



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Mn, Fe, Co Y Ni EN NANOPARTÍCULAS DE Pt
PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. JASSIEL ROLANDO RODRIGUEZ BARRERAS

TUTOR PRINCIPAL:
DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. VITALII PETRANOVSKII
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DRA. ROSA MARÍA FÉLIX NAVARRO
CENTRO DE GRADUADOS EN QUÍMICA AVANZADA

Ensenada, Baja California, México, Abril de 2015.



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.

A mis padres, José Refugio y Mirna Luz

Agradecimientos

Hay muchas personas a las cuales tengo que agradecer por la ayuda incondicional que me brindaron en el desarrollo del trabajo de investigación.

Estoy en deuda con los miembros de mi comité tutor, Dra. Rosa María Félix y Dr. Vitalii Petranovskii, por el tiempo y esfuerzo de asegurarse que mi tesis sea técnicamente sólida y una contribución en mi campo de investigación.

A la Dra. Yadira Gochi, al Dr. Ysmael Verde y al Dr. Sergio Fuentes, por haber participado en colaboración, cuyo aporte contribuyó en el desarrollo del proyecto.

Por su ayuda y apoyo, a los miembros del laboratorio de nanocaracterización del CNyN-UNAM, M. C. Eloísa Aparicio, M. C. Francisco Ruiz e Ing. Israel Gradillas.

A los miembros del laboratorio de electroquímica del CGeIQ-ITT, Dr. Edgar Reinoso, Dr. Moisés Salazar, M. C. Mara Beltrán y M. C. Karolina Silva, por sus excelentes consejos en el campo de los fenómenos electroquímicos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el patrocinio económico que me otorgó durante mis estudios de doctorado.

A todos mis amigos, compañeros y vecinos del CNyN-UNAM y CICESE por la amistad, consejo, solidaridad y compañerismo, que me han brindado.

Por último, me gustaría dar las gracias a mi asesor Dr. Gabriel Alonso Núñez por apoyar el proyecto de investigación tanto financiera, como intelectualmente, sin ambos estoy seguro de que la obtención de un grado de doctorado habría sido imposible, he tenido experiencias muy valiosas de todos los aspectos del proyecto de investigación, incluyendo colaboraciones, propuestas, etc. Es una grandiosa persona con la que siempre estaré en deuda.

Contenido

Dedicatoria	I
Agradecimientos.....	II
Acrónimos	V
Símbolos	VII
Lista de tablas.....	IX
Lista de Figuras	X
Introducción	1
1. Antecedentes	4
1.1. Celda de combustible de metanol en medio alcalino.....	4
1.2. Celdas de combustible de metanol en medio ácido	5
1.3. Datos termodinámicos	6
1.4. Mecanismo de reacción para la reacción de electro-oxidación de metanol en Pt	8
1.5. Catalizadores de Pt para la reacción de electro-oxidación de metanol	9
1.6. Mecanismo bifuncional en la reacción de electro-oxidación de metanol en Pt-Ru	10
1.7. Catalizadores de Pt-M para la reacción de electro-oxidación de metanol.....	11
1.7.1. Efecto de la actividad catalítica en sistemas Pt-M (M = Mn, Fe, Co y Ni).....	11
1.7.2. Catalizadores de Pt-Mn para la reacción de electro-oxidación de metanol.....	12
1.7.3. Catalizadores de Pt-Fe para la reacción de electro-oxidación de metanol	12
1.7.4. Catalizadores de Pt-Co para la reacción de electro-oxidación de metanol.....	13
1.7.5. Catalizadores de Pt-Ni para la reacción de electro-oxidación de metanol	14
2. Justificación.....	16
3. Objetivos	18
3.1. Objetivo general	18
3.2. Objetivos específicos	18
4. Hipótesis	19
4.1. Soporte de la Hipótesis	19
5. Metodología experimental	20
5.1. Reactivos químicos.....	20
5.2. Síntesis del complejo de coordinación de Pt.....	20

5.3. Síntesis de los NTC	21
5.4. Síntesis de nanopartículas de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni) soportadas en NTC	22
5.5. Caracterización	23
5.6. Preparación de electrodos	24
6. Resultados y discusiones.....	26
6.1. Complejo de coordinación de Pt, (TOA) ₂ PtCl ₆	26
6.1.1. <i>Estudio de FT–IR</i>	26
6.1.2. <i>Análisis de TGA</i>	27
6.2. Nanotubos de carbono, NTC	28
6.2.1. <i>Análisis de espectroscopia Raman</i>	28
6.2.2. <i>Estudio de SEM y EDS</i>	29
6.2.3. <i>Estudio de XRD</i>	30
6.2.4. <i>Estudio de TEM</i>	31
6.2.5. <i>Análisis de TGA</i>	31
6.3. Sistemas Pt _{100–X} –Mn _X /NTC (X = 0, 10, 20, 30, 40 y 50), <i>S1</i>	33
6.3.1. <i>Estudio de SEM y EDS</i>	33
6.3.2. <i>Estudio de XRD</i>	35
6.3.3. <i>Estudio de TEM</i>	37
6.3.4. <i>Análisis de TGA</i>	40
6.3.5. <i>Evaluación electroquímica</i>	42
6.3.5.1. <i>Reacción de electro–oxidación de metanol</i>	44
6.4. Efecto de la incorporación de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt para la reacción de electro–oxidación de metanol	49
7. Conclusiones	54
7.1. Nuevas ideas para futuras investigaciones en nanoestructuras tipo Pt–M/NTC.....	55
8. Referencias	56
Apéndice I.....	65
Sistema Pt _{100–X} –Fe _X (X = 0, 10, 20 30 40 y 50), <i>S2</i>	65
Sistema Pt _{100–X} –Co _X (X = 0, 10, 20 30 40 y 50), <i>S3</i>	76
Sistema Pt _{100–X} –Ni _X (X = 0, 10, 20 30 40 y 50), <i>S4</i>	87

Acrónimos

AFC	Celda de combustible alcalina, por sus siglas en inglés, <i>alkaline fuel cell</i>
BET	Isoterma Brunauer–Emmet–Teller
CA	Cronoamperometría, por sus siglas en inglés, <i>chronoamperometry</i>
CO _{ads}	Adsorción de CO
CV	Voltametría cíclica, por sus siglas en inglés, <i>cyclic voltammetry</i>
DMFC	Celda de combustible de metanol directo, por sus siglas en inglés, <i>direct metanol fuel cell</i>
EDS	Espectroscopía de energía dispersa, por sus siglas en inglés, <i>energy dispersive spectroscopy</i>
EVs	Vehículo eléctrico, por sus siglas en inglés, <i>electric vehicle</i>
FC	Celda de combustible, por sus siglas en inglés, <i>fuel cell</i>
FT–IR	Espectroscopía de infrarrojo, por sus siglas en inglés, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
HEVs	Vehículo híbrido, por sus siglas en inglés, <i>hybrid vehicle</i>
HR	Alta resolución, por sus siglas en inglés, <i>high resolution</i>
ICDD	Centro internacional de archivos de difracción, por sus siglas en inglés, <i>international center for diffraction data</i>
MeOH	Metanol
MOFC	Celda de combustible de carbonato fundido, por sus siglas en inglés, <i>molten carbonate fuel cell</i>
MOR	Reacción de electro–oxidación de metanol, por sus siglas en inglés, <i>metanol oxidation reaction</i>
NTC	Nanotubo de carbono
OH _{ads}	Adsorción de OH
OMC	Carbón mesoporoso ordenado, por sus siglas en inglés, <i>ordered mesoporous carbon</i>
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico, por sus siglas en inglés, <i>phosphoric acid fuel cell</i>
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, por sus siglas en inglés, <i>proton exchange membrane fuel cell</i>

RGO	Óxido de grafito reducido, por sus siglas en inglés, <i>reduced graphite oxide</i>
ORR	Reacción de electro-reducción de oxígeno, por sus siglas en inglés, <i>oxygen reduction reaction</i>
SDT	Análisis térmico diferencial simultáneo, por sus siglas en inglés, <i>simultaneous differential thermal analysis</i>
SEM	Microscopia electrónica de barrido, por sus siglas en inglés, <i>scanning electron microscopy</i>
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno, por sus siglas en inglés, <i>standard hydrogen electrode</i>
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido, por sus siglas en inglés, <i>solid oxide fuel cell</i>
TEM	Microscopia electrónica de transmisión, por sus siglas en inglés, <i>transmission electron microscopy</i>
TGA	Análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés, <i>thermogravimetric analysis</i>
TOAB	Bromuro de tetraoctilamonio, por sus siglas en inglés, <i>tetraoctylammonium bromide</i>
XRD	Difracción de rayos X, por sus siglas en inglés, <i>X-ray diffraction</i>

Símbolos

β	Ancho a la altura media del pico de difracción
ΔG_i^f	Cambio de energía estándar de formación de la especie i
ΔG°	Cambio de energía libre de la celda
ΔH°	Cambio de entalpia de la celda
i_0	Corriente inicial
j_f	Densidad de corriente anódica máxima
j_b	Densidad de corriente catódica máxima
W_m	Densidad energética
di/dt	Diferencial de la corriente respecto al tiempo t
ε_{rev}	Eficiencia energética reversible de celda en el potencial de equilibrio
ε_E	Eficiencia del potencial de trabajo de la FC
ε	Eficiencia de potencial de trabajo de la FC en condiciones reversibles
ε_F	Eficiencia faradaica
E_{fem}°	Fuerza electromotriz de la FC
$^\circ$	Grado
$^\circ\text{C}$	Grado Celsius
j_f/j_b	Grado de conversión de especies carbonaceas
λ	Longitud de onda
®	Marca registrada
M	Metal de transición
M	Molaridad
n	Número de electrones
n_{exp}	Número de electrones efectivos observados en la reacción
n_{teo}	Número teórico de electrones que corresponden a la oxidación completa del metanol
Δw	Pérdida de peso
PM	Peso molecular
%	Porcentaje
at.%	Porcentaje atómico

wt. %	Porcentaje en peso
θ	Posición angular del pico de difracción
E	Potencial
E_a°	Potencial anódico
E_c°	Potencial catódico
E_f	Potencial de densidad de corriente anódica máxima
E_b	Potencial de densidad de corriente catódica máxima
E_{cell}	Potencial de trabajo de la FC
$K\alpha$	Radiación $K\alpha$
$\Sigma\Delta w$	Sumatoria de la pérdida de peso
T	Temperatura
τ	Tiempo
δ	Velocidad de envenenamiento

Lista de tablas

Tabla 1. Datos termodinámicos asociados con la electro-oxidación de alcoholes bajo condiciones estándar (25 °C).

Tabla 2. Frecuencias de FT-IR observadas en el complejo de coordinación de Pt, (TOA)₂PtCl₆.

Tabla 3. Análisis de TGA para la descomposición del complejo de coordinación de Pt, (TOA)₂PtCl₆, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 4. Análisis de TGA para la descomposición de los NTC crudos y purificados, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 5. Composición química del sistema de muestras *S1*, obtenidas por EDS.

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S1*, por XRD y TEM.

Tabla 7. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *S1*, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 8. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S1*.

Tabla 9. Composición química del sistema de muestras *S2*, obtenidas por EDS.

Tabla 10. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S2*, por XRD y TEM.

Tabla 11. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *S2*, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 12. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S2*.

Tabla 13. Composición química del sistema de muestras *S3*, obtenidas por EDS.

Tabla 14. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S3*, por XRD y TEM.

Tabla 15. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *S3*, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 16. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S3*.

Tabla 17. Composición química del sistema de muestras *S4*, obtenidas por EDS.

Tabla 18. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S4*, por XRD y TEM.

Tabla 19. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *S4*, en atmósfera de oxígeno.

Tabla 20. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S4*.

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo de la reacción y transporte de una DMFC en electrolito ácido.

Figura 2. Esquema del mecanismo de la reacción de electro-oxidación de metanol [13].

Figura 3. Mecanismo bifuncional propuesto por Gasteiger et al. [25].

Figura 4. Representación de la adsorción y oxidación del analito en la superficie de las nanopartículas de Pt.

Figura 5. Diagrama de flujo del sistema de rocío pirolítico para la síntesis de NTC.

Figura 6. Procedimiento de síntesis de nanoestructuras bimetálicas soportadas en NTC.

Figura 7. Procedimiento de preparación de electrodos de trabajo.

Figura 8. Espectro de FT-IR del complejo de coordinación de Pt, $(TOA)_2PtCl_6$.

Figura 9. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno del complejo de coordinación de Pt, $(TOA)_2PtCl_6$. Curvas de pérdida de peso y su primera derivada.

Figura 10. Análisis de espectroscopia Raman de los NTC: a) NTC crudos, b) NTC purificados después del tratamiento con HNO_3 .

Figura 11. Imágenes de SEM de los NTC, a) imagen de los NTC crudos; b) espectro de EDS de los NTC crudos; c) imagen de los NTC purificados; d) espectro de EDS de los NTC purificados.

Figura 12. Patrones de XRD de los NTC: a) crudos; b) purificados.

Figura 13. Imágenes de TEM de los diferentes NTC; a-c) NTC crudos; d-f) NTC purificados.

Figura 14. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas de NTC crudos y purificados.

Figura 15. Análisis por SEM de las muestras *SI*: a) micrografía de *S0*, a') espectro de EDS de *S0*, b) micrografía de *SI-1*, b') espectro de EDS de *SI-1*, c) micrografía de *SI-2*, c') espectro de EDS de *SI-2*, d) micrografía de *SI-3*, d') espectro de EDS de *SI-3*, e) micrografía de *SI-4*, e') espectro de EDS de *SI-4*, f) micrografía de *SI-5*, f') espectro de EDS de *SI-5*.

Figura 16. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *SI*.

Figura 17. Análisis por TEM de los catalizadores *SI*: a1) micrografía de baja amplificación de *S0*, a2) micrografía de alta amplificación de *S0*, a3) análisis estadístico de *S0*, b1) micrografía de baja amplificación de *SI-1*, b2) micrografía de alta amplificación de *SI-1*, b3) análisis estadístico de *SI-1*, c1) micrografía de baja amplificación de *SI-2*, c2) micrografía de alta amplificación de *SI-2*, c3) análisis estadístico de *SI-2*, d1) micrografía de baja amplificación de

SI-3, d2) micrografía de alta amplificación de *SI-3*, d3) análisis estadístico de *SI-3*, e1) micrografía de baja amplificación de *SI-4*, e2) micrografía de alta amplificación de *SI-4*, e3) análisis estadístico de *SI-4*, f1) micrografía de baja amplificación de *SI-5*, f2) micrografía de alta amplificación de *SI-5*, f3) análisis estadístico de *SI-5*.

Figura 18. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *SI*.

Figura 19. Voltamogramas de CV de los catalizadores *SI* en 0.5 M de H₂SO₄ saturado con Ar, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 20. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *SI* realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 21. Perfiles de CA de la reacción de electro-oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *SI* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a 25 °C.

Figura 22. Dependencia de j_f respecto a la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

Figura 23. Tendencia del E_f respecto a la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

Figura 24. Correlación entre la relación j_f/j_b y la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

Figura 25. Comportamiento de δ respecto a la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

Figura 26. Análisis por SEM de las muestras *S2*: a) micrografía de *S2-1*, a') espectro de EDS de *S2-1*, b) micrografía de *S2-2*, b') espectro de EDS de *S2-2*, c) micrografía de *S2-3*, c') espectro de EDS de *S2-3*, d) micrografía de *S2-4*, d') espectro de EDS de *S2-4*, e) micrografía de *S2-5*, e') espectro de EDS de *S2-5*.

Figura 27. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *S2*.

Figura 28. Análisis por TEM de los catalizadores *S2*: a1) micrografía de baja amplificación de *S2-1*, a2) micrografía de alta amplificación de *S2-1*, a3) análisis estadístico de *S2-1*, b1) micrografía de baja amplificación de *S2-2*, b2) micrografía de alta amplificación de *S2-2*, b3) análisis estadístico de *S2-2*, c1) micrografía de baja amplificación de *S2-3*, c2) micrografía de alta amplificación de *S2-3*, c3) análisis estadístico de *S2-3*, d1) micrografía de baja

amplificación de *S2-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S2-4*, d3) análisis estadístico de *S2-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S2-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S2-5*, e3) análisis estadístico de *S2-5*.

Figura 29. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *S2*.

Figura 30. Voltamogramas de CV de los catalizadores *S2* en 0.5 M de H₂SO₄ saturado con Ar, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 31. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S2* realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 32. Perfiles de CA de la electro-oxidación de metanol a E = 500 mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S2* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.

Figura 33. Análisis por SEM de las muestras *S3*: a) micrografía de *S3-1*, a') espectro de EDS de *S3-1*, b) micrografía de *S3-2*, b') espectro de EDS de *S3-2*, c) micrografía de *S3-3*, c') espectro de EDS de *S3-3*, d) micrografía de *S3-4*, d') espectro de EDS de *S3-4*, e) micrografía de *S3-5*, e') espectro de EDS de *S3-5*.

Figura 34. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *S3*.

Figura 35. Análisis por TEM de los catalizadores *S3*: a1) micrografía de baja amplificación de *S3-1*, a2) micrografía de alta amplificación de *S3-1*, a3) análisis estadístico de *S3-1*, b1) micrografía de baja amplificación de *S3-2*, b2) micrografía de alta amplificación de *S3-2*, b3) análisis estadístico de *S3-2*, c1) micrografía de baja amplificación de *S3-3*, c2) micrografía de alta amplificación de *S3-3*, c3) análisis estadístico de *S3-3*, d1) micrografía de baja amplificación de *S3-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S3-4*, d3) análisis estadístico de *S3-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S3-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S3-5*, e3) análisis estadístico de *S3-5*.

Figura 36. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *S3*.

Figura 37. Voltamogramas de CV de los catalizadores *S3* en 0.5 M de H₂SO₄ saturado con Ar, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 38. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S3* realizadas en una solución 1.0 M MeOH + 0.5 M H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 39. Perfiles de CA de la oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S3* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.

Figura 40. Análisis por SEM de las muestras *S4*: a) micrografía de *S4-1*, a') espectro de EDS de *S4-1*, b) micrografía de *S4-2*, b') espectro de EDS de *S4-2*, c) micrografía de *S4-3*, c') espectro de EDS de *S4-3*, d) micrografía de *S4-4*, d') espectro de EDS de *S4-4*, e) micrografía de *S4-5*, e') espectro de EDS de *S4-5*.

Figura 41. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *S4*

Figura 42. Análisis por TEM de los catalizadores *S4*: a1) micrografía de baja amplificación de *S4-1*, a2) micrografía de alta amplificación de *S4-1*, a3) análisis estadístico de *S4-1*, b1) micrografía de baja amplificación de *S4-2*, b2) micrografía de alta amplificación de *S4-2*, b3) análisis estadístico de *S4-2*, c1) micrografía de baja amplificación de *S4-3*, c2) micrografía de alta amplificación de *S4-3*, c3) análisis estadístico de *S4-3*, d1) micrografía de baja amplificación de *S4-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S4-4*, d3) análisis estadístico de *S4-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S4-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S4-5*, e3) análisis estadístico de *S4-5*.

Figura 43. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *S4*.

Figura 44. Voltamogramas de CV de los catalizadores *S4* en 0.5 M de H₂SO₄ saturado con Ar, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 45. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S4* realizadas en una solución 1.0 M MeOH + 0.5 M H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Figura 46. Perfiles de CA de la oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S4* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.

Introducción

La producción y almacenamiento de energía son los principales retos sociales desde los albores de la humanidad, las cuales tienen un gran impacto sobre el medio ambiente, la salud humana y la economía mundial. Fuentes de energía convencionales tales como: carbón, petróleo y gas natural, están disminuyendo, debido a su excesivo consumo y a sus largos períodos de formación, lo cual provoca de manera indirecta los conflictos regionales y mundiales, así como el deterioro del medio ambiente. Un ejemplo preocupante, es la combustión masiva de combustibles, lo que conduce a la generación de dióxido de carbono (CO_2), un gas de efecto invernadero cuya tasa anual de emisiones mundiales aumentó un 80% entre 1970 y 2004, por lo que es responsable del calentamiento global (presentado en 2009 en la conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático) [1]. Por lo tanto, en el siglo XXI se tiene como objetivo, el desarrollar suministros de energía de manera sustentable y barata, mediante el empleo de tecnologías de energía renovable, tales como: energía solar, energía eólica, energía geotérmica, la biomasa y los biocombustibles, la energía hidroeléctrica y celdas de combustible (FC, por sus siglas en inglés, *fuel cell*).

Las FC generan energía eléctrica limpia de manera continua, a partir de la transformación de la energía química de sustancias tales como: hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), metano (CH_4), metanol (MeOH o CH_3OH), etc. Han sido desarrolladas para alimentar una amplia variedad de aplicaciones que están orientadas a la producción de vehículos eléctricos (automóviles, autobuses, etc.) y dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores, etc.).

Entre las diversas tecnologías de FC que se han desarrollado se encuentran: la celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés, *proton exchange membrane fuel cell*), la celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés, *alkaline fuel cell*), la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés, *phosphoric acid fuel cell*), la celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés, *molten carbonate fuel cell*), la celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés, *solid oxide fuel cell*) y las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés, *direct methanol fuel cell*). Estas últimas tienen como ventaja una alta eficiencia (alrededor del 100%), baja temperatura de operación, gran potencia, alta fiabilidad y flexibilidad de diseño. Sin embargo, el proceso de generación de energía en la DMFC necesita

lograr un incremento en el tiempo de vida útil, así como la disminución de costos de los electrodos, con el objetivo de satisfacer la demanda industrial.

El rendimiento de las DMFC depende íntimamente de las propiedades de los materiales que conforman los electrodos. En la actualidad los materiales usados en los electrodos de las DMFC son a base de Pt, los cuales son caros de producir, y además la generación de energía es limitada por su rápido envenenamiento. Lo anterior limita sus aplicaciones, en especial para vehículos eléctricos híbridos (HEVs, por sus siglas en inglés, *hybrid electric vehicles*) y vehículos eléctricos (EVs, por sus siglas en inglés, *electric vehicles*). Por lo tanto, el desarrollo de nuevas y mejores rutas de síntesis de materiales para los electrodos de las DMFC, eco-eficiente y respetuosa del medio ambiente, es crucial para el desarrollo futuro del concepto de DMFC.

