



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
CAMPO DE CONOCIMIENTO: ENERGÍA
CAMPO DISCIPLINARIO: ECONOMÍA DE LA ENERGÍA

“CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL CATALIZADOR PtSn/C PARA SU APLICACIÓN
EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO DEFC”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
FIS. ROBERTO PONCE JUÁREZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ, IER UNAM

MÉXICO, D. F., AGOSTO DE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián

Secretario: Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto

Vocal: Dr. Arenas Alatorre Jesús Ángel

1 er. Suplente: Dra. Mathews Nini Rose

2 do. Suplente: Dr. Álvarez Gallegos Alberto Armando

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. GAMBOA SÁNCHEZ SERGIO ALBERTO

FIRMA

Con profundo amor y cariño

A Lizbeth, quien me ha dado su apoyo incondicional en todo momento

A Romina, mi gran inspiración

A mis colegas y amigos...

AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo el apoyo académico y técnico para la realización de esta investigación y estudios de maestría.

Al jurado revisor de esta tesis: Dr. Sebastián Pathiyamattom Joseph, Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Dra. Mathews Nini Rose, Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos, por sus valiosas aportaciones que contribuyeron a mejorar la calidad de este trabajo.

Agradezco al proyecto Conacyt Ciencia Básica-128545, por el apoyo parcial para la adquisición de materiales. Al proyecto PAPIIT IN111011, por el apoyo para la caracterización electroquímica y estructural de los materiales estudiados. Al proyecto CONACYT-UNAM 123122 (LIFYCS) por el uso de los equipos SEM/EDS Hitachi SU1510.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por las becas otorgadas durante los estudios de maestría.

Al laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física así como al Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, a los laboratorios Avanzado de Nanoscopia Electrónica (LANE) y Microscopia Electrónica y de Fuerza Atómica del Centro de Investigaciones Avanzadas del IPN y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución del Instituto Mexicano del Petróleo; por las facilidades otorgadas para la caracterización estructural de los materiales utilizados en este trabajo.

Al personal técnico del IFUNAM Fis. Luis Rendón Vázquez y Fis. Roberto Hernández, a la Dra. María Josefina Arellano Jiménez y el Dr. Omar Novelo Peralta del IIM de la UNAM, al Dr. Jaime Santoyo Salazar y el M. I. Álvaro Ángeles Pascual del CINVESTAV; al Dr. Leonardo González Reyes de la UAM; así como al personal de los laboratorios de Microscopía y rayos X, M. C. José Campos y M. I. María Luisa García Ramón del Instituto de Energías Renovables, a todos ellos mi más profundo agradecimiento por su valioso apoyo en la caracterización de los materiales empleados en este trabajo.

Un agradecimiento especial al M. I. Francisco Ginez Carbajal y a la M. I. Adriana García, por el enorme apoyo recibido para la síntesis y caracterización electroquímica de los materiales estudiados y la asesoría recibida.

Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, por la orientación y dirección de esta tesis así como la motivación para la conclusión de esta investigación.

Finalmente mi más amplio agradecimiento y reconocimiento al M. I. Orlando Hernández Cristóbal, por su invaluable apoyo proporcionado en el análisis y caracterización estructural de los materiales así como en el manejo de los programas empleados para la simulación de imágenes.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas bimetálicas de PtSn/C. La síntesis de los materiales se realizó mediante el proceso de Alcohol-Reducción Asistido por Microondas. Los reactivos utilizados en la síntesis fueron ácido cloroplatínico ($\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ambos de Aldrich, como disolventes se emplearon etanol grado reactivo de Aldrich y agua desionizada, y como soporte de las partículas se empleó carbón Vulcan XC72R.

Para la caracterización estructural se emplearon las técnicas de Difracción de rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la técnica analítica asociada de Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), así como Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

El histograma de tamaño de partícula presenta una distribución bimodal con un promedio calculado de 4.5 y 16.5 nm. A partir de las imágenes obtenidas por HRTEM y con la ayuda del programa Digital Micrograph, utilizando la FFT se calcularon las distancias interplanares para la identificación de las fases presentes en el material. Las fases identificadas en el sistema bimetalico PtSn/C fueron PtSn-Hexagonal, así como PtSn_2 y PtSn_3 con estructura fcc. El análisis de las imágenes HRTEM permitió identificar características importantes como defectos estructurales en la red. Los programas SimulaTEM y CaRIne fueron empleados para la simulación de imágenes HRTEM.

ÍNDICE

GLOSARIO	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS DEL PROYECTO	7
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1 Nanotecnología	8
1.2 Nanopartículas bimetálicas	9
1.3 Propiedades físicas y químicas de las nanopartículas	11
1.4 Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFC)	14
1.4.1 Electro oxidación de etanol	16
1.5 Antecedentes de sistema bimetálico PtSn y su aplicación en DEFC	20
1.5.1 Diagrama de fase del sistema PtSn	20
1.5.2 Sistema PtSn como electrocatalizador en una DEFC	22
1.6 Motivación y alcances de este trabajo: Estudios recientes de la respuesta para la ROE del sistema PtSn/C	28
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
2.1 Microscopía electrónica de barrido	32
2.2 Cuantificación elemental por dispersión de energía de rayos X	34
2.3 Difracción de rayos X	35
2.4 Microscopía electrónica de transmisión	38
CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL CATALIZADOR PtSn/C	
3.1 Síntesis del catalizador	42
3.2 Microscopía electrónica de barrido	43
3.3 Difracción de rayos X	46
3.4 Microscopía electrónica de transmisión	51
3.4.1 Distribución de tamaño de partícula	51
3.4.2 Análisis estructural	53
3.4.3 Discusión de resultados	60
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	62

REFERENCIAS

64

APÉNDICE

I	Fundamentos para la caracterización electroquímica	70
	I.1. Voltametría Cíclica	70
	I.2. Cronoamperometría	71
II	Detalles de la caracterización electroquímica	73
III	Refinamiento Rietveld	74

Glosario de abreviaturas y símbolos

Abreviatura	Significado
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
DAFC	Celda de combustible de alcohol directo
DEFC	Celda de combustible de etanol directo
ROE	Reacción de oxidación de etanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CH ₃ COH	Acetaldehído
CH ₃ COOH	Ácido acético
PtCl ₆ H ₂ ·xH ₂ O	Ácido Cloroplatínico
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Cloruro de estaño
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
LaB ₆	Hexaboruro de lantano
TiO ₂	Dióxido de titanio
E_i	Potencial de inicio de reacción (V)
i	Densidad de corriente (mA/cm ²)
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
XRD	Difracción de rayos X, siglas en inglés
SEM	Microscopía electrónica de barrido, siglas en inglés
EDS	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, siglas en inglés

HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución, siglas en inglés
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, siglas en inglés
FFT	Transformada rápida de Fourier
E_F	Energía de Fermi (J)
h	Constante de Planck (Js)
m_e	Masa del electrón (kg)
K_B	Constante de Boltzmann (J/K)
S	Área específica por unidad de masa (m^2/g)
β	Ensanchamiento de pico de difracción
k	Factor de forma
λ	Longitud de onda del electrón (nm)
$d_{(hkl)}$	Distancia interplanar (Å)
Wt	Porcentaje de contenido metálico en peso
Cs	Corrector de aberración esférica (mm)

INTRODUCCIÓN

Debido a su estructura compacta, baja temperatura de operación y ausencia de problemas de corrosión asociada a su uso, hoy en día las celdas de combustible PEMFC, son consideradas como una de las fuentes de energía alterna más prometedoras [1]. La operación de este tipo de dispositivos con combustibles líquidos, particularmente con alcoholes, puede contribuir a acelerar la comercialización de esta tecnología.

En la actualidad existe un amplio rango de investigaciones sobre combustibles líquidos tales como el metanol y etanol, con aplicaciones a celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC). Uno de los combustibles más estudiados ha sido el metanol, ya que presenta una actividad electroquímica mayor en comparación con otros combustibles líquidos. El desarrollo de estas investigaciones han proporcionado avances en el conocimiento de aspectos como, el esclarecimiento del mecanismo de electro oxidación, así como el desarrollo de materiales catalíticos adecuados para el electrolito y ensamble membrana-electrodo; sin embargo, el metanol posee ciertas desventajas, en primer lugar, es una sustancia tóxica [2], por otro lado, posee un punto de ebullición bajo (65 °C), no es un combustible primario ni renovable, presenta problemas de permeabilidad a través de la membrana [3] y en su proceso de oxidación se ha observado la formación de diversos productos por medio de reacciones paralelas que afectan en rendimiento del proceso. En este sentido, el etanol se ha constituido como una de las alternativas más atractivas para su aplicación en PEMFC, ya que este combustible posee mayor densidad energética (8.01 kWh kg⁻¹ con

relación al metanol cuyo valor es de 6.09 kWh kg^{-1}), además, es producido a partir de biomasa y por consiguiente, se considera que las emisiones netas de CO_2 generadas durante la operación de una celda con este combustible son menores en comparación con los combustibles producidos a partir de precursores fósiles. Sin embargo, la operación con etanol presenta dificultades para la ruptura de los enlaces C-C y por otro lado, se ha observado la presencia de especies CO adsorbidas, lo cual conlleva a una disminución en la eficiencia de las PEMFC alimentadas directamente con etanol [4]. Para hacer frente a estos retos, se ha propuesto el desarrollo de electro catalizadores que faciliten la oxidación completa del etanol.

Hoy en día el platino es considerado como el material que mayor actividad catalítica presenta a la reacción de oxidación del etanol en medio ácido, sin embargo, éste presenta un inconveniente ya que su superficie es susceptible de ser envenenada por la adsorción de CO. Diversas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de electro catalizadores basados en platino, mediante la utilización de aditivos que promuevan la reacción de oxidación del etanol [1], así como en la búsqueda de materiales soporte que faciliten la dispersión del material activo [5], aumentando así el área superficial catalítica.

En varios estudios [1, 6-10] se ha encontrado que el estaño es el aditivo con mejor comportamiento para la electro oxidación del etanol en una celda de combustible de etanol directo. Este fenómeno ha sido atribuido a que el contenido de estaño afecta, las especies portadoras de oxígeno en la superficie y los parámetros de red, factores que principalmente afectan la actividad catalítica y en consecuencia el

desempeño de la celda. Sin embargo, a pesar del aumento en la actividad electrocatalítica exhibida por los catalizadores binarios PtSn/C, el mayor porcentaje de los productos de oxidación identificados corresponden a especies con más de un átomo de carbono en contraste con lo obtenido con catalizadores de Pt, esto indica que la adición de Sn a los catalizadores de Pt presenta un efecto inhibitorio para la ruptura del enlace C-C; efecto que ha sido atribuido a cambios en la estructura cristalina y electrónica de la superficie [11].

Se han realizado estudios para determinar los distintos productos e intermediarios de la reacción de oxidación de etanol sobre catalizadores binarios basados en Pt. Por ejemplo, Friedrich y colaboradores [12], encontraron como productos de la reacción CO_2 y acetaldehído, mientras que Iwasita y colaboradores [13], encontraron la formación de ácido acético. El acetaldehído es formado por la ruptura de los enlaces O-H y C-H, mientras que el dióxido de carbono es formado después de varias etapas de deshidratación-oxigenación. En algunos casos se han detectado también, trazas de metano y etano, los cuales se originan, probablemente del radical metilo, formados en la ruptura del enlace C-C.

Al utilizar estaño como promotor se ha encontrado una dependencia entre la proporción del material y la actividad del catalizador hacia la oxidación de etanol [14]. A bajas temperaturas y bajos sobre potenciales, la oxidación de las especies adsorbidas de CO y CH_3CO determinan la velocidad del proceso; bajo estas condiciones, la oxidación de etanol se ve promovida por la presencia de óxidos de estaño. A altas temperaturas y altos sobre potenciales se ha encontrado que los

materiales con mayor parámetro de red poseen mayor actividad catalítica con respecto a la oxidación de etanol. Quizás esto podría explicarse bajo la hipótesis de que un mayor parámetro de red debería permitir la ruptura del enlace C-C.

El sistema PtSn/C sintetizado por el método de alcohol-reducción asistido por microondas, ha sido previamente estudiado por F. Ginez Carbajal [54], en su actividad electro catalítica para la reacción de oxidación de etanol, encontrándose en muy buen acuerdo con los resultados de otras investigaciones reportadas en la literatura [1], acerca de una respuesta mayor del PtSn/C en comparación con el catalizador basado solo en Pt y otros catalizadores bimetálicos base platino. Partiendo de estos resultados, en este trabajo se realizó un análisis estructural del catalizador PtSn/C, para identificar las fases que participan en la reacción de oxidación de etanol.

Para una mejor comprensión de este trabajo, en el primer capítulo se presenta un contexto generalizado acerca de las estructuras nanométricas y algunas de sus propiedades físicas y químicas importantes para la catálisis, lo cual ha impulsado el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible. Se aborda principalmente el desarrollo de sistemas catalíticos bimetálicos de estructura nanométrica incluyendo estudios recientes y su papel en la reacción de oxidación de etanol en celdas de combustible tipo PEM. En el segundo capítulo se mencionan las técnicas empleadas para la caracterización estructural de los materiales. El tercer capítulo está dedicado a presentar los resultados obtenidos de la caracterización así como una discusión de los mismos y finalmente en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones de esta investigación.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo es realizar la caracterización estructural del electro catalizador bimetalico PtSn/C, preparado por el método alcohol-reducción asistido por microondas a una concentración de Pt 14 % wt y Sn 8 % wt.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), cuantificar el contenido de los mismos, usando la técnica de Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).
2. Obtener distribuciones de tamaño promedio de partícula mediante imágenes adquiridas por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
3. Identificar las fases presentes del sistema Pt-Sn empleando las técnica de Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión en Alta Resolución (HRTEM).

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 Nanotecnología

Recientemente el término nanotecnología se ha vuelto de uso común en prácticamente todas las áreas. La nanotecnología comprende el diseño, construcción y utilización de estructuras a escala nanométrica. Tales estructuras presentan novedosas propiedades físicas y químicas, que se han atribuido principalmente al tamaño limitado de partículas, efecto que es denominado efecto cuántico de tamaño [15]. Se ha encontrado que en el rango de 1-100 nm las nanopartículas presentan propiedades catalíticas, electrónicas, magnéticas y ópticas diferentes en comparación a su estado masivo volumétrico, esto ha conducido a nuevas aplicaciones tecnológicas así como a nuevos retos dentro de la investigación de materiales [16]. Una de las propiedades que ha tenido gran impacto dentro de la industria son las propiedades catalíticas, que entre otras aplicaciones han impulsado el desarrollo de celdas de combustible. Así por ejemplo, las partículas de Pt en estado coloidal con tamaños menores de 10 nm ofrecen una mejor eficiencia catalítica [17] que la superficie de Pt en bulto, por esta razón las nanopartículas de Pt han sido investigadas ampliamente como catalizadores en celdas de combustible tipo PEMFC (Membrana de Intercambio Protónico) y DAFC (Celda de Combustible de Alcohol Directo). Los experimentos indican que los efectos debidos a la reducción del tamaño se agudizan más cuando las partículas tienen diámetros menores de 10 nm [18]. Uno de los efectos más evidentes

son las morfologías que las nanopartículas presentan como lo son las cubo-octahedrales e icosaedrales [19]. Así por ejemplo, se ha observado que las nanopartículas de Au con un tamaño alrededor de 5 nm adoptan una estructura icosaedral a diferencia de la estructura cúbica centrada en la cara que es típica del Au metálico. Este cambio estructural ocasiona un incremento en la actividad catalítica en muchos casos hasta por varios órdenes de magnitud. Así mismo la reducción del tamaño de las partículas incrementa el área activa total y por lo tanto su reactividad. Si consideramos una partícula de 100 nm de diámetro, solo el 3 o 5% de los átomos se encuentran bajo la influencia de los fenómenos que ocurren en la interfase, en cambio en una partícula de 5 nm se puede lograr que hasta el 50% de sus átomos intervengan en las reacciones superficiales.

1.2 Nanopartículas bimetálicas

El campo de las nano partículas bimetálicas es de gran interés debido a las propiedades catalíticas que pueden presentar. Los estudios para estos materiales han sido enfocados especialmente en nano partículas bimetálicas como catalizadores, debido a que sus comportamientos catalíticos son modificados por el segundo metal que se adiciona. La adición de un segundo metal puede cambiar drásticamente las propiedades catalíticas de un catalizador, aún cuando el segundo metal es inactivo para la reacción. La excelente actividad catalítica de las aleaciones basadas en Pt-M (donde M es metal) para diferentes reacciones como reducción de oxígeno o la oxidación de alcoholes, condujo a una serie de estudios de estos sistemas. Debido a las

grandes mejoras en el campo de los procesos catalíticos, el desarrollo de un entendimiento predictivo de efectos del tamaño de las partículas sobre la estructura y la reactividad de las partículas bimetalicas es un tema importante dentro del desarrollo de los catalizadores para celdas de combustible [20]. Esto ha conducido a una serie de análisis de nano partículas bimetalicas como Pt-Au, Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Cr y Pt-Sn. Se ha observado que una nanopartícula bimetalica puede tener varias configuraciones en cuanto a estructura, forma geométrica y contenido atómico. Estudios mediante HRTEM revelan la formación de nano partículas bimetalicas con estructuras cristalinas bien definidas, presentando arreglos atómicos de núcleo-coraza, de forma aleatoria, así como de fase separada [21] como se muestran en la figura 1.

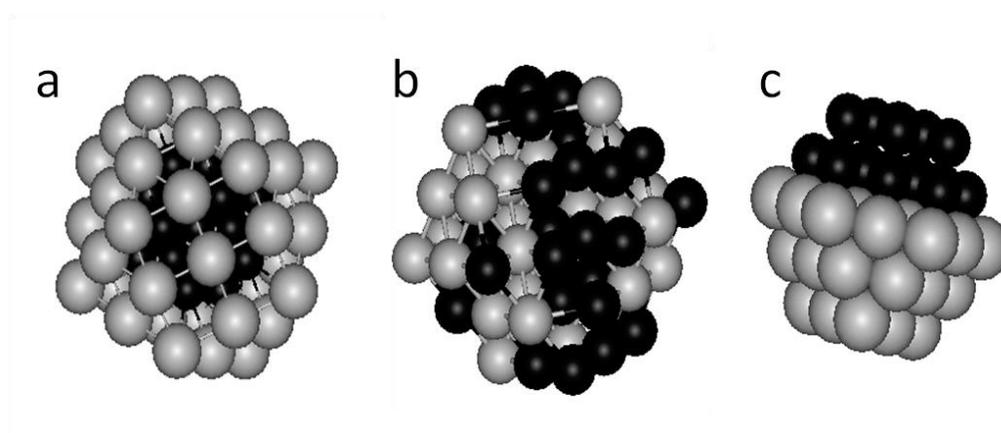


Figura 1. Estructuras geométricas de las nanopartículas. a) Estructura núcleo-coraza, b) aleatoria y c) fases separadas.

