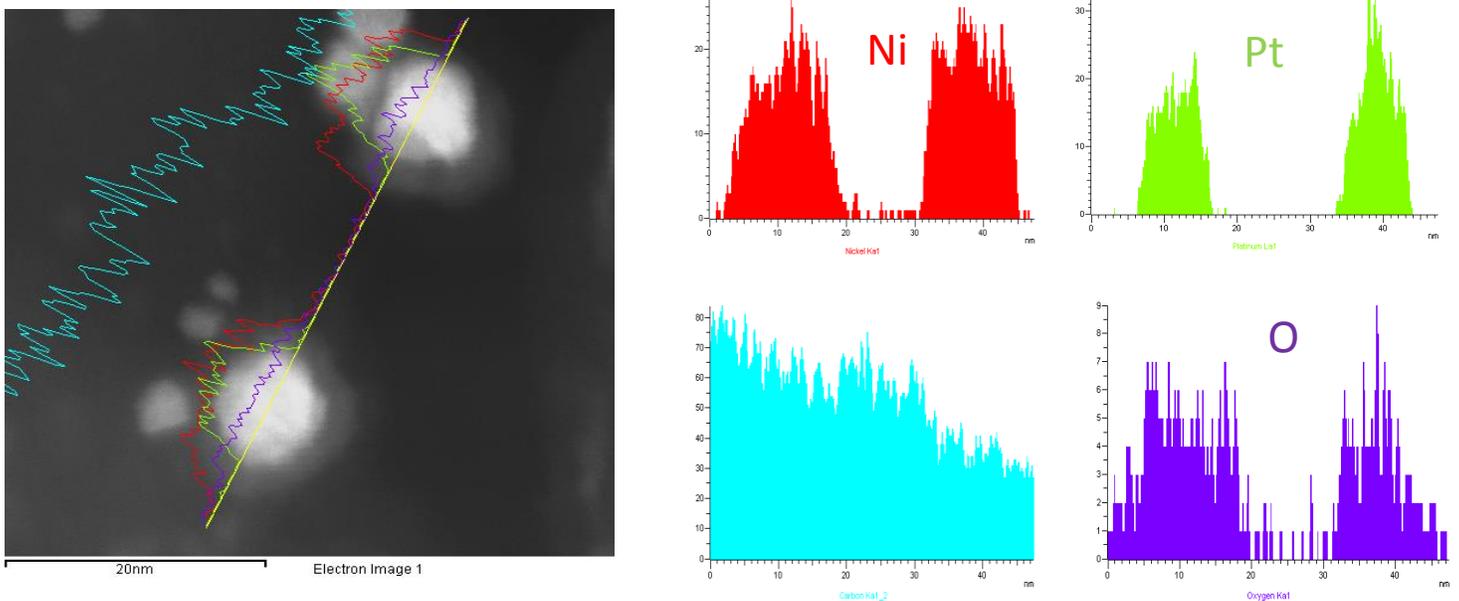
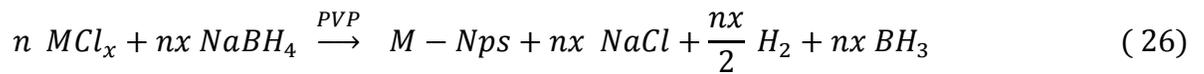


Figura 4.17.- Análisis EDS de la muestra NiPt1.

En la Figura 4.17 se observa que las nanopartículas presentaron una estructura tipo núcleo-coraza, con nanopartículas de Pt cubiertas con una capa de óxido de níquel. Esto se asume porque en el análisis de DRX solo se observaron picos relacionados con óxido de níquel y no níquel metálico. Es importante discutir el mecanismo en que se llevó a cabo la formación de estas nanoestructuras. Para la reducción de los iones tanto de Ni como de Pt se empleó el NaBH_4 . La Ecuación 26 plantea el mecanismo de reducción de sales metálicas basadas en cloruros, utilizando NaBH_4 como agente reductor y empleando un agente estabilizador (PVP) (Gual et al, 2012):



Donde n es el número de moles, x el número de átomos y M el metal (ya sea Pt o Ni). El empleo de métodos químicos provee una síntesis reproducible de nanopartículas metálicas con tamaños pequeños y estrecha dispersión. Para elegir el método químico a utilizar (en nuestro caso el uso de NaBH₄) es necesario tomar en cuenta los estados de oxidación de las sales precursoras, ya que si estos muestran altos estados de oxidación se requiere de un agente reductor fuerte (Gual et al, 2012).

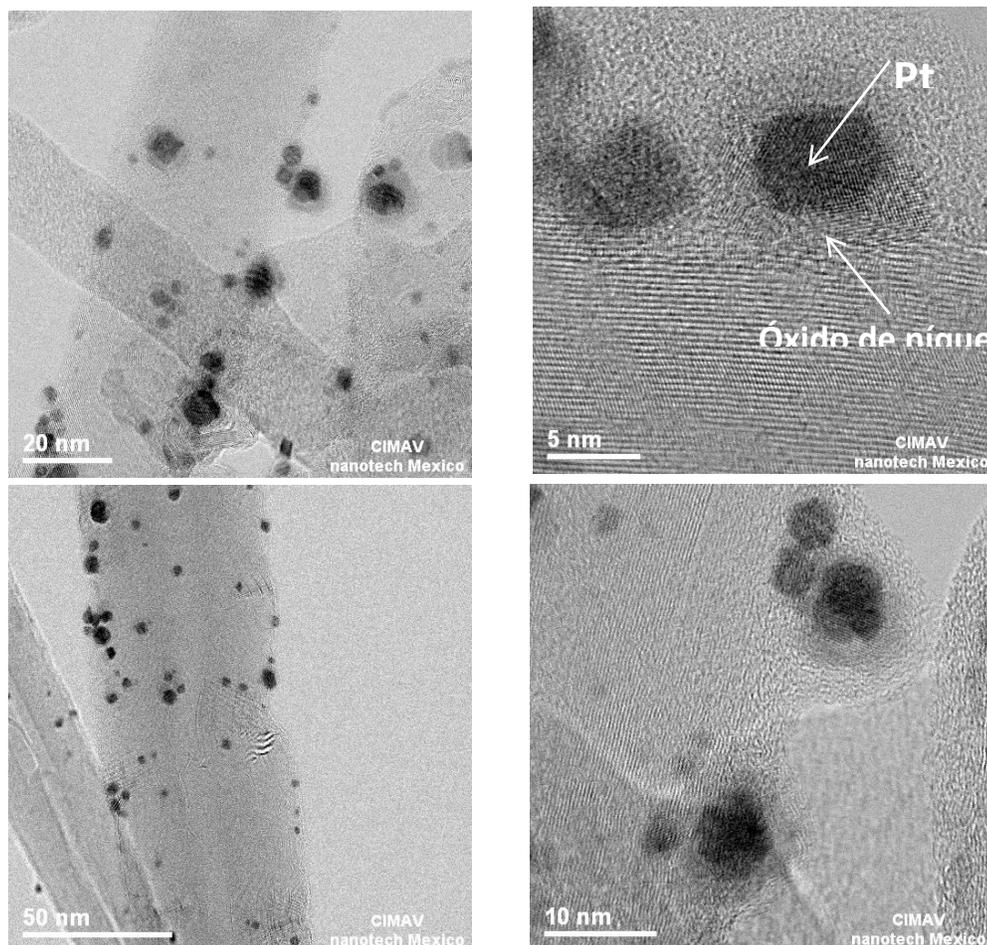


Figura 4.18.-Micrografías de la muestra NiPt1.

El potencial de reducción de los iones de Ni^{+2} para la obtención de Ni sólido, es -0.27 V. Por lo tanto hay que tomar en cuenta el potencial de reducción de los iones metálicos, ya que este es un indicador del trabajo necesario para efectuar la transferencia electrónica (en este caso ganancia de electrones) para la obtención de nanopartículas solidas metálicas y el del Pt es 1.2 V (Hayes P. et al, 1993). Mientras más negativo sea el potencial de reducción, más difícil será de reducir (Chang, 2002). Por lo tanto es más fácil obtener Pt metálico que Ni metálico, y es entendible que las nanopartículas de Pt se formen primero dentro de las micelas para que luego los iones de Ni queden ubicados en la superficie (sin haberse reducido). La formación de óxido de níquel pudo llevarse a cabo durante el tratamiento térmico, cuando al degradarse el PVP y romperse los enlaces C-O de su estructura, el oxígeno se halla enlazado con los iones de Ni, cristalizando como óxido de níquel en la superficie de las nanopartículas de Pt

En la Figura 4.18 se observan nanopartículas de diferentes tamaños con estructura tipo núcleo-coraza con una buena dispersión. También se pueden notar las diferentes geometrías de las nanopartículas de Pt que van desde octaedros, cubos y cuboctaedros (Peng y Yang, 2009). También se logran observar algunas partículas que parecieran ser monometálicas de diferentes tamaños y formas. En la Figura 4.19 se muestra el histograma de la muestra NiPt1, donde se observan que van desde tamaños de entre 2 y 9nm, con un promedio de 4.11 nm. Mediante la ecuación de Scherrer se encontró un valor de 10,43nm, lo más probable debido a la presencia de aglomerados de nanopartículas en la muestra.

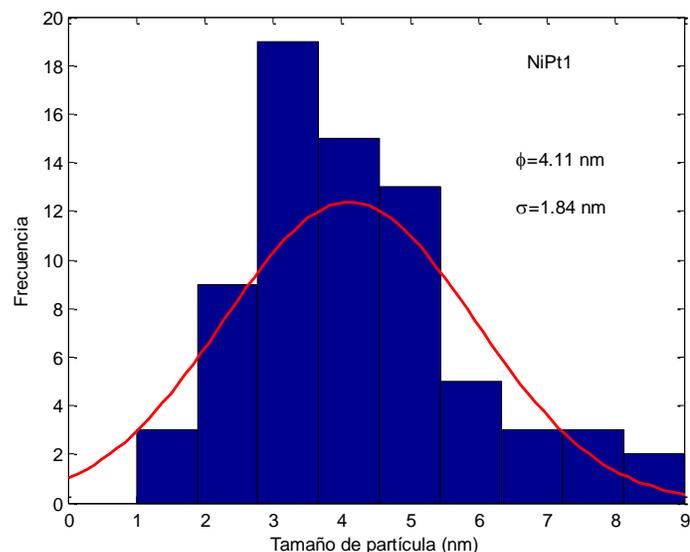


Figura 4.19.- Histograma de la muestra NiPt1

En las micrografías en modo STEM de la Figura 4.20, se puede apreciar mejor el contraste que existe entre el núcleo de Pt y la capa de óxido de níquel. Las nanopartículas con más brillo corresponden al Pt y las más opacas corresponden al óxido de níquel. Algunas nanopartículas parecen tener forma bimetalica, ya que apenas se encuentran en contacto. Esto puede ser debido a nanopartículas de Pt que no fueron cubiertas totalmente con óxido de níquel, o el efecto de segregación del níquel de la superficie del Pt debido al tratamiento térmico. En la Figura 4.21 se muestra la distancia interplanar de una nanopartícula de la muestra NiPt1. La distancia entre planos atómicos es de 0.190nm, más pequeña que la distancia interplanar teórica de 0.227nm, y la reportada por Escobar et al (2013) de 0.217nm y Nguyen et al (2012) de 0.235nm Aunque el Pt no quedó sobre la superficie, la presencia de átomos de Ni en la red cristalina provoca la compactación de la distancia interplanar.

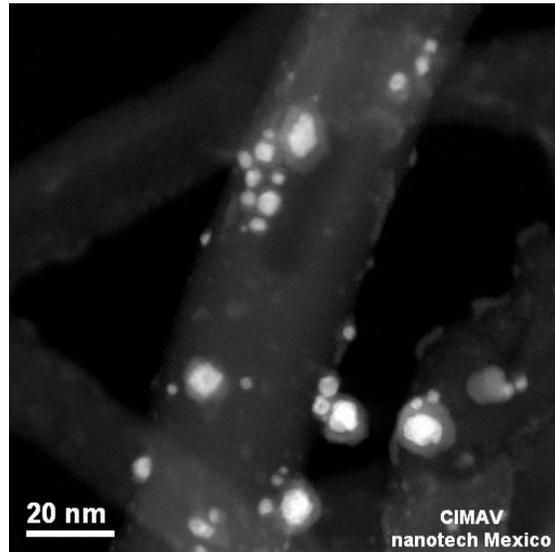
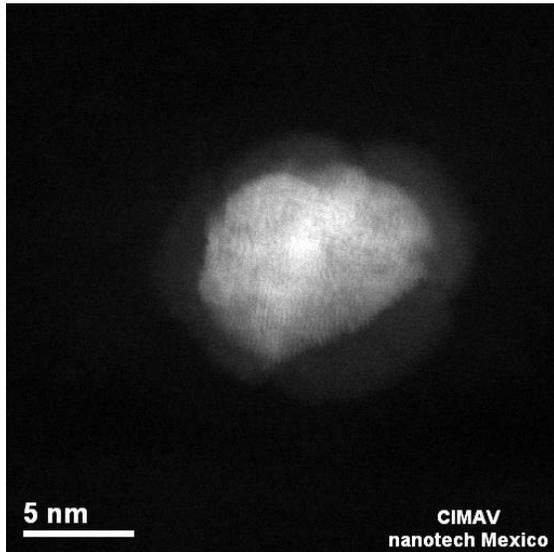


Figura 4.20.- Micrografías de la muestra NiPt1 en modo STEM.

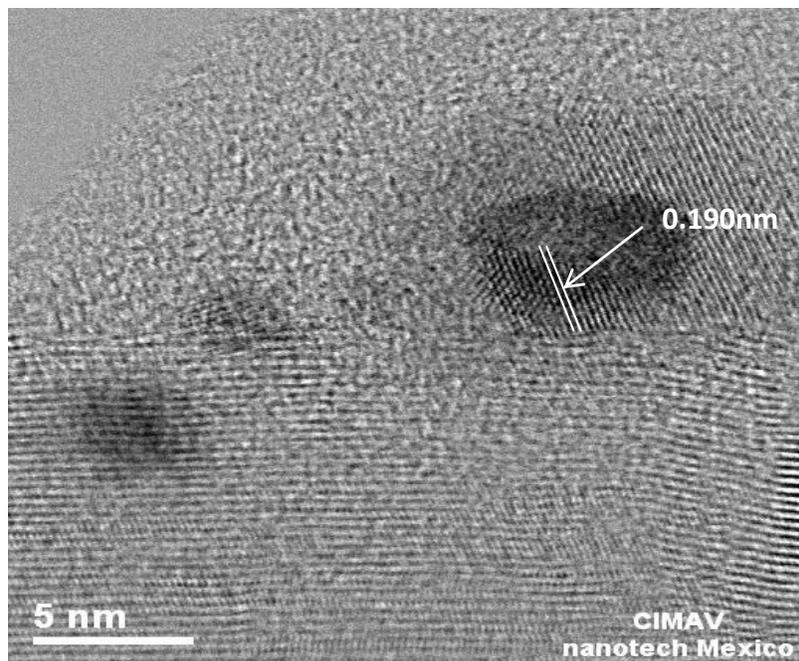


Figura 4.21.- Distancia interplanar de la muestra NiPt1.

A continuación se mostrarán los resultados de los materiales obtenidos mediante el método 2 que son las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37. En la Figura 4.22 se muestra el análisis EDS de la muestra NiPt-31.

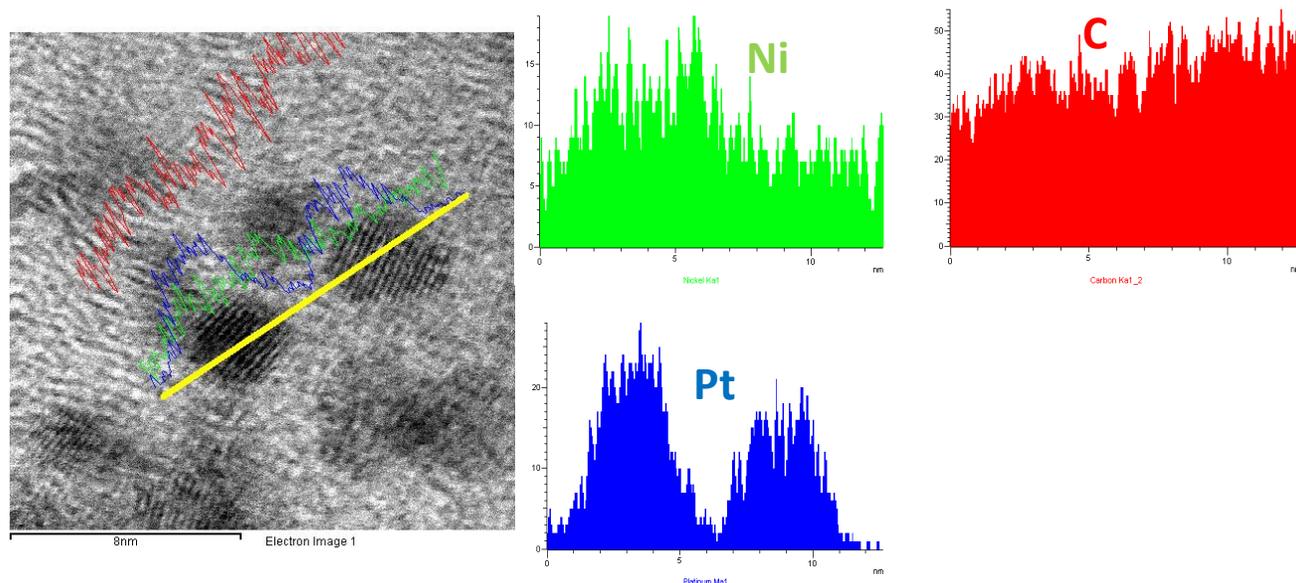


Figura 4.22.- Análisis EDS de la muestra NiPt-31.

Se observa que el Ni y el Pt se encuentran distribuidos a lo largo de la nanopartícula de manera uniforme, entendiéndose que la nanopartícula tiene una configuración de aleación. Esto pudo deberse al fenómeno de difusión de átomos de Ni a través de la red de Pt, desplazándose dentro de los sitios intersticiales.

La difusión es el movimiento de los átomos en un material. Estos se mueven de manera predecible, tratando de eliminar diferencias de concentración y de producir una composición homogénea y uniforme. La capacidad de los átomos de difundirse es proporcional a la temperatura, donde la razón de movimiento está relacionada con

la temperatura o energía térmica, mediante la ecuación de Arrhenius (Askeland, 2010):

$$\text{Razón de movimiento} = c_0 \exp^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (27)$$

Donde C_0 es una constante, R la constante de los gases (1.987 cal/mol.K), T la temperatura absoluta (K) y Q la energía de activación (cal/mol). El átomo originalmente está en una ubicación de baja energía y relativamente estable. Para pasar a un nuevo sitio, el átomo debe vencer una barrera energética (energía de activación Q), impuesta por los átomos vecinos. La energía necesaria para que el átomo logre vencer la barrera le será proporcionada en forma de calor. Los mecanismos que existen para estudiar la difusión de los átomos son la difusión por vacancia e intersticial.

En la difusión por vacancia un átomo abandona su sitio en la red para llenar una vacancia cercana (creando una nueva vacancia en su lugar original de red) (Figura 4.23a). Conforme continúa la difusión de átomos, se tiene un flujo de vacancias (donde el sentido de la difusión de átomos es contrario al flujo de vacancias). Para que un átomo salte de un sitio de red hacia otro, necesita cierta cantidad de energía para romper los enlaces con sus átomos vecinos y causar distorsiones en la red que le permitan difundirse hacia una vacancia. La energía necesaria viene dada por las vibraciones atómicas, que son proporcionales a la temperatura del sistema ($E \approx K_B T$).

En la difusión intersticial, un átomo se difunde en los sitios intersticiales de red (los espacios entre los átomos de la red) (Figura 4.23b). Este tipo de difusión es más rápida que la de vacancias, ya que hay más sitios intersticiales disponibles que

vacancias en una red, además que los enlaces de átomos intersticiales con átomos de red son más débiles. También depende mucho del tamaño de los átomos para que estos puedan caber en los espacios intersticiales. Los átomos de H, O y C (con radios atómicos de 0.46, 0.60 y 0.77 Å respectivamente) son impurezas que se difunden fácilmente por sitios intersticiales.

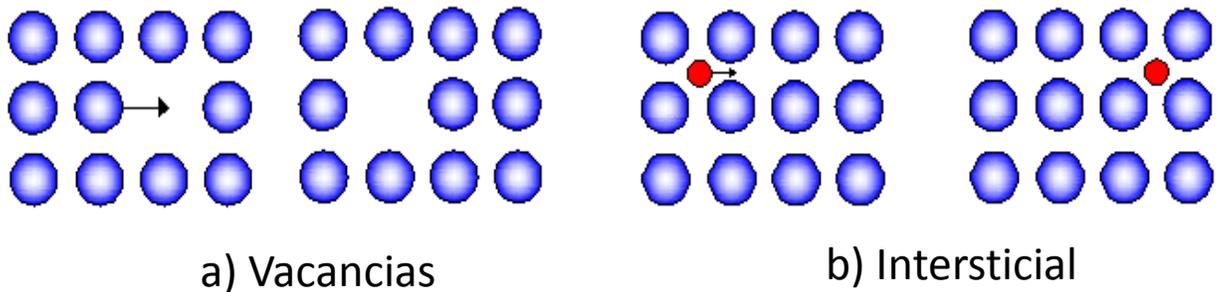


Figura 4.23.- Difusión por vacancia e intersticial.

