



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**SÍNTESIS DEL CATALIZADOR COLOIDAL Au/Pt/Rh Y SU
CARACTERIZACIÓN EN LA REACCIÓN ANÓDICA DE UNA
CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES**

P R E S E N T A :

I. Q. FRANCISCO GINEZ CARBAJAL

DIRECTOR DE TESIS

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ



TEMIXCO, MORELOS. 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph

Secretario: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Vocal: Dr. Ramiro Pérez Campos

1^{er}. Suplente Dra. Susana Silva Martínez

2^{do}. Suplente Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA-UNAM

TUTOR DE TESIS

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor:

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

A mis sinodales:

Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph (CIE-UNAM)

Dr. Ramiro Pérez Campos (ICF-UNAM)

Dra. Susana Silva Martínez (CIICAP-UAEM)

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos (CIE-UNAM)

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al CONACYT por el financiamiento mediante la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

Al proyecto CONACYT 45866-Y y al proyecto SNI-CONACYT 101859, con los cuales fue posible la adquisición de material de laboratorio y de reactivos necesarios para efectuar este trabajo.

A la Dra. Hilda Esparza Ponce del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LNN); Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., por la caracterización estructural de las muestras mediante (TEM).

Al Dr. Jaime Escalante García del Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por facilitarme el uso del equipo de microondas CEM para realizar la síntesis de las muestras.

ÍNDICE

	Página
Resumen	6
Objetivos	8
Capítulo I	
Antecedentes	
1.1 Celda de combustible de alcohol directo (DAFC)	9
1.2 Sistemas empleados como catalizadores para la oxidación de alcoholes	11
1.3 Técnicas de preparación de catalizadores empleados en DAFCs	13
1.3.1 Sistemas coloidales y su estabilidad	18
Capítulo II	
Fundamentos teóricos	
2.1 Cinética electroquímica de las reacciones redox en una DAFC	25
2.1.1 Oxidación de alcoholes	26
2.1.2 Reducción de oxígeno	28
2.1.3 Pérdida de la actividad cinética	30
Capítulo III	
Técnicas de caracterización	
3.1 Estructural	33
3.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	33
3.1.2 Energía de Dispersión de rayos X (EDX)	35

3.2 Morfología	36
3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)	36
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	37
3.3 Electroquímica	39
3.3.1 Voltamperometría	39
3.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	41

Capítulo IV

Desarrollo experimental

4.1 Síntesis del sistema ternario Au-Pt-Rh (1:4:20)	46
4.2 Soporte del sistema ternario	48
4.3 Preparación de la tinta catalítica del sistema ternario	49
4.4 Sistema electroquímico empleado para la caracterización catalítica del sistema ternario	50

Capítulo V

Resultados

5.1 Estudio nanométrico del catalizador sintetizado	52
5.2 Actividad catalítica de las nanopartículas	56
5.3 Estudio de la oxidación de metanol	63
5.4 Impedancia electroquímica	65
Conclusiones	70
Bibliografía	72

RESUMEN

En este trabajo de tesis se empleó una técnica novedosa de síntesis de materiales como lo es el método de reducción química coloidal basado en el proceso alcohol-reducción asistido mediante un reactor de microondas CEM. Este método de preparación involucra la dispersión coloidal de un sistema de dos fases, la fase dispersa (partículas metálicas) y la fase continua (un disolvente). Esta técnica de preparación de materiales resultó adecuada para sintetizar el material catalítico ternario Au-Pt-Rh, en composición molar 1:4:20. Esta composición molar fue obtenida experimentalmente en función de la capacidad de incorporación del Rh con el sistema Au-Pt. El material ternario presentó buena respuesta catalítica para oxidar metanol en condiciones de operación de una celda de combustible. Los precursores del catalizador sintetizado estuvieron basados en las siguientes materiales: ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ácido cloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), y cloruro de rodio ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); para estabilizar la dispersión coloidal y evitar la aglomeración de las partículas metálicas se empleó polivinilpirrolidona (PVP), todos de Aldrich. El disolvente que se utilizó fue una mezcla (1:1, v/v) de etanol/agua (desionizada). Cabe hacer mención que el proceso de reducción de las sales no requirió de agentes externos (como borohidruro de sodio) para llevar a cabo ese proceso.

Las partículas metálicas sintetizadas y contenidas en la dispersión coloidal, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión y de barrido de transmisión (TEM, STEM, respectivamente), para determinar su morfología y tamaño. Las partículas metálicas se soportaron en carbón Vulcan (XC-72R) para realizar la caracterización electroquímica, empleando las técnicas de voltamperometría y la espectrometría de impedancia electroquímica (EIS).

Las nanopartículas soportadas en carbón Vulcan (XC-72R) se emplearon como material catalítico en la reacción de reducción de oxígeno y en la reacción de oxidación de metanol, la caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda abierta de tres electrodos: en el electrodo de trabajo se depositó la tinta conteniendo el material catalítico, como electrodo de referencia el de sulfato de mercurio saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, ESS) y una barra de grafito como electrodo auxiliar.

Objetivo General

Realizar la síntesis del sistema ternario Au-Pt-Rh a partir de la incorporación del Rh ex-situ al sistema binario Au-Pt, mediante la obtención de sistemas coloidales a partir de un proceso de alcohol-reducción asistido por microondas. Los materiales se caracterizarán estructuralmente con técnicas analíticas, así como la respuesta cinética para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol.

Objetivos particulares

1. Sintetizar vía coloidal mediante el proceso de alcohol-reducción asistido por microondas partículas nanométricas Au-Pt-Rh [1:4:20].
2. Caracterizar en tamaño y actividad catalítica las nanopartículas Au-Pt y Au-Pt-Rh.
3. Caracterizar mediante TEM, EDX la distribución y depósito de las nanopartículas binarias y ternarias.
4. Evaluar los sistemas binario y ternario en la reacción de reducción de oxígeno (RRO).
5. Evaluar los sistemas binario y terciario en la reacción de oxidación de metanol (ROM).

CAPÍTULO I

Antecedentes

1.1 Celda de Combustible de Alcohol Directo (DAFC)

La celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía de alta eficiencia (mayor a 30%) y con bajas o cero emisiones dependiendo de la naturaleza del combustible utilizado, capaz de competir con las tecnologías establecidas para la generación de energía eléctrica. Los beneficios potenciales de la tecnología de celdas de combustible incluyen el ahorro de energía, bajas emisiones de dióxido de carbono (CO_2), baja producción de contaminantes y nulo ruido debido a que no posee partes móviles. Actualmente, una de las tecnologías más importantes de celdas de combustible se basa en una membrana polimérica como electrolito sólido y opera a temperaturas por debajo de 100°C , usando hidrógeno (H_2) como combustible; sin embargo, la utilización de hidrógeno en forma de gas no ha permitido la masificación en el uso de estos sistemas. Una tecnología emergente emplea alcoholes líquidos, generalmente metanol (CH_3OH). Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC, por sus siglas en inglés) generan energía directa a través de la oxidación del alcohol en conjunción con la reducción de oxígeno (O_2), siendo su uso seguro y fácil de manejar y transportar incluso en aplicaciones móviles.

La operación con el combustible en fase líquida, simplifica en gran medida la estructura de la celda, al mismo tiempo que reduce la infraestructura para su distribución. Ambas particularidades hacen de la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés), alimentadas con combustible líquido, particularmente con alcoholes (metanol o etanol), sean considerados como los candidatos idóneos para la comercialización rápida de esta tecnología. Estas celdas de combustible

resultan apropiadas como fuente de energía tanto para dispositivos portátiles como para aplicaciones estacionarias, ya que no requieren el procesador/reformador de combustible que implica la puesta en marcha de tecnologías catalíticas para producir H₂ con un nivel de pureza elevado (< 10 ppm de monóxido de carbono)^[1].

Una limitación de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico es la que se asocia con el combustible utilizado, en este caso metanol, el cual es susceptible de atravesar del ánodo al cátodo de la celda de combustible sobre la membrana polimérica, lo cual está asociado a procesos inherentes tales como la difusión y electroósmosis. Este proceso conocido como *cross-over*, disminuye la eficiencia del combustible y reduce la actividad del cátodo por un menor potencial en el electrodo.

En la actualidad, las celdas de combustible tipo PEM alimentadas directamente con metanol (DMFC, por sus siglas en inglés), están siendo estudiadas y de todo ello se han obtenido progresos notables. El metanol es el alcohol más simple, y por tanto se considera como combustible apropiado para las celdas de combustible tipo PEM de baja temperatura, dado que es más eficiente y relativamente más simple el proceso de electro-oxidación que otros alcoholes más complejos. Sin embargo, se han comenzado a encontrar reportes de investigaciones con otros alcoholes primarios, tales como el etanol, propanol y butanol^[2]; siendo el etanol el más prometedor, debido a la capacidad de energía que proporciona (~8 kWh·kg⁻¹), y es producido en grandes cantidades a partir de biomasa, no es tóxico de fácil manipulación y almacenamiento^[3], pero la cinética de electro-oxidación de estos alcoholes no está entendida para aplicaciones de celdas de combustible.

1.2 Sistemas empleados como catalizadores para la oxidación de alcoholes

Numerosas investigaciones sugieren diferentes mezclas o aleaciones de catalizadores que puedan ser empleadas como la base de los electrodos para la electro-oxidación de alcoholes, en este caso metanol, dentro de una DMFC. Las aleaciones basadas en Pt-Ru (Platino-Rutenio), han demostrado una actividad y estabilidad razonable para la electro-oxidación de metanol, por lo que han sido considerados como el catalizador más adecuado para aplicaciones en una DMFC. Aún cuando en el funcionamiento de la celda de combustible llegan a favorecer una baja capacidad de conversión energética^[4].

Además del Ru como un segundo metal que permita disociar las especies formadas a partir de las reacciones intermediarias, para la reacción de oxidación del alcohol, se han estudiado otras aleaciones del tipo Pt-M (M = Os, Sn, W, Mo, Au, Pd, Co, Ni, etc), teniendo una actividad co-catalítica ambos materiales que forman al catalizador. Siendo el catalizador binario Pt-Ru el más activo para la oxidación de metanol y que actualmente se emplea como catalizador en el ánodo en una DMFC. En la oxidación de etanol, el mejor catalizador binario es Pt-Sn^[5]. Sin embargo, su actividad para la oxidación de etanol es aun baja, por lo que se necesita desarrollar nuevos catalizadores más activos capaces de romper enlaces Carbono-Carbono (C-C) en una forma suficiente, por ejemplo adicionando un tercer metal a los catalizadores binarios Pt-Sn o Pt-Ru.

En la tabla 1.1, se muestra en forma de resumen los sistemas binarios y ternarios empleados como catalizadores anódicos para la oxidación de alcoholes.

Tabla 1.1. Sistemas electroquímicos para la oxidación de alcoholes

Sistema	Alcohol oxidado	Método de preparación	Agente reductor	Referencias
Pt-Rh, Pt-Ru	Metanol	Reducción	NaBH ₄	[6]
Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Ru-Ni	Metanol	Reducción	NaBH ₄	[7]
Pt-Ru	Metanol	Electro-depósito	---	[8]
Au-Pt	Metanol	Reducción	NaBH ₄	[9, 10]
Pt-Rh	Etanol	Reducción	Ácido. Fórmico	[11]
Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Re, Pt-Sn	Etanol	Reducción	-	[5]
Pt-Sn, Pt-Sn-Ni	Etanol	Reducción	Etilenglicol	[12]
Pt-Sn, Pt-Re	Etanol	Impregnación / reducción	Reducción catalítica	[13]
Pt-Sn, Pt-Sn-Ru	Etanol	Reducción	Noct ₄ Bet ₃ H ^a /ác. fórmico	[14, 15]
Pt-Ru, Pt-W, Pt-Sn	Etanol	Sputtering	--	[16]
Pt-Sn-Rh	Etanol	Reducción	Ácido fórmico	[17]
Pt-Ru, Pt-W, Pt-Sn, Pt-Pd	Etanol	Reducción	Etilenglicol/NaOH	[18]
Pt-Ru-MO_x, (M=W, Mo y V)	Metanol	Fusión de sales	NaNO ₃	[19]
Pt-Ru-Mo	Metanol, etanol	Microemulsión	Hidracina	[20]
Pt-Sn, Pt-Sn-Ni, Pt-Ru-Ni, Pt-Sn-Rh	Etanol	Reducción	Etilenglicol	[21]
Pt-Sn, Pt-Ru, Pt-Sn-Ru, Pt-Ru-Mo	Metanol	Reducción	--	[22]
Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Sn-Ru	Metanol, etanol	Reducción	Etilenglicol	[23]
Pt-Ru-Sn	Etanol	Reducción	Etilenglicol	[24]
Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Au-Ru	Metanol	Reducción	NaBH ₄ o N ₂ H ₄	[25]
Pt-Rh, Pt-Ru-Rh	Etanol	Impregnación	H ₂	[26]
Pt-Ru-Ni	Metanol	Microemulsión	Hidracina	[27]
Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Ru-Sn, Pt-Ru-Ni	Etanol	Reducción	Etilenglicol	[28]
Pt-Ru-Rh	Metanol	Impregnación	H ₂ +N ₂	[29]
Pt-Ru, Pt-Ru-Mo	Metanol	Depósito electroquímico	--	[30]
Pt-Ru-Sn	Etanol	Microemulsión	NaBH ₄	[31]
Pt-Ru-Os	Metanol	Reducción	NaBH ₄	[32]
Pt-Ru, Pt-Ni,	Etanol	Reducción	NaBH ₄	[33]
Pt-Ru, Pt-Ru-Ir	Metanol	Reducción	Etilenglicol	[34]
Pt-Ru-W, Pt-Ru-Pd	Metanol	Reducción	Na ₂ S ₂ O ₃	[35]
Pt-Ru, Pt-Ru-Mo	Metanol / Etanol	Coloide	H ₂	[36]
Pt-Ru-Sn	Metanol	Microemulsión	NaBH ₄	[37]
Pt-Ru-Os, Pt-Ru-Mo	Metanol	Electro-depósito	--	[38]
Pt-Ru-M (M= Sn, Mo y W)	Metanol	Impregnación	HCOONa ^b	[39]

^a Tetraoctil amonio-Trietilhidroborato. ^b Formiato de sodio

1.3 Técnicas de preparación de catalizadores empleados en DAFCs

En recientes años, el desarrollo metodológico de nuevas técnicas de preparación de catalizadores nanoestructurados, ha sido uno de los principales temas en la investigación de catalizadores anódicos para una celda de combustible de alcohol directo (DAFC). Los catalizadores a base de Pt han sido soportados sobre varios materiales de gran área superficial, tales como partículas de carbón, con el fin de lograr una alta dispersión y una máxima utilización y funcionamiento, así como evitar la aglomeración del catalizador durante la operación de la celda de combustible.

Hay tres métodos importantes para la preparación de catalizadores basados en Pt soportados en carbón^[4], por impregnación, microemulsión y coloidal, los tres métodos incluyen un paso químico para la formación de nanopartículas, y un paso exsitu de depósito para soportar el catalizador sobre partículas de carbón.

a) *Método de impregnación.*

Es el método más comúnmente empleado, es una técnica de preparación simple y sencilla para obtener catalizadores. Incluye un primer paso que es la impregnación, seguida de un paso de reducción, los precursores metálicos se mezclan con carbón negro de gran área superficial (Carbón Vulcan, por ejemplo), en una solución acuosa, hasta formar una mezcla homogénea. El soporte del catalizador, carbón negro, juega un papel muy importante en términos de penetración y de hidratación del precursor, y se considera que estas características del carbón negro, son una limitante importante para el crecimiento y formación de las nanopartículas. El paso de la reducción química puede ser realizado en una fase líquida y empleando un reductor como: tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), borohidruro

de sodio (NaBH_4), meta-bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), hidracina (N_2H_4) o ácido fórmico (HCOOH), en fase gas se emplea un flujo de vapor de hidrógeno (H_2) como agente reductor a temperaturas elevadas.

