



Síntesis, evaluación y comparación de catalizadores
Pt-Mo/C y Pt-Ru/C para celdas de combustible
de metanol directo tipo PEM.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

PRESENTA:

I. Q. ORLANDO UGALDE REYES

TUTOR: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA





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:

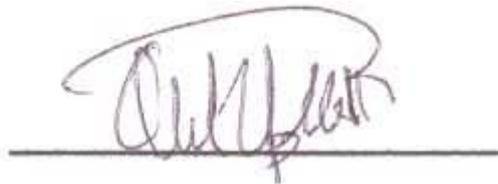
Presidente: Dra. Martha Aguilar Martínez
Primer vocal: Dr. Jesús Gracia Fadrique
Segundo vocal: Dr. Eliceo Sosa Hernández
Tercer vocal: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Secretario: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Lugar donde se realizó la tesis:

Lab. – 222, edificio E, departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM, México, D. F.

SUSTENTANTE:

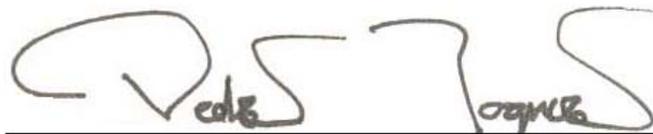
I.Q. ORLANDO UGALDE REYES

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Orlando Ugalde Reyes', written over a horizontal line.

FIRMA

TUTOR DE TESIS:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Pedro Roquero Tejeda', written over a horizontal line.

FIRMA

Agradecimientos.

Este trabajo fue realizado dentro del marco del macroproyecto “La Ciudad Universitaria y la Energía”, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química e Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al jurado por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

Dra. Martha Aguilar Martínez

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Dr. Eliceo Sosa Hernández

Dr. Pedro Roquero Tejeda

Dr. Rodolfo Zanella Specia

De manera muy especial al Dr. Pedro Roquero Tejeda por todo su apoyo, tiempo y trabajo dedicados. Por sus enseñanzas y experiencia que amablemente compartió conmigo.

Como miembros del Comité tutoral:

Dr. Joan Genescá Llongueras

Dr. José Manuel Saniger Blesa

A la Dra. Perla Castillo Villalón por su tiempo y disponibilidad en el laboratorio de la UNICAT, de la Facultad de Química, UNAM.

Dedicado a mis padres:

Ma. Josefa Reyes Rivera

Jorge Ugalde Olivares

Motivo de mi inspiración y perseverancia...

A mis hermanos, y como ejemplo para sus hijos...

De manera muy especial a mis tías Luz y Cristina...

A mis primos Enrique y Michelle...

A todos ellos con mucho cariño, los quiero mucho...

Índice

Lista de abreviaturas y símbolos	i
Resumen	iii
1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Antecedentes	3
2.2. Concepto de celda de combustible (CC)	5
2.2.1. Componentes de una celda de combustible	6
2.2.2. Tipos de celdas de combustible	7
2.2.3. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)	8
2.2.4. Usos de la celda de combustible de metanol directo	10
2.2.5. Reacciones en la celda	10
2.2.6. Oxidación de metanol	11
2.2.7. Envenenamiento con CO	14
2.2.8. Estudio cinético de la oxidación del metanol sobre electrocatalizador bimetálico soportado en carbón	15
2.2.9. Mecanismo	17
2.2.10. Reacción electroquímica	18
2.3. Electrocatálisis	18
2.4. Ru y Mo	20
2.4.1. Características físicas de los óxidos de Rutenio	22
2.4.2. Características físicas de los óxidos de Molibdeno	24
2.5. Técnicas electroquímicas	26
2.5.1. Voltamperometría cíclica	28
2.5.2. Cronoamperometría	31
2.5.3. Voltamperometría por muestreo de corriente	32
2.6. Técnicas de caracterización física	32
2.6.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	32
2.6.2. Difracción de rayos X (DRX)	33
3. Hipótesis y objetivos	34

4. Metodología	35
4.1. Preparación de carbonilos de Platino	35
4.2. Síntesis de catalizadores Pt-Mo/C y Pt-Ru/C	36
4.3. Preparación de electrodo	37
4.4. Voltamperometría cíclica (VC)	38
4.5. Muestreo de corriente	39
4.6. Microscopía electrónica y Difracción de Rayos X	40
5. Resultados y discusión	41
5.1. Caracterización electroquímica de catalizadores	41
5.1.1. Voltamperometría cíclica	41
5.1.2. Muestreo de corriente	63
5.2. Caracterización física de catalizadores	66
5.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	66
5.2.2. Energía de dispersión de rayos X (EDX)	69
5.2.3. Difracción de rayos X	70
6. Conclusiones	75
Sugerencia	77
7. Bibliografía	78

Lista de abreviaturas y símbolos

(p. s. inglés) Por sus siglas en inglés

Pt-Mo/C	Catalizador bimetalico Pt y Mo soportados en carbón
Pt-Ru/C	Catalizador bimetalico Pt y Ru soportados en carbón
Pt/C	Pt soportado en carbón
Ru/C	Ru soportado en carbón
Mo/C	Mo soportado en carbón
DMFC	Celda de combustible de metanol directo (p. s. inglés)
CC	Celda de combustible
PEM	Membrana de intercambio protónico (p. s. inglés)
$E^{\circ}_{\text{ánodo}}$	Potencial estandar en ánodo
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
VC	Voltamperometría cíclica
DEMS	Espectrometría de masas electroquímica diferencial (p. s. inglés)
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones X (p. s. inglés)
Pt-M _x	Catalizador bimetalico de platino y un segundo metal
Pt:M	Proporción de platino y el segundo metal en % en peso
MEA	Ensamble membrana-electrocatalizador
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (p. s. inglés)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (p. s. inglés)
Pt-Mo	Catalizador bimetalico Pt y Mo
Pt-Ru	Catalizador bimetalico Pt y Ru
DRX	Difracción de rayos X
E	Potencial
E_0	Potencial de inicio
E_f	Potencial de corte
t	Tiempo
E_{ca}	Potencial de corte anódico
E_{cc}	Potencial de corte catódico
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
I	Corriente

E_1	Escalón de potencial 1
E_2	Escalón de potencial 2
E_{imp}	Potencial impuesto
opc	Potencial de circuito abierto (p. s. inglés)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EDX	Energía de dispersión de rayos X
MeOH	Metanol
hcp	Estructura hexagonal compacta
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras

Resumen

Se realizó la síntesis de nueve materiales: tres formulados con Pt-Ru/C con diferentes cargas de Ru y C, tres materiales Pt-Mo/C con diferentes cargas de Mo y C ambos tipos manteniendo la cantidad de Pt constante, un material Pt/C y dos más con Ru/C y Mo/C. La síntesis de los catalizadores se efectuó mediante el método de termólisis de carbonilos. Se utilizaron como precursores dodecarbonil de trirutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ para Pt-Ru/C, hexacarbonilo de molibdeno $\text{Mo}(\text{CO})_6$ para Pt-Mo/C y cadenas de carbonilos de Pt sintetizadas con anterioridad. El catalizador fue sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 400 °C.

En este trabajo se hizo un estudio sistemático de la evaluación de los diferentes catalizadores preparados con diferente composición en % en peso comparando su efectividad catalítica. Se desarrolló la caracterización de todos los materiales sintetizados mediante los métodos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría y se llevó a cabo un muestreo de corriente para evaluar su comportamiento en soluciones de metanol y ácido sulfúrico.

Se caracterizaron los materiales físicamente mediante diferentes técnicas, tales como TEM, EDX y DRX para determinar la estructura, tamaño de partícula, composición y la dispersión de las partículas del catalizador sobre el soporte, las imágenes de TEM permitieron estimar el tamaño de partícula y en todos los casos se obtuvieron partículas en el orden de los nanómetros. En general, se mostró que existe una influencia de la composición y el método de síntesis sobre las propiedades físicas de los catalizadores.

En los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación de metanol, la presencia del molibdeno permitió disminuir los potenciales en los cuales se lleva a cabo la reacción de oxidación en la superficie del Pt. Se descubrió que las proporciones de Pt- M_x juegan un papel muy importante. Se comprobó que pequeñas cantidades del metal promotor tienen una influencia positiva en mejorar el desempeño de los catalizadores y que el material Pt-Mo puede ser

empleado con mejores resultados, esto implica menores costos de fabricación, pues el precio de los precursores del molibdeno es considerablemente menor que el de los precursores del rutenio.

Finalmente, como conclusiones generales puede mencionarse que al comparar los diferentes catalizadores, el catalizador Pt-Mo/C 80:20 muestra una actividad catalítica superior para la oxidación de metanol así mismo para la de los intermediarios orgánicos.

1. Introducción.

Durante los últimos años del milenio pasado hubieron muchos cambios que estimularon un nuevo interés en la tecnología de celdas de combustible y que se ha difundido por el planeta [1]. La preocupación ambiental acerca del calentamiento global y la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ proveyeron un estímulo para buscar maneras de mejorar la eficiencia de la conversión energética. La industria de vehículos automotores no sólo busca mayor eficiencia en la conversión, sino también tecnologías capaces de eliminar las emisiones. El fin último: El auto con cero emisiones. Las industrias también han tenido la necesidad de reducir sus emisiones ambientales, pero siempre queriendo mejorar su posición en el mercado. Mientras todo esto ha ocurrido, el interés en las celdas de combustible se ha expandido. Más y más personas, desde químicos, ingenieros, hasta especialistas en el análisis estratégico, que a pesar de no estar familiarizados con esta tecnología, han tenido que verse involucrados.

La celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) es un dispositivo de potencia electroquímica basado en un principio simple: la oxidación electroquímica directa del metanol a CO₂ en la superficie de un electrodo de metal noble (ánodo) generando CO como subproducto, mientras en el cátodo ocurre la reducción de oxígeno para producir agua, este proceso permite transformar energía química en energía eléctrica. Estas son celdas de membrana de intercambio de protones de baja temperatura, están compuestas por un ánodo, un cátodo, una membrana polimérica y un circuito externo, el combustible que se utiliza es metanol en fase líquida (mezcla metanol-agua) y el oxidante es oxígeno tomado del aire, por lo que los productos principales son CO₂ y H₂O, a pesar de esto, son consideradas como el sistema ideal de celdas de combustible ya que para fines de aplicaciones en transporte el combustible puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución del petróleo. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirectas convencionales, que dependen de reformadores catalíticos, que son caros y pesados, para convertir el metanol en hidrógeno, CO y CO₂. Desafortunadamente, la

comercialización de estas celdas no se ha logrado, ya que presentan un desempeño limitado en comparación con los sistemas de H_2/O_2 , llegando tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad de corriente que alcanzan las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que utilizan hidrógeno como combustible.

La mayor limitante que presentan estas celdas es el bajo desempeño del ánodo, que requiere de catalizadores electro-oxidantes de metanol. Esta limitante ha hecho que se sugieran muchos catalizadores, pero los que mejor han resultado son los elaborados a base de platino. El problema del platino es que se envenena con CO, formaldehído y ácido fórmico, que se producen en diferentes etapas de la reacción de oxidación del metanol. Esto ocurre cuando se adsorben los compuestos, obstruyendo la acción catalítica del platino, lo que hace que disminuya la eficiencia. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia utilizando uno o más elementos que logren estos objetivos, como rutenio, tungsteno, molibdeno y muchos más. Por tales motivos, el enfoque principal de este proyecto es el funcionamiento los electrocatalizadores bimetalicos, que sean capaces de oxidar el metanol y sean tolerantes al CO.

2. Marco teórico.

2.1. Antecedentes

Desde 1882 cuando Nikola Tesla desarrolló la corriente alterna y la forma de producirla en los alternadores, se ha llevado a cabo una intensa actividad tecnológica para llevar la electricidad a todos los lugares habitados del mundo, por lo que, junto a la construcción de grandes y variadas centrales eléctricas, se han construido sofisticadas redes de transporte y sistemas de distribución [2]. Sin embargo, el aprovechamiento ha sido y sigue siendo muy desigual en todo el planeta. Así, los países industrializados o del primer mundo son grandes consumidores de energía eléctrica, mientras que los países del llamado tercer mundo escasamente disfrutan de sus ventajas. La generación, en términos generales, consiste en transformar alguna clase de energía no eléctrica, sea ésta química, mecánica, térmica o luminosa, entre otras, en energía eléctrica. Para la generación industrial se recurre a instalaciones denominadas centrales eléctricas, que ejecutan alguna de las transformaciones citadas. La figura 1 nos muestra el esquema de una celda galvánica.

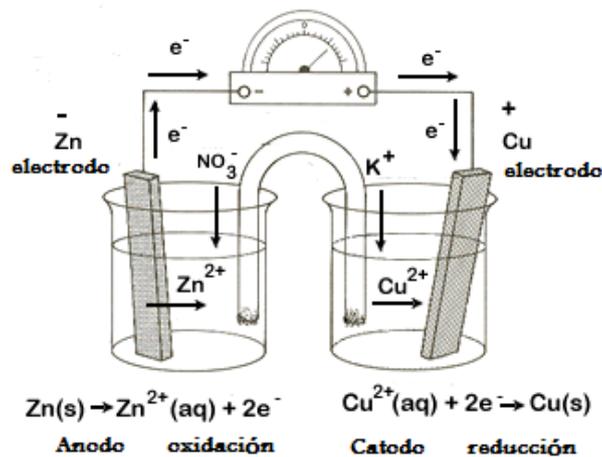


Figura 1. Celda Galvánica: la pila Daniell

Se denomina ordinariamente pila eléctrica a un dispositivo que genera una corriente eléctrica por un proceso químico transitorio, tras de lo cual cesa su actividad y han de renovarse sus elementos constituyentes, puesto que sus características resultan alteradas. Se trata de un generador primario. Esta

energía resulta accesible mediante dos terminales que tiene la pila, llamados polos o electrodos. Uno de ellos es el polo negativo o ánodo y el otro es el polo positivo o cátodo. La primera pila eléctrica fue dada a conocer por Volta en 1800, mediante una carta que envió al presidente de la *Royal Society* londinense. Aunque la apariencia de una pila sea simple, la explicación de su funcionamiento dista de serlo y motivó una gran actividad científica en los siglos XIX y XX, así como diversas teorías, y la demanda creciente que tiene este producto en el mercado sigue haciendo de él objeto de investigación intensa.

El funcionamiento de una pila se basa en el potencial de contacto entre dos sustancias, mediante un electrolito [3]. El desarrollo de estos dispositivos comprendió un importante avance aunque los metales y productos químicos constituyentes de las pilas pueden resultar perjudiciales para el medio ambiente, produciendo contaminación química. Una vez que la envoltura metálica que recubre las pilas se daña, las sustancias químicas que contienen se ven liberadas al medio ambiente causando contaminación.

Sir William Grove, en 1839, produjo la primera celda de combustible [1]. Esta celda fue el producto de invertir el hecho de que al pasar una corriente eléctrica por el agua se produce oxígeno e hidrógeno, por lo que en su “batería de gas voltaico” tomaba oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua [1]. Esta es la base de una celda de combustible.

Muchos otros trabajos fueron realizados hasta que en 1950, los trabajos pioneros de Bacon, brindaron al programa espacial estadounidense celdas de combustible. El éxito, así como las ganancias sustanciosas que se obtuvieron al comercializar el programa, llevaron a que en ese país y en Japón, se establecieran diversos sistemas de desarrollo en los años 70 y 80. Más recientemente se han establecido en Europa.

2.2. Concepto de celda de combustible (CC).

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico de generación de

electricidad similar a una batería convencional, con la diferencia de permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos. A partir de esto se puede producir electricidad utilizando una fuente externa de combustible y de oxígeno, en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía de una batería. Además, la composición química de los electrodos de algunas baterías cambia según el estado de carga, mientras que en una celda de combustible los electrodos funcionan por la acción de catalizadores, por lo que son mucho más estables.

En las celdas de hidrógeno los reactivos usados son hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo. Se puede obtener un suministro continuo de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, lo que requiere una fuente primaria de energía. El hidrógeno puede almacenarse, lo que permitiría el uso de fuentes discontinuas de energía como la solar y la eólica. El hidrógeno gaseoso (H_2) es altamente inflamable y explosivo, por lo que se están desarrollando métodos de almacenamiento en matrices porosas de diversos materiales [4].

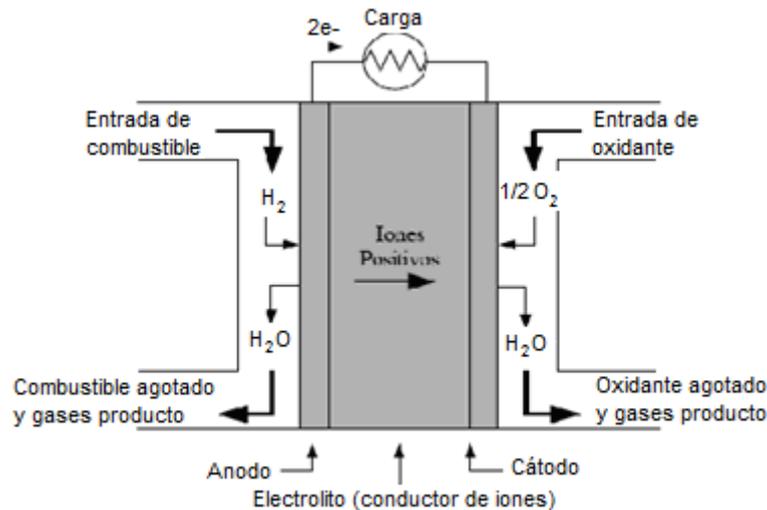


Figura 2. Esquema general de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés).

Una celda de combustible consiste de dos electrodos separados por un electrolito. Se alimentan reactivos: el combustible pasa por el ánodo y el oxidante (generalmente aire) por el cátodo, generando electricidad, calor y

productos que dependen del combustible utilizado [5], tal como se presenta en la figura 2.

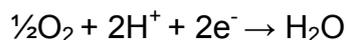
2.2.1. Componentes de una celda de combustible.

Las celdas de combustible tienen diversas partes que las constituyen y que son indispensables para su funcionamiento. A continuación se describirán en detalle cada una de ellas:

- *Combustible*: Sustancia oxidable, puede ser H_2 , CH_3OH , CH_4 , CH_3CH_2OH , o alguna otra especie química susceptible de ceder electrones en el curso de una reacción química.
- *Oxidante*: Sustancia que oxida, generalmente oxígeno del aire.
- *Ánodo*: Electrodo donde ocurren las reacciones anódicas o de oxidación. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y, en la mayoría de los casos, recubierto por un electrocatalizador, para aumentar la rapidez de reacción de oxidación. La reacción de oxidación que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



- *Cátodo*: Electrodo donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y recubierto por un electrocatalizador. La reacción de reducción que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



- *Membrana o electrolito*: Es el medio por donde se transfieren los iones. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno, es por donde se transportan los protones del ánodo al cátodo.
- *Productos*: Dependiendo del combustible y del oxidante empleados, son los productos obtenidos en las reacciones de oxidación y reducción. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno el único producto es el agua.

- Circuito externo (motor): Es el sistema en que se cierra el circuito y permite la transferencia de electrones, cuyo flujo representa una forma de energía.

2.2.2. Tipos de celdas de combustible.

Hay diferentes tipos de celdas de combustible, como las de baja y mediana temperatura, entre las que están las celdas de ácido fosfórico, que han sido utilizadas en diferentes lugares como hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de tratamiento de agua, en general, dirigiéndose al mercado de una mediana generación de potencia. A pesar de que ya existen celdas que generan 200 kW durante largo tiempo de operación, aún no se generaliza su uso. Las celdas de combustible alcalinas, que han sido utilizadas desde hace mucho tiempo para impulsar a los cohetes, tienen una eficiencia de hasta el 70%, pero son muy costosas. Las de membrana de intercambio de protones, que han sido muy estudiadas por diferentes industrias, ya que podrían generar una buena densidad de corriente, tienen el problema de que los catalizadores encontrados hasta ahora son de alto costo y baja eficiencia.

El segundo tipo de celdas de combustible son las de alta temperatura como las de óxido sólido y las de carbonato fundido, éstas se han considerado para producir potencia estacionaria en escalas de MWatts. En estos sistemas, los electrolitos consisten de materiales de transporte aniónico, como el O^{2-} y el CO_3^{2-} que son los portadores de carga. Estas dos celdas de combustible tienen dos importantes ventajas sobre las de baja temperatura: Primero, pueden alcanzar altas eficiencias eléctricas (60-85 %). Segundo, las altas temperaturas de operación permiten el uso de combustibles como el gas natural. Esto reduce la complejidad del sistema en comparación con las plantas de producción de corriente a base de celdas de combustible de baja temperatura. En la tabla 1 se presentan los diferentes tipos de celdas de combustible con sus principales características.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus principales características [6].

TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE	ELECTROLITO	ION TRANSFERIDO	TEMPERATURA DE OPERACIÓN	COMBUSTIBLE	EFICIENCIA ELÉCTRICA	INTERVALO DE POTENCIA APLICACIÓN
alcalina (AFC)	KOH	OH ⁻	60 – 120 °C	H ₂ puro	35 – 55 %	<5 kW Industria militar y espacial
De membrana polimérica de intercambio de protones (PEMFC)	Polímero sólido (Nafión)	H ⁺	50 – 100 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂)	35 – 45 %	(5 – 250 kW) Industria automotriz CHP
De ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	220 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂ , aprox. 1% CO)	40 %	(200 kW) CHP
De carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonato de potasio y litio	CO ₃ ²⁻	650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos (tolera CO ₂)	> 50 %	200 kW a MW, CHP y sólo potencia
De óxido sólido (SOFC)	Electrolito óxido sólido (zirconia, itria)	O ²⁻	1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos (tolera CO ₂)	> 50 %	2 kW a MW, CHP y sólo potencia

*CHP (Calor y potencia combinados)

2.2.3. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Este tipo de celdas son el objetivo de este proyecto. Las DMFC son celdas de combustible de membrana de intercambio de protones de baja temperatura y son consideradas como el sistema ideal de celdas de combustible debido a que pueden ser utilizadas en dispositivos portátiles por su menor tamaño en comparación con otros tipos de celdas y que el combustible puede estar en fase líquida (mezcla metanol-agua), que para fines de aplicaciones en transporte el combustible puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución del petróleo. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirectas convencionales, que dependen de reformadores catalíticos, que son costosos y pesados, para convertir el metanol en hidrógeno, CO y CO₂. Desafortunadamente, la comercialización de estas celdas no se ha logrado ya que presentan un bajo desempeño en comparación con los sistemas de H₂/O₂, debido principalmente a las limitaciones cinéticas en este esquema reaccionante, llegando tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad

de corriente que alcanzan las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que utilizan hidrógeno como combustible.

Una celda de combustible de metanol directo está compuesta por un ánodo, un cátodo, una membrana polimérica y un circuito externo. El combustible que se utiliza es el metanol y el oxidante es el oxígeno del aire, por lo que los productos principales son CO₂ y H₂O. Esto se puede apreciar de una mejor manera en la tabla 2, donde se muestran la reacción del ánodo, del cátodo y de la celda.

Tabla 2. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo.

Ánodo	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Cátodo	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Celda	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

La mayor limitante que presentan estas celdas es el pobre desempeño del ánodo, que requiere de catalizadores electro-oxidantes de metanol [7]. Esta limitante ha dado origen a nuevos catalizadores, entre los mejores están los diseñados a base de platino. El problema del platino es que se envenena con CO, formaldehído y ácido fórmico, que se producen en diferentes etapas de la reacción. Estos compuestos, adsorbidos, obstruyen la acción catalítica del platino, lo que hace que disminuya la eficiencia. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia utilizando uno o más elementos que logren estos objetivos, como rutenio, tungsteno y molibdeno [8,11,12,17,18]. Además de este problema de envenenamiento, existe otro que implica a la membrana, que deja pasar moléculas del combustible, lo cual lleva a la contaminación del cátodo. A este efecto se le conoce como “crossover” [9] y depende del grosor, permeabilidad de la membrana y concentración de metanol.

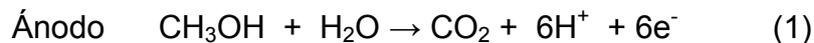
2.2.4. Usos de la celda de combustible de metanol directo.

La tecnología DMFC puede ser aplicada a varios productos. Las DMFC tienen una capacidad de potencia para un intervalo de aplicaciones que pueden incluir el transporte y aparatos móviles. El medio ambiente se beneficiaría con carros y autobuses operados por celdas de metanol directo. En teléfonos celulares, computadoras y otros electrónicos portátiles proveerían más durabilidad. También se está usando la tecnología de celdas de metanol directo para convertir el alcohol a electricidad en plantas de tratamiento de agua sucia y vertederos de basura.

2.2.5. Reacciones en la celda.

El metanol usado en la DMFC puede estar en fase vapor o líquida y opera a temperaturas relativamente bajas, menores que 100 °C.

Reacciones:



El potencial termodinámico reversible para la reacción de esta celda es de 1.214 V. La estructura de la celda es un ensamble de dos electrodos electrocatalíticos porosos con una membrana electrolítica de sólido polimérico.