Una de las herramientas que han evidenciado la formación de estas estructuras es la Microscopía Electrónica de Transmisión en Alta Resolución HRTEM [22, 25], la cual se utilizó para el desarrollo de esta investigación.

1.3 Propiedades físicas y químicas de nanopartículas

Muchas de las propiedades físicas son influenciadas por el efecto de tamaño, tales cambios se observan en las propiedades electrónicas, estructurales, térmicas, mecánicas, magnéticas y ópticas. En el área de la catálisis, las propiedades más relevantes son las electrónicas, estructurales y morfológicas, pues estas son principalmente las variables que pueden determinar de manera directa las propiedades catalíticas de las nanopartículas.

Uno de los trabajos más sobresalientes que se realizaron mediante un análisis teórico de las propiedades electrónicas de las partículas metálicas “finas” fue el publicado por Kubo y colaboradores [26], el cual se desarrolló de la siguiente manera. En el modelo del electrón libre, la energía de Fermi E_F (ecuación 1) depende solamente de la densidad de electrones n

$$E_F = \hbar^2 \left[\frac{2\pi n}{m_e} \right]^{2/3} \quad (1)$$

Donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π ($\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ Js) y m_e es la masa del electrón ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg), es decir, E_F es independiente del tamaño de la partícula. Pero cuando se tienen tamaños de partículas muy pequeños (del orden de nanómetros) existen muy pocos electrones de conducción tal que el número de estados llenos en $T=0$ K también es pequeño, entonces el espaciamiento δE entre estados de energía se incrementa a medida que el volumen V de la partícula disminuye de acuerdo a la ecuación 2.

$$\delta E \approx \frac{1}{V} \approx \frac{1}{d^3} \quad (2)$$

o más precisamente

$$\delta E = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (3)$$

Donde N es el número de átomos en la partícula. De acuerdo al criterio de Kubo, los efectos de tamaño requieren que el espaciamiento entre los niveles de energía sea mayor que la energía térmica a temperatura ambiente, esto es $\delta > K_B T = 0.025 \text{ eV}$ donde K_B es la constante de Boltzman ($K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Para partículas metálicas como el oro este criterio se cumple si el número de átomos es menor que 400, lo cual sucede en tamaños de alrededor de 2.5 nm, como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Número de átomos en nanopartículas metálicas con estructura fcc.

Capas de átomos	Diámetro (nm)	Número de átomos en la superficie N_{Sup}	Número total de átomos N_T	Porcentaje de átomos en la superficie
1	0.277	1	1	100
2	0.832	12	13	92.30
3	1.387	42	55	76.36
4	1.942	92	147	62.58
5	2.497	162	309	52.42
6	3.052	252	561	44.91
7	3.607	362	923	39.21
8	4.161	492	1415	43.77
9	4.716	642	2057	31.21

Los efectos de confinamiento cuántico también influyen las propiedades químicas de las nanopartículas. Como las reacciones químicas están gobernadas por

electrones, existe un acoplamiento entre reactividad y el carácter electrónico de los reactantes en cualquier reacción química. El desarrollo y diseño de materiales nanoestructurados con buenas propiedades catalíticas para aplicaciones industriales, es un tema actual de amplia investigación.

Las nanopartículas tienen una fracción apreciable de sus átomos en la superficie como se puede ver en la tabla 1. La actividad química de un catalizador heterogéneo es proporcional al área superficial específica por unidad de volumen, tal que las áreas extensas expuestas a una reacción química los convierten en catalizadores eficientes [27]. El área específica de un catalizador normalmente se reporta en unidades de metros cuadrados por gramo (m^2/g) y se denota con S mediante la relación

$$S = \frac{\text{área}}{\rho(\text{volumen})} = \frac{A}{\rho V} \quad (4)$$

Donde ρ es la densidad, la cual está expresada en g/cm^3 . De aquí se puede ver que una esfera de diámetro d tiene un área de $A=\pi d^2$ de donde se obtiene que $A/V=6/d$, por lo tanto el área específica para una esfera quedará expresada mediante la ecuación 5.

$$S = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (5)$$

Donde d está expresada en nanómetros.

1.4 Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFC)

En la actualidad existe una creciente necesidad por desarrollar nuevas formas de producción de energía eléctrica, que además de ser eficientes, sean amigables con el medio ambiente y que puedan utilizarse en sistemas portátiles, vehículos o en sistemas estacionarios. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica y en la mayoría de los casos generan una mínima cantidad de contaminantes. El principio de funcionamiento de estas celdas está asociado a la existencia de procesos de oxidación/reducción (redox) entre un combustible rico en hidrógeno, reaccionando electroquímicamente en el ánodo (reacción de oxidación) y el oxígeno reaccionando en el cátodo (reacción de reducción), para producir con ello electricidad, calor, agua, y en el caso particular como lo son las celdas de combustible de alcohol directo, la formación adicional de dióxido de carbono como subproducto de la reacción de oxidación. En los procesos redox es donde la utilidad de los electrocatalizadores adquiere gran relevancia, ya que el funcionamiento de las celdas de combustible, es el resultado de la actividad cinética de los catalizadores utilizados en los electrodos formando dos interfaces definidas (ánodo y cátodo), en donde se llevan a cabo las reacciones redox.

Entre las celdas de combustible más novedosas que se están estudiando para aplicaciones móviles, se encuentran las celdas de combustible de alcohol, las cuales pueden operar a temperatura ambiente, llamadas normalmente celdas de combustible de baja temperatura de operación, con una rápida capacidad de respuesta. Las celdas de combustible de alcoholes a diferencia de las que utilizan hidrógeno como

combustible, no requieren sistemas sofisticados de seguridad por el manejo de su propio combustible. Las celdas de combustible de alcoholes (metanol o etanol) son consideradas como las más prometedoras para aplicaciones portátiles y de uso en vehículos, debido a la alta densidad energética de los alcoholes que se utilizan como combustible [28].

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFC) se constituyen en una adaptación de las PEMFC, utilizando de igual forma un electrolito polimérico pero alimentadas directamente con etanol en sustitución del hidrógeno reformado.

Una DEFC consiste en un electrodo cargado negativamente (ánodo) y un electrodo cargado positivamente (cátodo), los cuales se caracterizan por ser conductores electrónicos separados por un electrolito, que es una membrana de intercambio protónico. En el compartimento anódico se alimenta una solución acuosa de etanol, donde el etanol se oxida para producir dióxido de carbono y liberar simultáneamente protones y electrones. Los protones son transportados al cátodo a través del electrolito y los electrones fluyen a través del circuito externo al cátodo. Los protones en las celdas de combustible permanecen en un estado iónico viajando de molécula en molécula a través de una membrana de polímero, es decir, la conducción de los protones se da por migración y difusión a través de la membrana. En el cátodo, el oxidante (aire u oxígeno puro) reacciona con los protones y los electrones transportados desde el ánodo para producir agua como se muestra en la figura 2. Tanto el ánodo como el cátodo contienen un catalizador para acelerar los procesos electroquímicos. En el caso de las DEFC, en contraste con las PEMFC H_2-O_2 , las

mayores pérdidas de sobre potencial se atribuyen a las bajas velocidades de la reacción de electro-oxidación de etanol en el compartimento anódico [1].

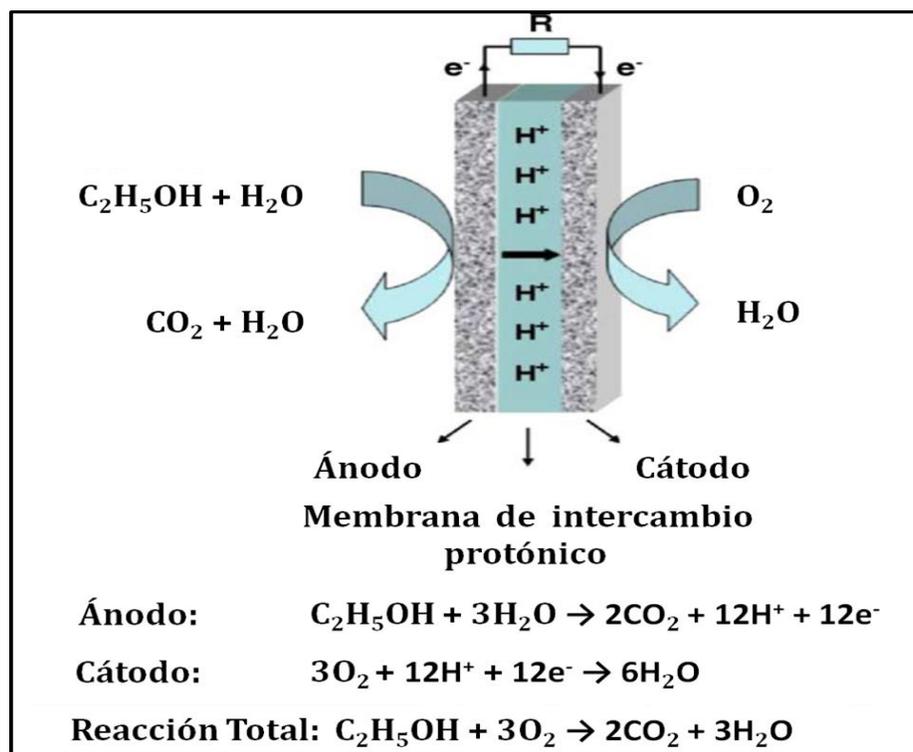


Figura 2. Esquema del principio de operación de una celda DEFC, [1].

1.4.1 Electro oxidación de etanol

Para alcanzar eficiencias energéticas altas en la operación de una celda de combustible, se requiere que el etanol se oxide, generando dióxido de carbono y liberando la máxima cantidad de electrones por mol de etanol. La oxidación completa de etanol a CO_2 , requiere de un átomo de oxígeno extra, el cual puede provenir de la molécula de agua directamente, o de residuos producto de la adsorción disociativa del

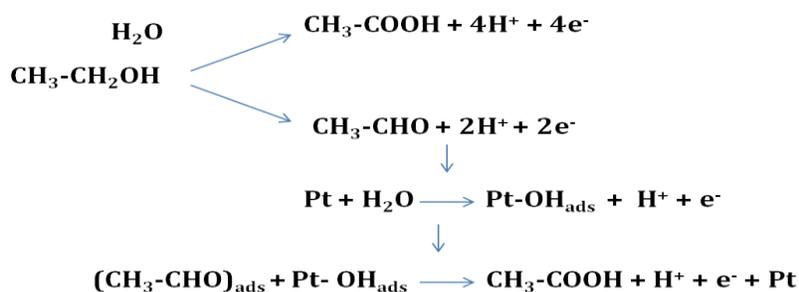
agua. Es por esto, que para promover la oxidación completa de este combustible, se requieren materiales electrocatalíticos, que no solo activen la quimisorción del alcohol, sino también la del agua. El mecanismo de reacción para alcoholes como el etanol, de alto peso molecular y con enlaces C-C comprende múltiples etapas, involucrando la formación de diversos intermediarios adsorbidos, productos y subproductos.

El Pt ha sido identificado como el material catalítico más activo para la electro-oxidación de etanol. Sin embargo, se ha observado que sobre el electrodo de platino, la adsorción del etanol se desarrolla de forma muy rápida; por consiguiente, esto conduce a la auto-inhibición de la reacción [1]. Cuando esto sucede, se presenta el llamado envenenamiento del electrodo en la superficie a través de la formación de las especies fuertemente adsorbidas como el CO, resultado de la quimisorción disociativa del etanol.

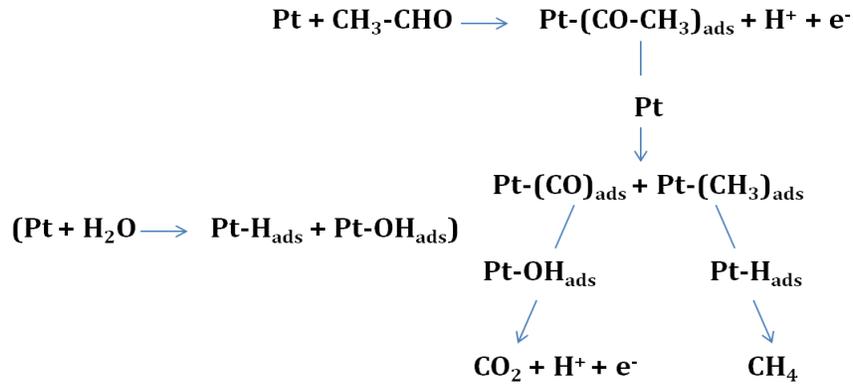
A través de técnicas espectro químicas, se han identificado como productos principales de reacción de oxidación de etanol (ROE) al acetaldehído (CH_3COH) [13, 29-30], el ácido acético (CH_3COOH) y el dióxido de carbono (CO_2) [30-32]. Un caso concreto es el de Wang y colaboradores, quienes han evidenciado la formación de las especies CH_3CHO , CH_3COOH y pequeñas cantidades de CO_2 , durante la oxidación de etanol con electrocatalizadores basados en Pt y en medio ácido, con una fuerte dependencia con el potencial del electrodo para la producción de ácido acético a expensas de la formación de acetaldehído.

Algunos autores partiendo de los productos identificados en la reacción de electro oxidación del etanol sobre electrodos basados en platino en un medio ácido, han presentado en la literatura, diferentes mecanismos de reacción, involucrando reacciones de oxidación en paralelo y consecutivas. Se presentan a continuación algunos de los mecanismos propuestos para la electro-oxidación de etanol.

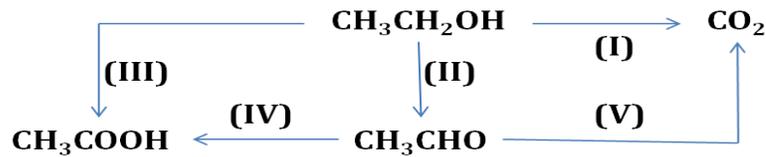
Lamy y et al., [32] propusieron el mecanismo de reacción para la electro oxidación de etanol que se muestra a continuación:



De acuerdo a este mecanismo, la formación de CH₃COOH solo se desarrolla a potenciales mayores de 0.8 V vs ENH. La molécula de agua se activa sobre la superficie del platino en un intervalo de potencial entre 0.6 y 0.8 V vs ENH. Por otro lado, el acetaldehído se forma a potenciales por debajo de 0.6 V vs ENH. Este último actúa como un producto intermedio en la formación de CO₂ como se muestra en el siguiente esquema:



Por otro lado, Iwasita et al. [13], propusieron la siguiente ruta de reacción:



En este estudio se concluyó que las rutas (I), (III), (IV) y (V) que tienen como productos CO_2 y CH_3COOH involucran un segundo átomo de oxígeno, el cual deberá provenir de especies como Pt-OH , mientras que la ruta (II) no requiere la presencia de especies oxigenadas. Por lo tanto, a altas concentraciones de etanol el recubrimiento del electrodo por especies orgánicas será alto, esto limitará la formación de la especie PtOH y disminuirá la formación de CO_2 y de CH_3COOH .

Hasta aquí se han presentado algunos modelos propuestos para la reacción de oxidación de etanol hacia la formación de CO_2 , evidenciando la formación de especies intermedias durante el proceso de reacción, así como el efecto de envenenamiento de CO en la superficie del catalizador. Lo anterior ha dado lugar al desarrollo de

catalizadores bimetálicos para evitar el efecto de envenenamiento por especies adsorbidas y aumentar la actividad catalítica para la ROE. En el siguiente apartado se exponen algunos trabajos sobre el papel del Sn como aditivo en catalizadores base Pt, y su aplicación d celdas de combustible de etanol directo.

1.5 Antecedentes del sistema bimetálico PtSn y su aplicación en DEFC

1.5.1 Diagrama de fase del sistema PtSn

El sistema PtSn tiene una gama muy amplia de aplicaciones tanto industriales [56, 57], como en el área médica [58], y de catálisis [59, 60], por nombrar sólo unas pocas. El equilibrio de fases del sistema PtSn se investigó por primera vez hace 100 años por Doerinckel [61]. Tanto la estructura cristalina de las fases intermedias [62, 63], como el equilibrio de fases y análisis termodinámico del sistema PtSn, han sido ampliamente investigados por diferentes autores tales como Grolier et al. [67], Durussel et al. [64], Anres et al. [65] y Speller et al. [66], este último acerca de aleaciones con aplicaciones catalíticas. La figura 3, muestra el diagrama de fases del sistema PtSn, que ha sido estudiado por los autores arriba mencionados.