El tipo de difusión que puede estarse llevando a cabo en nuestro caso es la difusión por vacancias, ya que los radios atómicos de los átomos de Ni y Pt son similares (1.243 y 1.387 Å respectivamente), dificultado el paso de un átomo de Ni a través de un sitio intersticial en la red de Pt. Es también interesante tomar en cuenta que con temperaturas de alrededor de 250°C, los átomos de Ni tienen la suficiente energía para romper enlaces con sus vecinos y difundirse por la red de Pt. Como se discutió en la sección 4.2.2, y se corrobora aquí, la ausencia de picos metálicos de Ni en los difractogramas es debido a que estos se encuentran de forma desordenada en las nanopartículas, formando una aleación con el Pt. El desplazamiento de los caras cristalinas que se apreciaba en los patrones de difracción de rayos X también puede ser un indicador del grado de aleación de las muestras, y de la cantidad de átomos de Ni que puedan encontrarse en la superficie de las nanopartículas (en forma desordena al no aparecer ningún pico representativo del Ni metálico). Por lo que a menor cantidad de Pt, menos capas de Pt debieron haberse formado en la superficie de las nanopartículas de Ni, habiendo un menor gradiente de concentración, y

facilitando la difusión de los átomos de Ni hacia la superficie. La presencia de átomos de Ni en la superficie, puede afectar el desempeño electrocatalítico del material dependiendo de la cantidad que se encuentren en la superficie.

Duan et al (2013) obtuvo nanopartículas núcleo-coraza Ni@Pt con una relación atómica 15:1, a pesar de haber sometido sus muestras a un tratamiento térmico a 400 °C en atmosfera de argón. En sus análisis de difracción de rayos X solo se observan picos correspondientes a níquel metálico, indicando la formación de una capa muy delgada y amorfa de Pt en la superficie, reportado igualmente por otros autores cuando se utilizan relaciones Ni:Pt bastante grandes (Wang et al, 2010). Por lo tanto una manera de evitar la segregación es sintetizando nanopartículas núcleo-coraza con capas muy delgadas y amorfas de Pt, que eviten que los átomos de Ni encuentren vacancias para difundirse. La otra es remover el surfactante utilizado (PVP) mediante otro método que no sea someter la muestra a tratamiento térmico, ya que la temperatura a la que se presenta la difusión se ignora. Godínez et al (2012) corroboró como átomos de Ni migraban hacia la superficie de las nanopartículas Ni@Pt cuando la muestra era sometida a 300°C en atmosfera reductora de H₂, pero no cuando era sometida a 100°C. En nuestro caso, podemos darnos cuenta que la difusión todavía se lleva a cabo a los 250°C, por lo que se podría diseñar un set experimental para encontrar la temperatura a la que empieza a llevarse a cabo la difusión.

En la Figura 4.24 se puede observar que las nanopartículas presentaron una muy buena distribución sobre los nanotubos de carbono, además de presentar tamaños de partícula muy pequeños. Se obtuvieron tamaños de partícula entre 2 y 4nm, por lo que el método empleado puede ser utilizado para la síntesis de materiales nanoestructurados. Peuckert et al y Stoneheart, (citado por Escobar et al , 2013) proponen que el tamaño óptimo de partícula de Pt para emplearse como catalizador para la reacción de reducción del oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR por sus

siglas en inglés) se debe encontrar entre 3 y 5nm, por lo que las nanopartículas sintetizadas se encuentran dentro del rango propuesto

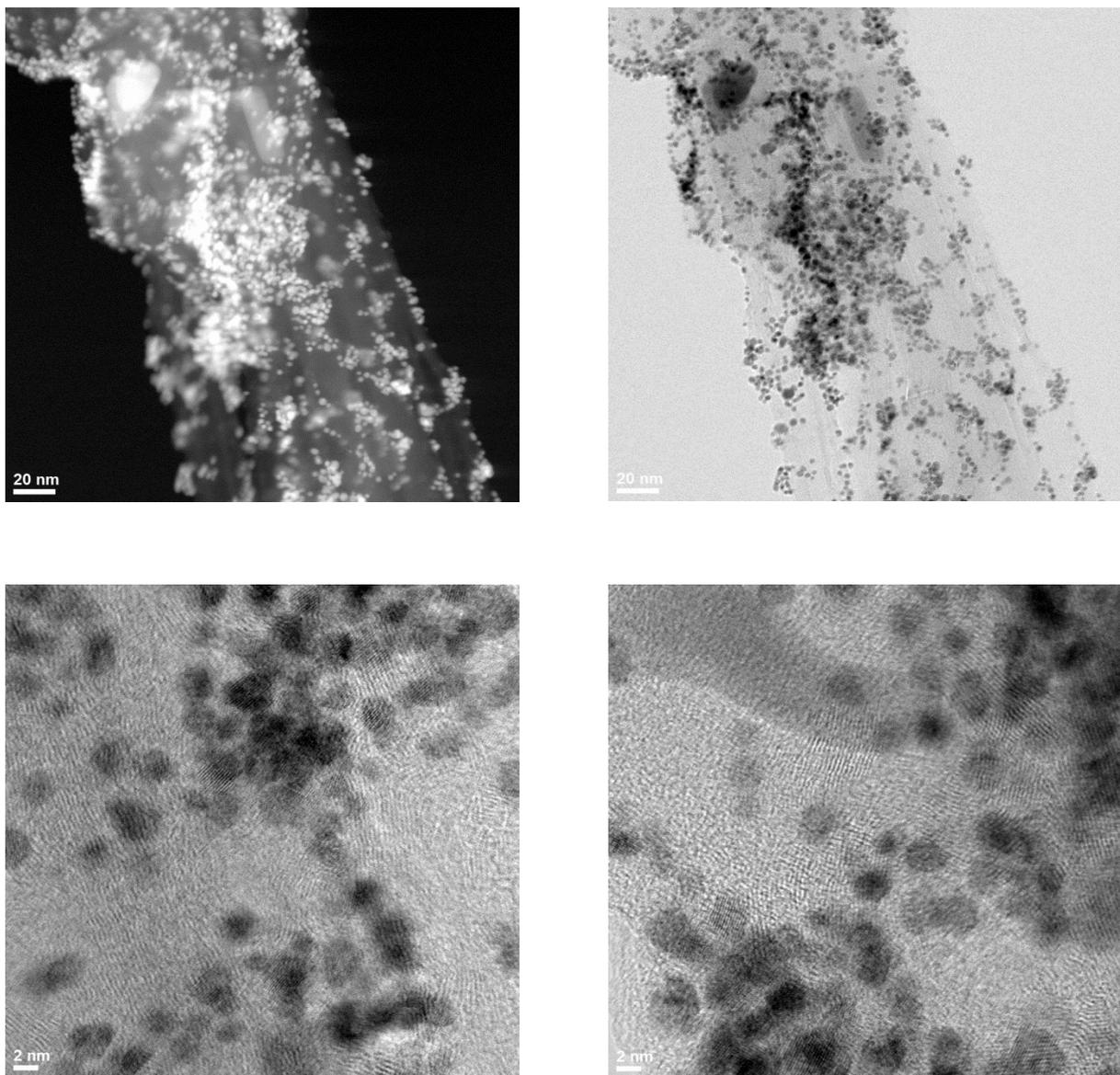


Figura 4.24.-Micrografías de la muestra NiPt-31.

El histograma de la distribución se muestra en la Figura 4.25, donde el tamaño de partícula promedio es de 2.88nm con una desviación estándar de 0.77nm.

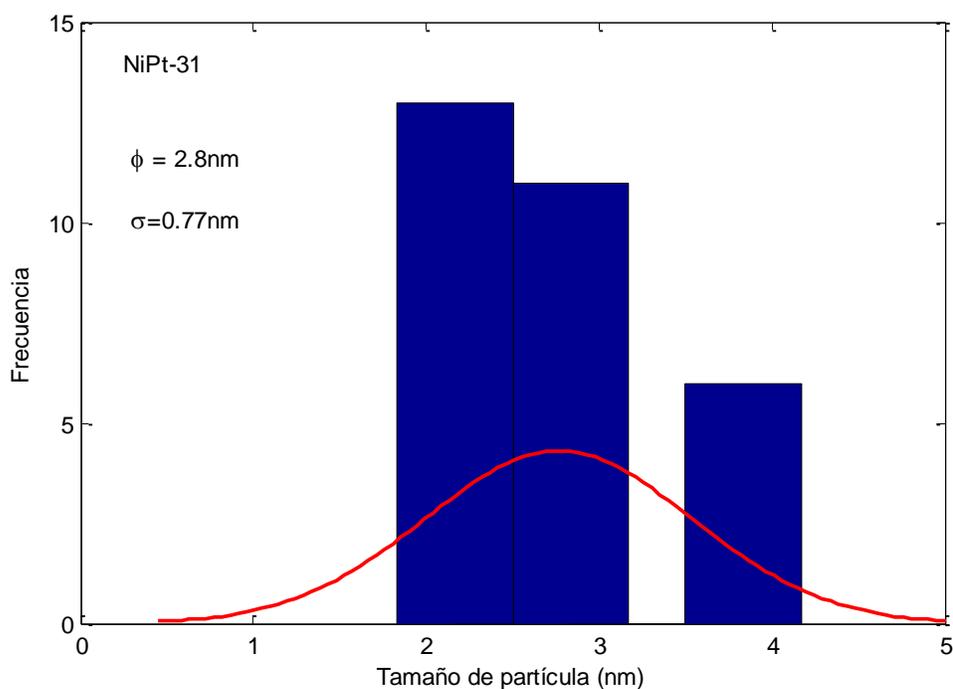


Figura 4.25.-Histograma de la muestra NiPt-31.

Se realizó un mapeo de la muestra en modo STEM en un equipo MEB de Alta Resolución, para corroborar como se encuentran distribuidos las nanopartículas de Pt-Ni (Figura 4.26). Se observaron presencia de residuos orgánicos procedentes de la descomposición del PVP y que no consiguieron removerse de la muestra. Estos residuos no se observaron durante el análisis MET de Alta Resolución, por lo que pudiera ser que la remoción de residuos orgánicos provenientes de la descomposición del PVP no fue homogénea. Se puede observar una buena distribución de Pt y Ni en la muestra, aunque en algunas zonas fue posible observar varios aglomerados. En la Figura 4.27 se observa la distancia interplanar de la muestra NiPt-31 que fue de 0.198nm, menor a la distancia interplanar del Pt reportado en algunos trabajos de 0.217nm y 0.235nm (Escobar et al,2013 y Nguyen et al, 2012 respectivamente), confirmándose el cambio del parámetro de red debido a la presencia de átomos de Ni en la estructura cristalina del Pt.

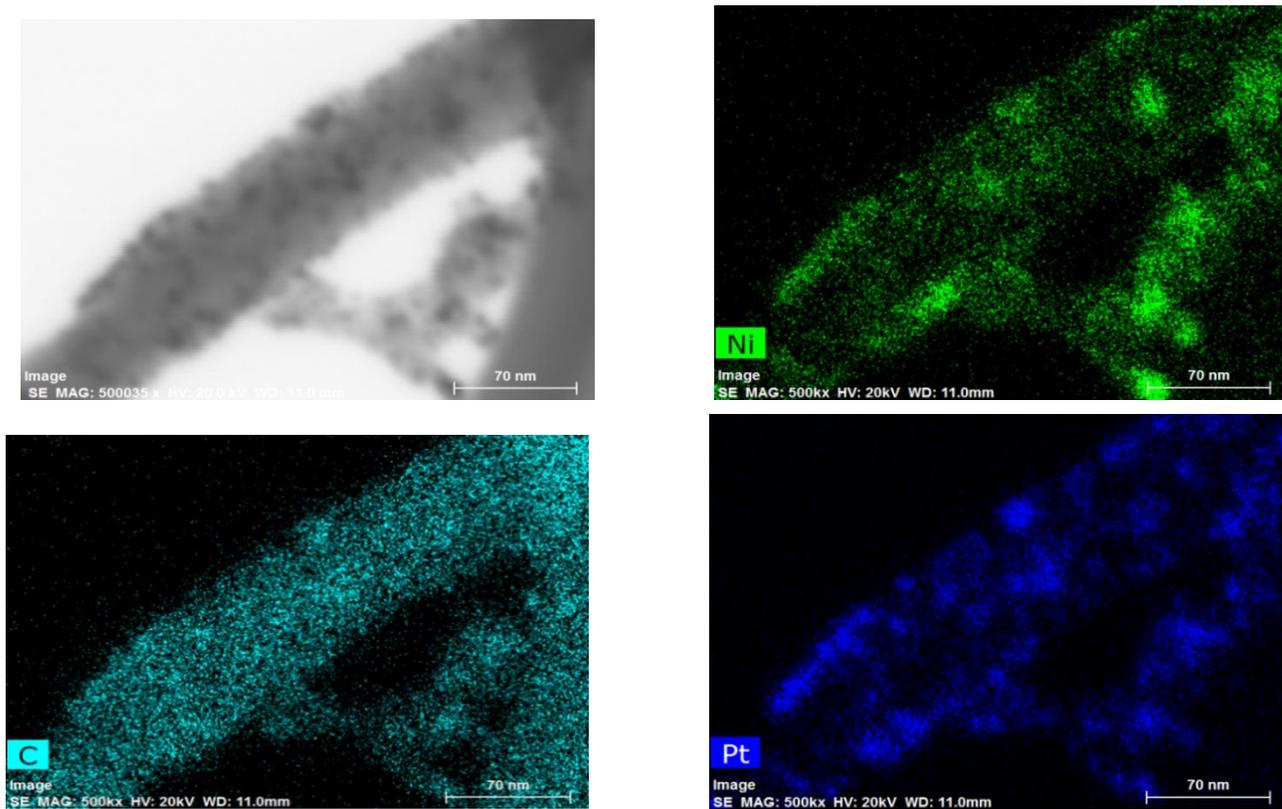


Figura 4.26.- Micrografía en modo STEM de la muestra NiPt-31.

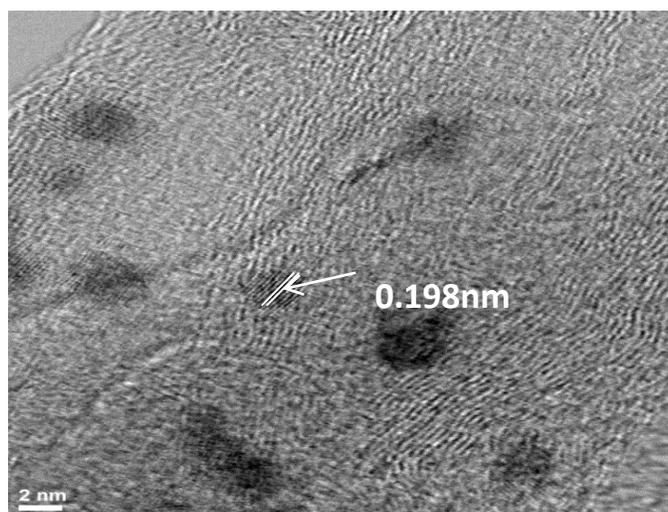


Figura 4.27.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-31.

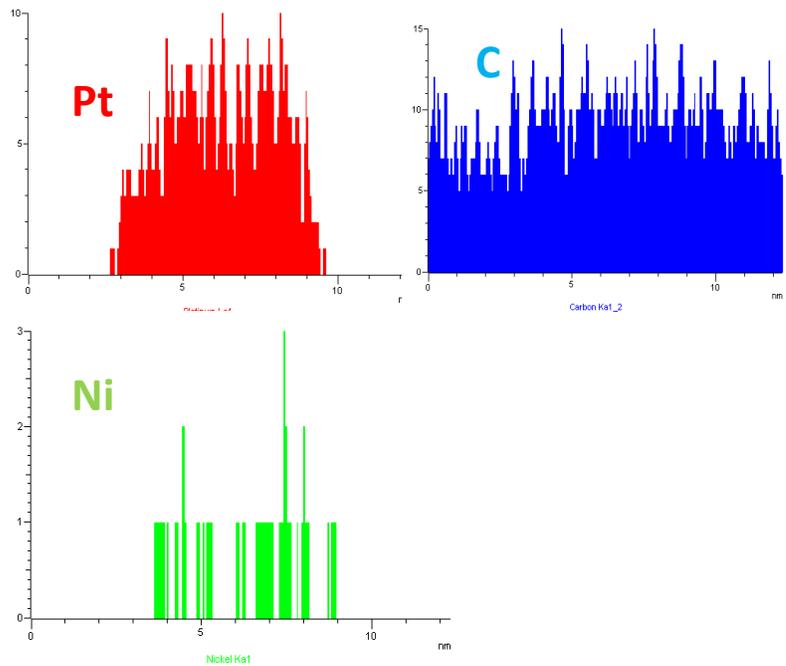
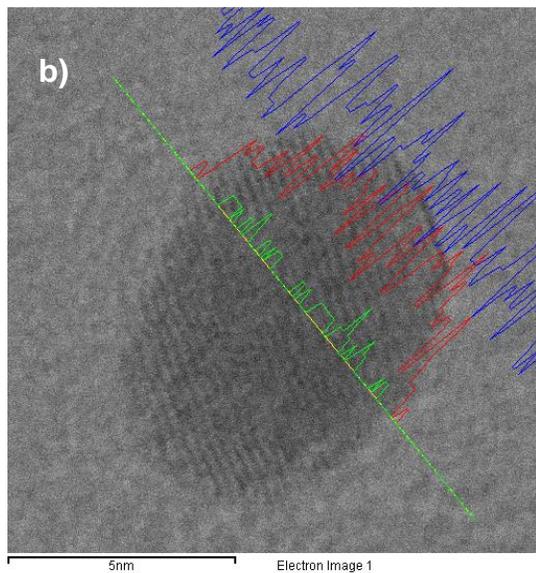
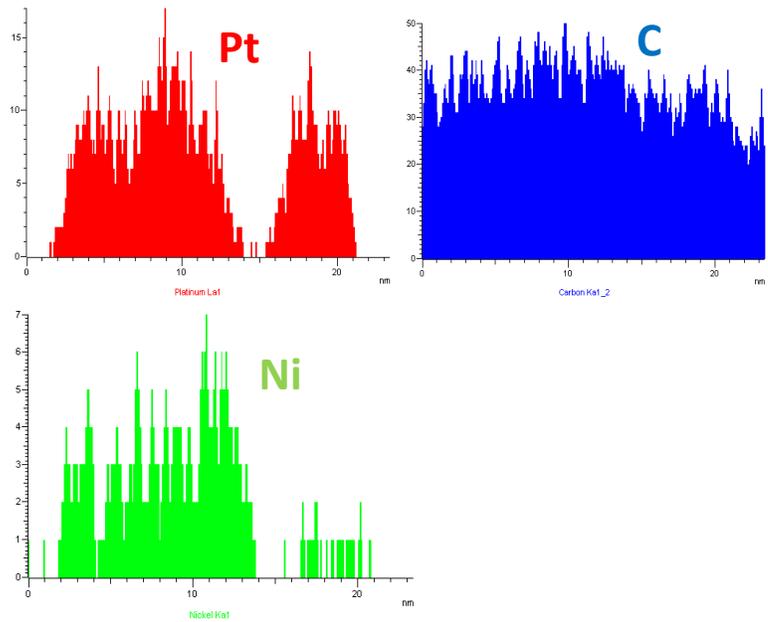
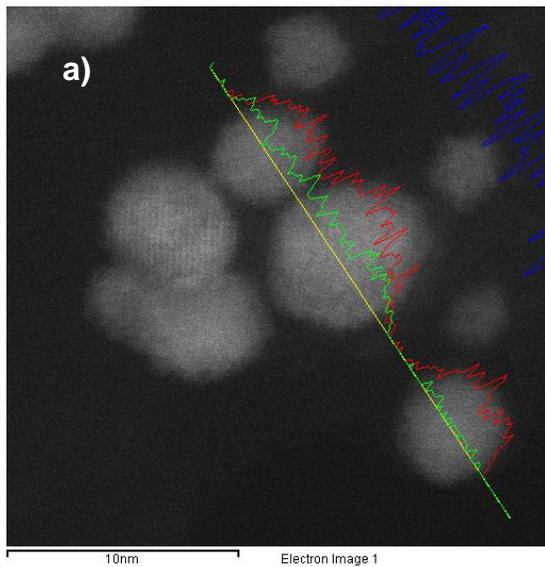


Figura 4.28.- Análisis EDS de la muestra NiPt-11.

En la Figura 4.28 se muestra los análisis EDS de la muestra NiPt-11. Se puede observar que el Ni y el Pt están distribuidos de forma uniforme dentro de la

nanopartícula, indicando una configuración de aleación. Esto no hace más que confirmar que la segregación de átomos de Ni es debido a que alcanzan una energía de activación que las ayuda difundirse por la red de Pt, y que esta energía podría ser alcanzada después de los 100°C.