En el caso del metanol, se intercambian seis electrones para completar la oxidación y consecuentemente, las cinéticas de oxidación son inherentemente lentas (la transferencia de seis electrones no puede ocurrir en una sola etapa de reacción). La cinética lenta es el resultado de la formación de intermediarios durante la oxidación del metanol. La oxidación de un intermediario a CO₂ requiere la adsorción, o la formación en la superficie, de una especie que contenga oxígeno (OH⁻, H₂O). La adsorción de estas especies ocurre en potenciales por arriba de los valores de circuito abierto. En las celdas de combustible, el Pt puro no es un catalizador suficientemente activo para la

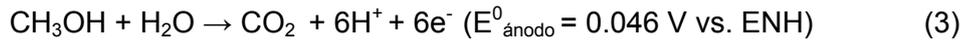
oxidación del metanol, es necesario utilizar catalizadores binarios, con estos catalizadores el segundo metal forma generalmente una superficie de óxido en el intervalo de potencial de oxidación del metanol [10].

2.2.6. Oxidación del metanol.

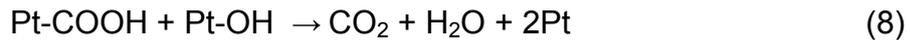
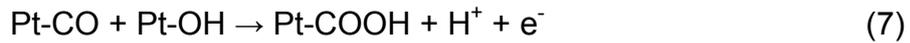
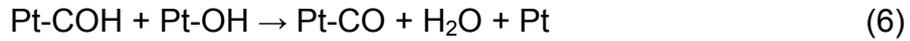
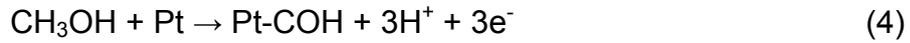
La DMFC es un dispositivo de potencia electroquímica basado en un principio simple: la oxidación electroquímica directa del metanol a CO_2 en la superficie de un electrodo de metal noble (ánodo) generando CO como subproducto, mientras en el cátodo ocurre la reducción de oxígeno para producir agua. El concepto está basado en una membrana de intercambio protónico como electrolito, el cual simultáneamente actúa como una barrera entre los reactivos alimentados [11].

En principio, el sistema DMFC es menos complicado que la celda de hidrógeno ya que necesita menos componentes. En la DMFC el reformador, quemador catalítico y combustible limpio de CO no son necesarios. Además pueden evitarse procesos a altas temperaturas y condiciones severas a altas temperaturas, como los de un reformador. La DMFC no necesita humidificación de gases externa adicional, una solución líquida es suficiente para mantener la membrana húmeda, como consecuencia, los costos periféricos son más bajos [11].

Por otro lado hay distintas desventajas en las DMFC. El voltaje de celda, la eficiencia y la densidad de corriente son bajos comparados con las celdas de hidrógeno, la potencia es relativamente baja y tiende a ser la principal desventaja de la DMFC. El metanol suele atravesar la membrana y pasar al cátodo donde puede envenenar al catalizador catódico. Además, existe una pérdida de potencial de celda conforme el potencial del cátodo decrece debido al envenenamiento por metanol provocando una pérdida de combustible y por lo tanto reduciendo la eficiencia faradaica [11]. El proceso de electro-oxidación completa de metanol tiene el siguiente esquema.



En general los procesos convencionales están considerados ser:



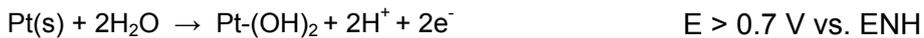
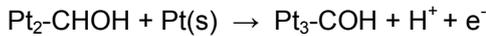
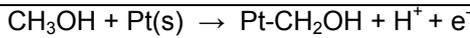
Considerando solamente la termodinámica, el metanol debería oxidarse, ya que alcanza un potencial de 0.046 V vs. electrodo normal de hidrógeno (ENH), pero esto no ocurre en Pt sino hasta potenciales arriba de 0.5 V/ENH. Este comportamiento electrocatalítico limitado indica que la cinética es más compleja, involucrando la formación de especies intermediarias relativamente estables. A fin de entender la cinética se han realizado experimentos de espectroscopia de infrarrojo determinándose la formación de especies como: $\text{CO}_{\text{lineal}}$, $\text{CO}_{\text{puente}}$, $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ad}}$, grupo formil $(-\text{COH})_{\text{ad}}$, carboxil $(-\text{COOH})_{\text{ad}}$, o dímeros del ácido fórmico [11]. Estos compuestos se adsorben químicamente sobre la superficie del platino disminuyendo así el área activa efectiva del catalizador. De acuerdo con la determinación de estas especies intermediarias, se ha propuesto que el mecanismo de oxidación de metanol sobre platino ocurre en varias etapas que se pueden resumir en las siguientes funcionalidades:

1. Electro-adsorción del metanol en la superficie de platino. Etapa en la que el metanol adsorbido en la superficie va perdiendo protones y se van formando las especies intermediarias que contienen carbono (Pt-CH₃OH), las cuales eventualmente se convertirán en CO linealmente adsorbido (Pt-CO).
2. Adición de oxígeno a los intermediarios que contienen carbono para producir CO₂. Esta etapa ocurre cuando el platino se encuentra en un potencial mayor a 0.7 V vs. Electrodo normal de hidrógeno (ENH) y

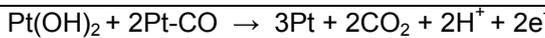
puede electro-disociar agua para formar especies $\text{Pt}(\text{OH})_2$ en la superficie del catalizador ($\text{Pt}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). Estas especies oxidan a los intermediarios para formar dióxido de carbono ($\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{Pt-CO} \rightarrow 3\text{Pt} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). En la tabla 3 se muestran algunas de las diferentes etapas intermedias mediante las que ocurre la electro-oxidación de metanol.

Tabla 3. Etapas intermedias en la electro-oxidación de metanol [12].

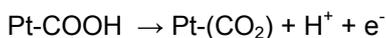
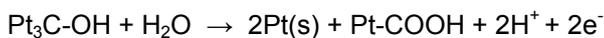
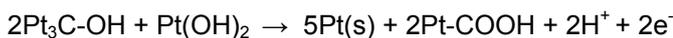
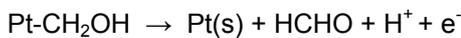
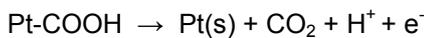
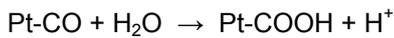
Electro-adsorción de metanol



Oxidación de especies intermediarias



Reacciones adicionales



2.2.7. Envenenamiento con CO.

Los sistemas de celda de combustible son dispositivos prometedores en la conversión de energía con una alta eficiencia, bajas emisiones contaminantes y baja temperatura de operación. Estos pueden operar con hidrógeno puro en laboratorios y demostraciones. Pero actualmente el hidrógeno a gran escala sólo es producido por reformación de combustibles fósiles o alcoholes. Este hidrógeno de baja pureza puede contener grandes cantidades de CO, que es un veneno para el catalizador anódico [13].

El uso del metanol ha sido considerado atractivo porque este combustible es fácil de almacenar y transportar. Sin embargo, en la oxidación completa del metanol, el CO es formado como subproducto y adsorbido en la superficie del catalizador, usualmente materiales a base de platino. El CO bloquea la actividad disminuyendo la eficiencia de conversión de energía de la celda. Por lo anterior resulta interesante el desarrollo de nuevos materiales electrocatalizadores con significativamente más baja afinidad al CO, esto es esencial en el avance de la tecnología de las celdas [13].

Un material anódico ideal debe ser completamente tolerante al CO manteniendo su actividad hacia la oxidación de hidrógeno o de metanol a los potenciales más bajos posibles. Platino, el material más activo en reacciones con hidrógeno y la oxidación del metanol, es desafortunadamente muy susceptible al CO, por esta razón el Pt ha sido combinado con materiales oxofílicos como el Ru, Sn, Mo, etc, ya que estos son capaces de electrodisociar agua a menores potenciales que con Pt puro, produciendo grupos OH⁻ en la superficie y así contribuir en que la reacción de oxidación de la especie orgánica sea llevada hasta CO₂ [8].

Este mecanismo llamado doble efecto catalítico, fue propuesto por Watanabe y Motoo [14, 15]. Se ha sugerido también que la presencia de un segundo metal puede debilitar el enlace Pt-CO resultando en una alta tolerancia del catalizador hacia el envenenamiento por CO. Los experimentos de Voltamperometría

Cíclica (VC) y Espectrometría de Masas Electroquímica Diferencial (DEMS, por sus siglas en inglés) realizados sobre la oxidación de CO en materiales de Pt con depósitos de Mo, revelan que el CO presenta dos picos de oxidación. El primero alrededor de 0.55 V vs. ENH correspondiente a la oxidación del CO débilmente adsorbido. El segundo pico fue encontrado a 0.72 V vs. ENH resultado de la oxidación del CO fuertemente adsorbido. La presencia de Mo provoca un desplazamiento de 0.15 V del primer pico a bajos potenciales [12]. De acuerdo con el mecanismo bifuncional, el estado de oxidación intermedio del Mo (Mo(III) y Mo (IV)) trabaja como donador de especies OH^- [12]. Las especies Mo (VI) no parecen ser oxidantes eficientes, entonces el pico correspondiente al CO adsorbido fuertemente no cambia de posición. La Espectroscopía de Fotoelectrones X (XPS por sus siglas en inglés) permite la identificación de la formación de $\text{MoO}(\text{OH})_2$ sobre Pt-Mo y Pt-Mo/C en los mismos potenciales de oxidación del metanol [12].

En otro trabajo reportado [12], se encontró un decremento despreciable en los sobrepotenciales para la reacción de oxidación del metanol. Sin embargo, la densidad de corriente fue más alta, indicando que el material es tolerante a las especies intermediarias debido a la presencia de Mo en el catalizador. También ha sido reportado que el molibdeno no presenta afinidad hacia el CO y por lo tanto, más sitios sobre la superficie del Mo pueden estar disponibles sobre un amplio intervalo de potencial de electrodisociación de agua, contribuyendo a la generación de especies OH^- y a oxidar los intermediarios orgánicos adsorbidos en sitios adyacentes al Pt [12].

2.2.8. Estudio cinético de la oxidación del metanol sobre un electrocatalizador bimetalico soportado en carbón.

Hay dos maneras de usar al metanol como combustible. La primera es descomponiéndolo catalíticamente usando hidrógeno reformado como alimentación a la celda. La segunda y más desafiante opción es la oxidación directa del metanol en el ánodo, es decir, usar como alimentación metanol directo [12].

El catalizador que puede ser aplicado en el ánodo para una DMFC y para utilizarse como una PEM debe ser estable en medio ácido, oxidar el metanol a bajos potenciales, y no perder actividad con el tiempo [16]. La oxidación del metanol es una reacción lenta que requiere múltiples sitios activos para la adsorción de metanol y sitios que pueden donar especies OH^- para desorción de los residuos de metanol adsorbidos [16]. Una opción aceptada ampliamente en la literatura es que sólo el catalizador bimetálico cumple con ambas demandas y entre muchas combinaciones que han sido probadas, Pt-Ru es reconocido como la mejor opción hasta ahora [16]. Diferentes tipos de catalizadores Pt- M_x han sido investigados con respecto a la oxidación del metanol: aleaciones bien definidas, superficies de Pt policristalino, cristales modificados por una depositación espontánea del metal, catalizadores dispersos sin soporte, catalizadores dispersos incorporados en una matriz polimérica, y catalizadores dispersos soportados en papel carbón y sobre carbón de gran área. Las investigaciones se han enfocado en el mecanismo de promoción de la reacción por el segundo metal, la detección de intermediarios y productos finales, la composición óptima del ensamble bimetálico, a los efectos estructurales, etc. [16].

Para explicar los efectos del segundo metal en este tipo de catalizadores han sido propuestos dos modelos:

1. Modelo bifuncional, según el cual, en los sitios de Pt hay adsorción y oxidación de especies orgánicas, mientras sobre el segundo metal se forman especies OH^- que son adsorbidas en potenciales entre 0.2 y 0.3 V menores que en la superficie de Pt puro.
2. Modelo ligante, que está basado en la modificación de la estructura electrónica del enlace Pt-intermediario por la presencia del segundo metal, resultando en átomos de Pt más susceptibles para la adsorción de OH^- o aún adsorción disociativa de metanol.

Los enlaces lineales de CO han sido detectados sobre superficies Pt-M_x (donde M es un segundo metal), pero en mucha menor cantidad que en Pt, así como pequeñas cantidades de especies adsorbidas conteniendo grupos carbonilo, y probablemente formaldehído. En el producto final de la oxidación de metanol en Pt-M_x está predominantemente el CO₂ aunque fueron encontrados también aldehído y ácido fórmico [16].

La más alta actividad másica sin soporte en catalizadores Pt-M_x de alta área superficial, a bajos potenciales y temperatura ambiente se dio para catalizadores de igual proporción Pt:M. Una actividad alta similar fue encontrada para catalizadores que contienen de 15 a 47% mol del segundo metal [16]. El catalizador Pt-Ru mostró un máximo en ambas masas y una actividad específica por encima del 50% mol de Ru a una temperatura de 60 °C y un intervalo de potencial entre 0.4 y 0.5 V.

2.2.9. Mecanismo.

La oxidación del metanol en el catalizador Pt-M_x en comparación con Pt es atribuida a la capacidad del segundo metal para adsorber radicales OH⁻ a menor potencial que el Pt. Entonces el Pt es más activo para la adsorción del metanol que el segundo metal. En general la reacción Pt-M_x obedece al mecanismo bifuncional como se muestra en la figura 3.

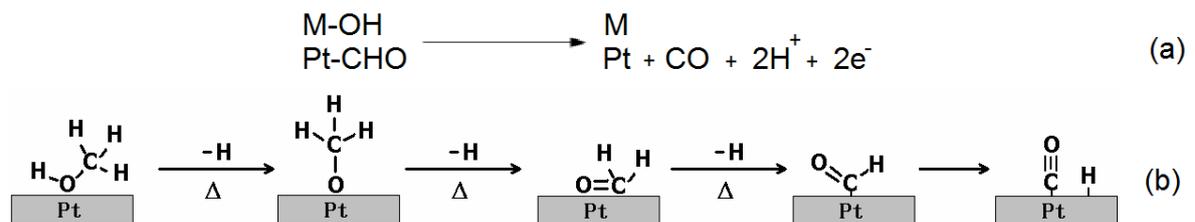


Figura 3. (a) Mecanismo bifuncional y (b) posibles etapas en que se lleva a cabo la deshidrogenación de metanol adsorbido en Pt.

2.2.10. Reacción electroquímica.

Una reacción electroquímica es una transformación química que consiste en una oxidación (una especie química pierde electrones) o en una reducción (una especie química gana electrones). Estos procesos electroquímicos ocurren debido a la transferencia de electrones a través de una interfase, oxidando o reduciendo, según sea el caso, a una especie. Para que ocurra una reacción electroquímica se necesita cerrar el circuito de oxidación y reducción, para lograr esto, se necesitan dos electrodos y por lo menos un medio por el cual se transfieran los aniones y cationes, llamado electrolito. A este sistema se le conoce como cadena electroquímica, o celda electroquímica. Bockris y Reddy lo definen como un sistema que consiste de un conductor electrónico (usualmente un metal) que actúa como una fuente de electrones para especies en un conductor iónico (electrolito) y otro conductor electrónico que actúa como receptor de electrones del conductor iónico [5].

2.3. Electrocatálisis.

En una reacción electródica, ocurren reacciones a sobrepotenciales muy altos debido a una cinética lenta y, por lo tanto, estas reacciones tienen una baja densidad de corriente de intercambio. El fin de la investigación en electrocatálisis es proveer vías de reacción alternativas, de menor energía de activación, que produzcan una alta densidad de corriente cercana al potencial de equilibrio.

La acción electrocatalítica puede tener dos consecuencias, ambas conducen a la reducción del sobrepotencial y a una mayor densidad de corriente:

1. El mecanismo de la reacción electródica total permanece sin cambios, pero aumenta su rapidez, permitiendo lograr una mayor densidad de corriente.

2. El electrocatalizador aumenta la rapidez de la reacción global, abriendo un nuevo camino para que ocurra la reacción. Esto generalmente se manifiesta por un cambio en el coeficiente de transferencia de electrones, que usualmente aumenta, lo que conduce a un menor sobrepotencial y a mayores densidades de corriente.

La etapa más lenta en la secuencia de fenómenos involucrados en las reacciones electroquímicas es el que determina la rapidez global de todo el proceso. Esta etapa determinante puede ser la transferencia de carga, el transporte de materia, la adsorción o la desorción de especies químicas, o las reacciones concertadas entre especies adsorbidas [6].

Los catalizadores sintetizados en este trabajo están conformados por una fase activa, donde se lleva a cabo la actividad catalítica y un soporte, donde se deposita la fase activa [6]. Estos elementos requieren ser buenos conductores de la corriente eléctrica, generalmente porosos con una gran área superficial de contacto, lo que aumenta su actividad catalítica.

Existen muchos tipos de electrocatalizadores, pero el más utilizado es el Pt, ya que produce la mayor densidad de corriente en relación con la entalpía del hidrógeno adsorbido, que es una manera común de medir la actividad catalítica de los electrocatalizadores. El catalizador puede perder eficiencia y reducir su actividad catalítica. Esto se debe a que el Pt se envenena con compuestos como el CO, y con intermediarios como (-COH) y (-COOH), que son difíciles de desorber, lo que impide seguir con la oxidación de los compuestos orgánicos.

En el presente trabajo, donde se busca oxidar metanol, el Pt tiene un gran efecto catalítico en esta reacción, este metal se envenena, por lo que es necesario buscar la manera de evitar este efecto. Existen trabajos previos como los de Gotz, Watanabe-Moto y Olivera Neto [8, 14, 15, 17], donde se manifiesta que la utilización de otro elemento que participe en completar la reacción, aumenta la densidad de corriente y disminuye el sobrepotencial. En este caso

se decidió utilizar Pt, Mo y Ru soportados sobre carbón como electrocatalizadores en la oxidación anódica de metanol ya que el Pt es el mejor material electrocatalizador y en trabajos anteriores realizados con Mo se han obtenido buenos resultados [12], además de que el Ru es uno de los elementos más utilizados en la actualidad para este propósito por lo que se pretende hacer una comparación de su comportamiento con Mo.

2.4. Ru y Mo.

Recientemente se han anunciado varios prototipos de DMFC para dispositivos electrónicos, aunque todavía existen barreras para su comercialización. En aspectos técnicos, la durabilidad a largo plazo del ensamble membrana-electrodo (MEA) es una de las cuestiones más importantes [17]. Se han realizado numerosos estudios y se ha demostrado que las aleaciones Pt-Ru son más prácticas para ser usadas como catalizadores en ánodos de la DMFC debido a la mejora de la actividad de electro-oxidación [18,19]. La actividad del catalizador Pt-Ru depende en gran medida de la composición, estructura, morfología, tamaño de las partículas y el grado de aleación [18]. En la literatura se han abordado una serie de problemas relacionados con la degradación en el rendimiento de la DMFC, entre ellos (i) la formación de una capa de óxido sobre el catalizador Pt [20], (ii) el cruce de Ru desde el ánodo al cátodo [21], (iii) el aumento del tamaño de las partículas de Pt en el cátodo [22, 23] y (iv) la degradación de la interfaz membrana-electrodo [24]. Entre los factores que deterioran el rendimiento se encuentran la inestabilidad de los electrocatalizadores reales en virtud de las condiciones de funcionamiento o las condiciones de la aceleración de la degradación que es el problema más importante que debe resolverse.

Ha sido comúnmente aceptado que el electrocatalizador Pt-Ru provee de actividad superior para la electro-oxidación de metanol en una DMFC. Sin embargo, se ha reportado que el Ru disuelto de los catalizadores Pt-Ru comerciales, migra a través de la PEM y se deposita en el Pt del cátodo,

disminuyendo la operación convencional y acelerando la degradación de la membrana. En trabajos previos, el transporte de Ru a través de la PEM ha sido evidenciado mediante fluorescencia de rayos X. Este proceso provoca la pérdida de la actividad de oxidación del combustible en el ánodo y la disminución de la eficiencia del catalizador Pt para la reducción del oxígeno en el cátodo [19]. La figura 4 muestra la estructura de la sección de una MEA y las capas de catalizador Pt-Ru y Pt.

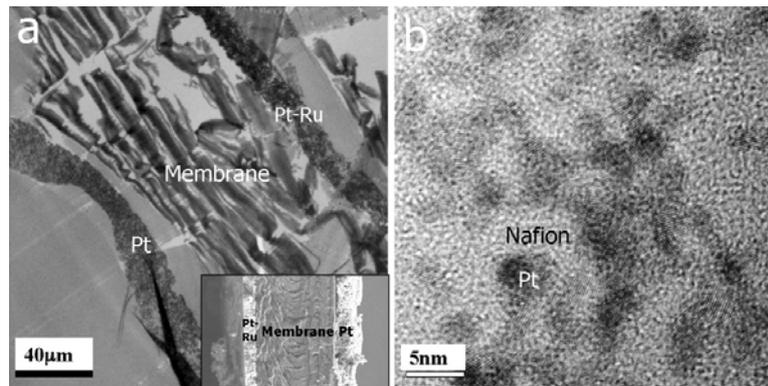


Figura 4. a) Imagen de sección típica de una MEA donde muestra la estructura de las capas de catalizador Pt-Ru en el ánodo y Pt en el cátodo. (TEM-SEM). b) Imagen TEM de alta resolución muestra las partículas de Pt-Ru combinadas con el NafionTM amorfo en el ánodo. [18]

Por otra parte, se han obtenido resultados al combinar platino con molibdeno. Shropshire [25] reportó la adsorción de molibdatos en un electrodo de negro de Pt y pudo observar, a partir de experimentos de polarización lineal, que la adición de Na_2MoO_4 al electrolito antes de agregar el combustible (HCHO o CH_3OH) tuvo como resultado un decremento en 0.3 V en el potencial de inicio con respecto al observado en Pt puro.

Algunos experimentos de XPS han ayudado a identificar la formación de un oxohidróxido de molibdeno ($\text{MoO}(\text{OH})_2$) en la superficie de materiales Pt-Mo/C a potenciales en los cuales se realiza la oxidación de metanol. Un comportamiento electroquímico similar se observó tanto en los materiales de bulto como en aquellos soportados [11].

Otros trabajos como el de Olivera Neto [17] no han mostrado una disminución importante en el potencial de inicio de la oxidación de metanol por la presencia de los intermediarios. Resultados similares fueron presentados por Pinheiro [10], quién además realizó experimentos de oxidación de etanol encontrando que con la presencia de Mo se registran densidades de corriente mucho mayores que en la oxidación de metanol. Esto plantea que la presencia del Mo promueve el rompimiento del enlace C-C. Ambos grupos de investigación proponen que el Mo actúa de acuerdo al mecanismo de doble efecto descrito por Watanabe [14,15].

Se ha reportado que el molibdeno no presenta afinidad alguna para adsorber CO [14,15]. Se ha propuesto que, en los catalizadores Pt-Mo, los sitios del Mo pueden ser disponibles a bajos potenciales para electro-disociar el agua y poder aportar especies OH⁻ a los sitios de Pt adyacentes en los cuales se encuentra adsorbido el CO.

Ánodos preparados por depósito electroquímico simultáneo de MoO₃ y Pt sobre laminillas de oro, han mostrado, con respecto de los catalizadores de Pt y Pt-Ru una mayor actividad para la electro-oxidación de metanol [11]. En estos estudios se ha comprobado que el MoO₃ no presentó afinidad por la electro-oxidación de metanol. Después de un tratamiento electroquímico de 30 horas a -0.25 V, se identificó por DRX la presencia de hidratos del trióxido de Molibdeno. Se propuso que los catalizadores Pt/MoO₃ podrían limpiar continuamente la superficie del Pt para poder quimisorber metanol por medio de la formación y oxidación de bronce de molibdeno. De acuerdo a la reacción:



2.4.1. Características físicas de los óxidos de Rutenio.

Bajo condiciones normales en catálisis el RuO₄ convierte rápidamente alcoholes secundarios en cetonas [26]. Aunque se obtienen resultados similares que se pueden lograr con oxidantes más económicos tales como el tungsteno o

molibdeno, el RuO_4 es ideal cuando es necesario un oxidante muy fuerte. El RuO_4 puede fácilmente romper enlaces dobles para obtener productos de carbonilo. La figura 5 representa esquemáticamente como podrían adsorberse moléculas tetraédricas a los óxidos de Ru.

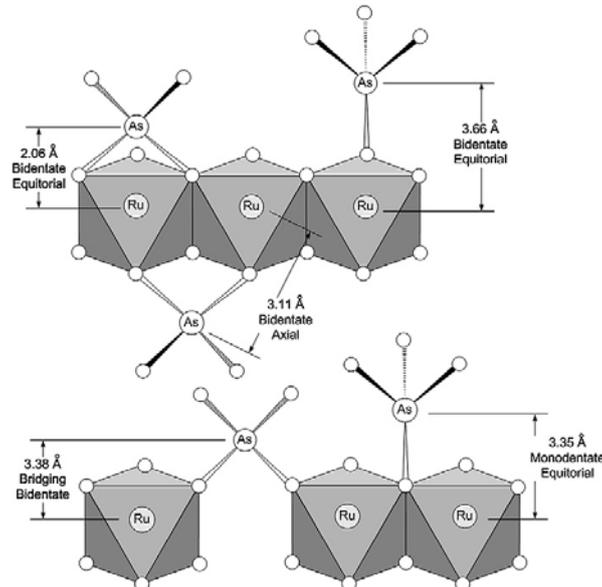


Figura 5. Representación esquemática de cómo podrían adsorberse moléculas tetraédricas (en este caso arseniatos) a los óxidos de Rutenio [27].