Si durante el proceso de impregnación, algunos factores afecten la composición, morfología y la dispersión del catalizador, se tiene como resultado una variación en la actividad catalítica. La porosidad del carbón usado como soporte ayuda a controlar eficientemente la dispersión y tamaño de las nanopartículas catalíticas. Algunos estudios indican que las condiciones de síntesis, como la naturaleza de los precursores metálicos usados, el método de reducción y la temperatura de calentamiento son cruciales en el proceso de impregnación. Generalmente, las sales de cloruros metálicos (por ejemplo H_2PtCl_6 o RuCl_3) son comúnmente utilizadas como precursores en el proceso de impregnación-reducción debido a su fácil disponibilidad. Además de que permiten controlar el grado de dispersión en el proceso de formación y estabilidad del catalizador. Sin embargo, se encuentra documentada la posibilidad de que las sales de cloruros metálicos pueden conducir al envenenamiento de los materiales catalíticos empleados para la electro-oxidación de alcoholes. Algunos trabajos se han enfocado al método de impregnación libre de cloruros, una alternativa sugiere sales de sulfitos metálicos: $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$ o $\text{Na}_6\text{Ru}(\text{SO}_3)_4$ como precursores. Otros compuestos libres de (Cl) como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3)_2$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ son también usadas como precursores metálicos en este método. Sin embargo, no existe un claro entendimiento de los procesos que ocurren en un compuesto precursor con o sin cloro, por lo que las sales metálicas que contienen cloro (Cl) siguen siendo ampliamente utilizadas para la formación de nanopartículas metálicas.

b) Método de microemulsión.

El uso de microemulsiones o micelas invertidas para sintetizar nanopartículas ha sido explorado por casi 20 años. La técnica puede ser usada para la síntesis de nanocristales de semiconductores, metales y aleaciones^[41]. En trabajos recientes, se ha realizado la síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Ru como catalizadores potenciales en una celda de combustible y su caracterización electroquímica. A altas concentraciones de agua una emulsión consiste de pequeñas gotas de aceite rodeadas por un surfactante en una fase continua de agua, y recíprocamente, a altas concentraciones de aceite una emulsión consiste en pequeñas gotas de agua rodeadas por un surfactante en una fase continua de aceite. La mayoría de los precursores metálicos son sales inorgánicas que son solubles en agua, no en aceite. Además, las emulsiones con alta concentración en aceite y baja concentración de agua son usadas casi exclusivamente.

Micelas invertidas, son gotas de agua en aceite estabilizadas por un surfactante. Unos surfactantes muy comúnmente empleados son: sodio 2-etilhexilsulfosuccinato [Na(AOT)], alquiltioles (C_nSH), aminas (C_nNH_2) e isocianidas ($R-NC$) son ejemplos de estabilizadores que pueden ser empleados para hacer microemulsiones. Las gotas se mueven al azar en la solución y están sujetas a un movimiento Browniano. El tamaño de las gotas del agua en el aceite probablemente se incrementa con el aumento de contenido de agua, cambiando el contenido de agua se reforman distintas micelas. El tamaño de la gota, por ejemplo, el tamaño de la partícula resultante, puede también ser influenciado por el tamaño y composición química del estabilizador.

Con el fin de obtener el catalizador en forma de nanopartículas, la sal metálica es reducida por la adición de un agente reductor al sistema de microemulsión. Otra manera de

hacerlo es mezclar un sistema que contenga el agente reductor con otro sistema que contenga las sales metálicas.

c) Método coloidal.

El método coloidal se basa en una dispersión coloidal y esto es, un sistema de dos fases; una fase dispersa (partículas metálicas) y la fase continua (un disolvente). Las partículas de la fase dispersa, gotas o burbujas pueden ser esféricas de diámetro variado (d , 1 nm-10 μ m), las partículas sólidas pueden ser cúbicas, planas, barras, etc. En muchos casos prácticos, el sistema puede ser bastante más complejo. Pueden haber diversos tipos de dispersantes presentes en la fase, y cualquiera de las fases (dispersa o continua) pueden ser multicomponente, por ejemplo, en una fase acuosa puede haber electrolitos, agentes tensoactivos, polímeros y otras especies moleculares presentes. El helado es un ejemplo interesante de una dispersión coloidal compleja, en donde los tres tipos de fases dispersas están presentes: partículas sólidas (hielo), gotas líquidas (grasa) y burbujas de gas (aire)^[42].

El método coloidal es otra ruta de preparación de catalizadores extensamente investigada en la actualidad. Este método implica una ventaja sobre las demás, la adición de un agente estabilizador que permite el control del tamaño de las partículas, evitando al mismo tiempo la aglomeración y crecimiento de las nanopartículas formadas. Cualquier molécula que se absorbe sobre el catalizador tiene el potencial de actuar como un agente estabilizador. El procedimiento experimental se basa en la mezcla de los precursores metálicos, un agente reductor, y el agente estabilizador. Se pueden preparar catalizadores vía coloide bimetálicos y otros por co-reducción.

Para soportar los catalizadores sintetizados se adiciona carbón a la mezcla antes o después de la formación de las partículas catalíticas, el cual actúa como el medio electrónico para trasladar a los electrones generados de las reacciones electroquímicas de media celda, hacia el exterior en donde se llevará a cabo un trabajo eléctrico en este caso. Si se emplea un agente reductor fuerte, las reacciones pueden completarse alrededor de 30 minutos. En tanto que al emplearse un agente reductor débil, como el hidrógeno (H_2), a temperatura ambiente, requiere largos tiempos de reacción y generalmente se dejan reaccionando durante un periodo grande de tiempo, el cual puede ser considerado en horas.

El método de síntesis coloidal ha sido exitosamente utilizado, debido a la facilidad que presenta para permitir el control en el tamaño de las nanopartículas y la composición de los materiales sintetizados, así como la forma controlada de nanopartículas basadas en platino, las cuales han comenzado a ser ampliamente estudiadas^[41].

1.3.1 Sistemas coloidales y su estabilidad

Un aspecto importante del estudio de las dispersiones coloidales es entender su estabilidad, con el fin de poder controlar el estado de dispersión para una aplicación en particular que se requiera. La estabilización por cargas es un medio por el cual esto puede lograrse y que se puede establecer las condiciones de contenidos de síntesis a través de cambios químicos en el medio, tales como concentración de la sal, el tipo de iones y pH. Lo importante en este caso es el poder entender el proceso de funcionamiento tanto en sistemas estacionarios como con campos externos de excitación, como podrían ser los gravitacionales. Lo que se entiende por estabilidad, depende en mucho de las circunstancias que se están considerando, se puede definir estabilidad en un sistema coloidal ya sea en

términos de su tendencia de agregación o su tendencia a sedimentar bajo la acción de la gravedad.

En los siguientes párrafos se describirá la estabilidad por agregación y se verán los factores que controlan esta estabilidad, teniendo en consideración la posibilidad de interacción entre dos partículas representativas del sistema. Considerando lo que ocurre cuando dos partículas van juntas (durante colisiones Brawnianas) pudiéndose predecir la estabilidad de todo el sistema entero por observar la forma del potencial par coloidal.

1. Potencial par coloidal. El potencial par es la energía potencial total de interacciones entre dos partículas coloidales, dado que la distancia o separación entre ellas es variada. Formalmente es energía libre, y puede calcularse por una simple suma de varios componentes que se pueden identificar. El cálculo está normalmente hecho para dos partículas en aislamiento, por ejemplo, una dilución infinita. En un sistema concentrado (una fase condensada), interacciones multi-cuerpo deben ser consideradas, luego se referirá a un potencial de fuerza media. Sin embargo se puede conseguir una estimación del potencial total en un sistema concentrado simplemente por la suma de la interacción de los vecinos más cercanos.

Los componentes del potencial par que son más interesantes para coloides cargados son debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals y a las fuerzas repulsivas entre partículas con carga similar:

a) *Fuerzas atractivas*, moléculas con un dipolo permanente atraerán a moléculas similares con los dipolos alineados. Ellos también inducirán un dipolo adyacente en un átomo o molécula neutra y causaran una atracción. Esto es relativamente fácil de entender; sin embargo, el movimiento de los electrones en cualquier átomo causa rápidamente la

fluctuación de dipolos. Esto conduce a interacciones de London en la dispersión con dipolos oscilantes. Incluso átomos neutros tienen un dipolo fluctuante debido al movimiento de los electrones alrededor del núcleo, esto es energéticamente más favorable para los átomos adyacentes para oscilar al unísono. Esta es la interacción que se reconoce a partir del comportamiento no ideal de los gases inertes.

Esta interacción es no direccional, de modo que cuando grandes ensambles de átomos son considerados, con orientación bipolar diferente no se cancelan uno a otro. Las partículas coloidales son por supuesto los grandes ensambles de átomos, de ahí las fuerzas de Van der Waals (London) de la dispersión, actúan por interacción entre las partículas causando una atracción (figura 1). Los primeros cálculos se debieron a Hamaker y de Boer, la ruta es la suma de las interacciones de un átomo en una partícula con cada átomo adyacente a la partícula, esa interacción se suma para todos los átomos en la primera partícula.

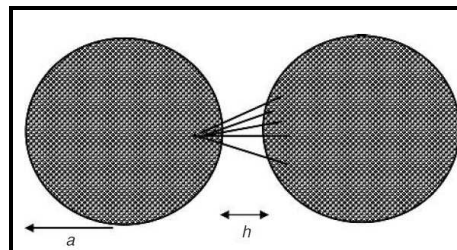


Figura 1. Fuerzas de London entre átomos en dos partículas coloidales adyacentes.

El resultado es una interacción de largo alcance entre dos átomos aislados. El intervalo de la interacción es comparable con los radios de las partículas coloidales. La energía potencial de atracción (V_A) es directamente proporcional al radio de la partícula (a), la constante del material (A) constante de Hamaker, y es inversamente proporcional a la distancia de separación (h):

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \right], \quad \text{donde } x = \frac{h}{2a} \quad (1.1)$$

Cuando la separación de las partículas es pequeña ($h \ll 2a$), esto reduce a una forma simple de:

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (1.2)$$

La constante de Hamaker está en función tanto de la polarisabilidad electrónica, como de la densidad del material. Cuando las partículas están inmersas en un medio, la atracción entre partículas se debilita, debido a que hay también una atracción con el medio. La constante de Hamaker (A) del compuesto, puede ser estimada como la media geométrica de la partícula ($A_{\text{partícula}}$) y la del medio (A_{medio}), con respecto a sus valores en el vacío, y esto debe ser usado en el cálculo del potencial de atracción:

$$A = (\sqrt{A_{\text{partícula}}} - \sqrt{A_{\text{medio}}})^2 \quad (1.3)$$

La constante de Hamaker tiene valores en el intervalo de 10^{-20} J.

b) *Repulsión electrostática.* La repulsión eléctrica es un importante mecanismo para la estabilización de las partículas dispersas en una solución acuosa o líquidos ligeramente polares como el etilenglicol.

La parte difusa de la doble capa eléctrica se extiende en la solución a distancias caracterizadas por la longitud de Debye ($1/k$). En la práctica se emplean potenciales eléctricos (E) experimentales, como una medida del potencial eléctrico es la capa de Stern.

La velocidad de decaimiento de este potencial está gobernada por el recíproco de la longitud de Debye, y es comúnmente referido como el espesor de la doble capa. Esto define el grado en que la atmósfera iónica, que es diferente de la mayor parte del medio iónico, que se extiende en toda la superficie de la partícula.

Cuando dos partículas se aproximan una a la otra la atmósfera iónica se superpone y la concentración local de los iones a mitad del camino entre las partículas puede ser estimada, sumando las contribuciones de cada partícula. La diferencia de la concentración del ión en el punto medio local y en el bulto, causa una presión osmótica actuando como una fuerza para mantener separadas las partículas. Integrando esta fuerza respecto a la distancia da como resultado la energía.

Cuando dos partículas cargadas se juntan hay dos casos extremos que se pueden presentar, si el equilibrio de adsorción del ión es mantenido entonces la superficie cargada se mantiene constante y el potencial superficial permanece constante, y la densidad de carga superficial compensa los cambios (potencial constante).

c) *Efecto de la concentración de partículas.* Siempre que se añaden partículas coloidales cargadas a un líquido pueden suceder dos cosas: 1) se adicionan contra-iones con cada partícula y 2) se reduce el volumen de la solución disponible para los iones. Ambos factores son importantes como el aumento de la concentración de partículas, y cuando la concentración del electrolito de fondo es baja. Este efecto es importante sólo cuando los niveles del electrolito de fondo son bajos y donde se tiene altas concentraciones de partículas pequeñas sumamente cargadas.

2) Potencial Total. La adición lineal de las electrostáticos y los potenciales de dispersión son la base del DLVO (teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek), que es para la estabilidad del coloide. Cuando se adiciona el potencial atractivo al potencial repulsivo se obtiene una curva típica de estabilidad de las partículas coloidales cargadas:

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.4)$$

Esta curva tiene un número de interesantes e importantes características. La forma de la curva es la consecuencia de la adición del decaimiento exponencial del término repulsivo y el decaimiento rápido es relacionado con la distancia del término atractivo.

La superposición lineal conduce a un máximo en la curva como se ve en la figura 2, y es conocido como el máximo primario. Esto es el máximo del potencial par que proporciona el mecanismo de estabilidad de partículas coloidales cargadas.

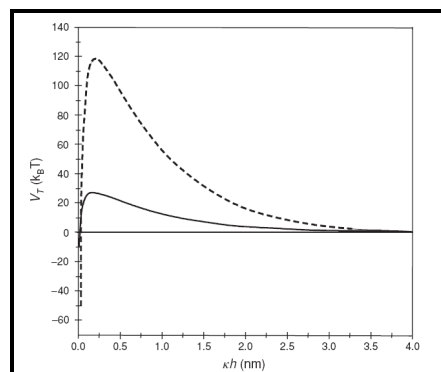


Figura 2. Ejemplo de una curva de potencial total de la interacción de dos sistemas estabilizados.

Esto crea una energía de activación eficaz para la agregación. Como dos partículas vienen juntas ellas deben colisionar con la energía suficiente para vencer la barrera

proporcionada por el máximo primario. Es importante remarcar que esta barrera a la agregación sólo prevé la estabilidad cinética a una dispersión. La termodinámica conduce hacia la unidad de un agregado, fase de estados separados. Se puede decir que una barrera grande y un sistema grande permanecerán estables. Se puede notar que la gráfica de potencial está en unidades de $k_B T$, estas unidades de energía térmica nos ayuda a relacionar la altura del máximo con la energía de colisión Brawniana, el cual puede ser del orden de $1.5 k_B T$. Por lo tanto, para establecer una barrera a la agregación el máximo primario debe ser al menos $1.5 k_B T$. En la práctica se necesita manipular el sistema a fin de que el máximo primario sea de al menos de $20 k_B T$ en orden de alcanzar un nivel de estabilidad que pueda ser confiable por un periodo prolongado de tiempo^[42].

En este capítulo se describió la celda de combustible de alcohol directo, así como algunos sistemas empleados como catalizadores para la electro-oxidación de metanol y etanol, notando que los sistemas son a base de platino, aleados con uno o más elementos. Se comentan las técnicas de preparación de estos materiales más usadas, y se describe el sistema coloidal y su estabilidad. En el siguiente capítulo se describen las reacciones redox en una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (tipo PEM, por sus siglas en inglés).