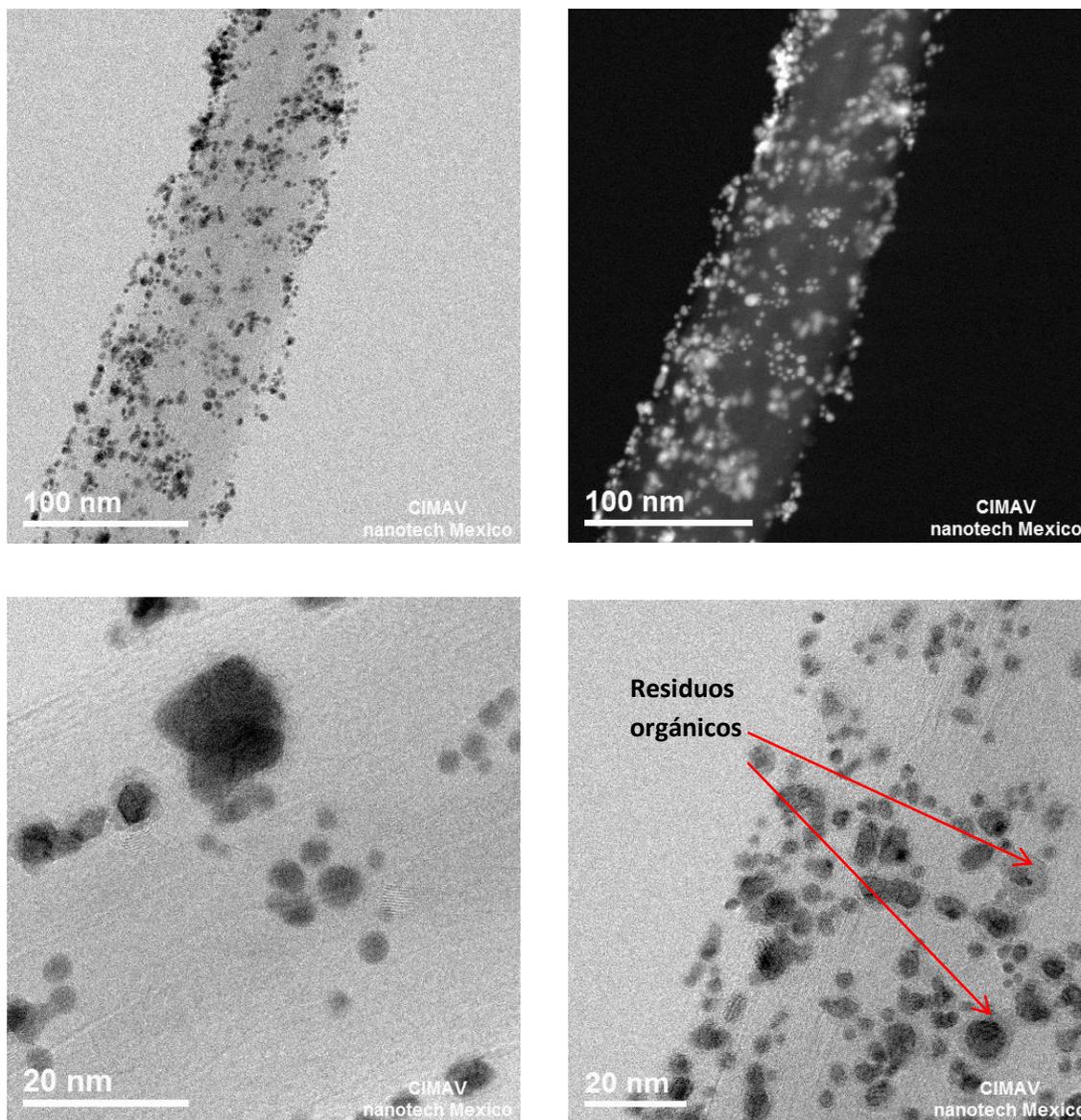


Figura 4.29.- Micrografías de la muestra NiPt-11.

En las micrografías de la Figura 4.29 se observa una buena dispersión de las nanopartículas Pt-Ni sobre los nanotubos de carbono. También se observan residuos orgánicos que rodean a las nanopartículas producto tal vez de la descomposición del PVP, cosa que podría confirmarse mediante análisis de FTIR. Estos orgánicos no lograron removerse ni sometiendo la muestra a tratamiento con plasma realizado en la rejilla del portamuestra del TEM, por lo que se encuentra fuertemente adheridas sobre la superficie de las nanopartículas. Por otra parte se encontraron tamaños de partícula de entre 2 y 10nm.

En la Figura 4.30 se muestra el histograma, donde se observa un tamaño de partícula promedio de 4.6nm con una desviación estándar de 2.3nm. Esto muestra que el tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer que fue 6.32 nm de estuvo dentro del rango estimado

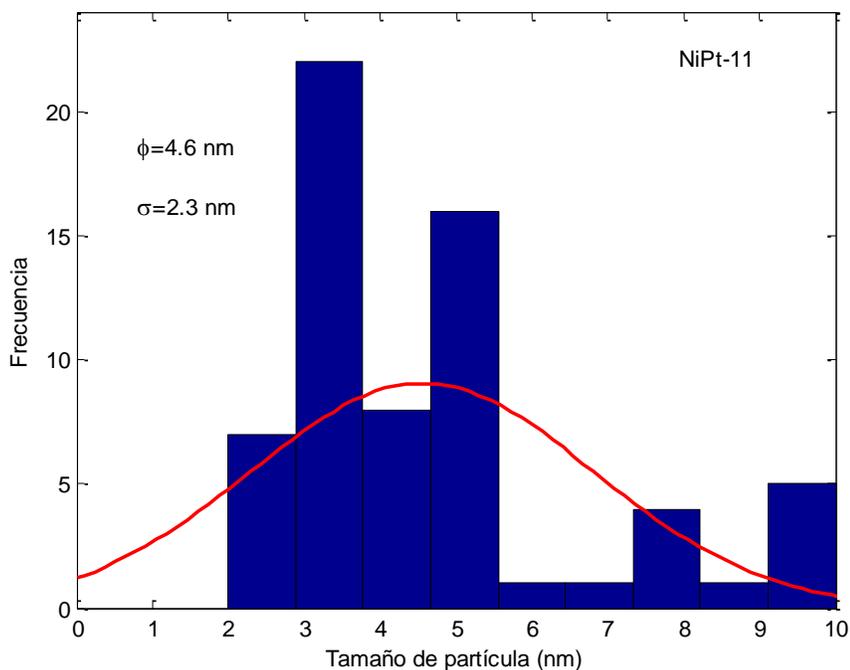


Figura 4.30.- Histograma de la muestra NiPt-11.

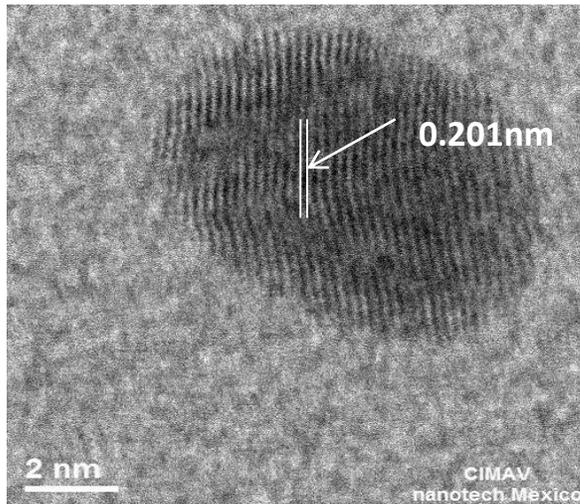


Figura 4.31.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-11.

En la Figura 4.31 se muestra la distancia interplanar medida directamente de la micrografía de la muestra NiPt-11. Esta indica una distancia de 0.201nm, un poco mayor a la de la muestra NiPt-31 (0.198nm), pero menor a la del Pt (0.217nm). Esto es indicador de la presencia de átomos de Ni dentro de la red de Pt, confirmándose un cambio tanto en el parámetro de red como de la distancia interplanar. En la Figura 4.32 se muestra el análisis EDS de la muestra NiPt-37.

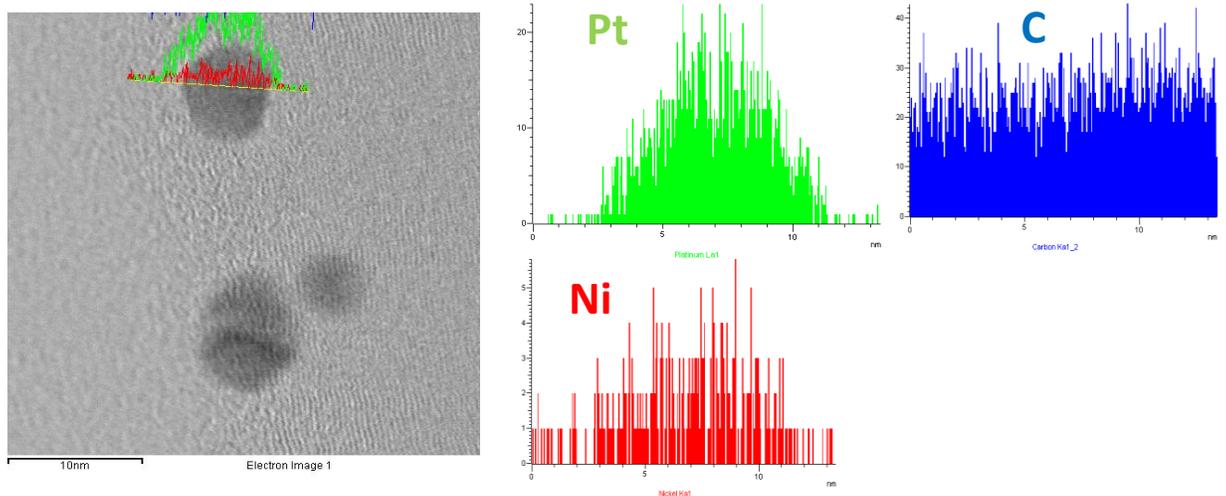


Figura 4.32.- Análisis EDS de la muestra NiPt-37.

Se puede observar que el Ni se encuentra distribuido a lo largo de la nanopartícula a diferentes concentraciones variando desde 0.6 a 2.5% en peso, indicando que su distribución no es homogénea, por lo que al igual que las otras muestras, los átomos de Ni empezaron a difundirse debido al tratamiento térmico. La presencia de átomos de Ni en la superficie debe ser mucho menor que en las muestras NiPt-31 y NiPt-11, por que la cantidad de Pt es mayor.

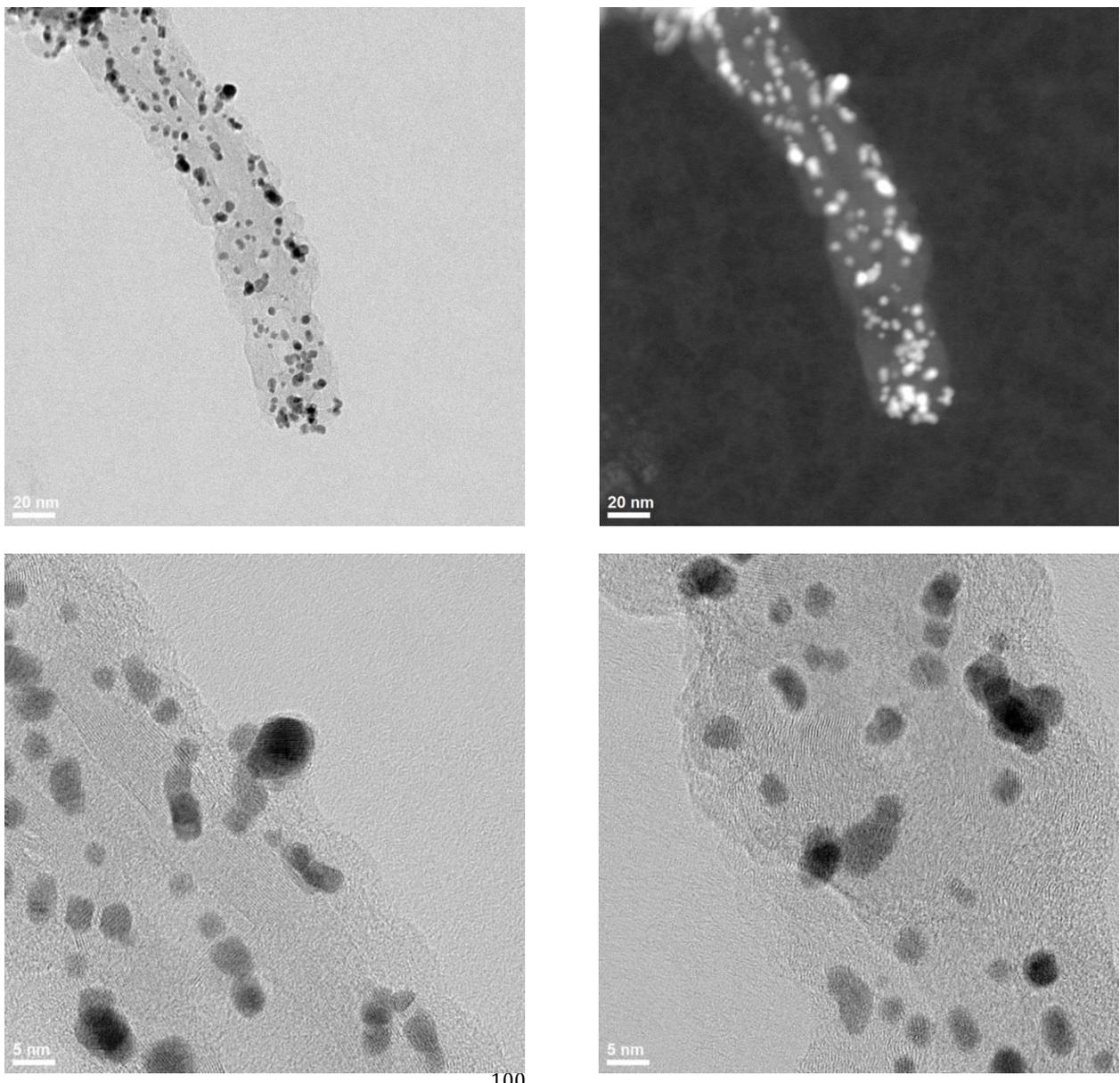


Figura 4.33.- Micrografías de MET de la muestra NiPt-37

En la Figura 4.33 se muestran las micrografías MET de Alta Resolución. Se observa una buena distribución de nanopartículas con formas casi esféricas, con algunos aglomerados presentes que podría afectar la eficiencia del material. Se encontraron tamaños de nanopartículas entre 2 y 7nm (sin contar los aglomerados), por lo que se tiene un muy buen tamaño y dispersión en la muestra.

En la Figura 4.34 se muestra el histograma de la muestra NiPt-37. Se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 4.13nm con una desviación estándar de 1.53nm. Mediante la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristal de 8.63 nm, eso debido a la presencia de aglomerados en la muestra sintetizada. La distancia interplanar (Figura 4.35) de 0.212nm, aunque podría ser variable debido a la distribución no homogénea del Ni dentro de las nanopartículas.

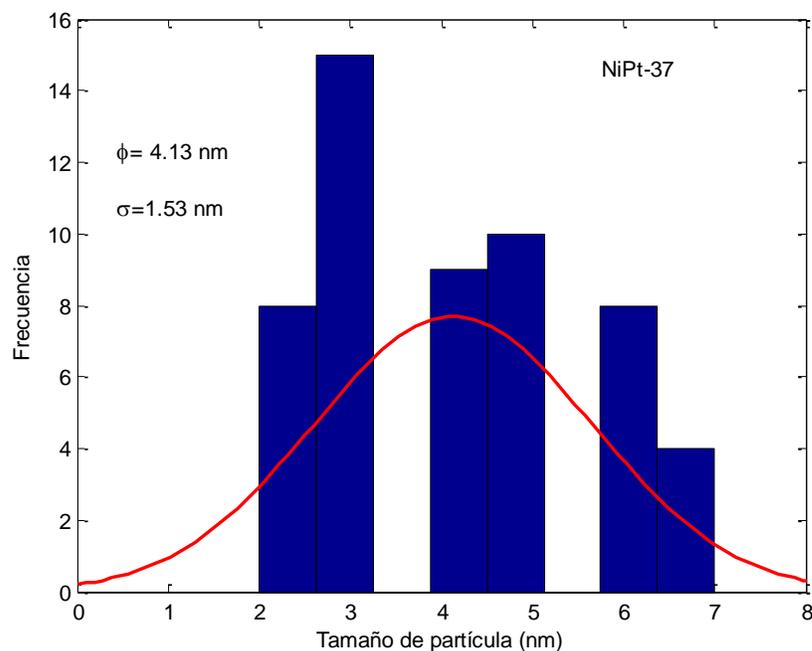


Figura 4.34.-Histograma de la muestra NiPt-37.

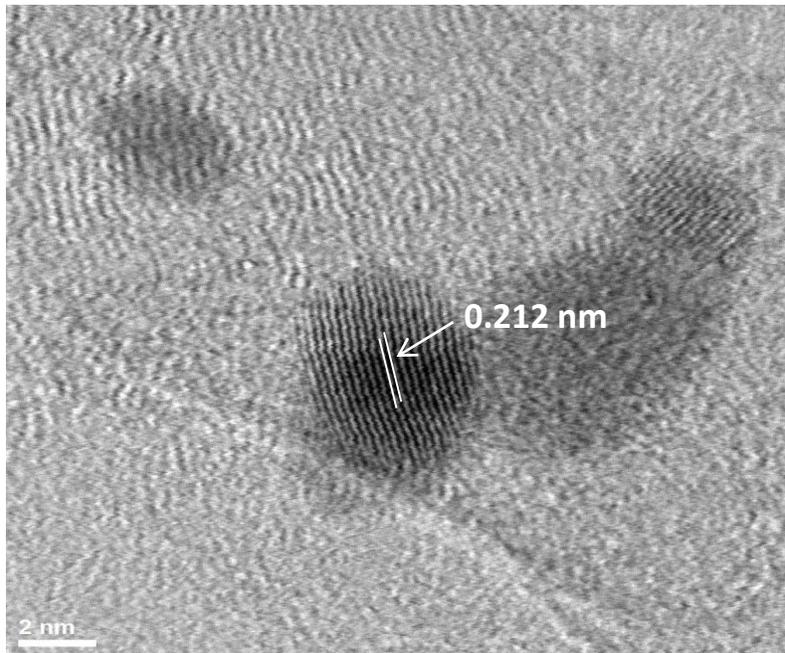


Figura 4.35.- Distancia interplanar de la muestra NiPt-37.

4.2.4.- Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de FTIR fue empleado para entender mejor el posible mecanismo en que los iones metálicos de Ni y el Pt interactúan con el PVP para la formación de las nanopartículas, además de conocer la presencia de PVP en las muestras sintetizadas.

Las nanopartículas tienden a aglomerarse cuando se encuentran suspendidas en solución, debido a las cortas distancias y la ausencia de efectos repulsivos entre ellas, donde las fuerzas de Van der Waals ocasionan la atracción entre dos o más nanopartículas favoreciendo su aglomeración (Gual et al, 2012). Para evitar la aglomeración es necesario el uso de agentes protectores que provean de estabilidad a la nanopartículas.

El PVP es un surfactante que entra dentro de la categoría de estabilizador estérico. La estabilización estérica (también llamada estabilización polimérica), es un método ampliamente usado en la estabilización de dispersiones coloidales. Consiste en moléculas orgánicas que presentan grupos coordinados en su estructura molecular que previenen la aglomeración de nanopartículas proveyendo de una capa protectora. Esta puede usarse en fase acuosa u orgánica. Entre las ventajas de la estabilización estérica se pueden mencionar que son un modo de estabilización termodinámico (por lo tanto las partículas son siempre dispersables), se puede tener una alta concentración de surfactante, no es sensible a los electrolitos y es adecuado para sistemas de múltiples fases (Cao, 2004).

La capa polimérica absorbida en la superficie de las nanopartículas sirve como una barrera de difusión del crecimiento de las especies, resultando en una difusión de crecimiento limitada de los núcleos. Esto reduce el tamaño de la distribución de los núcleos iniciales, dejando como resultado nanopartículas de cierto tamaño. El uso del PVP para la estabilización de nanopartículas ha sido muy empleado debido a que no es tóxico y es soluble en muchos solventes polares (Gual et al, 2012). La estructura del PVP se observa en la Figura 4.36. Una parte es una cadena de hidrocarburo (casi referida como una cola polimérica), la cual es no polar, hidrofóbica y lipofílica, mientras la otra es polar e hidrofílica (llamado cabeza hidrofílica). Su cabeza hidrofílica es un grupo polar como el carbonilo (R-CO-R) y amina (R-NH-R).