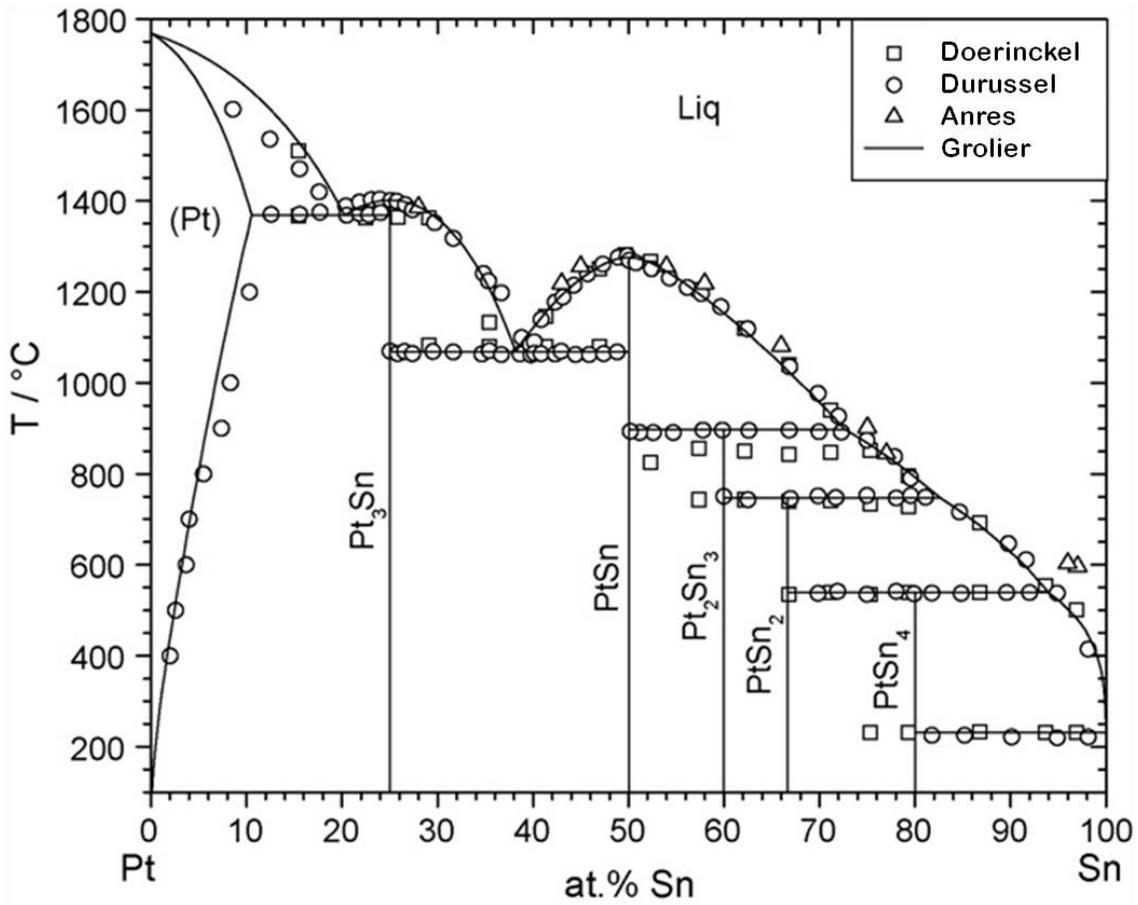


Figura 3. Diagrama de fase del sistema PtSn por diferentes autores [67].

Como se puede observar en la figura anterior las fases reportadas para el sistema PtSn corresponden a Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂ y PtSn₄. En la tabla 2 se muestran resumidas las propiedades cristalográficas de cada fase PtSn.

Tabla 2. Propiedades cristalográficas de las fases componentes del sistema PtSn.

Fase	Estructura	Grupo espacial
PtSn ₄	Ortorrónica	Aba2
PtSn ₂	Cúbica	Fm3m
Pt ₂ Sn ₃	Hexagonal	P6 ₃ /mmc
PtSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc
Pt ₃ Sn	fcc	Pm3m

1.5.2 Sistema PtSn como electrocatalizador en una DEFC

Es bien sabido que la elección del material para un electrodo es uno de los problemas centrales para los componentes en una DEFC. También es sabido que tanto la actividad catalítica como la conductividad eléctrica son requeridas para un buen electrodo. Sin embargo, la efectividad electro catalítica es más bien considerada por su capacidad para la electro oxidación de etanol a CO₂ y agua. Por lo tanto, en vista de la electro-oxidación directa de etanol en una celda de combustible, los materiales que podrían facilitar la oxidación completa de etanol y cambiar el potencial de inicio de oxidación a valores más bajos, son los que resultan de mayor interés. A fin de incrementar el área de la superficie catalítica y disminuir la carga catalítica y en consecuencia su costo, usualmente el material activo es dispersado sobre un soporte. Así que con la finalidad de satisfacer una buena conductividad eléctrica, el soporte más comúnmente usado es el carbón, especialmente el carbón VULCAN® XC-72 (CABOT) con una superficie de alrededor de 240 m²/g.

Como se ha mencionado en este trabajo, el Platino es hoy en día el material más activo para la oxidación de etanol, sin embargo, es susceptible a contaminación y pérdida de actividad cinética en presencia del monóxido de carbono (CO), compuesto químico común de formación en alguna reacción intermedia del proceso de oxidación de alcoholes en una celda de combustible, como es el caso del etanol [33]. A fin de incrementar la utilización del combustible y la eficiencia de la celda de combustible, es crucial que se lleve a cabo la ruptura del enlace C-C para provocar la completa oxidación del etanol hacia CO₂. Por lo tanto, un segundo o tercer aditivo son adoptados para modificar la superficie de Pt [8-10]. La figura 4 presenta el efecto de diferentes aditivos a la actividad del Pt para la electro oxidación de etanol en una DEFC [1].

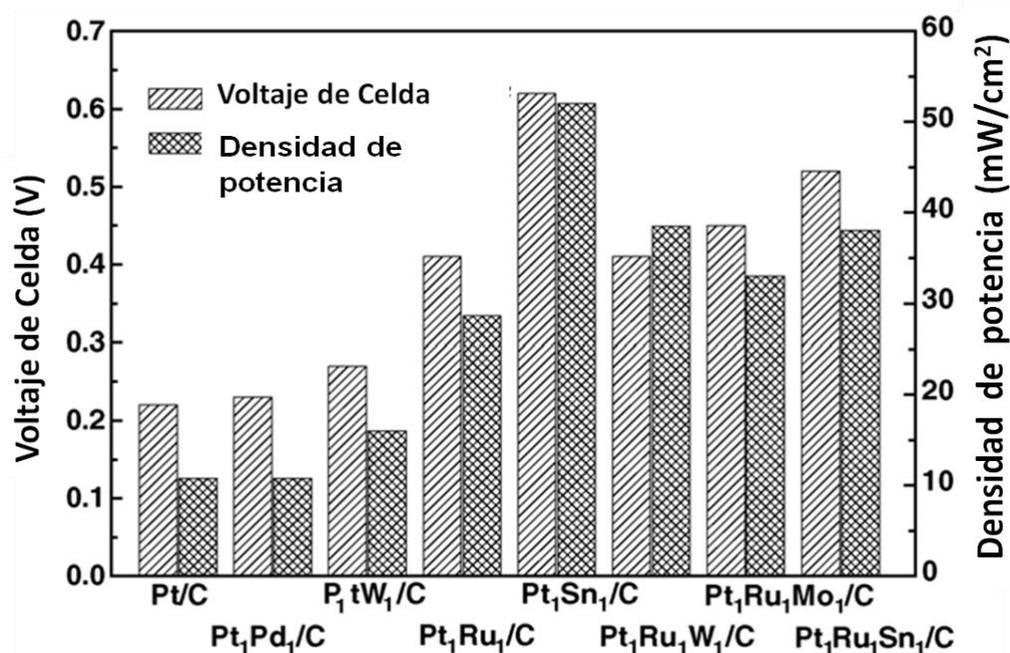


Figura 4. Efecto de diferentes aditivos en la actividad de Pt para la electro oxidación de etanol en una PEMFC de etanol directo bajo las mismas condiciones de operación. T_{cell}=90°C, ánodo: PtM/C, 1.3 mg Pt/cm², etanol=1.0 mol/L, velocidad de flujo: 1.0 mL/min., cátodo: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.), 1.0 mg/cm², P_{O₂}=2.0 atm. Electrolito: membrana de Nafion 115 [1].

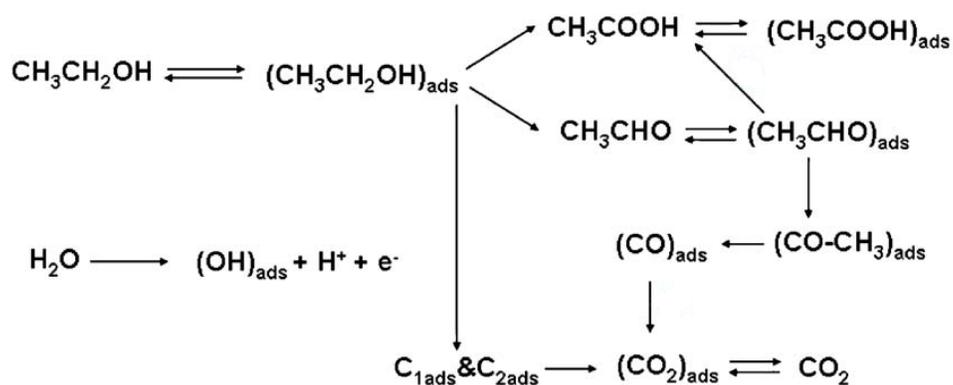
Como se puede ver, todos los aditivos pueden promover más o menos la actividad electro catalítica del platino hacia la oxidación de etanol. El aumento más pronunciado se observa para el caso del electrocatalizador de PtSn. A una densidad de corriente de 50 mA/cm², el voltaje de la celda y la densidad de potencia son incrementados alrededor de tres y cinco veces respectivamente, comparando el PtSn y Pt/C. Uno de los parámetros cinéticos que determina la eficiencia de un catalizador para la ROE es el denominado potencial de inicio de reacción (*E_i*). Un potencial de inicio cargado hacia valores más cercanos a cero, indica que el catalizador es más eficiente ya que requiere menos energía para el inicio de la reacción. De la tabla 3, se ve claramente que el potencial de inicio para la electro oxidación de etanol sobre PtSn/C es cambiado a valores más cercanos a cero, lo que permite una oxidación más fácil, con respecto a aquellos sobre PtRu/C y Pt/C.

Tabla 3. Valores de potencial de inicio de electro oxidación de etanol sobre diferentes electrocatalizadores a 90°C [1].

Catalizador	Pt/C	PtRu/C	PtSn/C
Potencial de inicio (mV vs DHE)	380	200	85

Zhou et al [10] reportan una detallada investigación del efecto del contenido de estaño en el ánodo de PtSn basados en el funcionamiento de una celda de combustible de etanol directo. Ellos encuentran que a diferentes temperaturas, el contenido óptimo de Sn cambia desde el punto de vista de la máxima densidad de energía de la celda de combustible. Ellos atribuyen esto al hecho que el contenido de Sn afecta: (a)

las especies portadoras de oxígeno en la superficie, (b) los parámetros de red. Por su parte Lamy et al [31], en su búsqueda por un electrocatalizador adecuado para la oxidación de etanol, concluyen que el estaño puede conducir a resultados alentadores especialmente a valores bajos de potencial, incrementando hasta tres veces el máximo de densidad de energía. Ellos mismos también encuentran que cuando la proporción atómica de Sn en el electrocatalizador PtSn está en el rango de 10-20%, se muestran resultados deseables. Sin embargo, también encuentran que la adición de Sn a Pt promueve la oxidación de etanol a ácido acético a bajos potenciales y propusieron un mecanismo para la electro oxidación de etanol sobre catalizadores de Pt y PtSn. Basados en la combinación de resultados de Lamy [29], Zhou [8-10] y Song [34], el posible mecanismo de la electro-oxidación de etanol sobre el catalizador PtSn puede representarse esquemáticamente en la siguiente reacción:



Debe notarse que la adsorción y descomposición del etanol y sus productos de reacción intermedios suceden en los sitios activos de Pt, mientras que la adsorción

disociativa de agua ocurre sobre los sitios de Sn para formar las especies portadoras de oxígeno en la superficie.

En cuanto a la síntesis y estudios acerca de la estructura de los sistemas PtSn, existe también una gama muy amplia de investigaciones realizadas para la oxidación de etanol en celdas de combustible [31, 35-41].

Luhua Jiang y colaboradores [35], reportan la síntesis de partículas de PtSn soportadas en carbón XC72R por el método de Polyol. En su estudio estructural reportan la fase Sn en estado multivalente con un tamaño promedio de partícula de 1.8 nm. Al someter sus muestras a tratamiento térmico obtienen Sn de valencia cero y una fase de PtSn con tamaño promedio de 3.9 nm. Sin embargo, un resultado interesante es que las muestras sin tratamiento térmico poseen una actividad catalítica mayor para la oxidación de etanol a diferencia de la muestras tratadas térmicamente, lo que sugiere que el Pt y el Sn multivalente son especies activas para la oxidación de etanol.

Por su parte Q. Wang y colaboradores [36], reportaron la síntesis de partículas Pt₃Sn soportadas también en carbón VULCAN® XC72R mediante el método de Polyol, obteniendo tamaños de partículas menores a los 3.0 nm. Sus resultados muestran que la adición de Sn aunque benéfica para la actividad global de oxidación de etanol, no mejora la actividad para romper los enlaces de C-C. La adsorción disociativa de etanol para formar CO₂ se facilita más en el catalizador Pt/C que para Pt₃Sn/C dentro del rango de potencial estudiado (<0.6 V), sin embargo el Pt/C es rápidamente bloqueado por una capa inhibidora de CO. Las especies ácido acético y acetaldehído son los

productos dominantes en las reacciones, mientras que la formación de CO₂ contribuye menos del 2 % a la corriente total.

F.L.S. Purgato y colaboradores [37], estudiaron la síntesis de electrocatalizadores PtSn por el método de Pechini, obteniendo tamaños de partícula de 2 a 5 nm. Sus experimentos llevados a cabo en una celda de combustible de etanol directo a 90 °C, muestran que el PtSn/C como material catalítico en el ánodo proporciona una alta densidad de energía de 37 mW cm⁻².

Radmilovic et al. [38], han obtenido por el método de precipitación las fases Pt y Pt₃Sn de estructura cristalina fcc, PtSn hexagonal y SnO₂ tetragonal, con tamaños promedio de partícula entre 4 y 5 nm. La tabla 4 muestra un resumen de las fases encontradas por dichos autores y el tamaño promedio de partícula de acuerdo al método de síntesis empleado.

Tabla 4. Resultados obtenidos por diferentes autores en el estudio de PtSn.

Autor	Método de síntesis	Fases presentes	Tamaño de partícula (nm)
Luhua Jiang (35)	Polyol (STT)	Sn multivalente	1.8
	Polyol 600 °C H ₂ /Ar	PtSn, Sn	3.9
Q. Wang (36)	Polyol	Pt ₃ Sn	3.0
F.L.S. Purgato (37)	Pechini (DPP)	PtSn	2 a 5
Radmilovic (38)	Precipitación 500 °C	Pt, SnO ₂ , Pt ₃ Sn	4
	Precipitación 900 °C	PtSn, Pt ₃ Sn, SnO ₂	5
	Propio 270 °C	Pt ₃ Sn	4

STT: Sin tratamiento térmico, (DPP): descomposición térmica de precursores poliméricos.

Como se puede observar, existen diversas técnicas experimentales para la síntesis de sistemas nanoestructurados que van desde la co-impregnación, hasta la síntesis organometálica de precursores. Entre las técnicas de síntesis más simples y que pueden ser utilizadas para obtener catalizadores nanoestructurados soportados sobre carbón; en algunos casos con bajo contenido de Pt, se encuentran la síntesis de reducción química de sales, la reducción química asistida mediante microondas, el sol-gel y la síntesis mediante reacciones de carbonilos de metales de transición. En este trabajo, el sistema PtSn/C que se utilizó para su caracterización estructural se sintetizó mediante la técnica de Reducción Química Asistida por Microondas.

1.6 Motivación y alcances de este trabajo: Estudios recientes de la respuesta para la ROE del sistema PtSn/C

En estudios recientes acerca de la respuesta para la reacción de oxidación de etanol del sistema PtSn/C, realizados por F. Ginez Carbajal et al., han trabajado en la síntesis de PtSn/C con una relación en peso Pt:Sn de 1.75:1 y a una temperatura de 100 °C, empleando el método de Reducción de Alcohol Asistido por Microondas **(Apartado 3.1)** utilizando carbón VULCAN® XC-72R como soporte. Ellos han corroborado que el catalizador PtSn/C, tiene una mayor respuesta en su actividad para la reacción de oxidación de Etanol en comparación con los catalizadores PtRu/C o Pt/C, tal como ha sido reportado por Song S. **[1]**, figura 4. En la figura 5 se muestra la respuesta típica de potencial-corriente para la reacción de oxidación de etanol

(ROE) 1.0 M, para los sistemas (a) Pt/C y (b) PtSn/C, como resultado de los estudios realizados por F. Ginez Carbajal et al.

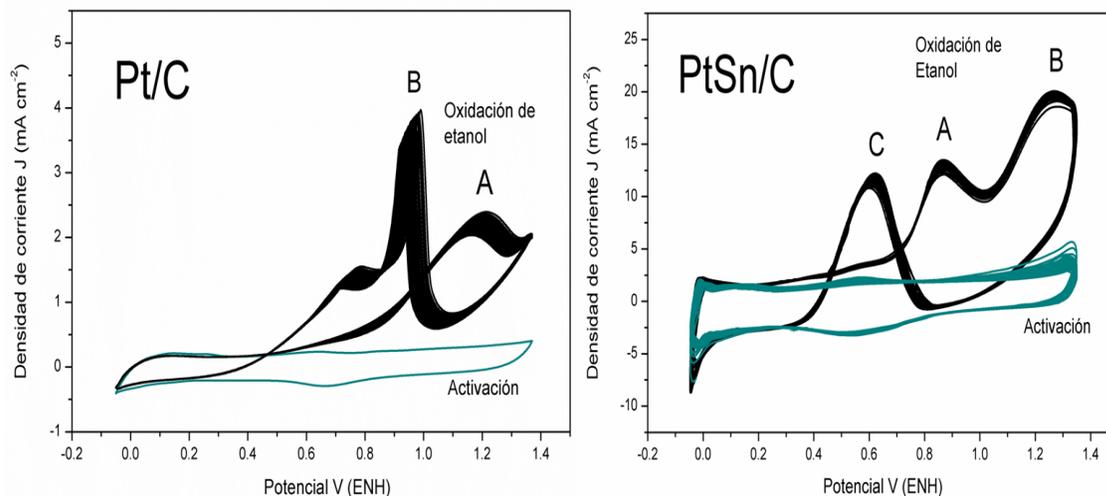


Figura 5. Actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de etanol 1.0 M de los sistemas (a) Pt/C y (b) PtSn/C, en H₂SO₄ [54].

De donde se puede apreciar que la actividad electro catalítica del PtSn/C para la Reacción de Oxidación de Etanol es mejor que en el caso de Pt/C. Los picos A y B de la figura 5 en el barrido de potencial positivo, son asociados a la formación de bióxido de carbono (CO₂) y a la formación de acetaldehído (CH₃CHO) respectivamente, mientras que en el barrido en sentido inverso se observa el pico C correspondiente a la re-oxidación del etanol y de especies intermedias que son formadas a partir de la oxidación completa del etanol [42]. La tabla 5, muestra los datos cinéticos de los sistemas Pt/C y PtSn/C, potencial de inicio para la reacción de oxidación de etanol E_i , los valores de los potenciales E_A , E_B y E_C correspondientes a los picos de corriente del PtSn/C, así como los correspondientes E_A y E_B para el Pt/C, con sus respectivos valores de densidad de corriente pico (i). Se muestra también para el sistema

bimetálico la relación θ entre la densidad de corriente de los picos A y B, usada para evaluar el grado de conversión de etanol a bióxido de carbono [42].