El RuO_2 es un material importante en varios campos. En electroquímica, RuO_2 se usa como ánodo para disociar H_2O y HCl , porque el RuO_2 es conductor y resistente a la corrosión [28]. Su sobrepotencial es bajo por lo que se requiere menor energía para usarlo como electrodo en procesos industriales. Las aplicaciones que se le dan al RuO_2 en muchos campos es como un catalizador o como un elemento electrónico [29]. La estructura de RuO_2 se ilustra a continuación en la figura 6.

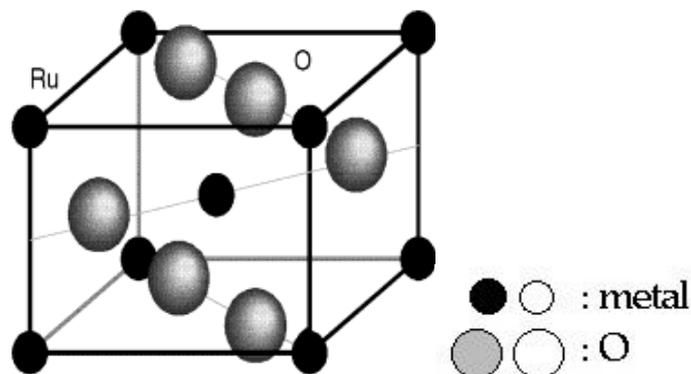


Figura 6. Representación de una celda cristalina de RuO_2 [29].

Los enlaces Ru-Ru mas cercanos tienen una distancia de 3.11 Å, para los enlaces Ru-O se estimó una longitud de 1.91 Å y 2.01 Å, cada Ru hace dos contactos cortos en Ru-O y cuatro contactos largos [29]. La figura 7 representa diferentes índices de RuO₂.

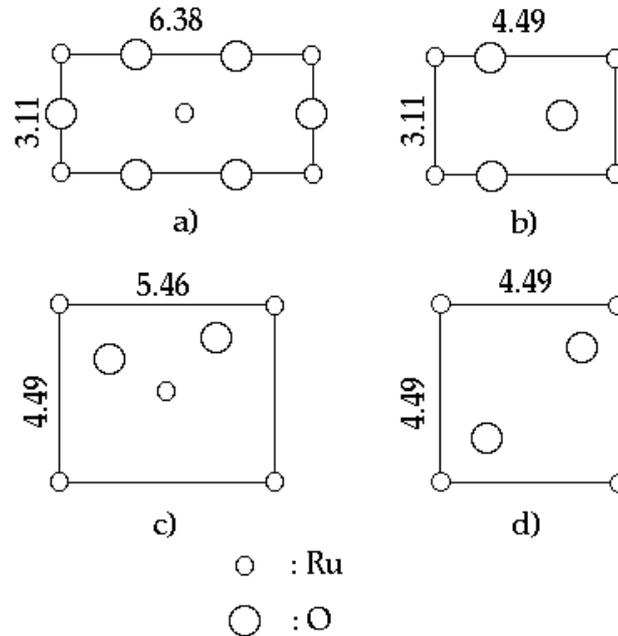


Figura 7. Diferentes índices de RuO₂: a) (110), b) (100), c) (101), d) (001).

Los valores están dados en Å.

Se han estudiado la estructura de RuO₂ (110) y el mecanismo de oxidación catalítica del monóxido de carbono en esta superficie por medio de difracción de electrones de baja energía y microscopía de barrido de túnel. El RuO₂ (110) expone en la superficie la transición de átomos de oxígeno y átomos de rutenio no cubiertos por oxígeno. Estos actúan como sitios coordinados insaturados, en los cuales el monóxido de carbono se puede quimisorber y desde donde puede reaccionar con la celda de oxígeno vecina a dióxido de carbono [28].

2.4.2. Características físicas de los óxidos de Molibdeno.

El molibdeno cristaliza en un sistema ortorrómbico con $a = 3.963 \text{ Å}$, $b = 13.855 \text{ Å}$ y $c = 3.696 \text{ Å}$ como se muestra en las figuras 8a y 8b y se destaca la celda unitaria.

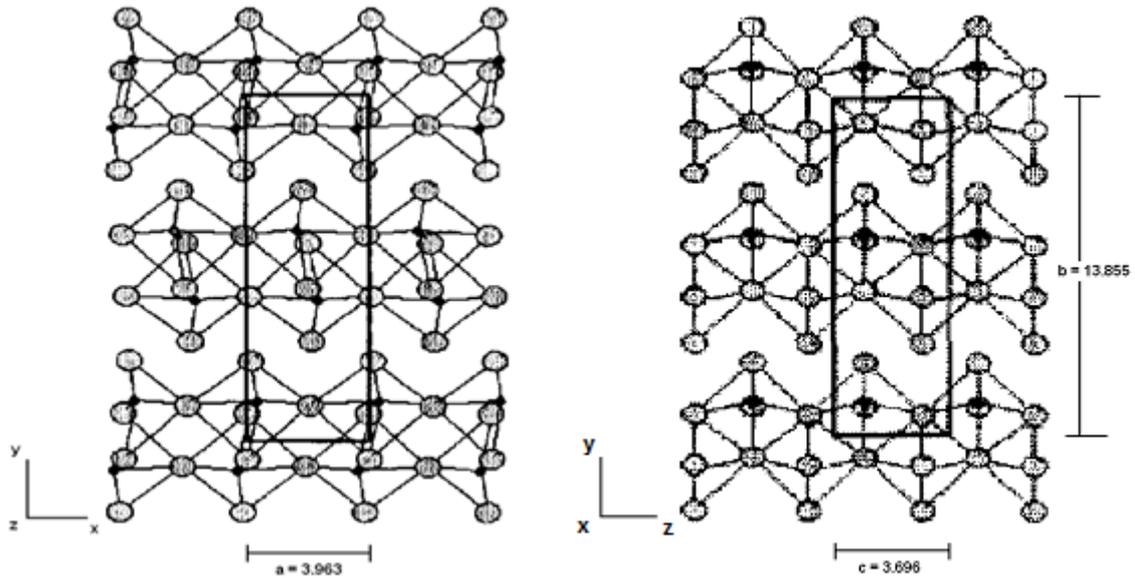


Figura 8. Red cristalina de MoO_3 . Dimensiones de la celda unidad a) Plano (X, Y) b) Plano (Y, Z) [30].

La esteoquímica del átomo metálico en el MoO_3 puede ser considerada como la de un octaedro distorsionado o también deducida a partir de tetraedros de MoO_3 como unidad básica. En la estructura del MoO_3 , cada capa está formada por grupos octaédricos de MoO_6 en dos niveles, conectados a lo largo del eje z por aristas y vértices comunes, formando filas en zig-zag [30]. En tanto que a lo largo del eje x, están unidos por vértices comunes solamente.

En la dirección del eje z, cada capa presenta átomos de oxígeno comunes a tres octaedros diferentes. En la figura 9a pueden observarse 3 átomos de oxígeno de este tipo. En la dirección del eje x, cada octaedro comparte dos átomos de oxígeno con dos octaedros vecinos (figura 9b). Cada octaedro tiene además un átomo de oxígeno coordinado solamente con un átomo de molibdeno (enlace doble: $\text{Mo}=\text{O}$) [30]. Para los grupos octaédricos del nivel inferior el oxígeno apunta hacia abajo y para los de nivel superior en el sentido contrario (figura 9c). La figura 9d muestra la estructura que presenta un octaedro MoO_6 . A continuación se muestran distintos tipos de coordinación de los átomos de molibdeno.

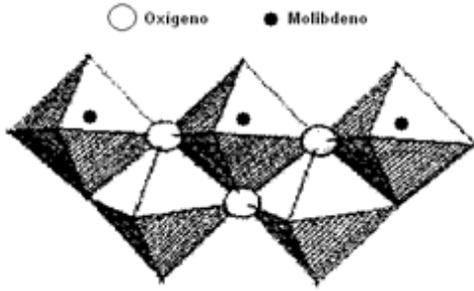


Figura 9a. Átomos que coordinan con 3 átomos con 2 de Mo.

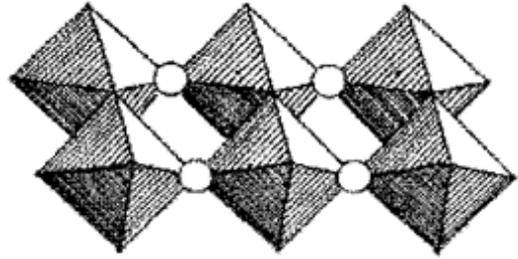


Figura 9b. Átomos que coordinan átomos de Mo.

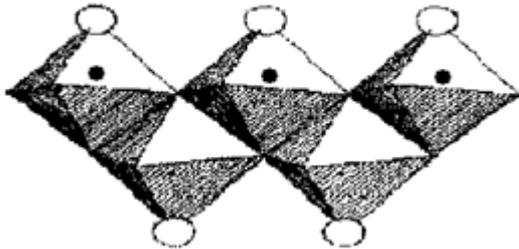


Figura 9c. Átomos que coordinan con 1 átomo de Mo.

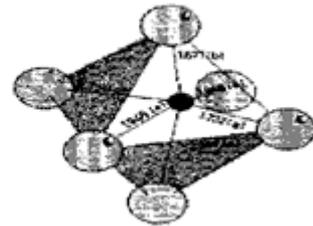


Figura 9d. Grupo octaédrico MoO₆.

2.5. Técnicas electroquímicas.

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado. Para ello se aplica un programa de potencial en función del tiempo y se obtiene la curva corriente vs. potencial o voltamperograma [31].

Las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El principal parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo. A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica. Cuando se cambia el potencial de electrodo aparece una corriente transitoria de carga, o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención, signo negativo y la corriente de oxidación (anódica) signo positivo. La imposición al electrodo de

una variación lineal de potencial y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial. El método se denomina voltamperometría. Las curvas intensidad-potencial aportan una primera información acerca de los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo en estudio [31].

El dispositivo experimental para obtener las curvas de corriente-potencial, está constituido por un sistema de electrodos y un circuito eléctrico exterior incluido en el aparato de medida. El sistema de electrodos consiste fundamentalmente en un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. El electrodo auxiliar puede ser un electrodo de grafito ya que es útil en un intervalo de potenciales negativos menor que el del electrodo de mercurio y mayor que el del electrodo de platino y su intervalo positivo es bastante amplio [31].

Se puede aplicar al electrodo una variación cíclica de potencial, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método, que se conoce como voltamperometría cíclica, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios.

2.5.1. Voltamperometría cíclica.

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, entre otros. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones [31].

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial de manera lineal al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial como lo muestra la figura 10. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_0 hasta un valor de corte denominado E_f .

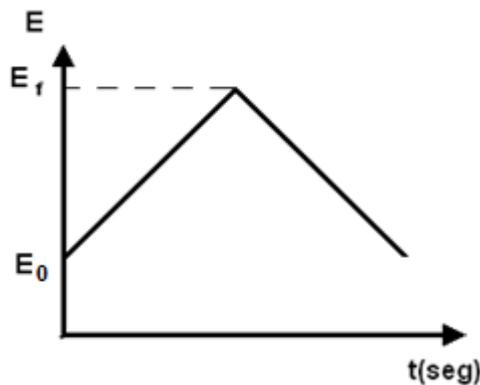


Figura 10. Barrido triangular de potencial.

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "rapidez de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial E_0 , el potencial de corte anódico E_{ca} y el potencial de corte catódico E_{cc} . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (hacia potenciales positivos o negativos) con respecto a E_0 y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Cuando la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial.

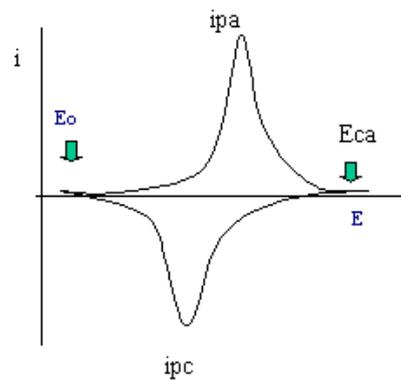


Figura 11. Diagrama corriente-potencial para un sistema reversible.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son las densidades de corriente obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (ipa) y corriente de pico catódico (ipc) en la figura 11, respectivamente.

En las siguientes figuras se observa el comportamiento típico de un catalizador de platino durante un experimento de voltamperometría cíclica en soluciones acuosas conteniendo ácido sulfúrico y metanol, respectivamente.

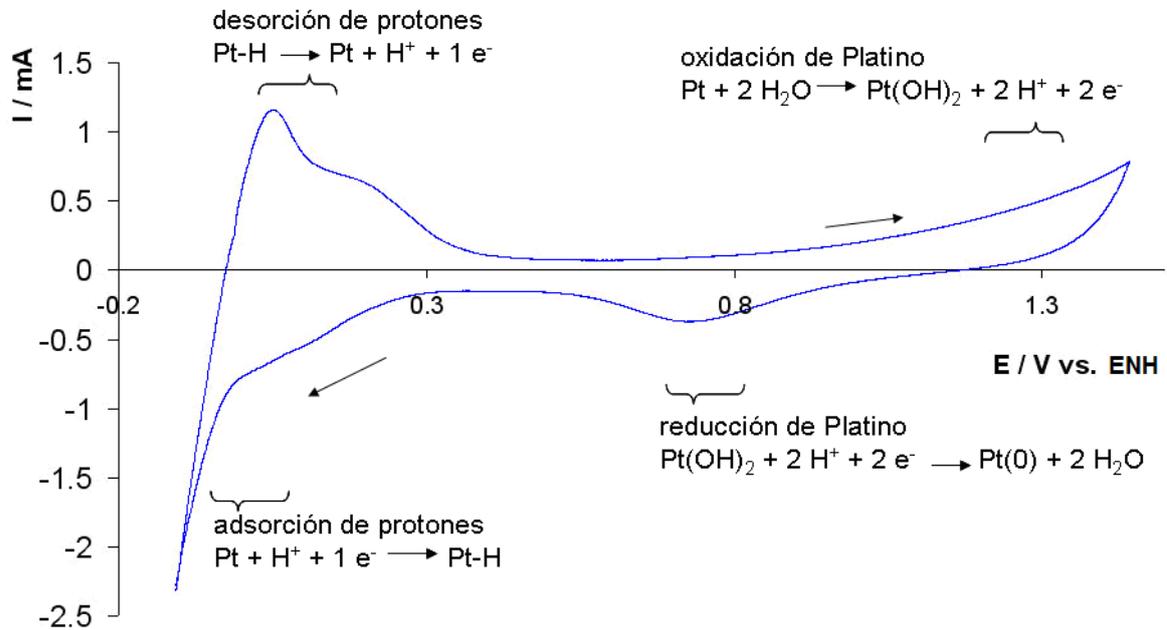


Figura 12. Curva típica de voltamperometría cíclica de Pt en solución de H_2SO_4 0.5 M.

En las zonas que se señalan en las figuras 12 y 13 se pueden observar diferentes fenómenos electroquímicos en la superficie del catalizador en función del potencial de electrodo. En la parte inferior izquierda en la figura (12), en el barrido de potencial hacia valores negativos, se observa una corriente catódica que corresponde a la adsorción de H^+ , en un intervalo de potencial entre -0.1 y 0.25 V. Al llevar el barrido a potenciales más negativos hay un cambio de pendiente y la corriente se incrementa con una mayor rapidez debida a la reacción de desprendimiento de hidrógeno molecular. Al iniciar el barrido hacia potenciales positivos se observa la desorción de H^+ , manifestada como una corriente anódica en el intervalo entre 0 y 0.3 V. Continuando hacia la potenciales más positivos se observa el inicio de la oxidación del electrodo, con formación de Pt(OH)_2 . Al llegar al potencial más alto comienza la descarga de oxígeno (electrólisis de agua para liberar oxígeno gas). A continuación el ciclo regresa hacia potenciales negativos donde se observa que los óxidos formados se reducen hasta llegar al estado inicial del catalizador (Pt^0).

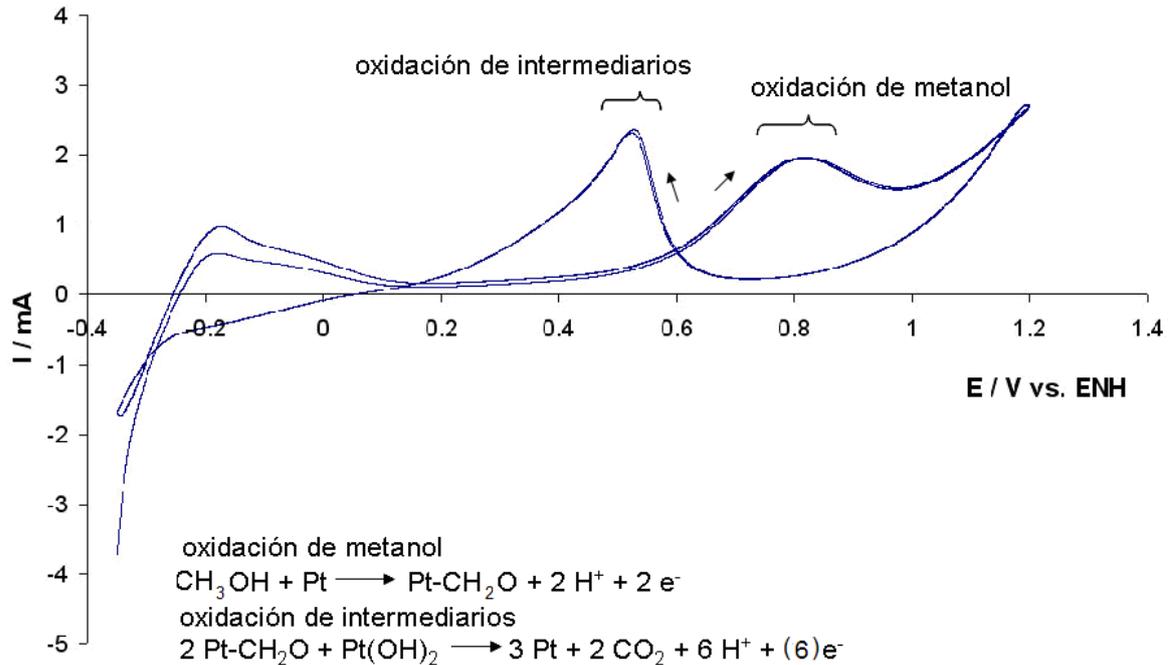
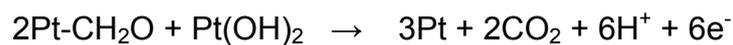


Figura 13. Curva típica de voltamperometría cíclica de Pt en solución de MeOH 1.0 M-H₂SO₄ 0.5 M.

En la curva de metanol (figura 13) se sitúa el pico de inicio de oxidación de metanol en 0.7 V/ENH que indica la flecha que va de izquierda a derecha. Durante el barrido de regreso, se oxidan especies orgánicas intermediarias producto de la oxidación de metanol:



2.5.2. Cronoamperometría.

La cronoamperometría es una técnica que mide el cambio de la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área) con respecto al tiempo. Esta densidad de corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial desde un potencial E₁ hasta un potencial E₂. Con este circuito se impone un programa de perturbación con pulsos de potencial impuesto, E_{imp}, durante un tiempo fijo, consecuentemente se obtiene un cronoamperograma como patrón de respuesta y de él se toma la lectura de corriente a un tiempo de muestreo fijo. El procesamiento de datos consiste en

graficar el valor de cada corriente al potencial dado y obtener una curva intensidad-potencial o voltamperograma.

2.5.3. Voltamperometría por muestreo de corriente.

Cuando se pone en contacto un electrodo con un electrolito, se genera una capa de cargas positivas y negativas, asociadas a átomos polarizados, moléculas polares, electrones o iones, conocida como la doble capa capacitiva, la cual prácticamente es un almacén de carga eléctrica y energía. Al realizar un barrido de potencial en una celda electroquímica, además de la generación de corrientes faradaicas asociadas con cambios químicos o procesos de adsorción, se observan corrientes capacitivas asociadas con la acumulación de carga en la doble capa capacitiva. Por esta razón, con la finalidad de estudiar la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado estacionario en la cual se reduzca el efecto de la alteración en la carga de la doble capa capacitiva, se realizan escalones fijando el potencial cada 50 mV, y esperando en cada uno de ellos a que la corriente se estabilice (muestreo de corriente).

2.6. Técnicas de caracterización física.

2.6.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En el caso del microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a las interacciones ya comentadas anteriormente. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, y por lo tanto, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imagen se podrá obtener.

Los electrones poseen características tanto de onda como de partícula. En cuanto a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto de amplitud como de la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste de la imagen obtenida. En TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de las situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar [34].

2.6.2. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X de monocristal permite determinar la estructura molecular detallada de una sustancia, siempre y cuando ésta cristalice y se pueda aislar. Aunque se aplica muy poco a nivel industrial, se ha convertido en una herramienta insustituible para los académicos. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X en polvos es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Las principales áreas donde se emplea son: aleaciones, minerales, rocas, catalizadores y cementos [34]. La difracción de rayos X puede derivar información importante acerca de algunas características de los catalizadores, tales como, cristalinidad, tamaño de cristal y estados de oxidación de las fases cristalinas [34].

3. Hipótesis y objetivos.

Los antecedentes hasta ahora mencionados, muestran la importancia de que la actividad en la reacción de oxidación de metanol en los diferentes materiales (Pt-Mo/C y Pt-Ru/C) difieren una de la otra aunque son más eficientes con respecto del catalizador de Pt/C ya que el proceso de difusión de protones es promovido por los otros metales.

Por lo que:

Si obtenemos una mayor cantidad de sitios de platino disponibles para oxidar las moléculas de metanol a bajos potenciales, entonces, podremos obtener una mayor eficiencia en el desempeño de una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Por lo tanto el objetivo general de la tesis es:

- Sintetizar un material electrocatalizador que sea tolerante a CO para llevar a cabo la oxidación de metanol a bajos potenciales y pueda ser utilizado en una DMFC.

Y los objetivos particulares son:

- Sintetizar los catalizadores Pt-Mo/C y Pt-Ru/C con diferentes cargas de Mo y Ru manteniendo la carga de Pt constante.
- Comparar el potencial de cada material sintetizado en la reacción de oxidación de metanol mediante técnicas de corriente directa.
- Caracterizar físicamente los materiales mediante microscopía electrónica y difracción de rayos X.

4. Metodología.

En este capítulo se presenta un resumen de las técnicas utilizadas durante el desarrollo de esta tesis. En este caso se utilizaron las técnicas de síntesis desarrolladas en el laboratorio L-222 del conjunto E de la Facultad de Química UNAM y técnicas electroquímicas para la caracterización de los materiales sintetizados tales como voltamperometría cíclica y cronoamperometría, se han utilizado como técnica de caracterización superficial microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (DRX). A continuación se describe brevemente el desarrollo de cada una de estas técnicas.

4.1. Preparación de carbonilos de Platino.

En este estudio, se realizó la síntesis de complejos carbonílicos de Pt como precursor para facilitar la preparación del catalizador anódico binario a temperatura ambiente, burbujeando CO a razón de $25 \text{ cm}^3 / \text{minuto}$ durante 24 horas, en un volumen de 30 mL de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) con agitación vigorosa. A medida que ocurre la reacción se forman dianiones $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ con $n \leq 3$ (figura 14). Al final se formó un precipitado de color negro que corresponde a la existencia de $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ $n \approx 10$ [8, 32, 33].

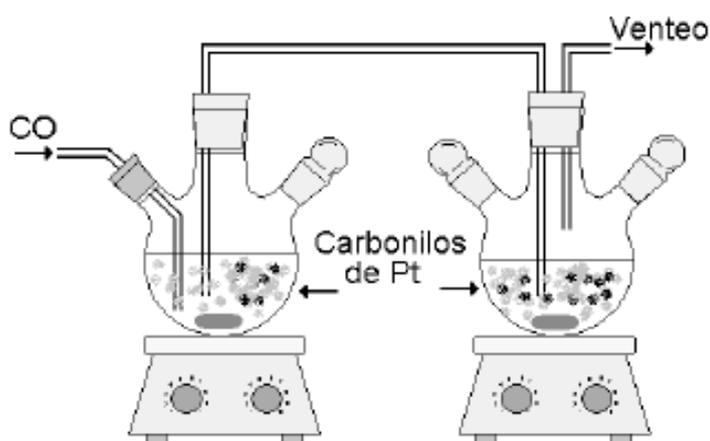


Figura 14. Esquema del equipo de síntesis de carbonilos.