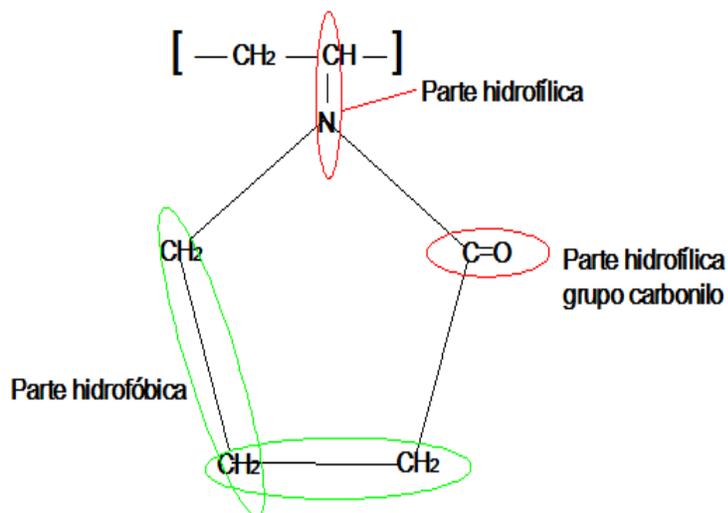


Figura 4.36.-Estructura del PVP.

En la Figura 4.37 se muestra una comparación de los espectros FTIR del PVP y de nanopartículas NiPt/NTC (sintetizada con el método 2) con PVP (antes de aplicarse tratamiento térmico). Se pueden identificar las bandas características de los grupos funcionales del PVP $(C_6H_9NO)_n$; donde las bandas en 2946 y 3385cm^{-1} son correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H y O-H, respectivamente. Las bandas de vibración del enlace C-N se observan a 1020 y 1070cm^{-1} , mientras que la banda del enlace N-OH se identifica a los 1280 cm^{-1} . Finalmente, a 1650cm^{-1} se observa la banda de vibración del C=O (Valencia Barrón, 2013).

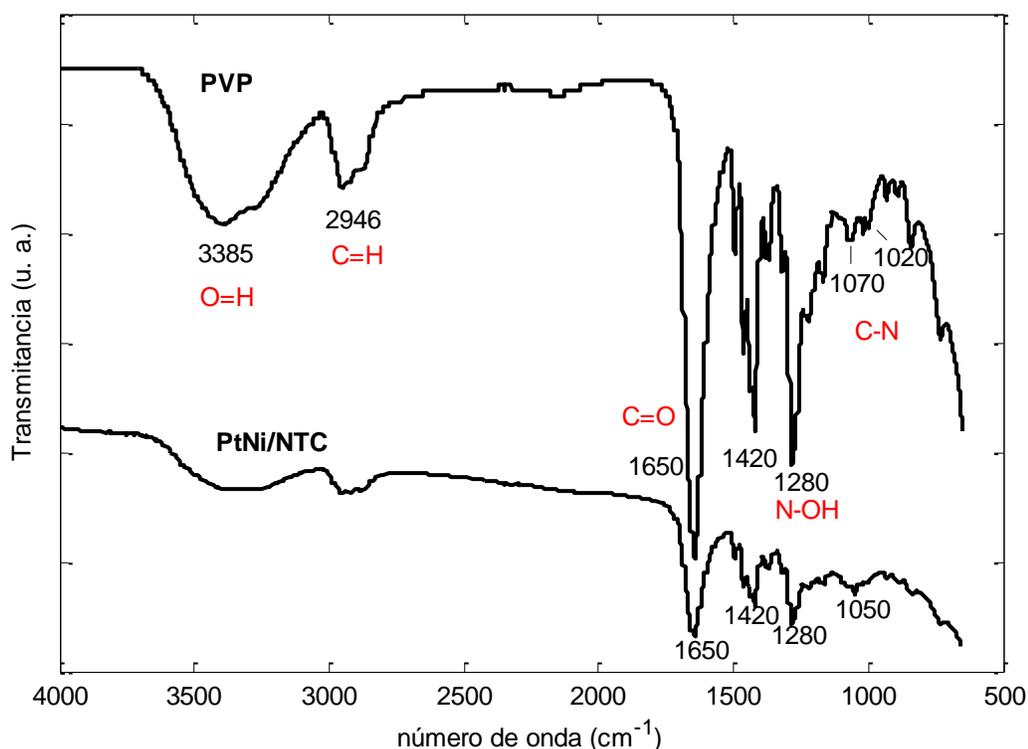


Figura 4.37.-Espectro FTIR del PVP.

Durante la síntesis de las nanopartículas, los iones metálicos (Ni^{+2} y Pt^{+2}) o las partículas pueden coordinarse con N o el O del PVP, y así una capa protectora podría generarse en la superficie de las nanopartículas (Wang et al, 2005), inhibiendo de esta manera el crecimiento y la aglomeración. Comparando ambos espectros, los picos de resonancia del enlace $\text{C}=\text{O}$ (en 1650cm^{-1}) no han cambiado de posición, al igual que los picos en 1420cm^{-1} y 1280cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $\text{N}-\text{OH}$. Los picos en 1070 y 1020cm^{-1} de los enlaces $\text{C}-\text{N}$ en el PVP han sufrido cambios con respecto al de la muestra de PtNi/NTC, donde se observa un solo pico en 1050cm^{-1} que puede ser correspondiente a un desplazamiento positivo del pico en 1020cm^{-1} . El cambio en el espectro indica que la coordinación entre los iones metálicos de Ni y Pt, y el N es la reacción principal, mientras que la reacción con el O es menos importante (Wang et al, 2005). Por lo tanto, la razón principal por la que las nanopartículas de PtNi son protegidas por el

PVP es por la coordinación existente del Ni y el Pt con el N del PVP para formar la capa protectora. En la Figura 4.38 se muestra la reacción que podría estarse llevando a cabo entre los iones de Ni y Pt con el PVP durante la síntesis de las nanopartículas. Los iones de Ni podrían coordinarse primero con el N del PVP (Figura 4.38a) para su subsecuente reducción con NaBH₄. Después de la obtención de la nanopartículas de Ni, los iones de Pt se coordinarían con los N del PVP sobre la superficie de la nanopartícula de Ni (Figura 4.38b), para luego reducirse nuevamente con NaBH₄ diluido. Wang et al (2005) observó igualmente en la síntesis de nanopartículas de Ag, que en partículas menores de 50nm, los iones de Ag se coordinaban con el N para formar la capa protectora de PVP, mientras que en partículas con diámetros entre 500-1000nm, se coordinaban con N y O.

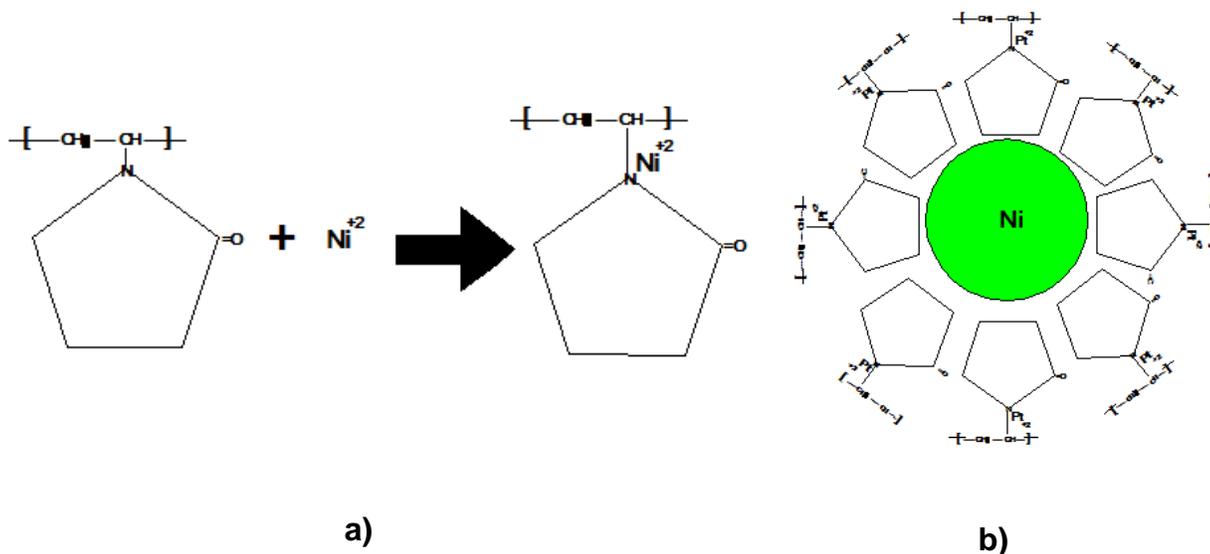


Figura 4.38.- Coordinación de iones de Ni y Pt con el N del PVP para la obtención de nanopartículas PtNi.

El PVP tiene una fuerte interacción con los átomos de Pt debido a transferencia de carga entre los anillos de pirrolidona y los átomos superficiales del Pt, llevándose a cabo la formación de fuertes enlaces RCO-Pt (Rodríguez et al, 2012). Por lo tanto es necesario remover el PVP para que la superficie de las nanopartículas de Pt quede totalmente expuesta para llevarse a cabo las diferentes reacciones de prueba (ROH, ROM y RRO).

Entre los métodos más utilizados para la remoción del PVP se encuentra la descomposición térmica. El PVP puro empieza a descomponerse a los 380°C, pero al interactuar con nanopartículas de Pt, este actúa como catalizador al llevarse la degradación del PVP a 350°C (Du et al, 2004). Para evitar la difusión del Ni las muestras fueron tratadas hasta 250°C y posteriormente lavadas, aunque las micrografías de MET demostraron que todavía a temperaturas menores de 300°C sigue habiendo difusión, además que la ausencia de picos de Ni metálicos y óxido de Ni en los difractogramas de DRX pueden indicar que la presencia de átomos de Ni superficial en las nanopartículas es muy pequeña. En la Figura 4.39 se muestran la comparación de los espectros de FTIR de los NTC, y de las muestras Pt/NTC, NiPt-11, NiPt-31 y NiPt-37. La muestra Pt/NTC fue tratada a una temperatura de 350°C y posterior lavado, mientras que las muestras NiPt-11, NiPt-31 y NiPt-37 se trataron a temperaturas de 150°C y 250°C, y posterior lavado. Se puede observar que ninguna de los espectros tiene semejanza con el PVP y sí mucho parecido con el de los NTC, indicando que el PVP ha sido removido de las muestras. Durante la degradación del PVP las cadenas de carbón se rompen, y con el incremento de la temperatura es gradualmente derretido. Debido a la interacción del PVP con el Pt, en vez de descomponerse en componentes simples tales como el CO₂, este es descompuesto en una nueva molécula orgánica que se adhiere a la superficie de las nanopartículas (Du et al, 2004). El residuo que queda en la nanopartícula debido a la degradación del PVP no es conocido, aunque estudios como el de Borodko et al (2010) muestran que el PVP se transforma en poliamida-polieno a 250°C en atmósfera de H₂ y O₂, y en carbón amorfo cerca de los 300°C. Esto indica que es necesario un tratamiento posterior para la remoción total de orgánicos de la muestra, ya que solo calentar o lavar la muestra no garantiza la remoción efectiva del PVP (Viet et al, 2011).

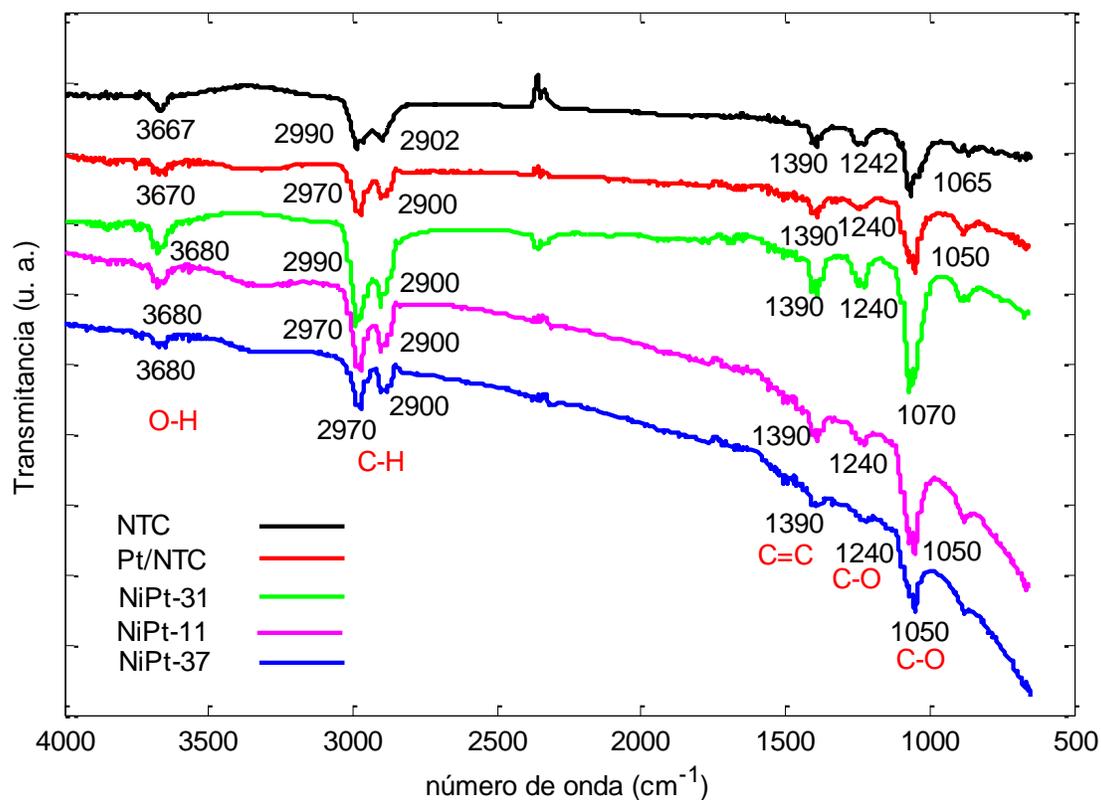


Figura 4.39.- Comparación de los espectros de FTIR de las NTC, Pt/NTC, NiPt-11, NiPt-31 y NiPt-37.

En los espectros de FTIR de las muestras que pueden observar que varios picos correspondientes a los enlaces C-O, C-H y O-H de las muestras sintetizadas están desfasados de su posición original con respecto al de los NTC. Esto corresponde a la interacción de los grupos funcionales con las nanopartículas de Pt y NiPt. El único pico que se observa en su lugar es el que corresponde a la vibración de los enlaces C=C de la estructura del NTC. En las micrografías MEB y MET de Alta Resolución se observaron residuos orgánicos por lo que puede ser indicador que el PVP no fue removido homogéneamente de las muestras.

4.3.- Caracterización Electroquímica

4.3.1.- Voltametría Cíclica para el estudio de la oxidación del Hidrógeno

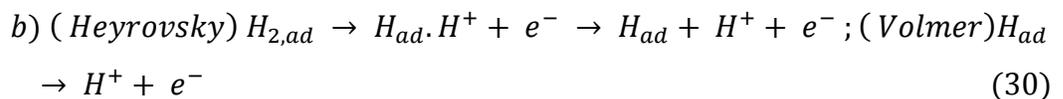
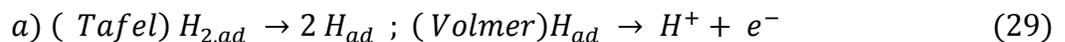
El objetivo del análisis de VC es conocer el área electroquímicamente activa del catalizador, que en sí es el área electroactiva real que cumple con las interfases gas/catalizador/electrolito para llevar a cabo la ROH.

La ROH es la reacción principal que se lleva a cabo en el ánodo de una celda de combustible tipo PEM, por lo que es importante conocer los mecanismos involucrados en el proceso. En medio ácido la reacción puede llevarse a cabo por medio de los siguientes tres pasos (Li et al, 2008):

1.- Adsorción: La molécula de hidrógeno se difunde desde el electrólito hacia el electrodo, para absorberse en la superficie del electrodo y formar las especies superficiales ($H_{2,ad}$):

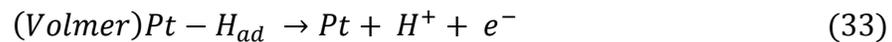
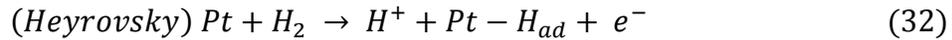


2.- Hidratación/ionización: El hidrógeno adsorbido forma átomos H absorbidos (H_{ad}) a través de los mecanismos de a) Tafel-Volmer, ó b) Heyrovsky-Volmer:



3.- Desorción: Los productos H^+ son desorbidos y transportados dentro del electrolito.

Ahora estos mecanismos en un electrodo de Pt involucran la adsorción de hidrógeno molecular (H_{ad}) seguido de una rápida transferencia de carga de la siguiente manera (Li et al, 2008):



Se ha establecido que el H_{ad} es el reactivo intermediario en la ROH, y de esta forma la cinética del reacción esta principalmente determinada por la interacción entre H_{ad} y los átomos superficiales de Pt. En la Figura 4.40 se muestra el voltamperograma cíclico de la muestra comercial Pt/Vulcan 20% E-tek, corrida a una velocidad de barrido de 20 mV/s en un electrolito 0.5M H_2SO_4 . Se pueden observar las 3 regiones características del Pt policristalino: la región de adsorción y desorción de hidrógeno (-0.2 a 1 V vs Ag/AgCl), la región de la meseta de la doble capa (0.1 hasta aproximadamente 0.5V vs Ag/AgCl) y la formación y reducción de óxidos metálicos superficiales (0.5 hasta aproximadamente 1V vs Ag/AgCl) (Kang et al, 2013). En 0.04V vs ERH (-0.16 V vs Ag/AgCl) ocurre la desorción de protones débilmente absorbidos en el plano cristalino (110). En 0.12V vs ERH (-0.08V vs Ag/AgCl) se desorben los protones anclados con fuerza intermedia sobre el plano (100) y a 0.18V (-0.02 V vs Ag/AgCl) se liberan los protones fuertemente ligados a la cara (111) del Pt. A veces es visible un pico en 0.49 V (0.29 vs Ag/AgCl) asociado con la

oxidación de grupos funcionales presentes en el carbón. En potenciales alrededor de 0.7V (0.5 V vs Ag/AgCl) se empieza a dar la formación de hidróxidos de Pt, los cuales a potenciales más altos se convierten a óxidos de Pt (II). En el barrido catódico, el Pt² se reduce a Pt⁰ a partir de 0.9 V (0.7V vs Ag/AgCl), alcanzando un máximo en 0.71V (0.51 V vs Ag/AgCl). La adsorción fuerte y media de protones en el Pt se observa a partir de 0.15V (0.05V vs Ag/AgCl) (López García, 2012).

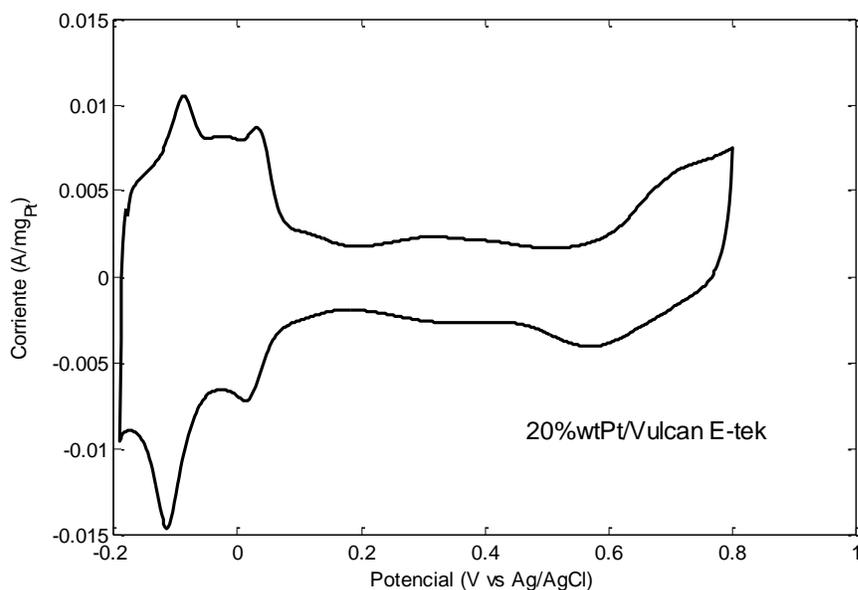


Figura 4.40.- Voltamperograma cíclico de Pt/Vulcan 20% E-tek a una velocidad de barrido de 20mV/s en un electrolito 0.5M H₂SO₄.

En la Figura 4.41 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las muestras Pt/Vulcan 10% E-tek, Ni/NTC y Pt/NTC. En lo que corresponde a la muestra Ni/NTC no se observa ningún pico correspondiente a la adsorción y desorción de iones hidrógeno, por lo que no es un material electroquímicamente activo, mientras el proceso a $V > 0.2V$ vs Ag/AgCl ($V > 0.4V$ vs RHE) pudiera estar relacionado con la oxidación del Ni (Godínez y Solorza, 2014).