CAPÍTULO II

Fundamentos Teóricos

2.1 Cinética electroquímica de las reacciones redox en una DAFC

Descubierta en Inglaterra por Sir William Grove, la celda de combustible es un dispositivo electroquímico, donde un combustible (hidrógeno, gas natural, metanol, etanol, etc.) es electroquímicamente oxidado en el ánodo, sin producir cualquier contaminante (sólo agua y bióxido de carbono), mientras que el oxidante (oxígeno del aire) es reducido en el cátodo. Este proceso no sigue el teorema de Carnot, de modo que se esperan altas eficiencias energéticas (40-50%) en energía eléctrica, y el 80-85% de energía total (electricidad + calor generado) ^[43].

Hidrógeno puro o un gas rico en hidrógeno se usan como combustible para una celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM-FC) permiten obtener alta eficiencia eléctrica y puede funcionar con alcoholes. Una producción limpia del combustible, el almacenamiento y distribución de hidrógeno son limitaciones fuertes para su desarrollo. En este contexto, el uso de portadores de hidrógeno como alcoholes (metanol, etanol, etc.), en una celda de combustible de alcohol directo (DAFC), presentan una ventaja por dos razones: son líquidos (fácil almacenamiento) y su densidad energética teórica es grande, cercana al de la gasolina. El caso de alcoholes (principalmente metanol y etanol) a menudo son considerados^[2], pero como se tiene un ambiente ácido de la membrana conductora y la temperatura de trabajo es baja en una DAFCs (80-100°C), una pobre cinética en la electrooxidación es observada con platino puro, el cual es imposible de alcanzar debido a sus propiedades catalíticas de promover la separación del enlace C-H

durante el primer paso de adsorción. Para mejorar la cinética de la reacción es necesario el desarrollo de catalizadores multi-funcionales, llamados electro-catalizadores porque ellos activan reacciones electroquímicas, lo que lleva a aumentar la velocidad de reacción de la oxidación del combustible y la reducción del oxígeno^[43].

2.1.1 Oxidación de alcoholes

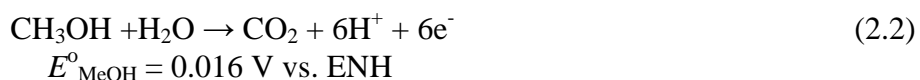
La oxidación de pequeñas moléculas orgánicas puede tener una aplicación para la producción de energía en celdas de combustible. Generalmente estos compuestos orgánicos contienen átomos de oxígeno. Una celda de combustible de alcohol directo, que usa hidrocarburos líquidos como combustible tiene varios meritos, normalmente presenta alta energía específica, no requiere de un proceso adicional de reformado de combustible, y es fácil de manejar el alcohol como combustible. El metanol, etanol, propanol y butanol estos alcoholes pueden ser considerados como combustibles. La ecuación general para la oxidación de un alcohol puede ser escrita como^[2]:



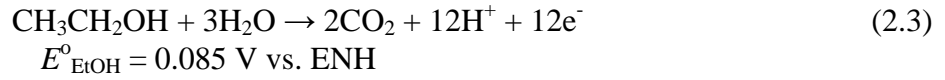
Donde n es el número de átomos de carbono.

Hasta ahora, el compuesto más prometedor y estudiado para la aplicación en celda de combustible con la oxidación directa son las moléculas de alcohol como metanol y etanol. Las reacciones de electro-oxidación de estos compuestos en el ánodo son las siguientes^[44]:

Para metanol:

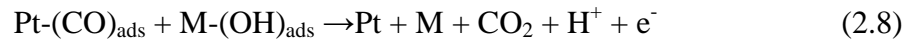
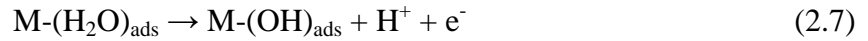
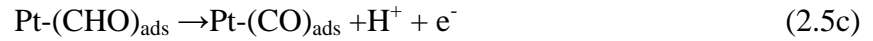
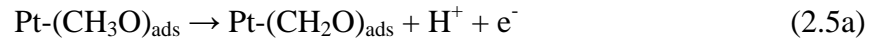
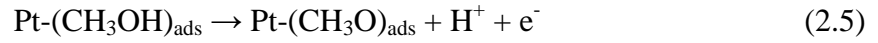


Para etanol:



Donde E° está expresado contra el electrodo normal de hidrógeno.

El mecanismo de oxidación del metanol (CH_3OH) en medio ácido, sobre platino aleado (Pt-M) donde M es el componente de aleación y el metal promotor, presentado por Frelink y colaboradores^[45] es:



El metanol es el alcohol más simple que existe, y por tanto se considera como el combustible apropiado para alimentar las celdas de combustible de baja temperatura; sin embargo, la lenta cinética en el ánodo que presenta y el cruce a través de la membrana al cátodo, han sido razones por las cuales se ha buscado un combustible alternativo como el etanol. La electrooxidación de etanol sobre electrodos de Pt puro ha sido estudiada^[3, 43], al incrementarse el número de átomos de carbono en la molécula del combustible, inherentemente incrementa el número de pasos de la electro-oxidación y las posibles vías de reacción^[41]. En la figura 2.1, se muestra un esquema que contiene una red de reacciones

para la electro-oxidación de etanol, generando productos como: acetaldehído (CH_3CHO), ácido acético (CH_3COOH) y bióxido de carbono (CO_2).

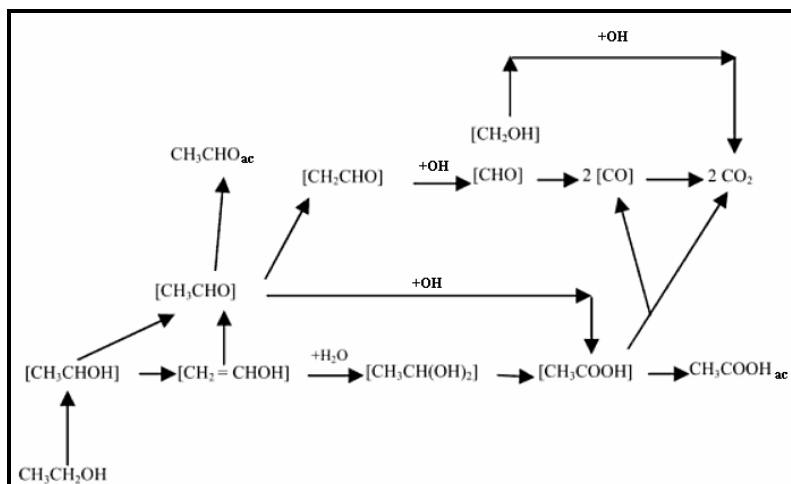


Figura 2.1. Modelo de reacción multi-camino para la electro-oxidación de etanol.

Wang y colaboradores ^[46], publicaron una investigación sobre la oxidación de etanol, ellos compararon tres catalizadores, Pt/C, Pt-Ru/C y Pt-Sn/C todos preparados por el método coloidal con etilenglicol. En los tres catalizadores, investigaron en un intervalo de potencial de 0.4 a 0.7 vs ENH, después de 15 minutos de tiempo de reacción en 0.1M de etanol – 0.5M H_2SO_4 , una gran producción fue obtenida para el acetaldehído (entre 47 y 70%), seguido por el ácido acético (entre 29 y 41%) y por último pequeñas cantidades de bióxido de carbono.

2.1.2 Reducción de oxígeno

La reducción catódica de oxígeno (O_2) es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiadas, probablemente la segunda después de la oxidación de hidrógeno^[47]. A pesar de toda la atención de los electroquímicos, el mecanismo de la reducción de oxígeno es todavía polémica, y han propuesto un número de mecanismos.

La cinética y el mecanismo de la reducción de oxígeno ha sido investigada por un amplio intervalo de materiales catódicos y en varios electrolitos acuosos. La mayor parte del ímpetu de los extensos estudios de la reducción de oxígeno fue durante los años 60s y 70s y puede ser atribuido al fuerte interés en celdas de combustible de baja temperatura. El elevado sobre-potencial para la reducción de oxígeno en celdas de combustible a baja temperatura con electrolitos acuosos es un obstáculo en el dispositivo para la comercialización de esta tecnología. En este sentido, se ha dedicado un gran esfuerzo por descubrir electro-catalizadores y mejorar la velocidad de reducción de oxígeno.

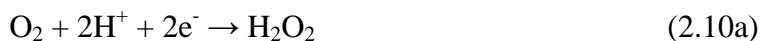
La cinética y el mecanismo de la reducción catódica de oxígeno son funciones de algunos factores experimentales, incluyendo el tipo de material catódico (el electro-catalizador) y el electrolito. La reducción de oxígeno en electrolitos acuosos ácidos puede proceder de forma completa por dos caminos:

1- vía directa (4 electrones):



$$E^\circ_{\text{oxígeno}} = 1.229 \text{ V vs. ENH}$$

2. vía peróxido (2 electrones):



$$E^\circ_{\text{oxígeno}} = 0.67 \text{ V vs. ENH}$$

Seguida por una reducción de peróxido de hidrógeno:



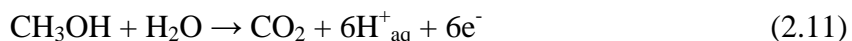
$$E^\circ_{\text{peroxido}} = 1.77 \text{ V vs. ENH}$$

La vía uno aparentemente es predominante sobre electro-catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Ag), óxidos metálicos (perovskitas, pirocloros), y algunos metales de transición macrocíclicos (ftalocianina de hierro tetrasulfonato, complejos de diporfirina de dicobalto sobre grafito) que son quelatos. La vía dos aparentemente es predominante sobre grafito, la mayor parte carbón, oro, mercurio, algunos metales cubiertos por óxidos (Ni, Co), algunos óxidos de metales de transición (NiO, espinelas), y algunos macrociclos de metales de transición (ftalocianina tetrasulfonada de cobalto, tetrametoxifenil porfirina de cobalto).

2.1.3 Pérdida de la actividad cinética

Es bien conocido que el platino puro como electro-catalizador tiene gran actividad para la oxidación de moléculas orgánicas en medio ácido. Sin embargo, la adsorción de CO resultante de la reacción de oxidación, envenena al electrodo y reduce drásticamente la actividad del platino puro. Para mejorar la actividad electro-catalítica del platino, la adición de un segundo o hasta un tercer elemento ha sido ampliamente usada para la formación de catalizadores bimetalicos o trimetalicos. Ejemplo de estos materiales se observan en la tabla 1.1.

La oxidación de metanol ha sido estudiada a fondo durante varios años, la reacción de oxidación completa involucra seis electrones y una molécula de agua, como sigue:



Que fue demostrada por espectroscopía de reflectancia infrarroja electroquímicamente modulada (EMIRS, por sus siglas en inglés) que la principal especie envenenante formada

durante la quimisorción y oxidación de metanol sobre un electrodo de platino es monóxido de carbono, linealmente enlazado o un enlace puente a la superficie. La cobertura por el enlace lineal de CO puede alcanzar el 90% sobre electrodos de platino puro, de modo que la mayoría de sitios son bloqueados. Además, algunas especies reactivas adsorbidas, como el formilo ($\cdot\text{CHO}$)_{ads} o carboxilo ($\cdot\text{COOH}$)_{ads}, se identificaron por EMIRS o espectroscopía de reflectancia infrarroja con transformada de Fourier.

Productos intermediarios de la reacción (como el formaldehído (HCHO) y ácido fórmico HCOOH) y el producto final (CO₂) fueron analizados cuantitativamente por cromatografía de líquidos o gas. El mecanismo de reacción, incluso para la oxidación de alcoholes ligeros involucra un menor número de electrones ($n = 6$ para el metanol), es por tanto, relativamente compleja.

En este mecanismo de adsorción de especies formilo ($\cdot\text{CHO}$)_{ads} juega un rol importante y la estrategia para desarrollar electro-catalizadores eficientes para favorecer a estas especies reactivas adsorbidas, y disminuir la cantidad de especies envenenantes (CO), o por prevención de su formación bloqueando los sitios vecinos del Pt^[49]. Esto puede ser activado por la aleación del platino con algunos otros metales catalíticos o promotores. Los mecanismos de reacción de la oxidación anódica de otros alcoholes son más difíciles de aclarar como el número de electrones intercambiados se incrementa grandemente. La adsorción y oxidación de alcoholes con C₂ (por ejemplo etanol y etilenglicol). En el caso de la oxidación completa de etanol involucra 12 electrones por molécula, mientras que el etilenglicol involucra a 10 electrones, por lo tanto varios intermediarios y productos están involucrados^[49].

Es este capítulo se describieron las reacciones redox que ocurren en una celda de combustible tipo PEM, en el ánodo se oxida el combustible y en el cátodo se reduce el oxígeno y como subproductos agua y CO₂. Se comentó acerca del proceso de formación de especies intermediarias y como éstas afectan la actividad del catalizador empleado. En el capítulo siguiente se describe la teoría de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de tesis.

CAPÍTULO III

Técnicas de caracterización

3.1 Estructural

Los materiales desarrollados en este trabajo, se caracterizaron estructuralmente empleando las técnicas: TEM, STEM y EDS para determinar su composición química. A continuación se describen brevemente las técnicas mencionadas.

3.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La distancia mínima entre dos puntos que pueden ver nuestros ojos es aproximadamente de 0.1-0.2 mm, dependiendo del estado de nuestros ojos y asumiendo que hay una buena iluminación para ver. Esta distancia es la resolución o potencia de resolución de nuestros ojos. De modo que cualquier instrumento que pueda mostrar como imágenes que revele detalles finos menores a 0.1 mm puede ser descrito como un microscopio, y su máxima magnificación útil está regida por su resolución. Una gran atracción de los primeros creadores de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue que, los electrones son más pequeños que los átomos, por lo tanto, sería posible, al menos teóricamente, construir un microscopio que pudiera ver a detalle por debajo de niveles atómicos. La idea de ser capaz de ver electrones puede ser confusa, pues los ojos no son sensibles a los electrones. Si un haz de electrones de alta energía se dirigiera a su ojo, usted muy probablemente quedaría segado, pues los electrones matarían las células de la retina y no vería nada. Por lo tanto, una parte integral de cualquier microscopio electrónico es una pantalla de visualización de alguna forma, que traduce la intensidad de electrones a intensidad de luz, y el cual se observa al grabar fotográficamente^[50].

El microscopio electrónico de transmisión convencional es una herramienta clave para la obtención de imágenes internas de microestructuras o especímenes ultrafinos. La instrumentación básica de TEM se muestra en la figura 3.1. La fuente de electrones es usualmente de tungsteno termiónica o LaB_6 (hexaboruro de Lantano), sin embargo, las fuentes de emisión de campo (FEGs, por sus siglas en inglés) son cada vez más comunes. El voltaje de aceleración es considerablemente mayor que en SEM y es típicamente 100-400kV, aunque algunos equipos especiales son diseñados para operar a 1MV y mayores.

El beneficio de un alto voltaje incluye el incremento en la resolución de la imagen, debido a la disminución de la longitud de onda de los electrones, y también incrementa la penetración, y por lo tanto, la capacidad de estudiar muestras gruesas. Dos o más lentes condensadoras disminuyen el diámetro de la sonda, típicamente a $1\ \mu\text{m}$, aunque esto puede ser reducido vía empleo de un sistema de nanosonda condensador-objetivo. La excitación del condensador controla el diámetro del rayo y la convergencia. Los lentes condensadores controlan la de-magnificación de cruce (el tamaño del punto), el tamaño y convergencia de la sonda en el espécimen, y también el área de la muestra que es iluminada.