4.2. Síntesis de catalizadores Pt-Mo/C y Pt-Ru/C.

La síntesis de los catalizadores Pt-Mo/C y Pt-Ru/C se efectuó mediante el método de termólisis de carbonilos de platino, molibdeno y rutenio. Se utilizaron como precursores hexacarbonilo de molibdeno $\text{Mo}(\text{CO})_6$, dodecarbonil de trirutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y las cadenas de carbonilos sintetizadas, esto en el mismo matraz con la solución que contiene los carbonilos de Pt. Después de haber obtenido $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$, se añadieron al sistema las proporciones necesarias de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y carbón Vulcan XC72R agregando 100 mL de diclorobenceno. Se hizo fluir CO con un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ durante 1 hora. Posteriormente se montó un sistema de reflujo (figura 15) y la temperatura se elevó hasta $110 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. En estas condiciones se mantuvo la reacción por 4 horas con agitación vigorosa con la finalidad de romper los enlaces CO-metal y obtener de esta manera partículas de platino metálico y partículas de molibdeno con bajos estados de oxidación. Una vez transcurridas las 4 horas de tiempo de contacto entre los carbonilos de Pt-Mo o Pt-Ru con el carbón Vulcan, se filtró el disolvente y se lavó el material obtenido con éter etílico para posteriormente mantener al vacío para extraer los remanentes de disolvente [8, 32, 33], para los materiales Ru/C y Mo/C no fueron necesarios los precursores de carbonilos de Pt. Por último, se colocó el catalizador lavado en un reactor tubular de vidrio con un flujo constante de nitrógeno de $25 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ y se llevó a cabo un tratamiento térmico calentando con una rapidez de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se mantuvo esta temperatura durante 2 horas y posteriormente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Las mezclas de los catalizadores fueron de diferentes cargas de Mo y Ru manteniendo la cantidad de Pt constante para preparar 1 gramo de catalizador. La tabla 4 muestra los nueve materiales con sus respectivas cargas en gramos de cada componente.

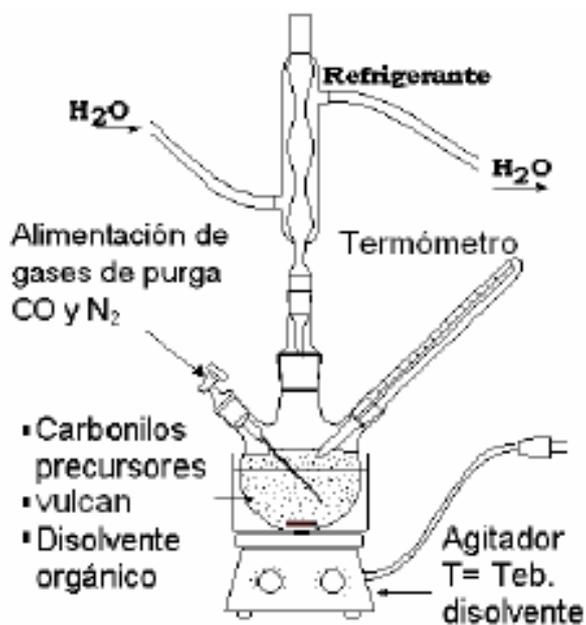


Figura 15. Esquema del equipo de reflujo.

Tabla 4. Materiales sintetizados con las respectivas cargas de cada componente.

Material % peso	Pt (g)	Ru (g)	Mo (g)	C (g)
[Pt ₈₀ -Ru ₂₀] ₂₅ /C ₇₅	0.2	0.05	0	0.75
[Pt ₆₇ -Ru ₃₃] ₃₀ /C ₇₀	0.2	0.1	0	0.7
[Pt ₅₀ -Ru ₅₀] ₄₀ /C ₆₀	0.2	0.2	0	0.6
[Pt ₈₀ -Mo ₂₀] ₂₅ /C ₇₅	0.2	0	0.05	0.75
[Pt ₆₇ -Mo ₃₃] ₃₀ /C ₇₀	0.2	0	0.1	0.7
[Pt ₅₀ -Mo ₅₀] ₄₀ /C ₆₀	0.2	0	0.2	0.6
Pt ₂₀ /C ₈₀	0.2	0	0	0.8
Ru ₂₀ /C ₈₀	0	0.2	0	0.8
Mo ₂₀ /C ₈₀	0	0	0.2	0.8

4.3. Preparación de electrodo.

Para realizar las voltamperometrías, se preparó una tinta dispersando 1 mg de catalizador en 10 μ L de 2-propanol y 10 μ L de resina de NafionTM, la mezcla fue colocada en un baño ultrasónico durante 15 minutos. Con una micropipeta, se colocaron 5 μ L de la tinta sobre la superficie de grafito de una punta de electrodo disco rotatorio comercial con un diámetro de 0.5 cm como se muestra

en la figura 16. La cantidad de catalizador colocada, asumiendo mezclado homogéneo, fue de 2.54 mg/cm^2 referida al área geométrica de la superficie del disco.

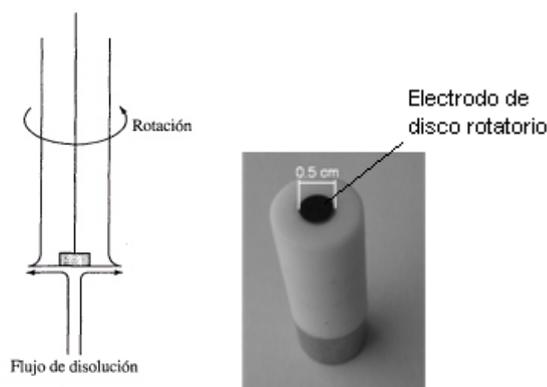


Figura 16. Esquema de un electrodo de disco rotatorio.

4.4. Voltamperometría cíclica (VC).

Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat. KCl}$) como electrodo de referencia y como contraelectrodo una barra de grafito [31] (figura 17). El material electrocatalítico fue el electrodo de trabajo. Como electrolito soporte se utilizó una solución de H_2SO_4 0.5 M acuoso. La solución de trabajo fue: metanol 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M . El aire disuelto fue desplazado burbujeando nitrógeno por 15 minutos antes de cada experimento. Las condiciones para estos experimentos fueron a temperatura ambiente a una rapidez de barrido de 30 mV/s . Los voltamperogramas se obtuvieron en un equipo Voltalab 50 controlado por el software Voltmaster 4.0. Los potenciales reportados son referidos al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

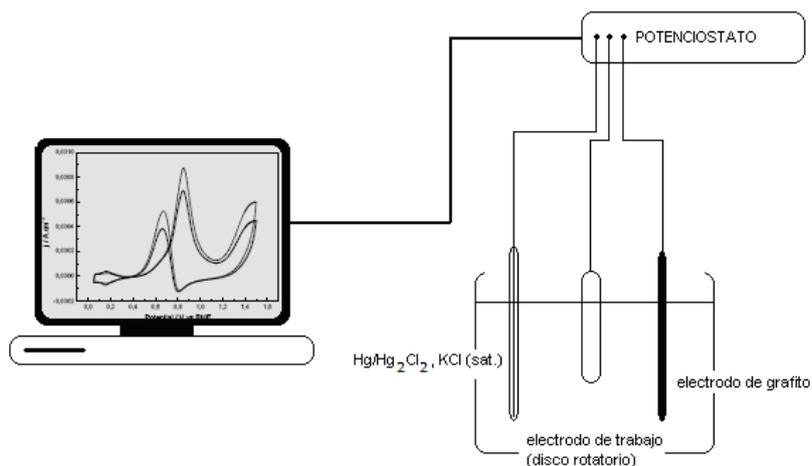


Figura 17. Esquema de una celda de tres electrodos.

Antes de llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica utilizando las distintas soluciones de estudio, los electrodos de trabajo fueron activados en H_2SO_4 0.5 M, dando ciclos de potencial en un intervalo de -300 a 1000 mV con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) con una rapidez de barrido de 30 mV/s. Este proceso se realizó hasta que no se observaron cambios en el voltamperograma.

4.5. Muestreo de corriente.

En los experimentos de muestreo de corriente, se hicieron una serie de escalones de potencial desde 350 mV hasta 800 mV, fijando el potencial durante 3 minutos cada 5 mV y un tiempo de muestreo de 120 segundos como se muestra en la figura 18, para después construir la curva potencial vs. corriente.

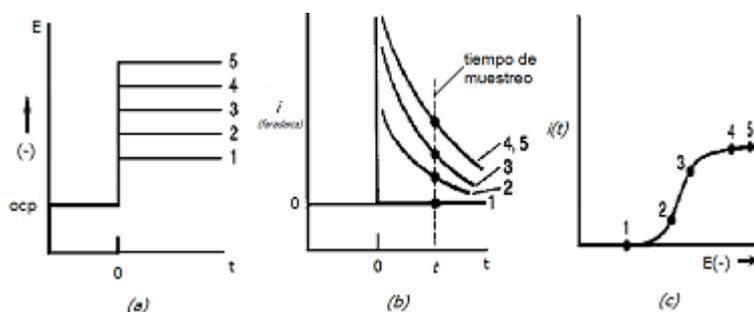


Figura 18. (a) Pulsos aplicados en una serie de experimentos, (b) curvas corriente-tiempo observadas en respuesta de los pulsos, (c) voltamperograma muestreo corriente.

4.6. Microscopía electrónica y Difracción de Rayos X.

Los materiales fueron sometidos a un estudio de microscopía electrónica de transmisión en un microscopio JEOL 2010 (disponible en la USAI, FQ UNAM) que emplea un voltaje de 200 kV. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes y de esta forma obtener las micrografías, así como, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y de la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [34]. El análisis de la estructura de los catalizadores se efectuó mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro de polvos (disponible en la USAI, FQ UNAM) con fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$).

5. Resultados y discusión.

5.1. Caracterización electroquímica de catalizadores.

5.1.1. Voltamperometría cíclica.

Las curvas experimentales obtenidas las podemos observar a continuación.

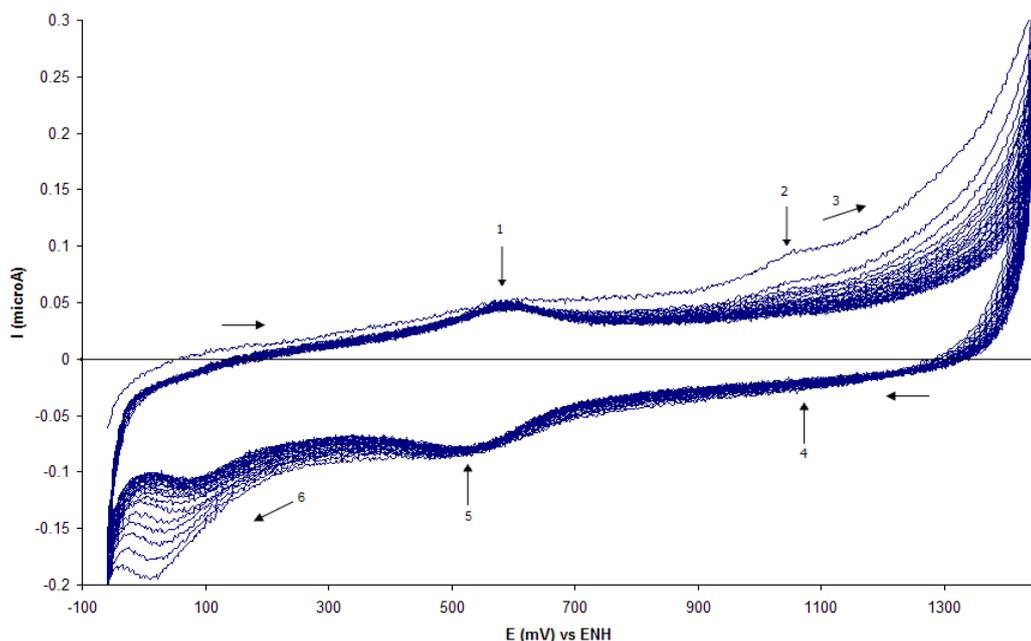


Figura 19. Curva de voltamperometría cíclica de Ru/C en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En el voltamperograma de Ru/C en H_2SO_4 (figura 19) se puede observar, en el barrido hacia potenciales positivos, una corriente anódica (punto 1) $i_{pa1}=0.048 \mu\text{A}$ que podría corresponder a la oxidación de rutenio (Ru VI a Ru VII) en un intervalo de potencial que va desde 300 mV hasta 800 mV/ENH alcanzando un máximo en $E_{pa1}=580 \text{ mV}$. Una meseta anódica $E_{pa2}=1000 \text{ mV}$ (punto 2) que podría ser atribuida a la oxidación de (Ru VII en Ru VIII). En el punto (3) ocurre la descarga de oxígeno en potenciales por encima de 1100 mV. Cuando se invierte el barrido de potencial se observa un pico catódico (punto 5) a un potencial $E_{pc5}=520 \text{ mV}$ que

corresponde a la reducción de los óxidos de rutenio formados en el punto (1) durante el barrido directo. Los puntos (1) y (5) conforman un par redox Ru(VII)/Ru(VI) con características de un proceso reversible. En el potencial marcado en el punto (4) no se observa ninguna corriente, de lo que se puede concluir que la meseta de oxidación (punto 2) se debe a un fenómeno irreversible. En el punto (6) inicia la adsorción de H^+ hasta un potencial de -590 mV. No se aprecian fenómenos de desorción durante la parte inicial del barrido hacia potenciales positivos y cabe mencionar que la corriente disminuye en cada ciclo, esto puede deberse a la formación y acumulación de óxidos en el material.

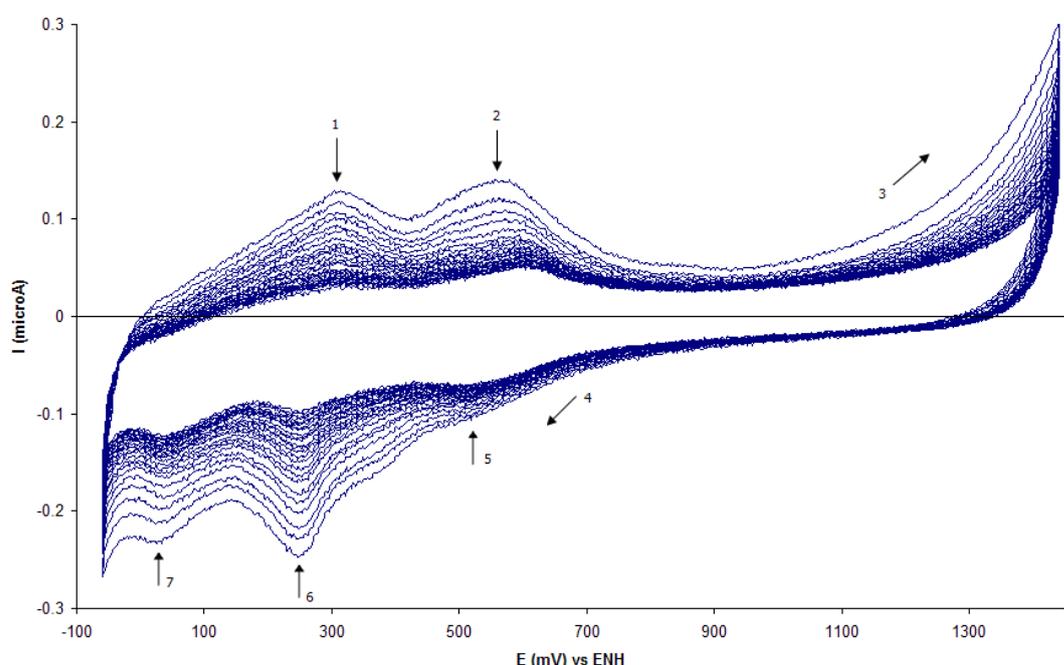


Figura 20. Curva de voltamperometría cíclica de Mo/C en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En la curva de Mo/C en H_2SO_4 (figura 20) se aprecia, durante el barrido hacia potenciales positivos un pico anódico en $E_{pa1}=313$ mV (punto 1), que probablemente corresponda a la oxidación de molibdeno (Mo IV a Mo V) en un intervalo de potencial que va desde 50 mV hasta 400 mV/ENH. Enseguida se presenta un segundo pico de oxidación a un potencial $E_{pa2}=558$ mV (punto 2), este

pico indica que el material continua oxidándose (Mo V a Mo VI) en un intervalo de potencial que va desde 420 mV hasta 800 mV. En el punto (3) inicia la descarga de oxígeno a partir de 1100 mV. Al invertir el barrido de potencial, en el punto (4) aparece una corriente de reducción considerable, los picos (5) y (6) están asociados a la reducción de los óxidos formados en el barrido directo. De esta manera, los picos en los puntos (1) y (6), y (2) y (5), representan dos pares redox Mo(V)/Mo(IV) y Mo(VI)/Mo(V), respectivamente, asociados con el comportamiento de este material: las corrientes de oxidación y reducción observadas se deben a cambios en el estado de oxidación del electrodo. En el punto (7) se observa el inicio de la adsorción de H^+ que precede a la descarga de hidrógeno molecular, la cual ocurre en un potencial de -59 mV. En el barrido hacia potenciales positivos no se percibe ninguna corriente asociada con la desorción de protones, en este experimento también la corriente disminuye en cada ciclo debido a la formación de óxidos en la interfase.

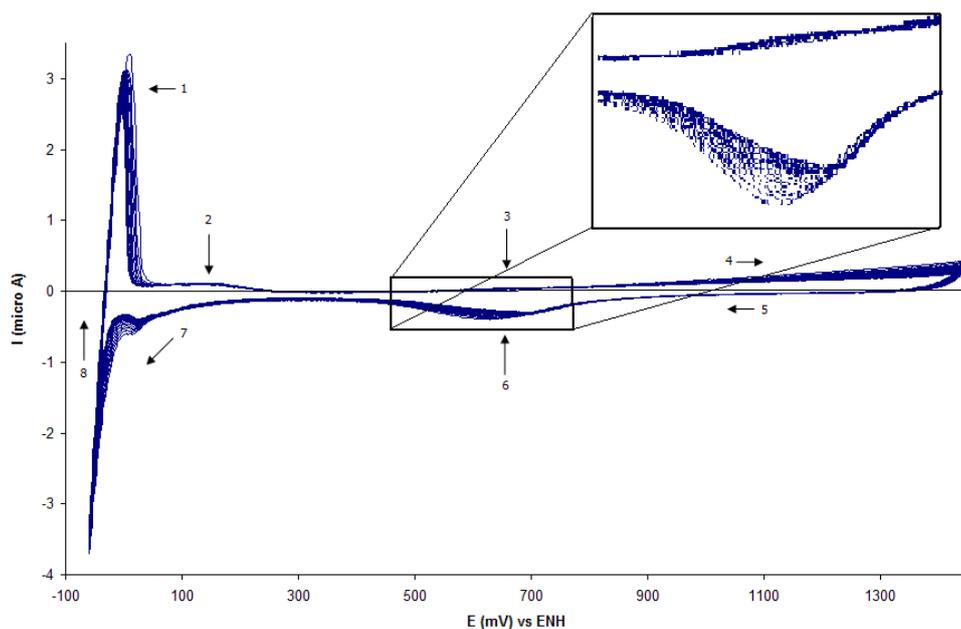


Figura 21. Curva de voltamperometría cíclica de Pt/C en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

El voltamperograma correspondiente al electrodo de Pt/C en el medio de H_2SO_4 acuoso (figura 21) presenta una corriente súbita a bajos sobrepotenciales que

durante el barrido hacia potenciales positivos se observa en la etapa de desorción de protones y muestra un primer máximo en $E_{pa1}=1$ mV, con una corriente $i_{pa1}=3$ μ A (punto 1) y una meseta en un intervalo de 28 mV a 250 mV con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) en el punto 2. El punto 3 indica la oxidación del electrodo (Pt^0 a $Pt(OH)_2$) en un intervalo de potencial que va desde 500 mV hasta 900 mV, hacia 1100 mV se observa la descarga de oxígeno (punto 4). Cuando el barrido se invierte hacia potenciales negativos, en la etapa indicada por el punto (6), inicia la reducción del electrodo a su estado original, el recuadro de la figura 21 representa un acercamiento del par redox $Pt(II)/Pt^0$ en los puntos (3) y (6). En el punto (7) continua la adsorción de H^+ hasta un potencial de -59 mV, en este voltamperograma la corriente disminuye en cada ciclo y puede deberse a la formación de óxidos en el área activa que no son reducidos por completo cuando el ciclo va en sentido inverso.

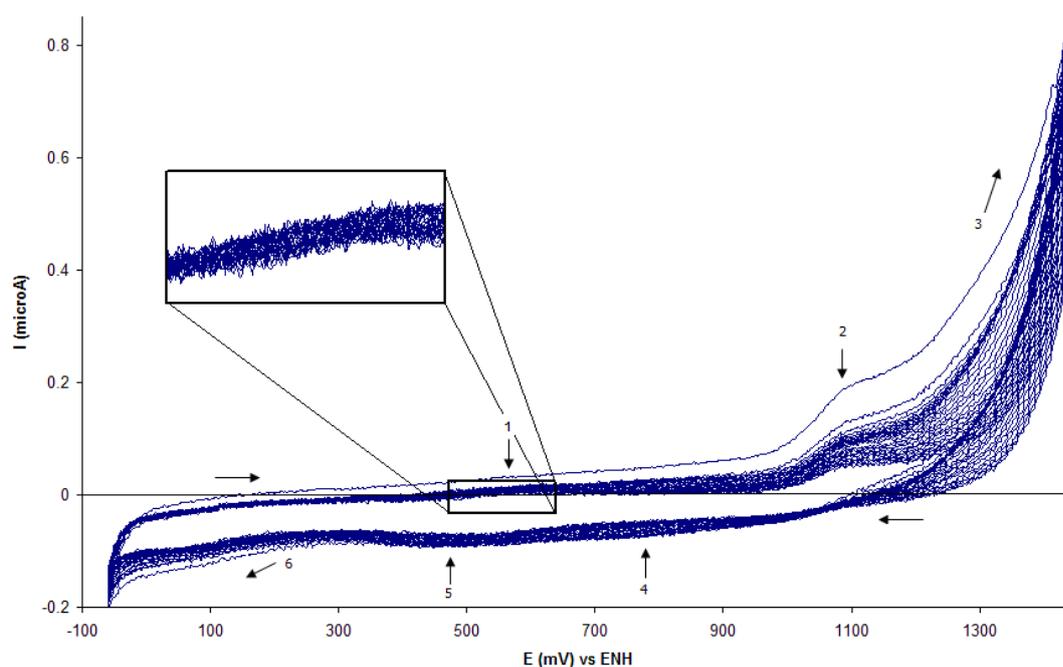


Figura 22. Curva de voltamperometría cíclica de Ru/C en solución de MeOH 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

El voltamperograma correspondiente al Ru/C (figura 22) trazado en la solución de trabajo, se observa el mismo comportamiento que las curvas obtenidas en el

experimento realizado en la solución que sólo contiene electrolito soporte (figura 19), ya que los intervalos de potencial en los que se lleva a cabo cada etapa del electrodo se conservan indicando los mismos puntos, en el punto (1) representado en el recuadro: tenemos un acercamiento de la primera etapa donde se distingue una meseta que indica la oxidación de rutenio (Ru VI a Ru VII). El punto 2: una segunda meseta puede ser indicación de que el material se sigue oxidando (Ru VII a Ru VIII). El punto 3: la descarga de oxígeno. En el punto (4), en el barrido en sentido inverso, se observa una corriente de reducción que no corresponde al punto (2), por lo que nos encontramos con un comportamiento irreversible, debido a esto, la corriente del experimento en la solución de trabajo de igual forma disminuye en cada ciclo por la formación de óxidos en la fase activa. El punto 5: reducción de los óxidos formados en el punto (1). El punto 6: inicio de la adsorción de H^+ . Después de haber explicado cada una de las etapas por las que pasa el electrodo durante cada ciclo, lo que en este voltamperograma se traza, son las curvas que representan reacciones de oxidación en la interfase pero ninguna perteneciente a la oxidación de metanol.