Tabla 5. Datos cinéticos de la oxidación de etanol para los sistemas Pt/C y PtSn/C.

Muestra	$E_i(V)$	$E_A(V)$	$i_A(mA \cdot cm^{-2})$	$E_B(V)$	$i_B(mA \cdot cm^{-2})$	$E_C(V)$	$i_C(mA \cdot cm^{-2})$	i_A/i_B
Pt/C	0.60	1.2	2.33	0.98	4.12			
PtSn/C	0.30	0.866	13.36	1.270	19.94	0.614	12.19	0.67

i densidad de corriente, E_i potencial de activación de la reacción de oxidación de metanol.

De la tabla anterior se observa que el valor del potencial de inicio para la ROE y el potencial de pico E_A , en el sistema PtSn/C, es menor con respecto al de Pt/C. Del mismo modo, los valores que se alcanzan para la densidad de corriente corresponden a un orden de magnitud mayor en el sistema PtSn/C, pues en el caso del Pt/C se puede apreciar el envenenamiento que provoca el CO al adsorberse rápidamente en la superficie de Pt, lo que resulta en una disminución en la densidad de corriente de salida.

Las pruebas de cronoamperometría (Fig. 6) realizadas bajo las mismas condiciones, muestran que el sistema bimetálico PtSn/C tiene una mayor actividad catalítica con relación al sistema Pt/C, lo que se observa de una mayor respuesta en la densidad de corriente, lo cual puede atribuirse al efecto de la adición del Sn al Pt.

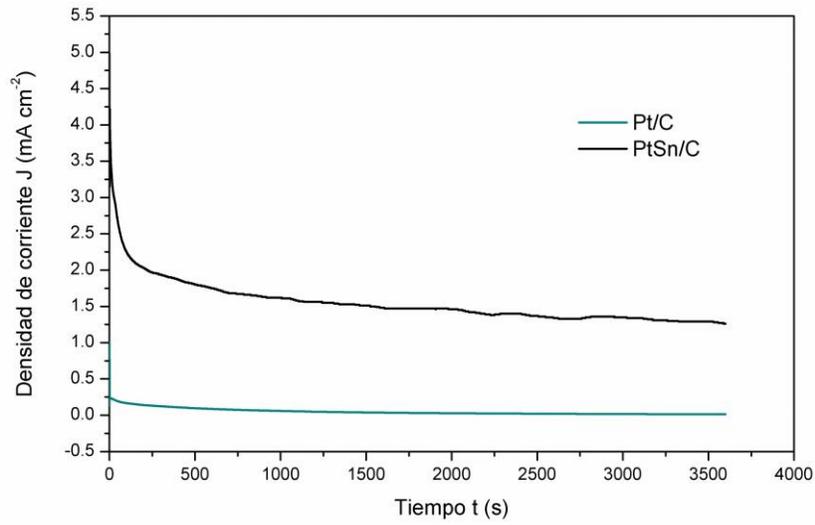


Figura 6. Respuesta de la densidad de corriente del PtSn/C en 0.5 M de H₂SO₄ y 1M de CH₃CH₂OH a temperatura ambiente [54].

El efecto sinérgico observado en la respuesta catalítica en el catalizador bimetalico PtSn/C en comparación con su contraparte monometálica Pt/C conduce a la necesidad de realizar la caracterización estructural exhaustiva para identificar las fases cristalinas que intervienen en la reacción de oxidación de etanol, lo que constituye el alcance del presente trabajo.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE EXPERIMENTALES

La caracterización estructural es básica para identificar las fases presentes en la síntesis de un electrocatalizador y determinar así la funcionalidad de los materiales desarrollados como promotores de las reacciones redox que ocurren en una celda de combustible. En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización del sistema bimetálico PtSn/C, tales como Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión en Alta Resolución (HRTEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la técnica analítica asociada de Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es sumamente útil para obtener imágenes de una superficie, proporcionando información de la topología y morfología de los materiales.

Los primeros equipos SEM consistían de una fuente de electrones de filamento de tungsteno, sin embargo por la resolución alcanzada han ido reemplazándose por las fuentes por emisión de campo (FEG), cuya resolución puede llegar a ser hasta de 0.5 nm, de esta manera se incrementa el detalle de análisis de la superficie.

En la Figura 7a se muestra el diagrama de la instrumentación básica de un equipo de SEM. Los principales componentes de un SEM son, una columna de electrones, sistema de barrido, detectores, pantalla, sistema de vacío y controles electrónicos.

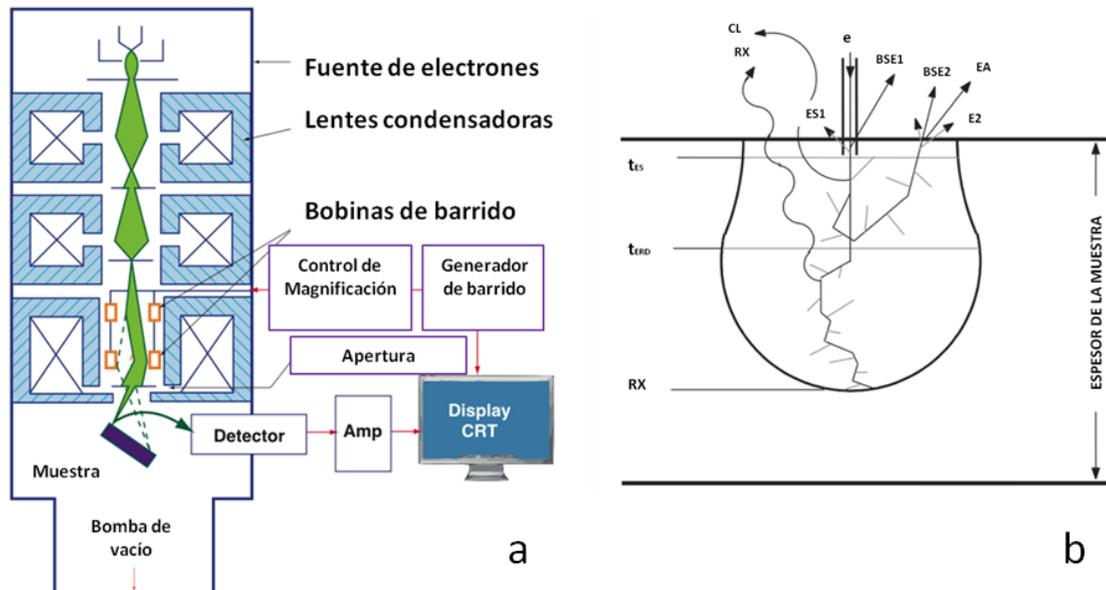


Figura 7. (a) Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (b) Interacción del haz de electrones en la muestra.

La columna consiste de una fuente de electrones y dos o más lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) operando en vacío. La fuente emite electrones que son acelerados entre 1 y 40 kV. El propósito de las lentes condensadoras es crear un pequeño y enfocado haz de prueba sobre la muestra, con diámetros por debajo de 10 nm (spot size). Típicamente el haz de electrones es definido por un diámetro de prueba d en el rango de 1 nm a 1 μm , una corriente de prueba i_b en un rango de pA a μA ; y un ángulo de convergencia α de 10^{-4} a 10^{-2}

radianes. El haz de electrones interactúa con la muestra a una profundidad variable, dependiendo del voltaje de operación, pudiendo llegar a ser hasta de 10 μm .

Para producir imágenes el haz de electrones es enfocado en un haz de prueba fino, el cual es barrido a través de la superficie de la muestra con ayuda de bobinas de barrido, figura 10a. Cada punto de la muestra que es golpeado por el haz de electrones, emite una señal en forma de radiación electromagnética, figura 10b. Usualmente una parte de esta radiación, electrones secundarios o retrodispersados, son colectados por un detector apropiado y la señal resultante es amplificada y mostrada en un monitor [15, 43].

2.2 Cuantificación elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS)

La composición química elemental de los materiales se puede cuantificar a partir de la técnica de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X. En esta técnica, se utiliza un dispositivo acoplado al microscopio de barrido electrónico, en donde se analizan los rayos X emitidos por la muestra para determinar los elementos presentes, la dispersión (mapeo elemental) y la cantidad de material. Los rayos X se producen cuando electrones del haz incidente interactúan con electrones de los orbitales internos de los átomos (capas K, L, M). Cuando el electrón es excitado a un estado de mayor energía se produce un hueco que es llenado con un electrón que proviene de un nivel de mayor energía (por ejemplo $L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$) emitiendo un rayo X característico de cada elemento.

2.3 Difracción de rayos X

Las técnicas de rayos X se encuentran entre las más utilizadas comúnmente para la caracterización de materiales con estructura cristalina, ya que proporcionan información cualitativa de las fases presentes en una muestra y adicionalmente con el análisis por refinamiento Rietveld (**Apéndice**) se cuantifican las fases y parámetros de red.

La técnica de rayos X se fundamenta en que los electrones de los átomos en materiales ordenados (atómicamente, molecularmente o en arreglos de macromoléculas) desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan parámetros como las distancias interplanares de los motivos ordenados (espaciamentos d).

La manera como se determinan los espaciamentos d a partir de un patrón de difracción es utilizando la ecuación de Bragg, ecuación 6, misma que supone que la interacción de un haz de rayos X con un material ordenado da lugar a un conjunto de ondas reflejadas especularmente, es decir, el ángulo de incidencia es igual al ángulo reflejado. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se indica en la figura 8 [44]. En la figura se consideran los planos paralelos de la red distantes entre sí una distancia d . La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin\theta$, midiéndose θ a partir del plano. Se produce la interferencia

constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ , de modo que:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

La ecuación 6 se conoce como ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda < 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, solo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se suman en fase para dar un haz reflejado intenso.

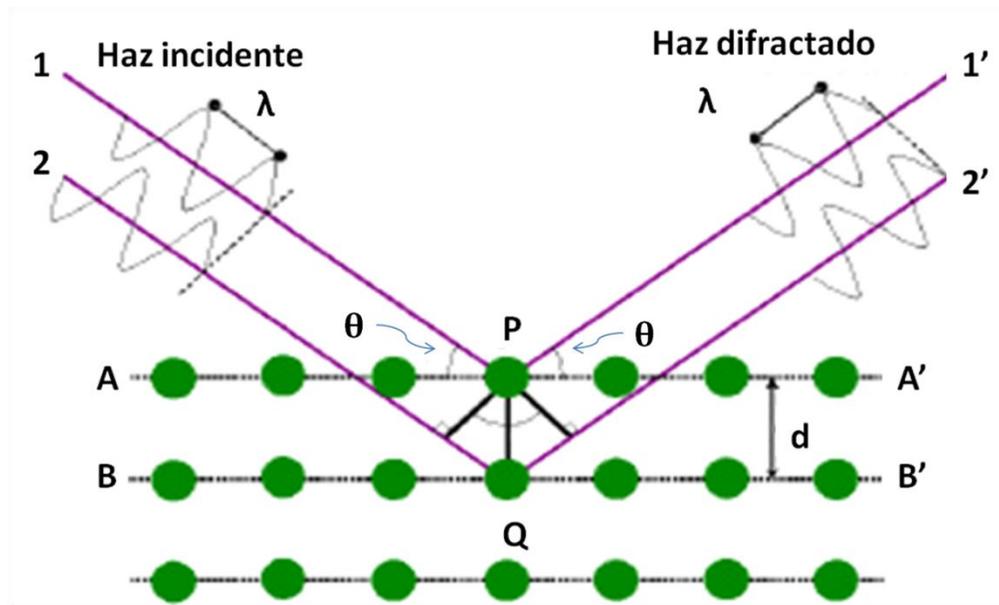


Figura 8. Deducción de la ecuación de Bragg, $2d\sin\theta=n\lambda$; donde d es la separación o espacio entre planos atómicos paralelos, $2\pi n$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos.

La información de un patrón de difracción proviene de la muestra en su conjunto, de manera que las correspondientes determinaciones son valores promedio dentro de ésta. En el difractograma, los ángulos (espaciamentos d) y las intensidades

de los haces difractados a ángulos grandes, sirven para determinar las fases y estructuras cristalinas. Estas pueden identificarse comparando el patrón de difracción de rayos X (XRD), con bases de datos que continuamente se están actualizando, como por ejemplo, el ICDD (International Committee of Diffraction Data), la cual contienen una lista de unas 140 000 estructuras inorgánicas.

La identificación de las fases no siempre es directa [15], ya que hay varios factores que se deben de tomar en cuenta, por ejemplo: (a) cuando los materiales a analizar contienen dos o más fases, (b) cuando se tienen tamaños de cristal por debajo de 10 nm, ya que esto da lugar a un ensanchamiento en los picos o sufren un desplazamiento como resultado del pequeño tamaño de grano o esfuerzos que causan deformaciones en la estructura. En este sentido, el ensanchamiento β debido al tamaño de grano de cristal t surge de un limitado número de planos difractantes y está dado por la ecuación de Scherrer

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (7)$$

donde K es el factor de forma (≈ 1). El ensanchamiento del pico debido a la presencia de microdeformaciones elásticas internas (que varían entre diferentes cristales en las muestras) está dado por

$$\beta = \frac{-2\varepsilon}{\cot \theta} \quad (8)$$

Donde ε es la deformación elástica.

Por otro lado, el refinamiento de una estructura cristalina por el Método de Rietveld (**Apéndice**), es un procedimiento en el que la identificación de todas las fases

y su información cristalográfica permiten la comparación de un difractograma modelo con el difractograma experimental. Empleando un algoritmo de mínimos cuadrados, los parámetros refinables del difractograma modelo se modifican hasta que la diferencia con el experimental es mínima [45].

2.4 Microscopía electrónica de transmisión

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión puede entenderse a partir de un diagrama de rayos y lentes ópticos. Cuando un cristal de distancia interplanar d es irradiada con haces de electrones con longitud de onda λ , se produce un patrón de ondas difractadas de acuerdo a la ley de Bragg [15] que se expresa mediante la ecuación 6.

$$2d\sin\theta = \lambda$$

Como se puede apreciar en la Figura 12, cuando los electrones atraviesan un material (electrones transmitidos) son difractados y estos forman puntos de difracción en el plano focal (espacio recíproco) [47]. Un haz de electrones tiene una longitud de onda asociada, que se puede expresar mediante la relación de De Broglie:

$$\lambda = h/p \quad (9)$$

donde h ($h=6.626 \times 10^{-34}$ Js) es la constante de Plank y p el momento lineal de los electrones. Si se expresa la ecuación 9 en términos del potencial de aceleración del haz de electrones, la longitud de onda queda expresada mediante la ecuación 10.

$$\lambda = \frac{0.0388}{V} \text{ nm} \quad (10)$$

donde λ está en nanómetros y el voltaje de aceleración de los electrones V en kilovolts (kV).

En materiales cristalinos, el arreglo periódico de los átomos difracta a los electrones en ángulos bien definidos de acuerdo a la ley de Bragg. Para un haz de electrones con una energía de 200 kV, la longitud de onda de los electrones es de $\lambda = 0.000194$ nm. Sustituyendo este valor en la ecuación 6, y considerando que para ángulos muy pequeños se cumple que $\text{sen}\theta \approx \theta$, se obtiene que los ángulos de difracción son del orden de 10^{-4} radianes, por lo tanto la difracción en HRTEM ocurre cuando los planos de átomos están casi paralelos al haz incidente como se muestra en la figura 9.

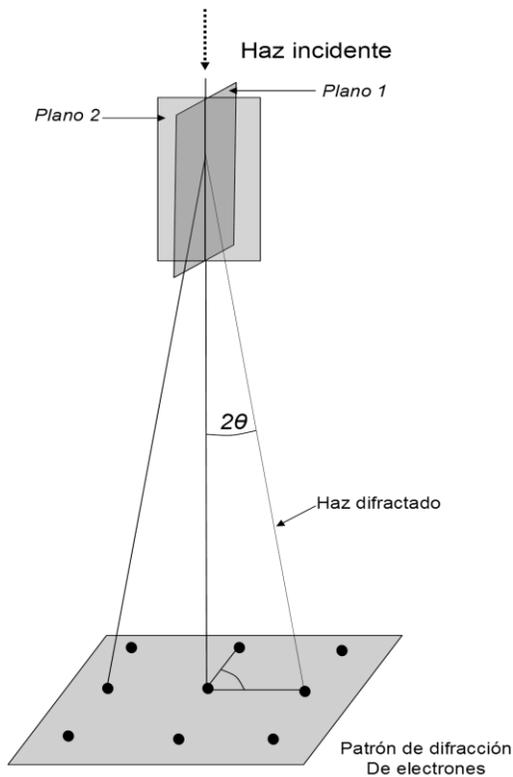


Figura 9. Diagrama de la geometría de la difracción de electrones en TEM

Uno de los métodos utilizados para medir las distancias interplanares es aplicar la transformada rápida de Fourier (FFT) en imágenes digitales obtenidas con el software Digital Micrograph que comúnmente está integrado a los equipos de microscopía, como se puede apreciar en el ejemplo de la figura 10.