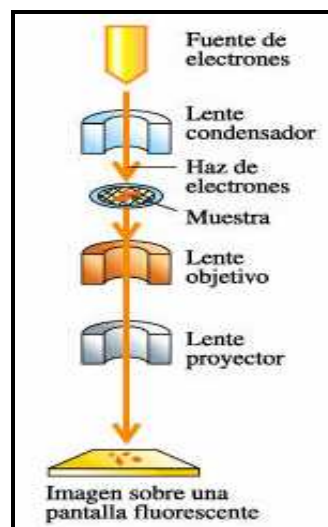


Fig. 3.1. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

El espécimen no debe ser más que unos cuantos cientos de nanómetros en espesor, y es usualmente en forma de disco con un diámetro de 3 mm. El espécimen está localizado entre las piezas del lente objetivo. La combinación de los lentes objetivo y los lentes proyectores proveen al sistema una magnificación total de alrededor de 10^6 .

Las muestras para TEM son normalmente en forma de disco ultradelgado, preparadas por corte, pulido mecánico, o disolución química, seguido por electro-pulido (por metales conductores), pulido químico (por semiconductores o cerámicos) o molido por un haz de iones, incluyendo el haz de iones enfocados mecánicamente. Los polvos pueden ser triturados y dispersados sobre una película de apoyo amorfa sobre una rejilla metálica circular^[51].

3.1.2 Energía de Dispersión de rayos X (EDX)

Un microscopio electrónico emplea un haz de electrones enfocado (concentrado) para actuar recíprocamente con los átomos de una muestra. Como el haz de electrones desplaza a los de la muestra, el equipo de detección convierte los electrones dispersados por el haz en una imagen microscópica, el fenómeno que ocurre en esta interacción, es la generación de rayos X característicos.

Con el fin de volver al átomo a su estado normal, un electrón de un nivel atómico exterior brinca o cae a la vacante en el nivel interior, este brinco causa la pérdida de una cantidad específica de energía, es decir, la diferencia de energía entre el nivel con una vacante y el nivel que contribuye con el electrón. Esta energía es dada en forma de radiación electromagnética, rayos-X. Dado que los niveles de energía en todos los

elementos son diferentes, específico del elemento, los rayos-X generados son característicos.

Los átomos que han sufrido la ionización en un nivel inferior se han promovido a un estado excitado por el haz de electrones primario, y se relaja cuando los electrones de niveles superiores pasan al nivel donde está la vacante. Este proceso causa la liberación del exceso de energía entre los niveles energéticos de los electrones implicados en la transición (ΔE), produciendo un taladro de electrones de baja energía (100-1000eV), o rayos-X, o fotones visibles de longitudes de onda $\lambda = hc/\Delta E$. El campo de los electrones taladro es pequeño, excepto en el caso de los elementos ligeros, y es extremadamente útil para el análisis de superficie. La energía y la longitud de onda emitida de los rayos-x, son característicos del átomo en cuestión, siendo usados para en un análisis elemental^[51].

3.2 Morfología

La caracterización física de los materiales desarrollados, permite conocer el tamaño de las partículas que es un parámetro importante de un material nanoestructurado. A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas.

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

En general el principio de la microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés) es similar a la de SEM, excepto que el detector de electrones está localizado por debajo del espécimen de TEM. La pequeña sonda (del orden de Angstrom), producido por los FEGs y un sistema de lentes objetivos condensadores, escanea la muestra y la señal se observa como imagen en un monitor. La resolución es determinada

principalmente por el diámetro de la sonda, el cual es usualmente del orden de nanómetros, aunque desarrollos recientes en la corrección de la aberración esférica en la lente que forma la sonda a mostrado una resolución de sub-Angstrom. Algunos TEMs convencionales tiene un accesorio de escaneo separado; sin embargo, TEMs dedicados a operar en condiciones de modo escaneo trabajan a alto vacío. Las imágenes por STEM en campo brillante emplea un detector axial para reconocer los electrones dispersados con un ángulo relativamente pequeño, y son imágenes obtenidas por contraste de la difracción. Las imágenes por STEM en campo oscuro son esencialmente incoherentes, emplea un detector anular para reconocer los electrones dispersados con un ángulo grande. La imagen de los electrones de ángulos anulares mayores de campo oscuro (HAADF, por sus siglas en ingles) la intensidad es aproximadamente proporcional al cuadrado del número atómico (llamado contraste Z) y es por lo tanto muy útil para el mapeo de fases en alta resolución^[51].

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es sumamente útil para obtener imágenes de una superficie y microestructuras sub-superficiales. En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de la instrumentación básica de un equipo de SEM.

La fuente de electrones usualmente de tungsteno o filamento de LaB_6 , sin embargo los FEGs se hacen cada vez más necesarios para obtener imágenes de alta resolución. El voltaje de aceleración es usualmente entre 1 y 30 kV. Para voltajes pequeños pueden ser empleadas fuentes de LaB_6 de alto brillo o FEG y estas fuentes a menudo son empleadas para incrementar a detalle la superficie y evitar la carga de la muestra y la pobre o nula conducción de la muestra.

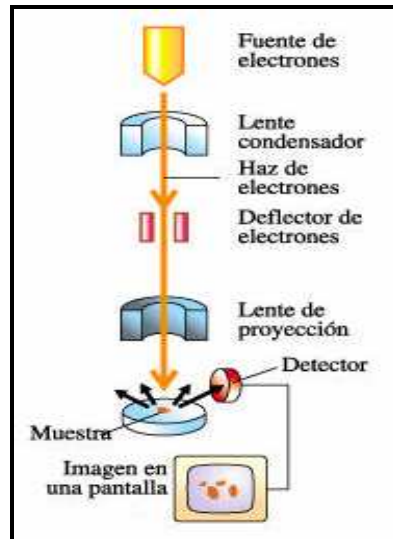


Fig. 3.1. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

En SEM, dos o más lentes condensadores son usados para de-magnificar el cruce producido por la fuente, el cual los lentes objetivo enfocan la sonda de electrones sobre la muestra de modo que la parte final de la sonda tiene un diámetro entre 2 a 10 nm. La apertura objetivo está limitada por la dispersión angular de los electrones.

EL haz enfocado escanea a través de la superficie de la muestra en dos dimensiones, con el haz que pasa por el eje óptico de los lentes objetivo; mientras tanto, un detector apropiado monitorea los electrones secundarios u otra señal, como los electrones retrodispersados o rayos X, ellos son emitidos por cada punto de la superficie. Simultáneamente, emplea el mismo generador de barrido, lo escaneado por el haz que se observa en el monitor. La intensidad de cada pixel sobre el monitor es controlado por un amplificador de salida del detector seleccionado y es directamente relacionado con la intensidad de emisión de la interacción seleccionada del punto correspondiente sobre la superficie de la muestra^[51].

3.3 Electroquímica

La caracterización de un electro-catalizador puede determinarse con la ayuda de mediciones electroquímicas estacionarias o no estacionarias, puede ser a potencial controlado o corriente controlada. Entre las técnicas no estacionarias que más comúnmente se emplea está la de un barrido lineal de potencial. A continuación se describen las técnicas empleadas en este trabajo de investigación.

3.3.1 Voltamperometría

La voltamperometría engloba un grupo de métodos electro-analíticos en los cuales la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, obtenidas en condiciones que favorecen la polarización de un electrodo indicador o de trabajo. Históricamente, la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, que es un tipo particular de voltamperometría, descubierta por el químico checo Jaroslav Heyrosky a principios de 1920. La técnica es utilizada ampliamente por los químicos inorgánicos, los fisicoquímicos y los bioquímicos con objetivos no analíticos que incluyen estudios fundamentales de procesos de oxidación y reducción en diversos medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados. La técnica voltamperométrica originalmente presentaba una serie de dificultades que la hicieron poco menos que ideal para su uso con fines analíticos, y generaba resultados difíciles de interpretar. Con el surgimiento de amplificadores operacionales rápidos, estables y de bajo costo, se resolvieron algunos problemas. Las investigaciones sobre nuevos enlaces, como métodos de incrementos de potencial, Voltamperometría de barrido de potencial, Voltamperometría de corriente alterna con detección de fase (CA), métodos

hidrodinámicos y Voltamperometría de redisolución, demostraron la utilidad de los métodos voltamperométricos.

La Voltamperometría es un medio analítico muy poderoso y está entre las técnicas más sensibles que se dispone; se usa de manera rutinaria para la determinación de sustancias electro-activas a niveles de concentración por debajo de las partes por millón (ppm). Es posible tener tiempos de análisis de segundos. La posibilidad de determinar simultáneamente varios analitos en un solo barrido es frecuente en los procedimientos voltamperométricos. En la Voltamperometría se aplica a una celda electroquímica, que contiene un electrodo, una señal de excitación que es un potencial variable. La señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica, en la cual se basa el método. La forma de cuatro de las señales de excitación más comúnmente utilizadas en Voltamperometría se muestra en la figura 3.3. La señal de excitación clásica es el barrido lineal que se muestra en la gráfica 3.3a, en la que el barrido de potencial de DC aplicado a la celda aumenta linealmente en función del tiempo. Las figuras 3.3b y 3.3c son señales de excitación por impulsos.

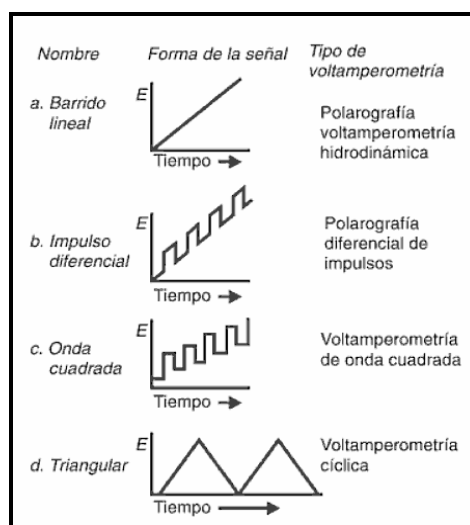


Figura 3.3. Principales señales empleadas, a) barrido lineal; b) impulso diferencial; c) onda cuadrada; d) onda triangular.

Las intensidades de corriente se miden a diferentes tiempos, durante la vida de estos impulsos. Con la onda en forma triangular que se muestra en la figura 3.3d, el potencial se cicla entre dos valores, primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces, registrándose la intensidad de corriente en función del tiempo^[52].

3.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por su siglas en inglés), es un método electroquímico empleado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”.

Los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en el equilibrio o en estado estacionario. La perturbación que más frecuentemente se emplea es sobre un potencial aplicado, siendo esta perturbación de la forma sinusoidal: $V_t = V_o \cdot \text{sen}(2\pi f \cdot t)$, donde V_t es el

potencial aplicado en un tiempo t , V_o es la amplitud máxima del potencial y f es la frecuencia en Hertz (Hz), La respuesta en corriente obtenida también es sinusoidal a la misma frecuencia pero desplazada en fase: $I_t = I_o \cdot \text{sen}(2\pi f \cdot t + \Phi)$, donde I_t es la corriente a un determinado tiempo t , I_o es la amplitud de la corriente y Φ es el desplazamiento de fase de la corriente frente al potencial aplicado.

La impedancia^[53] se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} \quad (3.1)$$

y a partir de esta definición, se observa que la impedancia tiene una magnitud $Z_o = V_o/I_o$ y una fase Φ , y en notación compleja tiene la forma:

$$Z = Z_o (\cos \Phi + j \cdot \text{sen} \Phi) = Z' + jZ'' \quad (3.2)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$ y Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia.

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se representan principalmente en dos formas, mediante los llamados diagramas de Nyquist o bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria contra la real de la impedancia, estos diagramas son muy útiles para la obtención de parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que se presenta no está completa puesto que no se puede saber la frecuencia a la que se midió al valor de impedancia, por lo que habría que etiquetar los datos con los valores de frecuencia a los que se han obtenido. Por su parte el diagrama de Bode suele representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia contra el

logaritmo de la frecuencia, aunque a veces se representa el logaritmo de la parte real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia, en cualquier caso, el diagrama de Bode si representa toda la información mediante las mediadas de impedancia.

Para facilitar el análisis de los datos de impedancia, esto se realiza mediante la obtención de un circuito equivalente que reproduzca el espectro obtenido experimentalmente. Estos circuitos están formados por elementos eléctricos como resistencias, condensadores, etc. Que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre el electrodo de referencia y el de trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo de trabajo/disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso fadaraico.

En la figura 3.4 se muestra a modo de ejemplo algunos diagramas de Nyquist y su respectivo elemento o elementos en un circuito equivalente, en la 3.4a se muestra que sólo se tiene un punto fuera del origen su elemento equivalente es una resistencia, en la 3.4b se obtiene una línea recta sobre el eje Z'' a partir del origen su elemento equivalente es un capacitor, la figura 3.4c se obtiene una línea recta sobre el eje Z' sus elementos equivalentes son una resistencia en serie con un capacitor, y en la figura 3.4d se tiene un semicírculo sobre el eje Z' con inicio en el origen su elementos equivalentes son un capacitor en paralelo con una resistencia.

En la figura 3.5 se muestra el diagrama de Nyquist y su circuito equivalente de una celda electroquímica en la que se produce una reacción faradaica simple $O + ne^- \rightarrow R$, que no es controlada por la transferencia de materia. Como se puede observar el circuito equivalente consiste en una resistencia R_e ; correspondiente a la resistencia del electrolito en serie con la

combinación en paralelo de la capacitancia C_{dl} , correspondiente a la doble capa y una resistencia R_{ct} que corresponde a la impedancia faradaica de la reacción.

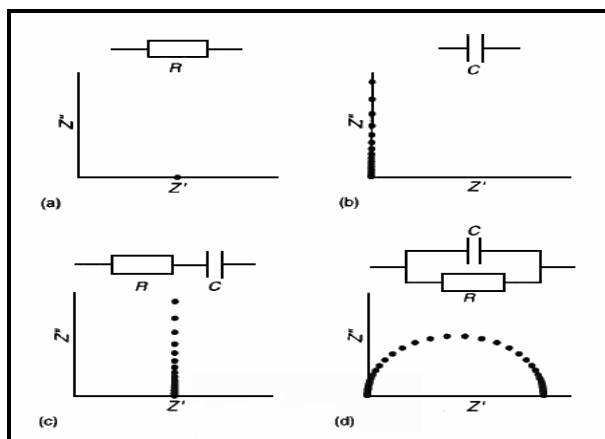


Figura 3.4. Diagramas de Nyquist y su respectivo circuito equivalente.

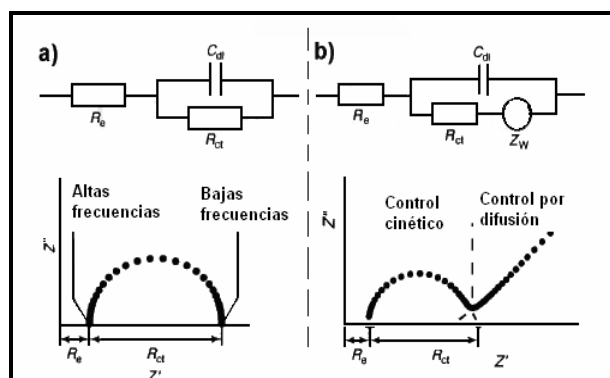


Figura 3.5 Diagrama Nyquist y su respectivo circuito equivalente de un proceso simple, a) sin difusión y b) con difusión.