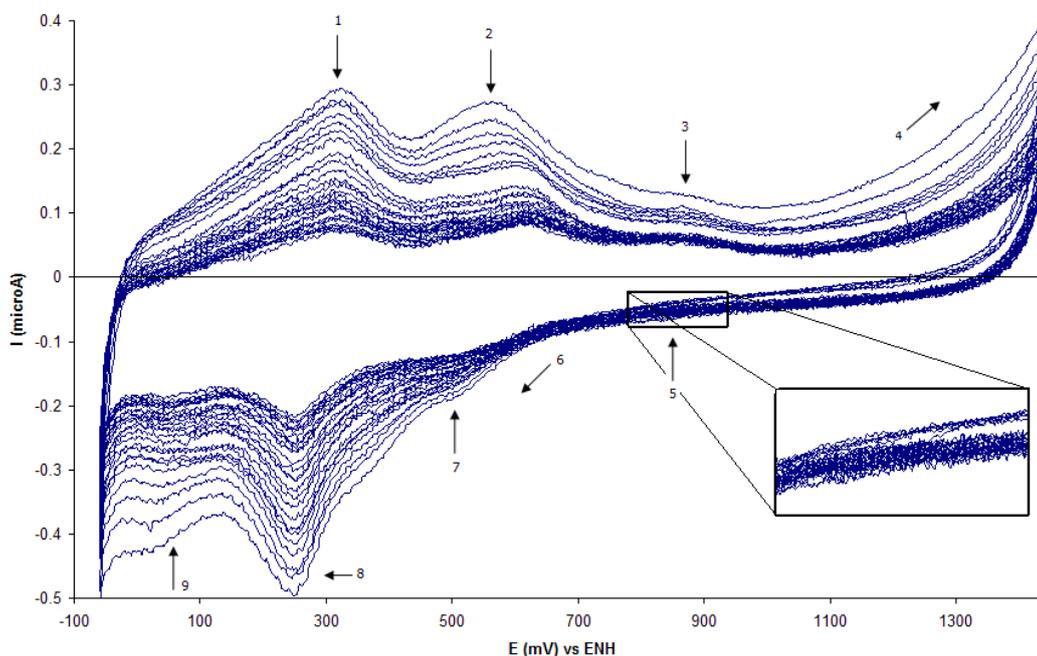


Figura 23. Curva de voltamperometría cíclica de Mo/C en solución de MeOH 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

Para la curva de Mo/C en MeOH (figura 23) se observa el mismo comportamiento general que en el electrolito soporte (figura 20) indicando los mismos intervalos de potencial en cada etapa y se señalan los mismos puntos en cada estado de oxidación del electrodo, aunque existe una variación en el punto (3) que no aparece o no es muy evidente en el voltamperograma en H_2SO_4 , en el recuadro podemos observar un acercamiento del punto 5 donde no se aprecia una corriente que corresponda al punto 3, de tal forma que se está llevando a cabo un fenómeno irreversible. Por lo demás, las etapas son similares a las observadas en la solución de ácido sulfúrico. El punto (1) indica la oxidación de molibdeno (Mo IV a Mo V) en un intervalo de potencial similar al experimento en la solución soporte. En el punto (2) se distingue otro máximo que corresponde a la oxidación (Mo V a Mo VI). En el punto (4) ocurre la descarga de oxígeno a partir de 1100 mV. Al invertir el barrido hacia potenciales negativos, en la etapa indicada por el punto (6) inicia la reducción de los óxidos formados encontrando dos mínimos en los puntos (7) y (8). En el punto (9) inicia la adsorción de H^+ hasta un potencial de -59 mV. La corriente en este voltamperograma en la solución de trabajo disminuye en cada ciclo en ambos sentidos del barrido por la formación de óxidos en la fase activa, tampoco se observan curvas de oxidación de metanol.

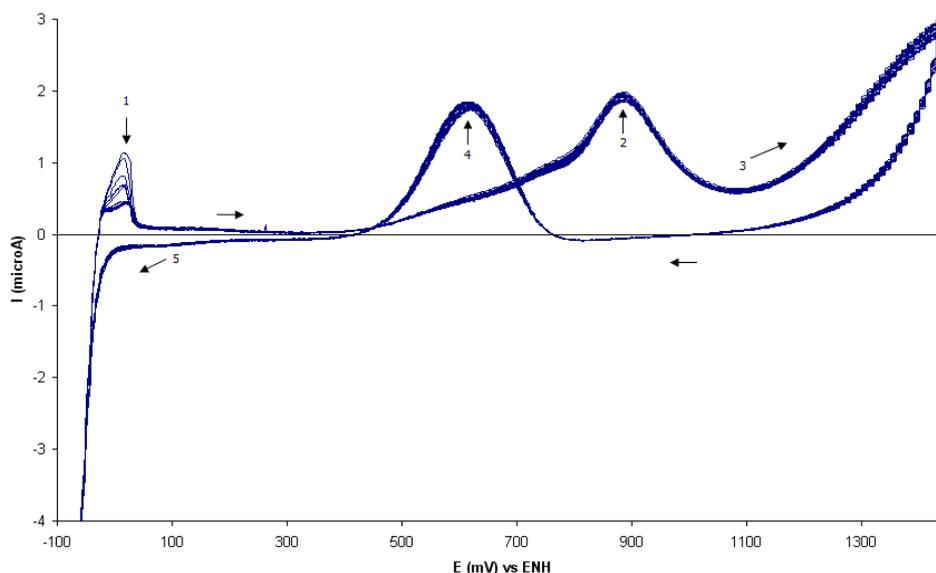


Figura 24. Curva de voltamperometría cíclica de Pt/C en solución de MeOH 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En los puntos del voltamperograma Pt/C (figura 24) en la solución de metanol aparecen las diferentes etapas por las que pasa el catalizador en función del potencial, donde encontramos que a diferencia del voltamperograma que resulta del experimento en el electrolito soporte (figura 21), en la solución de trabajo si aparecen las curvas de oxidación de metanol y de subproductos orgánicos. En el punto (1) ocurre la desorción de H^+ que comienza en -30 mV y va hasta 48 mV. En el punto (2) se sitúa la primera etapa de oxidación de metanol que va desde 400 mV hasta 1000 mV/ENH, con un máximo en $E_{pa2}=890$ mV. A continuación se observa la etapa de descarga de oxígeno en el punto (3) y, posteriormente, en el barrido de regreso, en la etapa señalada con el punto (4) se tiene la curva de oxidación de especies orgánicas intermediarias, producto de la oxidación de metanol, que han quedado adsorbidas en Pt, en un intervalo de 770 mV a 380 mV/ENH. El ciclo termina en la zona de adsorción de protones (punto 5) y descarga de hidrógeno. A diferencia de los voltamperogramas de los materiales Ru/C y Mo/C en la solución de trabajo, además de que el material Pt/C si muestra curvas de oxidación de metanol, éste presenta una corriente constante durante cada ciclo y un ligero aumento de la corriente en las zonas de oxidación de metanol y oxidación de especies orgánicas.

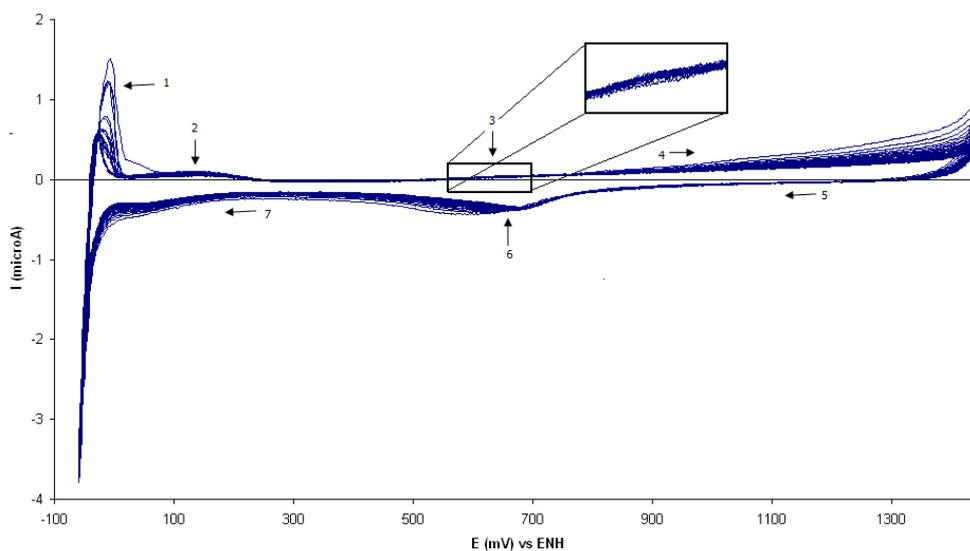


Figura 25. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 50:50 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

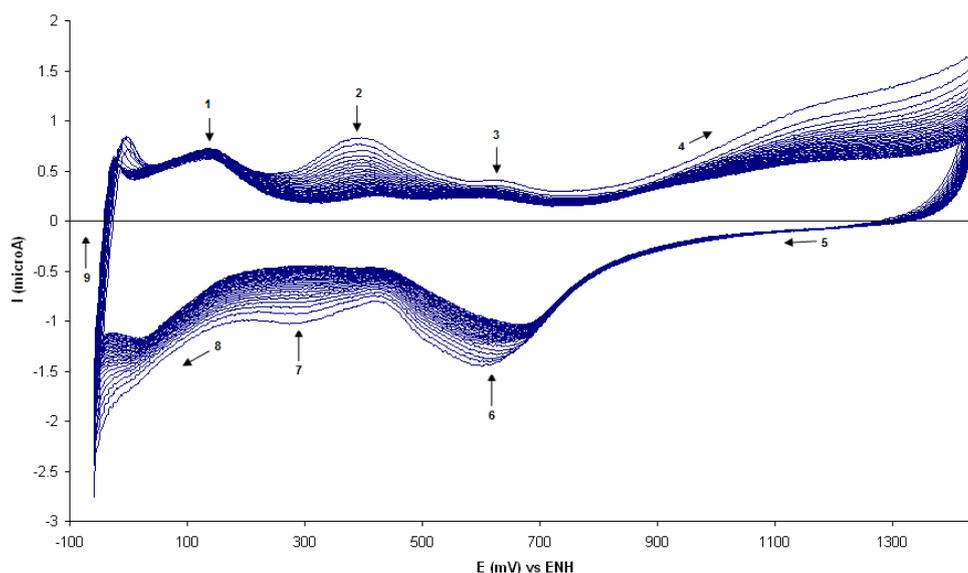


Figura 26. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 50:50 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En las pruebas voltamperométricas del material bimetálico con una proporción de 50% en peso de cada metal en solución de H_2SO_4 se distingue el carácter dominante del Pt en el comportamiento general de los catalizadores, aunque en el caso del Mo se siguen apreciando sus características redox. El material Pt-Ru (figura 25) no presenta una diferencia con el de Pt puro, ya que permanecen las etapas de desorción de H^+ (1 y 2). En el punto (3) se observa la oxidación del electrodo (recuadro) y en (4) comienza la descarga de oxígeno. En el punto (5) inicia el barrido hacia potenciales negativos hasta llegar a la zona de reducción del electrodo (punto 6) y continúa hasta la adsorción de H^+ . Por otro lado el material Pt-Mo (figura 26) tiene las etapas características de un electrodo de platino, pero se pueden apreciar claramente los diferentes fenómenos en que participa el molibdeno: su oxidación en los puntos (2) y (3), y su reducción en los puntos (6) y (7). En las demás etapas se observan las características del platino sin presentar grandes cambios en los intervalos de potencial: descarga de oxígeno en 1100 mV y la adsorción de H^+ en -50 mV (punto 8) así como la desorción de estas especies en el punto (9).

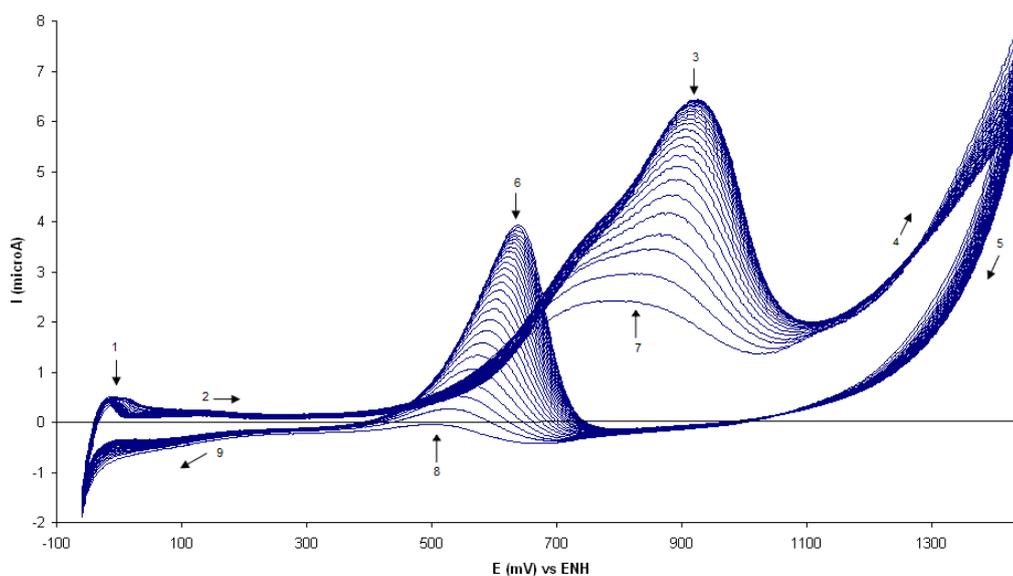


Figura 27. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 50:50 % en peso en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

La figura 27 presenta el voltamperograma correspondiente al material Pt-Ru/C con una proporción de 50 % en peso de fase activa, en la solución de metanol. Se pueden observar las etapas ya descritas en los puntos (1) y (2) (desorción de protones), inicio de la descarga de oxígeno (punto 4), adsorción de protones (punto 9). El metanol en la solución de trabajo comienza a oxidarse en un potencial de 370 mV, hasta llegar a un máximo de corriente $i_{pa3}=6.4 \mu\text{A}$ en un potencial $E_{pa3}=930 \text{ mV}$ (punto 3). Durante el barrido hacia potenciales negativos se observa un nuevo pico anódico con máximo en $E_{pa6}=650 \text{ mV}$ (punto 6), debido a la oxidación de orgánicos intermediarios, que son fragmentos de la molécula de metanol que quedan adsorbidos en el Pt tras la oxidación inicial de metanol, los puntos señalados como (7) y (8) indican que la corriente va en aumento en cada ciclo sucesivo y esto puede deberse a la actividad que tiene el material bimetalico al ir liberando especies orgánicas de la fase activa dejando al Pt desempeñarse como catalizador en la reacción de oxidación de metanol.

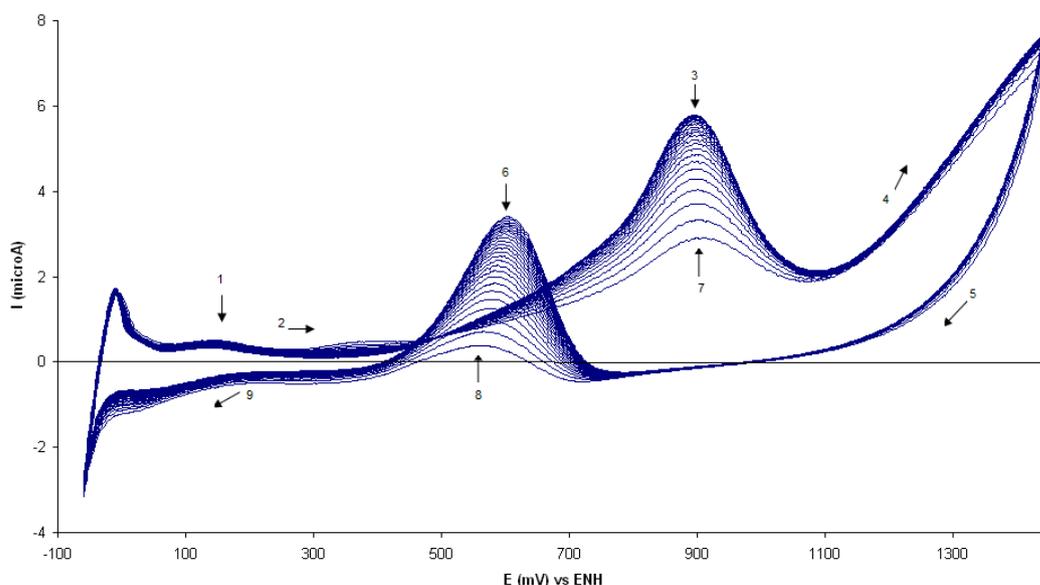


Figura 28. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 50:50 % en peso en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

Para el material Pt-Mo/C con proporción de 50 % en peso (figura 28), además de los fenómenos ya descritos, el metanol en la solución de trabajo comienza a oxidarse en un potencial de 460 mV, a diferencia del material con Ru que comienza la oxidación de metanol en un potencial más bajo. La corriente de pico $i_{pa3}=5.78 \mu\text{A}$ (punto 3) se alcanza en un potencial $E_{pa3}=900 \text{ mV}$, es decir, en un potencial menor que para el caso del material con Ru (figura 27). En el barrido en sentido inverso se puede observar la etapa de oxidación de orgánicos intermediarios (punto 6), que presenta un máximo en un potencial $E_{pa6}=600 \text{ mV}$, confirmando la disminución del potencial con respecto del material con 50 % en peso de Ru. Existe un aumento de la corriente conforme aumenta el número de ciclos, que como se explica anteriormente, puede deberse a la actividad del segundo metal como promotor para la reacción de oxidación de metanol.

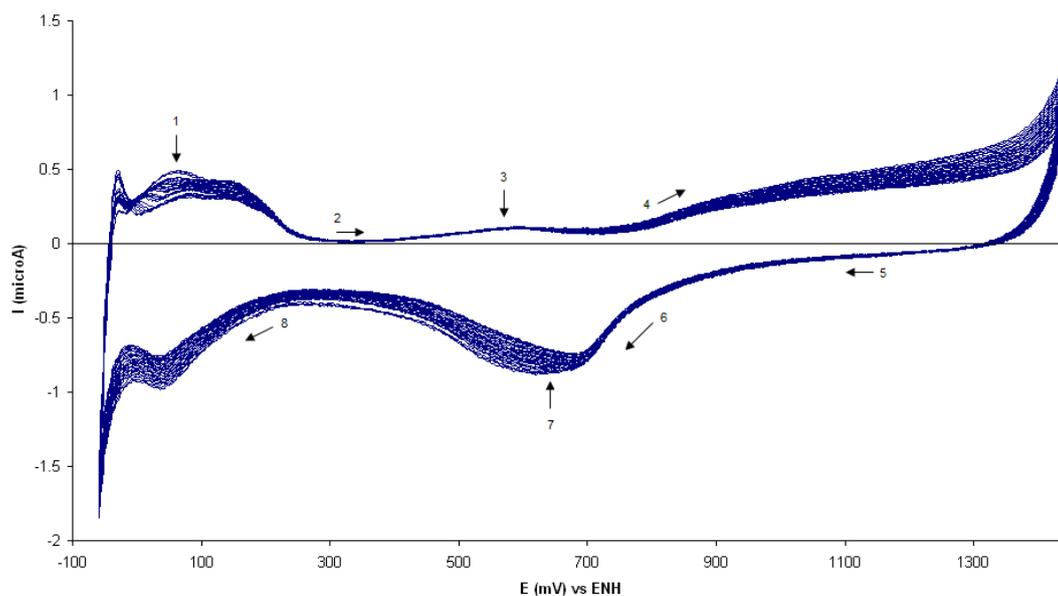


Figura 29. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 67:33 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

El material Pt-Ru ahora presenta un notable aumento en el intervalo de potencial en la etapa de desorción de protones puntos (1) y (2), así como para la corriente que alcanza este proceso. En el material Ru/C (figura 22) se encontró un pico de oxidación en $E_{pa1}=580$ mV, atribuido a la oxidación $\text{Ru(VI)} \rightarrow \text{Ru(VII)}$. Este pico es visible en los resultados con el catalizador Pt-Ru/C 67:33% en peso (figura 29), y es señalado en el punto (3).

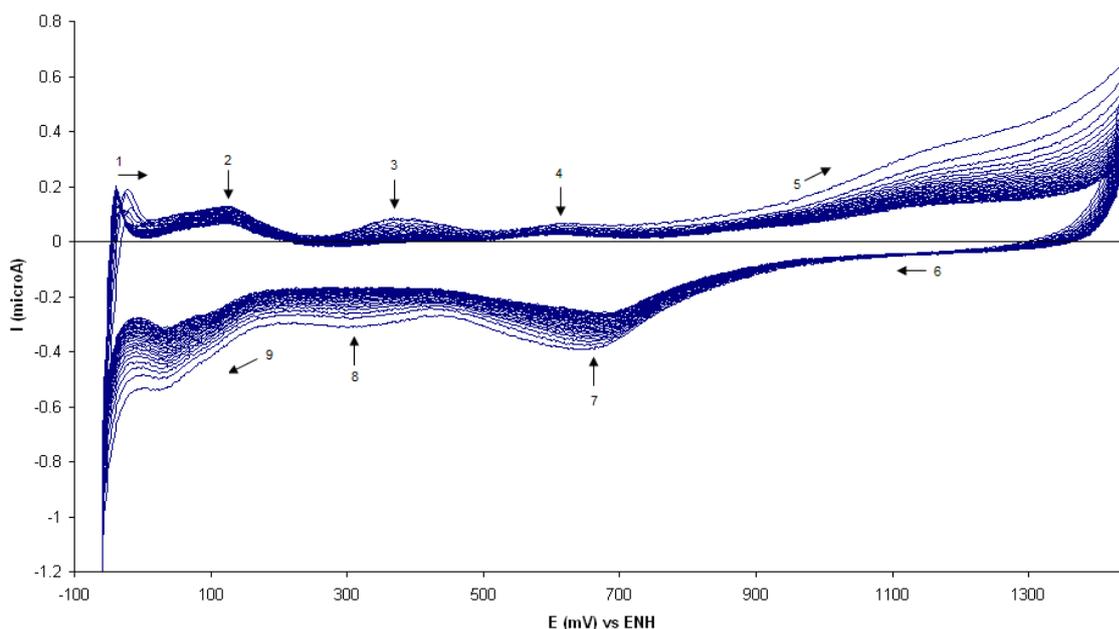


Figura 30. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 67:33 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En el caso de los materiales bimetalicos con la proporción de 67 % en peso para Pt y 33% en peso del otro metal (figuras 29 y 30), en el estudio en solución de H_2SO_4 0.5 M acuoso, observamos que el carácter dominante del Pt es constante, aunque la presencia de los metales Ru y Mo es notable en ambos catalizadores. En el material Pt-Mo/C 67:33% en peso son visibles las etapas de oxidación del molibdeno: oxidación en (3) y (4) y reducción en (7) y (8). En estos voltamperogramas existe una disminución en la corriente, que como se ha explicado anteriormente, puede deberse a la formación de óxidos en el catalizador.

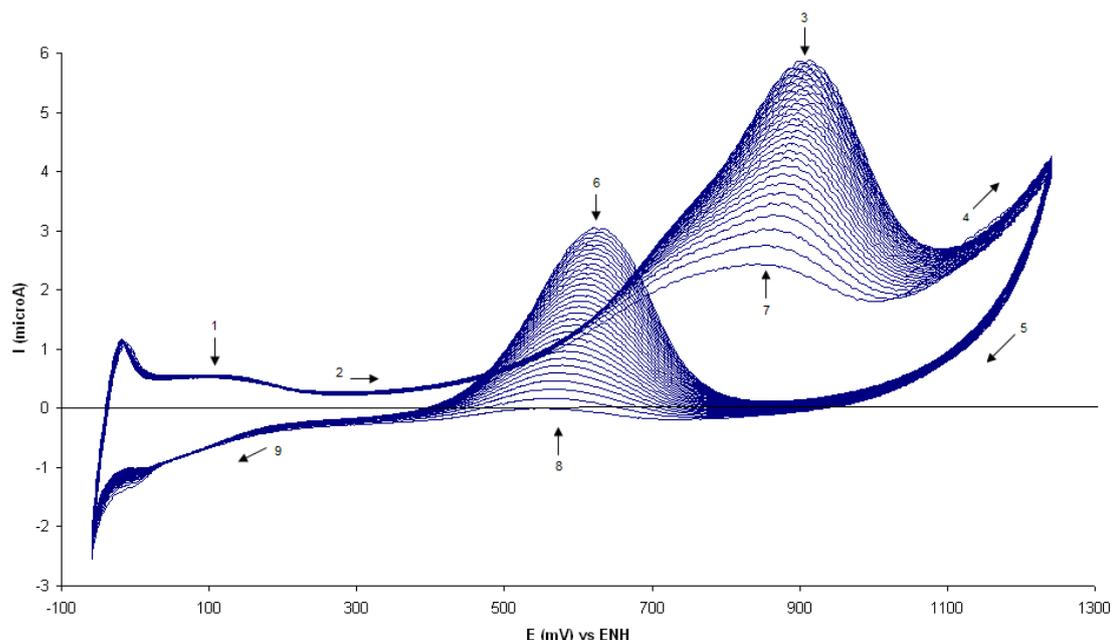


Figura 31. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 67:33 % en peso en solución de MeOH 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En la figura 31, el voltamperograma obtenido para el material Pt-Ru/C con una proporción de 67 % peso para Pt y 33 % peso para Ru en la solución de trabajo (MeOH 1.0 M en medio ácido), la oxidación de metanol comienza en un potencial de 340 mV hasta llegar a un máximo de corriente $i_{pa3}=5.9 \mu\text{A}$ en un potencial $E_{pa3}=910 \text{ mV}$ (punto 3) antes de la descarga de oxígeno (punto 4). En el barrido hacia potenciales negativos (punto 5), el pico de oxidación de orgánicos intermediarios (punto 6) alcanza un máximo en un potencial $E_{pa6}=640 \text{ mV}$. Los potenciales de pico disminuyen en comparación con el material formulado con 50% de Ru, lo que nos da una idea de la importancia que tiene la proporción de cada material en su formulación. De la misma forma que los experimentos anteriores en solución de metanol, la corriente aumenta en cada ciclo, denotando el papel que juega el segundo metal en la oxidación de metanol.