Los electrodos Pt-M (M = Ru, Rh, Au, Ni, Co, Fe) han sido estudiados desde la década de los 90's, y actualmente el electrodo de Pt-M es el ánodo más estudiado, con la posibilidad de ser plenamente utilizado y comercializado en los años siguientes. Sin embargo, los investigadores todavía están en la búsqueda de la morfología perfecta, composición, estructura ideal y el método de síntesis más eficaz y eficiente para el cumplimiento de estos objetivos. En este ámbito, los resultados presentados en esta tesis se relacionan con los efectos que generan la incorporación de M = Mn, Fe, Co y Ni, en nanopartículas de Pt soportadas en nanotubos de carbono (NTC) utilizando los método de síntesis de Brust-Schiffrin y Demortière, los cuales permitieron la producción de nanoestructuras esféricas de Pt-M/NTC inferiores a los 4 nm.

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera:

- ❖ En la primera parte (capítulo 1), se introducen algunos datos históricos de las DMFC, seguido de una breve descripción de los materiales utilizados como electrodos. Una visión más detallada, de por qué el material Pt-M es el electrodo del futuro, se proporciona a través de una explicación del efecto de la incorporación de M en la estructura cristalina de las nanopartículas de Pt.
- ❖ En el capítulo 2 se presenta una breve justificación del proyecto de investigación, con la finalidad de dar énfasis a su importancia y los alcances de su desarrollo.
- ❖ En los capítulos 3 y 4 se presentan los objetivos y la hipótesis, respectivamente, que se establecieron para el desarrollo del proyecto de investigación, con la finalidad de lograr el impacto deseado en el campo de investigación.

- ❖ La parte medular de esta tesis se centra en los capítulos 5 y 6, donde se encuentra información detallada sobre la síntesis, caracterización (micrografías electrónicas, los patrones de difracción de rayos X, pruebas electroquímicas, etc.) y discusión de los resultados obtenidos de los materiales $\text{Pt}_{100-X}\text{-M}_X/\text{NTC}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni ; $X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50).
- ❖ El capítulo 7 se compone de algunas conclusiones generales, así como nuevas ideas para futuras investigaciones sobre las nanoestructuras de Pt-M/NTC ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni).

1. Antecedentes

Desde 1960 hasta 1980 el desarrollo de DMFC eran solo un sueño para los investigadores, fue en las pasadas dos décadas cuando las celdas de combustible adquirieron características atractivas para la producción de energía (combustible líquido con una densidad energética de alrededor de la mitad que la proporcionada por la gasolina, tecnologías amigables con el medio ambiente, un incremento de 10 veces en densidad energética en las PEMFC, fácil almacenamiento, etc.), las cuales indicaron claramente su posible aplicación en propulsión de vehículos, dispositivos portables y aplicaciones en la generación/cogeneración de energía [2].

1.1. Celda de combustible de metanol en medio alcalino

En las décadas anteriores a los 90's hubo pocos intentos por desarrollar DMFC. El primer intento para el desarrollo de estas tecnologías, fue realizado por K. Kordesch y A. Marko en 1951 basándose en los estudios de E. Müller [3]. Los dispositivos desarrollados inicialmente estaban basados en electrolitos alcalinos, ánodos de Ni o Pt-Pd, y cátodos de Ag [4]. Las primeras DMFC con una razonable potencia energética utilizaron electrolitos alcalinos, y las desarrollaron Murray en los 60's y Grimes en la compañía Allis-Chalmers en 1963 [5]. Estas operaron a 50 °C y utilizaron un electrolito alcalino en fase acuosa (5 M de KOH), ánodo de Pt-Pd y cátodo de Ag. Como membrana tenían una hoja porosa de Ni que separaba a los electrodos. La pila estaba compuesta de 40 celdas y proporcionaba una potencia eléctrica máxima de 750 W a 9 V con una densidad de energía promedio por celda de alrededor de 40 mW/cm². Las DMFC utilizaban KOH concentrado como electrolito, debido a que su desarrollo se basaba en las celdas alcalinas con alimentación de hidrógeno, desarrolladas en el mismo periodo de tiempo, y que además tuvieron su principal aplicación en la industria aeroespacial [6]. Sin embargo, rápidamente se reconoció el problema que generaba la reacción ácido-base entre el electrolito y los productos de reacción del ánodo, que es la formación de carbonatos. Los cuales precipitaban sobre los poros del catalizador, restringiendo el transporte de masa del combustible a los sitios activos. El incremento de la resistencia con el tiempo y la necesidad de regenerar las celdas (con la remoción de carbonatos) indujo más desarrollos en las DMFC que trajo como resultado las DMFC con electrolitos de conducción protónica. Algunos intentos se dirigieron a usar carbonatos a alta temperatura como electrolito, o a la utilización de membranas de intercambio de aniones. Desafortunadamente, la acción lograda usando el ultimo método no fue satisfactoria

en el pasado. En años recientes, sin embargo, se ha reconsiderado el enfoque de las membranas de intercambio aniónicas para las DMFC. Las nuevas membranas muestran valores de conductividad incluso en la ausencia de recirculación de KOH [7].

1.2. Celdas de combustible de metanol en medio ácido

A mediados de los 60's las compañías Shell, Exxon y Hitachi desarrollaron los primeros dispositivos DMFC basados en electrolitos ácidos. En todos los casos, se utilizó ácido sulfúrico 1–2 M como electrolito y electrodos no soportados de platino. Por otro lado estudios realizados por los investigadores de Shell en 1968, seleccionaron la aleación Pt–Ru como uno de los catalizadores más efectivos en el ánodo, y desarrollaron un prototipo de 300 W de potencia. Exxon desarrolló una pila de 100 W para aplicación en comunicaciones. En términos de desarrollo de pilas, otro importante desarrollo fue realizado por Hitachi, con una pila de DMFC de 50 W. El interés en el desarrollo de DMFC fue estimulado en la década de los 90's cuando la hoja porosa de Ni, se reemplazó por una membrana de conducción protónica en estado sólido (Nafion®). Hubo dos importantes efectos, primero un incremento en la actividad catalítica de los electrodos, y segundo la promoción de un potencial de circuito abierto de la celda debido a la reducción del paso de metanol hacia el cátodo. Además, se observó un aumento de la actividad del oxígeno en el electrodo catódico [8].

Debido a la pobre cinética de reacción en el ánodo, inicialmente se usó una alta carga de metal noble en el electrodo (aproximadamente 10 mg/cm² de catalizador no soportado); y posteriormente fue decreciendo hasta llegar a 2 mg/cm² e incluso menos [9,10].

Después de usar catalizadores no soportados, catalizadores soportados con alta concentración de metal sobre carbón (85% Pt–Ru y 60% de Pt) empezaron a ser usados en pilas [10,11], como se muestra en la figura 1.

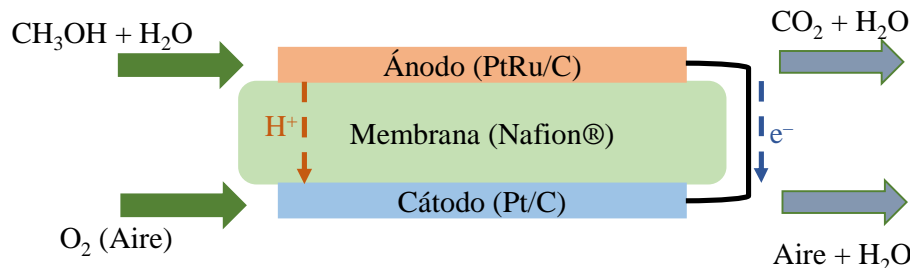
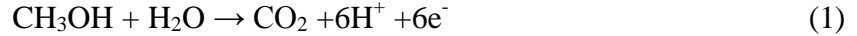


Figura 1. Mecanismo de la reacción y transporte de una DMFC en electrolito ácido.

1.3. Datos termodinámicos

La electro-oxidación de metanol en una celda electroquímica ocurre en el ánodo, de acuerdo a la siguiente reacción:



Correspondiéndole un potencial anódico $E_a^\circ = 0.016 \text{ V}$ respecto al electrodo estándar de hidrogeno (vs SHE), calculado en base a datos termodinámicos (tabla 1), conociendo la energía estándar de formación ΔG_1^f de los reactantes:

$$-\Delta G_1^\circ = \Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}}^f - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \quad (2)$$

Sustituyendo datos tenemos:

$$-\Delta G_1^\circ (\text{kJ/mol}) = -394.4 + 166.6 + 237.1 = 9.3 \quad (3)$$

Obteniendo el potencial anódico:

$$E_a^\circ = -\Delta G_1^\circ / 6F = 9.3 \times 10^3 / 6 \times 96485 = 0.016 \text{ V vs SHE} \quad (4)$$

El CO_2 producto de la reacción de electro-oxidación de metanol, que se genera en el compartimento anódico, debe ser separado del flujo de alcohol. Los protones que son producidos simultáneamente, migran a través de la membrana de intercambio protónico (electrolito ácido) y pasan al compartimento catódico, donde ocurre la electro-reducción de oxígeno:



Correspondiéndole un potencial catódico $E_c^\circ = -\Delta G_2^\circ / 2F = 237.1 \times 10^3 / 2 \times 96485 = 1.229 \text{ V vs SHE}$. La energía libre de la celda está dada por la reacción de combustión completa de metanol en oxígeno, de la siguiente manera:



Con $\Delta G^\circ (\text{kJ/mol}) = 3\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = -702$, lo cual nos permite calcular la fuerza electromotriz de la celda de combustible:

$$E_{fem}^\circ (\text{V}) = -\Delta G^\circ / nF = 702 \times 10^3 / 6 \times 96485 = 1.213 \quad (7)$$

La densidad energética del metanol, entonces, puede ser evaluada:

$$W_m (\text{kWh/kg}) = -\frac{\Delta G^\circ}{3600 \times PM} = \frac{702 \times 10^3}{3600 \times 0.032} = 6.09 \quad (8)$$

Donde PM es la masa molecular del metanol.

El cambio de entalpia $\Delta H^\circ = -726 \text{ kJ/mol}$, con el cual podemos calcular la eficiencia energética reversible de la celda en el potencial de equilibrio:

$$\varepsilon_{rev} = -\frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{702}{726} = 0.967 \quad (9)$$

Este tipo de sistema, el cual no sigue el ciclo de Carnot puede producir electricidad con alta eficiencia energética ($\varepsilon_{rev} \approx 97\%$ en condiciones reversibles y $\varepsilon = \varepsilon_E \varepsilon_{rev} \approx 40\%$, con una eficiencia de potencial $\varepsilon_E = E_{cell} E_{fem} \approx 41\%$, trabajando a un $E_{cell} = 0.5$ V, considerando una electro-oxidación completa de metanol). Si la reacción de electro-oxidación no es completa (si la reacción se detiene en alguna etapa por la presencia de intermediarios), la eficiencia total se reducirá de manera proporcional debido a que baja la eficiencia faradaica ($\varepsilon_F = n_{exp}/n_{teo}$, donde n_{exp} es el número de electrones efectivos observados en la reacción total, y n_{teo} es el número teórico de electrones que corresponden a la electro-oxidación completa del alcohol).

El metanol tiene muy buena densidad energética (ver tabla 1), la cual es muy próxima a la presentada por la gasolina (10–11 kWh/kg), de modo que es razonable considerarlo como una alternativa de energía en vehículos eléctricos. La fuerza electromotriz de la celda en condiciones estándar anda alrededor de 1.1 y 1.2 V, la cual es muy próxima a la que se obtiene en la celda de combustible de hidrógeno/oxígeno (1.23 V). Pero la celda de metanol presenta una eficiencia energética (de 0.967 a 25 °C), mayor a la presentada en la FC de H₂/O₂ (la cual es de 0.83 a 25 °C) [12].

Tabla 1. Datos termodinámicos asociados con la electro-oxidación de alcoholes bajo condiciones estándar (25 °C).

Combustible	$\frac{\Delta G_1^\circ}{kJmol^{-1}}$	$\frac{E_1^\circ}{V \text{ vs SHE}}$	$\frac{\Delta G_r^\circ}{kJmol^{-1}}$	$\frac{E_{cell}^\circ}{kJmol^{-1}}$	$\frac{W_e}{kWhkg^{-1}}$	$\frac{\Delta H_r^\circ}{kJmol^{-1}}$	ε_{rev}
Metanol	-9.3	0.016	-702	1.213	6.09	--	0.967
Etanol	-97.3	0.084	-1325	1.145	8.00	-1367	0.969
n-Propanol	-171	0.098	-1963	1.131	9.09	-2027	0.968
n-Butanol	-409	0.177	-2436	1.052	9.14	-2676	0.910
Etilenglicol	-25.5	0.026	-1160.8	1.203	5.20	-1186	0.976
Glicerol	1	-0.01	-1661.6	1.230	5.02	-1650	0.993

1.4. Mecanismo de reacción para la reacción de electro-oxidación de metanol en Pt

Uno de los mecanismos más completos y detallados reportados para la electro-oxidación de metanol en electrodos de Pt, en medio ácido, se muestra en la figura 2. Este mecanismo fue propuesto por T.H.M. Housmans *et al.* [13], donde incorporaron la formación de algunos compuestos intermediarios solubles, tales como el formaldehído (H_2CO) y el ácido fórmico. Esto lo hicieron apoyándose en el mecanismo de reacción reportado por D. Cao *et al.* [14], permitiendo así, una mejor comprensión de la sensibilidad estructural de la reacción.

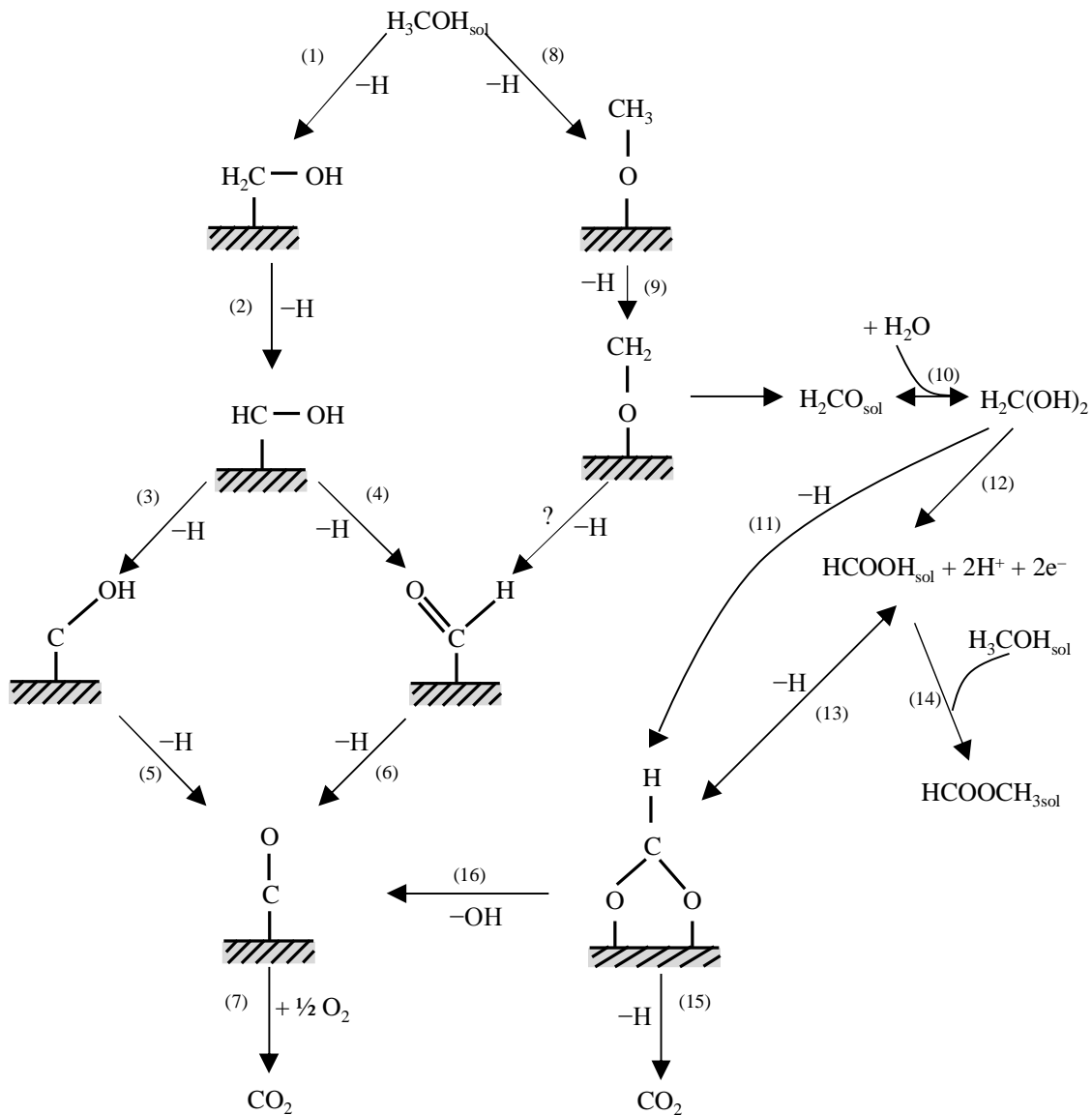


Figura 2. Esquema del mecanismo de la reacción de electro-oxidación de metanol [13].

1.5. Catalizadores de Pt para la reacción de electro-oxidación de metanol

Para la electro-oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados en carbón, se han observado dos tendencias diferentes. Una se refiere a la morfología del catalizador anódico, McNicol *et al.* [15], observaron que la máxima actividad de los catalizadores de Pt se daba al aproximarse a los 80 m²/g. Otro grupo ha demostrado que la actividad específica aumenta en función del tamaño de las partículas [16]. Por lo tanto, un máximo de la actividad másica en función del tamaño de partícula, debería ser observada como en el caso de la reacción de electro-reducción de oxígeno [17]. Por otro lado, Watanabe *et al.* [18], encontraron que la actividad específica del Pt/C en la electro-oxidación de metanol no cambia para un tamaño de partícula por encima de 2 nm (Pt estructura fcc); por lo tanto, la actividad másica aumenta cuando la dispersión de la fase metálica se incrementa. Estos últimos hallazgos han sido confirmados en parte en el sistema Pt-Ru para un tamaño de partícula por encima de 3 nm [19], en donde se observó un rendimiento catalítico pobre para los catalizadores con un tamaño medio de partícula, alrededor de 1–1.5 nm, en comparación con los catalizadores convencionales; se encontró que la estructura es principalmente amorfa en ese rango de tamaño de partícula [20].

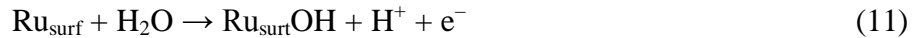
Una concentración elevada de Pt en el soporte de carbón disminuye significativamente el espesor del ánodo para una misma carga de Pt por área geométrica del electrodo (por ejemplo, 1 mg/m²). Por lo tanto, es posible incrementar el transporte de masa a través del electrodo y, al mismo tiempo, reducir la caída óhmica. Sin embargo, se ha encontrado que un aumento en la carga de Pt (por encima de 40% en peso) en el soporte de carbono disminuye la dispersión del catalizador, debido a la aglomeración de las partículas, por lo que el reciente desarrollo de nuevos materiales catalíticos se ha enfocado en el desarrollo de catalizadores con cargas ultra-bajas de Pt [21].

La síntesis de catalizadores con una fase altamente dispersa en conjunto con una disminución de la carga de metal soportado sobre carbón, es uno de los objetivos de mayor importancia en el campo de las DMFCs. Los tipos de soportes de carbón mayormente utilizados, son: negro de carbón (área BET = 50 m²/g), Vulcan XC-72 (área BET = 250 m²/g), NTC (área BET = 70 m²/g) y grafeno (área BET = 700 m²/g) [21–24].

1.6. Mecanismo bifuncional en la reacción de electro-oxidación de metanol en Pt-Ru

H. A. Gasteiger *et al.* [25], sugieren la existencia de un mecanismo bifuncional en la reacción de electro-oxidación de MeOH, como explicación al incremento en la densidad de corriente del Pt al incorporarle Ru (ver figura 3), el cual, explicaron de la siguiente manera:

Una vez que el Pt deshidrogena el MeOH a CO, éste se adsorbe en la superficie del catalizador, provocando el envenenamiento de los sitios activos (10). Al adicionar Ru al Pt se promueve la adsorción de especies OH a bajos potenciales, tras la adsorción de H₂O en la superficie (11). Si los sitios de Ru están próximos a los de Pt se promueve la oxidación de CO a CO₂, y de esta manera el sitio de Pt esta nuevamente disponible (12).



Juzys *et al.* [26], reportaron que el catalizador Pt₈₅Ru₁₅ con diámetro de partícula de 10 nm aproximadamente, presentó una mejor actividad en la reacción de electro-oxidación de MeOH, comparado con los catalizadores de Pt_{100-x}Ru_x (X = 0, 42, 46, 61 y 82). Además, el catalizador presentó la mayor conversión de metanol a CO₂, registrando el doble de conversión que la obtenida por el electrodo de Pt. Ellos concluyen que este tipo de materiales promueven la vía directa de reacción en la electro-oxidación de MeOH.

T. Lei *et al.* [27], sugieren que el incremento de la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de CO en electrodos de Ru (0001) modificados con Pt (111), es debido a la adsorción de especies OH a bajos potenciales en los sitios de Ru, lo cual promueve la electro-oxidación de CO a potenciales más bajos y en un menor tiempo, dependiendo del grado de recubrimiento de Pt.