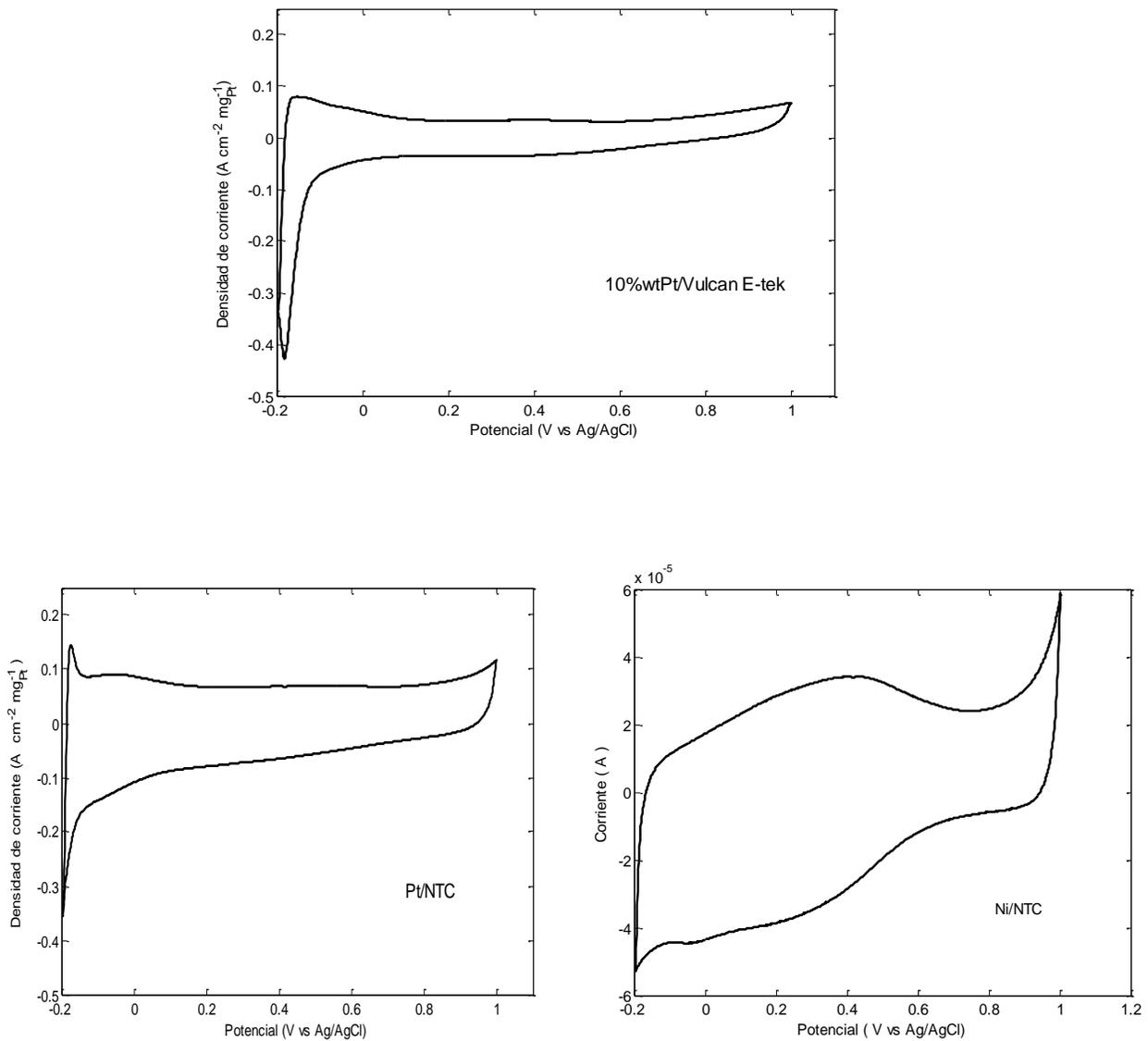


Figura 4.41.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/Vulcan 10% E-tek, Ni/NTC y Pt/NTC, a una velocidad de barrido de 20mV/s en un electrolito 0.5M H₂SO₄.

De este modo se puede observar el contraste que hay entre un material electroactivo (Pt/NTC) y otro que no lo es (Ni/NTC). En la muestra Pt/NTC en cambio se observa la zona correspondiente a la adsorción y desorción bien definida, aunque los planos cristalográficos no se definen muy bien. El plano cristalino (111) es casi siempre el

más electroactivo del Pt (Valenzuela-Muñiz et al, 2013), aunque el pico intenso en -0.17V puede corresponder a la desorción de protones en la cara (110). En la zona de la doble capa se observa que esta es muy ancha. El espesor de la doble capa se relaciona mucho con el área superficial del material, y por lo general materiales con altas áreas superficiales poseen una doble capa gruesa (Qi et al, 2011). La baja definición en la región de la doble capa (0.1 a 0.5V) puede indicar que el material presenta una gran área superficial pero con pocos sitios activos disponibles (González et al, 2014). En la Figura 4.42 se muestran los voltamperogramas de las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37, soportados sobre NTC.

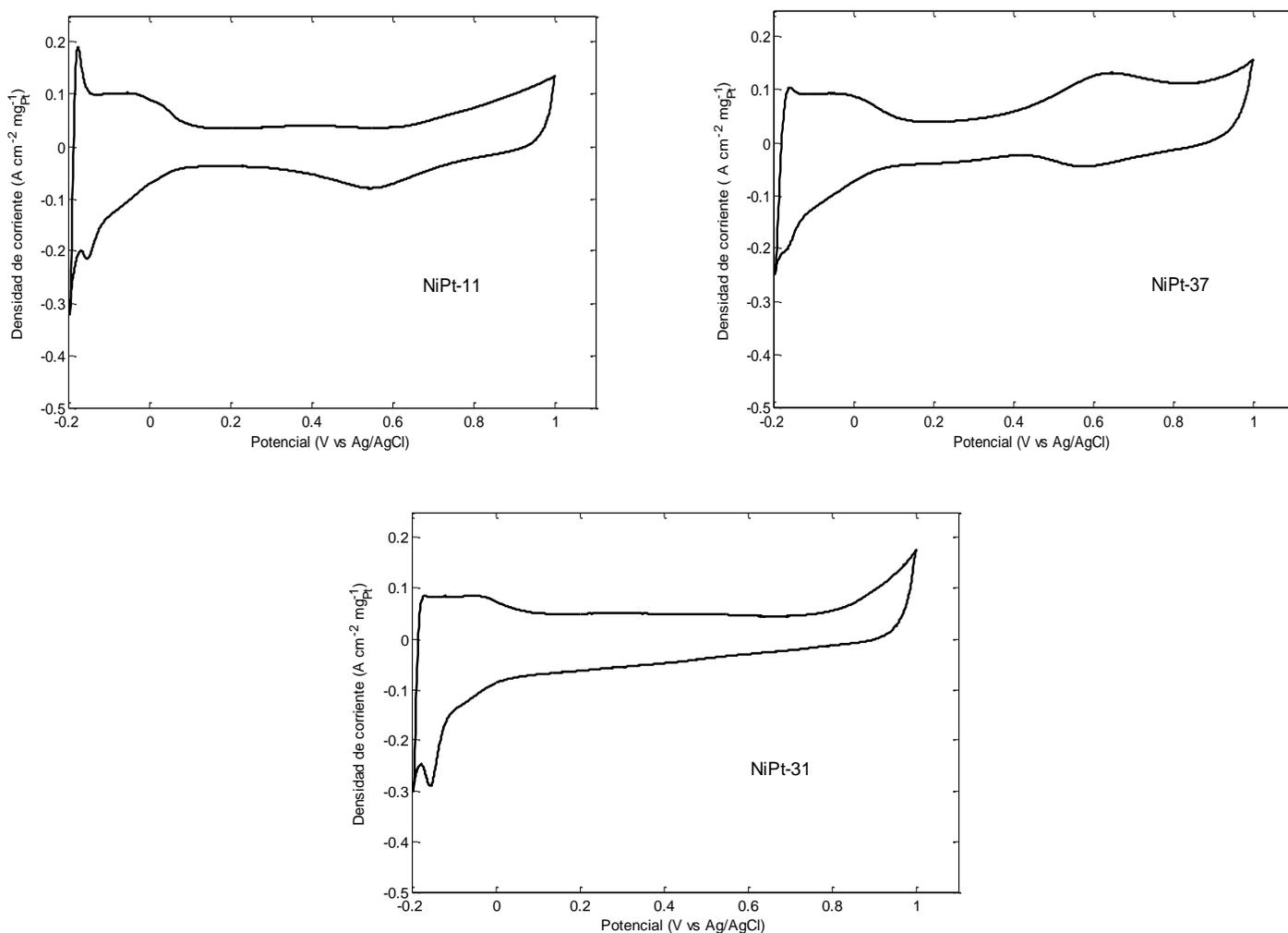


Figura 4.42.- Voltamperometrías cíclicas de los materiales sintetizados.

En la muestra NiPt-31 se aprecia la zona correspondiente a la desorción de iones hidrógeno. Esto indica que la presencia de átomos superficiales de Ni en ambas muestras no afectó la actividad electrocatalítica del material. Como no se observa algún pico relacionado con la oxidación del Ni, hace pensar que este no logró cristalizar en la superficie (algo que se observa igualmente en DRX), localizándose tal vez de forma aleatoria en la red superficial de Pt, dando lugar a una aleación. En la muestra NiPt-11 se observa igualmente la zona correspondiente a oxidación del hidrógeno bien definida. Además, se observa una mayor área relacionada con la carga para la absorción y desorción de hidrógeno. En la muestra NiPt-37 se presenta al igual que la muestra NiPt-11 un pico muy intenso relacionado con la formación de hidróxidos de Pt. En ninguna de las muestras se observó algún pico relacionado con la oxidación del Ni, que pueden aparecer a partir de 0.53 V vs RHE (0.33 V vs Ag/AgCl) (Godínez et al, 2012) indicando que la presencia de átomos de Ni en la superficie es mínima.

La importancia del empleo de catalizadores en aleación con el Pt en el ánodo radica en su tolerancia al envenenamiento, al emplearse hidrógeno reformado que contiene ciertas cantidades de CO, como combustible. La absorción de CO en la superficie bloquea la interacción del Pt con el H₂ además de disminuir la reactividad de los sitios disponibles mediante interacciones dipolo y captura de electrones (Li et al, 2008). También el empleo de nanopartículas núcleo-coraza ayuda a optimizar la cantidad de Pt, al solo emplearse unas cuantas capas de Pt que cubran a un metal de soporte, que a la vez mediante la sinergia entre ambos metales le adicionan ciertas características que benefician la tolerancia hacia el envenenamiento.

En la Figura 4.43 se observa el voltamperograma de la muestra NiPt1. Se puede observar que solo hay un pico muy intenso que se apaga rápidamente, esto debido a que solo pocas nanopartículas de Pt quedaron disponibles para la ROH, ya que la gran mayoría se encontraba cubierta de óxido de Ni. Mediante la Ecuación 21 se

calculó el AEQA de los materiales sintetizados. Los resultados se enlistan en la Tabla 4.4, y se muestra en la Figura 4.44 una comparación de los voltamperogramas de las muestras NiPt-31, NiPt-11, NiPt-37 y NiPt1, contra el comercial y los materiales de referencia (Pt/NTC y Ni/NTC).

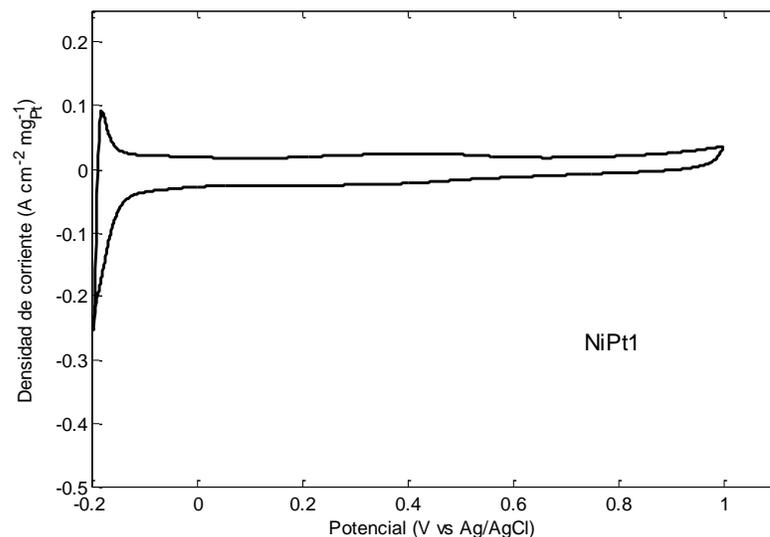


Figura 4.43.- Voltamperograma de la muestra NiPt1.

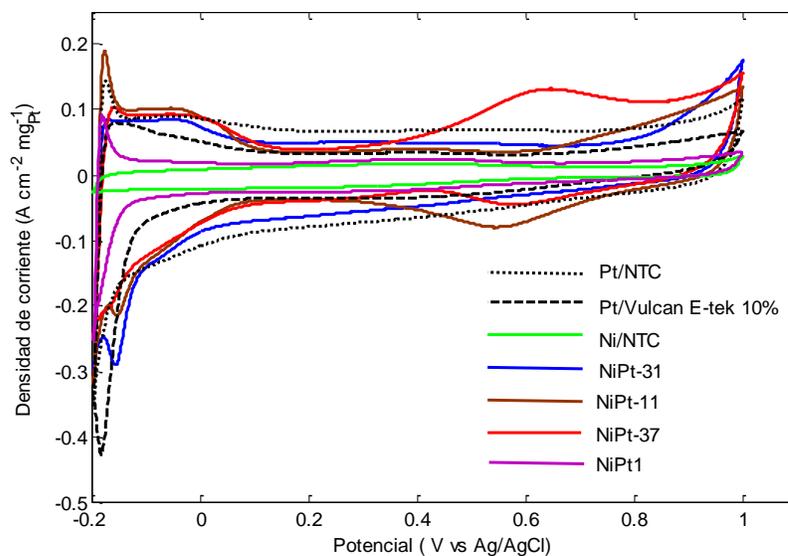


Figura 4.44.- Comparación de los voltamperogramas de las muestras sintetizadas

Tabla 4.4.- AEQA de las muestras sintetizadas

Muestra	%Pt wt (EDS)	AEQA (m ² /g)
Pt/Vulcan 10% E-tek	10	32.27
Pt/NTC	9.95	30.28
NiPt-31	4.80	44.13
NiPt-11	6.73	45.97
NiPt-37	9.39	41.63
NiPt1	4.78	12.46

El AEQA del Pt/Vulcan 10% E-tek fue un poco menor a la reportada por Escobar et al (2013) que fue de 50 m²/gr. La muestra NiPt- 31 presento un AEQA comparable con el comercial y de referencia Pt/NTC, con una cantidad de 4.80% de Pt. Al igual el material NiPt-11 tuvo un AEQA mayor que el comercial con un 6.73% de Pt respectivamente. La buena dispersión de nanopartículas que se observó en el análisis MET pudo contribuir a la mejora del AEQA. También el uso NTC como material de soporte pudo ayudar debido a la mejora en el contacto eléctrico entre el Pt y el soporte, y a la interacción entre ambos que evita la aglomeración de las nanopartículas (Escobar et al, 2013). Aunque las nanopartículas no presentaron una estructura núcleo-coraza como se esperaba, se tienen AEQA comparables empleando menor cantidad de Pt, queriendo decir que se tiene un mejor aprovechamiento del catalizador. En lo que respecta a las muestras NiPt-37 también hubo un incremento en el AEQA aunque con una mayor cantidad de Pt (9.39%) y poca cantidad de Ni. En la muestra NiPt1, el efecto de la capa de óxido de níquel sobre el Pt se corrobora en la baja AEQA que presento el material, dejando disponibles pocos sitios para la electrocatálisis.

4.3.2.- Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) para el estudio de RRO.

Los factores que se consideraron para evaluar la RRO en los materiales sintetizados fueron la pendiente de Tafel a altos sobrepotenciales y los coeficientes de transferencia de carga. Las pruebas se corrieron a 100, 225, 400, 625, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de 5 mV/s en un electrolito de H₂SO₄ 0.5M. La celda era purgada primero con argón durante 5 minutos, y después saturada con O₂ durante 15 minutos. En la Figura 4.45 se muestran las curvas de polarización de RRO de las muestra comercial Pt/Vulcan E-tek 10%, y las de referencia Pt/NTC y Ni/NTC.

En las curvas correspondientes a las muestras Pt/Vulcan y Pt/NTC se puede observar un potencial de circuito abierto de 1 V, que indica una buena adsorción de oxígeno sobre los sitios activos. En la muestra comercial Pt/Vulcan se distinguen muy bien las tres zonas correspondientes a la respuesta de disco rotatorio. La zona de transferencia de carga que es independiente de la velocidad de rotación va de 1V hasta 0.8V. La zona mixta se observa de 0.8V a 0.7V donde la velocidad de reacción está controlada por la transferencia de carga y el transporte de masa. Finalmente la zona que va de 0.7V a 0.1V, la velocidad de reacción está controlada únicamente por la transferencia de masa, o mejor dicho por la velocidad en que el oxígeno llega a la superficie del electrodo. Esta zona de control difusional se produce por un cambio de concentración entre la superficie del electrodo que esta sin oxígeno absorbido y el flujo hidrodinámico de O₂ generado por la rotación del electrodo. En la muestra Pt/NTC la zona mixta es más amplia (0.8V a 0.3V) y menos definida que la del Pt/Vulcan, lo que muestra inestabilidad del material para la RRO. Además en la zona de control difusional no se alcanzan mesetas completamente horizontales. Esto es debido a que la velocidad de transferencia de electrones siempre influye en la velocidad de rotación, además que la distribución de los sitios activos no es homogénea y la difusión del oxígeno en el electrodo no se logra adecuadamente (González et al, 2014). En la muestra Ni/NTC se observa un potencial de circuito

abierto de 0.85, donde la zona mixta va de 0.3V hasta 0.1V, indicando una lenta cinética de reacción.

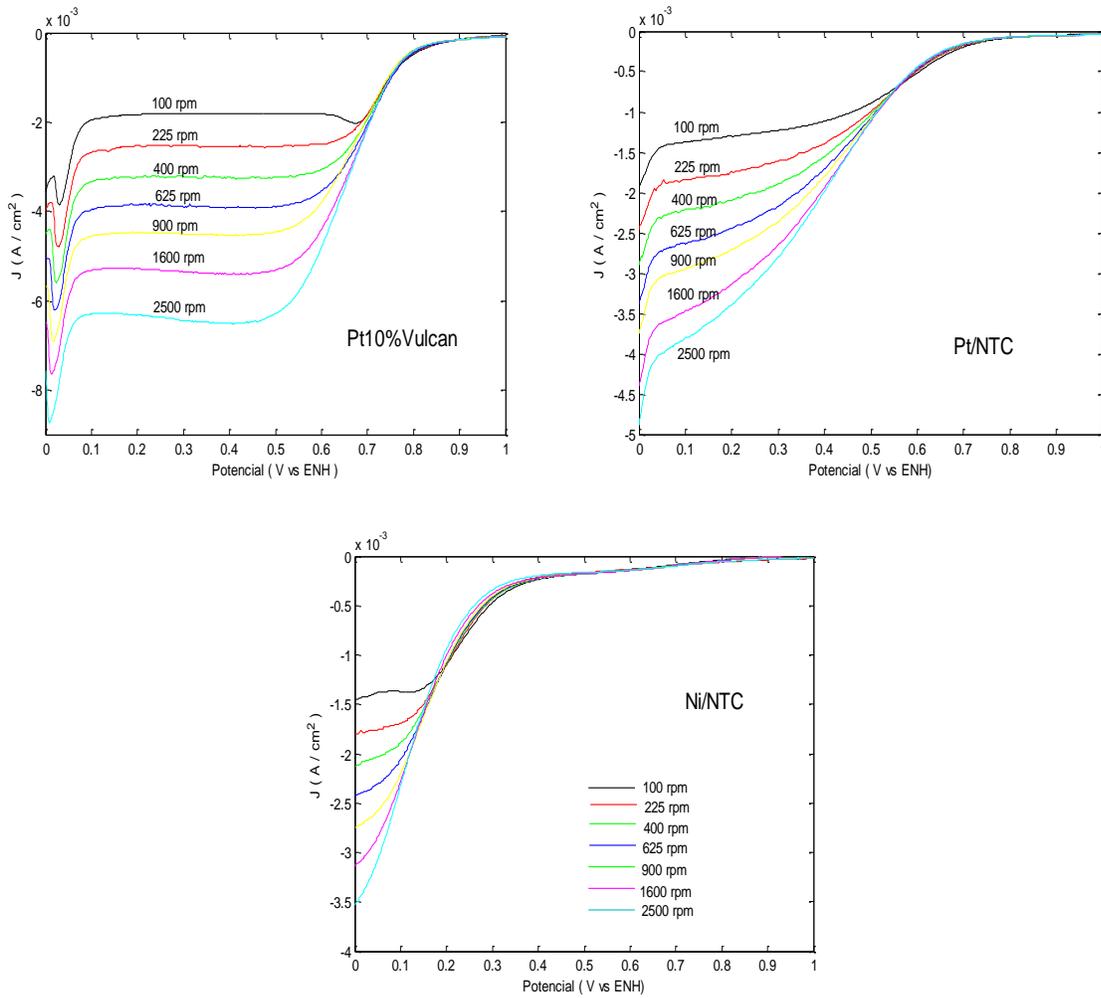


Figura 4.45.- Curvas de polarización de RRO de las muestras Pt/Vulcan E-tek 10%, Pt/NTC y Ni/NTC.