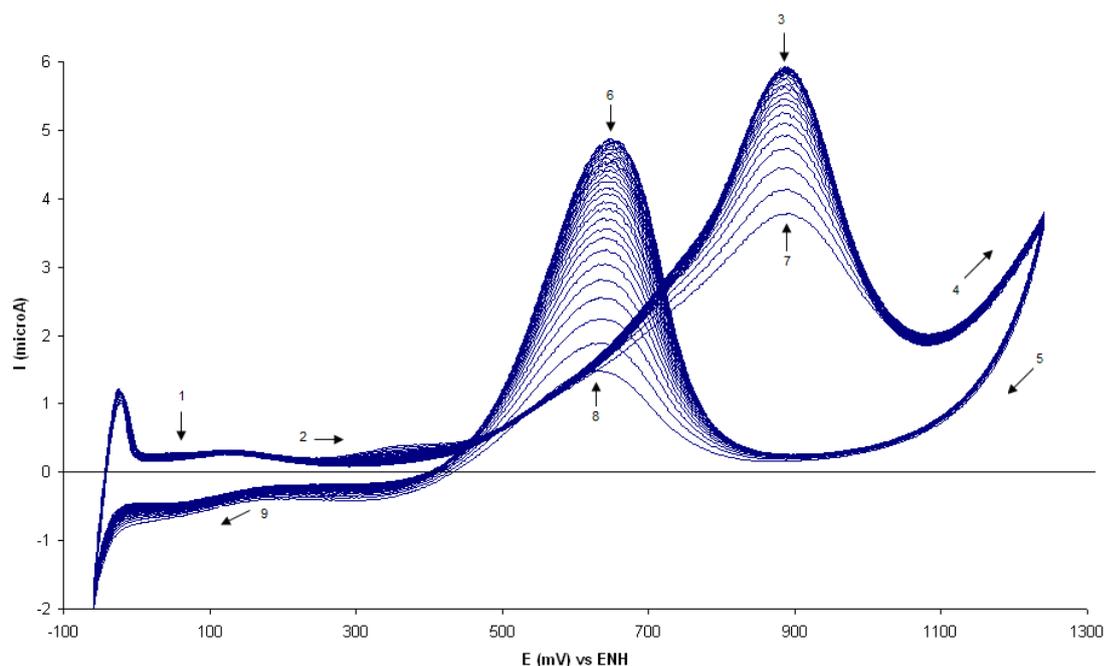


Figura 32. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 67:33 % en peso en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En los resultados para el material Pt-Mo/C 67:33% en peso, presentados en la figura 32 se puede ver que el metanol comienza a oxidarse en un potencial de 450 mV hasta llegar a un máximo de corriente $i_{pa3}=5.88 \mu\text{A}$ en un potencial $E_{pa3}=890$ mV (3), un potencial de pico menor que el presentado en el material con Ru de la misma proporción. El segundo pico de oxidación, al invertir el barrido presenta un máximo en un potencial $E_{pa6}=640$ mV (6). Gradualmente el potencial de oxidación de metanol va disminuyendo en cada material, en este caso, el potencial de pico es menor aunque la corriente máxima correspondiente disminuye, en cada ciclo se conserva el aumento de la corriente debido a la presencia del segundo metal (puntos 7 y 8).

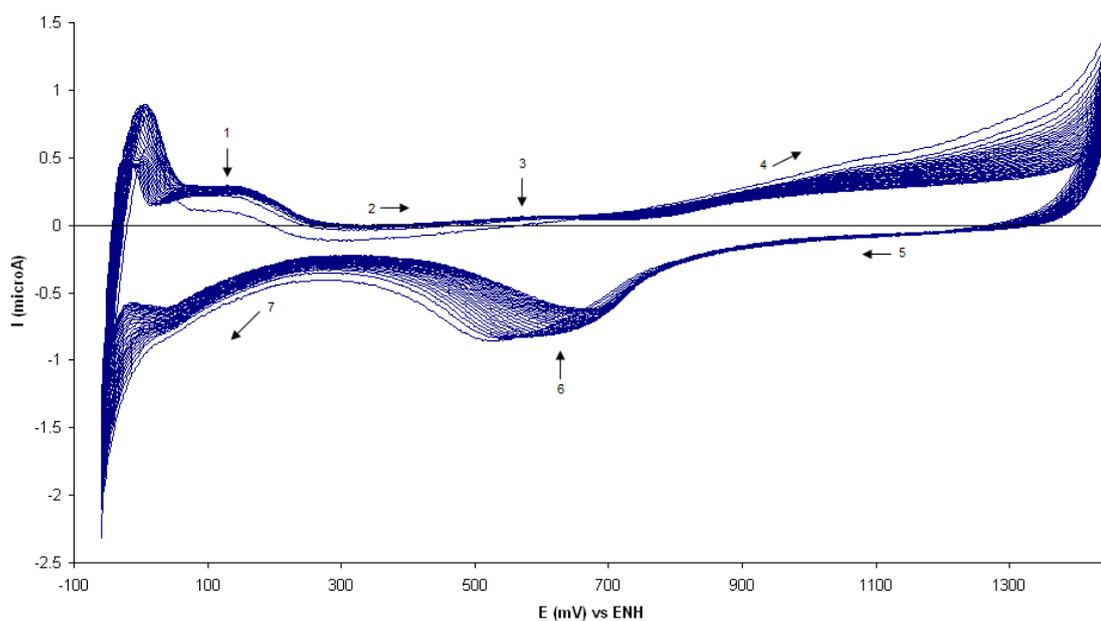


Figura 33. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 80:20 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

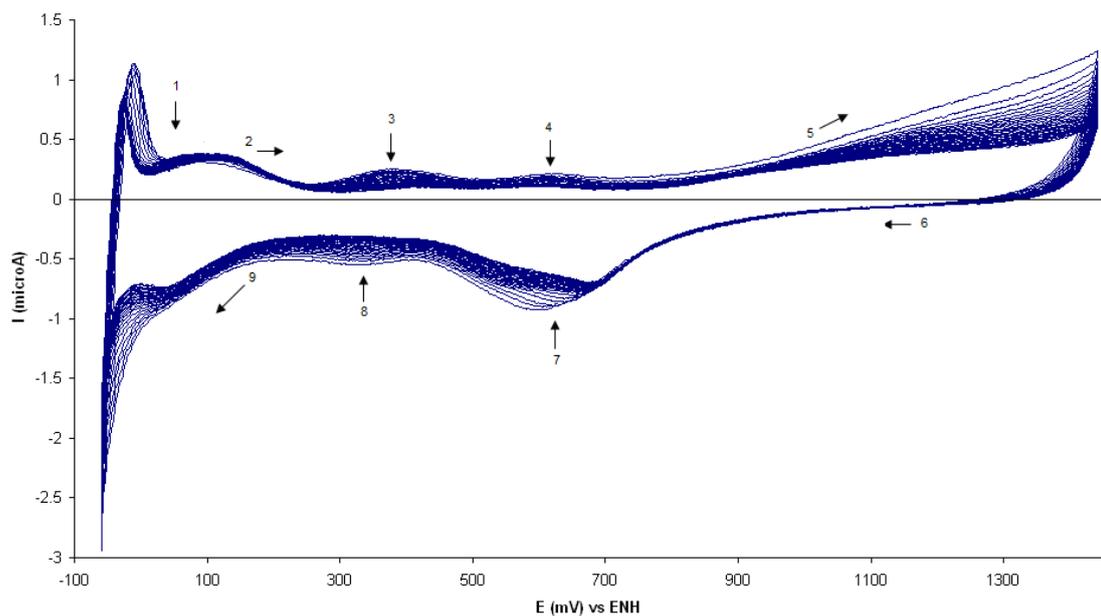


Figura 34. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 80:20 % en peso en solución de H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

Por último tenemos los materiales bimetalicos con una proporción de 80 % en peso para Pt y 20% en peso para el otro metal , en el análisis efectuado en solución de H_2SO_4 acuoso 0.5 M permanece el carácter dominante del Pt aunque la presencia de los metales Ru y Mo es notoria provocando cambios en cuanto a la oxidación del electrodo de trabajo, el material Pt-Ru (figura 33) presenta un aumento en el intervalo de potencial en la etapa de desorción de protones, no existe una diferencia con el material bimetalico anterior ya que permanecen las etapas de desorción de H^+ (1) y (2), en el punto (3) observamos la oxidación del electrodo y en (4) encontramos otra pequeña curva que podría ser de la oxidación del electrodo y el comienzo de la descarga de oxígeno, en (5) el barrido hacia potenciales negativos hasta llegar a la zona de reducción del electrodo (punto 6) que indica un aumento en la corriente y a continuación la adsorción de H^+ , el material Pt-Mo (figura 34) conserva las etapas de oxidación del electrodo de molibdeno, oxidación en (3) y (4) y su reducción en (7) y (8), al igual que los voltamperogramas anteriores no presentan cambios significativos en los intervalos de potencial, inicia la descarga de oxígeno en 1100 mV y la adsorción de H^+ en (9) así como la desorción de estas especies en (1).

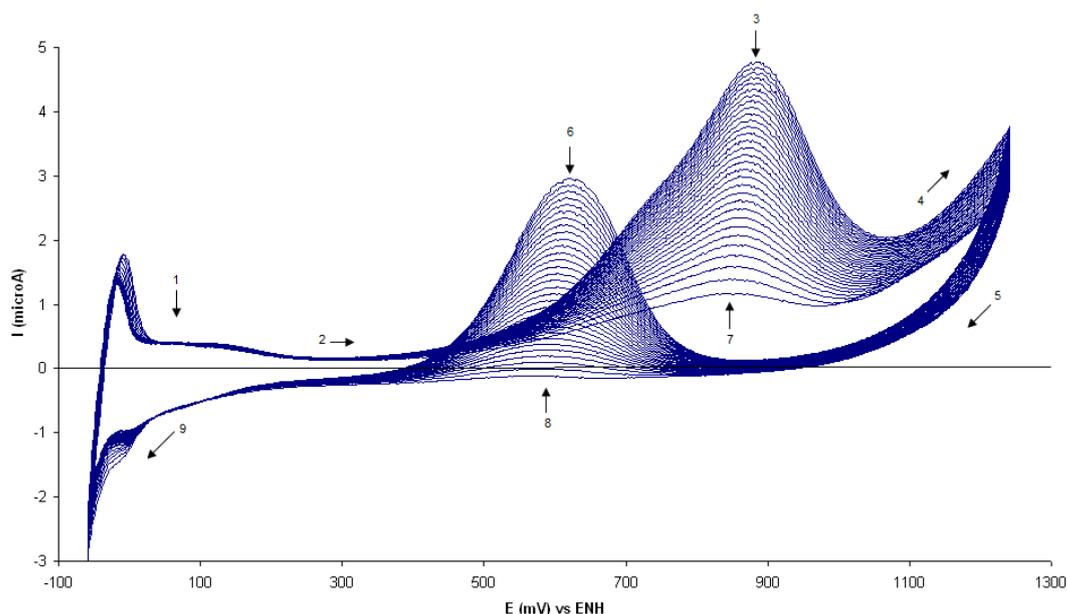


Figura 35. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Ru/C 80:20 % en peso en solución de MeOH 1.0M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En la voltamperometría cíclica realizada para el material Pt-Ru/C con una proporción de 80 % en peso de Pt y 20 % en peso de Ru (figura 35), en el punto (1) se señala la desorción de protones y el inicio del ciclo hacia potenciales positivos (2), la oxidación de la solución de trabajo (MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M) comienza en un potencial de 390 mV hasta llegar a un máximo de corriente $i_{pa3}=4.77 \mu\text{A}$ en un potencial $E_{pa3}=899 \text{ mV}$ (3) para continuar hacia la descarga de oxígeno (4), cuando el ciclo va en sentido inverso (5) el máximo de oxidación de orgánicos intermediarios (6) se alcanza en un potencial $E_{pa6}=640 \text{ mV}$ hasta continuar con la adsorción de protones (9), los puntos señalados como (7) y (8) indican el aumento de la corriente.

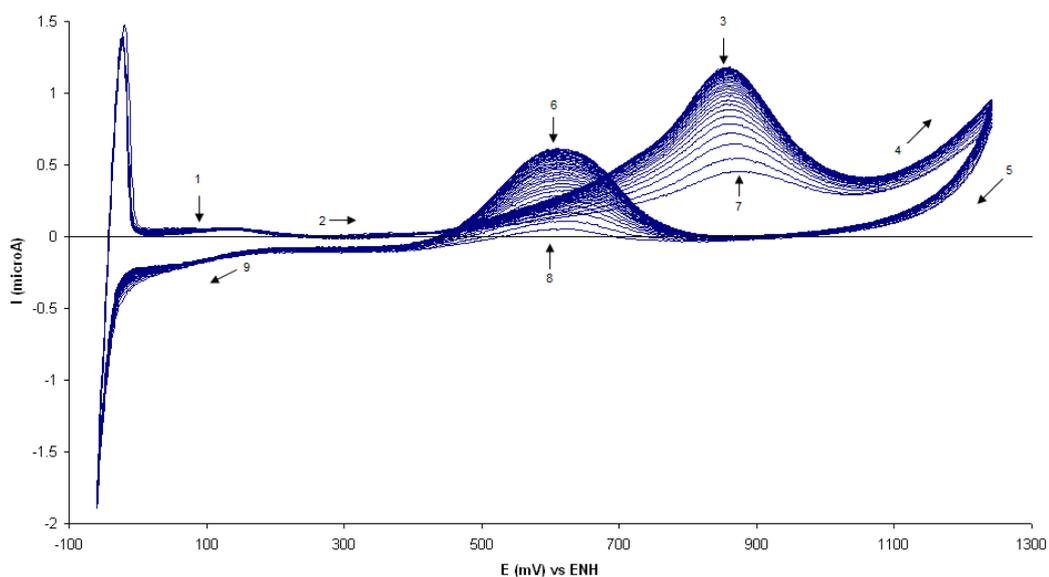


Figura 36. Curva de voltamperometría cíclica del material Pt-Mo/C 80:20 % en peso en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

Para el material Pt-Mo/C con la proporción de 80% en peso de Pt y 20% en peso de Mo (figura 36), en el punto señalado como (1) se señala la desorción de protones y el inicio del ciclo hacia potenciales positivos (2), la oxidación de la solución de trabajo (MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M) comienza en un potencial de 410 mV hasta llegar a un máximo de corriente $i_{pa3}=1.17 \mu\text{A}$ en un potencial $E_{pa3}=860 \text{ mV}$, es decir, la oxidación de la solución se lleva a cabo a un potencial más bajo (3) para continuar hacia la descarga de oxígeno (4), cuando el ciclo va en sentido

inverso (5) la curva de oxidación de orgánicos intermediarios (6) presenta un máximo en un potencial $E_{pa6}=610$ mV, posteriormente continua el ciclo con la adsorción de protones (9).

Las pruebas electroquímicas permitieron confirmar que la presencia de platino es indispensable para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol ya que en el experimento de voltamperometría cíclica para Pt puro encontramos etapas de oxidación de orgánicos en un intervalo de 600 mV hasta 910 mV/ENH, para molibdeno y rutenio resultan solo curvas de pares redox que podrían pertenecer a los estados de oxidación por los que pasa el metal soportado en el catalizador, lo que indica que en la interfase no existe oxidación del combustible, de esta forma determinamos que únicamente juegan el papel de promotores.

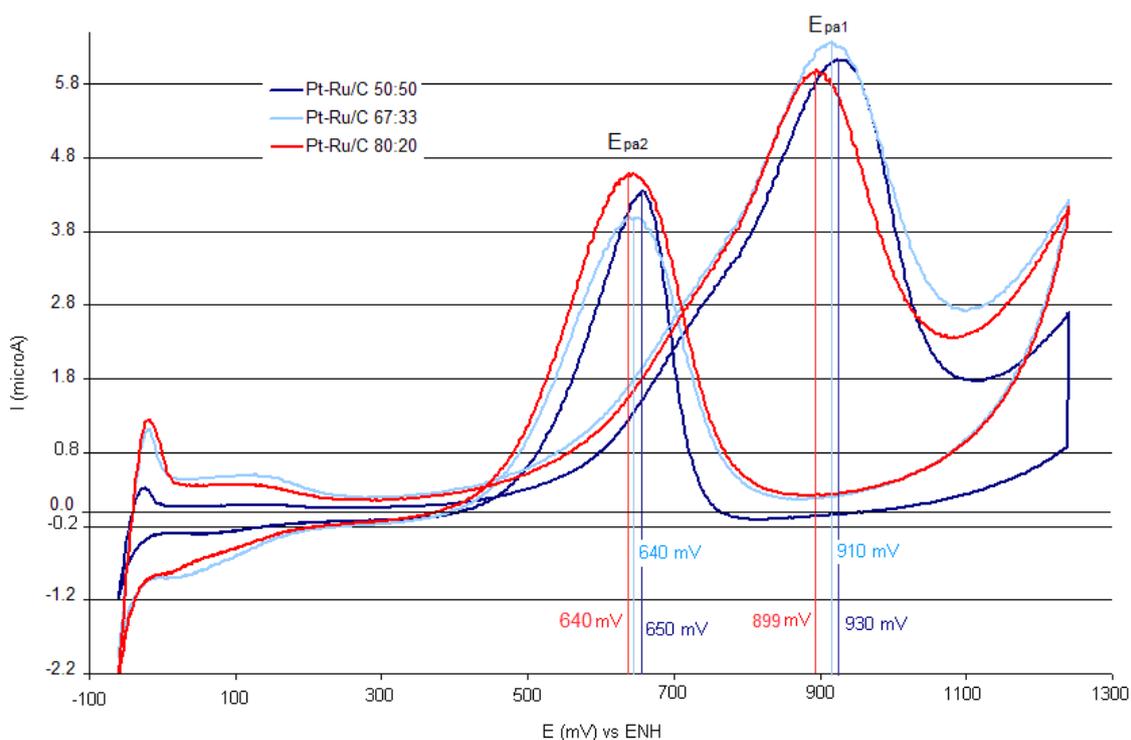


Figura 37. Comparación en la voltamperometría cíclica de los materiales Pt-Ru/C solución de MeOH 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

Los materiales Pt-Ru/C (figura 37) presentan comportamientos muy similares en todas las cargas, para este voltamperograma se tomó únicamente el último ciclo

de cada experimento para hacer una comparación tanto de potencial como de corriente, en esta comparación se encuentra un máximo de corriente para el material con el porcentaje 67:33, lo que indica la actividad del Ru como promotor para la reacción de oxidación del combustible. El material con la proporción 80:20 presenta el menor potencial en las curvas de oxidación tanto de metanol como de intermediarios (potenciales de pico $E_{pa1}=899$ y $E_{pa2}=640$ mV/ENH, respectivamente), lo que sugiere que la cantidad del segundo metal en la formulación del catalizador es importante. El material con la mayor carga de Ru presenta los potenciales de pico más altos.

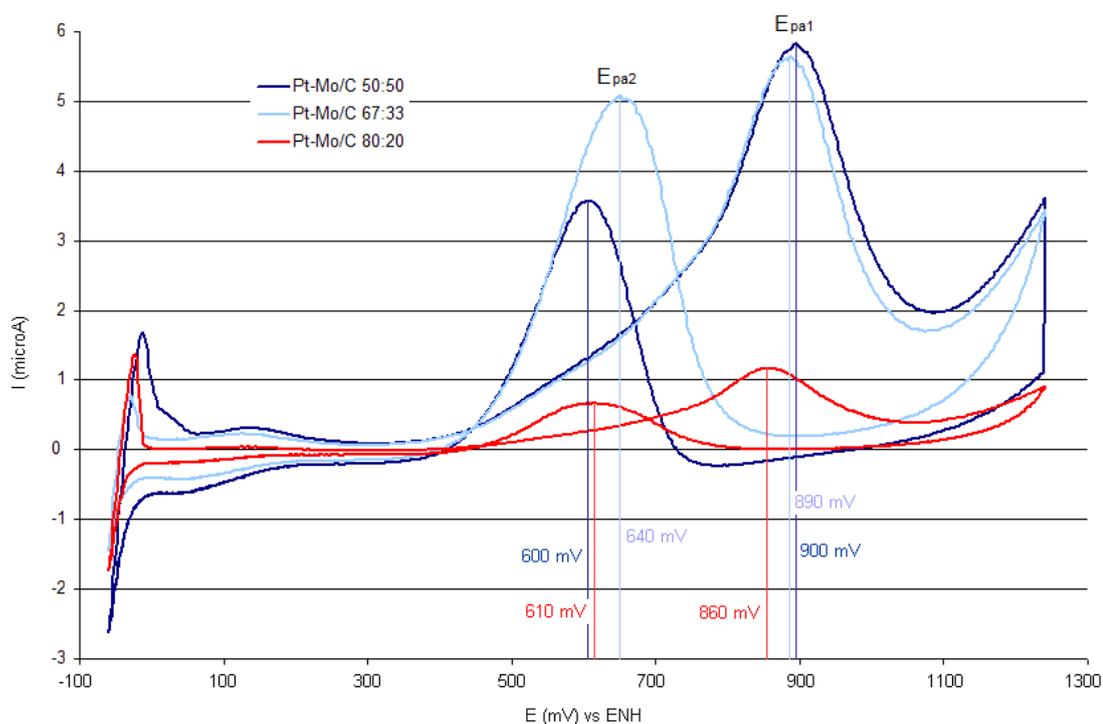


Figura 38. Comparación en la voltamperometría cíclica de los materiales Pt-Mo/C en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

El material Pt-Mo/C (figura 38) presenta un máximo de corriente con los porcentajes 50:50 y 67:33 similar en el pico de oxidación de metanol y mantiene una diferencia en la zona de oxidación de intermediarios orgánicos, el material 80:20 permanece en un valor de corriente muy por debajo de los otros dos. Sin embargo, para este catalizador el potencial del pico es menor que en la

formulación 67:33. En un experimento voltamperométrico un catalizador para oxidación es mejor cuanto menor sea el potencial en que sea capaz de oxidar el combustible. En este sentido es mejor el material 80:20 que el 67:33, aunque la corriente medida en este experimento diga lo contrario.

Al realizar los experimentos con los materiales Pt-M_x y hacer la comparación entre materiales con diferente carga de Ru o Mo apreciamos algunas diferencias entre los potenciales de oxidación de metanol que presenta cada material, así como la corriente que alcanzan en cada etapa y que a continuación se presentan en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Comparación de potenciales de pico en los materiales bimetálicos

% en peso \ material	Pt-Ru E (mV)		Pt-Mo E (mV)	
	Ox. metanol	Ox. orgánicos	Ox. metanol	Ox. orgánicos
50:50	930	650	900	600
67:33	910	640	890	640
80:20	899	640	860	620

Tabla 6. Comparación de corrientes de pico en los materiales bimetálicos.

% en peso \ material	Pt-Ru I (microA)		Pt-Mo I (microA)	
	Ox. metanol	Ox. orgánicos	Ox. metanol	Ox. orgánicos
50:50	6.1	4.3	5.8	3.5
67:33	6.3	3.9	5.6	5.0
80:20	6.0	4.5	1.1	0.6

Haciendo el análisis de estos resultados, observamos cómo el potencial y la corriente se van desplazando gradualmente alcanzando un máximo diferente en cada material. En los tres materiales tenemos una curva característica de oxidación de metanol sobre Pt, la corriente reportada en este análisis es la corriente máxima alcanzada en el último ciclo ya que ésta tiene una tendencia a aumentar su valor al aumentar el número de ciclos, éste incremento en la corriente puede deberse a una activación del catalizador con el ciclado [34] que se ve favorecido por la actividad del segundo metal como promotor en la reacción de

oxidación del metanol que deja espacios disponibles para Pt. La importancia de hacer esta comparación es para descubrir que material lleva a cabo la reacción de oxidación a menores potenciales ya que es uno de los objetivos de este trabajo, podemos ver que los materiales con menor proporción de un segundo metal son los que presentan un potencial de pico menor, siendo el material de Pt-Mo/C 80:20 el mejor en este sentido. La corriente más alta la presenta el material Pt-Ru/C 67:33 y aunque este factor es importante para la reacción de oxidación, podemos controlar la corriente mediante otras variables como es el aumento en el área activa del catalizador.