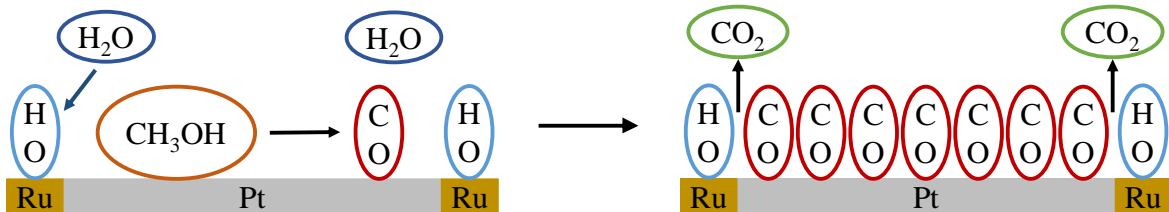


Figura 3. Mecanismo bifuncional propuesto por Gasteiger *et al.* [25].

1.7. Catalizadores de Pt–M para la reacción de electro–oxidación de metanol

La preparación de los electrodos para las DMFC, deja claro que el metal con mayor actividad para la electro–oxidación de metanol es el Pt, cuya disponibilidad es costosa y limitada para aplicaciones a gran escala. Por tal motivo, nuevas investigaciones están enfocadas en encontrar alternativas, las cuales muestran que combinaciones de Pt con otros metales ofrecen resultados similares y en algunos casos superiores al preciado metal. El sistema Pt–Ru, ha mostrado ser uno de los más activos, y por ello es ampliamente estudiado. También se ha investigado el comportamiento de combinaciones de platino con otros metales de transición, tales como: Fe, Co, Ni, Mo, Ti, V, para encontrar opciones más económicas al Pt y Pt–Ru, con comportamiento similar en la reacción de electro–oxidación de metanol.

1.7.1. Efecto de la actividad catalítica en sistemas Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni)

T. Page *et al.* [28], estudiaron el efecto de la incorporación de Fe, Co y Ni en forma de aleación en partículas de Pt soportadas en carbón (C) y sin soporte, para la electro–oxidación de metanol en medio ácido. Reportaron que el catalizador de Pt–Co/C mostró el mejor comportamiento catalítico, a 75 °C, comparado con los sistemas soportados y no soportados de Pt, Pt–Fe y Pt–Ni. Además, el potencial de inicio de electro–oxidación en el catalizador de Pt–Co/C fue de 0.27 V vs Hg/HgCl, el más bajo registrado para estos sistemas. Por otro lado estudiaron el efecto de la temperatura a 25, 50 y 75 °C, observando que a 25 °C el sistema Pt–Ni/C presenta la más alta actividad. Al incrementar la temperatura a 50 °C el catalizador de Pt–Fe/C presentó la mayor tasa de electro–oxidación para esa temperatura.

V. R Stamenkovic *et al.* [29], estudiaron el comportamiento de catalizadores a base de Pt₃–M (M = V, Ti, Fe, Co, Ni) para la reacción de electro–reducción de oxígeno. Mostraron que existe una tendencia fundamental en los materiales con composición superficial Pt₃–M (M = Ni, Co, Fe, Ti, V), donde la actividad para la reacción de electro–reducción de oxígeno está relacionada con la estructura electrónica de la superficie (centro de banda *d*) del catalizador. Esta relación exhibe un comportamiento tipo volcán, donde la actividad catalítica máxima está regulada por un equilibrio entre la energía de adsorción de los reactivos y la cobertura de la superficie por especies intermediarias (bloqueo), en donde la actividad incrementa con la presencia de M en la superficie de tal manera que Co>Fe>Ni>V>Ti>Pt.

C. T. Hsieh *et al.* [30], investigaron el efecto de la incorporación de Fe, Co y Ni en nanopartículas de Pt soportadas sobre NTC para la reacción de electro-oxidación de metanol. Observaron que el catalizador de Pt-Co/NTC presentó la mejor actividad electroquímica, mayor resistencia al envenenamiento por CO y ciclización a largo plazo en comparación a los otros catalizadores, este incremento fue atribuido a la habilidad del catalizador para promover la vía directa del mecanismo bifuncional de electro-oxidación del metanol. Por otra parte el catalizador Pt-Fe/NTC fue el que presentó la menor actividad y estabilidad.

C. K. Poh *et al.* [31], evaluaron el efecto de la incorporación de Fe, Co y Ni, en nanopartículas de Pt-Ru soportadas en carbón mesoporoso, en la electro-oxidación de metanol, observando que la incorporación de cualquiera de esos metales promovía un incremento en la tasa de oxidación de metanol. La actividad catalítica se incrementó de la siguiente manera, Co>Ni>Fe.

1.7.2. Catalizadores de Pt-Mn para la reacción de electro-oxidación de metanol

Kang *et al.* [32], evaluaron el comportamiento de materiales a base de Pt-Mn en la reacción de electro-oxidación de metanol, en medio ácido. Los autores reportaron que los catalizadores en forma de nanocubos (con tamaño promedio de 10 nm) presentan mayor actividad catalítica que las nanopartículas esféricas y que el catalizador comercial Pt/E-TEK, proponiendo que las propiedades catalíticas de los nanocubos dependen de su forma y estructura.

X. Yang *et al.* [33], reportaron que las nanopartículas de Pt presentan un incremento en la actividad catalítica, cuando se depositan sobre NTC recubiertos de Mn₃O₄. Ellos observaron que la máxima actividad catalítica y resistencia al envenenamiento por CO se obtiene al incorporar 30 wt.% de Mn₃O₄.

C. Xu *et al.* [34], reportaron que al incorporar 0.1 at.% de Mn o Co en nanopartículas de Pt por electrodeposición en medio alcalino, se produce un incremento en la actividad de dos y tres veces, para el Co y Mn respectivamente, en comparación a las nanopartículas de Pt.

1.7.3. Catalizadores de Pt-Fe para la reacción de electro-oxidación de metanol

J. Xu *et al.* [35], reportaron que la incorporación de Fe en nanopartículas Pt soportadas en NTC incrementa la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol, en medio ácido, debido a la presencia de Fe en la superficie de las nanopartículas.

H. Zhao *et al.* [36], estudiaron el sistema Pt–Fe/polipirrol–C (con carga de Pt de 0.05 mg/cm²) comparándolo con un catalizador comercial de Pt/C (carga de Pt = 0.08 mg/cm²). Reportaron que el sistema Pt–Fe/polipirrol–C presentó 1.5 veces la actividad del Pt/C, sugiriendo que la incorporación de Fe aumenta el área electroquímicamente activa de las nanopartículas y que el método de síntesis permite una mejor dispersión promoviendo mayor actividad.

D. Xiang *et al.* [37], reportaron el comportamiento de catalizadores bimetálicos de Pt–Fe_X/OMC (X = 0, 1, 2, 3), encontrando que el material Pt–Fe₃/OMC presenta tres veces más área electroquímicamente activa que el Pt/OMC. Y observaron que la actividad de los materiales aumentaba con la incorporación de Fe, donde el Pt–Fe₃ presentó mayor densidad de corriente y mayor estabilidad. También estudiaron la ORR, donde los materiales presentan un comportamiento similar al de la reacción de electro–oxidación de metanol.

Z. Ji *et al.* [38], encontraron que la incorporación de Fe en el sistema Pt/RGO promueve un incremento de la actividad, duplicando la presentada por el catalizador monometálico. Reportaron que el sistema Pt–Fe presentó menor acumulación de especies intermediarias de carbón (como CO) en la superficie del electrodo.

X. Ma *et al.* [39], evaluaron el comportamiento de los catalizadores Pt–Fe/NTC. Atribuyendo la alta actividad y la buena estabilidad del sistema a que: (i) las nanopartículas presentan un buen tamaño y la concentración ideal para mejorar la actividad; (ii) la alta conductividad de los NTC, permitió disminuir la resistencia de la reacción de electro–oxidación de MeOH; (iii) el recubrimiento de las nanopartículas en la superficie de los NTC permitió una mejor distribución y evitó la aglomeración; (iv) hay Fe presente en la superficie de las nanopartículas.

1.7.4. Catalizadores de Pt–Co para la reacción de electro–oxidación de metanol

X. Cui *et al.* [40], reportaron el comportamiento de nanopartículas Pt–Co (con relación atómica 1:1) soportadas en carbono mesoporoso. Observaron que en medio ácido el catalizador Pt–Co posee mayor actividad que las nanopartículas de Pt soportadas en carbono mesoporoso y carbono E–TEK (soporte comercial). Además, observaron que el catalizador bimetálico (Pt–Co/GMC) presenta mayor densidad de corriente después de 3000 s de reacción a 0.6 V, sugiriendo que este material presenta una mayor tolerancia al envenenamiento por CO, debido a que promueve la vía directa del mecanismo de reacción.

H. Zhao *et al.* [41], estudiaron el efecto de la oxidación de la matriz polimérica que protege las nanopartículas de Pt y Pt–Co, y propusieron que la oxidación del polímero incrementa la actividad de las nanopartículas. Esto fue debido a que había más sitios disponibles para la reacción; además el catalizador de Pt–Co fue el que presentó mejor actividad y estabilidad, debido a la presencia de cobalto en la superficie de las nanopartículas.

R. S Amin *et al.* [42], estudiaron el efecto de la incorporación de Co en nanopartículas de Pt soportadas en NTC. Observaron que las nanopartículas bimetálicas de Pt–Co presentan mejor actividad en medio ácido, promoviendo la oxidación a bajos potenciales y mayor densidad de corriente. Ellos mencionan que la actividad y el rendimiento a largo plazo hacen de este material un candidato a ánodo de DMFC.

J. Xu *et al.* [43], reportaron que la presencia de Co en la superficie de las nanopartículas de Pt incrementa la actividad, sugiriendo que este efecto se debía a cambios en los parámetros de red de los cristales de Pt, promoviendo cambios en la estructura electrónica del material. Además observaron que la incorporación de Co inició la adsorción de especies OH a bajos potenciales, en sitios de Pt de alto potencial, debido a que disminuyó la energía de enlace del orbital $4f$. También mencionan que el Co mejora la estabilidad, durabilidad y resistencia al envenenamiento por CO.

M. D Obradovic *et al.* [44], demostraron que la incorporación de Co en Pt solo genera un incremento de la actividad catalítica, cuando los átomos de Co presentes en la superficie de las nanopartículas están en contacto con el electrolito, debido a que los efectos electrónicos en esa región son más intensos.

1.7.5. Catalizadores de Pt–Ni para la reacción de electro–oxidación de metanol

K. W. Park *et al.* [45], investigaron el efecto del Ni en aleaciones de nanopartículas con Pt y Pt–Ru. Los catalizadores de Pt/Ni y Pt–Ru/Ni presentaron una excelente actividad catalítica comparada con la de los catalizadores de Pt y Pt–Ru, atribuyendo este incremento en la actividad a la presencia de especies de Ni, NiO, Ni(OH)₂, NiOOH en la superficie de las nanopartículas, las cuales provocan una disminución en la energía de enlace del orbital $4f$ del Pt. La presencia de donadores de oxígeno y los cambios en la estructura electrónica del Pt y Pt–Ru, mejoran la tasa de electro–oxidación de metanol.

T. C. Deivaraj *et al.* [46], estudiaron el efecto del tamaño de partícula de las aleaciones de Pt–Ni soportadas en C y observaron que cuando este disminuye se incrementa la actividad, concluyendo que ambas propiedades están estrechamente relacionadas.

Z. Niu *et al.* [47], diseñaron nanocatalizadores de Pt–Ni, con disposición atómica preferencial de Ni en la superficie de Pt, logrando incrementar 3.6 veces la actividad de las nanopartículas en comparación con las nanopartículas convencionales de Pt, debido a la presencia de Ni en la superficie de las nanopartículas y a la presencia de escalones referidos a los planos 100 y 111. Además estas nanoestructuras lograron mantener 55% de la densidad de corriente inicial por un periodo de 4000 ciclos, mientras que las nanopartículas convencionales solo mantuvieron el 10% de su densidad de corriente inicial.

C. H. Cui *et al.* [48], estudiaron las propiedades electroquímicas de tubos porosos conformados por nanopartículas Pt₃₀–Ni₇₀. Observaron que este tipo de aleación presenta un incremento del área electroquímica después de 250 ciclos de reacción, esto promueve mayor densidad de corriente y tolerancia al envenenamiento por CO.

Y. Hu *et al.* [49], demostraron que la presencia de átomos de níquel en nanocatalizadores de Pt soportados en grafeno, genera un incremento de la actividad catalítica, así como una mejor tolerancia al envenenamiento por CO y otras especies adsorbidas en la superficie, en comparación al catalizador comercial E–TEK (Pt/C).

2. Justificación

El progreso de las sociedades humanas y especialmente la moderna, está fuertemente relacionado con el consumo de recursos energéticos. Desde los inicios de la revolución industrial, la mayoría de las necesidades energéticas de la sociedad han sido satisfechas por el consumo de combustibles fósiles. En la actualidad los motores térmicos son los que consumen la mayor cantidad de combustibles fósiles; esto ha contribuido significativamente al aumento de la concentración de bióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, dando como resultado un incremento de la temperatura en áreas urbanas, así como una severa contaminación atmosférica [50]. En adición al calentamiento y contaminación, se encuentra el agotamiento constante de las reservas mundiales de combustibles fósiles [51]. Esto ha provocado el desarrollo de nuevas tecnologías para la generación de energía eléctrica, las cuales son más eficientes que los motores térmicos convencionales; además, presentan una mínima o cero emisión de contaminantes [52]. Entre estas nuevas tecnologías de conversión de energía, las FC han sido identificadas como las que poseen un mayor potencial, debido a que cumplen con los requisitos necesarios para satisfacer las necesidades energéticas futuras [53].

Las PEMFC son las celdas de combustibles más prometedoras para cubrir las necesidades energéticas futuras, por sus bajas temperaturas de operación ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) entre otras características. Con ellas se espera alcanzar altos niveles de eficiencia, estabilidad y durabilidad [54]. Las DMFC son una variante de las PEMFC, donde se suministra metanol en solución acuosa de manera directa al ánodo, a una concentración 2 M . El metanol presenta algunas ventajas sobre el hidrógeno, una de ellas es el poder energético en volumen, otra es que el MeOH es un líquido de fácil manejo en condiciones normales, por lo que puede ser distribuido y vendido con tecnología ya existente y además puede ser producido con abundancia de manera económica y eficiente [55,56]. No obstante, aún existen retos por vencer antes de que las DMFC puedan reemplazar a los motores de combustión y a las celdas de hidrógeno en el mercado, debido a que los catalizadores desarrollados para la electro-oxidación de MeOH presentan una menor actividad que aquellos desarrollados para la electro-oxidación de H_2 .

Actualmente, la operación de las PEMFC se basa en el uso de catalizadores de platino soportados en carbono (Pt/C), debido a que éste metal ofrece una alta actividad en las reacciones de oxidación del MeOH y reducción de O_2 a bajas temperaturas en medio ácido [57,58]. Sin embargo, el uso del Pt/C provoca un incremento en el costo de la celda, además, para el

desarrollo de las PEMFC a gran escala, la poca abundancia del Pt podría ser una limitante en la reducción de costos [59]. Otra desventaja que presenta el Pt es la disminución de su actividad, por su gran sensibilidad al envenenamiento con monóxido de carbono (CO), producto de la deshidrogenación de MeOH, que repercute en la eficiencia final del sistema [60]. Por lo tanto, es necesaria la exploración de nuevos materiales catalíticos que presenten un comportamiento similar o mejor al Pt [61, 62]. Debido a las propiedades electroactivas de estos materiales, se pueden aplicar en la electro-oxidación de MeOH como una alternativa al Pt.

Por otra parte, los NTC presentan propiedades químicas, mecánicas y eléctricas, que favorecen una gran dispersión de nanopartículas metálicas [63,64]. Está demostrado que los NTC mejoran la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas soportadas [65]. Además se reporta en la literatura que, para la reacción de electro-oxidación de MeOH las nanopartículas de Pt soportadas en NTC presentan una actividad y selectividad catalítica más alta que las nanopartículas de Pt soportadas en carbón [66–68].

Los sistemas catalíticos que se pretenden investigar en este proyecto no se han estudiado a detalle como electrodos anódicos para las DMFC. Se espera que los metales de transición (Mn, Fe, Co y Ni) al interactuar con el Pt incrementen su actividad catalítica y estabilidad en la reacción de electro-oxidación de MeOH en medio ácido, a 25 °C.

Los resultados que se obtengan a partir del presente proyecto de investigación nos ayudarán a comprender el comportamiento de los metales de transición, tras su incorporación en nanopartículas de platino para la reacción de electro-oxidación de metanol.

3. Objetivos

Se ha visto que catalizadores a base de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni) se presentan como una buena alternativa para llevar a cabo la reacción de electro–oxidación de metanol en el ánodo de una celda de combustible. Aun así, la resistencia de estos materiales al envenenamiento por CO en medio ácido depende de factores tales como la naturaleza, propiedades ácido–base y la estructura del catalizador. Es en estos aspectos junto con consideraciones medio–ambientales que centramos nuestro trabajo, en la obtención de catalizadores altamente activos en la reacción de electro–oxidación de metanol, en medio ácido.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos:

3.1. Objetivo general

- ❖ Evaluar la dependencia de la incorporación de los metales de transición Mn, Fe, Co y Ni en la actividad catalítica de la reacción de electro–oxidación de metanol.

3.2. Objetivos específicos

- ❖ Síntesis de nanoestructuras bimetálicas de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni) con tamaño homogéneo, soportadas en NTC.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los materiales Pt–M/NTC (M = Mn, Fe, Co y Ni) en la reacción de electro–oxidación de metanol.
- ❖ Evaluar el efecto de la concentración de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt en la reacción de electro–oxidación de metanol.
- ❖ Evaluar la estabilidad de los materiales Pt_{100–X}–M_X/NTC (M = Mn, Fe, Co y Ni; X = 0, 10, 20, 30, 40 y 50) en la reacción de electro–oxidación de metanol.

4. Hipótesis

En los materiales a base de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en forma de nanopartículas soportadas en NTC, el segundo metal promueve un incremento de la actividad en los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones de electro–oxidación de MeOH (ver figura 4), la cual depende de la concentración y del número de vacancias de electrones “*d*” en el metal [69–71].

4.1. Soporte de la Hipótesis

Con la adición de los metales de transición, se busca promover que el Pt aumente su actividad y estabilidad en la reacción de electro–oxidación de metanol y además, evitar el envenenamiento por CO e intermediarios carbonaceos [72].

Además, al disminuir el tamaño de las partículas a nivel nanométrico, los materiales presentan mayor área superficial, la cual ayudará a tener mayor número de sitios activos, que favorecerán la actividad catalítica en la reacción [73,74]. Por otra parte, los nanotubos de carbono favorecen la actividad de las nanopartículas Pt–M soportadas y además, promueven una dispersión uniforme de nanopartículas, en las que se lleva a cabo la adsorción del analito en forma localizada y eficiente [75].

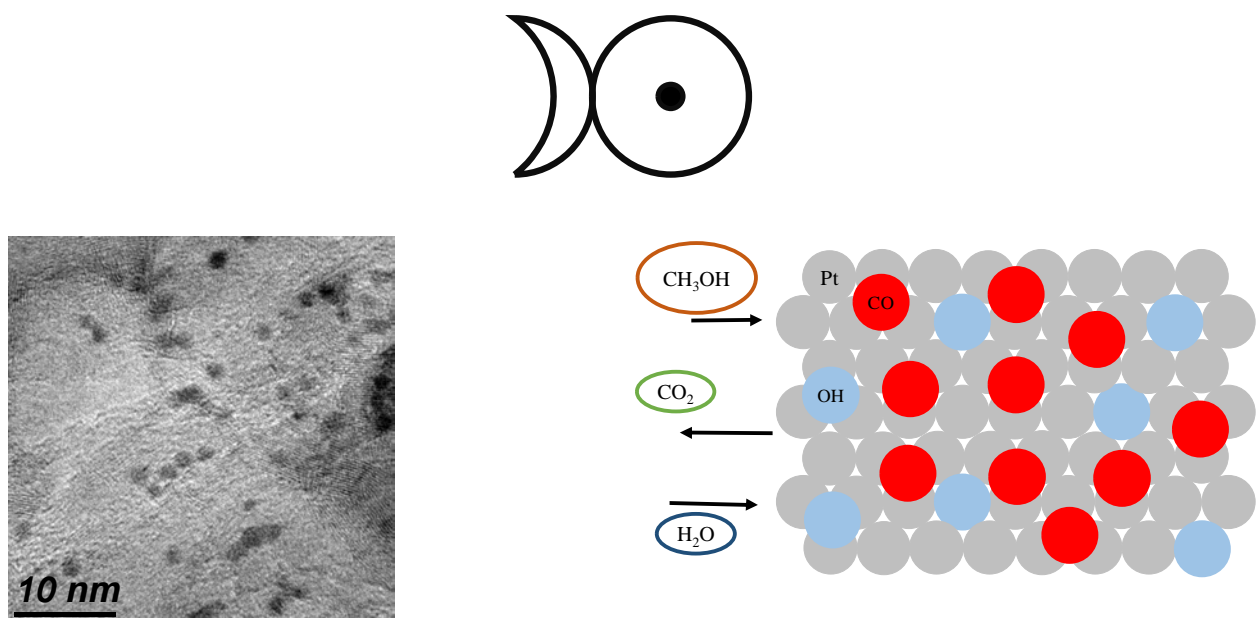


Figura 4. Representación de la adsorción y oxidación del analito en la superficie de las nanopartículas de Pt.

5. Metodología experimental

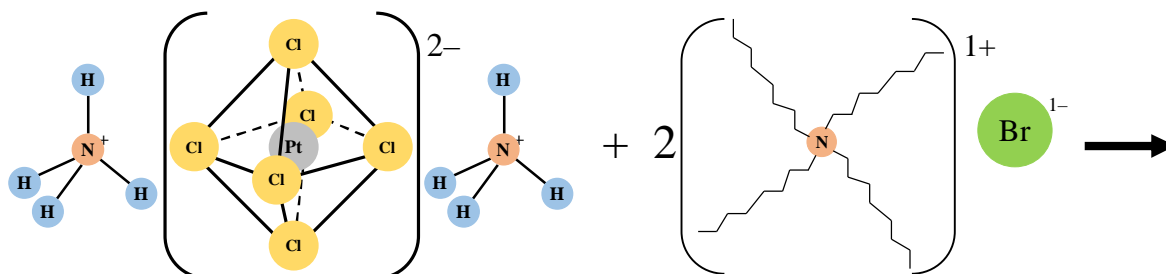
Se realizó una detallada revisión bibliográfica de temas afines al desarrollo de catalizadores de Pt–M/NTC (M = Mn, Fe, Co y Ni). Esto se hizo con la finalidad de recabar información de los nuevos métodos implementados en el desarrollo de proyectos de investigación afines. La revisión de literatura complementaria continuó hasta el fin del proyecto.