Al tener en cuenta un proceso de difusión el diagrama de Nyquist se hace más complejo como se observa en la figura 3.5b apareciendo en la zona de bajas frecuencias una respuesta lineal con una pendiente cercana a 45° . Para describir este efecto de la difusión se añade un nuevo elemento al circuito equivalente, conocido como Warburg infinito, que depende tanto de las concentraciones y el coeficiente de difusión de la especie oxidada y reducida, como el número de electrones involucrados en la reacción ó del área del electrodo. Este elemento tiene como característica que tanto la parte imaginaria como la

real tienen el mismo valor por lo que en un diagrama Nyquist es una línea recta con ángulo de fase de 45° ^[54].

La espectroscopía de impedancia puede proporcionar una nueva visión concerniente a la electrooxidación de alcoholes. En el presente estudio, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia para el análisis de electro-oxidación de un alcohol sobre un catalizador soportado en carbón. Un apropiado modelo de reacción hace posible la obtención de parámetros cinéticos a partir del espectro de impedancia.

En este capítulo se describió brevemente el principio de las técnicas de TEM, STEM y SEM que se emplearon en la caracterización de los materiales sintetizados, así como de las técnicas para la caracterización electroquímicas en el desarrollo de este trabajo. En el siguiente capítulo se describe el desarrollo experimental que se realizó para la obtención del material catalítico.

CAPÍTULO IV

Desarrollo experimental

En este capítulo se describe como se realizó la síntesis de catalizador Au-Pt-Rh vía coloide, también la técnica para soportar en carbón Vulcan XC-72R las nanopartículas y el sistema electroquímico que se empleó para su caracterización.

4.1 Síntesis del sistema ternario Au-Pt-Rh (1:4:20)

La síntesis del sistema ternario oro/platino/rodio (Au-Pt-Rh) vía coloidal se realizó mediante un proceso de alcohol-reducción asistida por irradiación de microondas mediante un reactor CEM, las sales metálicas empleadas fueron; ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de rodio ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y como agente protector y para evitar el aglutinamiento de las partículas se empleó polivinilpirrolidona (PVP) de Aldrich.

El disolvente empleado fue agua desionizada con etanol en relación (1:1, v/v), primero se preparó el sistema bimetálico Au-Pt, se pesó 1 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 4.8 mg de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 50 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, seguido se le agregaron 13.1 mg de PVP, la relación molar entre Au-Pt es de 1:4^[55], la relación molar del PVP (la unidad monomérica $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$) con respecto al oro fue de 40^[56], de esta solución se tomaron 5 mL y se depositaron dentro de una celda de reacción, que se colocó en el reactor de microondas CEM como se muestra en la figura 4.1, en el cual se programó las condiciones experimentales como la temperatura, potencia y el tiempo requerido para que ocurra la reacción de interés.



Figura 4.1. Equipo de microondas “Discover LabMate”.

Después se sintetizaron las nanopartículas de Rh tal y como se describe a continuación: se pesaron 12.72 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 13.1 mg de PVP, se disolvieron en 50mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, de igual forma se midieron 5 mL de este sistema y se depositaron en una celda de reacción y se colocó dentro del reactor de microondas.

El equipo de microondas tiene dos modos de operar: abierto o cerrado, cuando se desea incrementar la presión interna de la celda de reacción, para la síntesis de las nanopartículas se realizaron a modo cerrado.

La temperatura a la que se realizó la síntesis de los sistemas Au-Pt y Rh fue a 90°C y con un tiempo de irradiación de microondas de 5 minutos, con este tiempo es suficiente para obtener las nanopartículas metálicas en ambos sistemas, y alcanzando una presión de 47 psi dentro de la celda de reacción. En la figura 4.2 se muestran fotografías antes y después de la irradiación de microondas.

Se observa claramente un viré en los sistemas coloidales, para el sistema Au-Pt cambia de un color ligeramente amarillo (figura 4.2a) a café (figura 4.2b) y el sistema Rh (figura

4.2c) de un color ligeramente rojo a café oscuro (figura 4.2d), en base a lo reportado en la literatura este vire corresponde a la formación de las nanopartículas metálicas^[56].

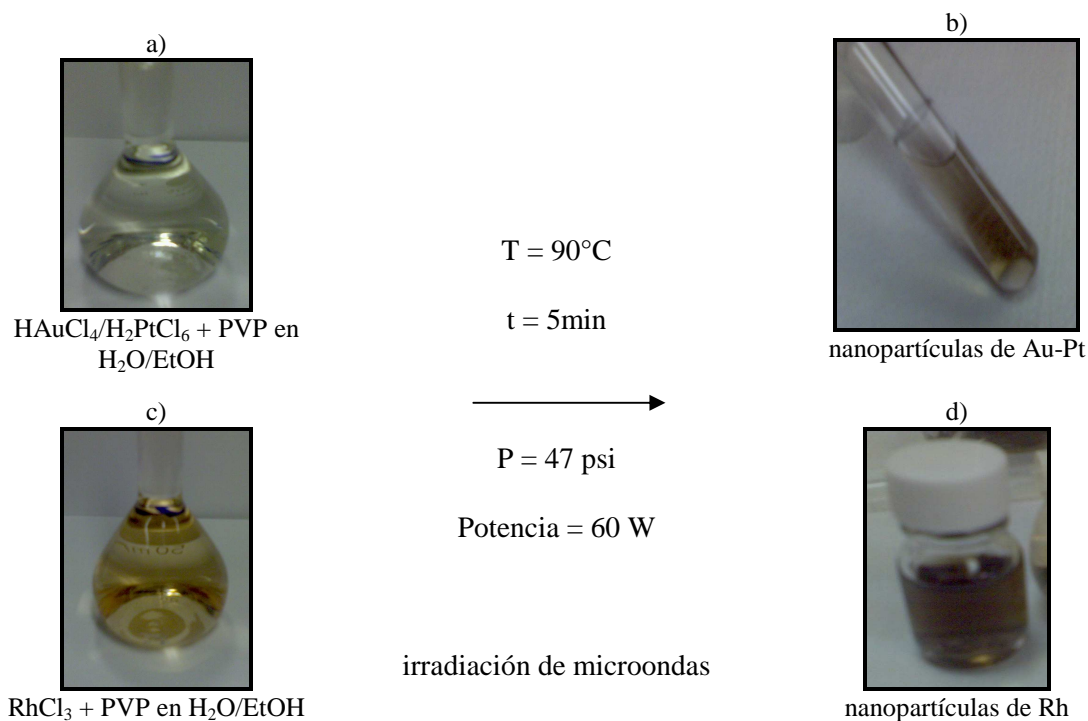


Figura 4.2. Fotografías de los sistemas coloidales antes y después de la irradiación de microondas.

Para obtener el sistema ternario Au-Pt-Rh sólo se mezclaron 5 mL del sistema Au-Pt y 5 mL de Rh y se dejaron en agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente.

4.2 Soporte del sistema ternario

El soporte de las partículas metálicas desempeña un papel muy importante en la eficiencia de los materiales nanoestructurados, las nanopartículas sintetizadas se soportaron en carbón Vulcan XC-72R, la técnica del soporte se realizó como sigue: a) se pesó 1 mg de carbón Vulcan XC-72R y se le adicióno 1 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% en peso, para formar grupos funcionales en la superficie del carbón e incrementar la dispersión de las partículas, la mezcla se homogenizó mediante agitación durante 5 minutos en un baño ultrasónico, b) el peróxido de hidrógeno se evaporo a una temperatura de 40°C, seguido se

adicionó 1 mL de la dispersión coloidal del sistema ternario, c) seca la muestra, se le dio un tratamiento térmico en atmosfera de nitrógeno a una temperatura de 350°C, en este paso se completa el soporte.

4.3 Preparación de la tinta catalítica del sistema ternario

Soportado el material sintetizado en carbón, se procedió a realizar una tinta empleando como disolvente 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$ de Aldrich), para poder manipular a las nanopartículas soportadas, la tinta se preparo de la siguiente manera: a) soportado el material se le adicionaron 5 gotas de 2-propanol y 10 μL de nafion[®] líquido al 5% en peso, b) la mezcla se puso en agitación durante 30 minutos en un baño ultrasónico, c) con la ayuda de una micropipeta se toma un volumen de 5 μL y se deposita en una punta para electrodo de disco rotatorio, de superficie circular con un área de 0.16 cm^2 , d) se dejó secar la tinta catalítica para formar una película delgada, como se observa en la figura 4.3, en donde se muestra una punta para electrodo de disco rotatorio (EDR) con la película a partir de la tinta.

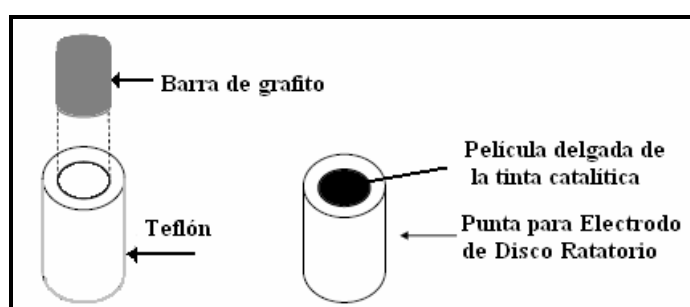


Figura 4.3. Punta para EDR con la tinta catalítica.

Realizado el paso (d) se procede a montar una celda abierta a tres electrodos y evaluar electro-químicamente al sistema ternario, mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio.

4.4 Sistema electroquímico empleado para la caracterización catalítica del sistema ternario

Para realizar la evaluación de los materiales sintetizados se realizó en un equipo Potenciostato/Galvanostato (Solartron SI 1287), con una celda electroquímica abierta a tres electrodos (figura 4.4), donde se muestra el sistema electroquímico, empleando al electrodo de disco rotatorio (EDR) como electrodo de trabajo, una barra de grafito como electrodo auxiliar o contra-electrodo y un electrodo de referencia de sulfato de mercurio saturado (ESS, $E^{\circ} = 0.65$ V con respecto al electrodo normal de hidrogeno ENH), el electrolito soporte empleado fue ácido sulfúrico a 0.5M (H_2SO_4).

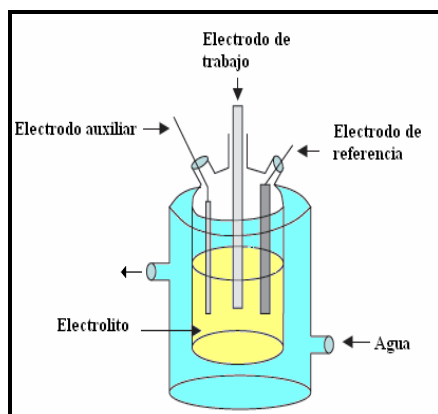


Figura 4.4. Sistema electroquímico empleado a tres electrodos

En el caso del estudio de la reducción de oxígeno tanto para el sistema binario Au-Pt/C y ternario Au-Pt-Rh/C se empleó como contra-electrodo una malla de platino y para el estudio de la oxidación de metanol se utilizó una barra de grafito, esto es debido a que la malla de platino adsorbe al monóxido de carbono CO, formado por algún paso intermedio en la reacción de oxidación del metanol.

En este capítulo se describió la síntesis de las partículas metálicas de tamaño nanométrico a partir de sus sales precursoras, así también el procedimiento que se realizó

para soportar las partículas metálicas y se ilustró el sistema electroquímico que se emplea en la caracterización electroquímica. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Las nanopartículas sintetizadas vía coloidal se caracterizaron estructuralmente mediante la técnica de TEM, con la cual se determinó el tamaño de las partículas y su distribución. También se emplearon las técnicas de STEM y SEM para observar la morfología de las partículas. La caracterización de la actividad catalítica fue mediante las técnicas de voltamperometría e impedancia electroquímica.

5.1 Estudio nanométrico del catalizador sintetizado

Las nanopartículas sintetizadas vía coloide, fueron caracterizadas en tamaño y distribución mediante la técnica de microscopía de transmisión. Se tomó un volumen de 5 μL del sistema coloidal que contiene las partículas sintetizadas y se soportó en una rejilla de cobre para TEM, se dejó evaporar el disolvente completamente y se procedió a analizar la muestra. En la figura 5.1a se muestra una imagen de TEM donde podemos observar puntos más oscuros indicando la presencia de partículas provenientes de la síntesis del sistema Au-Pt (1:4).

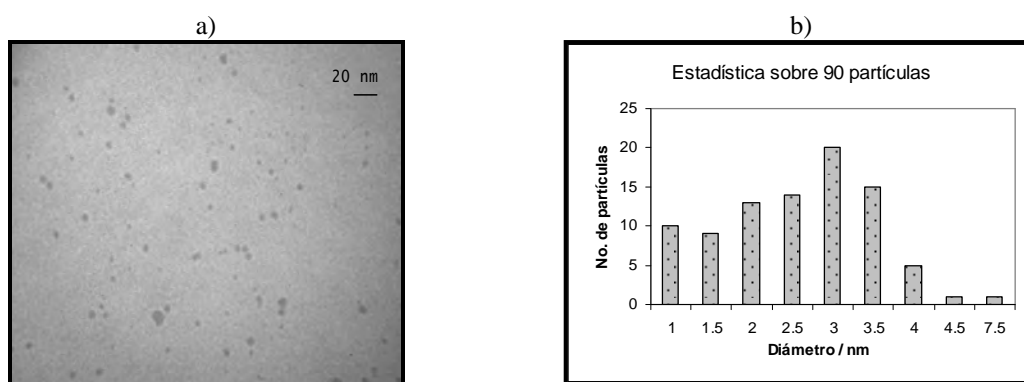


Figura 5.1. Nanopartículas provenientes del sistema Au-Pt (1:4) y su distribución de tamaños.

Además, se puede observar una buena dispersión de las partículas que en su mayoría son esféricas, puesto que no se observa una capa continua. La distribución de tamaño de estas partículas sintetizadas se muestran en la figura 5.1b, donde el promedio calculado es de 2.6 ± 1.0 nm, siendo un buen tamaño de las partículas metálicas, de acuerdo a lo reportado en la literatura^[57], donde se menciona que partículas con un tamaño menor a 10 nm favorecen la actividad electro-catalítica en sistemas de conversión y almacenamiento de energía.

Para el sistema ternario Au-Pt-Rh(1:4:20) sintetizado, también se realizó una caracterización en tamaño y distribución de las partículas, de la misma manera en que se realizó para el sistema binario. En la figura 5.2a se muestra la imagen de TEM de las partículas obtenidas del sistema ternario, en donde los puntos más oscuros son las partículas metálicas sintetizadas. A comparación del sistema binario, también presentan una dispersión buena, aunque en la imagen se ven algunos puntos más intensos que pueden ser una acumulación de partículas.

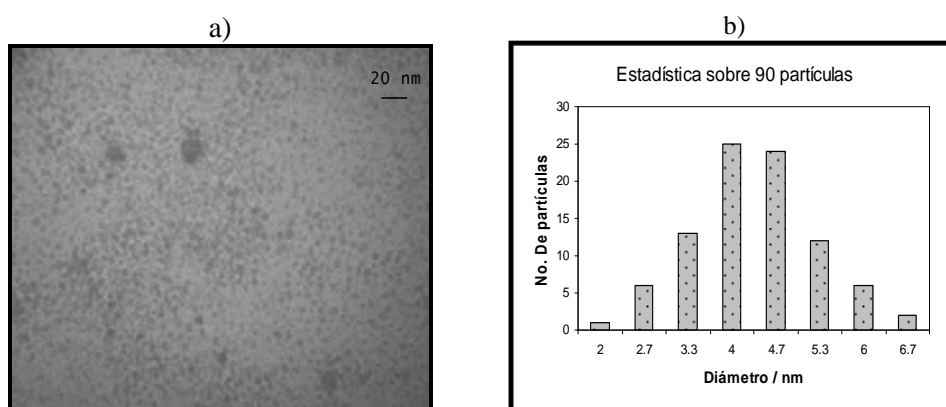


Figura 5.2. Nanopartículas de Au-Pt-Rh (1:4:20) y su distribución de tamaños.