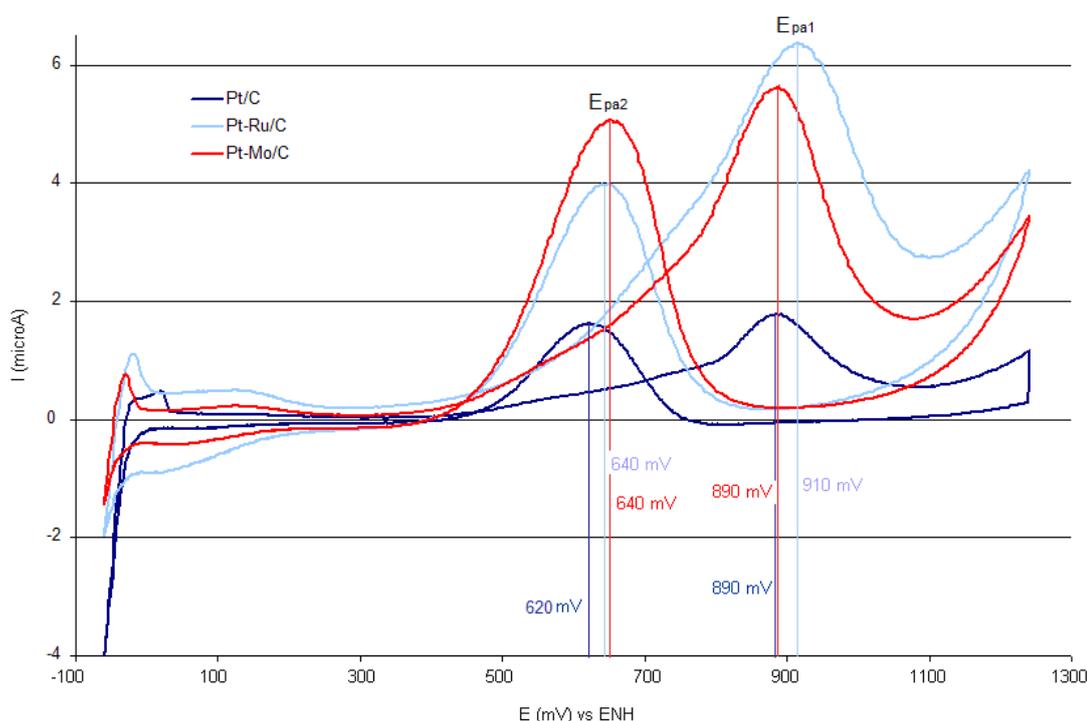


Figura 39. Comparación en la voltamperometría cíclica de los materiales bimetálicos 67:33, con Pt/C en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En la figura 39 se puede constatar que el catalizador con molibdeno permite alcanzar las corrientes más altas en ambos picos de oxidación, de los materiales bimetálicos con mejor respuesta se encuentran los que cuentan con una proporción 67:33 en % en peso, es notoria la diferencia entre estos materiales comparados con Pt puro (tabla 7), aunque el material Pt-Ru cuenta con la máxima corriente en la curva de oxidación de metanol, el material Pt-Mo tiene la máxima

corriente en un potencial menor que para este estudio es más importante ya que necesitamos menos energía para oxidar MeOH. En este análisis la corriente que presenta el catalizador Pt/C está muy por debajo de los otros materiales aunque el potencial de pico que presenta es muy cercano a los potenciales de los materiales bimetálicos.

Tabla 7. Comparación de potencial y corriente de pico de los materiales con proporción 67:33 con Platino.

Material	E (mV)		I (μA)	
	Ox. metanol	Ox. orgánicos	Ox. metanol	Ox. orgánicos
Pt/C	890	620	1.7	1.6
Pt-Ru/C 67:33 % en peso	910	640	6.3	3.9
Pt-Mo/C 67:33 % en peso	890	640	5.6	5.0

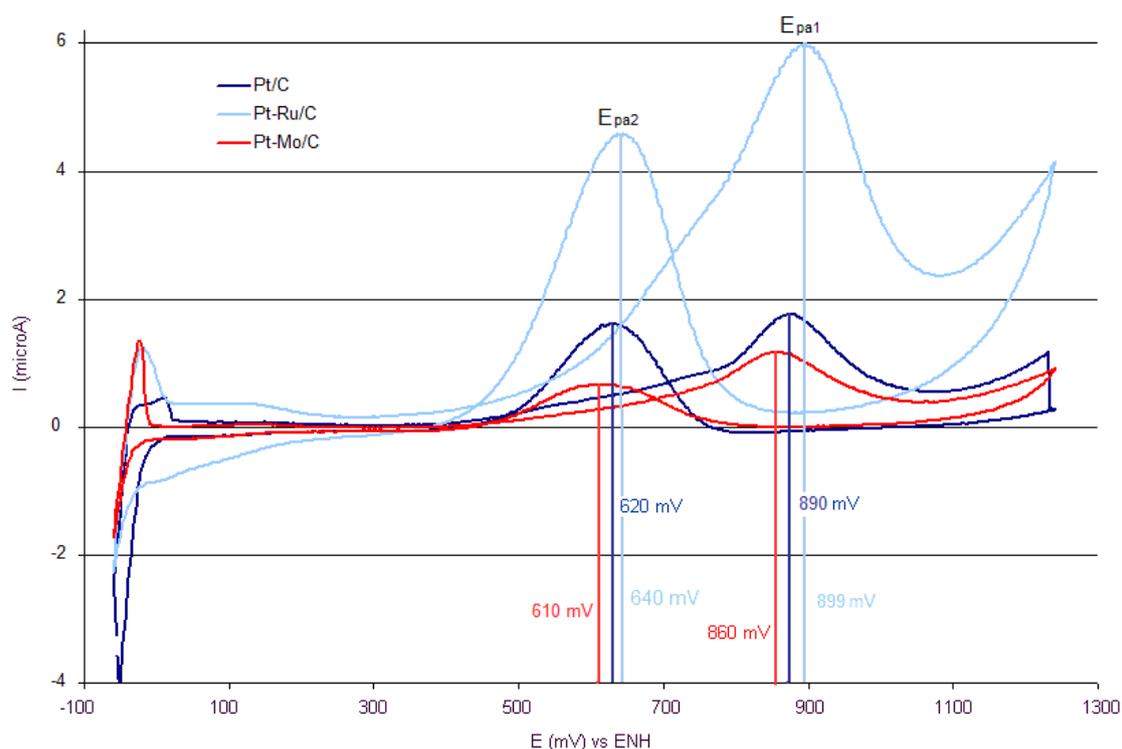


Figura 40. Comparación en la voltamperometría cíclica de los materiales bimetálicos 80:20, con Pt/C en solución de MeOH 1.0 M y H₂SO₄ 0.5 M a una rapidez de barrido de 30 mV/s.

En la comparación de los catalizadores en la figura 40 el rutenio logra alcanzar las corrientes más altas en ambos picos de oxidación, de los materiales bimetalicos la mejor respuesta con la proporción 80:20 en % en peso es notoria ya que hay una diferencia entre estos materiales comparados con Pt puro (tabla 8), aunque el material Pt-Ru cuenta con la máxima corriente, el Pt-Mo tiene la máxima corriente en un potencial menor aún en comparación con los potenciales de la figura 39, lo que para este estudio es más importante.

Tabla 8. Comparación de potencial de pico y corriente de los materiales con proporción 67:33 con Platino.

Material	E (mV)		I (μ A)	
	Ox. metanol	Ox. orgánicos	Ox. metanol	Ox. orgánicos
Pt/C	890	620	1.9	1.8
Pt-Ru/C 80:20 % en peso	899	640	6.0	4.5
Pt-Mo/C 80:20 % en peso	860	610	1.1	0.6

5.1.2. Muestreo de corriente.

La figura 41a representa el comportamiento del catalizador Pt/C en el experimento de cronoamperometría el cual se llevó a cabo para todos los catalizadores dando escalones de potencial cada 15 mV en un intervalo de 491 - 1041 mV/ENH, en estas graficas de I (μ A) vs. tiempo (segundos), la corriente se estabiliza en un corto periodo de tiempo y aumenta en cada escalón de potencial, esto se puede ver claramente en los recuadros. La figura 41b es la representación del comportamiento del catalizador Pt/C en el experimento de cronoamperometría dando escalones de potencial en el mismo intervalo corrigiendo la escala de tiempo a una escala logarítmica.

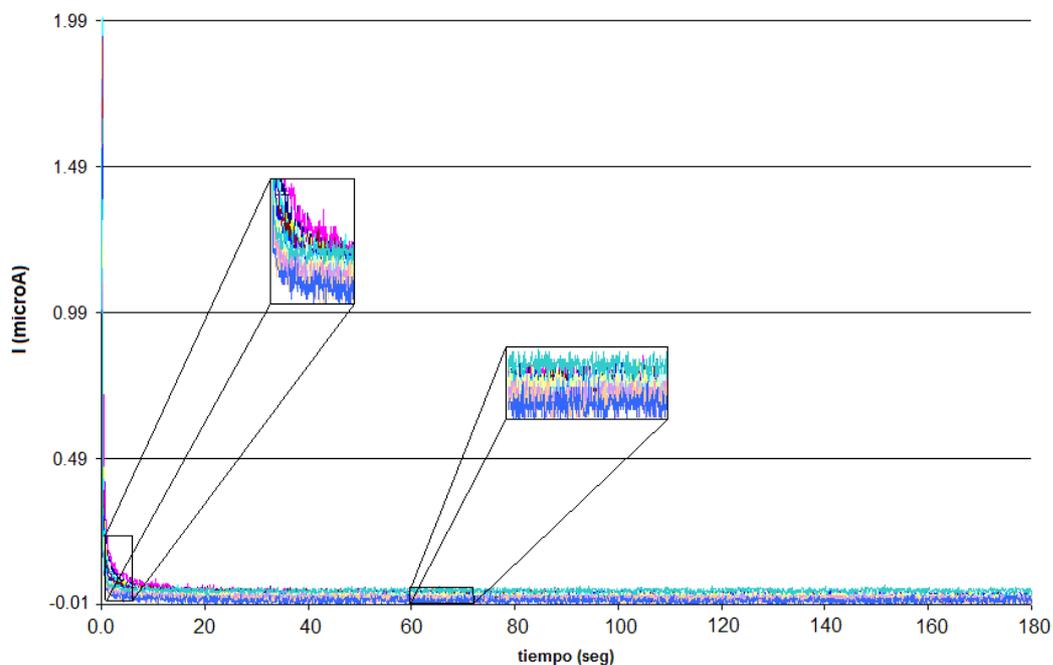


Figura 41 a. Cronoamperometría de Pt/C de 591 a 1041 mV vs. ENH haciendo escalones cada 15 mV.

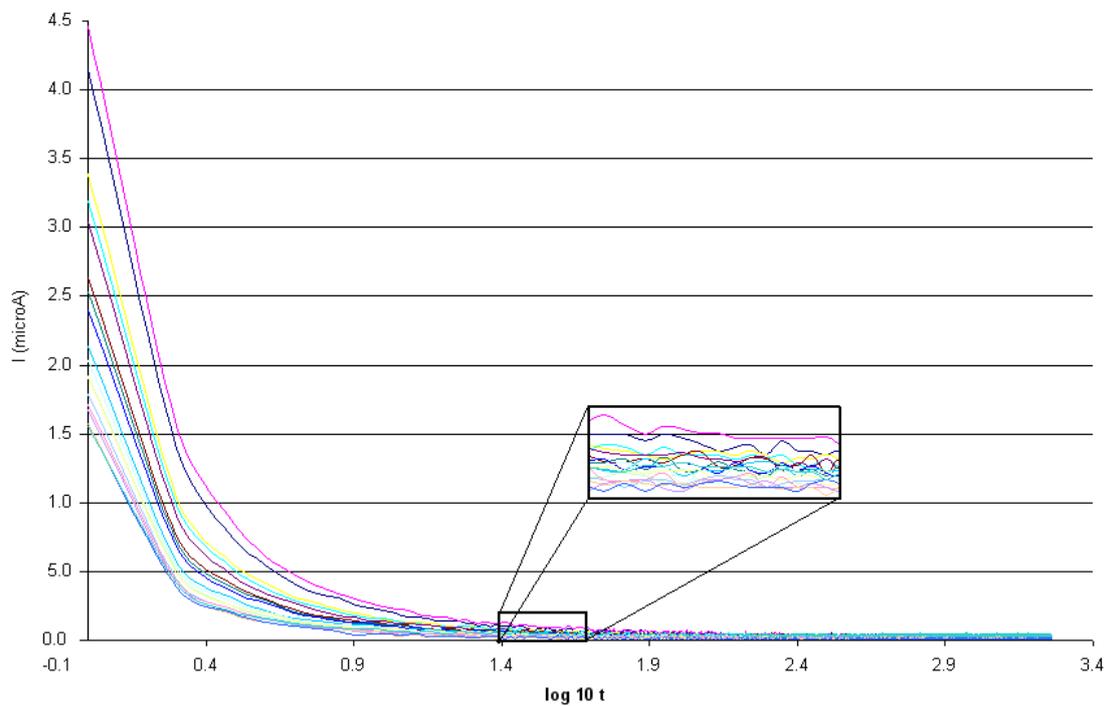


Figura 41 b. Cronoamperometría de Pt/C de 591 mV a 1041 mV vs ENH haciendo escalones cada 15 mV escala logarítmica.

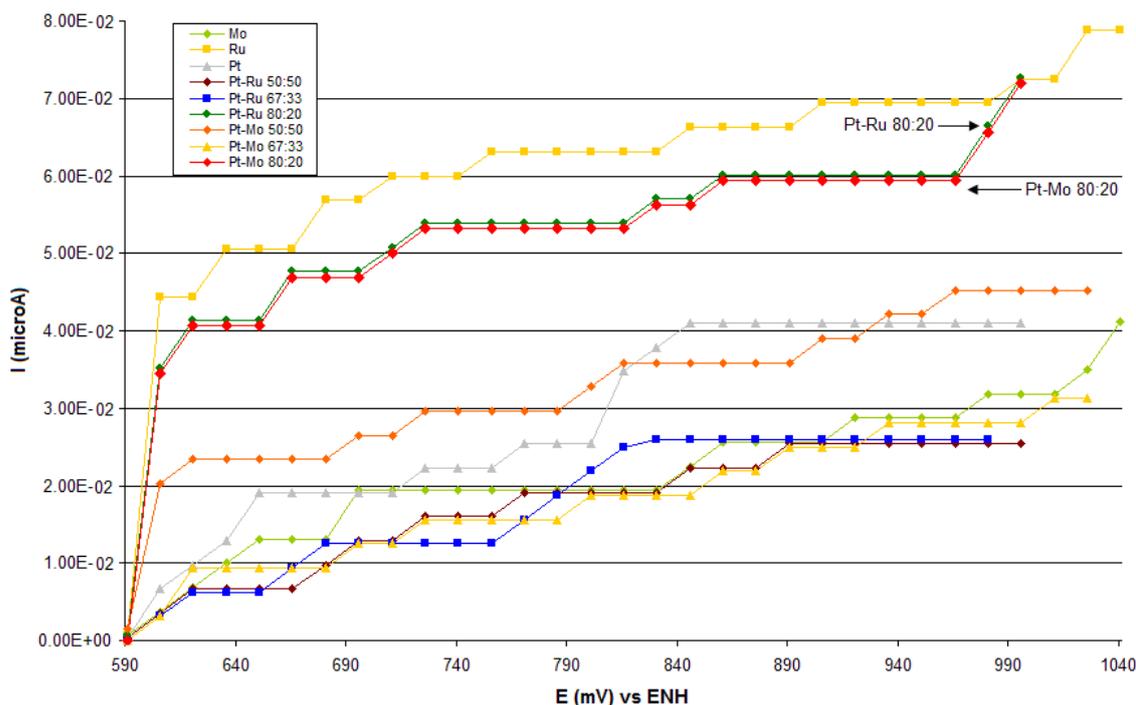


Figura 42. Muestreo de corriente de todos los materiales.

La figura 42 es una gráfica corriente vs. potencial donde se comparan las curvas de muestreo de corriente de cada material y cada una presenta un comportamiento cercano al de un electrodo en operación en un reactor electroquímico. Estas son curvas de polarización en estado estacionario, y proporciona información más cercana de lo que será la operación de una celda de combustible, que la obtenida mediante la voltamperometría cíclica, pues esta última es una técnica potenciodinámica en que no se busca observar el sistema en un estado estacionario.

El muestreo de corriente permite confirmar que los materiales más apropiados para llevar a cabo la oxidación del metanol son los que se encuentran en proporciones 80:20 % en peso, siendo similares los comportamientos entre Pt-Ru y Pt-Mo. Este muestreo se llevó a cabo a los 120 segundos en cada cronoamperometría. Alcanzado este tiempo, en todos los casos, la corriente es estable.

La corriente más alta se obtiene con el material Ru/C. En las pruebas de voltamperometría cíclica, este material no cataliza la reacción de oxidación de metanol debido a la ausencia de platino. Del análisis de difracción de rayos X, en el material Ru/C, se encuentra que el rutenio está soportado predominantemente bajo la forma de rutenio metálico, por lo que las altas corrientes eléctricas registradas pueden deberse a la oxidación del metal.

5.2. Caracterización física de catalizadores.

5.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

A continuación se presentan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los materiales sintetizados, en las micrografías podemos apreciar la morfología y una aproximación del tamaño de grano en cada material. El microscopio de transmisión tiene acoplada una técnica para realizar experimentos de contraste Z con una fuente de emisión de campo oscuro, esto significa que se puede hacer un contraste entre los átomos de distintos números atómicos, es decir, las partículas con mayor número atómico se observan más oscuras.

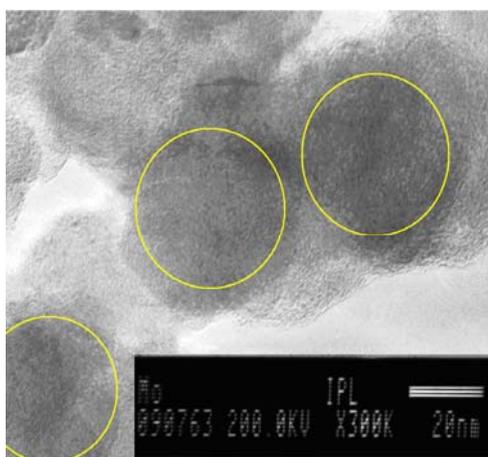


Figura 43. Material Mo/C a una escala de 20 nm.

Se puede apreciar la formación de cúmulos del metal Mo/C (figura 43) sobre partículas más grandes, que son las del carbón Vulcan. Según la escala estos cúmulos superan los 20 nm de diámetro, esto puede deberse a la presencia de

óxidos de Mo en el material y a la esteoquímica de los átomos formando octaédros [30].

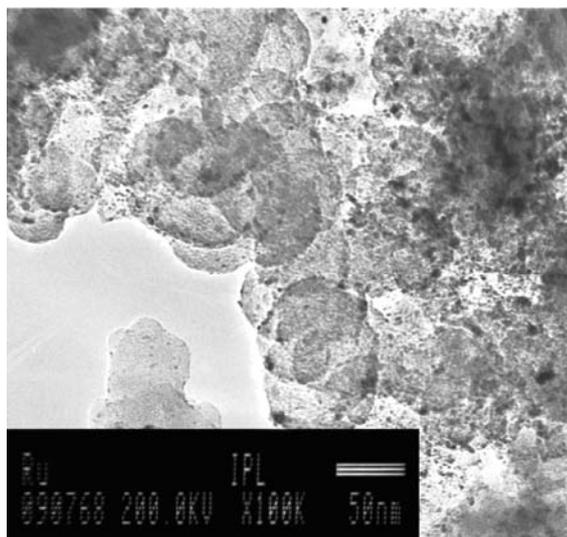


Figura 44. Material Ru/C a escala de 50 nm.

En este material las partículas de Ru/C (figura 44) son más pequeñas en comparación con los cúmulos formados en el material Mo/C, además, la distribución en el soporte de carbón es más uniforme.

En los dos casos anteriores los materiales más pesados son los metales Ru y Mo y el menos denso es el soporte de carbón. Sin embargo, también afectan factores tales como el espesor en la zona analizada y la cantidad de material presente en esta zona, por lo que se puede decir que las partículas más oscuras corresponden a los metales Ru y Mo, distinguiéndolos por la forma en que se dispersan en el soporte. Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico a 400 °C, lo que pudo cambiar su morfología principalmente en el tamaño de grano que se ve aumentado principalmente para Mo/C.

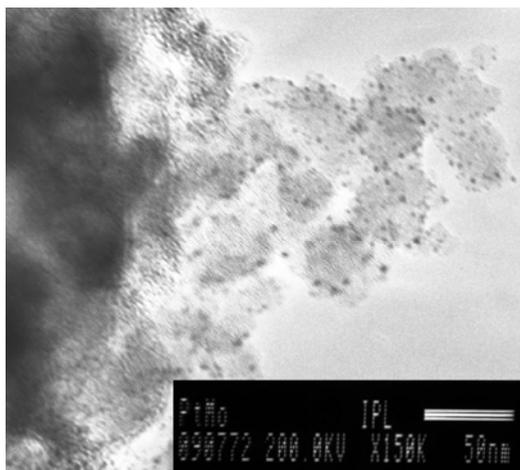


Figura 45. Material Pt-Mo/C 50 %en peso a escala de 50 nm.

En la figura 45 se muestra la imagen de TEM de la dispersión de las partículas bimetalicas Pt-Mo (50 % en peso) sobre el soporte. En este material se forman aglomeraciones de partículas y otras más pequeñas dispersas de forma homogénea, las aglomeraciones pueden ser producto del tratamiento térmico al que se sometió el material ya que se llevó a cabo a altas temperaturas por un tiempo prolongado. En este caso el metal más pesado es el Pt seguido por el Mo y al último el carbón. En la imagen no se puede hacer una simple correlación con la intensidad de luz, lo que puede decirse es que las partículas más oscuras y ordenadas corresponden al Pt y los cúmulos al Mo, donde se observa una gran diferencia en el tamaño y la distribución de las partículas.

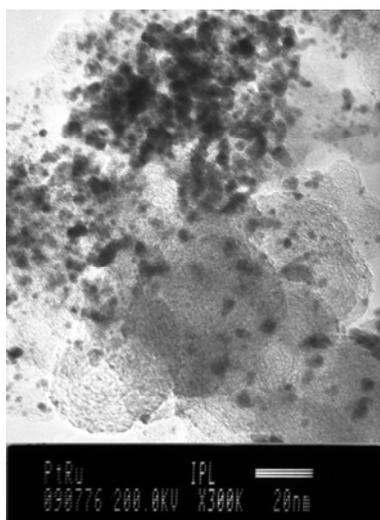


Figura 46. Material Pt-Ru/C 50 % en peso a escala de 20 nm.

En la figura 46 se presenta una micrografía de la dispersión de nanopartículas correspondientes al catalizador Pt-Ru/C (50% en peso) y también su posición sobre el soporte. Pueden apreciarse diferencias entre el carbón utilizado como soporte formando partículas más grandes y los metales que son más pesados, pero entre las partículas de Pt y Ru no hay una clara diferencia, aunque se aprecian zonas más oscuras, puede deberse a la cantidad de material disperso en esa zona o al espesor del material en la zona analizada. Mediante el análisis por TEM se muestra que el método de síntesis empleado en este trabajo (vía carbonilos metálicos), es bueno para la obtención de catalizadores con tamaños de partícula en el orden de nanómetros.

5.2.2. Energía de dispersión de rayos X (EDX).

El análisis de las composiciones atómicas de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX) integrado al equipo de TEM. En las tablas 9 se muestran los porcentajes tanto elementales como atómicos en comparación con la composición en % en peso utilizada en la síntesis de los catalizadores Mo/C, Ru/C, Pt-Mo/C 50% en peso y Pt-Ru/C 50% en peso.

Tabla 9. Análisis EDX y DRX para los catalizadores.

Material	Tarjeta (DRX)	Composición (% peso)	Composición (% elemental)	Composición (% atómico)
Mo/C	[03-065-1273] MoO ₂	20% Mo	34.4% Mo	6.39% Mo
		80% C	6.17 % O	6.81% O
			56.09% C	86.8% C
Ru/C	[01-089-4903] Ru	20% Ru	20.72% Ru	3.01% Ru
	[01-088-1734] Ru	80% C	79.28% C	96.99% C
Pt-Mo/C	[03-065-2868] Pt [03-065-1273] MoO ₂	20% Pt	6.69% Pt	0.47% Pt
		20% Mo	7.03% Mo	1.0% Mo
		60% C	0.19% O	0.16% O
			86.1% C	98.36% C
Pt-Ru/C	[01-087-0647] Pt [01-088-2333] Ru	20% Pt	15.76% Pt	1.28% Pt
		20% Ru	10.49% Ru	1.64% Ru
		60% C	73.75% C	97.08% C

De acuerdo con el análisis anterior, los porcentajes encontrados en los materiales corresponden con las cantidades estequiométricas utilizadas durante la síntesis, las composiciones tanto atómicas como elementales están relacionadas con las cantidades teóricas en la formulación de cada material. En el caso de los materiales bimetalicos uno de los metales se ve enriquecido en cantidad, esto puede deberse a segregaciones que ocurren durante el tratamiento térmico [34], también debemos tomar en cuenta que el análisis depende del área estudiada ya que las composiciones pueden ser diferentes en todo el material.

Además del Pt, Mo, Ru y C presentes en el catalizador encontramos la presencia de oxígeno, esto se puede atribuir a la presencia de óxidos tanto metálicos como asociados con el soporte de carbón, el oxígeno solo se presenta en los materiales sintetizados con molibdeno, lo que confirma que el molibdeno está presente como óxido (MoO_2) [12], mientras que el rutenio soportado en el catalizador se encuentra bajo la forma metálica a diferencia de lo que presentan los trabajos de Watanabe-Motoo y Olivera Neto que realizan sus estudios con átomos de rutenio como óxido [14,15,17]. Los experimentos de TEM y EDX nos permitieron conocer de forma más precisa como se encuentran distribuidos los componentes en el catalizador.