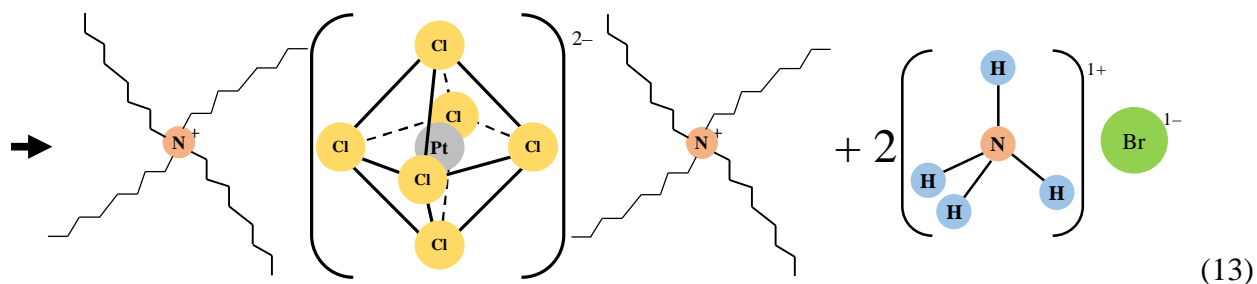
5.1. Reactivos químicos

Los reactivos para la síntesis del complejo de coordinación de Pt, los NTC, el depósito de nanopartículas Pt–M/NTC, fueron: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (hexacloroplatinato de amonio IV, 99%), TOAB (bromuro de tetraoctilamonio, 99%), $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (2–propanol, 99%), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ferroceno, 99%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (tolueno, 99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de manganeso (II) tetrahidratado, 99.99%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de hierro (II) tetrahidratado, 99.99%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de cobalto (II) hexahidratado, 99.99%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de níquel (II) hexahidratado, 99.99%), Nafion® 117 (solución 5 wt.%), adquiridos en Alfa Aesar. HF (ácido fluorhídrico, 35%), HNO_3 (ácido nítrico, 70%), NaBH_4 (boro hidruro de sodio, 99.999%), CH_3OH (metanol, 99.99%), H_2SO_4 (ácido sulfúrico, 98%), adquiridos en Sigma–Aldrich. Agua desionizada (sistema milli-Q, 18.2 mΩ).

5.2. Síntesis del complejo de coordinación de Pt

El $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$ se sintetizó mediante un intercambio de $[\text{NH}_4]^+$ del precursor de Pt, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, por el $[\text{TOA}]^+$ del precursor TOAB, como se muestra en la ecuación (13) [76]. Para esto, se prepararon dos soluciones: solución A, para la cual se disolvió 0.2 g (4.5×10^{-4} mol) de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ en 10 ml de agua desionizada. La solución B se preparó con 0.493 g (9.0×10^{-4} mol) de TOAB en 15 mL 2–propanol. Después, la solución A se agregó a la solución B gota a gota, la reacción finalizó hasta obtener una precipitación completa de $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$.





5.3. Síntesis de los NTC

Al sintetizar los NTC se utilizó el método de rocío pirolítico [77] (ver figura 5). Primero se preparó una solución 0.2 M de ferroceno (catalizador) en tolueno (fuente de carbono). Esta solución se alimentó a un nebulizador durante 30 min, utilizando como agente de arrastre Argón ($83.3 \text{ cm}^3/\text{s}$). Posteriormente, la mezcla se alimentó a un tubo Vycor® ($D_{\text{in}} = 9 \text{ mm}$ y $L = 23 \text{ cm}$) dentro de un horno tubular (Thermolyne 1200) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de 30 min de reacción se obtuvieron NTC en la pared interior del tubo Vycor®. Los NTC se trataron con ácido fluorhídrico para remover los residuos de silicio provenientes del tubo Vycor®, posteriormente fueron tratados con ácido nítrico concentrado por 12 h a reflujo, para su purificación. Luego se lavaron con agua destilada, y por último se secaron a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

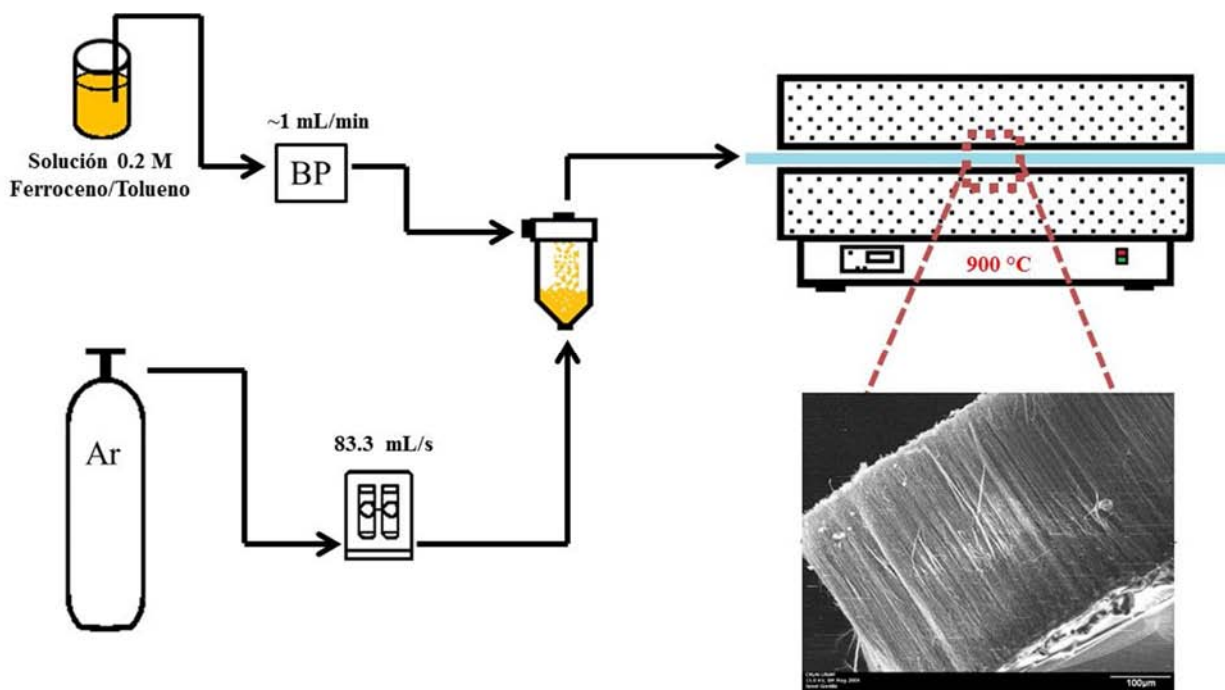


Figura 5. Diagrama de flujo del sistema de rocío pirolítico para la síntesis de NTC.

5.4. Síntesis de nanopartículas de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni) soportadas en NTC

La síntesis *in situ* de nanopartículas de Pt–M (M = Mn, Fe, Co y Ni, con relación atómica Pt:M, 1:0, 9:1, 4:1, 7:3, 3:2 y 1:1) sobre la superficie de los NTC (ver figura 6) se realizó de la siguiente manera [78,79]: primero se agregaron 25 mg de NTC a 25 ml de 2-propanol (solución 1), luego se dispersaron por 1 h en un baño ultrasónico. Después, 3.13×10^{-5} mol de precursor metálico se disolvieron en 5 ml de 2-propanol (solución 2), posteriormente esta solución se adicionó a la solución 1; la mezcla resultante se agitó en ultrasonido por 1 h hasta alcanzar una temperatura de 45 °C, enseguida se burbujó Ar por 20 min. Luego, 5 mL de una solución 30 mM de NaBH₄ (relación metal:NaBH₄ = 1:10, hidruro en exceso) se agregó gota a gota a la mezcla, la solución resultante permaneció en burbujeo de Ar por 2 h, dejándola en agitación por 12 h a temperatura ambiente. La mezcla obtenida se filtró, y lavó con agua desionizada y alcohol, finalmente el material fue secado a 70 °C durante 4 h.

A continuación se muestra la ecuación de la reacción química que ocurre en la deposición de las nanopartículas sobre los NTC.

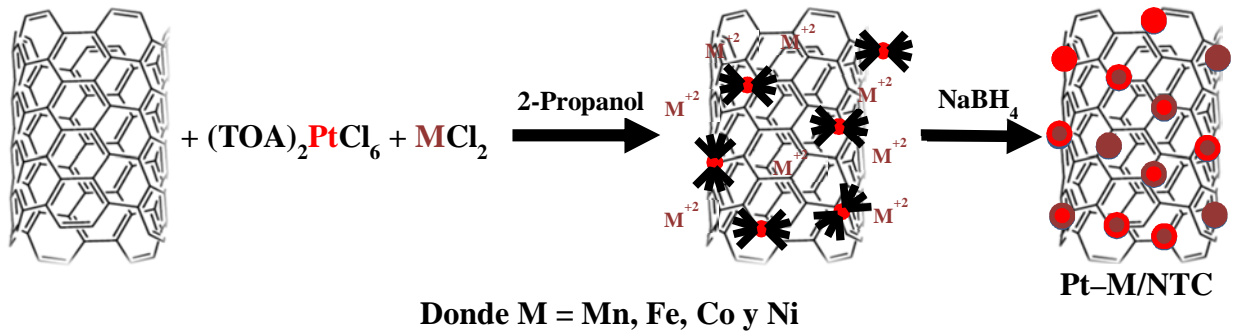
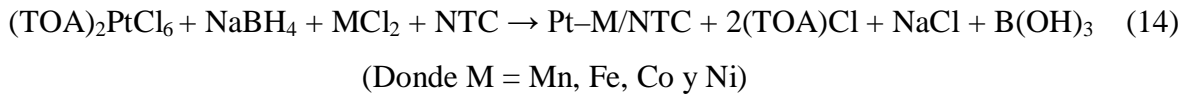


Figura 6. Procedimiento de síntesis de nanoestructuras bimetalicas de Pt soportadas en NTC.

La nomenclatura que se designó para nombrar a las nanoestructuras sintetizadas es la siguiente: S1, S2, S3 y S4, para las muestras que contienen Mn, Fe, Co y Ni, respectivamente, además la concentración se nombra mediante la adición de un “-”, seguido del número 1 para una concentración 10 at.% de metal M, un 2 para el 20 at.% de metal M y así hasta alcanzar 50 at.%.

5.5. Caracterización

El $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$ se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) usando un espectrómetro Perkin-Elmer 1605. Se preparó una pastilla de la muestra con KBr, la cual se analizó en un rango de número de onda de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, en el modo de absorbancia. Además, el complejo se caracterizó utilizando análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés, *thermogravimetric analysis*), utilizando un equipo TA-Instrument SDT 2920. Se depositaron 2 mg de muestra en un sustrato de Pt, el cual se calentó desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}$, con flujo de oxígeno.

Los NTC se caracterizaron por espectroscopía Raman usando un sistema J. Y. Horiba LabRam-HR en interface con un microscopio óptico Olympus y un láser de Ar (Olympus TH4-100, 20 mW a 532 nm). La morfología de los NTC se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, *scanning electron microscopy*), utilizando un microscopio JEOL JSM5300, operado a una aceleración de voltaje de 15 kV, en modo de electrones secundarios. Además, se realizó un análisis elemental mediante la utilización de un detector de rayos X por espectroscopía de energía dispersada (EDS, por sus siglas en inglés de *energy dispersive spectroscopy*). Las muestras se colocaron en una cinta de carbono conductora, la cual se introduce en la cámara del microscopio para su subsecuente estudio. Los NTC se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, *X-ray diffraction*) utilizando un equipo Phillips X'Pert (ánodo de Cu, radiación de $K\alpha$, $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$) con una fuente de 45 V y 40 mA. Los difractogramas se obtuvieron con un barrido $\theta/2\theta$ (geometría de Bragg-Brentano), cubriendo un ángulo de 2θ desde 10 a 40 grados. Dichos difractogramas se compararon con los registrados en la base de datos del centro internacional de archivos de difracción (ICCD, por sus siglas en inglés, *the international center for diffraction data*) de 2003 para determinar las fases cristalinas. Los NTC se colocaron en forma de hojas dentro del porta muestra, para su posterior análisis en el difractómetro. El tamaño de los nanotubos se investigó por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *transmission electron microscopy*), usando un microscopio JEOL 2010. Las muestras se dispersaron en propanol, colocando una alícuota en un grid de carbono, que posteriormente se introdujo en el microscopio para su caracterización.

Las nanoestructuras sintetizadas de Pt-M/NTC se caracterizaron por SEM, bajo las mismas condiciones descritas para los NTC. Las nanopartículas depositadas en NTC se analizaron por

XRD, bajo las mismas condiciones descritas para los NTC. Los difractogramas se obtuvieron con un barrido $\theta/2\theta$ (geometría de bragg–Brentano) cubriendo un ángulo 2θ desde 20 a 70 grados. Dichos difractogramas se compararon con los registros en la base de datos ICDD de 2003 para determinar las fases cristalinas. El tamaño de partícula de las nanopartículas depositadas en los NTC se estudió por TEM, usando un microscopio JEOL 2010. Las imágenes fueron obtenidas en el modo de campo claro (brighth field). Además, las muestras se caracterizaron por TGA, utilizando un TA–Instrument SDT 2920. Se depositaron 2 mg de muestra en un sustrato de Pt, el cual se calentó desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C, con flujo de oxígeno.

La evaluación electroquímica de los catalizadores se realizó en un potencióstato/galvanostato marca Autolab modelo FRAM 302N, usando una celda electroquímica de tres electrodos, uno de carbono vítreo modificado con los nanomateriales como electrodo de trabajo, un electrodo de Pt como contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Los estudios electroquímicos se realizaron por voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés, *cyclic voltammetry*) y cronoamperometría (CA, por sus siglas en inglés, *chronoamperometry*), todas las mediciones se realizaron a 25 °C. Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se pulió mecánicamente (1–0.05 μm , Buehler) y se lavó con agua desionizada en un baño de ultrasonido, para remover las impurezas. Antes de la reacción de electro–oxidación de metanol la superficie del electrodo de trabajo se limpió en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturado con Ar, realizando 30 ciclos de CV en un intervalo potencial desde –0.5 a 1.0 V (Ag/AgCl) con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s [25,80]. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de electro–oxidación de metanol por CV, en una solución 0.5 M de H_2SO_4 + 1.0 M de MeOH saturada con Ar. Los voltamogramas cíclicos fueron obtenidos a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s en un intervalo de potencial desde –0.15 a 1.0 V (Ag/AgCl), por 30 ciclos [80–82]. El estudio de los catalizadores en la reacción de electro–oxidación de metanol por CA se realizó en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H_2SO_4 saturada con Ar a un potencial de 500 mV (Ag/AgCl) por un período de 50 min [82].

5.6. Preparación de electrodos

Para la preparación de los electrodos de trabajo [83] (ver figura 7), se preparó una dispersión, a partir de 1 mg de catalizador (Pt-M/NTC) en 500 μL de etanol. La dispersión se colocó en un

baño de ultrasonido con hielo por 2 minutos. Una vez dispersado el catalizador, se depositó una alícuota de 10 μL sobre el electrodo de carbono vítreo (3 mm de diámetro) previamente pulido con alúmina (Buehler, 1–0.05 μm). El solvente se evaporó a 40 $^{\circ}\text{C}$ para luego colocar una alícuota de 5 μL Nafion® 117 (solución 5 wt.% de Nafion® 117 en alcohol) y el solvente excedente se evaporó a 40 $^{\circ}\text{C}$. Los electrodos de trabajo preparados contienen una carga metálica de 2.9×10^{-4} , 2.6×10^{-4} , 2.3×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 1.7×10^{-4} , 1.4×10^{-4} mmol de Pt/cm^2 , para un radio molar de Pt:M, 1:0, 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 1:1, respectivamente.

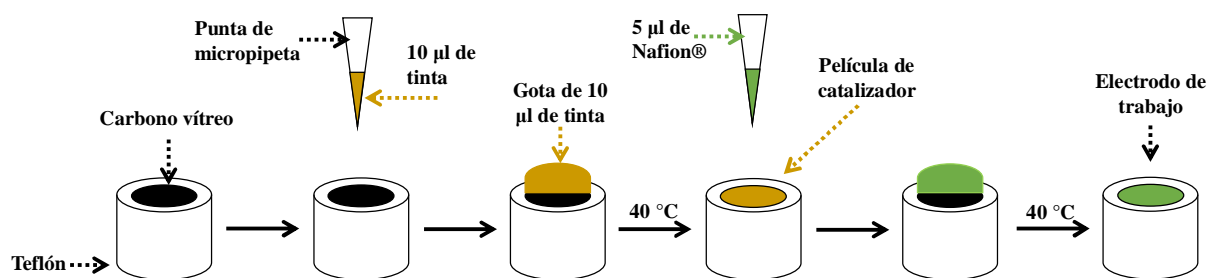


Figura 7. Procedimiento de preparación de electrodos de trabajo.

6. Resultados y discusiones

6.1. Complejo de coordinación de Pt, $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$

6.1.1. Estudio de FT-IR

En la figura 8 se muestra el espectro de infrarrojo correspondiente a la estructura del $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$, además las frecuencias de infrarrojo detectadas para el complejo de coordinación se resumen en la Tabla 2, así como sus correspondientes modos de vibración. El espectro de IR del $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$ presenta cuatro modos de vibración atribuidos al grupo TOA a 725, 1481, 2853, and 2924 cm^{-1} . La banda observada a 725 cm^{-1} corresponde al modo de vibración tipo balanceo (o tipo mecedora) de la cadena CH_2 . La banda observada a 1481 cm^{-1} se atribuye a un modo de vibración asimétrico tipo tijera del C-H del $\text{CH}_2\text{-N}^+$. Las bandas observadas a 2853 y 2924 cm^{-1} se atribuyen a modos de vibración simétricos y asimétricos de C-H₂, respectivamente, debido a las vibraciones de estiramiento del grupo metileno (CH_2) del TOA. Las bandas son muy similares a las obtenidas para la molécula de TOAB [84].

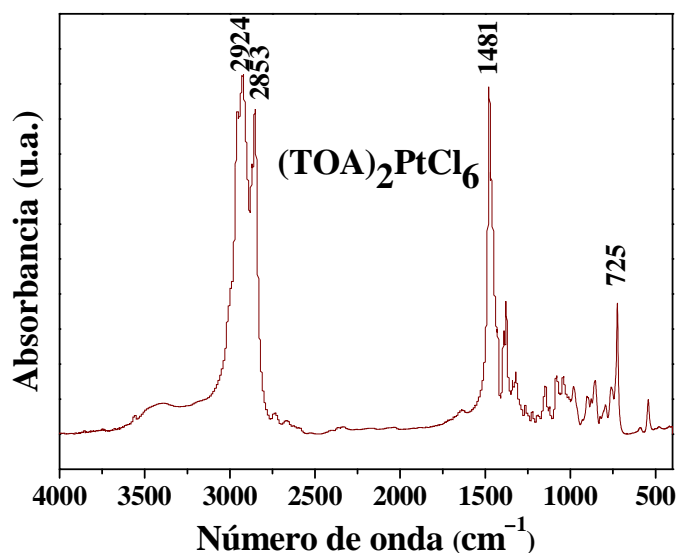


Figura 8. Espectro de FT-IR del complejo de coordinación de Pt, $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$.

Tabla 2. Frecuencias de FT-IR observadas en el complejo de coordinación de Pt, $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$.

Compuesto	Frecuencias FT-IR (cm^{-1})			
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{C-H})$ of $\text{N-(CH}_2)_4$	$\beta\text{-(CH}_2)$
$(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$	2924	2853	1481	725
TOAB [84]	2925	2859	1458	714

6.1.2. Análisis de TGA

La figura 9 muestra la descomposición térmica de la sal $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$ y en la Tabla 3 se muestra un resumen de las pérdidas de peso detectadas en cada paso de la descomposición del complejo de coordinación. Se pueden distinguir dos pérdidas de peso importantes entre 240–350 °C y 350–480 °C. La primera caída se atribuye a la descomposición térmica de $8(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{CH}_2)$ con una pérdida de peso de 66 wt.% (pérdida teórica, 66 wt.%). La segunda pérdida de peso se atribuye a la eliminación de $2\text{NH}_4\text{Cl}$ y dos moléculas de cloro (2Cl_2) que suman una disminución del 16 wt.% en peso (pérdida teórica, 18 wt.%). El residuo obtenido queda en forma de PtO_2 , correspondiéndole un peso del 18 wt.% (residuo teórico, 17 wt.%), sugiriendo que el Pt se encuentra en estado de oxidación IV. La discrepancia de las pérdidas de peso entre el valor teórico y el experimental fue de -1.0 wt.%, debido a la posible presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ que no reaccionó con el TOAB.

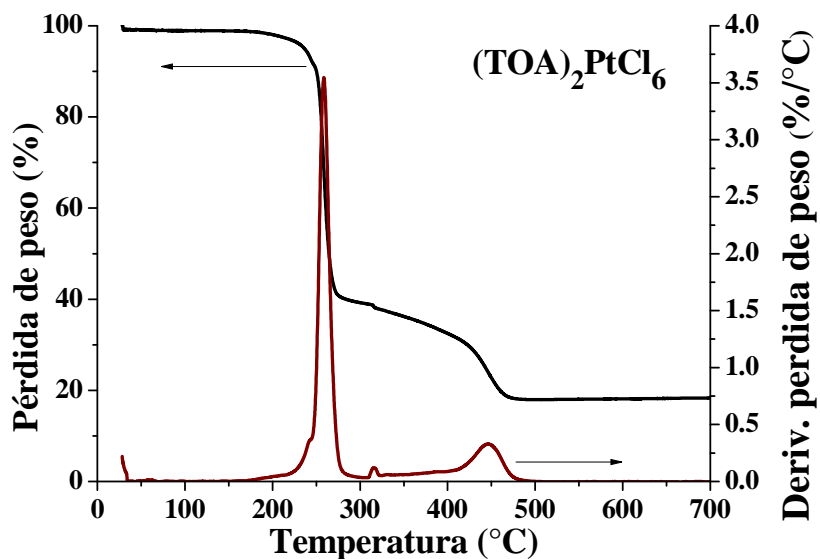


Figura 9. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno del complejo de coordinación de Pt, $(\text{TOA})_2\text{PtCl}_6$. Curvas de pérdida de peso y su primera derivada.