El tamaño medio de este sistema ternario fue de 4.4 ± 1.0 nm (figura 5.2b). Se observa que al incorporar las partículas de rodio al sistema binario el diámetro de las partículas incrementa.

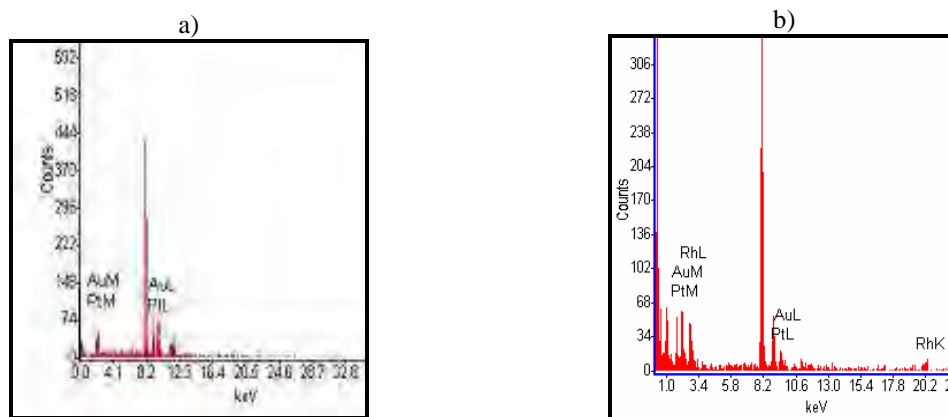


Figura 5.3. Análisis mediante EDX de las nanopartículas de los sistemas sintetizados, a) Au-Pt y b) Au-Pt-Rh.

A las muestras se les realizó un análisis elemental con la ayuda de la herramienta de energía de dispersión de rayos-X (EDX) incorporada al equipo de TEM, para comprobar la presencia de los elementos en las partículas sintetizadas y posibles contaminantes, así como cuantificación en porcentaje atómico de material catalítico.

En la figura 5.3, se muestran los espectros de EDX para el sistema binario (5.3a) y para el sistema ternario (5.3b), en donde se observa la presencia de los elementos Au, Pt y Rh que son los materiales sintetizados, el análisis se realizó en una zona determinada de la muestra. Las señales más intensas en la figura 5.3a y 5.3b (alrededor de 8.2 keV corresponde al cobre), material base de la rejilla donde se depositaron las partículas sintetizadas. El porcentaje atómico encontrado mediante EDX para ambos sistemas sintetizados se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Porcentaje atómico de los sistemas sintetizados.

Sistema	Elemento	%Atómico	Total
Au-Pt	Au	43.5	100.0
	Pt	56.5	
Au-Pt-Rh	Au	39.3	100.0
	Pt	43.8	
	Rh	16.9	

Con el análisis mencionado podemos ver que el método de síntesis de las nanopartículas vía coloidal por alcohol-reducción asistido por microondas se obtuvo buen tamaño de partícula, una buena dispersión y un alto rendimiento en la reducción química de los precursores.

Los materiales sintetizados también se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión y barrido STEM, donde se pudo observar nuevamente el buen tamaño de las partículas metálicas, así como una buena distribución de los materiales sintetizados vía coloidal. En la figura 5.4 se muestran las imágenes de STEM para los sistemas Au-Pt(a) y Au-Pt-Rh(b).

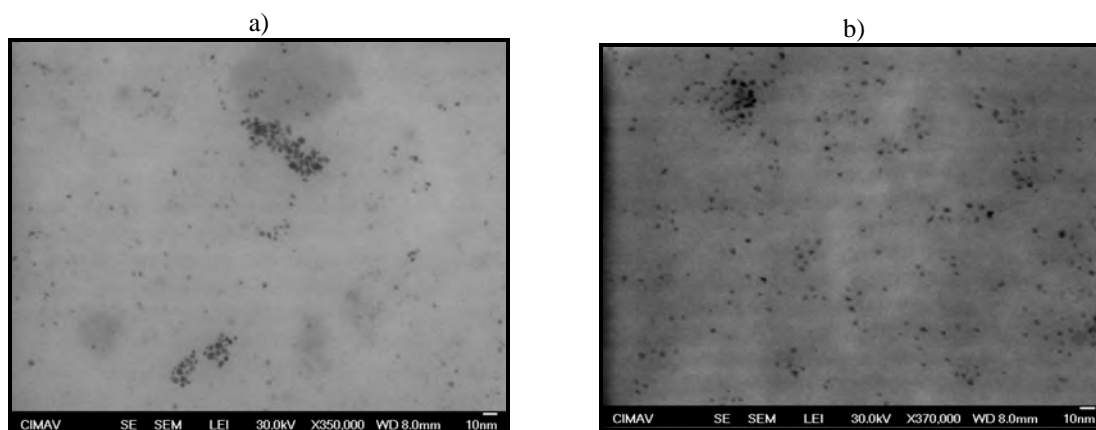


Figura 5.4. Imágenes mediante STEM de las partículas sintetizadas, a) Au-Pt y b) Au-Pt-Rh.

Se observa en la figura 5.4, que hay muy buena dispersión así como un tamaño menor a 10 nm de las partículas bimetálicas (a) y trimetálicas (b) sin estar soportadas en carbón Vulcan (XC-72R), para esta caracterización se empleó las mismas rejillas de cobre que se emplearon en TEM, que contenían al sistema binario y ternario sintetizados.

5.2 Actividad catalítica de las nanopartículas

Los materiales coloidales Au-Pt (1:4) y Au-Pt-Rh (1:4:20), se soportaron en carbón Vulcan (XC-72R), para tener una mayor conductividad eléctrica y una buena dispersión de las partículas catalíticas y caracterizar su actividad electroquímica. Las partículas soportadas en carbón (tinta catalítica), con una micropipeta se tomó una gota y se depositó sobre un vidrio (1.0 cm²) que previamente fue recubierta con una capa de aluminio para cubrir sus imperfecciones superficiales, se dejó secar la tinta y se procedió a analizar las muestras mediante SEM, en la figura 5.5 se muestran las imágenes obtenidas.

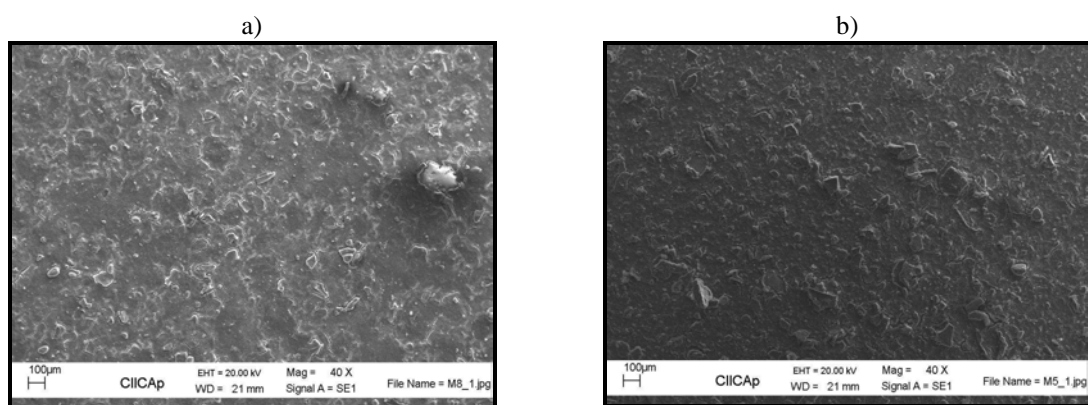


Figura 5.5. Imágenes mediante SEM de las partículas sintetizadas, a) Au-Pt/C y b) Au-Pt-Rh/C

En la figura 5.5 se observa la textura superficial de los materiales soportados en carbón Vulcan (XC-72R), para el sistema Au-Pt/C (figura 5.5a) y el sistema Au-Pt-Rh/C (figura 5.5b), en las cuales de las zonas brillantes es el material sintetizado, que ésta expuesto para

hacer su función de electro-catalizador, en base a estas imágenes se puede verificar que la técnica que empleamos para soportar las partículas en carbón es apropiada, dado que se forma una película uniforme.

Realizada la caracterización de las partículas sintetizadas Au-Pt(1:4) y Au-Pt-Rh(1:4:20) estructural y morfológica, se procedió a evaluar su actividad catalítica de los sistemas, primero en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y después en la reacción de oxidación de metanol (ROM), de acuerdo como se indico en la sección 4.4.

La evaluación catalítica en la RRO del sistema binario y ternario se realizo mediante la técnica de voltamperometría lineal, a una velocidad de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, las partículas sintetizadas y soportadas en carbón Vulcan (XC-72R), se evaluaron en un electrodo de disco rotatorio (EDR) a diferentes velocidades de rotación, para evaluar la respuesta del catalizador. Previo al barrido lineal se burbujeo oxígeno de alta pureza al seno del electrolito durante 20 minutos.

En la figura 5.6 se muestran la respuesta obtenida potencial-corriente en la reacción de reducción correspondiente al sistema Au-Pt/C (figura 5.1a) a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 y 800 rpm. A velocidades mayores de rotación, no se observa un incremento en la corriente generada, lo que indica que ha alcanzado el límite de control por transporte y transferencia de masa hacia la zona de electro-catálisis. El sistema Au-Pt/C muestra una buena actividad en la RRO (figura 5.6a), obteniendo una corriente de $10.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a una velocidad de rotación de 800 rpm y el umbral del proceso cinético aparece alrededor de 0.75V (ENH).

En la figura 5.6b se muestra la zona en donde se determino la pendiente de Tafel, a partir de está se determinaron algunos parámetros cinéticos de importancia para la reducción de oxígeno, comparando la respuesta obtenida por el sistema Au-Pt/C contra el catalizador de platino (Pt/C, al 10% en peso sobre carbón Vulcan (XC-72R), disponible comercialmente por Powered by Electrochem, In.

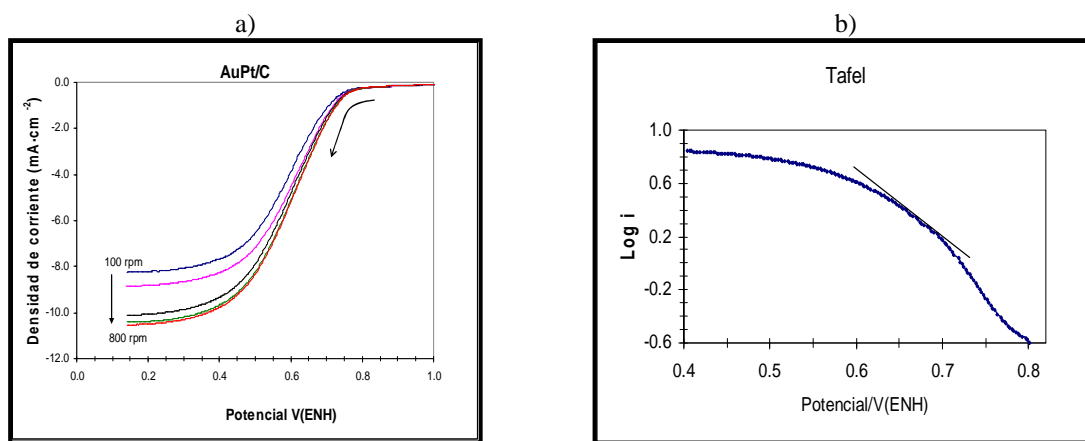


Figura 5.6. Voltamperograma donde se muestra la reducción de oxígeno sobre Au-Pt/C (a), y la zona donde se determino la pendiente de Tafel (b).

En la figura 5.7a se observa la respuesta potencial-corriente para la reacción de reducción de oxígeno sobre Pt/C comercial y en la figura 5.7b se muestra la zona en donde se determinó la pendiente de Tafel, donde se determinaron los parámetros cinéticos.

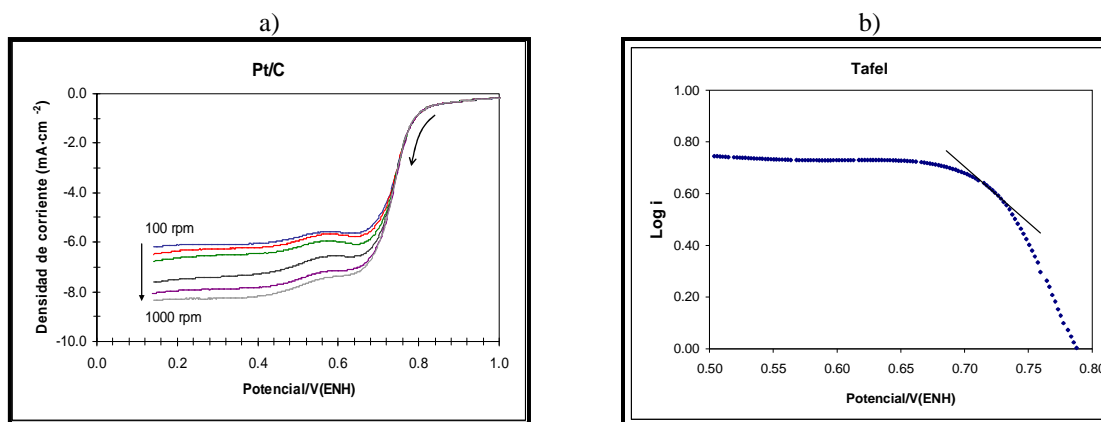


Figura 5.7. Voltamperograma donde se muestra la reducción de oxígeno sobre Pt/C comercial (a), y la zona donde se determinó la pendiente de Tafel (b).

En el caso del catalizador de Pt/C comercial, se obtiene una corriente a 1000 rpm de $8.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el umbral de inicio de reacción de reducción de oxígeno es alrededor de 0.78 V (ENH).

De la misma manera en que se evaluó el catalizador comercial Pt/C y el catalizador Au-Pt/C en la reacción de reducción de oxígeno, el sistema Au-Pt-Rh/C se evaluó para mencionada reacción. En la figura 5.8, se muestra la respuesta obtenida para la reducción de oxígeno del sistema ternario.

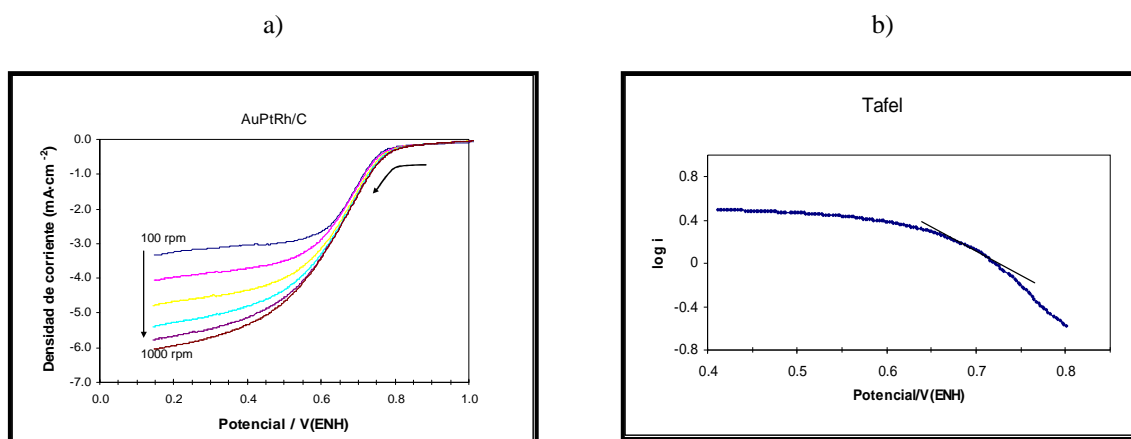


Figura 5.8. Voltamperograma donde se muestra la reducción de O_2 sobre Au-Pt-Rh/C comercial (a), y la zona donde se determinó la pendiente de Tafel (b).