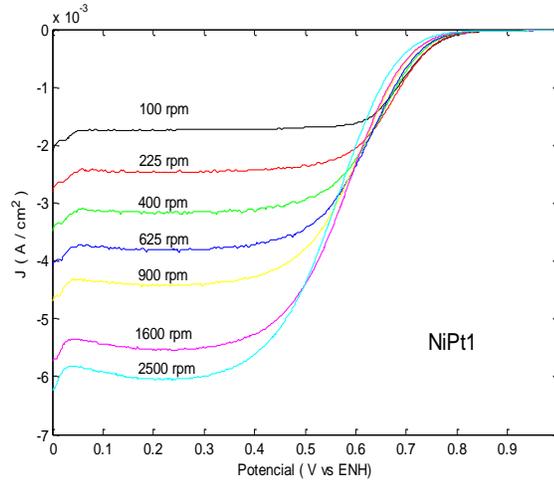


Figura 4.46.- Curva de polarización de la muestra NiPt1.

En las Figuras 4.46, 4.47 y 4.48 se muestran las curvas de polarización de los materiales sintetizados con Pt y Ni. En la muestra el NiPt1 el potencial de circuito abierto esta en 0.85V, mientras que en la muestra NiPt-31 se encuentra en 0.9V. Esto indica un sobrepotencial mayor para llevarse a cabo la RRO. Esto puede ser debido a la presencia de átomos de Ni en la superficie de las nanopartículas en la muestra, y a la capa de óxido de Ni que cubre a varias nanopartículas en la muestra NiPt1. A pesar de tener un sobrepotencial mayor, la zona mixta se encuentra muy bien definida en dichas muestras (0.8 a 0.7V) además de presentar mesetas más horizontales que corresponden a la zona de control difusional, presentando de esta forma mejor comportamiento que la muestra Pt/NTC, en especial la muestra NiPt1, donde la gran mayoría de las nanopartículas de Pt se encuentran cubiertas de óxido de Ni. En las muestras NiPt-37 y NiPt-11 se observa un comportamiento similar en la zona mixta y de control difusional, pero con un menor sobrepotencial, teniendo un potencial de circuito abierto de 1V, similar al material comercial.

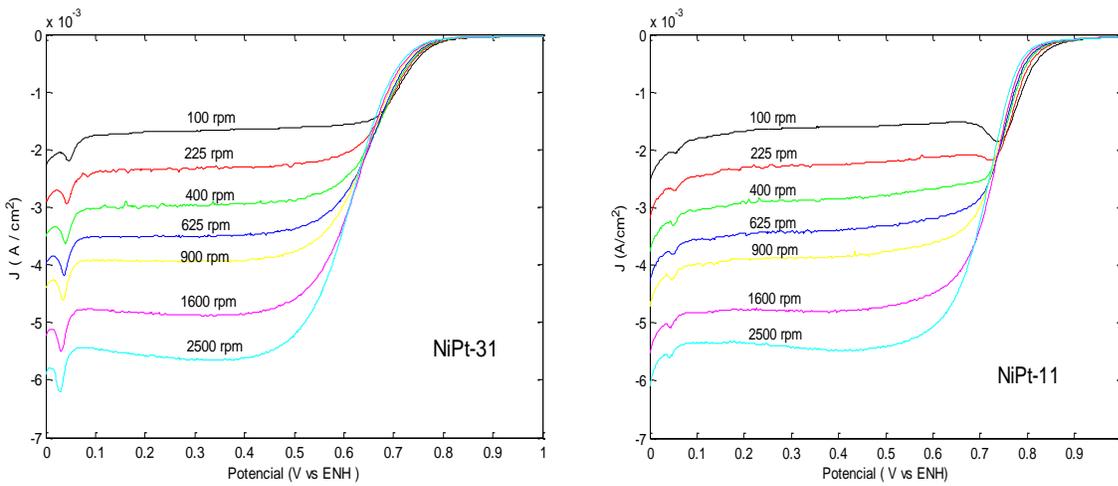


Figura 4.47.- Curvas de polarización de las muestras NiPt-31 y NiPt-11.

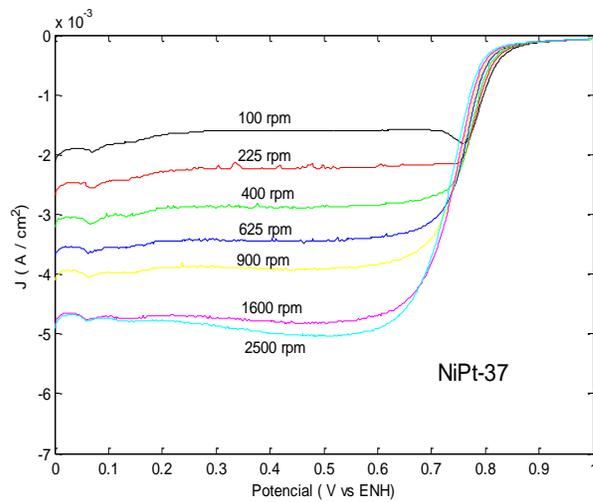


Figura 4.48.- Curvas de polarización de la muestra NiPt-37.

El mecanismo de la RRO puede representarse como la contribución de dos pasos: 1) la disociación: $O_2 \rightarrow O + O$, y 2) la adición de hidrógeno $O + H \rightarrow OH$. El paso 1) es favorecido por una fuerte adsorción, mientras que el paso 2) tiene una débil adsorción en la superficie del catalizador. Por lo tanto, un buen catalizador para la RRO debe presentar un balance entre ambos comportamientos. Para el Pt, el paso 2) es un paso determinante en la velocidad de reacción, por lo que es necesario que

el centro de banda d del Pt descienda para lograr una reducción en la fuerza de adsorción de oxígeno. Cantane et al, (2013) sintetizó nanopartículas hueco@NiPt/C y hueco@CoPt/C, que consisten en nanopartículas en configuración núcleo-coraza, donde el núcleo es hueco y la coraza es una aleación PtNi y PtCo. Propone que el cambio del centro de banda d y la disminución en la energía de quimisorción de especies oxigenadas formadas por la reacción de intermediarios (O ó OH), se debe a tres factores principales: 1) la contracción de la red en las multicapas de Pt inducidos por el núcleo hueco, 2) la contracción de la red que lleva a un cambio en el espesor de la capa de Pt inducida por los átomos de Ni y Co, y 3) el efecto ligante debido a la interacción electrónica entre el Pt y los átomos de Ni y Co. Aunque las nanopartículas sintetizadas en este trabajo presentaron una configuración de aleación, se tuvo una contracción en la red de Pt (corroborada en MET y DRX) debido a la presencia de átomos de Ni, y además hay un efecto ligante, por la interacción de los electrones d del Pt y el Ni, que conlleva a un cambio en el centro de banda d , y a una disminución en la energía de quimisorción del O₂ (Wang et al, 2010). Cálculos efectuados por medio de la Teoría de Densidad Funcional (Density Functional Theory, DFT por sus siglas en inglés) han mostrado que aleaciones M-Pt (por ejemplo M=Ni, Fe, Co, etc) tienen menores energías de enlace con el oxígeno que el Pt puro (Godínez et al, 2012).

Para obtener el valor de B y obtener los gráficos de Koutecky-Levich se tomaron los valores de corriente en la zona de control difusional de 0.5V a 0.2V para calcular la pendiente promedio m , y de este modo emplear la Ecuación 23. En la Figura 4.49a) se muestra las pendientes promedio de Koutecky-Levich de las muestras sintetizadas, y los valores de B se encuentran reportados en la Tabla 5.5.

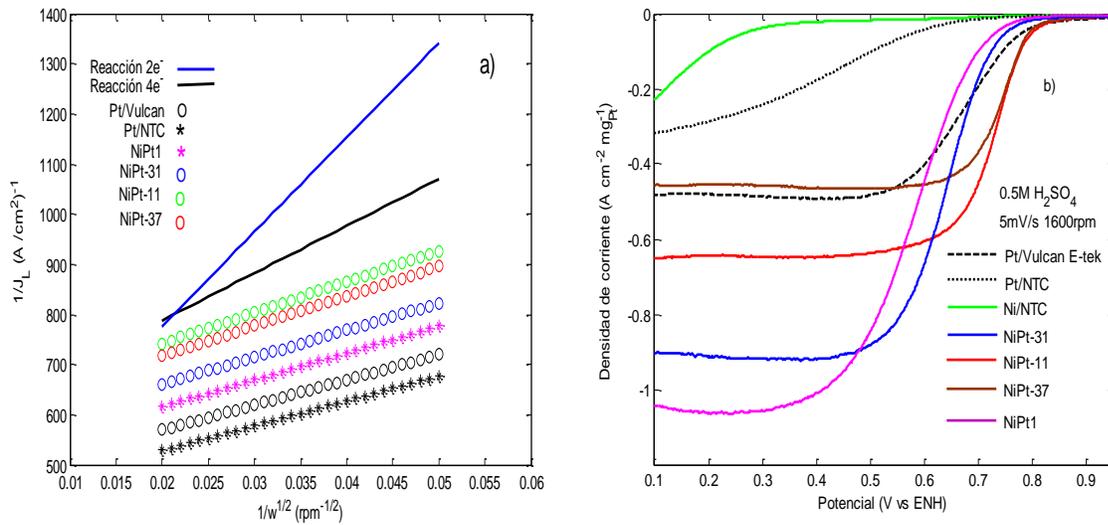


Figura 4.49.- a) Gráficos de Koutecky-Levich, y b) curvas de polarización a 1600rpm.

Podemos observar en las gráficas de Koutecky-Levich, que las pendientes se ajustan mejor a la pendiente teórica que describe una reacción de 4e⁻, lo que significa que para nuestros materiales la RRO se lleva a cabo vía cuatro electrones, en vez de 2 (donde se obtiene peróxido primero). En la Figura 4.49b) se muestra la comparación de diferentes curvas de polarización de los materiales sintetizados contra el comercial y los de referencia, a una velocidad de rotación de 1600rpm y una velocidad de barrido de 5mV/s. Las muestras NiPt-31 y NiPt1 tienen un desplazamiento más negativo que el Pt/Vulcan 10%, debido a un sobrepotencial mayor, mientras que comparando con la muestra Pt/NTC y Ni/NTC, las muestras tienen un desplazamiento más positivo. Esto indica un desplazamiento del potencial medio de las muestras sintetizadas con respecto al Pt/NTC y el Ni/NTC, que está relacionado a su vez con una mejor actividad para la reducción del oxígeno (Lin et al, 2013). Las muestras NiPt-11 y NiPt-37 muestran un desplazamiento más positivo con respecto al comercial Pt/Vulcan. Esto indica una mejora en la velocidad de reacción de la RRO. Es importante recalcar que este comportamiento se está logrando mediante el empleo de menores cantidades de Pt. También es importante hacer la observación de la mejora en el desempeño de la RRO de la muestra Pt/NTC con

respecto a las muestras PtNi/NTC, ya que ambas utilizan NTC como material de soporte de catalizador, pudiendo apreciarse con mayor detalle la influencia del Ni en el desempeño electrocatalítico del Pt.

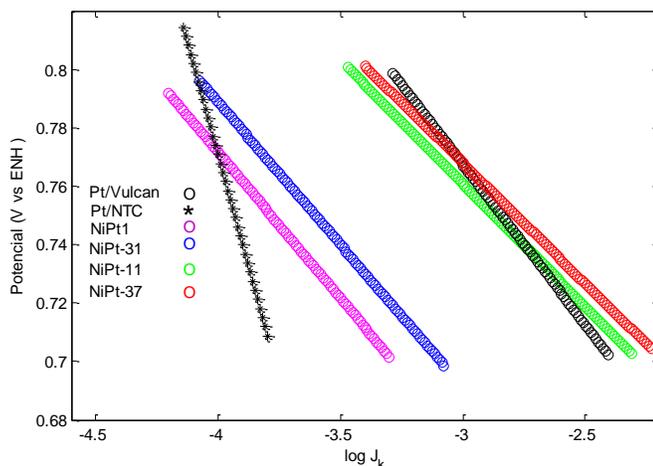


Figura 4.50.- Pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas.

Para el cálculo de la pendiente de Tafel se emplearon las Ecuaciones 22 y 24, para calcular las corrientes límite (J_L) y cinéticas (J_k), tomando los valores de densidad de corriente de la zona mixta (0.8 V a 0.7V) en las curvas de polarización de 1600 rpm, y graficando potencial contra el $\log(J_k)$. Las pendientes de Tafel se muestran en la Figura 4.50. Se calculó el coeficiente de transferencia de carga α empleando la Ecuación 34:

$$b = -\frac{2.3 RT}{\alpha F} \quad (34)$$

Donde $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$, $F = 96485.3399 \text{ C/mol}$, $T = 298.15 \text{ K}$ (25°C) y b son las pendientes de Tafel obtenidas en V/dec. Como se puede observar en la Ecuación 31, el coeficiente de carga (α) es el inverso de los valores de Tafel, lo que indica que a un menor valor de pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia es mayor, indicando que el potencial aplicado es mejor aprovechado en la transferencia de

electrones en la interfase electrodo-electrolito (González et al, 2014). En la Tabla 4.5 se enlistan los valores de pendiente de Tafel y coeficientes de transferencia obtenidos.

Tabla 4.5.- Pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas.

Muestra	$B \times 10^{-2}$ $\text{mA cm}^{-2}\text{rpm}^{-1/2}$	Tafel (-b) mV dec^{-1}	α
Pt/Vulca E-tek	20.01	109.61	0.54
Pt/NTC	20.25	310.47	0.19
NiPt-31	18.76	102.46	0.58
NiPt-11	16.85	89.16	0.67
NiPt-37	17.52	95.00	0.64
NiPt1	19.11	100.16	0.59

Las pendientes de Tafel de las muestras NiPt-37 y NiPt-11 están desfasadas ligeramente hacia la derecha con respecto a la pendiente del Pt/Vulcan 10%. Esto es un indicador del crecimiento de la actividad catalítica para la RRO (Godínez et al, 2012). La pendiente de Tafel del material comercial está dentro del rango reportado para el Pt/Vulcan a altos sobrepotenciales ($E < 0.85\text{V}$) (Paulus et al, 2001), mientras que las pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas (que varían de 89.16 a 102.46 mV/dec) se encuentran dentro de los valores reportados en trabajos publicados sobre aleaciones PtNi (Godínez y Solorza, 2014, Godínez et al, 2012, González et al, 2014). Valores de pendiente entre 60 y 80 mV/dec sugiere que la superficie del electrodo está saturada completamente con oxígeno, describiendo una superficie catalítica heterogénea donde existen sitios preferentes de adsorción, mientras que valores entre 100 y 120 mV/dec indican que en el electrodo solo una fracción de la superficie tiene sitios activos y que todos presentan las mismas condiciones energéticas (González et al, 2014) Los materiales sintetizados muestran pendientes de Tafel comparable con el comercial, donde las muestras NiPt-37 y NiPt-11 muestran valores menores de pendiente, y por lo tanto una mayor velocidad en la RRO. Cuando la pendiente de Tafel es muy grande (y el coeficiente de

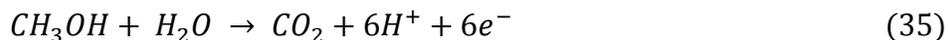
transferencia de carga pequeño), la cinética de reacción es más lenta (Yuan y Wang, 2008). Valores mayores a 120mVdec^{-1} es indicador que el material estudiado no tiene propiedades electrocatalíticas y por lo tanto no atractivas para emplearse en celdas de combustible (Suárez y Solorza, 2010). Esto se observó en la muestra Pt/NTC que tuvo una pendiente de Tafel de 310.47 mV/dec . Esto pudo ser debido a que se tuvo una mala distribución de partícula, o a la presencia de una gran cantidad de aglomerados, ya que debido a las características de los NTC como buenos conductores, debería haber una mejora en la transferencia de carga. En comparación, los materiales sintetizados con PtNi presentan buenas propiedades electrocatalíticas para la RRO y podrían ser empleados en cátodos de celdas de combustible tipo PEM.

4.3.3.- Voltametría Cíclica para el estudio de la Electrooxidación del

metanol

Los factores que se tomaron en cuenta para evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en la electrooxidación del metanol son el potencial inicial y la densidad de corriente pico I_f correspondiente a la oxidación del metanol. Las pruebas se corrieron a una velocidad de barrido de 20 mV/s , en un electrolito $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M CH}_3\text{OH}$.

Las celdas de combustible tipo PEM de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC por sus siglas en inglés), han recibido mucha atención por su simplicidad, fácil manejo, baja temperatura de operación, alta densidad de energía y su potencial aplicación como una fuente de energía portátil y verde (Wei et al, 2013). El desempeño de las DMFC ha sido limitado por la lenta cinética de la reacción de oxidación del metanol (ROM) en medio ácido. El Pt es aún el electrocatalizador más usado para la ROM (Jiang y Aulich, 2012). El potencial estándar de oxidación del metanol a CO_2 es de 0.02V . La reacción total está dada por la siguiente Ecuación:



Donde la oxidación del CH₃OH es mejor descrito por un mecanismo de varios pasos propuesto por Breiter, donde una camino conduce a CO_{ad} para después ser convertido en CO₂ a altos potenciales, mientras que en otro camino pasa por intermediarios absorbidos , incluso más reactivos que el CO_{ad} y que pueden generar productos solubles (HCOOH, HCHO).

La reacción propuesta sigue siendo muy discutida, ya que se desconoce la medida en que el formaldehído y el ácido fórmico deben considerarse intermediarios y/o subproductos de la reacción, aunque es bien conocido que estas sustancias pueden formar CO adsorbido en superficies de Pt y que el propio ácido fórmico se somete a una oxidación de CO₂ por un mecanismo de dos vías (Iwasita, 2003). Los intermediarios y los productos de reacción dependen sinérgicamente de un gran número de factores como el potencial de electrodo, características cristalográficas del catalizador, composición elemental superficial, concentración de metanol, temperatura, electrolito de soporte (HClO₄ o H₂SO₄) y tiempo de reacción (Gyenge, 2008). Un catalizador para oxidación del metanol debe ser capaz de disociar los enlaces C-H, y facilitar la reacción de residuos resultantes con algunas especies que contienen O para formar CO₂. En la Figura 4.51 se muestran los voltamperogramas cíclicos de las muestras comerciales Pt Vulcan 10% E-tek y PtRu Vulcan E-tek 19.1%.

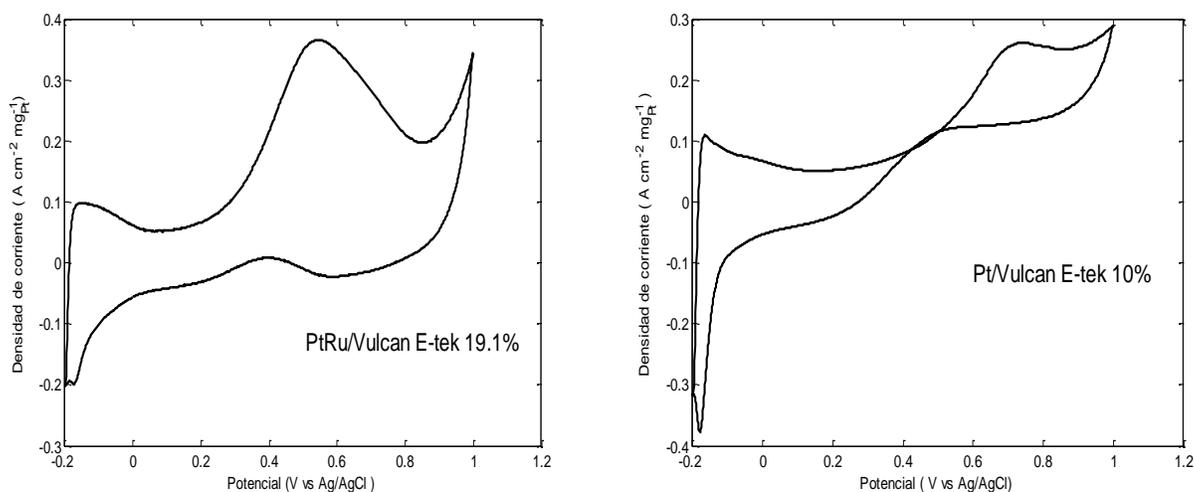


Figura 4.51.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/Vulcan 10% E-tek y PtRu/Vucan 19.1% E-tek, a una velocidad de barrido de 20mV /s en un electrolito de 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH.

La muestra Pt Vulcan 10% E-tek presentó un potencial de inicio de 0.182 V vs Ag/AgCl, (aproximadamente 0.382 V vs ENH) y una densidad de corriente anódica de 0.253 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹ en 0.7V aproximadamente. El potencial de inicio común para la oxidación del metanol empleando Pt puro en medio ácido es normalmente de 0.60 V vs ERH (Electrodo Reversible de Hidrógeno) (Iwasita. 2003, Jiang y Aulich, 2012), aunque esto es dependiente de la concentración de metanol, el empleo de un material de soporte tal como el Vulcan XC-72 ayuda a incrementar la eficiencia del uso del Pt al mejorar la dispersión del catalizador (Cheng y Jiang, 2013), tal como se observa en el material comercial al tener un potencial de inicio menor.