Tabla 3. Análisis de TGA para la descomposición del complejo de coordinación de Pt, (TOA)₂PtCl₆, en atmósfera de oxígeno.

(TOA) ₂ PtCl ₆	
$T_1(^{\circ}\text{C})$	240–350
Δw_1 , wt.% (Exp.)	66
Δw_1 , wt.% (Teor.)	66
Asumiendo pérdida	8(CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂)
$T_2(^{\circ}\text{C})$	350–480
Δw_2 , wt.% (Exp.)	16.0
Δw_2 , wt.% (Teor.)	18.0
Asumiendo pérdida	2Cl ₂ + 2NH ₄ Cl
$\Sigma \Delta w$, wt.% (Exp.)	82.0
Residuo, wt.% (Exp.)	18.0
Residuo, wt.% (Teor.)	17.0
Asumiendo residuo como PtO ₂	

6.2. Nanotubos de carbono, NTC

6.2.1. Análisis de espectroscopia Raman

En la figura 10 se muestran los espectros obtenidos por espectroscopia Raman de los NTC crudos (color negro) y purificado (color tinto), donde se pueden observar dos prominentes picos a 1587 y 2703 cm⁻¹, y un pico débil registrado a 1361 cm⁻¹. El pico a 1587 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de los enlaces de átomos de carbono con transición electrónica sp², la cual se denomina comúnmente como banda G de primer orden y corresponde a las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono [85]. El pico pequeño a 1361 cm⁻¹ es resultado de las vibraciones de los átomos de carbono con enlaces libres en planos desordenados, esta banda se denomina D [85]. El pico registrado a 2703 cm⁻¹ es un sobretono de segundo orden armónico de la banda G, esta banda se denomina G' y la intensidad de este pico depende fuertemente del carácter metálico del nanotubo [86]. Valores bajos de la relación I_D/I_G nos indican que los NTC tiene mejor calidad, es decir, menor número de defectos estructurales. La relación I_D/I_G obtenida para los NTC crudos y purificados fue de 0.28 y 0.34, respectivamente. Estos valores altos de I_G/I_D se deben a la presencia de carbón amorfo y defectos en los NTC purificados, como resultado del tratamiento ácido al que fueron sometidos [87].

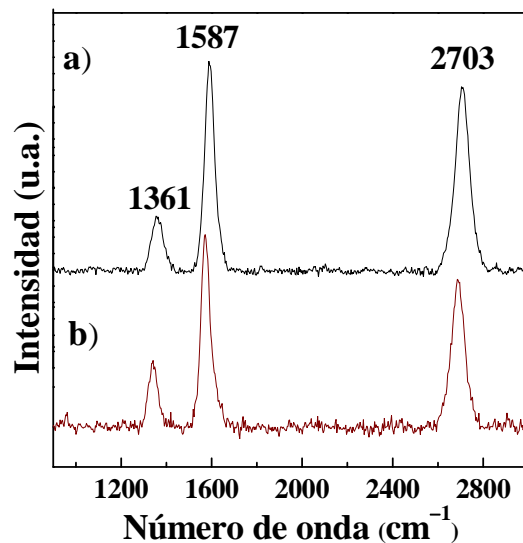
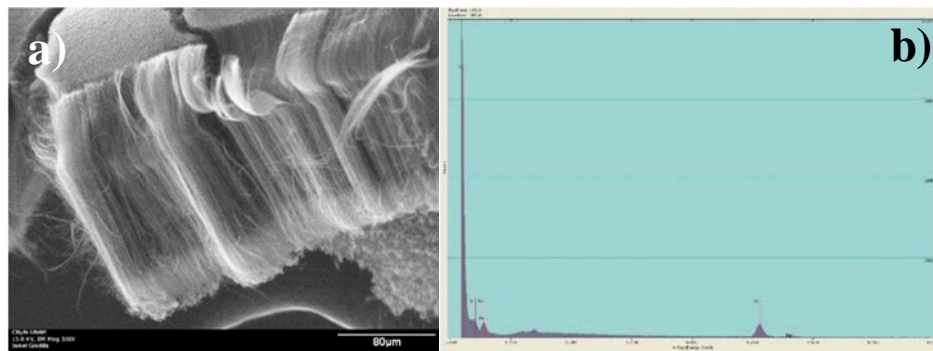


Figura 10. Análisis de espectroscopia Raman de los NTC: a) NTC crudos, b) NTC purificados después del tratamiento con HNO_3 .

6.2.2. Estudio de SEM y EDS

La figura 11 muestra los resultados obtenidos de los estudio de SEM y EDS de los NTC crudos y purificados. Las figuras 11a) y 11c) muestran las imágenes de los NTC crudos y purificados, respectivamente, en las que se observa una gran cantidad de morfologías en forma de varillas, las cuales poseen diámetros en el rango de nm y longitudes de varios μm . Las figuras 11b) y 11d) muestran los espectros de EDS adquiridos de los NTC crudos y purificados, respectivamente. En la figura 11b) se observa la presencia de trazas de Fe, las cuales desaparecen casi en su totalidad en la figura 11d), esto indica que el tratamiento ácido remueve casi la totalidad del hierro procedente de la síntesis.



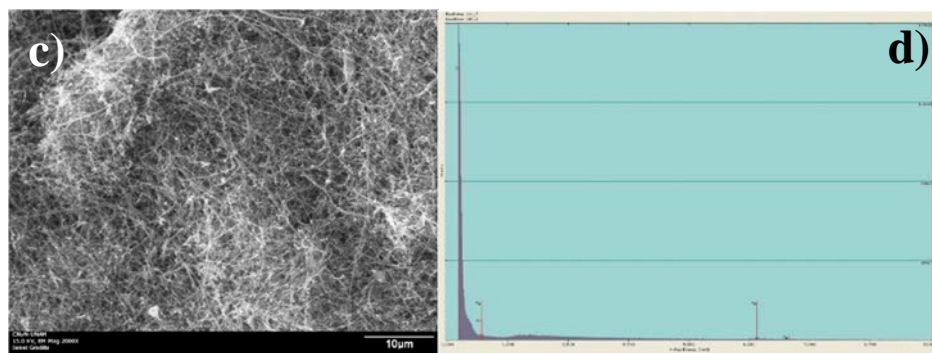


Figura 11. Imágenes de SEM de los NTC, a) imagen de los NTC crudos; b) espectro de EDS de los NTC crudos; c) imagen de los NTC purificados; d) espectro de EDS de los NTC purificados.

6.2.3. Estudio de XRD

La figura 12 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los NTC crudos (línea color negro) y purificados (línea color tinto). Estos muestran un pico de difracción a un ángulo de Bragg de 26.4° que corresponde al plano (002) del grafito, según el archivo No. 08-0415 reportado en la base de datos ICDD de 2003 [88]. Los patrones de los NTC son prácticamente idénticos, lo cual indica que su estructura cristalina permanece invariante después del tratamiento ácido.

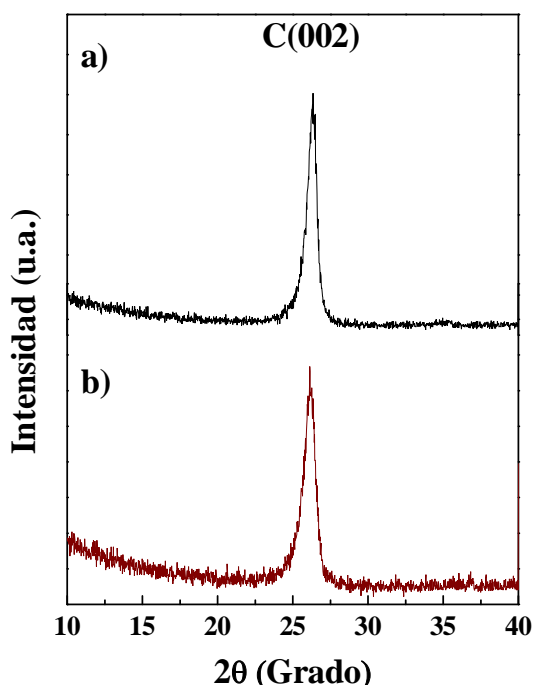


Figura 12. Patrones de XRD de los NTC: a) crudos; b) purificados.

6.2.4. Estudio de TEM

En la figura 13 se muestra las micrografías obtenidas por TEM de los NTC crudo (a–c) y purificados (d–f). Las micrografías a) y b) de la figura 13 nos muestran que los diámetros de los NTC crudos varían de 25 a 100 nm, además nos muestran que este material crece de manera uniforme en forma de tubo, con pocas imperfecciones superficiales. En la figura 13c) se aprecian los planos 002 pertenecientes a la estructura hexagonal de carbono. La región gris claro pertenece a carbón amorfo de la rejilla del portamuestras, mientras que la región más oscura muestra surcos que corresponden a las capas atómicas donde los NTC poseen estructura cristalina. Las figuras 13d–f), muestran nanotubos purificados a diferente escala, con imperfecciones ocasionadas por el tratamiento ácido. Si bien, el tratamiento ácido afectó levemente la superficie de los nanotubos originando defectos, se conservó la estructura cristalina del nanotubo como se observó por rayos X.

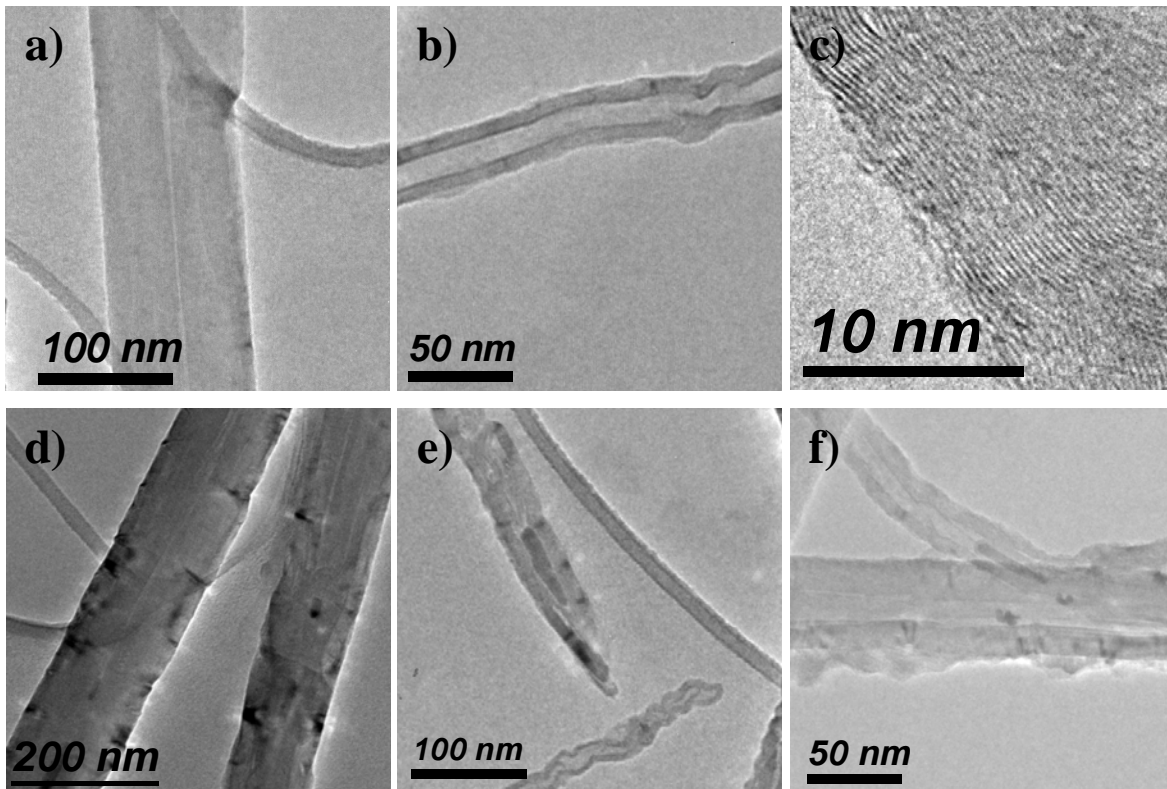


Figura 13. Imágenes de TEM de los diferentes NTC; a–c) NTC crudos; d–f) NTC purificados.

6.2.5. Análisis de TGA

La Figura 14 muestra las diferentes curvas obtenidas por análisis de TGA de los NTC crudos y purificados, mientras que los resultados de la descomposición térmica de la temperatura inicial

y final del proceso de oxidación así como la masa residual de las muestras, se resumen en la tabla 4. Los NTC crudos (línea color negro) comienzan su proceso de descomposición térmica a una temperatura de 460 °C, que finaliza alrededor de los 675 °C, donde la masa residual es de 10.57 wt.%. Ésta se atribuye a la presencia de Fe₂O₃ proveniente de la descomposición del ferroceno en el proceso de síntesis de NTC. Por otra parte, los NTC purificados (línea color rojo) inician su proceso de oxidación a 445 °C, el cual termina a una temperatura de 660 °C, resultando una masa residual de 0.76 wt.%. Los NTC purificados se oxidaron de una manera más efectiva en comparación a los NTC crudos, esto debido a que el proceso de purificación genera defectos en la superficie del NTC, lo cual promueve su descomposición térmica a más bajas temperaturas.

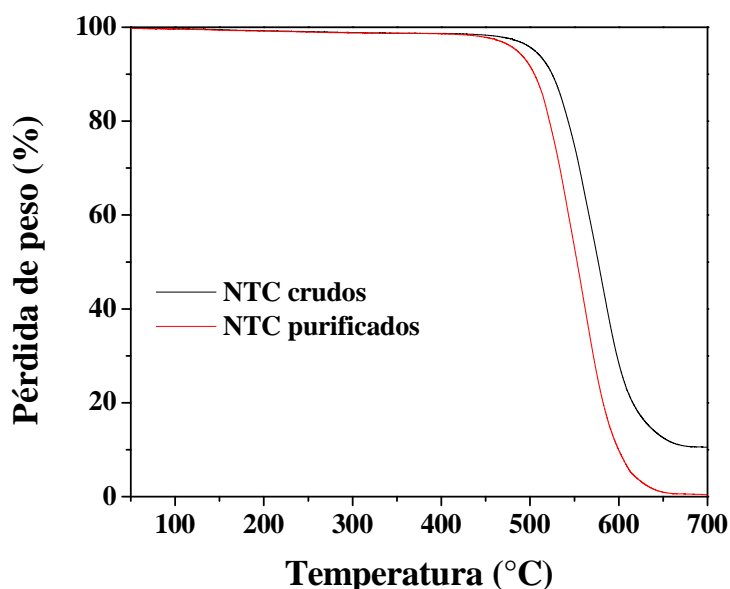


Figura 14. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas de NTC crudos y purificados.

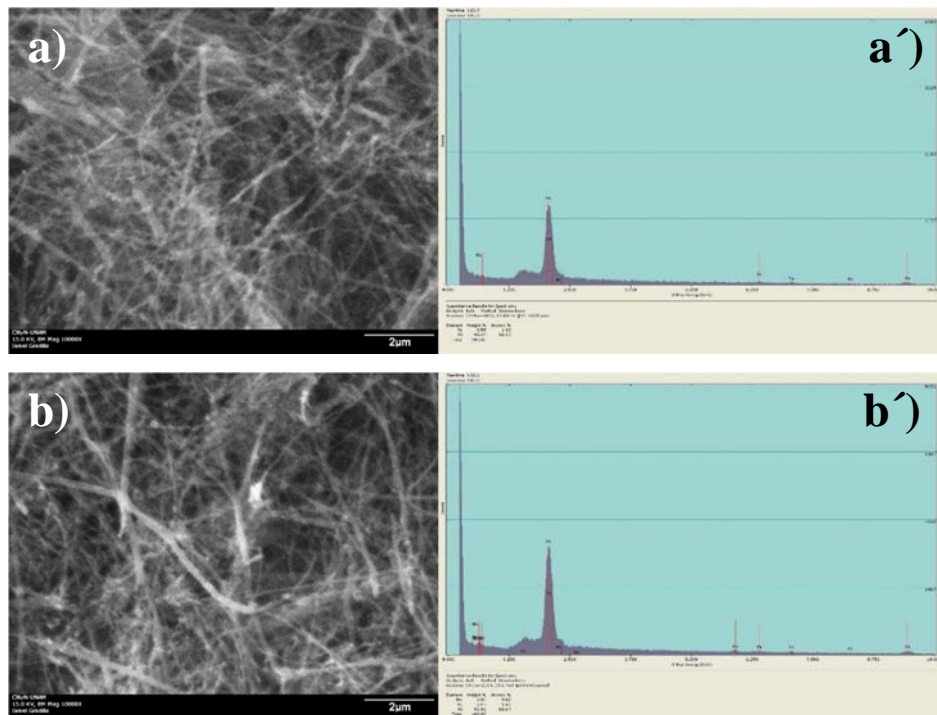
Tabla 4. Análisis de TGA para la descomposición de los NTC crudos y purificados, en atmósfera de oxígeno.

Muestra	T _{oxid} (°C) inicial	T _{oxid} (°C) final	Masa residual de Fe ₂ O ₃ (wt.%)
NTC crudos	460	675	10.57
NTC purificados	445	660	0.76

6.3. Sistemas $Pt_{100-x}Mn_x/NTC$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50), *SI*

6.3.1. Estudio de SEM y EDS

En la figura 15 se muestran los resultados de los estudios de SEM y EDS de las nanopartículas del sistema $Pt_{100-x}Mn_x/NTC$, denominado *SI*. Las imágenes nombradas como a) – f) (parte izquierda de la figura 15) corresponden a las micrografías obtenidas de SEM, las cuales muestran que la morfología del sistema es claramente en forma de varillas y que a pesar de las diferentes cargas de metal, mantienen su forma invariable, típica de los NTC. Las imágenes primadas nombradas como a') – f') (parte derecha de la figura 15) corresponden a los espectros EDS de las muestras del sistema *SI*, las cuales indican la presencia de Pt, Mn y trazas de Fe. Este último proveniente del precursor de Fe utilizado en la síntesis de NTC, después de someterlos al tratamiento de purificación, con el cual se logró remover más del 90% de Fe presente en los NTC crudos. En la tabla 5 se encuentra un resumen de las cuantificaciones atómicas de los elementos encontrados en las nanoestructuras del sistema *SI*. En esta se aprecia que la concentración de Mn incorporado en las nanopartículas de Pt tiene un error de 4% con respecto al valor teórico.



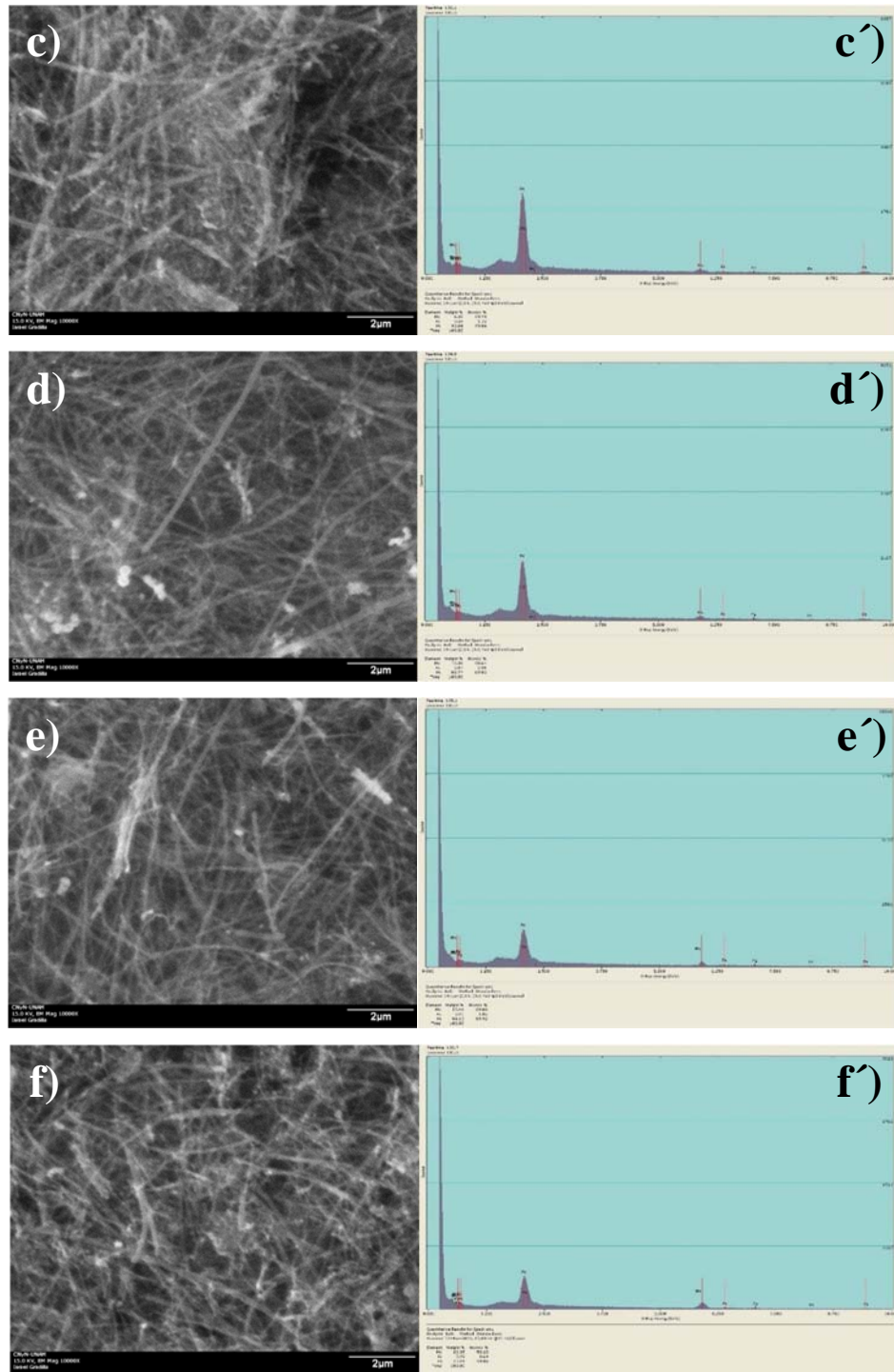


Figura 15. Análisis por SEM de las muestras *SI*: a) micrografía de *S0*, a') espectro de EDS de *S0*, b) micrografía de *SI-1*, b') espectro de EDS de *SI-1*, c) micrografía de *SI-2*, c') espectro de EDS de *SI-2*, d) micrografía de *SI-3*, d') espectro de EDS de *SI-3*, e) micrografía de *SI-4*, e') espectro de EDS de *SI-4*, f) micrografía de *SI-5*, f') espectro de EDS de *SI-5*.