En el caso del sistema ternario se trabajó hasta una velocidad de 1000 rpm (figura 5.8a) y se obtuvo una corriente de $6.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un umbral de inicio de reacción de reducción de oxígeno de 0.77 V (ENH). En la figura 5.8b se muestra la zona donde se determinó la pendiente de Tafel y se obtuvieron algunos parámetros cinéticos.

La reducción electroquímica de oxígeno sobre platino puro en medio ácido ha sido ampliamente investigada, este metal es el catalizador elegido para ser empleado en el cátodo de una celda de combustible de baja temperatura. Sobre el platino, el oxígeno se

reduce electro-químicamente para formar agua^[58]. En reacciones electroquímicas la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se presenta como la etapa determinante, dependiendo de la lentitud relativa. En las curvas de polarización en estado estacionario (figura 5.8a), se pueden apreciar 3 zonas^[59], una a bajos sobre-potenciales entre 0.8 y 0.6 V (ENH), en donde la transferencia de electrones es lenta en relación al transporte de masa y esta etapa lenta es la determinante del proceso global. Una segunda zona a altos sobre-potenciales, entre 0.3 y 0.1 V (ENH), se observa una variación de la densidad de corriente de saturación ó límite con la velocidad de rotación, en esta zona la transferencia de electrones es la etapa más rápida y el proceso está controlado por el transporte de oxígeno vía difusión a la superficie del electrodo. La última zona que se observa a potenciales entre 0.6 a 0.3 V (ENH) presenta un control mixto.

Si denotamos como i_k la densidad de corriente controlada por la transferencia de carga, i_L la densidad de corriente controlada por la transferencia de masa a través del electrolito, por lo tanto la densidad de corriente total estará expresada por la relación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{nkFC_{O_2}^b} + \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (5.1)$$

La expresión anterior es conocida como ecuación de Koutecky-Levich (K-L), donde n es el número de electrones involucrados en la reducción, k es la velocidad de reducción del oxígeno, F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), ω es la velocidad de rotación en rpm, $C_{O_2}^b$ es la concentración de oxígeno en la solución ($1.22 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D_{O_2} es el

coeficiente de difusión del oxígeno ($1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), y ν es la viscosidad cinemática de la solución ($0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Graficando a $(i_L)^{-1}$ vs $\omega^{-1/2}$ a diferente potencial aplicado, se obtendrán líneas rectas con intercepción deferente de cero (figura. 5.9), es probable que el corrimiento en la intercepción sea causado por la presencia de Nafion^[60] dentro de la estructura del electrodo (la película delgada). En la figura 5.9a y 5.9b, las rectas de $n = 2$ y 4 electrones son las líneas teóricas de la transferencia vía indirecta y directa para el mecanismo de la reducción de oxígeno, que fueron determinadas con la ecuación de K-L.

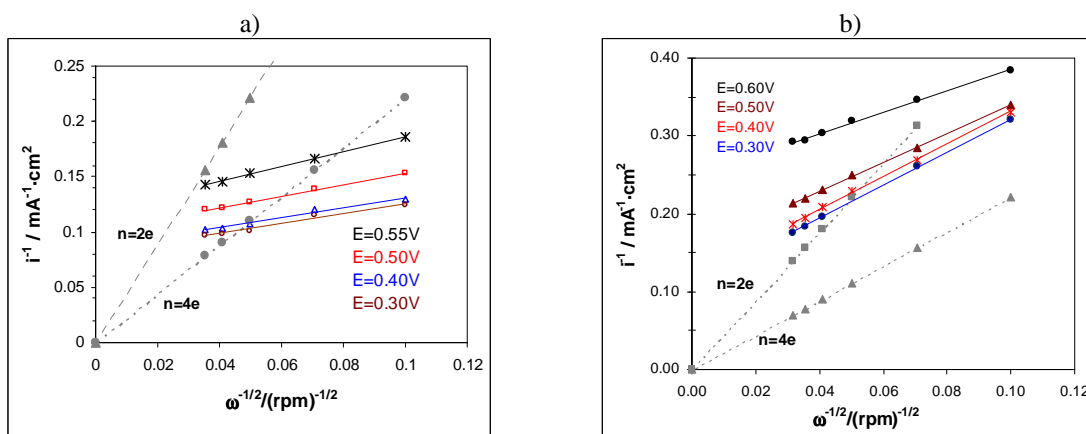


Figura 5.9. Graficas K-L para la reducción de oxígeno: a) sistema Au-Pt/C y b) sistema Au-Pt-Rh/C

En base a la zona en que caen los puntos obtenidos experimentalmente a diferentes velocidades de rotación mostrados en la figura 5.9 se observa que en el caso del sistema binario en la reducción de oxígeno para la formación de agua es por vía directa a $4e^-$ y para el caso del sistema ternario es vía indirecta a $2e^-$.

La determinación de los parámetros cinéticos se lleva a cabo, realizando correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa. En figura 5.6b, 5.7b y 5.8b se muestra el comportamiento corregido de densidad de corriente cinética-potencial, obtenida de los datos de las curvas 5.6a, 5.7a y 5.8a y empleando la ecuación 5.1 para la obtención de la corriente cinética promedio. Para el sistema binario y ternario en la figura. 5.6b y 5.8b respectivamente, se observa un comportamiento semilogarítmico entre 0.64-0.70 y 0.65-07 V (ENH) respectivamente, denominado como comportamiento de Tafel, el cual se comporta según:

$$\eta = a - b \log i \quad (5.2)$$

donde:

$$a = \frac{2.303}{\alpha n F} \log i_o \quad (5.3)$$

$$b = \frac{2.303}{\alpha n F} = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad (5.4)$$

Donde $\eta = E - E_{eq}$, es denominado sobre-potencial, el cual esta definido con respecto a una reacción específica. En el caso de la reacción de reducción de oxígeno con platino como catalizador el $E_{eq} = 1.229$ V (ENH), i es la densidad de corriente, α es coeficiente de transferencia de carga, n el número de electrones transferidos en la reacción, R la constante de gases y T es la temperatura a la que se realizó la RRO. Los parámetros n , b , α e i_o de las ecuaciones anteriores son de gran importancia en cinética electroquímica y generalmente son las variables a determinar en estudio de materiales electro-catalíticos.

En la tabla 5.2 se muestra el intervalo de potencial en donde se determinó la pendiente de Tafel (b) en mV/década de corriente, α ; que es el coeficiente de transferencia de carga,

n que es el número de electrones, η ; que es el sobre-potencial, i_o ; la corriente de intercambio, y E_{pca} es el potencial a circuito abierto, todos estos son parámetros cinéticos se obtuvieron para los sistemas Pt/C, Au-Pt/C y Au-Pt-Rh/C para la reacción de reducción de oxígeno.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos determinados para la reducción de oxígeno.

Muestra	Intervalo (V)	$-b(\text{mV}\cdot\text{Dec}^{-1})$	$n\alpha$	n	$i_o(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\text{V}(\text{ENH})$	$E_{pca}(\text{V})$
Pt/C	0.72-0.76	137	0.43	4	1.29×10^{-4}	0.37	0.66
Au-Pt/C	0.64-0.70	148	0.40	4	5.28×10^{-5}	0.45	0.76
Au-Pt-Rh/C	0.65-0.70	132	0.45	2	1.096×10^{-9}	0.97	0.79

Estos resultados nos indican que el sistema binario Au-Pt/C comparado con Pt/C comercial en la reducción de oxígeno presenta una buena actividad catalítica, además de que el valor obtenido ($n\alpha$) indica que hay una buena transferencia de carga. Para el sistema ternario indica que la reducción de oxígeno es predominante vía indirecta a $2e^-$, en base al calculado mediante la ecuación de Koutecky-Levich. Mientras que para el sistema binario y el sistema Pt/C comercial la reducción de oxígeno en vía directa a $4e^-$.

5.3 Estudio de la oxidación de metanol

La oxidación de metanol se realizó en los tres sistemas catalíticos mediante la técnica de voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0 a 1.2 V(ENH) a una velocidad de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, el sistema electroquímico empleado fue a tres electrodos, utilizando como electrolito soporte ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.5M, un electrodo de referencia (Hg/HgSO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$, $E^\circ = 0.65\text{V}$ (ENH)), una barra de carbón vítreo como contra-electrodo y como

electrodo de trabajo un (EDR), la especie a oxidar fue metanol a una concentración de 1M a temperatura ambiente.

En la figura 5.9 se muestra la respuesta de potencial-corriente para la reacción de oxidación de metanol (ROM) 1.0 M para los tres sistemas, figura 5.9a para el sistema binario Au-Pt/C (1:4), figura 5.9b para el sistema ternario Au-Pt-Rh/C (1:4:20) y la figura 5.9c para el Pt/C (comercial) al 10% peso en carbón Vulcan (XC-72R).

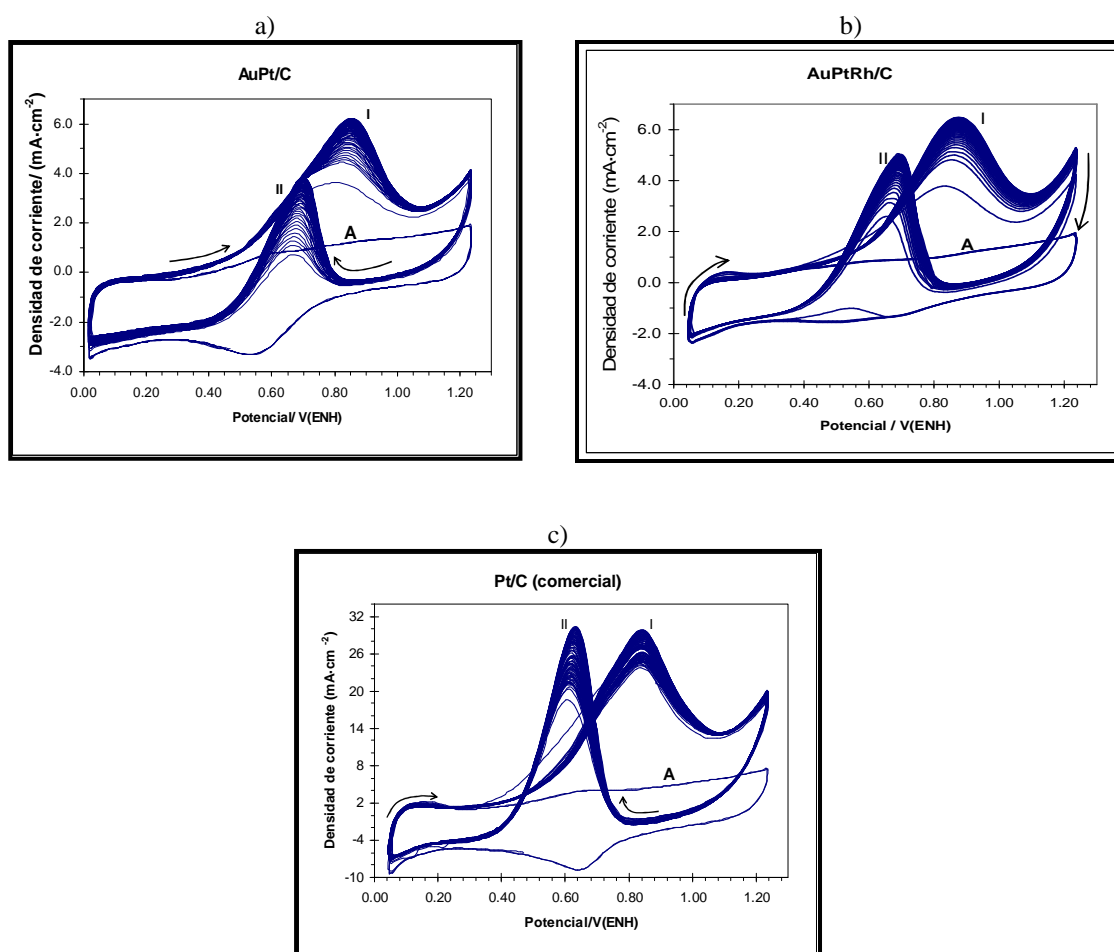


Figura 5.10. Voltamperometrías cíclicas para la oxidación de metanol 1.0 M, en los tres sistemas, a) Au-Pt/C, b) Au-Pt-Rh/C y c)Pt/C. Los picos I y II corresponden a la oxidación de metanol.

Para los tres sistemas se realizaron 100 ciclos a una velocidad de barrido de 30 mV·s⁻¹, observando que no disminuye la actividad catalítica al aumentar el número de ciclos, al

iniciar el barrido de potencial fue sin metanol en el electrolito soporte, se dejaron tres ciclos base (A) en cada sistema, el cual corresponde a la sola respuesta del carbón Vulcan (XC-72R), al terminar el tercer ciclo se le adicionaron 10 mL de metanol 1.0 M a cada sistema. En la tabla 5.3 se muestran datos de potencial (E) en donde se observa una corriente pico (i) debido a la oxidación de metanol.

Tabla 5.3. Datos cinéticos de la oxidación de metanol para los tres sistemas.

Muestra	E_i (V)	$E(I)/V$	$i(I)/mA \cdot cm^{-2}$	$E(II)/V$	$I(II)/mA \cdot cm^{-2}$	$i(II)/i(I)$
Pt/C	0.40	0.84	29.91	0.62	30.26	1.08
Au-Pt/C	0.40	0.86	6.72	0.68	1.90	0.62
Au-Pt-Rh/C	0.50	0.88	6.24	0.69	5.04	0.81

i densidad de corriente, E_i potencial de inicio de la reacción de oxidación de metanol

La respuesta cinética de oxidación de metanol sobre el sistema binario y ternario es muy buena, pues el pico de oxidación (I) a un potencial de 0.86V (ENH) y 0.88V (ENH) respectivamente, se encuentran dentro del margen de potencial comparado con el Pt/C comercial, así como un similar potencial de inicio de reacción de oxidación. Además, que la relación de corrientes pico^[61]; $i(II)/i(I)$, es menor a 1, para el sistema binario y ternario, indica que son más tolerantes al envenenamiento por adsorción de especies intermediarias.

5.4 Impedancia electroquímica

Mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica, que es un poderoso método para el estudio de reacciones, se evaluó el sistema binario y ternario en la reacción de oxidación de metanol 1.0 M, en un sistema a 3 electrodos y con un electrolito soporte de ácido sulfúrico 0.5 M. Para seleccionar el intervalo de potencial en el que se realizó el estudio de impedancia, se realizaron barridos voltamperométricos al sistema 1.0 M metanol/0.5 M

ácido sulfúrico a una velocidad de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, determinando que a 800 rpm era adecuado para este estudio. En la figura 5.10 se muestra los espectros de impedancia en el plano complejo o diagrama de Nyquist, para los sistemas binario y ternario, así como el barrido de potencial lineal.