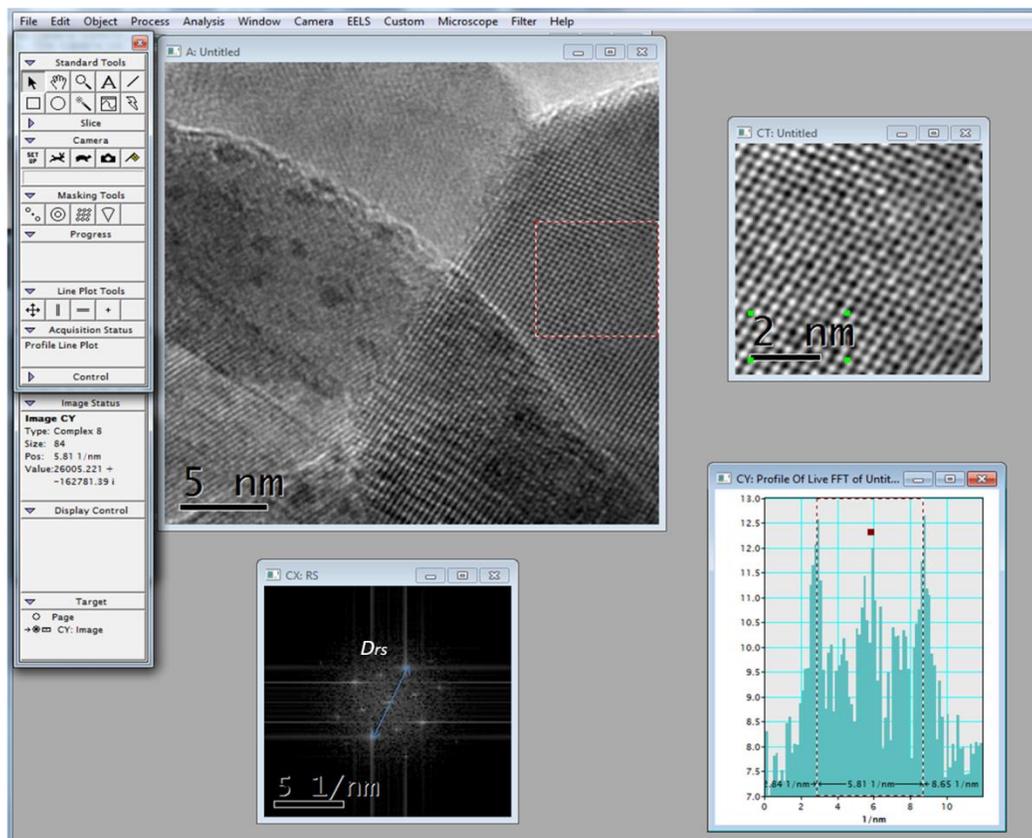


Figura 10. Medida de la distancia interplanar usando el software Digital Micrograph, para un cristal de TiO_2 -anatasa cuyo valor es 0.349 nm correspondiente al plano (101). Imagen adquirida en comunicación privada con M. en I. O. Hernández-Cristobal.

A partir de los puntos obtenidos con la transformada de Fourier se puede calcular las distancias interplanares en el espacio real mediante la siguiente ecuación.

$$d_{(hkl)} = \left(\frac{D_{rs}}{2}\right)^{-1} \quad (11)$$

Donde D_{rs} es la distancia entre dos puntos de difracción en el espacio recíproco.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL CATALIZADOR PtSn/C

3.1. Síntesis del catalizador

La síntesis de las partículas bimetálicas de PtSn/C, se realizó mediante un proceso de alcohol-reducción asistido por microondas. Para la preparación de dichas partículas, los precursores empleados fueron ácido cloroplatínico ($\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ambos de Aldrich. Como disolventes se emplearon etanol grado reactivo de Aldrich y agua desionizada, como soporte se empleó carbón VULCAN® XC72R, el cual se sometió a una activación con agua oxigenada al 30% en volumen (H_2O_2).

Se prepararon dos soluciones acuosas conteniendo los precursores, ambas a una concentración de 5.0 mM. 30 mg de carbón tratado se mezclaron mediante agitación en ultrasonido en un volumen de 20 ml de etanol hasta obtener una solución homogénea, seguido se adicionaron 4 ml de las soluciones de los precursores, obteniendo una relación en peso Pt:Sn de 1.75:1. La muestra se introdujo en un reactor de microondas de la marca Anton Paar (monowave 300), y se mantuvo a 95°C durante 5 minutos. La solución final fue filtrada y lavada con agua desionizada (50 ml), el material resultante se secó a una temperatura de 90°C durante 12 horas para

garantizar la evaporación del alcohol y moléculas agua, el sólido obtenido se etiquetó como PtSn/C.

3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía SEM fue realizada usando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM7600F y un voltaje de aceleración de 10 kV, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para cuantificar el contenido de los metales se utilizó la técnica analítica asociada EDS.

Para llevar a cabo la cuantificación de los metales, se hicieron barridos en 10 zonas diferentes y se calculó el promedio. En la figura 11, se presenta una imagen típica del catalizador PtSn/C a la que se le realizó un mapeo elemental por EDS.

En la figura 11 (c) y (d), se muestran imágenes SEM obtenidas con electrones retrodispersados en donde se observa la presencia de Pt y Sn en la misma zona de barrido, así como la presencia de oxígeno. La coexistencia de ambos metales sobre el soporte, sugiere la formación de alguna fase bimetálica PtSn. Por otro lado, la presencia de oxígeno puede deberse a la formación de Sn en fase óxido.

En la figura 12, se muestra un espectro EDS en donde se observan picos de energía correspondientes al Pt y al Sn. El promedio en peso obtenido en diez barridos distintos fue de 12.87 % wt para el Pt y 7.82 % wt para el Sn como se observa en la tabla 5.

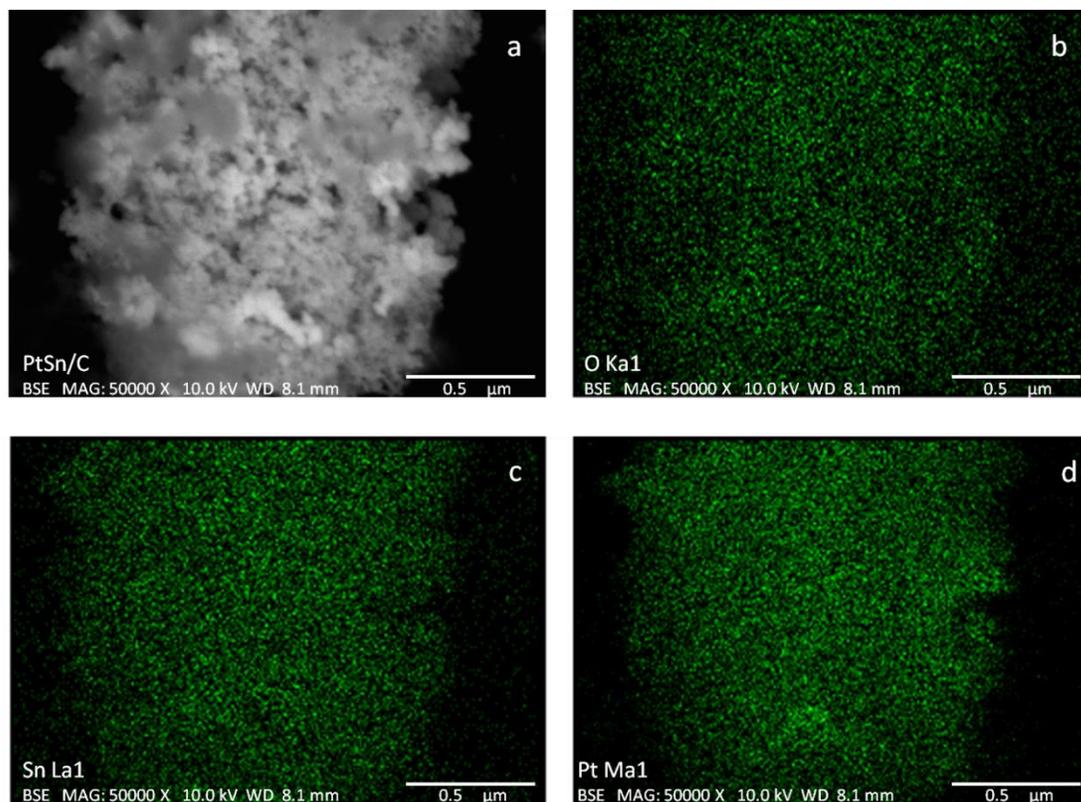


Figura 11. (a) Micrografía obtenida por SEM de la muestra PtSn/C a 50000X y mapeo elemental obtenido por EDS mostrando el contenido en el soporte de (b) oxígeno, (c) estaño y (d) platino.

Los resultados de esta cuantificación son muy cercanos a la cantidad nominal (Pt 14 % wt, Sn 8 % wt), lo que indica que en la etapa de lavados durante la síntesis no hay una pérdida significativa de los metales; esta particularidad hace del método alcohol-reducción una buena ruta para sintetizar muestras bimetálicas sin pérdida excesiva de carga metálica, de acuerdo a la cuantificación, la proporción real de los metales Pt:Sn es de 1.5:1 wt.

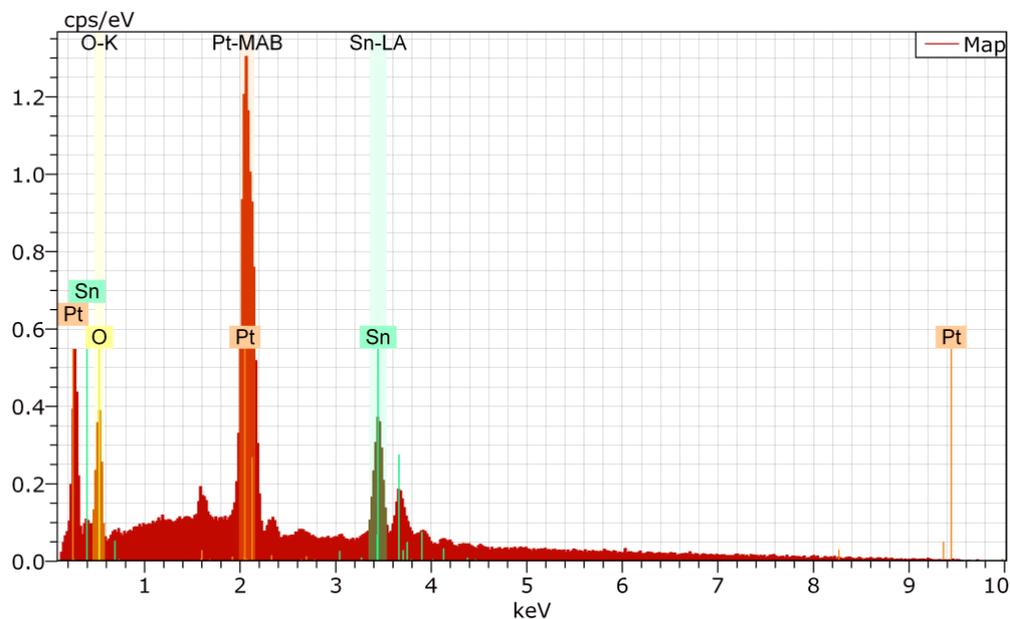


Figura 12. Espectro EDS obtenido por SEM del catalizador PtSn/C que muestra la presencia de los elementos Pt y Sn.

Tabla 5. Contenido metálico en el catalizador PtSn/C.

Elemento	Wt % (Nominal)	Wt % (EDS)
Pt	14	12.87
Sn	8	7.82
Total	22	20.69

3.3. Difracción de rayos X

Un primer paso para la identificación de las fases del catalizador PtSn/C fue a través de estudios de XRD. Estos se realizaron con un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 ($\lambda_{\text{Cu}}=1.54 \text{ \AA}$), del Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Las muestras se analizaron en un intervalo 2θ de 10° a 75° , con un paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 2 s en cada paso.

A fin de identificar alguna posible modificación en la estructura cristalográfica del sistema bimetálico PtSn/C con relación a los sistemas monometálicos, se estudió cada uno de los sistemas Pt/C, Sn/C y PtSn/C. La figura 13 muestra los picos de intensidad de los tres sistemas.

En el difractograma de la figura 13 se observa para el sistema Pt/C, los picos característicos del Pt en color azul, ubicados en 2θ a 39.76° , 46.24° y 67.45° que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de estructura fcc, con referencia a la tarjeta del patrón de difracción en polvo (PDF) 04-0802, así como un pico correspondiente a una fase de baja cristalinidad de grafito (C), que se caracteriza por un pico ancho y de baja intensidad, el cual se encuentra desplazado de la posición en 2θ de acuerdo a la tarjeta PDF 41-1487 cuyo valor es 26.38° del plano (002).

En la misma figura 13, se puede observar también en color negro los picos de difracción característicos de la fase SnO₂ (casiterita), que se encuentran ubicados en 2θ a 26.61° , 33.89° , 42.6° y 51.78° correspondientes a los planos (110), (101), (210) y (211) de estructura tetragonal, de acuerdo con la tarjeta de difracción en polvo (PDF)

41-1445; en este caso también se observa el pico correspondiente a la fase de baja cristalinidad del grafito en la posición 2θ a 26.38° del plano (002) el cual, como se observa se traslapa con el pico de difracción del SnO_2 a 26.61° .

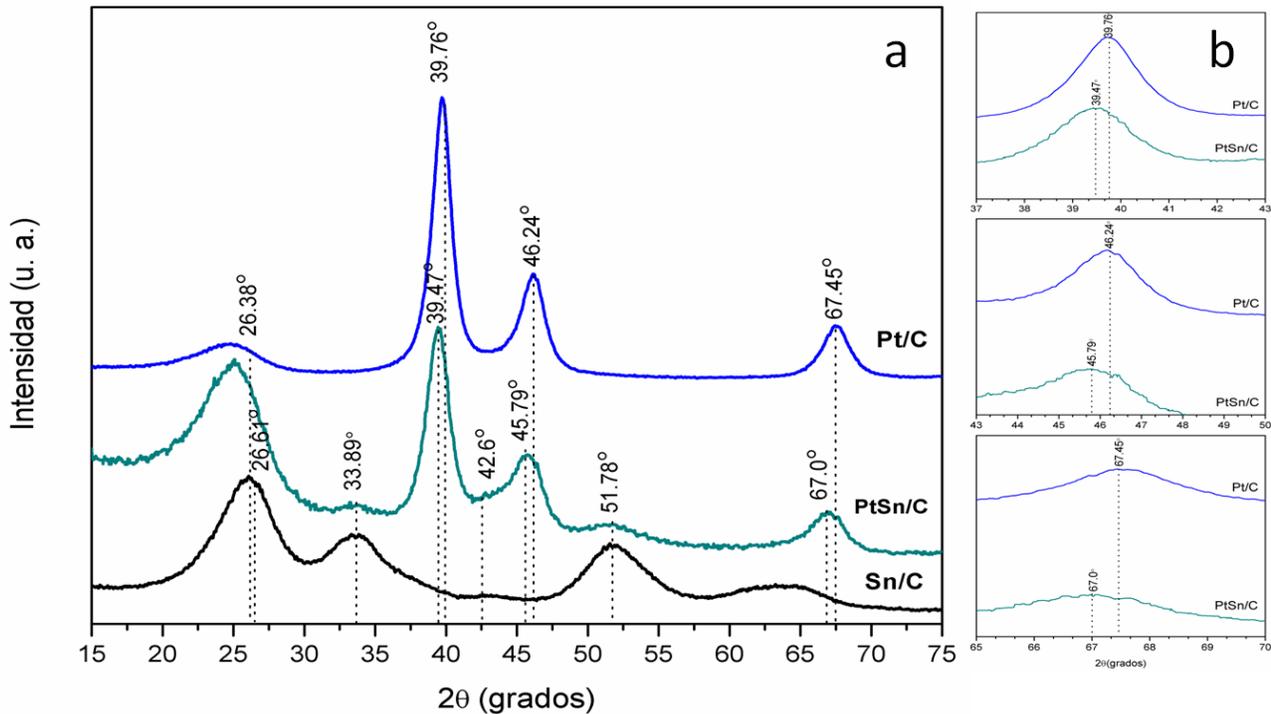


Figura 13. Patrón de intensidad para los sistemas Pt/C, Sn/C y PtSn/C.

El difractograma del sistema bimetalico PtSn/C representado en color verde en la figura 13, muestra picos localizados en 2θ a 39.47° , 45.79° y 67.0° . Como se puede observar en la figura 13 b, la posición de estos tres picos presenta un desplazamiento hacia ángulos menores en 2θ con relación a los picos de Pt de estructura fcc, del patrón de difracción en polvo de la tarjeta 04-0802. Por otro lado, es importante notar que también se observan los picos de difracción asociados a la casiterita (SnO_2), con posiciones en 2θ a 26.61° , 33.89° , 42.6° y 51.78° correspondientes a los planos (110), (101), (210) y (211), de acuerdo con la tarjeta (PDF) 41-1445.

A partir de un análisis por refinamiento Rietveld para el sistema Pt/C se identificó la fase correspondiente al Pt de estructura cristalina fcc, cuyos parámetros de red son $a=b=c=3.9169 \text{ \AA}$ y un tamaño promedio de cristal de 3.5 nm. El mismo análisis para el sistema Sn/C muestra la fase del SnO₂ de estructura cristalina tipo tetragonal, con parámetro de red $a=b=4.73 \text{ \AA}$, $c=3.19 \text{ \AA}$ y tamaño promedio de cristal de 1.371 nm.

Por otro lado, el resultado del análisis Rietveld para el sistema PtSn/C muestra una fase que se puede aproximar como SnPt₃ con estructura fcc, parámetro de red $a=b=c=3.9247 \text{ \AA}$ y un tamaño promedio de cristal de 4.86 nm. También se identificó la fase SnO₂ con estructura tetragonal, parámetros de red $a=b=4.73 \text{ \AA}$, $c=3.19 \text{ \AA}$ y tamaño promedio de cristal de 1.37 nm. La figura 14 muestra los patrones de intensidad observado y calculado del sistema PtSn/C. En la tabla 6 se resumen las propiedades cristalográficas como resultados del análisis por el método de Rietveld para los sistemas Pt/C, Sn/C y PtSn/C.