Tabla 5. Composición química del sistema de muestras *SI*, obtenidas por EDS.

Muestra	Contenido at. %		
	Pt	Fe	Mn
<i>S0</i>	98.10	1.90	---
<i>SI-1</i>	99.67	1.51	9.82
<i>SI-2</i>	79.04	1.72	19.24
<i>SI-3</i>	69.03	2.36	28.61
<i>SI-4</i>	59.90	1.02	39.08
<i>SI-5</i>	49.08	0.64	50.28

En el apéndice I, las figuras 26, 33 y 40 (páginas 66, 77 y 88) muestran los resultados obtenidos de los estudios de SEM, imágenes a) – e), y EDS, imágenes primadas a) – e), de las nanopartículas de los sistemas *S2*, *S3* y *S4*, con sus respectivas concentraciones. En los estudios de SEM, se observa que la morfología de todos los sistemas es en forma de varillas, característica de los NTC, cuyas dimensiones son similares en todos ellos. Puede verse que los diámetros de las varillas son de varios nm y sus longitudes alcanzan algunos μm . Al comparar las micrografías de un mismo sistema donde sólo varía la concentración del metal adicionado al Pt, se tiene que la morfología permanece invariable en forma y dimensiones. Es decir, los NTC mantienen su morfología y dimensiones. En los estudios de EDS, se confirma la presencia de los elementos que son parte de los catalizadores, el carbono de los NTC, el material activo Pt y el metal incorporado (Fe, Co, Ni según sea el sistema). Se hace notar que en los estudios EDS de los sistemas distintos al de Pt–Fe, aparecen trazas de Fe, perteneciente al Fe presente en los NTC después del tratamiento de purificación, que permitió eliminar más 90% de Fe en los NTC crudos. Las tablas 9, 13 y 17, (véase apéndice I, páginas 66, 77 y 88) presentan la composición química de las muestras *S2*, *S3* y *S4* respectivamente. El contenido atómico de las muestras es correspondiente al contenido teórico, el porcentaje de error encontrado para las muestras fue de: 9% en *S2*, 8% en *S3* y 5% en *S4*. Se deduce que para la muestra *S2* se tuvo mayor porcentaje de error a causa de que ya contaba con Fe propio de los NTC purificados.

6.3.2. Estudio de XRD

En la figura 16 se muestran los patrones de XRD de los catalizadores del sistema *SI*. En los patrones de difracción se tienen picos de difracción a ángulos de Bragg de 39.8° , 46.2° y 67.5° , que corresponden a la difracción de los planos (111), (200) y (220) del Pt, según el archivo No. 04–0802 reportado en la base de datos ICDD de 2003 [89]. El pico de difracción que aparece al

ángulo de Bragg de 26.4° , corresponde al plano (002) del grafito, corroborado con el archivo No. 08-0415 reportado en la base de datos ICDD de 2003 [88].

En los patrones de difracción del sistema *SI*, no se observan picos de difracción característicos del Mn^0 u óxidos de Mn [90], por lo que es probable que los átomos de Mn se incorporaran a la estructura cristalina del Pt. Por otro lado, se observa que la intensidad de los picos de difracción característicos del Pt decrece cuando aumenta la concentración de Mn en los cristales de Pt, esto implica que el Mn y el Pt se encuentran en la misma estructura cristalina formando aleaciones bimetálicas. Y una mayor disminución en la intensidad de los picos de difracción se atribuye a que más átomos de Mn se incorporan en los cristales de Pt. Una observación importante es que cuando la concentración de Mn es del 40 at.%, el difractograma muestra un comportamiento propio de partículas muy pequeñas, pues los picos de difracción se ensancharon de forma considerable. Este hecho se confirma con el estudio de TEM realizado a la muestra, y visible en la figura 17e2). En la tabla 6 se presenta el listado de los tamaños de partícula calculados para los catalizadores $Pt_{100-x}-Mn_x$ soportados en NTC, los cuales se calcularon del pico (111) del Pt, utilizando la ecuación de Scherrer [91].

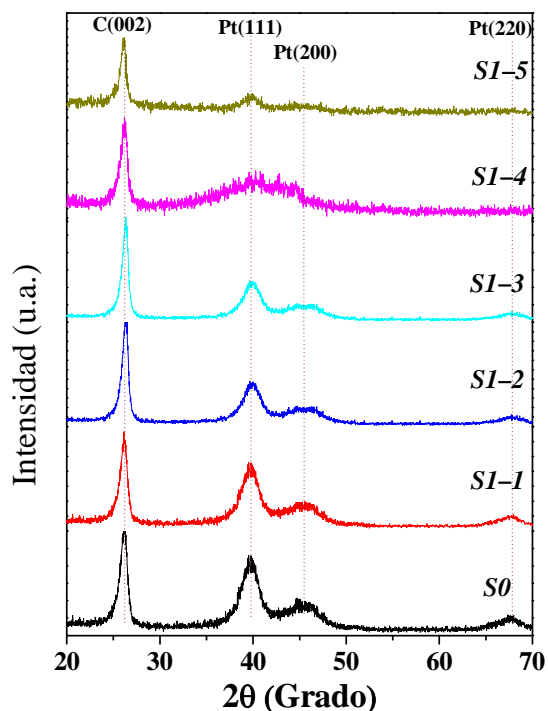
$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (16)$$

Dónde: d , representa el diámetro promedio de partícula en nm; λ , es la longitud de onda de la radiación de rayos-X (Cu $K\alpha$, $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$); θ y B , son la posición angular y el ancho de pico medio, para el pico de difracción del plano (111) del Pt, respectivamente.

Se obtuvo un tamaño promedio de partículas de 3.5, 3.3, 3.1, 3.0, 1.5 y 2.7 nm para las muestras *S0*, *S1-1*, *-2*, *-3*, *-4* y *-5*, respectivamente. Se observa que el incremento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula. Además el menor tamaño de partícula corresponde a la muestra *S1-4* con tamaño de partícula de 1.5 nm.

En las figuras 27, 34 y 41 (véase apéndice I, páginas 67, 78 y 89) se exhiben las colecciones de patrones de difracción de las muestras *S2*, *S3* y *S4* respectivamente. En cada uno de estos aparecen en los ángulos de Bragg los picos característicos de: el grafito a 26.4° correspondiente al plano (002) [88], y del platino a 39.8° , 46.2° y 67.5° , que corresponden a la difracción de los planos (111), (200) y (220) respectivamente [89]. En cada sistema se observa que la intensidad de los picos difractados correspondientes al Pt disminuye al incrementar la carga del metal, esto es atribuible a que mayor número de átomos de metal incorporado se introduce en los cristales de

Pt, manteniendo la estructura cristalina propia del Pt y formando aleaciones bimetálicas. Cuando la concentración de Fe y Ni, fue de 40 at.% el patrón de difracción mostró un considerable ensanchamiento para los picos correspondientes al Pt, comportamiento característico de tamaños de partícula en escala nanométrica. Por lo que se presume que a esta concentración las



nanopartículas son de alrededor de 2 nm. Este comportamiento lo presentó el sistema Pt–Co cuando la concentración del metal incorporado fue de 50 at.%. En las tablas 10, 14 y 18 (véase apéndice I, páginas 70, 81 y 92) se presentan los listados de los tamaños de partícula calculados para los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, respectivamente, los cuales se calcularon del pico (111) del Pt, utilizando la ecuación de Scherrer [91].

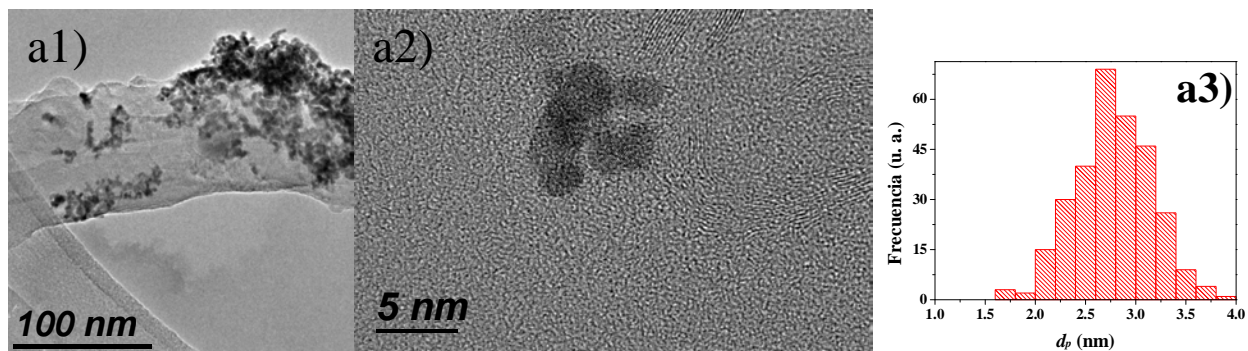
Figura 16. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *SI*.

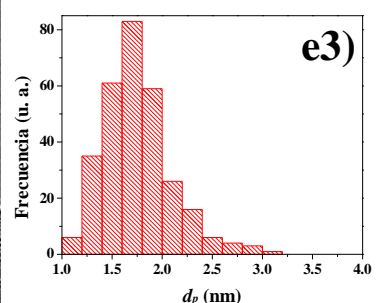
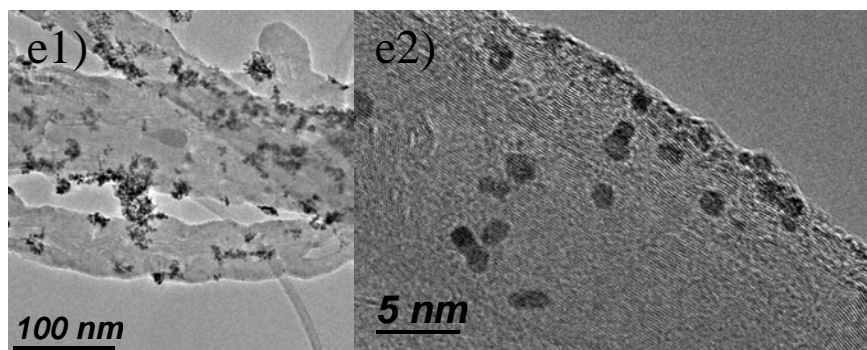
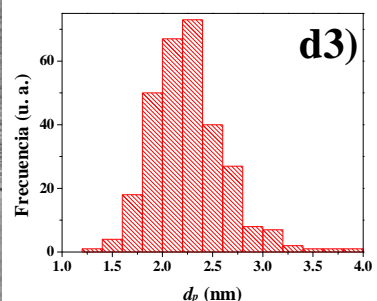
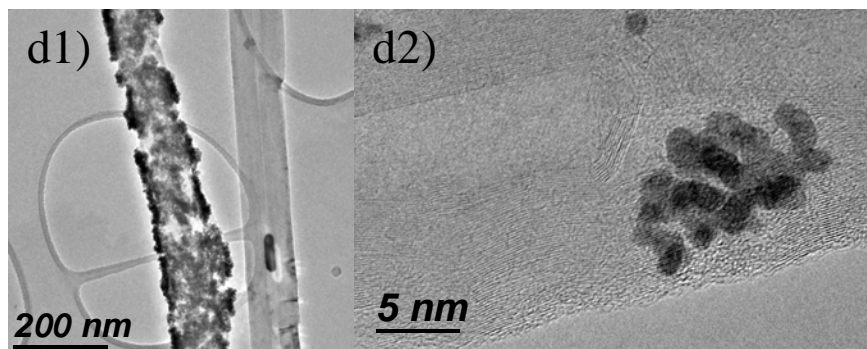
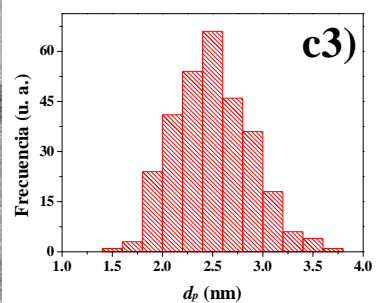
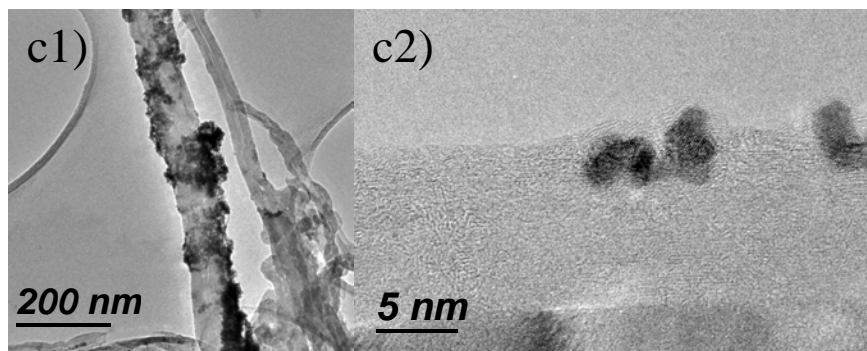
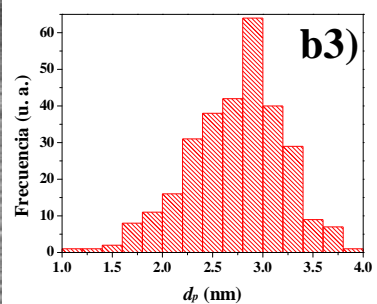
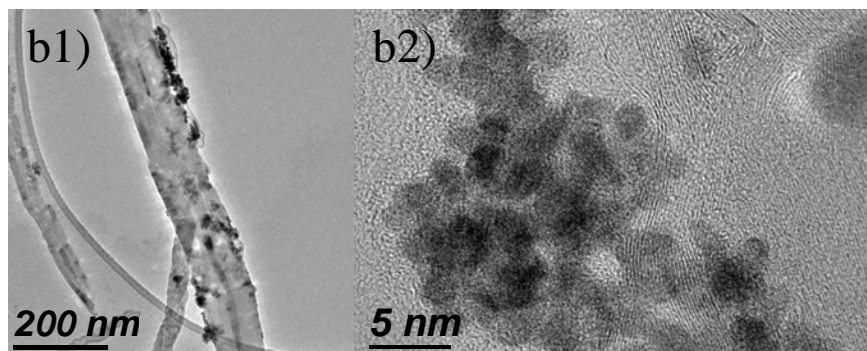
6.3.3. Estudio de TEM

La figura 17 muestra los resultados obtenidos por TEM de las nanopartículas del sistema *SI*. Las imágenes a1) – f1) muestran micrografías de baja amplificación, donde se observan nanopartículas depositadas en la pared externa de los NTC. Las imágenes a2) – f2) muestran micrografías de alta amplificación donde se observan nanopartículas con morfología esférica depositadas en los NTC. Las imágenes a3) – f3) muestran la distribución del tamaño de las nanopartículas, obtenida mediante un análisis estadístico (véase tabla 6) utilizando el programa Digital Micrograph (Gatan, Inc.). Para asegurar que el tamaño de nanopartículas de los catalizadores sea representativo la muestra implicó medir más de 100 nanopartículas de las imágenes de TEM. Todas las muestras midieron menos de 4 nm. La distribución del tamaño de partículas de acuerdo con las imágenes de TEM y el análisis estadístico, presentaron una

distribución tipo campana de Gauss, obteniendo un tamaño promedio de partículas de 2.7, 2.7, 2.5, 2.2, 1.7 y 2.2 nm para cada una de las muestras *S0*, *S1-1*, *-2*, *-3*, *-4* y *-5*, respectivamente. Se observa que al incrementar la concentración de M en las nanopartículas de Pt, se genera una disminución del tamaño de partícula, lo cual corrobora los resultados obtenidos por XRD, donde se presenta un ensanchamiento de los picos con el aumento de la concentración de M debido a la disminución del tamaño de partícula. Además se observa que el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 40 at.%, este aspecto confirma que el ensanchamiento de los picos de difracción para esta muestra se debe al reducido tamaño de partícula, cuyo tamaño promedio fue de 1.7 nm.

Las figuras 28, 35 y 42 (véase apéndice I, páginas 69, 80 y 91) muestran los resultados obtenidos en la caracterización por TEM de las muestras *S2*, *S3* y *S4* respectivamente. Las imágenes a1) – e1) (a la izquierda) muestran micrografías de baja amplificación, donde se observan nanopartículas depositadas en la pared externa de los NTC. Las imágenes a2) – e2) (en el centro) muestran micrografías de alta amplificación donde se observan nanopartículas con morfología esférica depositadas en los NTC. Las imágenes a3) – e3) muestran la distribución del tamaño de las nanopartículas, obtenida mediante un análisis estadístico de más de 100 nanopartículas (véase tablas 10, 14 y 18, en apéndice I, páginas 70, 81 y 92), utilizando el programa Digital Micrograph (Gatan, Inc.). El tamaño promedio de partículas de acuerdo con las imágenes de TEM y el análisis estadístico fue menor a los 4 nm, presentando una distribución tipo campana de Gauss. Se observó que el tamaño menor de partícula corresponde a las muestras *S2* y *S3* cuya concentración es de 40 at.%, y de 50 at.% para *S4*. Estas muestras presentaron un considerable ensanchamiento de los picos de difracción del Pt en los estudios de XRD debido al tamaño de partícula.





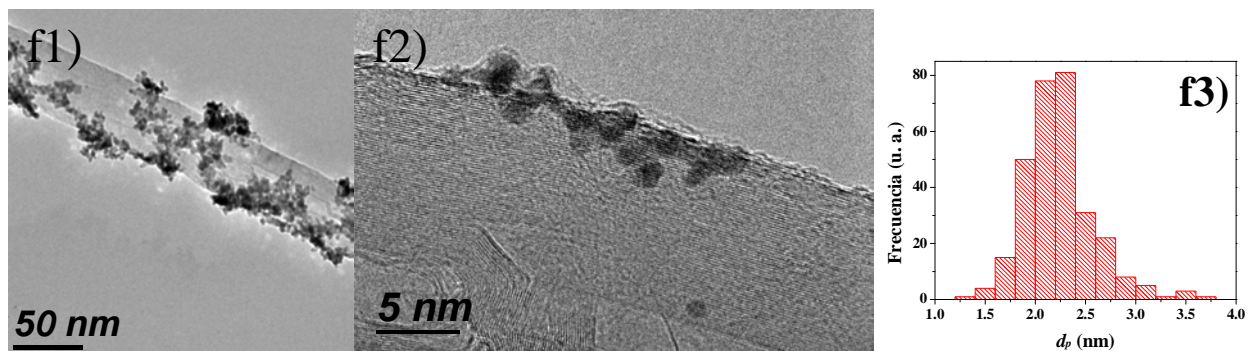


Figura 17. Análisis por TEM de los catalizadores *SI*: a1) micrografía de baja amplificación de *S0*, a2) micrografía de alta amplificación de *S0*, a3) análisis estadístico de *S0*, b1) micrografía de baja amplificación de *SI-1*, b2) micrografía de alta amplificación de *SI-1*, b3) análisis estadístico de *SI-1*, c1) micrografía de baja amplificación de *SI-2*, c2) micrografía de alta amplificación de *SI-2*, c3) análisis estadístico de *SI-2*, d1) micrografía de baja amplificación de *SI-3*, d2) micrografía de alta amplificación de *SI-3*, d3) análisis estadístico de *SI-3*, e1) micrografía de baja amplificación de *SI-4*, e2) micrografía de alta amplificación de *SI-4*, e3) análisis estadístico de *SI-4*, f1) micrografía de baja amplificación de *SI-5*, f2) micrografía de alta amplificación de *SI-5*, f3) análisis estadístico de *SI-5*.

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *SI*, por XRD y TEM.

Muestra	d_p DRX (nm)	d_p TEM (nm)
<i>S0</i>	3.5	2.7 ± 0.4
<i>SI-1</i>	3.3	2.7 ± 0.5
<i>SI-2</i>	3.1	2.5 ± 0.4
<i>SI-3</i>	3.0	2.2 ± 0.4
<i>SI-4</i>	1.5	1.7 ± 0.3
<i>SI-5</i>	2.7	2.2 ± 0.4

6.3.4. Análisis de TGA

La figura 18 muestra las diferentes curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis TGA de los catalizadores del sistema *SI*. En la tabla 7 se resumen los resultados obtenidos de la descomposición térmica de los catalizadores durante el proceso de oxidación. La muestra *S0* (línea color negro) comienza su proceso de descomposición térmica a una temperatura de 348 °C, que finaliza alrededor de los 520 °C, donde la masa residual es de 19.88 wt.%. Ésta se atribuye a la presencia de Pt, procedente de las nanopartículas soportadas en los NTC. Por otra

parte, *SI-1* (línea color rojo) inicia su proceso de oxidación a 337 °C, el cual termina a una temperatura de 575 °C, resultando una masa residual de 18.60 wt.%. La muestra *SI-2* (línea color azul) comienza su proceso de oxidación a 351 °C y termina de oxidarse a una temperatura de 587 °C; se obtiene una masa residual de 16.48 wt.%. La muestra *SI-3* (línea color cian) empieza su proceso de oxidación térmica a 357 °C, finalizando a 600 °C, resultando una masa residual de 15.65 wt.%. La muestra *SI-4* (línea color magenta) inicia su proceso de oxidación a 362 °C, finalizando a una temperatura de 613 °C, resultando una masa residual de 14.54 wt.%. Por último, la muestra *SI-5* (línea color ocre) inicia su proceso de oxidación a 369 °C, el cual termina a una temperatura de 625 °C, resultando una masa residual de 12.97 wt.%. Los residuos obtenidos en los sistemas *SI* se atribuyen a la presencia de Pt y Mn, de las nanopartículas depositadas en los NTC.