El problema de usar solo Pt como catalizador es su fácil envenenamiento por medio de la adsorción de intermediarios en su superficie, especialmente el CO. Esto se observa en el segundo pico del voltamperograma correspondiente a la oxidación de las especies intermedias. En lo correspondiente a la muestra comercial PtRu Vulcan 19.1% E-tek se obtuvo un potencial de inicio de 0.093 V vs Ag/AgCl (0.293 V vs ENH), y una densidad de corriente de 0.380 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹ en 0.58V aproximado. El

potencial de inicio es mucho menor que el de la muestra comercial Pt/Vulcan 10%, indicando que la oxidación del metanol se lleva a cabo más rápido en el PtRu. La presencia de Ru en contacto con el Pt modifica su estructura electrónica por la formación de aleación, debilitando la adsorción de los intermediarios de reacción y especialmente del CO en el material, reduciendo el envenenamiento del catalizador. Durante la deshidrogenación del metanol, el papel de la quimisorción de H₂O sobre la superficie del Pt que lleva a la formación de OH_{ad} es crucial para una eficiente oxidación del metanol (Gyenge 2008). La presencia del Ru ayuda a que la disociación del H₂O se lleve a cabo a potenciales más bajos, aumentando de esta manera la presencia de grupos –OH en su superficie, que facilitan la oxidación de los alcoholes a CO₂ (Sieben et al, 2010). Los catalizadores PtRu son considerados los mejores para la oxidación del metanol (Cheng y Jiang, 2013), esto al presentar altas densidades de corriente picos a menores potenciales.

En la Figura 4.52 se observa los voltamperogramas correspondientes a las muestras Ni/NTC y Pt/NTC. En el correspondiente al Ni/NTC no se observan ningún pico correspondiente a oxidación del metanol y especies intermedias, indicando que el Ni no es electrocatalíticamente activo. En la muestra de Pt/NTC (con un 9.95% en peso de Pt) se observa apenas un pico no muy intenso correspondiente a la oxidación del metanol, y el pico correspondiente a la oxidación de las especies es poco visible. El potencial de inicio es de 0.293 V vs Ag/Ag/Cl (0.493 V vs ENH), y la corriente pico de apenas 0.048 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹ aproximadamente en 0.65 V. El potencial de inicio es mayor que el Pt/Vulcan indicando una lenta cinética de reacción de oxidación de metanol. Esto puede deberse a un rápido envenenamiento por especies intermedias.

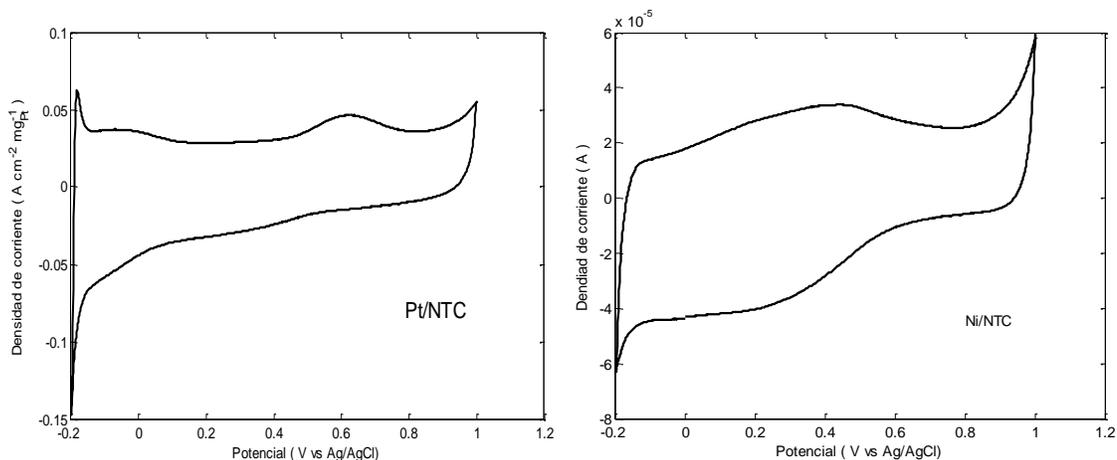


Figura 4.52.- Voltamperogramas cíclicos de las muestras Pt/NTC y Ni/NTC, corridas a una velocidad de barrido de 20mV /s en un electrolito de 0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH.

En la Figura 4.53 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37. En la Tabla 4.6 se enlistan las corrientes pico y los potenciales de inicio de los materiales sintetizados junto con los de referencia. En la muestra NiPt-31 se tuvo un potencial de inicio de 0.204 V vs Ag/AgCl, y una densidad de corriente de 0.410 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹ en 0.7V aproximadamente. El potencial inicial es menor que el de la muestra Pt/NTC, pero todavía mayor al comercial Pt/Vulcan 10% (0.182V), aunque presentó una densidad de corriente más alta. Con una cantidad menor de Pt (4.8%) se tiene una densidad de corriente mayor, donde igualmente la buena distribución y tamaño de partícula es de mucha ayuda.

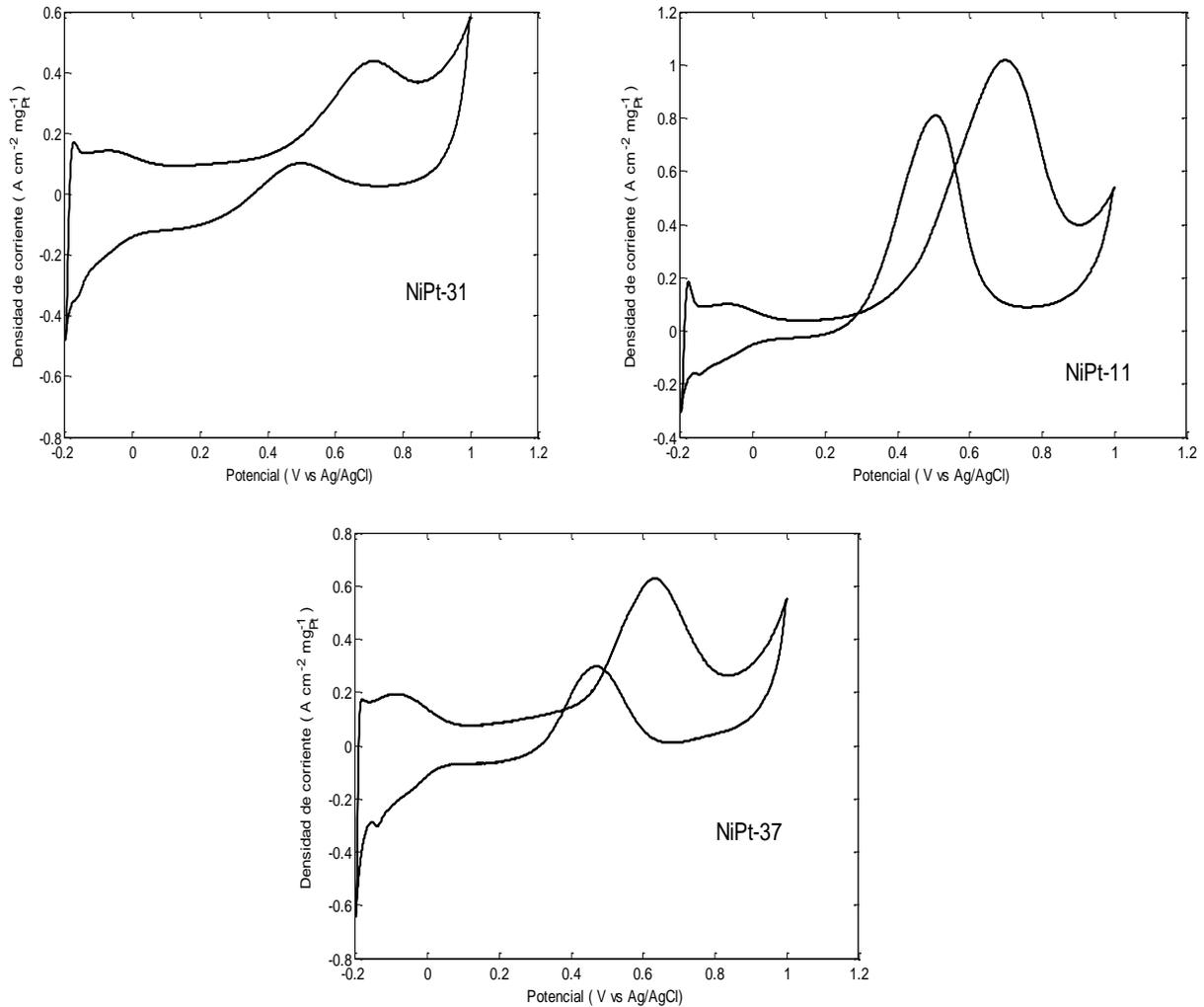


Figura 4.53.- Voltamperogramas de las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37 a 20mV/s (0.5 M H₂SO₄ + 0.5 M CH₃OH).

En la muestra NiPt-11 el potencial de inicio fue de 0.168V vs Ag/AgCl, con una densidad de corriente de 0.871 A cm⁻² mg_{Pt}⁻¹ en 0.7V aproximadamente. La disminución en el potencial de inicio y el aumento de la densidad de corriente pico , indica una mejora en el proceso de oxidación del metanol, con respecto a las muestras que usan solo Pt, tomando en cuenta que estos materiales tienen un 6.73% de Pt en promedio. En lo que corresponde a la muestra NiPt-37 que es la que contiene mayor cantidad de Pt (9.39%), se tuvo un potencial de inicio de 0.19V vs

Ag/AgCl con una densidad de corriente de $0.632 \text{ A cm}^{-2} \text{ mgPt}^{-1}$ a 0.62V . A pesar que tiene una cantidad de Pt alta, se pudo observar la contribución del Ni en la actividad, al obtenerse un mejor desempeño que el Pt/NTC (9.95%) tanto en el potencial de inicio como en la densidad de corriente pico.

Tabla 4.6.- Potenciales de inicio y corrientes pico de oxidación de metanol

Muestra	% Pt wt (EDS)	Pot. Inicio (V vs Ag/AgCl)	Densidad de Corriente ($\text{A cm}^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{Pt}$)
Pt/Vulcan E-tek	10	0.182	0.253
PtRu/Vulcan E-tek	19.1	0.093	0.380
Pt/NTC	9.95	0.293	0.048
NiPt-31	4.80	0.204	0.410
NiPt-11	6.73	0.168	0.871
NiPt-37	9.39	0.190	0.632
NiPt1	4.78	0.163	0.270

El uso de aleaciones de Pt con otros metales nobles y oxifílicos como el Ni, Fe, Sn, Mo, Os y W se han propuesto para reducir el problema del envenenamiento del Pt en las celdas de DMFC. Como se pudo corroborar la presencia de Ni en las muestras mejoraba el desempeño de los materiales, en especial comparándolos con la muestra Pt/NTC, ya que utiliza el mismo soporte. Un mecanismo de reacción basado en catálisis bifuncional ha sido propuesto para explicar el incremento de la resistencia al CO en los ánodos que emplean aleaciones de Pt en las DMFC. El Pt se encarga de romper el enlace C-H del metanol absorbido en su superficie. Las especies Ptx-CO formados durante el proceso se adsorben fuertemente en la superficie. Cuando un metal oxifílico está presente, el CO absorbido puede ser oxidado a CO_2 a través de una reacción que involucra el agua absorbida en la superficie del metal oxifílico. Aunque los materiales sintetizados con PtNi no lograron presentar potenciales de oxidación menores que el comercial PtRu ($0.093 \text{ V vs Ag/AgCl}$), su ventaja puede radicar en que se está empleando un metal barato como el Ni, además que el Ni en aleación con el Pt no se disuelve en el electrolito, de la

manera en que el Ru lo haría en las aleaciones PtRu. Esta resistencia a disolverse en el electrolito se atribuye a la presencia superficial de hidróxido de níquel y a la mejora de la estabilidad del Ni en la red de Pt (Deivaraj et al, 2003).

En la Figura 4.54 se muestra el voltamperograma cíclico de la muestra NiPt1. La respuesta de este material ha sido muy interesante en el sentido de que un gran número de nanopartículas de Pt se encontraban cubiertas de óxido de Ni. Esto hacía pensar que el Pt no podría interactuar adecuadamente con el metanol, y por lo tanto la respuesta sería casi nula. En cambio se obtuvo un potencial de inicio de 0.163 V vs Ag/AgCl, y una densidad de corriente pico de $0.270 \text{ A cm}^{-2} \text{ mg}_{\text{Pt}}^{-1}$. Incluso aunque las nanopartículas de Pt estuvieran cubiertas de óxido de níquel, la muestra (con un 4.78% de Pt) tuvo un potencial de inicio más bajo y mayor densidad de corriente que las muestras que contenía mayor cantidad de Pt. Se ha encontrado que ciertos óxidos metálicos tales como el RuO_2 , CeO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , MgO y WO_3 , pueden promover la actividad y la tolerancia al CO de catalizadores con base Pt para la electrooxidación de alcoholes a través de la interacción sinérgica con el Pt (Wei et al, 2013). Muy importante es la fuerte interacción que hay entre materiales de soporte de óxidos metálicos y el Pt, que pueden mejorar significativamente la estabilidad, la actividad catalítica y la tolerancia al envenenamiento con CO. Como los óxidos metálicos presentan bajas conductividades eléctricas y menores áreas superficiales que materiales de soporte carbonosos, la combinación de ambos se ha estudiado para optimizar las propiedades de los materiales de soporte. Por ejemplo se han sintetizado soportes híbridos óxido-carbón, donde nanopartículas de Pt se han depositado en la interface entre óxido metálicos y carbón (Fan et al, 2013). Aunque en nuestro caso no se tiene precisamente un soporte híbrido óxido-carbón, si hay una interacción catalizador-óxido-carbón. También la electroactividad puede deberse a las nanopartículas que no se encontraban cubiertas totalmente de óxido de níquel, pero que se encuentran en contacto con nanopartículas de óxido de níquel dándoles la propiedad de reducir el envenenamiento del Pt. La comparación de los voltamperogramas se muestra en la Figura 4.55.

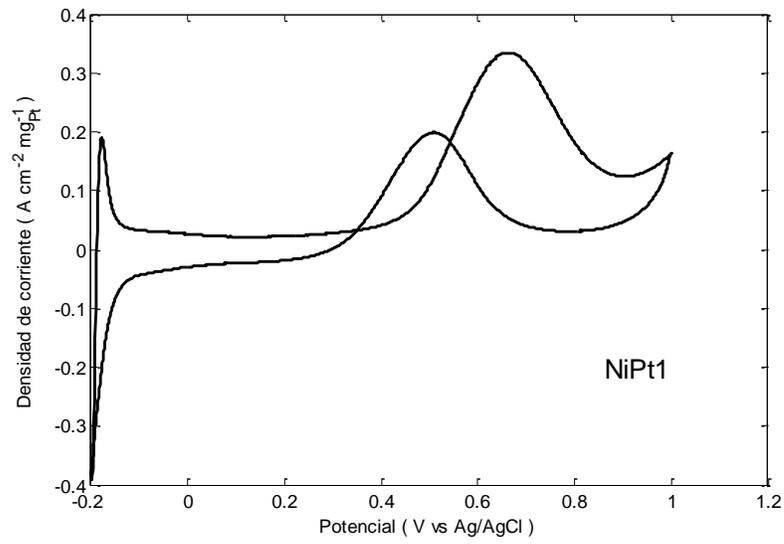


Figura 4.54.- Voltamperograma cíclico de la muestra NiPt1.

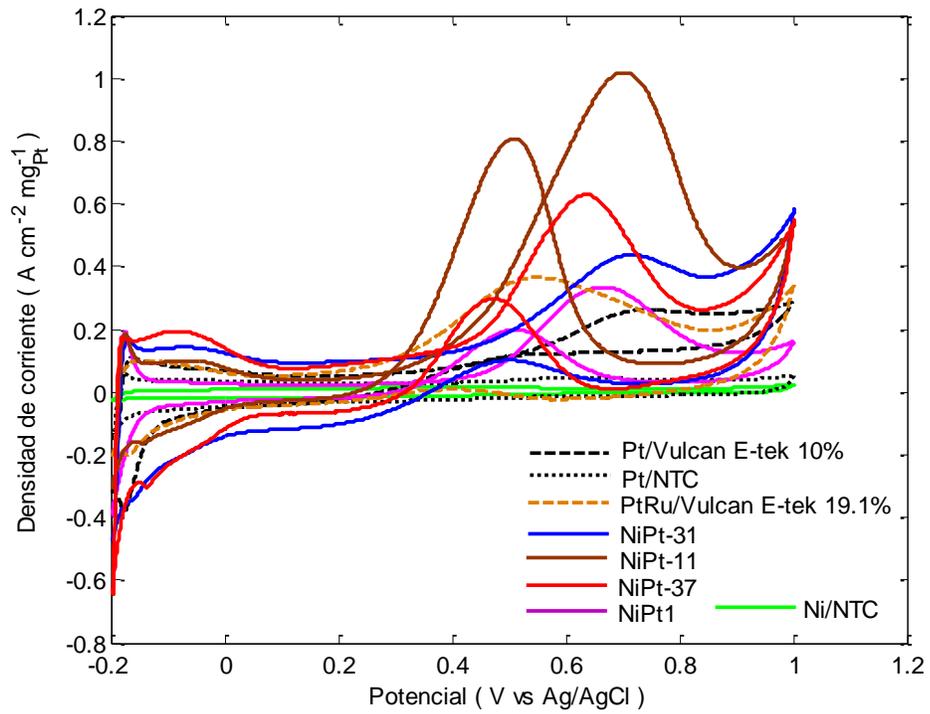


Figura 4.55.- Comparación voltamperogramas cíclicos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizaron nanopartículas Pt-Ni a partir de un método coloidal y reducción sucesiva usando PVP como surfactante y empleando NaBH_4 como agente reductor para obtener núcleos de Ni metálico que luego serían cubiertos con Pt. Las nanopartículas fueron depositadas sobre nanotubos de carbono mediante ultrasonificación.

Mediante el método 1 se sintetizó la muestra NiPt1. Mediante análisis EDS se corroboró que la muestra tuvo un porcentaje en peso de Pt de 4.78% y de 8.70% de Ni (13.48% en peso total), con una relación atómica Ni:Pt = 6.3:1. Por medio de las micrografías obtenidas por MET de alta resolución y análisis EDS lineal, se observaron que las nanopartículas presentaron una configuración núcleo-coraza, donde el Pt se encontraba cubierto de óxido de níquel en la mayoría de las nanopartículas con tamaños entre 2 y 9nm. Esto se verificó mediante el difractograma obtenido por análisis de DRX, donde se observaron picos correspondientes a óxido de níquel, y no a níquel metálico. Esto fue un indicador de que los iones de níquel no fueron reducidos en su totalidad. La consecuencia de que el Pt estuviera cubierto de óxido de níquel se vio reflejado en el comportamiento de la muestra para la ROH, donde no se observó una actividad electrocatalítica notable por la configuración final de las nanopartículas. En cambio para la ROM y RRO sí se observó actividad, debido a que el óxido de níquel ayuda a disminuir la energía de enlace que tiene el Pt con el CO (intermediario en la oxidación del metanol) y el oxígeno.

Por el método 2 se logró la reducción de los iones de níquel al observarse un cambio en la coloración de la solución de la sal de níquel al agregársele el NaBH_4 , para luego añadirse la solución de Pt mediante goteo. Los iones de Pt fueron reducidos sobre la superficie de las nanopartículas de níquel. Mediante este método se

sintetizaron 3 muestras: NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37. Mediante análisis EDS se encontró que las muestras NiPt-31, NiPt-11 y NiPt-37 tuvieron relaciones atómicas Ni:Pt= 4.05:1, 1:1.4 y 1:2.8 respectivamente. La muestra NiPt-31 tuvo un porcentaje en peso de Pt de 4.8% (10.5% total), mientras que las muestras NiPt-11 y NiPt-37 tuvieron un porcentaje en peso de Pt de 6.73% y 9.39%, con un porcentaje total de metal de 8.89% y 10.49% respectivamente. Mediante análisis MET de alta resolución y EDS lineal se observó que las nanopartículas de las muestras sintetizadas presentaron una configuración de aleación. Esto sugiere que los átomos de níquel se difundieron a través de la red del Pt hacia la superficie de las nanopartículas, promovido por el tratamiento térmico al que eran sometidas las muestras. Este comportamiento se vio reflejado en los difractogramas de DRX con la ausencia de picos que correspondieran a níquel metálico (los átomos de Ni se encuentran de forma desordenada dentro de las nanopartículas), y al desplazamiento positivo de la cara cristalina (111), donde mientras más cantidad de Pt tuviera la muestra, menor era el desplazamiento, indicando un menor grado de aleación con el níquel. Por otra parte, la remoción del PVP fue corroborado por FTIR, al presentar espectros similares al NTC. Esta remoción no pudo ser homogénea en la muestra NiPt-11, ya que en las micrografías de MET se observó la presencia de materia orgánica procedente de la descomposición de PVP sobre la superficie de las nanopartículas. En lo correspondiente a la caracterización electroquímica, para el estudio de la ROH los materiales mostraron áreas electroquímicamente activas comparables con el comercial (Pt/Vulcan 10% E-tek). Para el estudio de la RRO, presentaron pendientes de Tafel menores que el de su similar comercial, en especial las muestras NiPt-11 y NiPt-37. Esto es indicativo de un aumento en las velocidades de reacción, debido a la contribución del Ni al cambiar la estructura electrónica del Pt y reducir la energía de enlace con el O₂. En el estudio de ROM, las muestras presentaron potenciales de inicio similares al comercial Pt/Vulcan 10% E-tek, pero densidades de corriente mayores. Estos resultados son importantes considerando que se utilizaron cantidades menores de Pt, por lo que se está logrando un mejor aprovechamiento de él.