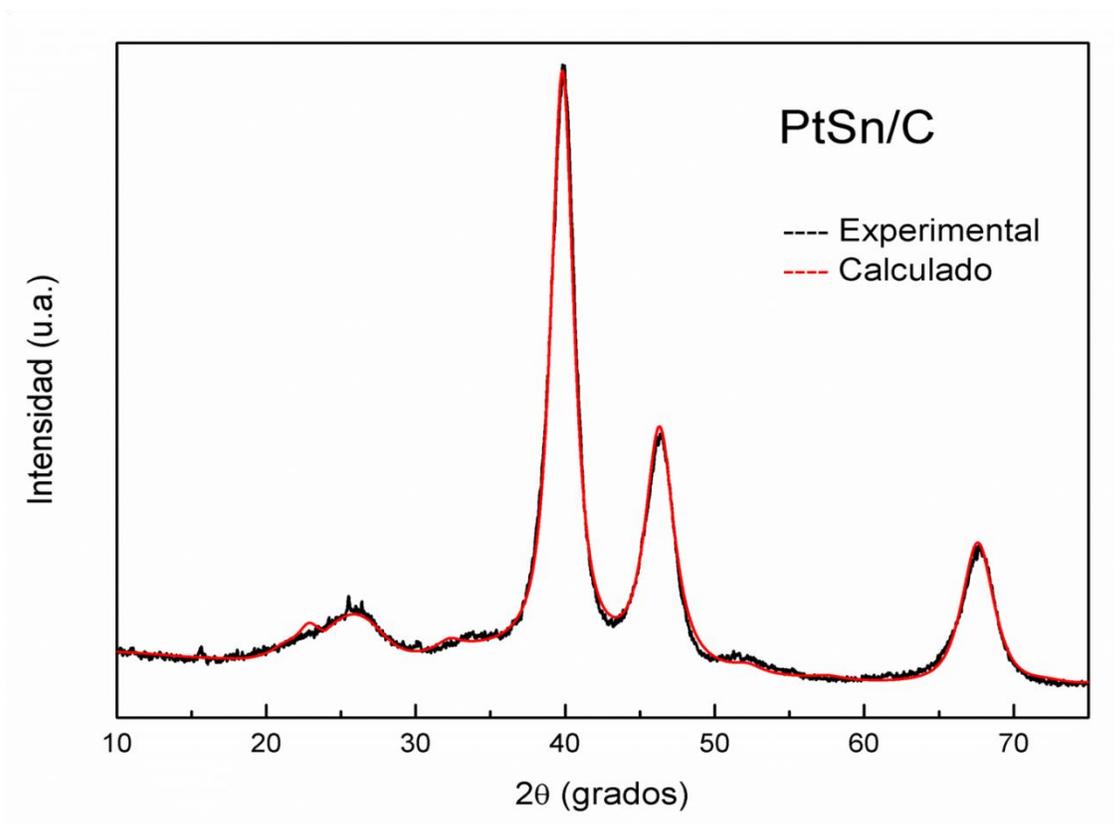


Figura 14. Refinamiento Rietveld para el patrón de intensidad del sistema bimetálico PtSn/C.

Tabla 6. Propiedades cristalográficas de las fases Pt, SnO₂ y SnPt₃ obtenidas por refinamiento Rietveld para cada uno de los sistemas analizados.

Sistema	Fase	<d> nm	Estructura cristalina	Parámetros de red	
Sn/C	SnO ₂	1.37	Tetragonal	a=b=4.73 Å, c=3.19 Å	α=β=γ=90°
Pt/C	Pt	3.5	fcc	a=b=c=3.9169 Å	α=β=γ=90°
PtSn/C	SnPt ₃	4.86	fcc	a=b=c=3.9247 Å	α=β=γ=90°
	SnO ₂	2.0	Tetragonal	a = b = 4.78 Å c = 3.143 Å	α= β= γ= 90°

Como se puede observar, de acuerdo al Refinamiento Rietveld, el tamaño promedio de cristal de la fase SnPt₃ es mayor que para el Pt, y por otro lado los valores de los parámetros de red son diferentes en un 0.3%. Esta pequeña diferencia no debe ser despreciable y puede ser explicada como una contracción de la red del Pt resultado de la sustitución de átomos de Sn en la red del Pt, dando lugar a los desplazamientos en 2θ de los picos de intensidad del SnPt₃ observados en la figura 13b.

3.4. Microscopía electrónica de transmisión

El estudio de tamaño de partícula y propiedades estructurales del catalizador PtSn/C se realizaron en un microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS con un voltaje de aceleración de 200 kV, una resolución de 0.19 nm y un corrector de aberración esférica ($C_s = 0.5$ mm).

Para la preparación de la muestra y su observación en el microscopio, se tomó una pequeña cantidad de polvo del catalizador que se adicionó a 10 ml de isopropanol. La solución obtenida se mantuvo en un baño ultrasónico durante 30 minutos, finalmente con una pipeta Pasteur se depositó una gota sobre una rejilla de cobre de 200 mesh.

3.4.1 Distribución de tamaño de partícula

En la figura 15 (a y b), se muestran micrografías obtenidas mediante TEM, en la que se observan las partículas analizadas del sistema PtSn/C. El histograma de tamaño de partícula presenta una distribución bimodal indicando que hay una contribución de partículas pequeñas y grandes. La distribución de tamaño de las partículas se muestran en la figura 15 (c), donde el promedio calculado es de $4.5 \text{ nm} \pm 1.8 \text{ nm}$ y $16.5 \text{ nm} \pm 5.26 \text{ nm}$ para el primer y segundo máximo respectivamente, de un conteo de 206 partículas. El tamaño observado para partículas pequeñas es muy parecido a los obtenidos por otros autores y diferentes técnicas de síntesis: C. Lamy [31], Radmilovic [38], S. García [48].

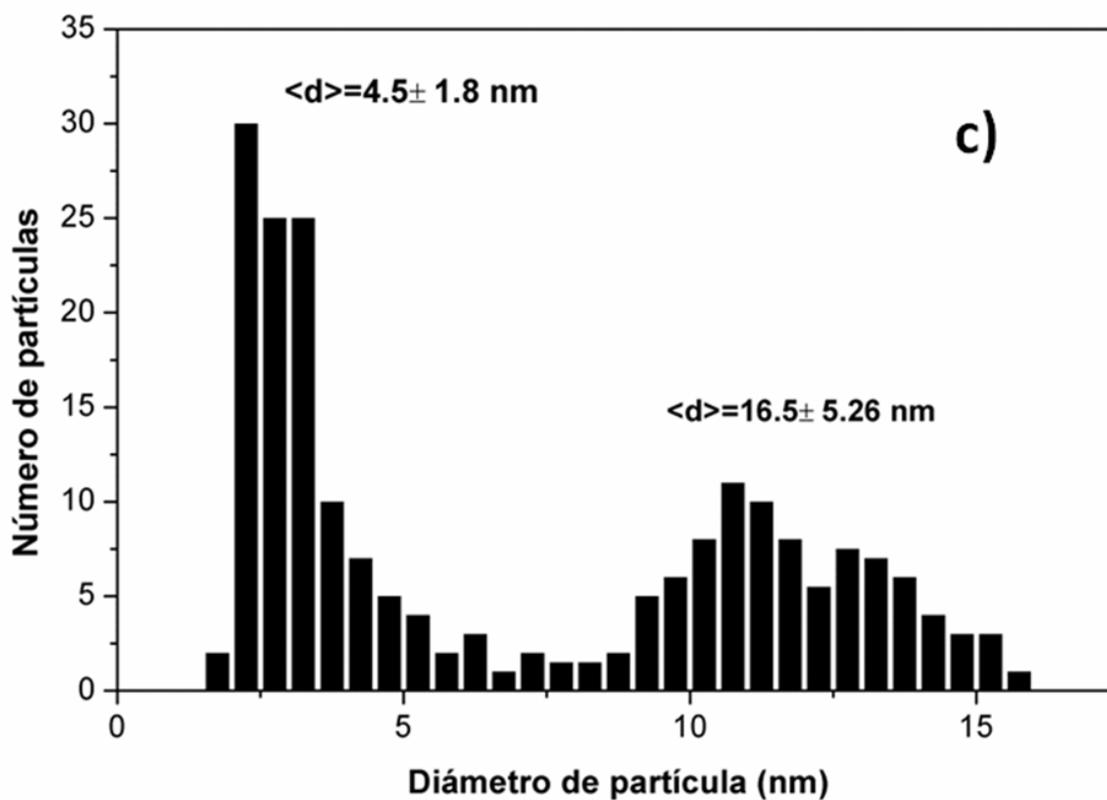
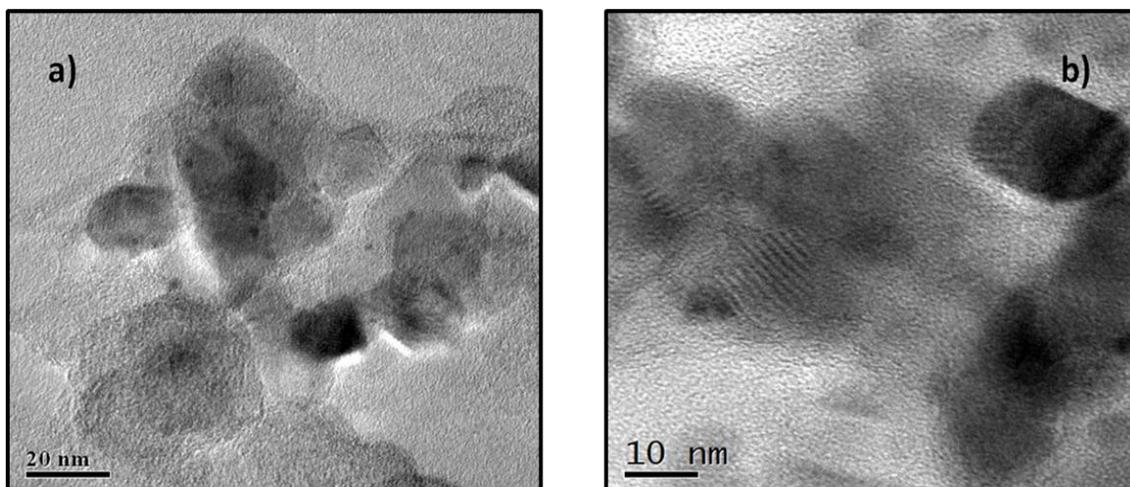


Figura 15. (a) y (b) Micrografía del catalizador PtSn (1.5:1 wt) soportado en carbón VULCAN® XC72R (c) distribución de tamaño de partícula [55].

El análisis de fases se realizó con Microscopía Electrónica de Transmisión en Alta Resolución (HRTEM), resultando este con un alto grado de complejidad debido a que con el método de síntesis empleado se obtienen aglomerados de partículas, sin embargo, aplicando un baño ultrasónico en alcohol, que consistió en la dispersión de una pequeña cantidad de polvo en 5 ml de isopropanol se lograron observar zonas adecuadas para su análisis.

El análisis de las imágenes HRTEM se realizó con el software Digital Micrograph versión 3.7.0, el cual cuenta con un algoritmo adecuado para obtener la transformada rápida de Fourier (FFT) y así determinar los espaciamentos interplanares de las estructuras. El programa Simula TEM versión 3.1 fue utilizado para realizar la simulación de partículas y confirmar las fases.

3.4.2 Análisis estructural

El análisis por HRTEM permitió localizar partículas bimetálicas de las diferentes fases de PtSn (PtSn, PtSn₂ y PtSn₃).

PtSn-Hexagonal

En la figura 16 se muestra una partícula cuya FFT(a) indica los puntos correspondientes a las distancias calculadas de 3.56 Å, 2.97 Å y 2.13 Å, que de acuerdo a la tarjeta PDF 25-0614, corresponden a los planos (100) (101) y (102) de la fase PtSn-hexagonal. Con base en los datos anteriores la superficie observada

corresponde a una partícula orientada en el eje de zona $[0\bar{1}0]$, lo cual se corroboró con el patrón de difracción y la superficie simulada, figuras 16 (b) y 17 (c).

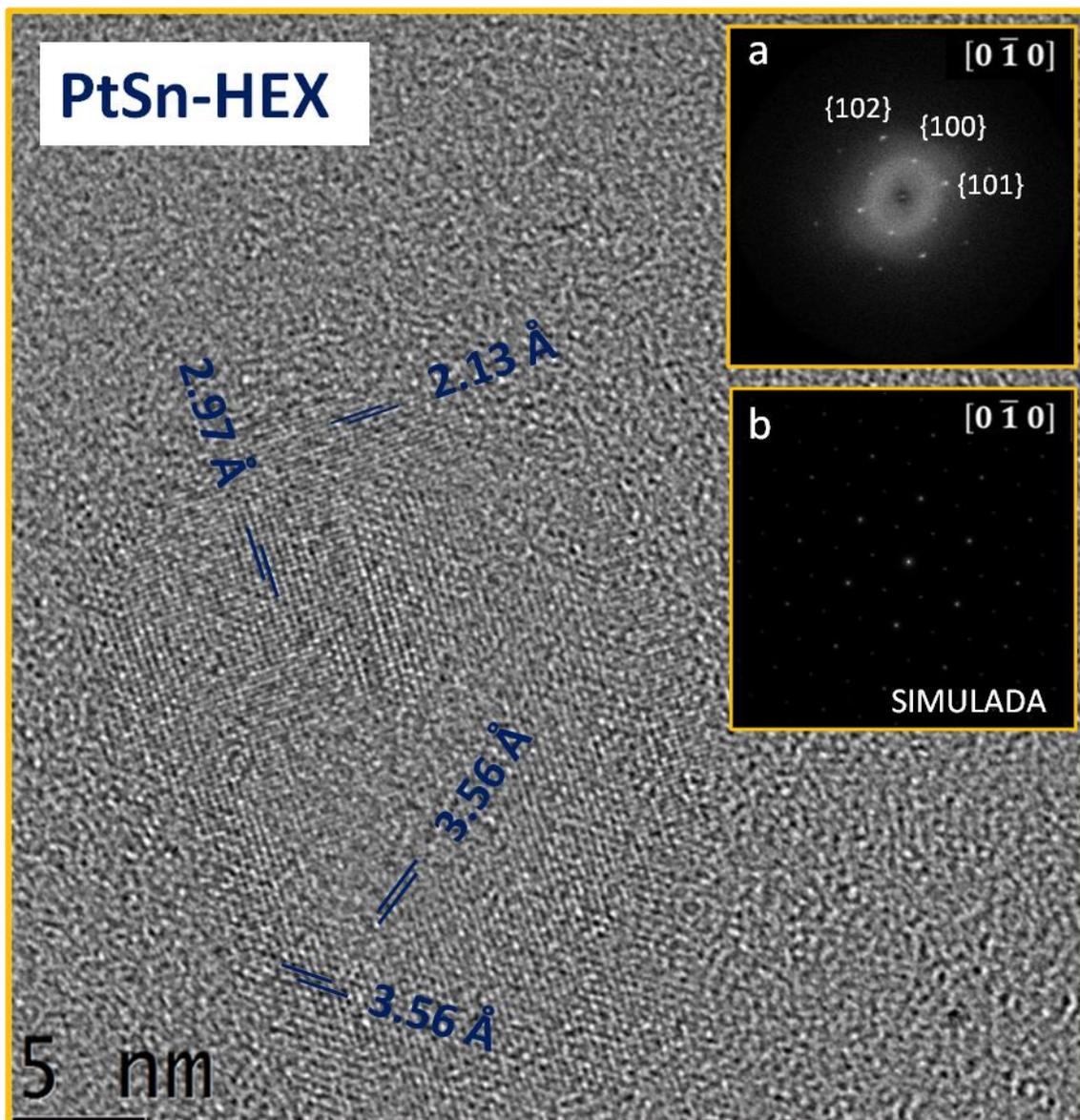


Figura 16. Imagen TEM del catalizador PtSn correspondiente a la fase PtSn-hexagonal. (a) FFT del patrón de difracción en la dirección $[0\bar{1}0]^*$. (b) Diagrama FFT simulado. * $[0\bar{1}10]$ Orientación en la notación Miller-Bravais [55].

Esta imagen muestra características estructurales importantes ya que se logran identificar defectos de red señalados con líneas punteadas y círculos en color rojo,

como se muestra en la ampliación de las zonas en los recuadros (a) y (b) dentro de la figura 17. En el recuadro marcado con el inciso (c) de esta misma figura, se muestra también la imagen simulada de la superficie de la partícula PtSn-hexagonal, observada en la dirección $[0 \bar{1} 0]$.

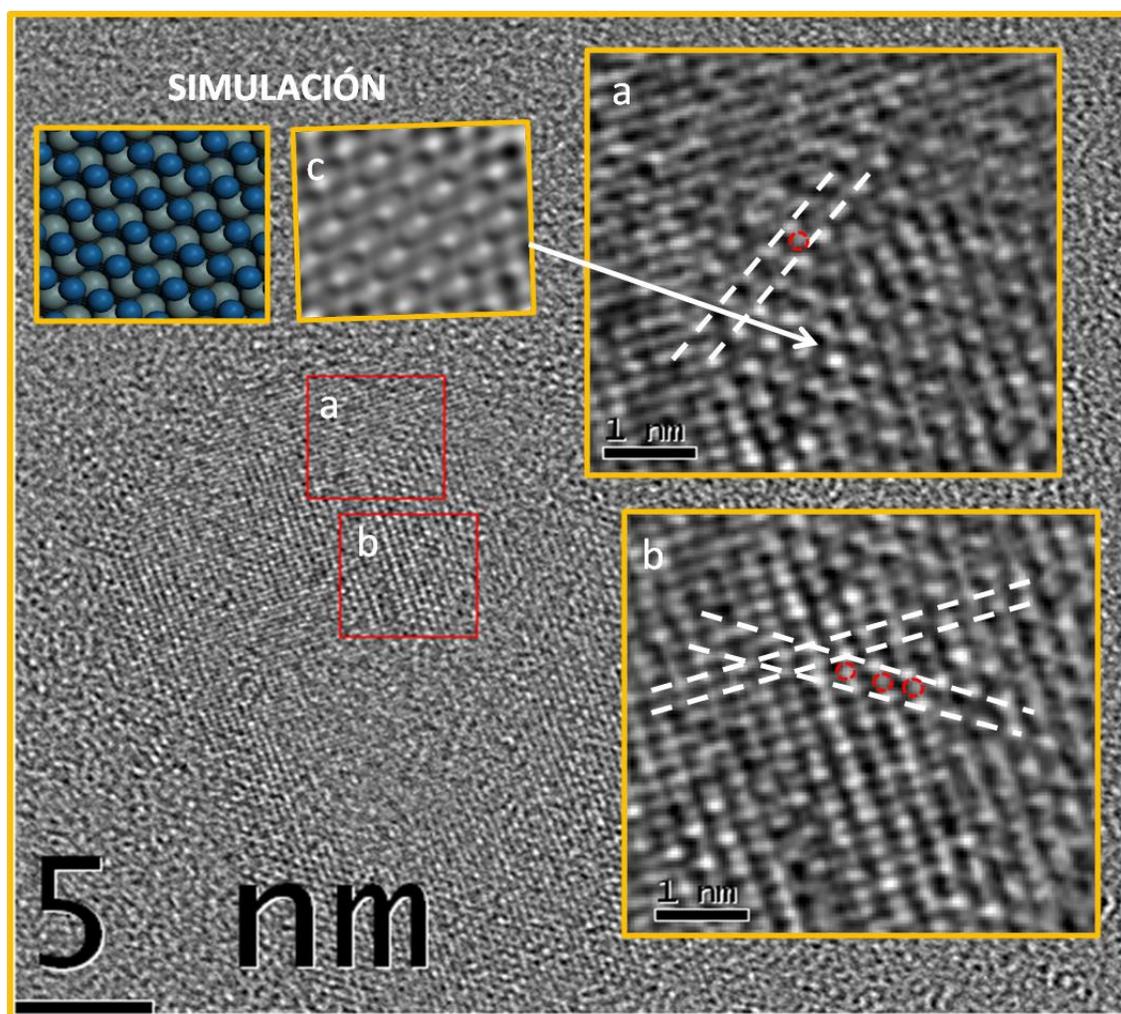


Figura 17. (a) y (b) Amplificación de zonas donde se observan intersticios atómicos en los planos de PtSn, círculos rojos. (c) Imagen simulada de la estructura cristalina de la partícula de fase PtSn-hexagonal en la dirección $[0 \bar{1} 0]$, [55].