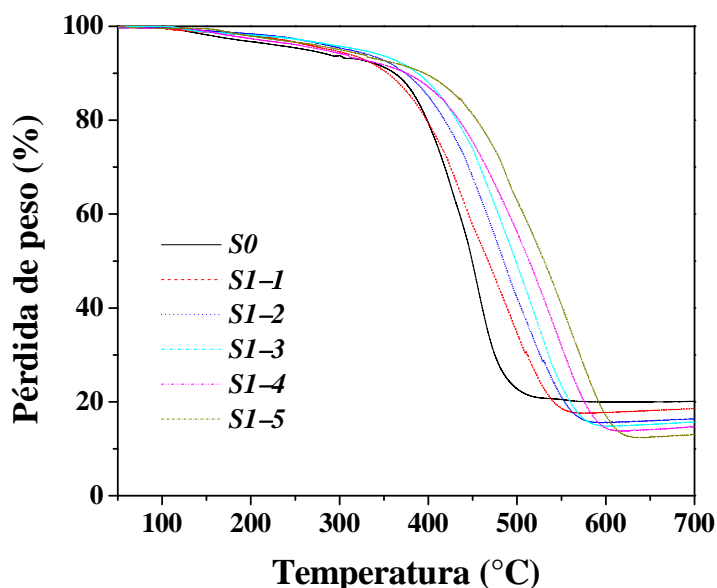


Figura 18. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *SI*.

Tabla 7. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *SI*, en atmósfera de oxígeno.

Muestra	T _{oxid} (°C) Inicial	T _{oxid} (°C) Final	Masa residual (wt.%)
<i>S0</i>	348	520	19.88
<i>SI-1</i>	337	570	18.55
<i>SI-2</i>	351	584	16.37
<i>SI-3</i>	357	595	15.66
<i>SI-4</i>	362	613	14.55
<i>SI-5</i>	369	627	13.07

En las figuras 29, 36 y 43 (véase Apéndice I, páginas 71, 82 y 93) se muestran los perfiles de las curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis TGA de los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, respectivamente. En las tablas 11, 15 y 19 (véase Apéndice I, páginas 71, 82 y 93) se resumen los resultados obtenidos de la descomposición térmica de los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, durante el proceso de oxidación, respectivamente. En las figuras se observa que existe una tendencia entre la concentración de M en las nanopartículas de Pt y la temperatura de inicio del proceso de oxidación de los NTC. Al aumentar la concentración de M se genera un incremento en la temperatura inicial de la descomposición térmica de los NTC, éste comportamiento es generalizado para todos los sistemas. Las nanopartículas se vuelven más afines a las especies O adsorbidas en la superficie porque la velocidad de transferencia disminuye, por tanto, el proceso de oxidación se ve retrasado. También se observa que la velocidad de transferencia de especies O adsorbidas en la superficie de las nanopartículas depende del tipo de metal M incorporado, aumentando de la siguiente manera, Ni>Co>Mn>Fe.

El catalizador *S0* presentó mayor efectividad en la oxidación de los NTC debido a la adsorción de especies O en las nanopartículas de Pt, las cuales son transferidas a la superficie de carbono por el contacto de las nanopartículas de Pt y el NTC, lo cual se deriva en la formación de CO₂ [92,93].

6.3.5. Evaluación electroquímica

La figura 19 muestra los voltamogramas de CV de los catalizadores del sistema *S1* en medio ácido (0.5 M de H₂SO₄). Estos son similares a los obtenidos para Pt puro policristalino [94]. En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, presentada en el intervalo de potencial (E) de -0.15 a 0.1 V (Ag/AgCl), se observa que al incrementar la concentración de Mn en las nanopartículas de Pt se promueve un aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbido en la superficie de los catalizadores, y también se produce el desvanecimiento de los picos de adsorción/desorción fuerte y débil de hidrógeno. Esto es debido a la interacción de átomos de Mn con los átomos de Pt, lo cual causa cambios en la estructura electrónica de la superficie de las nanopartículas de Pt, originando que los catalizadores *S1* presenten una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno, en comparación con *S0* (Pt puro). Estos cambios en la estructura electrónica de la superficie modifican la fuerza de adsorción/desorción del hidrógeno en las nanopartículas de Pt [95]. En la región de adsorción de especies OH, en el

intervalo de E de 0.6 a 1.0 V (Ag/AgCl), se observa que un aumento en la concentración de Mn en las nanopartículas de Pt, incrementa la densidad de corriente como resultado de un aumento de la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas, lo cual afirma que las propiedades electrónicas de la superficie se han modificado, generando un mayor número de sitios de adsorción de especies OH en los catalizadores del sistema SI . Además, se observa que los catalizadores $SI-4$ y $SI-5$ inician la adsorción de especies OH a un E por debajo de los 0.6 V (Ag/AgCl), posiblemente por la presencia de aglomerados producto de la alta concentración de Mn en la superficie de las nanopartículas, la cual promueve una adsorción de especies OH a potenciales menores, aunque por otra parte, los aglomerados también podrían estarse disolviendo, generando un incremento de la densidad de corriente anódica. El catalizador $SI-4$ presentó la mayor densidad de corriente debido a la adsorción de hidrógeno y especies OH, entre los sistemas SI .

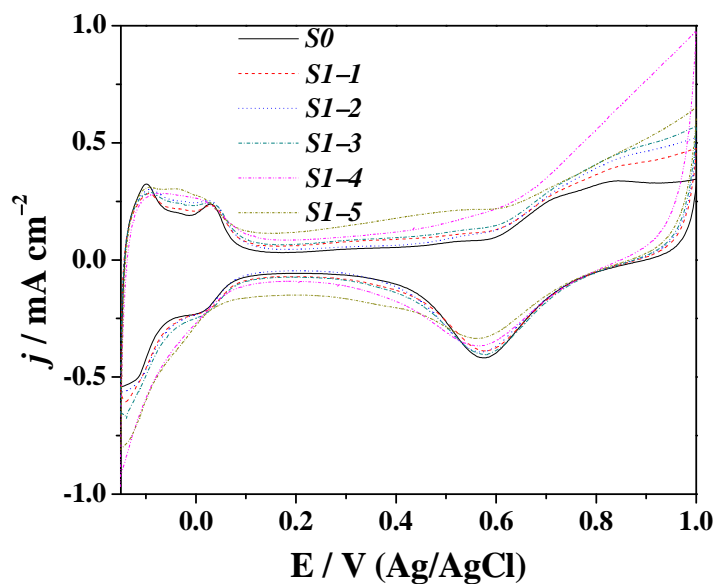


Figura 19. Voltamogramas de CV de los catalizadores SI en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturado con Ar, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Las figuras 30, 37 y 44 (véase Apéndice I, páginas 72, 83 y 94) muestran los voltamogramas de CV obtenidos de la limpieza de los catalizadores $S2$, $S3$ y $S4$, respectivamente. Estos presentan similar comportamiento a los voltamogramas obtenidos por los catalizadores SI . En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, presentada en el intervalo de E de -0.15 a 0.1 V (Ag/AgCl), se observa que la adsorción de hidrogeno en la superficie de las nanopartículas de Pt

depende de la concentración y del tipo de metal incorporado, es decir, la adsorción de hidrógeno aumenta al incrementar la concentración del metal M en las nanopartículas; además la adsorción de hidrógeno se incrementa de la siguiente manera, $Fe > Ni > Mn > Co$. Debido a la interacción de átomos del metal M con los átomos de Pt, se producen cambios en la estructura electrónica de la superficie de las nanopartículas de Pt, generando sitios aptos para la adsorción de hidrógeno. En la región de adsorción de especies OH, en el intervalo de E de 0.6 a 1.0 V (Ag/AgCl), se observa que la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas de Pt depende de la concentración y del tipo de metal M incorporado; un aumento en la concentración de M en las nanopartículas de Pt, incrementa la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas, además la adsorción de especies OH disminuye de la siguiente manera, $Ni > Mn > Co > Fe$. También se puede ver que los catalizadores $S2$, $S3$ y $S4$ con concentraciones por arriba del 30 at.%, a excepción de $S4-3$, inician la adsorción de especies OH a un E por debajo de los 0.6 V (Ag/AgCl), posiblemente por una elevada concentración de metal M en la superficie de las nanopartículas de Pt, la cual promueve una adsorción de especies OH a más bajos potenciales. Por otra parte puede estar pasando que el metal M se esté disolviendo debido a la presencia de aglomerados en la superficies de las nanopartículas [96,97].

6.3.5.1. Reacción de electro-oxidación de metanol

La figura 20 muestra los voltamogramas de CV obtenidos de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores $S1$. En esta figura se observan dos picos de densidad de corriente, uno anódico y otro catódico, atribuidos a la reacción electro-oxidación de metanol y sus intermediarios en la superficie de las nanopartículas, cuando se llevan a cabo los barridos de potencial anódico y catódico, respectivamente [80]. En el barrido anódico se observa que al incrementar la concentración de Mn en las nanopartículas, disminuye el potencial del pico anódico (E_f), lo cual indica que se requiere menos energía para llevar a cabo la reacción de electro-oxidación de metanol. También se observa que la densidad de corriente del pico anódico (j_f) se incrementa conforme aumenta la concentración de Mn en las nanopartículas, hasta una proporción del 40 at.% de Mn (catalizador $S1-4$). En el barrido de potencial catódico se observa que hay una disminución de la densidad de corriente del pico (j_b) obtenido en el barrido catódico, atribuida a la electro-oxidación de intermediarios (especies carbonaceas) productos de la oxidación de metanol [80]. En la tabla 8 se presenta el resumen de los datos obtenidos de la

reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *SI*. De acuerdo con estos resultados, el catalizador *SI-4* muestra el mejor comportamiento catalítico en la reacción de electro-oxidación de metanol, registrando la mayor densidad de corriente anódica ($j_f = 31.24 \text{ mA/cm}^2$), con la segunda menor densidad de corriente catódica ($j_b = 17.76$), lo cual indica la electro-oxidación de pocos intermediarios. La relación entre las densidades de corriente anódica y catódica, j_f/j_b , nos indica el grado de conversión de especies carbonaceas, siendo el catalizador *S0*, el que presenta la mayor producción de especies carbonaceas durante la reacción de electro-oxidación de metanol, con una relación $j_f/j_b = 0.76$, mientras que el catalizador *SI-5* es el material que menos intermediarios oxida, obteniéndose un valor de $j_f/j_b = 1.77$. La relación j_f/j_b se incrementa conforme aumenta la concentración de Mn en las nanopartículas.

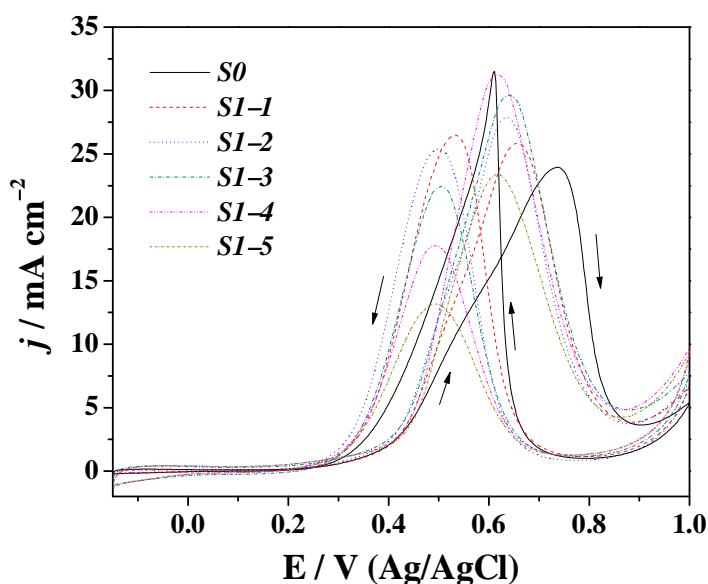


Figura 20. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *SI* realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

En las figuras 31, 38 y 45 (véase Apéndice I, páginas 73, 84 y 95) se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, respectivamente. En las tablas 12, 16 y 20 (véase apéndice I, páginas 74, 85 y 96) se resumen los resultados obtenidos de la electro-oxidación de metanol para los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, respectivamente. En los voltamogramas se observan dos picos de oxidación, los cuales se atribuyen a la electro-oxidación de metanol y la reacción de especies

carbonaceas intermediarias producidas en la oxidación de metanol, durante el barrido de **E** anódico y catódico, respectivamente. Durante el barrido de **E** anódico se observa que al incrementar la concentración del metal M en las nanopartículas de Pt, el potencial de pico anódico (E_f) disminuye, indicando, que la reacción de electro-oxidación de metanol es termodinámicamente más favorable a medida que se incorpora mayor contenido de Mn en las nanopartículas de Pt. Además, los voltamogramas muestran que la densidad de corriente del pico anódico (j_f) se incrementa conforme aumenta la concentración del metal M en las nanopartículas de Pt, obteniéndose la máxima densidad de corriente anódica a una concentración del 30 at.% para los catalizadores **S2**, **S3** y **S4**. Durante el barrido de potencial catódico se observa que la densidad de corriente máxima (j_b) atribuida a la electro-oxidación de especies intermediarias de carbón (especies carbonaceas) adsorbidas en la superficie de las nanopartículas [80], disminuye al incrementarse la concentración de M, en los catalizadores **S2**, **S3** y **S4**. De acuerdo con los resultados, los catalizadores con una concentración del 30 at.% de metal M, muestran el mejor comportamiento catalítico en la reacción de electro-oxidación de metanol, generándose una densidad de corriente anódica de 37.61, 36.51 y 33.07 mA/cm² para los catalizadores **S2**, **S3** y **S4**, respectivamente.

Tabla 8. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S1**.

Muestra	E_f / mV	j_f	E_b / mV	j_b	j_f/j_b	$\delta \times 10^2$ / %s ⁻¹
S0	736	23.95	611	31.53	0.76	2.90
S1-1	656	25.84	531	26.49	0.98	2.27
S1-2	636	27.88	501	25.38	1.10	1.93
S1-3	636	29.64	504	22.42	1.32	1.95
S1-4	617	31.24	493	17.76	1.76	1.86
S1-5	615	23.37	493	13.17	1.77	2.07

La Figura 21 muestra los perfiles de corriente obtenidos de los estudios de CA para la reacción de electro-oxidación de metanol a un **E** de 500 mV (Ag/AgCl), de los catalizadores **S1**. Se observa que las curvas presentan una disminución drástica de la densidad de corriente, en todos los casos. Esto debido a la desactivación de sitios activos de los materiales, los cuales, están siendo ocupados por los intermediarios carbonaceos de la reacción de electro-oxidación de metanol. Después de 500 s de reacción la densidad de corriente disminuye lentamente, lo cual, indica que los catalizadores se desactivan lentamente, es decir, se presenta una competencia por

los sitios activos entre las especies OH y carbonaceas. Además, se observa que la densidad de corriente depende de la concentración de M en las nanopartículas de Pt, donde el catalizador *SI-4* mostró la densidad de corriente más alta, para el sistema *SI*. Por otra parte, con los resultados de CA se determinó la velocidad de envenenamiento de los catalizadores, por medio de la siguiente relación [98]:

$$\delta = (di/dt)_{t>500s}/i_0 / s^{-1} \quad (17)$$

Dónde: i_0 , representa la densidad de corriente inicial; di/dt , es el cambio de la densidad de corriente respecto al tiempo, esta relación es válida para $t > 500$ s.

Los valores obtenidos de la velocidad de envenenamiento de los catalizadores *S0*, *SI-1*, *-2*, *-3*, *-4*, *-5*, fueron de 2.90, 2.27, 1.93, 1.95, 1.86, 2.07, $\times 10^{-2} \%s^{-1}$. Siendo *SI-4* el material con la menor tasa de desactivación. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por CV, donde *SI-4* presentó la actividad más alta de los sistemas *SI*, esto indica que este catalizador presenta buenas propiedades catalíticas para la reacción de electro-oxidación de metanol.

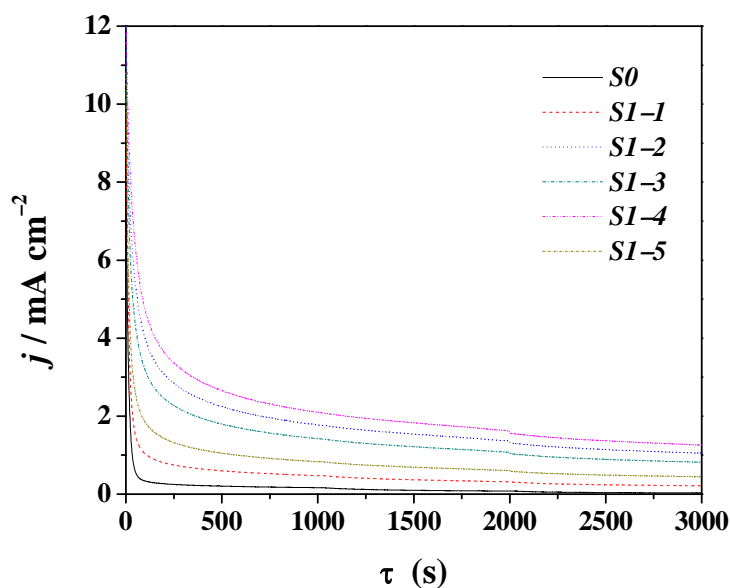


Figura 21. Perfiles de CA de la reacción de electro-oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *SI* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H_2SO_4 saturada con Ar, a 25 °C.

Las figuras 32, 39 y 46 (véase Apéndice I, paginas 75, 86 y 97) muestran los perfiles de los CA obtenidos de la reacción de electro-oxidación de metanol a un E de 500 mV (Ag/AgCl), para los catalizadores *S2*, *S3* y *S4*, respectivamente. En estas se observa que a bajos tiempos de

reacción los perfiles de las CA presentan una disminución drástica de la actividad, lo cual se atribuye a la desactivación de sitios activos de Pt, puesto que están siendo ocupados por las especies intermediarias presentes en la reacción, impidiendo el acceso de especies OH, generando así una pérdida de densidad de corriente en la reacción. Después de 500 s de reacción la densidad de corriente disminuye lentamente, en todos los casos, esto indica que se presenta una competencia por los sitios activos de la superficie en las nanopartículas de Pt por parte del metanol (y sus especies intermediarias) y las especies OH. Este comportamiento de los perfiles de CA indica que la reacción está llegando a un estado pseudo-estacionario, siendo los catalizadores con concentración del 30 at.% los que presentaron mejor comportamiento catalítico para los catalizadores **S2** y **S3**, y 40 at.% para los catalizadores **S4**.

6.4. Efecto de la incorporación de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt para la reacción de electro-oxidación de metanol

La figura 22 muestra la influencia de la concentración atómica del metal M en las j_f obtenidas, mostrando un comportamiento tipo volcán para cada uno de los sistemas. Este comportamiento en la actividad catalítica se atribuye a la modificación de la estructura electrónica de la superficie de las nanopartículas de Pt, que promueve el debilitamiento de la fuerza de enlace del CO en la superficie de Pt, lo cual permite catalizar eficientemente el CO_{ads} . Este es el paso limitante en el mecanismo de reacción de vía indirecta para la electro-oxidación de metanol [99]. Previos reportes coinciden con la hipótesis de que la oxidación electroquímica de metanol en superficies a base de Pt se lleva preferencialmente a través de la vía indirecta, donde el metanol se somete a una adsorción disociativa y deshidrogenación electroquímica para formar CO_{ads} ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) antes de proceder al paso final con la oxidación del CO_{ads} , el cual limita la velocidad de reacción [25]. Esta propuesta concuerda con la observación de que la actividad en la reacción mejora con el enriquecimiento de M en la superficie de las nanopartículas de Pt (válido para $M \leq 30$ at.%). Por lo tanto, se propone que el origen de la mejora en la actividad (lado izquierdo del volcán) se debe al debilitamiento del enlace del CO en el Pt, por la presencia de M en la superficie o subcapas en las nanopartículas. En base a lo anterior se normalizó la actividad de la reacción por unidad de área del electrodo para evaluar con más precisión la tendencia catalítica. Con ello se observa que la actividad aumenta monótonamente con el contenido de M. Para explicar la tendencia de la actividad de las nanopartículas de Pt con la superficie enriquecida con $M \geq 30$ at.% (lado derecho del volcán), la cual presenta una reducción de la actividad en la MOR, se propone que mayor concentración de M en la superficie, genera una disminución en la velocidad disociativa del metanol (proceso de adsorción/deshidrogenación). Ya que la probabilidad de formación de grupos de 3 átomos de Pt disminuye con el incremento de M sobre la superficie, por lo tanto decrece la habilidad de la superficie de disociar y deshidrogenar el metanol ($\text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt} + \text{OH}_{\text{ads}}\text{-M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$) [100]. Se observó que la concentración óptima para maximizar la actividad en la reacción de electro-oxidación de metanol se produce en las nanopartículas de Pt con 30 at.% de metal M en **S2**, **S3** y **S4**, para **S1** esto ocurre con 40 at.% de Mn. Este corrimiento de la actividad en **S1** se adjudica al

método de síntesis, el cual puede estar causando que menos átomos de Mn, se coloquen en la superficie de las nanopartículas de Pt [97].