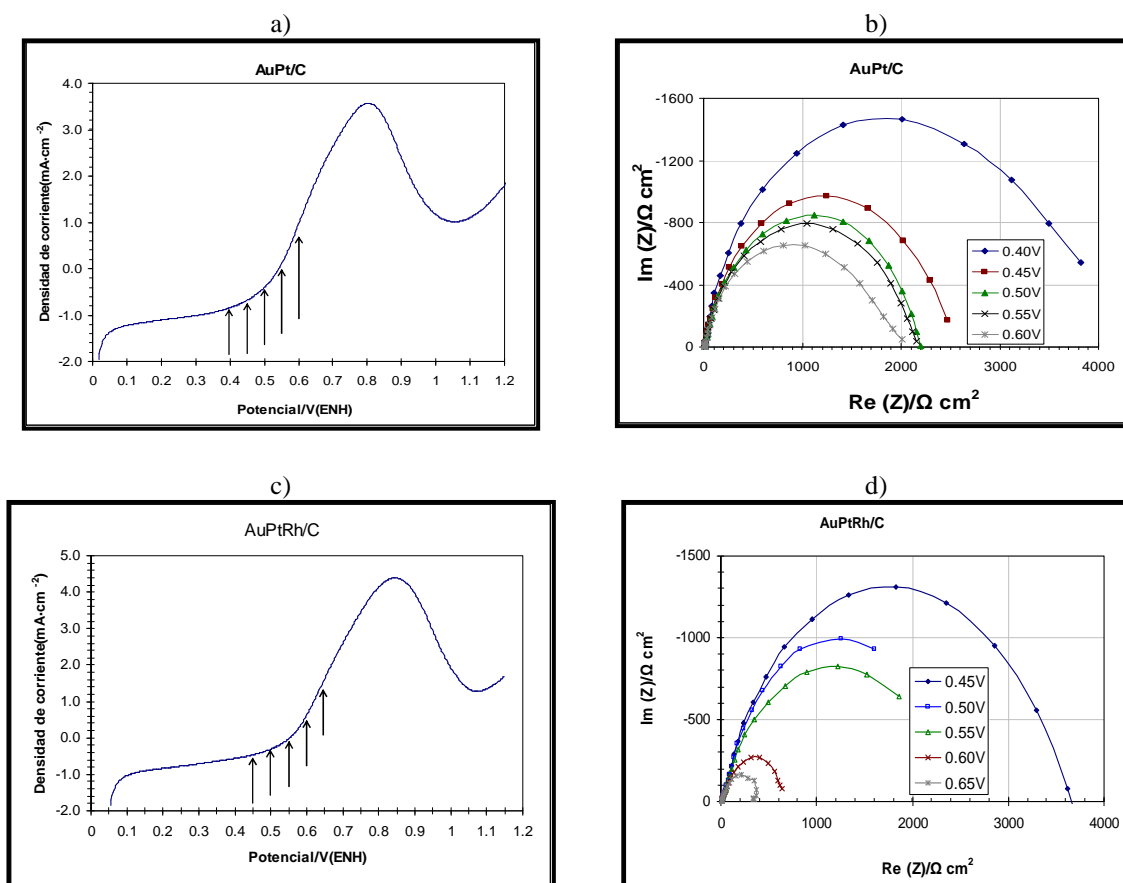


Figura 5.11. Graficas de Nyquist para el sistema Au-Pt/C (b) y el sistema Au-Pt-Rh/C (d) con su respectiva voltamperometría lineal.

En la figura 5.10a y 5.10c se muestra el barrido lineal de potencial a 800 rpm y los potenciales seleccionados para realizar la espectroscopía de impedancia. Se observa que los espectros (figura 5.10b y 5.10d) obtenidos por este método son de forma semicircular, el cual indica que es un proceso de reacción simple.

Los resultados obtenidos por impedancia se ajustaron mediante un circuito equivalente simple, obtenido a través del programa Zview versión 3.0a, Scribner Associates, Inc. El circuito equivalente empleado básicamente esta formado por tres elementos, una resistencia de la solución (R_e), en serie con una combinación de un elemento de fase constante (EFC) en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). El circuito equivalente se muestra en la figura 5.11.

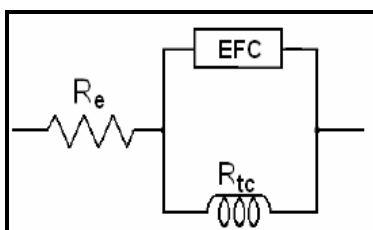


Figura 5.12 Circuito equivalente para modelar los datos de Impedancia de la oxidación de metanol.

En la tabla 5.4 y 5.5 se muestran los valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente de los resultados de impedancia en la oxidación de metanol, empleando como electro-catalizadores a los sistemas Au-Pt/C y Au-Pt-Rh/C. El intervalo de frecuencia en el que se realizó el estudio fue de 10,000 a 0.01 Hertz, con una amplitud de 10mV en estado estacionario.

Tabla 5.4 Valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente que ajustan a los datos de impedancia, siendo el sistema Au-Pt/C el electro-catalizador

Potencial/V(ENH)	$R_e(\Omega)$	$R_{tc}(\Omega)$	$I_0(n=6)/A$
0.40	7.6	3563	1.21E-6
0.45	7.5	2354	1.83E-6
0.50	7.7	2060	2.09E-6
0.55	7.6	1955	2.20E-6
0.60	7.6	1678	2.57E-6

En la tabla 5.4, se observa una resistencia del electrolito (R_e) constante para todo el intervalo de potencial aplicado, esto indica que la conductividad de la solución no cambia, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) que disminuye conforme aumenta el potencial aplicado, debido a que se favorece la reacción de oxidación del metanol. La corriente de intercambio (I_o/A) se determinó a partir de la relación:

$$I_o = \frac{RT}{nFR_{tc}} \quad (5.1)$$

Donde: R es la constante de gas ideal $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T; la temperatura a la que se realizaron los experimentos (300K), n; el número de electrones involucrados en la reacción (6 para la oxidación de metanol), F; la constante de Faraday $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, la corriente de intercambio (I_o) es una medida indirecta de la velocidad de la reacción de oxidación, los valores de dicho parámetro (tabla 5.4), se observa un incremento en la corriente de intercambio conforme aumenta el potencial. Para el sistema Au-Pt-Rh/C también se determinó la corriente de intercambio tabla 5.5.

Tabla 5.5 Valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente que ajustan a los datos de impedancia, siendo el sistema Au-Pt-Rh/C el electro-catalizador

Potencial/V(ENH)	$R_e(\Omega)$	$R_{tc}(\Omega)$	$I_o(n=6)/A$
0.45	8.9	4116	1.05E-6
0.50	8.9	3647	1.18E-6
0.55	9.1	2646	1.63E-6
0.60	7.5	728	5.92E-6
0.65	7.5	435	9.90E-6

También se observa para el sistema ternario Au-Pt-Rh/C una resistencia del electrolito constante (R_e) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) disminuye conforme se

incrementa el potencial, para este sistema se observa un incremento en la corriente de intercambio a partir de 0.60V lo que puede indicar que la reacción de oxidación de metanol es más eficiente en este sistema.

Mediante la técnica de impedancia electroquímica se pudo establecer que el sistema ternario (Au-Pt-Rh) es más eficiente para la electro-oxidación de metanol, en comparación con el sistema binario, esto nos indica que la incorporación de las partículas metálicas de rodio (Rh) al sistema nanoestructurado (Au-Pt) es favorable para mencionada reacción a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se logró sintetizar el sistema ternario Au-Pt-Rh (1:4:20) y el sistema precursor Au-Pt (1:4), mediante el proceso de alcohol-reducción asistida por microondas; así mismo, fue posible estudiar la respuesta de los catalizadores desarrollados, en la reacción de oxidación de metanol (ROM) y en la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Se observó que la técnica de síntesis empleada permitió obtener un adecuado tamaño de partículas metálicas para aplicaciones electro-catalíticas en celdas de combustible. Los tamaños de partícula promedio obtenidas fueron de 2.6 nm para el sistema bimetalico y 4.4 nm para el sistema ternario. Se logró demostrar que es posible sintetizar nanopartículas catalíticas sin emplear un agente reductor como NaBH_4 .

Mediante las imágenes de TEM, se observó que existe una adecuada dispersión de las partículas y la mayoría presenta una forma esférica, lo cual indica que se tiene mayor área expuesta para favorecer la reacción de reducción u oxidación. El análisis mediante EDX demostró la presencia y porcentaje atómico de las partículas metálicas que fueron propuestas desde la síntesis.

A los sistemas binarios y ternarios soportados en carbón Vulcan (XC-72R), se les realizó una caracterización mediante SEM, para investigar la morfología superficial del material catalítico en el electrodo de disco rotatorio. Las micrografías mediante SEM permitieron corroborar la formación de una película delgada uniforme la cual actúa como la capa catalítica.

La evaluación de la actividad cinética en la reacción de reducción de oxígeno con ambos sistemas, permitió observar que el sistema Au-Pt/C presenta una mejor actividad que el sistema Au-Pt-Rh/C, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante EDX, ya que existe mayor contenido de platino expuesto en el sistema binario lo que favoreció llevar a cabo la reacción vía 4 electrones en relación con el sistema ternario, donde la incorporación de rodio no favorece la reacción de reducción vía directa, sino que el proceso se efectúa mediante la formación de peróxido de hidrógeno que es a 2 electrones, siendo ineficiente esta reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la reacción de oxidación de metanol, se observó que el sistema binario es más tolerante al envenenamiento por monóxido de carbono (CO). Sin embargo el sistema ternario es más eficiente para llevar a cabo el proceso de oxidación de metanol de acuerdo a los componentes propios de los sistemas.

Como trabajo futuro del presente proyecto se propone la investigación más detallada de la parte estructural de los sistemas catalíticos para establecer claramente la contribución de cada uno de los elementos en los mecanismos de reacción que se han observado electroquímicamente.

REFERENCIAS

- 1.-J.L.G. Fierro, M.A. Peña, M.V. Martínez, N. Tsiouvaras, S. Rojas, P. Hernández y J.L.; *Energética* 214 (2007) 74.
- 2.-C-G. Lee, M. Umeda, I. Uchida, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 78.
- 3.-H. Razmi, Es. Habibi, H. Heidari, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8178.
- 4.- H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 95.
- 5.- C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3901.
- 6.- K.-W. Park, Dae-Seob Han, Y.-E. Sung, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 82.
- 7.- K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim and A. Wieckowski, *Journal Physical Chemistry B*. 106 (2002) 1869.
- 8.- Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, *Diamond & Related Materials* 13 (2004) 1764.
- 9.- L. Yang, J. Chen, X. Zhong, K. Cui, Y. Xu, Y. Kuang, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering. Aspect* 295 (2007) 21.
- 10.- J. Wang, G. Yin, G. Wang, Z. Wang, Y. Gao, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 831.
- 11.- K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4396.
- 12.- E.V. Spinacé, M. Linardi, A.O. Neto. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 365.
- 13.- F. Vingier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir and C. Lamy, *Journal Applied Electrochemistry* 34 (2004) 439.
- 14.- S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 18.

-
-
- 15.- E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 398.
 - 16.- S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojiva, Y. Usui, O. Kimura, I. Uchida, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 34.
 - 17.- F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 264.
 - 18.- W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273.
 - 19.- K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 225.
 - 20.- X. Zhang, F. Zhang, K.-Yu Chan. *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5845.
 - 21.- A. Bonesi, G. Garaventa, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna, *Internacional Journal Of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3499.
 - 22.- C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Contanceau, J.-M. Léger, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283.
 - 23.- A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé, *Journal of Power Sources* 166 (2007) 87.
 - 24.- G. Wu, R. Swaidan, G. Cui, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 180
 - 25.- A. Aromata, M. Masuda, *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991) 1949.
 - 26.- F.H.B. Lima, E.R. González, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2963.
 - 27.- X. Zhang, F. Zhang, R.-F. Guan, K.-Y. Chan, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 327.
 - 28.- E. Ribadeneira, B.A. Hoyos, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 238.
 - 29.- T. Kawaguchi, Y. Rachi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (2006) 1117.
 - 30.- A. Lima, F. Hahn, J.-M. Léger, *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 326.
-
-

-
-
- 31.- G. Siné, D. Smida, M. Limat, G. Fóti, Ch. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B170.
- 32.- K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarowska, C. Segre, E.S. Smotkin, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 1543.
- 33.- J.-H. Choi, K.-W. Park, B.-K. Kwon, Y.-E. Sung, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) A973.
- 34.- S. Liao, K.-A. Holmes, H. Tsapralis, V.I. Birss, *Journal of American Chemical Society*. 128 (2006) 3504.
- 35.- C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 970.
- 36.- A.O. Neto, E.G. Franco, E. Aricó, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2987.
- 37.- T. Kim, K. Kobayashi, M. Takahashi, M. Nagai, *Chemistry Letters* 34 (2005) 798.
- 38.- T. Kessler, A.M. Castro Luna, *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003) 593.
- 39.- M. Götz, H. Wendt, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3637.
- 40.- Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubai, K. Lasch, L. Jörinssen, J. Garche, R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 297.
- 41.- JiuJun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer Fundamentals Applications*. Ed Springer London (2008) pags.219-224, 447-457.
- 42.- Terence Cosgrove, *Colloid Science Principles, Methods and Applications*. Ed Blakwell Publishing (2005) pág. 1.
- 43.- Fabrice Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J.-M. Leger and C. Lamy, *Topics in Catalysis* 40 (2006) 111.
- 44.- C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. Leger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6865.
-
-

-
- 45 - T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Surface Science*, 335 (1995) 353-360.
- 46 - Q. Wang, Q. Sun, L. H. Jiang, Q. Xin, S. G. Sun, Y. X. Jiang, S. P. Chen, Z. Jusys and R. J. Behm, *Physical. Chemistry .Chemical .Physics* 9 (2007) 2686.
- 47.- Kim Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992, Cap. 2.
- 48.- J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9825.
- 49.- C. Lamy, E.M: Belgsir, J-M. Léger, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 799.
- 50.-Williams B. David, Carter Barry C. *Transmission Electron Microscopy*. Ed. Springer, 1996, Cap. 1.
- 51.- Kelsall W. Robert, Hamley W. Ian, Geoghegan Mark, *Nanoscale Science and Technology*, Ed. John Wiley & Sons, LTd, Cap. 2, pág. 72-77.
- 52.- Wilches Zúñiga Mauricio, Ruiz Monsalve Luis F, Hernández Valdivieso Mauricio, *Bioingeniería VI, fundamentos de instrumentación para la clínica y las radiaciones ionizantes*, Ed. Universidad de Antioquia, Cap. 1, pág. 110-113.
- 53.- Barsoukov Evgenij, Macdonald J. Ross, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Ed. Wiley-Interscience, Cap. 1.
- 54.- Arias Pardilla Joaquín, Tesis doctoral “*Síntesis y caracterización de polimeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*”, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, 2007. Cap. 2, pág. 278.
- 55.- Noaki Toshima, Rei Ito, Toru Matsushita, Yukihide Shiraishi. *Catalysis Today* 122 (2007) 239.
- 56.- Tetsu Yonezawa and Naoki Toshima. *Journal of Molecular Catalysis* 83 (1993) 167.
- 57.- Y.H. Lee, G. Lee, J.H. Shim, S. Hwang, J. Kwak, K. Lee, *Chem Mater* 18 (2006) 4209.
-

-
- 58.- Ave Sarapuu, Aarne Kasikov, Timo Laaksonen, Kyösti Kontturi, Kaito Tammeveski, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5873.
- 59.- A. Ezeta, et al., *J. Alloys Compd.* (2008), doi:[10.1016/j.jallcom.2008.08.115](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.115)
- 60.- S. Lj. Gojkovic, S.K. Zecevic and R. F. Savinell, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998) 3713.
- 61.- Wentao Ma, Jingjie Wu, Chunhui Shen, Haolin Tang, Mu Pan, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 875.