5.2.3. Difracción de rayos X.

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización física de los materiales Mo/C, Ru/C, Pt-Mo/C y Pt-Ru/C por el método de difracción de rayos X (DRX), este método fue utilizado con la finalidad de determinar cómo es que se dispersaron dichos elementos en la superficie del soporte (carbón vulcan) y qué compuestos formaron, el análisis se llevó a cabo con el software Match versión 1.7 para identificación de fases de difracción en polvos. A continuación se presentan los patrones obtenidos:

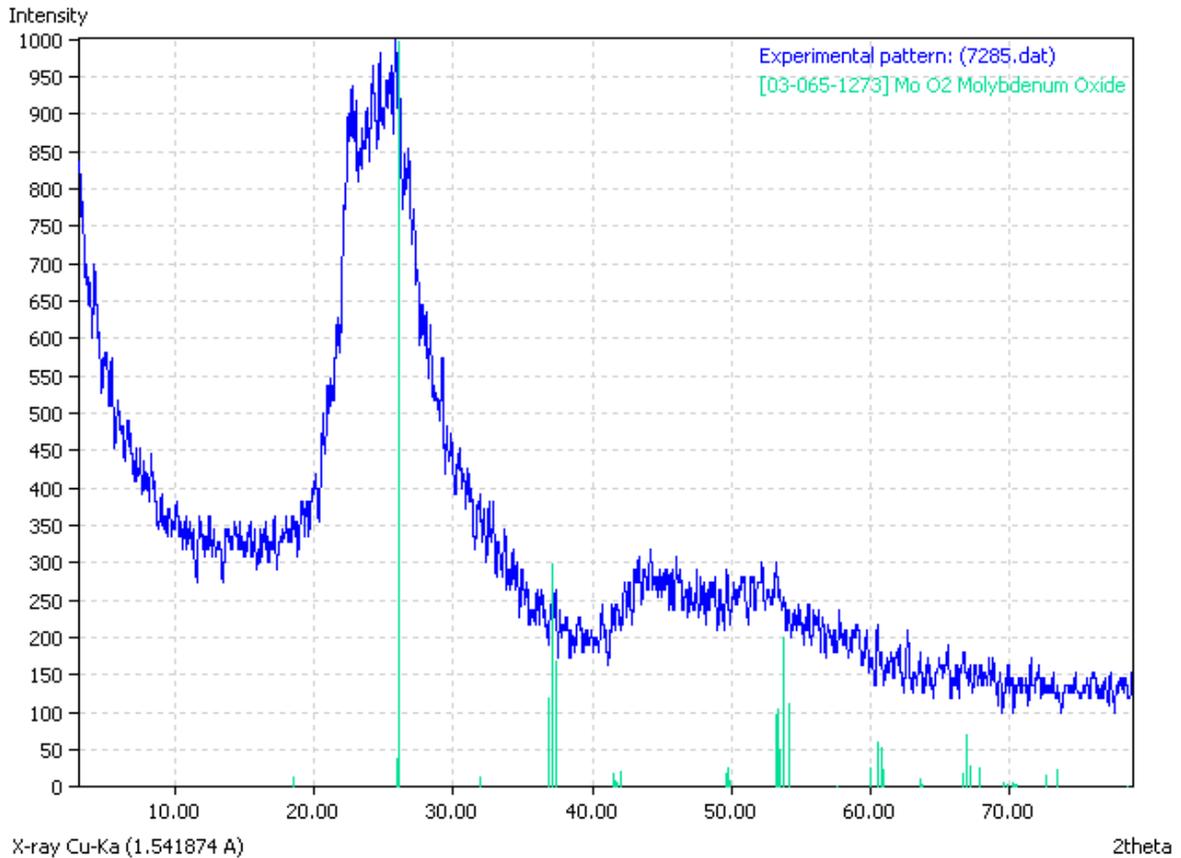


Figura 50. Difractograma de rayos X del material Mo/C.

El espectro en la figura 50 es el resultado del análisis que se realizó al material Mo/C, los picos que se registran en el espectro indican que se encuentra presente MoO₂ (tarjeta 03-065-1273) en $2\theta=26^\circ$ principalmente soportado en carbón Vulcan. Se puede observar que el espectro muestra un pico muy ancho, lo cual es característico de una estructura amorfa o de un material cristalino con tamaño de grano muy pequeño, en la escala nanométrica [34].

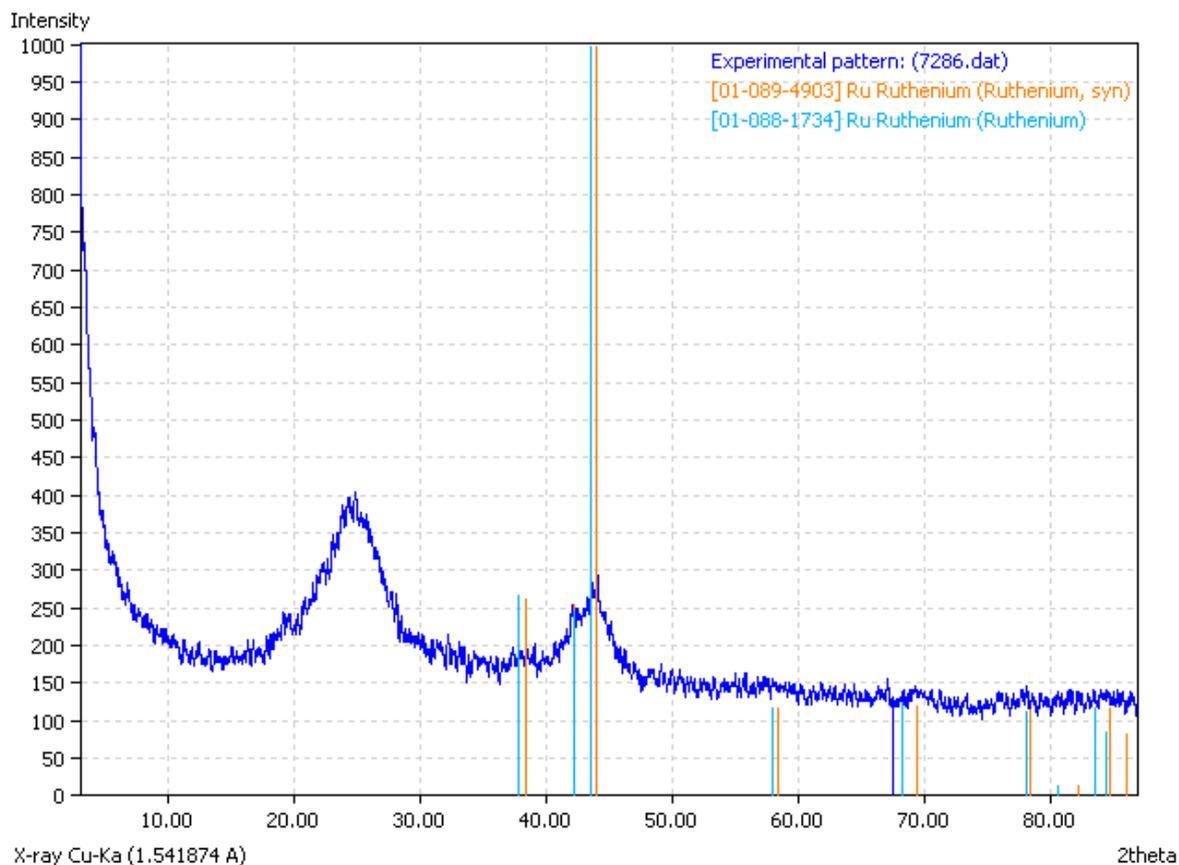


Figura 51. Difractograma de rayos X del material Ru/C.

En la figura 51 se presenta el espectro del material Ru/C, donde se identifican especies de rutenio metálico tarjeta (01-089-4903) en $2\theta=43.91$, 69.36 , 78.33 y 84.66° y no rutenio en estado oxidado como se esperaba, el patrón muestra un pico mejor definido lo que puede deberse al tratamiento que se dio al material ya que estuvo expuesto a altas temperaturas y pudo sufrir un cambio en sus propiedades cristalinas. Aunque no se observan picos asociados a la estructura hexagonal compacta (hcp) del Ru metálico, lo que puede deberse a que la intensidad de las señales de difracción es muy débil, aparece un pico alrededor de 44° plano (101) que puede asociarse al Ru metálico [34].

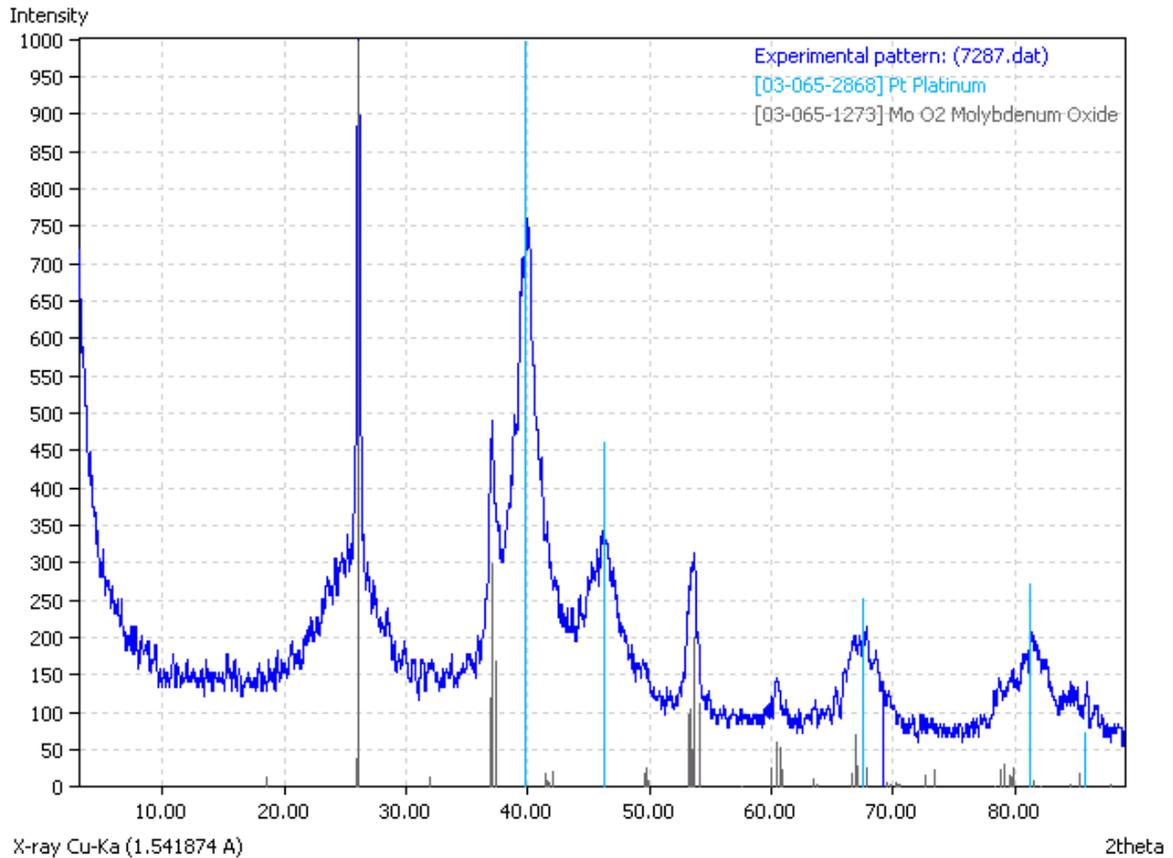


Figura 52. Difractograma de rayos X del material Pt-Mo/C.

En la figura 52, el espectro presenta picos de difracción más agudos y con mayor intensidad debidos al tratamiento térmico que cambia las propiedades cristalinas del material, los picos de difracción alrededor de 40° , 67° y 81° corresponden a los planos cristalinos (111), (220) y (311) del Pt metálico (tarjeta 03-065-2868) en $2\theta=39.73$, 46.21 , 67.47 , 81.19 y 85.72° [12], que indican la presencia de la estructura cúbica de cara centrada (fcc), los picos de las especies que se encuentran en el material bimetalico Pt-Mo/C identifican MoO_2 (tarjeta 03-065-1273) en $2\theta=26$, 37 , 53.6 , 60.38 y 66.87° .

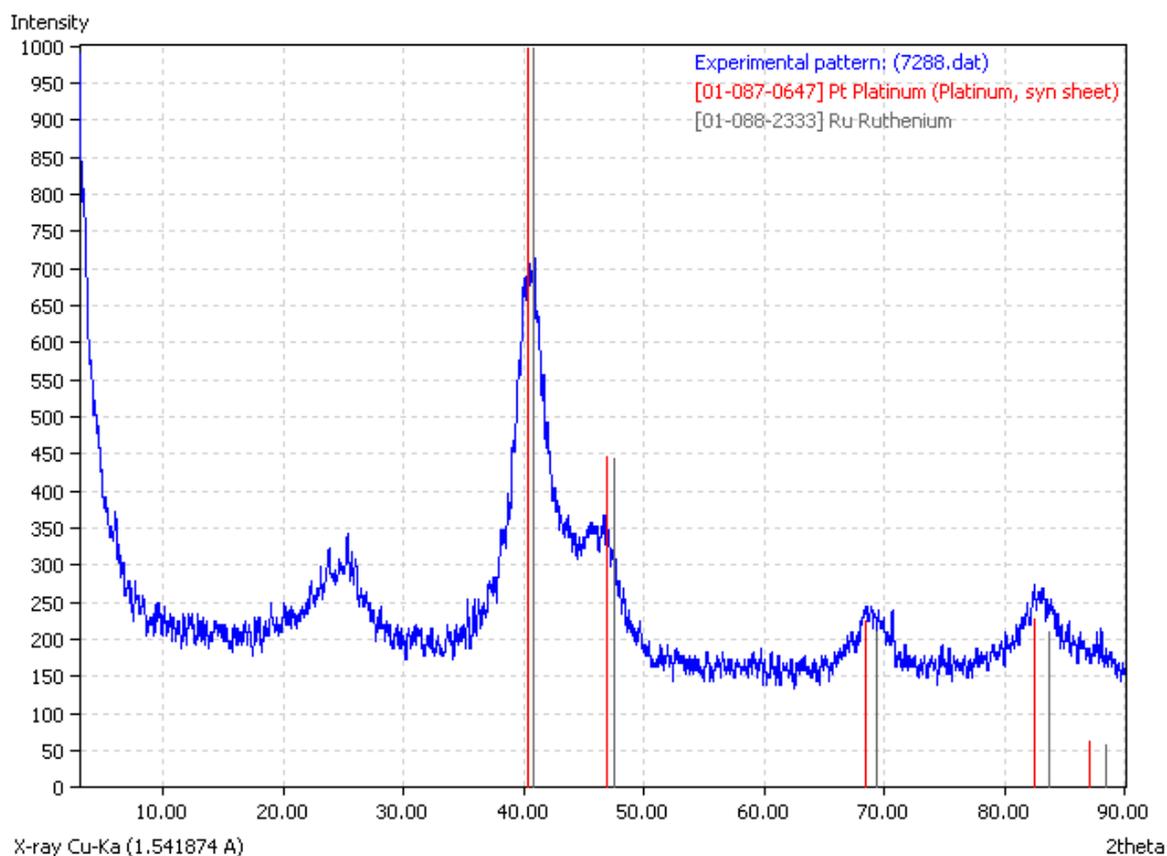


Figura 53. Difractograma de rayos X del material Pt-Ru/C.

Finalmente, la figura 53 muestra el espectro obtenido del material bimetálico Pt-Ru/C donde se puede identificar Pt metálico que presenta la estructura cúbica de cara centrada (fcc) con picos de difracción alrededor de 40° , 67° y 81° que corresponden a los planos cristalinos (111), (220) y (311) de una estructura cúbica típica del metal Pt en $2\theta=40.28$, 46.84 , 68.36 y 82.4° (tarjeta 01-087-0647) y Ru en forma metálica con $2\theta=40.74$, 47.45 , 69.28 , 83.62 y 88.35° (tarjeta 01-088-2333). En este difractograma los picos no son muy agudos y la señal de la intensidad de difracción de Ru no se presenta ya que esta vez la señal de Pt es mayor y se puede estar traslapando con la señal del otro metal, la tarjeta verifica la presencia de Ru en este material.

6. Conclusiones.

Para este trabajo se sintetizaron 9 diferentes materiales Pt-M_x soportados en carbón Vulcan, mediante la termólisis de carbonilos metálicos utilizados como precursores. Los catalizadores se prepararon con diferentes composiciones. Con este método se obtuvo un catalizador distribuido homogéneamente con tamaños de partícula del orden desde 5 nm hasta cúmulos de 20 nm. La técnica de síntesis empleada en este trabajo lleva a la obtención de materiales en que el molibdeno está presente como óxido (MoO₂), mientras que el rutenio soportado en el carbón se obtiene bajo la forma metálica. Las cantidades estequiométricas utilizadas en la formulación de los materiales se conservan. La actividad electrocatalítica de los materiales fue favorable, los resultados pueden atribuirse al cambio estructural que se presenta en los análisis físicos del material y a la eliminación de posibles impurezas, producto del tratamiento térmico al que fueron sometidos. Los materiales fueron evaluados como catalizadores en la oxidación electroquímica de metanol, para ser empleados como electrodos en celdas de combustible.

De acuerdo con los experimentos de corriente directa, termodinámicamente hablando, los materiales con la proporción 80:20 y 67:33 presentan potenciales menores para la reacción de oxidación de metanol comparados con un electrodo de Pt/C. Después de la discusión y el análisis de resultados, el material que mejor desempeño presentó de acuerdo con las pruebas potenciodinámicas fue el catalizador Pt-Mo/C con la proporción 80:20, puesto que permite realizar la oxidación de metanol e intermediarios en potenciales menores a todos los otros materiales, a pesar de no ser el que alcanza corrientes más altas. Esto demuestra el efecto promotor del Ru y del Mo al formar especies oxigenadas a menores potenciales que el Pt y que facilitan la oxidación completa del CO adsorbido en el área activa.

En los experimentos de oxidación de metanol, la presencia del molibdeno permite disminuir los potenciales en los cuales se lleva a cabo la reacción y principalmente

la oxidación de los intermediarios adsorbidos en la superficie del Pt. Fue posible descubrir que las proporciones de Pt-M_x juegan un papel muy importante. Se comprobó que pequeñas cantidades del metal promotor tienen una influencia positiva en mejorar el desempeño de los catalizadores. Cantidades elevadas de molibdeno o rutenio actúan en detrimento de dicha actividad catalítica, seguramente debido a que bloquean sitios activos en la superficie del platino.

La mayor parte de los trabajos de investigación sobre catalizadores para oxidación de metanol en celdas de combustible ha sido dedicada a materiales Pt-Ru [14, 15, 16, 17, 18, 19]. En este trabajo se pudo comprobar que Pt-Mo puede ser empleado con mejores resultados y esto implica también menores costos de fabricación, pues el precio de precursores de molibdeno es considerablemente menor que el de precursores de rutenio.

El material Pt-Mo/C 80:20 permite disminuir el potencial de oxidación en 30 mV con respecto del material Pt/C. Esta cantidad parece pequeña, pero si se considera la instalación de estos materiales en un “stack” de 50 monoceldas, permitiría aumentar el voltaje en aproximadamente 1500 mV, con un importante aumento de rendimiento en dicho dispositivo.

En general, los resultados obtenidos muestran que los catalizadores sintetizados mediante este método cuentan con las características necesarias para ser utilizados en una celda de combustible de metanol directo tipo PEM.

Sugerencia:

Como ya hemos visto, la importancia de la investigación dedicada a la rama energética va en aumento cada vez, la preocupación por el cambio climático y la reducción de emisiones contaminantes es también un problema de gran impacto. De tal forma que día con día más instituciones están interesadas por desarrollar nuevas tecnologías y se dedican a la investigación sobre estos temas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo y los adelantos en la investigación reportados en trabajos anteriores puedo comentar que aún falta por desarrollar estos dispositivos de manera que el aprovechamiento en su eficiencia se incremente, han surgido nuevas ideas sobre el desarrollo de los catalizadores, en este caso, me atrevería a sugerir que se pueden desarrollar nuevas estructuras de estos materiales tanto del soporte como de la forma en que se encuentra dispersa el área activa, para tal efecto sería necesario modificar los métodos de síntesis y probar con nuevos materiales que puedan ofrecer un mejor desempeño a menor costo.

7. Bibliografía.

1. Hoogers G., Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC, EUA, 2002.
2. Wysoch, W. C., J. F. Corum, J. M. Hardesty and K. L. Corum, Who Was The Real Dr. Nikola Tesla? (A Look At His Professional Credentials), *Antenna Measurement Techniques Association*, (octubre 2001), 1-6.
3. Francis W. Sears, Electricidad y magnetismo, Editorial Aguilar, Madrid España, (1958), pp. 142-155.
4. Revista consumer, Combustibles alternativos para un transporte menos contaminante, España, (mayo 2003), pp. 24-25.
5. John O'M Bockris & K.N. Reddy Amulya, Modern Electrochemistry 1. Ionics 2a. edition, Plenum Press. New York, (1998).
6. Omar Rosas Camacho, Caracterización de materiales utilizados en electrodos de celdas de combustible, Tesis de maestría UNAM 2005.
7. Joakim Nordlund, Cyril Picard, Erik Birgersson, Michael Vynnycky, G. Lindbegh, The design and usage of a visual direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Chemistry*, 34, (2004), 763-770.
8. M. Gotz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn, and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochimica Acta*, 43, (1998), 3637-3644.
9. G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernek, K.R. Williams, Aspects of the anodic oxidation of methanol, *Catalysis Today*, 38,(1997), 425-437.
10. A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira Neto, E.C. de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. González, Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, (2003), 1-8.
11. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastián, J. Ramírez, Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, *Catalysis Today*, 107, (2005), 46-52.
12. Luis Carlos Ordóñez López, Desarrollo de un catalizador PtMo/C para la electro-oxidación de metanol, Tesis doctoral UNAM 2006.

13. N.P. Lebedeva and G.J.M. Janssen, CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported Pt-W bimetallic catalysts, Energy research Center of the Netherlands (ECN), P.O. Box 1, 1775 ZG Petten, The Netherlands, (2006).
14. M. Watanabe and S. Motoo, Part II. Enhancement of the oxidation of methanol, on platinum, ruthenium ad-atoms, *Journal of Electrolytical Chemistry*, 60, (1975), 267-273.
15. M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, (1975), 275-283.
16. S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochimica Acta*, 48, (2003), 3607-3614.
17. Olivera Neto, E.G. Franco, E. Aricó, M. Linerdi and E.R. Gonzalez, Electro-oxidation of methanol and ethanol on P-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method, *Journal of European Ceramic Society*, (2003), 2287-2992.
18. Gyeong-Su Park, Chanho Pak, Young-Su Chunga, Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 176, (2008), 484-489.
19. L.Liu, L. Zhang, X. Cheng, Y. Zheng, On-time Determination of Ru Crossover in DMFC, *ECS Transactions*, 19, (2009), 43-51.
20. C. Eickes, P. Piela, J. Davey, P. Zelenay, Recoverable Cathode Performance Loss in Direct Methanol Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 153, (2006), A171-A178.
21. P. Peila, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon, P. Zelenay, Ruthenium Crossover in the Direct Methanol Fuel Cell with a Pt-Ru Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 151, (2004), A2053-A2059.
22. H. Kim, S.-J. Shin, Y.-G. Park, J. Song, H.-T. Kim, Determination of DMFC deterioration during long-term operation, *J. Power Sources*, 160, (2006), 440-445.

23. M.K. Jeon, K.R. Lee, K.S. Oh, D.S. Hong, J.Y. Won, S. Li, S.I. Woo, Current density dependence on performance degradation of direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 158, (2006), 1344–1347.
24. T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umehayashi, .Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide, *J. Power Sources*, 158, (2006), 1222–1228.
25. J.A. Shropshire, The catalysis of electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates, *Journal of the Electrochemical Society*, 112, (1965) 465-469.
26. Singh, B., Srivastava, S., Cinética y mecanismo de oxidación de tetróxido de rutenio, catalizado de Alcoholes cíclicos de bromato en una transición Base Met, *Chemistry*, (1991) ,466-468.
27. Todd P. Luxton, Matthew J. Eick, Kirk G. Scheckel, Arsenate adsorption on ruthenium oxides: A spectroscopic and kinetic investigation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, (2008), 23–30.
28. H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Jundgren, Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂ (110) surface, *Science*, 287, (2000), 1447.
29. Wojtek Dmowski* and Takeshi Egami, Local Atomic Structure and Conduction Mechanism of Nanocrystalline Hydrous RuO₂ from X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 12677-12683.
30. Susana Gesari, Beatriz Irigoyen y Alfredo Juan, Estudio estructural del MoO₃ y sus planos cristalinos, *QUÍMICA NOVA*, (1997), 20 (1).
31. J. M. Costa, Fundamentos de electródica, ed. Alambra, (1981) 173-286.
32. A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications, *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3733-3739.
33. G. Longoni, P. Chini, Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n=10,6,5,4,3,2,1). A New Series of Inorganic Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 2614-2616.

34. Ocampo Flores Ana Lilia, Desarrollo y caracterización de catalizadores sintetizados a partir de compuestos carbonílicos y su estudio en la electrooxidación de metanol para aplicaciones de celdas de combustible, tesis doctoral CIE UNAM 2006.