Como recomendaciones se propone la búsqueda de otra forma de remoción de PVP que no sea a través del tratamiento térmico ya que promueve la difusión de los átomos que conforman el núcleo si se intenta sintetizar nanopartículas con configuración núcleo-coraza. Entre los métodos propuestos están la centrifugación y someter la muestra a un sistema de reflujo con un solvente a temperatura de ebullición, sin sobrepasar los 150°C.

Para trabajos a futuro se pueden intentar el uso de otros metales de transición tales como el Co y el Fe, usando nanotubos de carbono o grafenos como soporte. El Co ha dado mejores resultados que el Ni al emplearse en nanopartículas núcleo-coraza depositadas sobre carbón Vulcan, por lo que sería interesante ver su efecto al usarse en materiales de soporte como los nanotubos de carbono y los grafenos, considerando las ventajas que estos ofrecen debido a sus propiedades como buenos conductores.

Referencias

Aguilar-Elguézabal A., Antúnez W., Alonso G., Paraguay F., Espinosa F. y Miki-Yoshida M. "Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth". *Diamond and related materials*, Vol. 15, pp.1329 -1335, 2006.

Alonso-Vante, Nicolás. "Electroquímica y Electrocatálisis, Vol.1ª". Primera edición virtual, e-libro.net, 2003.

Askeland D., Fulay P. y Wright W. "The Science and Engineering of Materials". Sexta Edición, CENGAGE Learning, 2010.

Barbir Frano. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice". Elsevier Academic Press, 2005.

Bhlapibul S., Pruksathorn K. y Piumsomboon P. "The effect of the stabilizer on the properties of a synthetic Ni_{core}-Pt_{shell} catalyst for PEM fuel cells". *Renewable Energy*, Vol. 41, pp. 262-266, 2012.

Borodko Y., Sook Lee H., Hoon Joo S., Zhang Y. y Somorjai G. "Spectroscopic Study of Thermal Degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H₂ and O₂ environments". *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, pp.1117-1126, 2010.

Cantane D. A., Oliveira F. E. R., Santos S. F. y Lima F. H. B. "Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon supported Co@Pt and Ni@Pt core-shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 136-137, pp. 351-360, 2013.

Carbone L. y Davile P. "Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms". *Nano Today*, Vol. 5, pp. 449-493, 2010.

CaO Guozhong. "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications". Imperial College Press, 2004.

Chang Raymond. "Química". Sexta edición, editorial McGraw-Hill, 1999.

Cheng Y. y Jiang S. "Highly effective and CO –tolerant PtRu electrocatalysts supported on poly(ethyleneimine) functionalized carbon nanotubes for direct methanol fuel cells". *Electrochimica Acta*, Vol. 99, pp. 124-132, 2013.

College of the Desert, "Fuel Cell Technology", Hydrogen Fuel Cells Engines and Related Technologies, 2001.

Cooper K., Ramani V., Fenton J. y Kunz H. "Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells". Scribner Associates, Inc. 2010.

Conway B.E. y Jerkiewicz G. "Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H and Pt and other metals to the volcano curve for cathodic H₂ evolution kinetics". *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 4075-4083, 2000.

Cruz Delgado V. J., Ávila Orta C. A., Pérez Camacho O., García Zamora M., Comparán Padilla V. E., y Medellín Rodríguez F. J. "Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos". *Ide@as CONCYTEG*, Vol. 72, pp. 675-692, 2011.

Debe K. Mark. "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells". *Nature*, Vol. 486, pp. 43-51, 2012.

De Bruijn F., Makkus R., Mallant R. y Janssen G. "Materials for State of the Art PEM Fuel Cells , and their suitability for operation above 100⁰C". *Advances in Fuel Cells*, Elsevier, Vol. 1, pp. 236-326, 2007.

Deivaraj T.C, Chen W. y Yang Lee J. "Preparation of PtNi nanoparticles for the electrooxidation of methanol". *Journal of Material Chemistry*, Vol. 13, pp. 2555-2560, 2003.

Duan D., Liu S. Yang C., Zhang Z., Hao X., Wei G. y Li Y. "Electrocatalytic performance of Ni@Pt shell/C core-shell nanoparticle with the Pt in nanoshell". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.38, pp. 14261-14268, 2013.

Duha S., Adawiya H. y Mohammad M. R. "Comparation of Functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization". *Energy Procedia*, Vol. 36, pp. 1111-1118, 2013.

Escobar B., Barbosa R., Miki Yoshida M. y Verde Gomez Y. "Carbon nanotubes as support of well dispersed platinum nanoparticles via colloidal synthesis". *Journal of Power Sources*, Vol. 243, pp. 88-94, 2013.

EG&G Technical Services Inc. "Fuel Cell Handbook". Septima edición, 2004.

Fan Y., Yang Z., Huang P., Zhang X. y Liu Y. M. "Pt/TiO₂ -C with hetero interfaces as enhanced for methanol electrooxidation". *Electrochimica Acta*, Vol. 105, pp. 157-161, 2013.

Ferrando R., Jellinek J. y Johnston R. " Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles". *Chemical Reviews*, Vol. 108, No. 3, pp. 846-910, 2008.

Ferroceno."Fichas Internacionales de Seguridad Química". *International Programme on Chemical Safety IPCS*, 2003.

Fu X. Z., Liang Y., Chen S.P., Lin J. D. y Liao D. W. "Pt-rich shell coated Ni nanoparticles as catalysts for methanol electro-oxidation in alkaline media". *Catalysis Communications*, Vol. 10, pp. 1893-1897, 2009.

Gual A., Godard C., Castellón S., Curulla-Ferré D. y Claver C. "Colloidal Ru, Co and Fe nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process". *Catalysis Today*, Vol. 183, pp. 154-171, 2012.

Godínez Salomón F., Hallen López M. y Solorza Feria O. “Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts”. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37, pp. 14902-14910, 2012.

Godínez Salomón F., y Solorza Feria O. “Diseño de electrocatalizadores catódicos nanoestructurados núcleo coraza (Ni@Pt) para celdas de combustible de intercambio protónico”. *Nuevos Materiales para el Desarrollo de Celdas de Combustible en México*, pp. 48-64, 2014.

Gómez R. y Murillo R. “Espectroscopía Infrarroja”. *Facultad de Ciencia de la UNAM*, pp. 1 -14.

Gómez Vargas Ramón. “Determinación del área electroquímicamente activa de catalizadores de Pt soportados en carbón con aplicación en celdas de combustible”. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, 2003.

González Huerta R. G., Sánchez de Jesús F. y Cortés Escobedo C. A. “Estudio Electroquímico de Catalizadores PtCo/C y PtNi/C para determinar su actividad catalítica en reacción de reducción de oxígeno en medio ácido”. *Nuevos Materiales para el Desarrollo de Celdas de Combustible en México*, pp. 65-81, 2014.

Guzmán Blas Pedro Rolando. “Preparation of Carbon-Platinum-Ceria and Carbon – Platinum-Cerium catalysts and its application in Polymer Electrolyte Fuel Cell: Hydrogen, Methanol, and Ethanol”. Tesis Doctoral, University of Puerto Rico, 2013.

Gyenge E. “Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol and Formic Acid”. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalysts layers*, Editorial Springer, 2008

Hai-Long J., Qiang X. “Recent progress in synergistic catalyst over heterometallic nanoparticles”. *Journal of Materials Chemistry* Vol.21. Pág: 13705-13725. (2011).

Hayes P., Algie H. S. y Hopetoun S. “Process principles in minerals and materials production”. Hayes Publishing, 1993.

Hoyos B., Sánchez C. y González J. "Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electro-desorción de H₂". *Dyna*, No. 141, pp.29-34, 2004.

Iijima Sumio. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, Vol. 354, pp. 56 -58, 1991.

Iwasita T. "Methanol and CO electrooxidation". *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Vol. 2, pp. 603-624, 2003.

Jiang J. y Aulich T. "High Activity and durability of Pt catalyst toward methanol electrooxidation in intermediate temperature alkaline media". *Journal of Power Sources*, Vol. 209, pp. 189-194, 2012.

Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T., Kohler Ph., Rühle M., Kim Y., Hayashi T. y Endo M. (2000). "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pirolisis". *Applied Physics letters*, Vol.77, 3385-3387, 2000.

Kang J., Wang R., Wang H., Liao S., Key J., Linkov V. y Ji S. "Effect of Ni Core Structure on the Electrocatalytic Activity of Pt-Ni/C in Methanol Oxidation". *Materials*, Vol. 6, pp. 2689-2700, 2013.

Kim J. E. "Energy security and climate change: How oil endowment influences alternative vehicle innovation". *Energy Policy*, Vol. 66, pp. 400-410, 2014.

Li H., Lee K. y Zhang J. "Electrocatalytic H₂ Oxidation Reaction". *PEM fuel cell Electrocatalysts and Catalysts layers: fundamentals and applications*. Editorial: Springer, pp. 135-159, 2008

Lin R., Cao C., Zhao T., Huang Z., Li B., Wieckowski A. y Ma J. "Synthesis and applications of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources*, Vol. 223, pp. 190-198, 2013.

Liu H., Xia D. y Zhang J. "Platinum-based alloy catalysts for PEM fuel cells". *PEM fuel cell Electrocatalysts and Catalysts layers: fundamentals and applications*, Editorial: Springer, pp. 635, 2008.

López García Fernando. "Síntesis de nanopartículas de polipirrol de tamaño controlado como soporte de catalizadores de electro-oxidación de etanol". Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY), 2012.

Mehta Viral y Smith C. Joyce. "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing". *Journal of Power Sources*, Vol. 114, pp. 32-53, 2003.

Nguyen V., Thi Cao M., Nogami M., Ohtaki M. "Novel Pt and Pd based Core-Shell Catalyst with Critical New Issues of Heat Treatment, Stability and Durability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Direct Methanol Fuel Cells". InTech. Pág. 235-268. (2012)

Nguyen V., Ohtaki M., Ngo V., Cao M., y Nogami M. "Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical new issues of low and high index facets". *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and nanotechnology*, Vol.3, pp. 1-4, 2012.

Ochal P., Gomez de la Fuente J. L., Tsyarkin M., Seland F., Sunde S., Muthuswamy N., Rønning M., Chen D., García S., Alayoglu S. y Eichhorn B. "CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 655, pp. 140-146, 2011.

Parthasarathy, A.V. Virkar, "Effect of stress on dissolution/precipitation of platinum: Implications concerning core-shell catalysts and cathode degradation in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 9204-9212, 2011.

Paulus U. A., Schmidt T.J. , Gasteiger H. A. y Behm R. J. "Oxygen reduction on a high surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 495, pp. 134-145, 2001.

Peng Z. y Yang H. "Designer platinum nanoparticles: Control of Shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property". *Nano Today*, Vol.4, pp. 143-164, 2008.

Pérez Vidal Alan Francisco. "Diseño y fabricación de un sistema para la producción de nanotubos de carbono". Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Cancún, 2011.

Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F. y Giorgi L. "Comparison of high Surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry". *Journal of Power Sources*, Vol. 105, pp.13-19, 2002.

Qi J., Jiang L., Jing M., Tang Q. y Sun G. "Preparation of Pt/C via a polyol process- investigation on carbon support adding sequence". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 10490-10501, 2011.

Rodríguez P., Monzó J. y Koper M. T. M. "Removing Polyvinilpirrolidone from catalytic Pt nanoparticles without modification of superficial order". *ChemPhyChem*, Vol. 13, pp. 709-715, 2012.

Ramírez Morales Néstor. "La tecnología de celdas de combustible y su interfase electrónica de potencia para aplicaciones domésticas e industriales". Tesis de Maestría en Ingeniería Mecatrónica, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET), 2004.

Sánchez A., Cué Sampedro R., Peña Paras L. y Palacios Aguilar E. "Fuctionalization of Carbon Nanotubes and Polymer Compatibility Studies". *Journal of Materials Science Research*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-12, 2014.

Sieben J., Duarte M. y Mayer C. "Electrodeposición de Pt-Ru y Pt-Sn sobre nanotubos de carbono para la oxidación de alcoholes". *IBEROMET XI*, 2010.

Smalley R. "Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge". *Material Research Society*, Vol. 30, pp. 412-417, 2005.

Smith William F. "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales". Editorial Mc Graw Hill, Tercera Edición, 1998.

Skoog D., West D., Holler F. y Crouch S. "Fundamentos de Química Analítica". Octava Edición, Editorial Thomson, 2007.

Suárez Alcántara K. y Solorza Feria O. "Reacción de reducción de oxígeno". *Celdas de combustible*, Sociedad Mexicana del Hidrógeno, pp. 47-68, 2010.

Sun X. y Saha M. S. " Nanotubes, Nanofibers and Nanowires as Supports for Catalysts ". *PEM fuel cell Electrocatalysts and Catalysts layers: fundamentals and applications*, Editorial: Springer, 2008.

Sun S., Zhang G., Gauquelin N., Chen N., Zhou J., Yang S., Chen W., Meng X., Geng D., Banis M., Li R., Ye S., Knights S., Botton G., Sham T. S. y Sun X. "Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition". *Scientific Reports*, pp. 1-9, www.nature.com/scientificreports, 2013.

Suying W., Qiang W. , Jiahua Z., Luyi S., Hongfei L., Zhanhu G. "*Multifunctional composite Core-Shell nanoparticles*". *Nanoscale* Vol.3. Pág. 4474-4502. (2011)

Tolueno. "Fichas Internacionales de Seguridad Química". *International Programme on Chemical Safety IPCS*, 2004.

Valencia Barrón Johana Paulina. "Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes". Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería química, Universidad Iberoamericana, 2013.

Valenzuela-Muñiz A., Alonso Nuñez G., Miki Yoshida M., Botte G. y Verde Gómez Y. "High electroactivity performance in Pt/MWCNT and PtNi/MWCNT electrocatalysts". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 12640-12647, 2013.

Viet Long N., Ohtaki M., Nogami M. y Duy Hien T. "Effects of heat treatment and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) polymer on electrocatalytic activity of polyhedral Pt nanoparticles towards their methanol oxidation". *Colloid Polymer Science*, Springer, 2011.

Viet Long N., Yang Y., Minh Thi C. y Nogami M. "The development of mixture, alloy and core-shell nanocatalyst with support nanomaterials for energy conversion in low temperature fuel cells". *Nano Energy*, pp.1-40, 2013.

Vishal M., Sreekumar K. "Tuning the Performance of Low-Pt Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes derived from $Fe_2O_3@Pt/C$ Core-Shell Catalyst Prepared by an in situ Anchoring Strategy". *The Journal of Physical Chemistry* Vol.116. Pág. 7318-7326. (2012).

Wang D., Liu J., Wu Z., Zhang J., Su Y., Liu Z., y Xu C. "Electrooxidation of Methanol, Ethanol and 1-Propanol on Pd Electrode in Alkaline Medium". *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 4, pp. 1672-1678, 2009.

Wang G., Wu H., Wexler D., Liu H. y Savadogo O. "Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic for oxygen reduction reaction". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.503, pp. L1-L4, 2010.

Wang H., Qiao X., Chen J., Wang X. y Ding S. "Mechanism of PVP in the preparation of silver nanoparticles". *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 94, pp. 449-453, 2005.

Wei L., Fan Y., Ma J., Tao L., Wang R., Zhong J. y Wang H. "Highly dispersed Pt nanoparticles supported on manganese oxide-poly (3,4-ethylenedioxythiophene) – carbon nanotubes composite for enhanced methanol electrooxidation". *Journal of Power Sources*, Vol. 238, pp.157-164, 2013.

Yuan X. Z. y Wang H. "PEM Fuel Cell Fundamentals". *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalysts layers*, Editorial Springer, pp.1-79, 2008.

Yu S., Lou Q., Han K., Wang Z. y Zhu H. "Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag@Pt core-shell nanoparticles for ORR". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 13365-13370, 2012.

Zhu H., Li X., y Wang F. "Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 9151-9154, 2011.

Zhang Q., Yang W., Wang H., Wang M. y Cai C. "Facile Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles with Enhanced Activity for Ethylene Glycol Electro-Oxidation". *ECS Electrochemistry Letters*, Vol. 3, pp.F73-F75, 2014.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

AEQA: Área electroquímicamente activa

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell.

DRX: Difracción de Rayos X.

DVQ: Deposición de vapor químico.

EDR: Electrodo de Disco Rotatorio.

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy.

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

GEI: Gases de Efecto Invernadero.

LSV: Linear Sweep Voltametry.

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido.

MET: Microscopía Electrónica de Transmisión.

NTC: nanotubo de carbono.

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

PVP: polivinilpirrolidona.

ROH: Reacción de Oxidación del Hidrógeno.

ROM: Reacción de Oxidación del Metanol.

RRO: Reacción de Reducción de Oxígeno.

VC: Voltametría Cíclica.

Simbología

b: Pendiente de Tafel.

α : Coeficiente de transferencia de carga.

ΔH : Incremento de entalpía.

ΔS : Incremento de entropía,

ΔG : Incremento de energía libre de Gibbs.

λ : longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} = distancia interplanar.

τ : tamaño de cristal.

β : ancho a la mitad del pico.

ν_0 : frecuencia de vibración.

μ : masa reducida.

μ_{Pt} : carga requerida para oxidar una molécula de H_2 sobre una superficie de Pt.

Q_H : carga necesaria para absorber H_2 sobre una superficie de Pt.

J: densidad de corriente experimental.

J_L : densidad de corriente límite.

J_k : densidad de corriente cinética.

GLOSARIO

Adsorción: Es el proceso en el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. Acumulación de un material (adsorbato) en la superficie. Se pueden llevar procesos de fisisorción o quimisorción.

Área electroquímicamente activa: Es el área electroactiva real que presenta un catalizador que cumple con las interfases gas/catalizador/electrolito para llevar a cabo la reacción.

Estabilización estérica: Es un término genérico que abarca todos los aspectos de la estabilización de las partículas coloidales por macromoléculas no iónicas.

Movimiento browniano: Movimiento aleatorio que se observa en partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido.

Catálisis: Proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química debido a la participación de un catalizador.

Catálisis heterogénea: Los reactivos y el catalizador están en fases distintas.

Catálisis homogénea: Los reactivos y el catalizador están diversos en una sola fase, generalmente líquida.

Catalizador: Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse.

Desorción: Es la eliminación de materia desde un medio absorbente, usualmente para recuperar material.

Electrocatalizador: Catalizador que participa en una reacción electroquímica.

Energía de Fermi: Es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero (0K).

Electronegatividad: Es la medida de la capacidad de un átomo para atraer a los electrones, cuando forma un enlace químico en una molécula. El carácter electropositivo (metal) se presentan en aquellos elementos que tienden a ceder electrones, transformándose en cationes. El carácter electronegativo (no metales) se presentan en aquellos elementos que tienden a captar electrones, transformándose en aniones.

Electrón de valencia: Son los que se encuentran en los mayores niveles de energía del átomo, siendo estos los responsables entre los átomos de la misma especie o átomos de especie diferente. Solo los electrones externos de un átomo pueden ser atraídos por un átomo cercano.

Fisisorción: Es cuando la especie adsorbida conserva su naturaleza química.

Grupo funcional: Es un átomo o conjunto de átomos unidos a una cadena carbonada.

Grupo carboxilo: Es un grupo funcional donde coinciden en el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y carbonilo (-C=O). Se puede representar como -COOH o -CO₂H.

Hidrofóbico: Es la propiedad que tiene un material o sustancia de repeler el agua.

Hidrofílico: Es toda molécula que tiene afinidad por el agua.

Metal de transición: Son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones.

Oxidación: Proceso en el que hay una pérdida de uno o más electrones en un átomo. Aumento algebraico en el número de oxidación de una sustancia.

Quimisorción: La especie adsorbida sufre una transformación en su estructura química.

Reducción: Proceso electroquímico en el que hay una ganancia de electrones.

Surfactante: También llamado tenso activos, son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

Voltametría cíclica: Técnica electroanalítica usada para el estudio de especies electroactivas. Un voltaje que va de un valor mínimo a un máximo es aplicado entre los electrodos de referencia y de trabajo a una velocidad de barrido constante en una celda electroquímica.