La figura 18 muestra la red primitiva hexagonal del PtSn, cuyos parámetros de red son $a=b=4.103 \text{ \AA}$ y $c=5.428 \text{ \AA}$, en color azul los átomos de Pt y en gris los átomos de Sn.

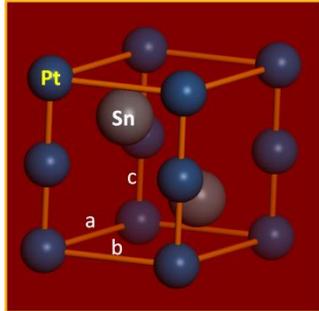


Figura 18. Red primitiva del PtSn-Hexagonal $P63/mmc$, con parámetros de red $a=b=4.103 \text{ \AA}$ y $c=5.428 \text{ \AA}$ [55].

PtSn₂-Cúbica

La figura 19 muestra una partícula cuya distancia interplanar de 3.72 \AA corresponde al plano (111) de la fase PtSn₂-cúbica, de acuerdo con la tarjeta PDF 07-0371. Es importante notar que en esta imagen se observan dos partículas de la misma fase orientadas en la misma dirección pero con un ángulo de rotación de 77° entre ellas, como se puede observar de los planos en las zonas marcadas a y b en los recuadros de color rojo.

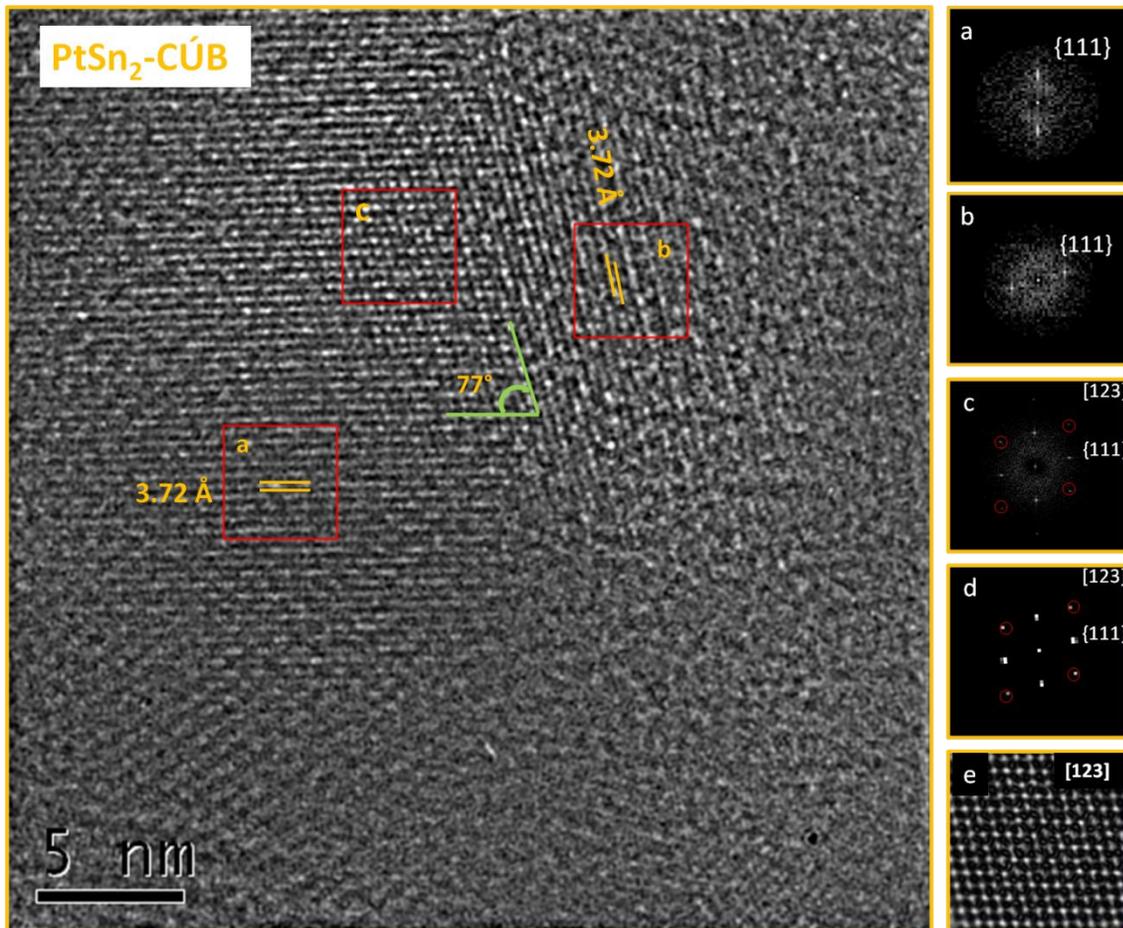


Figura 19. Imagen HRTEM de dos partículas de PtSn_2 superpuestas, con un ángulo de rotación de 77° entre ellas orientadas en el eje de zona $[123]$. (a) y (b) FFT correspondiente a los recuadros a y b cuyos puntos pertenecen a la familia de planos $\{111\}$. (c) FFT correspondiente al recuadro c de la superposición de las redes a y b. (d) FFT simulada de la familia de planos $\{111\}$ observados desde la dirección $[123]$. (e) Imagen simulada de la estructura de red correspondiente al recuadro c, [55].

Lo anterior se puede notar ya que en la FFT, figura 19(c), se observan dos pares de puntos de difracción aparentes (encerrados con círculos de color rojo en la imagen), los cuales provienen de moirés o superposición de las redes de ambas partículas (recuadro c), y no de una red física, ya que la distancia interplanar calculada para estos pares de puntos (3.03 \AA) no se asocia a ninguna otra reportada en las tarjetas de difracción de rayos X. Lo anterior pudo confirmarse con la FFT simulada en

la que se observan estos pares de puntos como resultado de la superposición de redes en la dirección [123], como se muestra en la figura 19 (d). La figura 19 (e) muestra la imagen simulada de la superposición de las redes de las dos partículas de PtSn₂-cúbicas, que reproduce la zona observada en el recuadro c. La figura 20 muestra la celda unitaria del PtSn₂-cúbica, cuyos parámetros de red son $a=b=c=6.425 \text{ \AA}$, en color azul los átomos de Pt y en gris los átomos de Sn.

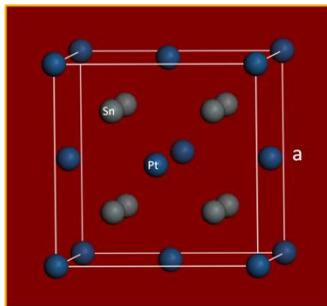


Figura 20. Red primitiva del PtSn₂-Cúbica Fm3m, con parámetros de red $a=b=6.425 \text{ \AA}$ [55].

PtSn₃-Cúbica

En la figura 21, se muestra una partícula semiesférica, aplicando la FFT se observan puntos correspondientes a la distancia interplanar 2.99 \AA , estas mediciones son comparables a la distancia (221) reportada en la tarjeta PDF 37-1197 con fase PtSn₃-cúbica orientada en la dirección $[01\bar{2}]$.

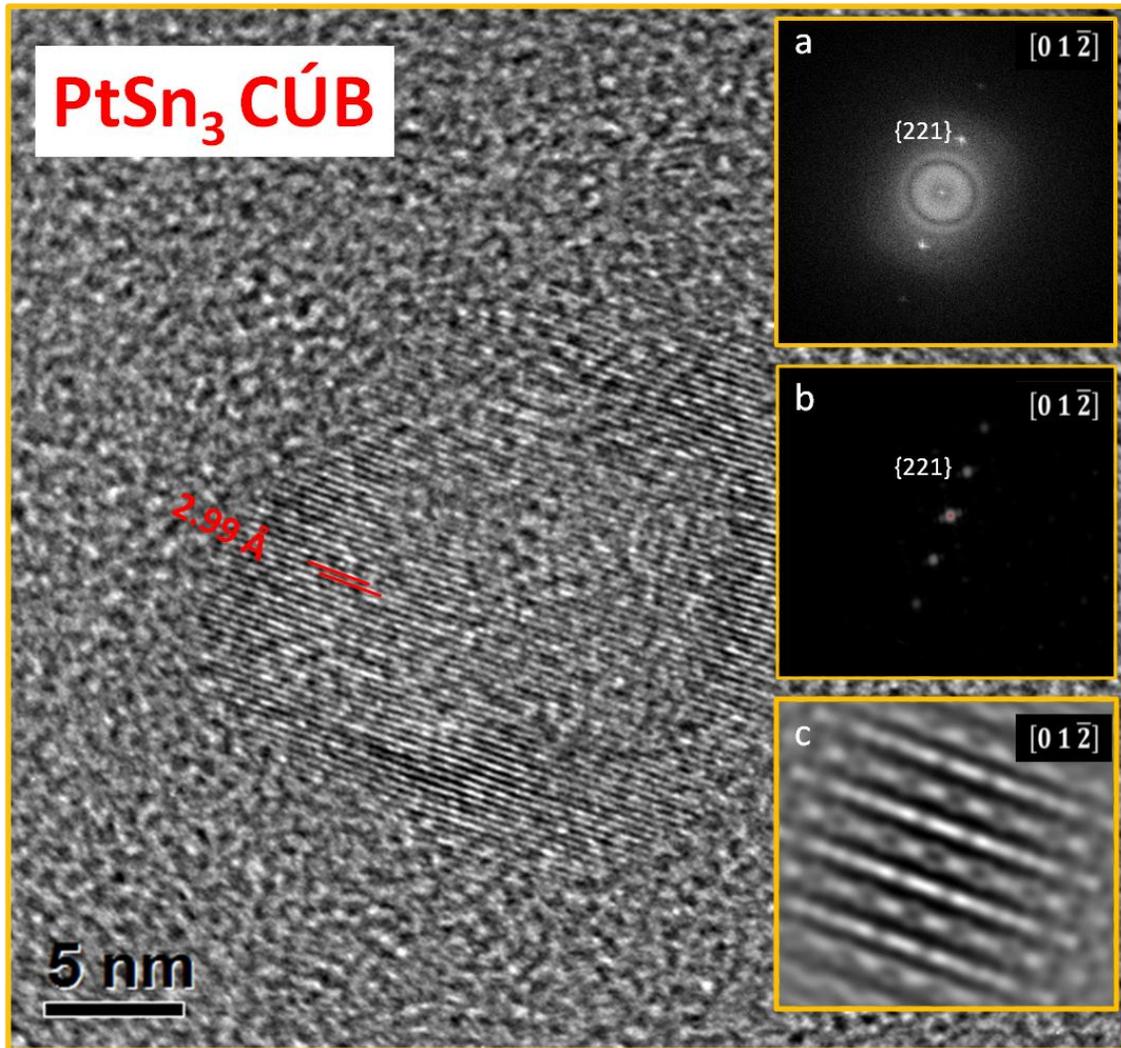


Figura 21. Imagen HRTEM correspondiente a la fase PtSn₃-cúbica orientada en la dirección $[01\bar{2}]$, (a) FFT, (b) FFT simulada y (c) imagen de la estructura cristalina simulada [55].

Es importante mencionar que para confirmar esta fase, se realizó la simulación de la partícula en la orientación $[01\bar{2}]$, obteniendo la FFT simulada para la familia de planos {221}, como se muestra en la imagen 21(b), así como la simulación de la estructura cristalina de la partícula en la misma orientación, figura 21(c).

3.4.3 Discusión de resultados

En este trabajo se identificaron por HRTEM las siguientes fases: PtSn-hexagonal, PtSn₂-cúbica y PtSn₃-cúbica. Solo las dos primeras han sido reportadas en los diagramas de fase de Pt-Sn, como se ilustra en la figura 3 de la sección 1.5.1. En cuanto a la fase PtSn₃, esta ha sido reportada por Larchev V. I., et al, como una fase meta estable a temperaturas alrededor de 1000 °C [50,51]. La misma fase también ha sido reportada por N. Nana et al [52], al sintetizar partículas de PtSn soportadas en SiO₂ por el método de impregnación secuencial con reducción en hidrógeno a 450 °C.

Una primera observación de los resultados obtenidos en este trabajo, es la diferencia de fases obtenidas PtSn_x (x=1,2,3), en relación a los trabajos reportados en la literatura Pt_xSn (x=2,3). En este sentido, el método de síntesis (alcohol-reducción asistido por microondas) aporta la formación de fases PtSn_x a baja temperatura (100 °C) en comparación con el método convencional de precipitación empleado por Radmilovic et al [38], quien observa fases PtSn_x solo cuando los materiales son sometidos a tratamientos térmicos de reducción en hidrógeno por encima de los 500 °C.

Los tamaños de partícula en donde se identificaron las fases PtSn_x fueron mayores a 10 nm. Es importante mencionar que en partículas pequeñas no fue posible lograr resolución atómica; al aumentar la amplificación para resolver la red solo se obtuvieron imágenes difusas, esto se podría explicar como el efecto de recubrimiento de partículas por el Nafion incorporado en la etapa posterior a la síntesis del material.

Por este motivo no se lograron condiciones adecuadas de observación para este tamaño de partícula.

De acuerdo al refinamiento Rietveld, las fases SnPt_3 y SnO_2 debieron ser identificadas, sin embargo, en ninguno de los casos observados por HRTEM fueron puestas en evidencia. Esta observación no descarta la posibilidad de la formación de dichas fases, ya que podrían existir en muy baja proporción o bien podrían estar incluidas dentro de los casos de partículas en donde no se obtuvo resolución atómica (partículas pequeñas).

Por otro lado, es importante mencionar la composición de tamaños heterogénea en esta muestra (de 4.5 a 16.5 nm), ya que el método Rietveld no considera este aspecto para el cálculo de tamaño de cristal. Por un lado el ensanchamiento de los picos de difracción se debe a contribuciones como el tamaño de partícula y microdeformaciones [15]. Por ejemplo, Liane M. Rossi et al, [49], obtuvieron una subestimación del tamaño de partícula en sus cálculos por refinamiento Rietveld, debido a la contribución predominante de tamaños pequeños. En nuestro caso, el refinamiento Rietveld se aleja mucho de los tamaños de partícula observados por HRTEM, ya que el cálculo se ajusta bien para partículas pequeñas (3.46 nm) pero descarta la contribución de partículas grandes (>10 nm).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

La caracterización estructural del catalizador PtSn/C mediante TEM y HRTEM permitió la identificación de las fases con estructura cristalina de PtSn-hexagonal, PtSn₂ y PtSn₃ cúbicas, con una distribución de tamaño entre 4.5±1.8 nm y 16.5 ± 5.26 nm. El análisis EDS de la muestra de PtSn/C indica un contenido de los metales en una proporción [1.5:1] muy cercana a la cantidad nominal, lo que permite afirmar que no hay una pérdida significativa de los metales durante el proceso de síntesis, haciendo de este método una ruta efectiva para la síntesis de partículas bimetálicas.

En relación al método de síntesis, es importante mencionar también que ha permitido la formación de las fases PtSn_x a baja temperatura (<100) en comparación con otros trabajos reportados en la literatura, por encima de los 500 °C.

Las fases SnPt₃ y SnO₂ identificadas por refinamiento Rietveld no pudieron ser observadas por HRTEM, sin que ello implique que dichas fases no existan, ya que pueden estar presentes en partículas pequeñas (~ 3 nm).

Como se ha reportado en otros trabajos, el aumento en la actividad electrocatalítica para la reacción oxidación de etanol, por la adición de Sn en catalizadores basados en Pt, puede deberse a los defectos causados por la sustitución atómica de Sn en la red del Pt, los cuales fueron observados en la imágenes obtenidas

por HRTEM; de acuerdo a la literatura, estos defectos generan sitios que pueden modificar el ambiente electrónico de los átomos de Pt el cual se refleja en un incremento en la actividad catalítica.

Una de las desventajas notadas en el método de síntesis, es la formación de zonas con aglomeraciones de partículas, lo que imposibilitó obtener información estructural en el análisis por HRTEM, lo anterior sugiere mejorar la técnica de síntesis del catalizador para lograr una mejor dispersión de los metales en el soporte.

Una propuesta para continuar con las investigaciones acerca de la actividad electro catalítica del sistema PtSn/C, consiste en controlar la formación de fases desde el proceso de síntesis, con la finalidad de investigar las propiedades estructurales de las fases PtSn_x y analizar su efecto en la respuesta catalítica en la reacción de oxidación de etanol.

REFERENCIAS

- [1] Song, S. and P. Tsiakaras, *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE_PEMFCs)*. Applied Catalysis B: Environmental, 63 (2006) 187-193.
- [2] Demirci, U.B., *How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells?*. Environment International, 35 (2009) 626-631.
- [3] Heinzl, A. and V.M. Barragán, *A review of the state-of-the art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 84 (1999) 70-74.
- [4] Léger, J.M., S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol*. Electrochimica Acta, 50 (2005) 5118-5125.
- [5] Malinauskas, A., *Electrocatalysis at conducting polymers*. Synthetic Metals, 107(1999) 75-83.
- [6] Zhou, W., Z. Zhou, S. Song, W. Li, et al., *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Applied Catalysis B: Environmental, 46(2003) 273-285.
- [7] Zhou, W.J., S. Q. Song, W.Z. Li, G. Q. Sun, et al., *Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Solid State Ionics, 175(2004) 797-803.
- [8] Zhou, W.J., B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts*. Journal Power Sources, 126 (2004) 16-22.
- [9] Zhou, W.J., W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 13 (2004) 217-223.
- [10] Zhou, W.J., S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance*. Journal Power Sources, 140 (2005) 50-58.
- [11] Rousseau, S., C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Léger, *Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes*. Journal of Power Sources, 158 (2006) 18-24.

- [12] Fujiwara, N., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 472(1999) 120-125.
- [13] Iwasita, T., B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, *A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum*. Electrochimica Acta, 34 (1989) 1073-1079.
- [14] Colmati, F., E. Antolini, and E.R. Gonzalez, *Ethanol oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid*. Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) B39-B47.
- [15] Kelsall W. Robert, Hamley W. Ian, Geoghegan Mark, *Nanoscale Science and Technology*, Ed. John Wiley & Sons, Ltd, England, 2005, p.p. 72-73, 78-79, 94-95.
- [16] Roco, M. C., *Nanoparticles and nanotechnology research*. Journal of Nanoparticle Research, 1 (1999) 1-6.
- [17] Klimov, V. I., *Nanocrystal Quantum Dots From fundamental photophysics to multicolor lasing*. Los Alamos Science, 28 (2003) 214.
- [18] Wilcoxson, J. P., G. A. Samara, *Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters*. Physical Review B, 51 (1995) 7299-7302.
- [19] Yacamán, M. J., J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. G. Torresdey, *Structure shape and stability of nanometric sized particles*. Journal Vacuum Science and Technology B, 19 (2001) 1091.
- [20] Ishikawa, Y., M-S. Liao and C. R. Cabrera, *A theory-guided design of bimetallic nanoparticle catalysts for fuel cell applications Chapter 10*. Theoretical and Computational Chemistry 15 (2004) 325-365.
- [21] Liu, H. B., U. Pal, A. Medina, C. Maldonado and J. A. Ascencio, *Structural incoherency and structure reversal in bimetallic Au-Pd nanoclusters*. Physical Review 71 (2005) 075403.
- [22] Sánchez, S. I., M. W. Small, J. Zou, and R. G. Nuzzo, *Structural Characterization of Pt-Pd and pd-Pt Core-Shell Nanoclusters at Atomic Resolution*. Journal of American Chemical Society 131(2009) 8683–8689.
- [23] Deepak, F. L., G. C. Garcia, R. Esparza, H. Barron and M. J. Yacaman, *New insights into the structure of Pd–Au nanoparticles as revealed by aberration-corrected STEM*. Journal of Crystal Growth 325 (2011) 60–67.
- [24] Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications*. New. J. Chem., (1998) 1179-1201.
- [25] H. E, P. D. Nellist, S. Lozano-Perez and D. Ozkaya, *Quantitative analysis of core-shell catalyst nanoparticles for industrial applications*. Journal of Physics: Conference Series 371 (2012) 012027.

- [26] Kubo, R., *Electronic Properties of Metallic Fine Particles I*. Journal of the Physical Society of Japan, 17 (1962) 975.
- [27] Li, Y., X. M. Hong, D. M. Collard and M. A. El-Sayed, *Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution*. Organic Letters 2 (2000) 2385.
- [28] Bambagioni, et al., *Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol)*. Journal of Power Sources 190 (2009) 241-251.
- [29] Vigier, F., C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir and C. Lamy, *On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 563 (2004) 81-89.
- [30] Purgato, F.L.S., P. Olivi, J. M. Léger, A. R. de Andrade, et al, *Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol*. Journal of Electroanalytical Chemistry 628 (2009) 81-89.
- [31] Lamy, C., S. Rousseau, E. M. Belgsir, C. Coutanceau, J. M. Léger, *Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts*. Electrochimica Acta 49(2004) 3901-3908.
- [32] Lamy, C., E. M. Belgsir and J-M. Léger, *Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)*. Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 799-809.
- [33] Song, Y.J., S.B. Han, J.M. Lee. K.W. Park, *PtRu alloy nanostructure electrodes for methanol electrooxidation*. Journal. Alloys and Compounds **473** (2009) 516-520.
- [34] Song, S.Q., W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 995-1001.
- [35] Jiang, L., G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin, *Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell*. Catalysis Today, 93-95 (2004) 665-670.
- [36] Wang, Q., G. Sun, L. H. Jiang, Q. Xin, et al., *Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt3Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS Studies*. Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 2686-2696.

- [37] Purgato, F.L.S., S. Pronier, A.R. de Andrade, et al., *Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts*. Journal of Power Sources, 198 (2012) 95-99.
- [38] Radmilovic, V., T.J. Richardson, S.J. Chen, P.N. Ross Jr., *Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization*. Journal of Catalysis 232 (2005) 199-209.
- [39] Liu, Z., X.Y. Ling, B.Guo, L. Hong, J.Y. Lee, *Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation*. J. Power Sources, 167 (2007) 272.
- [40] Spinacé, E.V., M. Linardi, A.O. Neto, *Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts*. Electrochemistry Communications, 7 (2005) 365.
- [41] Colmati, F. E., Antolini, E.R. Gonzalez, *Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts*. Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 264.
- [42] Wang, M. Y., J. H. Chen, Z. Fan, et al, *Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes*. Letters to the Editor/Carbon 42 (2004) 3251-3272.
- [43] JEOL Guide to Scanning Microscope Observation JEOL USA. <http://www.jeolusa.com/tabid/320/DMXModule/692/EntryId/1/Default.aspx>
- [44] Kittel, Ch., "Introducción a la física del estado sólido", 3 ed. Barcelona, Ed. Reverté, 1998, p. 35.
- [45] Esbaide Adem, *Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, Bokhimi, X., en: Una ventana hacia la investigación en Física*. Universidad Nacional Autónoma de México y Fondo de Cultura Económica. México, 2000, p. 209 – 223.
- [46] Fuentes, C. L., M. Reyes Cortés "Análisis de minerales y el método de Rietveld", SMC Ed. A. E. Cordero 1998.
- [47] Shindo, D. and K. Hiraga, High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science, 1st ed. (Adison Wesley Iberoamericana, México (1991) p. 845.
- [48] García, R.S., M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas, *Controlled synthesis of carbon-supported Pt₃Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol*. Journal of Power Sources 195 (2010) 5564–5572.

- [49] Rossi, L. M., Fernanda P. Silva, Lucas L. R. Vono, Pedro K. Kiyohara, Evandro L. Duarte, Rosangela Itri, Richard Landersc and Giovanna Machado, *Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions*. Green Chemistry 9 (2007) 379-385.
- [50] Larchev, V. I.; Popopva, S. V.: *New phases in the system Pt--Sn at high pressure*. Inorganic Materials 20 (1984) 693-695.
- [51] Demchyna R., Stefano Leoni, Helge Rosner and Ulrich Schwarz, *High-pressure crystal chemistry of binary intermetallic*. Zeitschrift fur Kristallographie 221 (2006) 420-434.
- [52] Nava, N., P. Del Angel, J. Salmenes, E. Baggio-Saitovitch, P. Santiago, *Tin-Platinum catalysts interactions on titania and silica*. Applied Surface Science 253 (2007) 9215-9220.
- [53] Ocampo Flores Ana Lilia, Tesis de maestría "*Desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos y su aplicación en una celda de combustible de metanol directo*", Centro de Investigación en Energía, UNAM 2001. Cap. 2, p. 34.
- [54] En comunicación privada con F. Ginez Carbajal, IER UNAM.
- [55] En comunicación privada con O. Hernández Cristóbal, IF UNAM.
- [56] Wada, O., T. Kumai, *Preferential reaction and stability of the Au-Sn/Pt system: Metallization structure for flip-chip integration*. Applied Physics Letters 58 (9) (1991) 908-910.
- [57] Kuhmann, J.F., C.-H. Chiang, P. Harde, F. Reier, W. Oesterle, I. Urban, A. Klein, *Pt thin-film metallization for FC-bonding using SnPb60/40 solder bump metallurgy*. Materials Science and Engineering A 242 (1998) 22-25.
- [58] Kempf, B., S. Schmauder, *Thermodynamic Modelling of Precious Metals Alloys*. Gold Bulletin. 31 (2) (1998) 51-57.
- [59] Burch R., *Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin*. Journal of Catalysis 71 (1981) 348-359.
- [60] Burch, R. *Platinum-tin reforming catalysts: II. Activity and selectivity in hydrocarbon reactions*. Journal of Catalysis 71 (1981) 360-372.
- [61] Doerinckel F., *Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen über einige Platinlegierungen*. Zeitschrift Anorganische Chemie 54 (1907) 333-366.
- [62] Wallbaum H. J., *Die kristallstrukturen von Bi₂Pt und Sn₂Pt, Locality: synthetic*. Zeitschrift fur Metallkunde 35 (1943) 200-201.

- [63] Kuhnen B., D. Niepmann, W. Jeitschko, *Structure refinements and some properties of the transition metal stannides Os_3Sn_7 , Ir_5Sn_7 , $Ni_{0.402(4)}Pd_{0.598}Sn_4$, α - $PdSn_2$ and $PtSn_4$* . Journal of Alloys and Compounds 309 (2000) 1-9.
- [64] Ph. Durussel, R. Massara, P. Feschotte, *Le système binaire PtSn*. Journal of Alloys Compounds 215 (1994) 175–179.
- [65] Anres, P., M. Gaune-Escard, J.P. Bros, E. Hayer, *Enthalpy of formation of the (Pt-Sn) system*. Journal of Alloys and Compounds. 280 (1998) 158–167.
- [66] Speller, S., U. Bardi, in: D.P. Woodruff (Ed.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces, vol. 10. Alloy Surfaces and Surface Alloys*, Elsevier, 2002 (Chapter 4).
- [67] Grolier V, Rainer Schmid-Fetzer, *Thermodynamic analysis of the Pt-Sn system*. Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 264–271.

APÉNDICE

I. FUNDAMENTOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

I.1. Voltametría Cíclica

La voltamperometría es una técnica potencioestática (consistente en fijar el potencial del electrodo y registrar la intensidad de corriente correspondiente en estado estacionario), en el sentido de que el potencial es un parámetro externamente controlado. El potencial es cambiado a una velocidad constante

$$v = \frac{dE}{dt} \quad \text{I.1-1}$$

Y la corriente resultante se sigue como función del tiempo.

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. Estas curvas aportan una primera información acerca del proceso del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en las que se desarrolla. Cuando el potencial es barrido hacia adelante y hacia atrás entre dos valores fijos, la técnica es referida como Voltamperometría Cíclica y tiene un gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios.

El barrido del potencial lineal y la voltamperometría cíclica son lo mejor para estudios cualitativos de reacciones que ocurren en un cierto rango de potencial. Su campo de aplicación es amplio e incluye el estudio en procesos redox sencillos en química inorgánica u orgánica o en otros procesos [53].

Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que está siendo analizado. Usualmente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrolisis que lleguen a la superficie del electrodo de trabajo y provoquen reacciones en ella.

Al aplicar un potencial, se provoca un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La corriente que circula a través del electrodo de referencia es despreciable, su potencial permanece constante e igual a su valor en el equilibrio; entonces se puede medir el potencial en el electrodo de interés, tomando como referencia el potencial conocido del electrodo de referencia.

I.2. Cronoamperometría

En los métodos voltamperométricos se hace un barrido entre dos potenciales seleccionados y se obtiene el registro de la respuesta de corriente. En contraste, en los métodos de salto de potencial, el potencial del electrodo de trabajo es cambiado instantáneamente entre los potenciales E_1 y E_2 y una curva ya sea corriente-tiempo (cronoamperometría) o carga-tiempo (cronocoulometría) es registrada. La cronoamperometría no tiene solo una utilidad analítica, sino también se usa para la evaluación de los coeficientes de difusión, velocidades de procesos de electrodo, parámetros de adsorción y velocidades de reacciones químicas acopladas. Las mediciones deben ser hechas sobre periodos de tiempo tan largos como sea posible para asegurar resultados confiables. Durante los primeros 100-300 μ s la mayor parte de la corriente es debida a la carga de la doble capa. A tiempos más largos la

convección natural provoca disturbios en la respuesta de corriente. Por lo tanto, las respuestas sobre el rango de 1 ms a 10 s son comúnmente registradas.

Los potenciales E_1 y E_2 deben ser escogidos de tal manera que en E_1 no ocurra ningún proceso del electrodo y en E_2 la reacción del electrodo de una especie electroactiva tome lugar. Si la velocidad del proceso de electrodo está controlada solamente por difusión, la ecuación de Cottrell (ecuación II.2-1) puede ser aplicada. Por lo tanto, la corriente observada debe ser una función lineal de $t^{-1/2}$ (lo que es una prueba del control por difusión), y el coeficiente de difusión de las especies electroactivas es directamente proporcional a la pendiente de la curva, como se observa en la siguiente ecuación.

$$i = \frac{nFAC_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{I.2-1}$$

donde D es el coeficiente de difusión, n el número de electrones que intervienen en la reacción, C_0 la concentración de la solución, A el área del electrodo y F la constante de Faraday.

II. DETALLES DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las pruebas de voltametría cíclica para los sistemas catalíticos Pt/C y PtSn/C se realizaron en un intervalo de potencial de -0.1 a 1.4 V(ENH) a una velocidad de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, el sistema electroquímico empleado fue a tres electrodos, utilizando como electrolito soporte ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.5M, un electrodo de referencia (Hg/HgSO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$, $E^\circ = 0.65\text{V}/\text{ENH}$), una barra de carbón vítreo como contra-electrodo y como electrodo de trabajo un (EDR), la especie a oxidar fue etanol a una concentración de 1M a temperatura ambiente. Para ambos sistemas se realizaron 100 ciclos a una velocidad de barrido de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,

Inicialmente el barrido de potencial se realizó sin presencia de etanol en el electrolito soporte, se dejaron tres ciclos base en cada sistema correspondientes a la respuesta únicamente del carbón VULVAN® (XC-72R), al terminar el tercer ciclo se le adicionaron 10 mL de etanol 1.0 M a cada sistema para observar la respuesta de la ROE.

La estabilidad del electrocatalizador PtSn/C se evaluó en condiciones de la ROE mediante la técnica de Cronoamperometría (CA), a un potencial de 0.75 V vs ENH. El valor del potencial se eligió debido a que presenta una densidad de corriente razonable para oxidación de etanol.

III. REFINAMIENTO RIETVELD

El método de Rietveld se utiliza para refinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X o de neutrones de una muestra policristalina (45). La técnica proporciona información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, del tamaño promedio del cristal y de las deformaciones de la celda unitaria en cada fase. Esta información es básica para interpretar las propiedades del material. Por ejemplo, la dureza de un material depende del tamaño de cristal y de la concentración de las fases involucradas; o el color de un pigmento con estructura de espinela depende de la ocupación de los sitios con entornos locales tetraédricos y octaédricos. Adicionalmente mediante esta técnica es posible seguir la evolución de las propiedades cristalinas en función de tratamientos térmicos a los que sean sometidos las muestras. El efecto de estos tratamientos se traduce en modificación sea de los parámetros de red que definen las dimensiones de la celda unitaria, o de las posiciones de los átomos en una celda unitaria, o la ocupación de los diferentes sitios generando vacancias.

Para refinar la estructura cristalina de una muestra se procede de la siguiente manera: se obtiene el patrón de difracción de rayos X de la muestra, se identifican todas las fases presentes y se recaba la información cristalográfica (sistema cristalino, grupo espacial, posiciones atómicas) de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica, que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y un modelo para el arreglo

experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental es mínima. En el ajuste se busca minimizar por mínimos cuadrados la función residuo S_y :

$$S_y = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad \text{III-1}$$

En la ecuación anterior $W_i=1/Y_i$ y Y_i es la intensidad del patrón de difracción observado en el punto i ; i normalmente representa un ángulo de difracción, una distancia o una energía; Y_{ci} es la intensidad calculada en el punto i . La suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

La magnitud S_y es una función de todos los parámetros que dan lugar al patrón Y_{ci} . El problema entonces es encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros, de manera que S_y adopte el mínimo valor posible. Para modelar la intensidad Y_{ci} del patrón de difracción en el punto i se toma en cuenta que el patrón de difracción experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo y la producida por las fases cristalinas. La contribución al patrón de difracción producida por el equipo como arreglo experimental está íntimamente relacionada con su geometría. La contribución del fondo al patrón de difracción puede tener diferentes orígenes: la presencia de una fase amorfa en la muestra, la fluorescencia producida por la muestra o incluso la contribución del portamuestra.

Estas contribuciones quedan representadas en la siguiente ecuación:

$$Y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k| \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + Y_{bi} \quad \text{III-2}$$

En donde s es el factor de escala, k representa los índices de Miller, (h, k, l) , asociados a un pico de difracción, L_k corresponde a la polarización de Lorentz, ϕ es la función que modela los picos de difracción, P_k es la función que modela la orientación preferencial de crecimiento de los cristales en la muestra, A es el factor de absorción, F_k es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K , y Y_{bi} es la intensidad en el fondo en el punto i .

Como la función que se minimiza es S_y , con ella se generan varios indicadores de la validez global del refinamiento. Los más difundidos son los residuos R_{wp} , R_e y R_F los cuales se definen a continuación:

$$R_{wp} = \left[\frac{S_y}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{III-3}$$

$$R_e = \left[\frac{(N-M)}{\sum w_i y(2\theta_i)_{obs}} \right]^{1/2} \quad \text{III-4}$$

$$R_F = \frac{\sum |[I_{kobs}]^{1/2} - [I_{kcal}]^{1/2}|}{\sum [I_{kobs}]^{1/2}} \quad \text{III-5}$$

En las ecuaciones anteriores w_i y y_i mantienen su significado ya conocido, las I_k son intensidades integrales asignadas al pico de difracción k después del refinamiento, N es el número de puntos medidos en el patrón y M la cantidad de parámetros refinados.

Para obtener un buen refinamiento se espera que el valor de los indicadores anteriores sea mínimo. El valor de R_{wp} es el indicador más representativo desde el punto de vista matemático, ya que su numerador es el residuo S_y que se minimiza en el proceso de ajuste numérico. De esta manera este indicador, se emplea como criterio para determinar la calidad del ajuste entre los patrones de difracción experimental y teórico.

Otro indicador que muestra la bondad del ajuste es el factor S , equivalente a la raíz del indicador X^2 (Chi cuadrada). Una fórmula para calcularlo es:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{III-6}$$

El valor de S satisfactorio debe ser alrededor de 1.3 pero no menor a 1 [46].

Un aspecto crucial en el refinamiento es la forma de los picos. Hay funciones que son representativas de los formalismos que se emplean en los programas más difundidos. En estas formulaciones el ensanchamiento de los picos se caracteriza a través de la variable Hk , el ancho completo a la mitad de la altura (FWHM= *Full Width at Half Maximum*). Las funciones de forma de picos más usadas son la función de Gauss, de Lorentz y Pseudo-Voigt. Esta última está dada por una combinación lineal de las dos primeras.