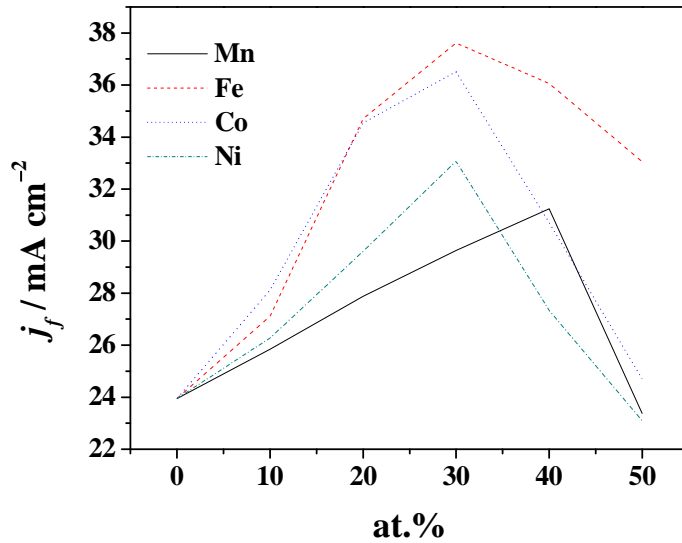


Figura 22. Dependencia de j_f respecto a la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

La figura 23 muestra la influencia de la concentración atómica del metal M en los E_f obtenidos en los sistemas *S1*, *S2*, *S3* y *S4*. Se observa que el E_f disminuye cuando aumenta la concentración atómica de M en las nanopartículas de Pt, en todos los casos. Se propone que la disminución de E_f es el resultado de una mejora en la actividad catalítica, la cual se debe a la modificación de la estructura electrónica de la superficie de las nanopartículas de Pt. Lo anterior promueve la reacción a bajos valores de E_f , a causa del debilitamiento de la fuerza de enlace del CO_{ads} , lo cual permite catalizarlo eficientemente en los sitios activos de la superficie de las nanopartículas de Pt. Además la incorporación de M en la superficie permite la adsorción de especies OH a potenciales menores a los del Pt, generando sitios aptos que promueven la reacción por la vía directa (mecanismo bifuncional), permitiendo que E_f disminuya gradualmente con la concentración de M [25].

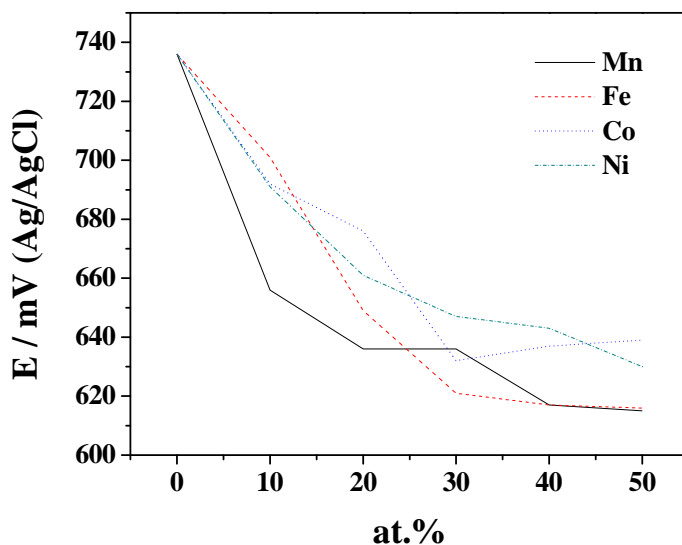


Figura 23. Tendencia del E_f respecto a la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

La figura 24 muestra que la tendencia de generación de especies intermediarias de carbón en la reacción de electro-oxidación de metanol está estrechamente relacionada a la incorporación de M en las nanopartículas de Pt, independientemente del valor de j_f para cada uno de los metales incorporados. Se observa que al aumentar la concentración de M en las nanopartículas de Pt, disminuye la presencia de especies carbonaceas, por tanto se incrementa el valor de la relación j_f/j_b , para todos los casos. En otras palabras, a mayores concentraciones de M, la proporción de formación de especies carbonaceas intermediarias en la reacción es menor. Este efecto se debe al incremento de sitios aptos para la adsorción de especies OH debido al aumento de número de átomos de M en la superficie de las nanopartículas, generando así una mejor oxidación del CO_{ads} en los sitios de Pt, esto promueve la vía directa de oxidación del mecanismo bifuncional de reacción. Los sistemas *S2*, *S3* y *S4* presentan valores muy cercanos entre ellos, mientras que el sistema *S1* tiene valores por encima de todos, por lo tanto se estima que el Mn presenta propiedades catalíticas superiores para inhibir la formación de especies carbonaceas intermediarias en la reacción de electro-oxidación de metanol.

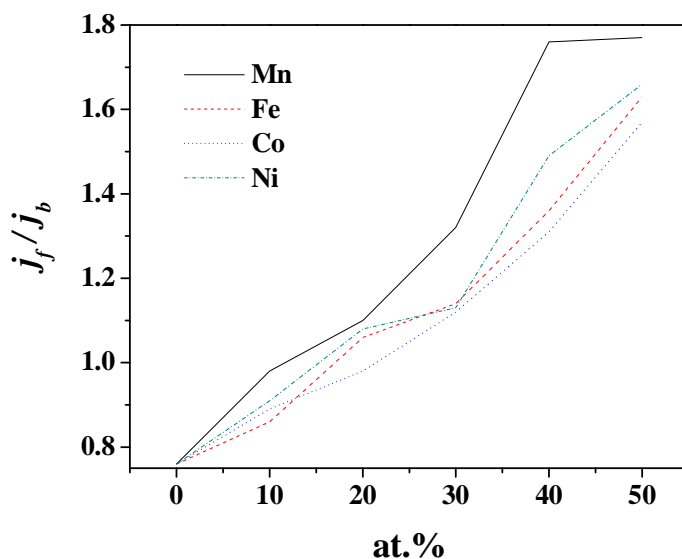


Figura 24. Correlación entre la relación j_f/j_b y la concentración atómica de M (M = Mn, Fe, Co y Ni) en las nanopartículas de Pt.

La figura 25 muestra el comportamiento de las δ obtenidas en los sistemas *S1*, *S2*, *S3* y *S4*, respecto a la concentración atómica del metal M incorporado en las nanopartículas de Pt. Donde se observa que la δ tiende a disminuir rápidamente con la incorporación de M para concentraciones menores a un 20 at.% en las nanopartículas de Pt. Este comportamiento mejora la actividad debido a la adsorción de especies OH a bajos potenciales, permitiendo una mejor electro-oxidación del CO_{ads} en los sitios de Pt en la superficie de las nanopartículas, por medio de la promoción del mecanismo bifuncional de reacción [25]. Para concentraciones de $M > 20$ at.%, la tendencia de la δ en la superficie de las nanopartículas de Pt, presenta una disminución muy pequeña en comparación a lo obtenido con concentraciones de $M \leq 20$ at.%, esto se atribuye al paso limitante de la velocidad de disociación del metanol (adsorción/deshidrogenación). Con el incremento de M en la superficie, la probabilidad de formación de grupos de 3 átomos de Pt en la superficie disminuye, y por lo tanto también la habilidad de la superficie de disociar y deshidrogenar el metanol ($\text{CO}_{\text{ads}}\text{-Pt} + \text{OH}_{\text{ads}}\text{-M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$) como se explicó anteriormente, lo cual genera un decaimiento de la corriente en la CA. Esto da como resultado que el incremento de la concentración de M promueva una pérdida de la actividad a concentraciones mayores de 30 at.%. Después de este punto no se presenta una

disminución considerable de la δ en la figura 25, por otra parte, para una concentración de metal $M = 50$ at.% se observa que δ aumenta, esto se puede deber a factores generados por la elevada concentración de M en la superficie de las nanopartículas de Pt, tales como: corrosión del metal M de la superficie de las nanopartículas generando una pérdida de la actividad, o que el paso limitante de velocidad, la adsorción/deshidrogenación esté generando una disminución en la densidad de corriente [29]. Se observa que la concentración óptima para disminuir la δ , se encuentra a $M = 30$ at.%, que coincide con la concentración a la cual se obtiene mayores valores de j_f para la mayoría de los sistemas.

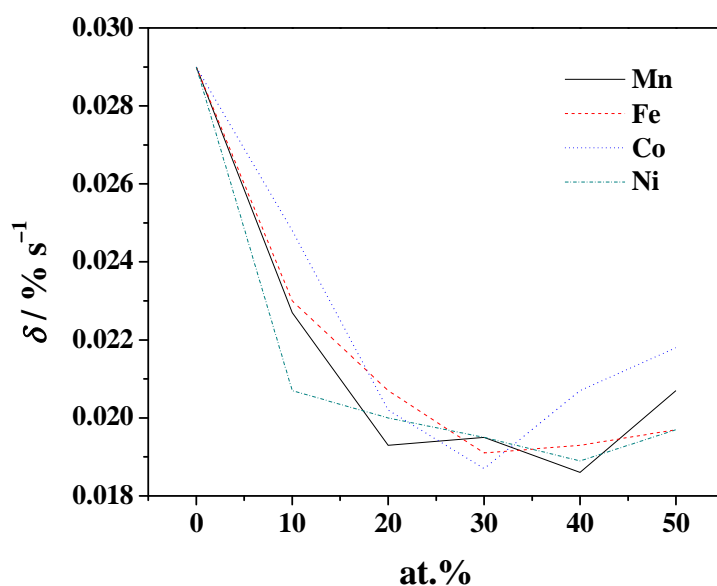


Figura 25. Comportamiento de δ respecto a la concentración atómica de M ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni) en las nanopartículas de Pt.

7. Conclusiones

Se evaluó el efecto en la actividad catalítica de la reacción de electro-oxidación de metanol por la incorporación de los metales de transición Mn, Fe, Co y Ni en nanopartículas de Pt soportadas en nanotubos de carbono, concluyendo que:

- ❖ Se desarrolló un método de síntesis de nanoestructuras $Pt_{100-X}-M_X/NTC$ ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni ; $X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50) con tamaño de partícula menor a los 5 nm.
- ❖ Las propiedades catalíticas de las nanopartículas de Pt se modifican con la incorporación de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni), pues esto promueve cambios en la estructura electrónica de la superficie de las nanopartículas de Pt.
- ❖ Se observó que la incorporación de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni) en las nanopartículas de Pt genera un incremento de la cantidad de hidrógeno y especies OH adsorbidas.
- ❖ El potencial (E_f) para la electro-oxidación de metanol disminuye conforme aumenta la cantidad de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni) en las nanopartículas de Pt.
- ❖ La incorporación de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni) en las nanopartículas de Pt promueve la adsorción de especies OH a potenciales menores.
- ❖ El incremento de la actividad catalítica con la incorporación de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni), se debe a una optimización de los sitios de deshidrogenación de MeOH y de adsorción de especies OH.
- ❖ La incorporación de M ($M = Mn, Fe, Co$ y Ni) en las nanopartículas de Pt permite disminuir la cantidad de especies carbonaceas intermediarias (j_f/j_b) generadas por la electro-oxidación de metanol.
- ❖ Los catalizadores a base de Mn presentaron la menor formación de especies carbonaceas intermediarias (j_f/j_b) en la reacción de electro-oxidación de metanol.
- ❖ En los sistemas de Pt-Fe, Pt-Co y Pt-Ni se encontró que el 30 at.% es la concentración óptima de M en las nanopartículas de Pt para el mejoramiento de la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol.
- ❖ En el sistema Pt-Mn se encontró que el 40 at.% es la concentración óptima de Mn en las nanopartículas de Pt para el mejoramiento de la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol.
- ❖ La actividad catalítica de las nanoestructuras Pt-M/NTC depende de la concentración de M, así como del tipo de metal.

- ❖ No se observó dependencia de la actividad catalítica respecto al tamaño de partícula.

7.1. Nuevas ideas para futuras investigaciones en nanoestructuras tipo Pt–M/NTC

- ❖ Obtener aleaciones trimetálicas a base de Pt y metales de transición para incrementar la actividad catalítica en la reacción de electro-oxidación de metanol y disminuir el costo del catalizador.
- ❖ Evaluar el efecto de la adsorción de CO.
- ❖ Evaluar la cinética de los metales de transición en la reacción de electro-oxidación de metanol.
- ❖ Minimizar la corrosión de los metales de transición.

8. Referencias

- 1 J. G. J. Olivier, J. A. V. Aardenne, F. Dentener, V. Pagliari, L. N. Ganzeveld, J. A. H. W. Peters (2005) Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970-2000 and spatial distribution of key sources in 2000. *Environment. Sci.* 2:2–3.
- 2 S. Ahmed, R. Kumar, M. Krumpelt (1999) Fuel processing for fuel cell power systems. *Fuel cells bulletin* 2:4–7.
- 3 G. Apanel, E. Johnson (2004) Direct methanol fuel cells – ready to go commercial?. *Fuel cells bulletin* 11:12–17.
- 4 E. W. Justi, A. W. Winsel (1961) The DSK system of the fuel cell electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 108:1073–1079.
- 5 A. S. Aricò, V. Baglio, V. Antonucci (2009) Electrocatalysis of direct methanol fuel cells. Zhang H. Liu, J. Zhang (Ed). WILEY. ISBN: 978-3-527-32377-7, p 11.
- 6 P. Costamagna, S. Srinivasan (2001) Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. *J. Pow. Sources* 102:242–252.
- 7 R. C. T. Slade, J. R. Varcoe (2005) Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics* 176:585–597.
- 8 A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001) DMFCs: from fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells* 1:133–161.
- 9 A. S. Aricò, V. Baglio, E. Modica, A. Di Blasi, V. Antonucci (2004) Performance of DMFC anodes with ultra-low Pt loading. *Electrochem. Commun.* 6:164–169.
- 10 A. S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, G. Monforte, V. Antonucci (2005) Electrochemical analysis of high temperature methanol electro-oxidation at Pt-decorated Ru catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 576:161–169.
- 11 V. Neburchilov, H. Wang, J. Zhang (2007) Low Pt content Pt–Ru–Ir–Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC. *Electrochem. Commun.* 9:1788–1792.
- 12 C. Lamy, C. Coutanceau (2012) Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells. Z. X. Liang, T. S. Zhao (Ed). Royal Society of Chemistry. ISBN: 978-1-84973-405-9. pp 1–5.
- 13 T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, T.M. Koper (2006) Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study. *J. Phys. Chem. B* 110:10021–10031.

- 14 D. Cao, G.Q. Lu, A. Wieckowski, S.A. Wasileski, M. Neurock (2005) Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and ab initio approach. *J. Phys. Chem. B* 109:11622–11633.
- 15 B. D McNicol, D. A. J. Rand, K. R. Williams (1999) Direct Methanol–air fuel cells for road transportation. *J. Pow. Sources* 83:15–31.
- 16 J. A. Poirier, G. E. Stoner (1994) Microstructural effects on electrocatalytic oxygen reduction activity of nano–grained thin–film platinum in acid media. *J. Electrochem. Soc.* 141:425–430.
- 17 B. C. Beard, P. N. Ross (1990) Structure ad activity of Pt–Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* 137:3368–3374.
- 18 H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski (2006) Particle–size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and ^{195}Pt EC–NMR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8:4932–4939.
- 19 X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld (2000) Recent advanced in direct methanol fuel cells at Los Alamos national laboratory. *J. Pow. Sources* 86:111–116.
- 20 G. Garcia, V. Baglio, A. Stassi, E. Pastor, V. Antonucci, A. S. Arico (2007) Investigation of Pt–Ru nanoparticle catalysts for low temperatura methanol electro–oxidation. *J. Solid State Electrochem.* 11:1229–1238.
- 21 E. S. Smotkin, J. Jiang, A. Nayar, R. Liu (2006) High-throughput screening of fuel cell electrocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 252:2573–2579.
- 22 M. K. Ravikumar, A. K. Shukia (1996) Effect of methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. *Electrochem. Soc.* 143:2601–2606.
- 23 J. M. Jehng, W. J. Liu, T. C. Pan, Y. M. Dai (2013) Preparation of Pt nanoparticles on different carbonaceous structure and their applications to methanol electro-oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 268:425– 431.
- 24 H. Zhao, L. Li, J. Yang, Y. Zhang (2008) Co@Pt–Ru core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube for methanol oxidation *Electrochem. Comm.* 10:1527–1529.
- 25 H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns (1993) Methanol electrooxidation on well–characterized Pt–Ru alloys. *J. Phys. Chem.* 97:12020–12029.

- 26 Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm (2002) Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation – A DEMS study. *Electrochim. Acta* 47:3693–3706.
- 27 T. Lei, M. S. Zei, G. Ertl (2005) Electrocatalytic oxidation of CO on Pt–modified Ru (0001) electrodes. *Surf. Sci.* 581:142–154.
- 28 T. Page, R. Johnson, J. Hormes, S. Noding, B. Rambabu (2000) A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electro-catalyst by EXAFS. *J. Electroanal. Chem.* 485:34–41.
- 29 V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic (2007) Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt–bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* 6:241–247.
- 30 C. T. Hsieh, J. Y. Lin (2009) Fabrication of bimetallic Pt–M (M = Fe, Co, and Ni) nanoparticles/carbon nanotubes electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Pow. Sources* 188:347–352.
- 31 C. K. Poh, Z. Tian, J. Gao, Z. Liu, J. Lin, Y. P. Feng, F. Su (2012) Nanostructured trimetallic Pt/Fe–RuC, Pt/NiRuC, Pt/CoRuC, catalysts for methanol electrooxidation. *J. Mater. Chem.* 22:13643–13652.
- 32 Y. Kang, C. B. Murray (2010) Synthesis and electrocatalytic properties of cubic Mn–Pt nanocrystals (nanocubes). *J Am. Chem. Soc.* 132:7568–7569.
- 33 X. Yang, X. Wang, G. Zhang, J. Zheng, T. Wang, X. Liu, C. Shu, L. Jiang, C. Wang (2012) enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation of Pt nanoparticles on Mn₃O₄–modified multi–wall carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:11167–11175.
- 34 C. Xu, Y. Su, L. Tan, Z. Liu, J Zhang, S. Chen, S. P. Jiang (2009) Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. *Electrochim. Acta* 54:6322–6326.
- 35 J. Xu, K. Hua, G. Sun, C. Wang, X. Lv, Y. Wang (2006) Electrooxidation of methanol on carbon nanotubes supported Pt–Fe alloy electrode. *Electrochem. Commun.* 8:982–986.
- 36 H. Zhao, L. Li, J. Yang, Y. Zhang, H. Li (2008) Synthesis and characterization of bimetallic Pt–Fe/Polypyrrole–carbon catalyst as DMFCs anode catalyst. *Electrochem. Commun.* 10:876–879.

- 37 D. Xiang, L. Yin (2012) Well-dispersed and size-tuned bimetallic PtFe_x nanoparticles catalysts supported on ordered mesoporous carbon for enhanced electrocatalytic activity in direct methanol fuel cells. *J. Mater. Chem.* 22:9584–9593.
- 38 Z. Ji, G. Zhu, X. Shen, H. Zhou, C. Wu, M. Wang (2012) Reduced graphene oxide supported FePt alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for methanol oxidation. *New J. Chem.* 36:1774–1780.
- 39 X. Ma, L. Luo, L. Zhu, L. Yu, L. Sheng, K. An, Y. Ando, X. Zhao (2013) Pt–Fe catalyst nanoparticles supported on single-wall carbon nanotubes: Direct synthesis and electrochemical performance for methanol oxidation. *J. Pow. Sources* 241:274–280.
- 40 X. Cui, J. Shi, L. Zhang, M. Ruan, J. Gao (2009) PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation. *Carbon* 47:186–194.
- 41 H. Zhao, J. Yang, L. Li, H. Li, J. Wang, Y. Zhang (2009) Effect of over-oxidation of Pt–Co/Polypyrrole-carbon nanotubes on methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 34:3908–3914.
- 42 R. S. Amin, K. M. El-Khatib, R. M. A. Hammed, E. R. Souaya, M. A. Etman (2011) Synthesis of Pt–Co nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for methanol oxidation in H₂SO₄ solution. *Appl. Catal. A: Gen.* 407:195–203.
- 43 J. Xu, X. Liu, Y. Chen, Y. Zhou, T. Lu, Y. Tang (2012) Platinum–Cobalt alloy networks for methanol oxidation electrocatalysis. *J. Mater. Chem.* 22:23659–23667.
- 44 M. D. Obradovic, A. V. Tripkovic, S. L. Gojkovic (2012) Oxidation of carbon monoxide and formic acid on bulk and nanosized Pt–Co alloys. *J. Solid Stated Electrochem.* 16:587–595.
- 45 K. W. Park, J.H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski (2002) Chemical and electronic effect of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *J. Phys. Chem.* 106:1869–1877.
- 46 T. C. Deivaraj, W. Chen, J. Y. Lee (2003) Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol. *J. Mater. Chem.* 13:2555–2560.
- 47 Z. Niu, D. Wang, R. Yu, Q. Peng, Y. Li (2012) Highly branched Pt–Ni nanocrystals enclosed by stepped surface for methanol oxidation. *Chem. Sci.* 3:1925–1929.
- 48 C. H. Cui, H. H. Li, S. H. Yu (2011) Large scale restructuring of porous Pt–Ni nanoparticles tubes for methanol oxidation: A highly reactive, stable, and restorable fuel cell catalyst. *Chem. Sci.* 2:1611–1614.

- 49 Y. Hu, P. Wu, H. Zhang, C. Cai (2012) Synthesis of graphene-supported hollow Pt–Ni nanocatalysts for highly active electrocatalysis toward the methanol oxidation reaction. *Electrochim. Acta* 85:314–321.
- 50 J. D. Marshall, T. E. McKone, E. Deakin, W. W. Nazaroff (2005) Inhalation of motor vehicle emissions: effects of urban population and land area. *Atmospheric environment* 39:283–295.
- 51 H. Huang, H. Chen, D. Sun, X. Wang (2012) Graphene nanoplate–Pt composite as a high performance electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Pow. Sources* 204:46–52.
- 52 S. Ahmed, M. Krumpelt (2001) Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 26:291–301.
- 53 C. Xu, A. Faghri (2010) Water transport characteristics in a passive liquid-feed DMFC. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 53:1951–1966.
- 54 K. Miyatake, H. Furuya, M. Tanaka, M. Watanabe (2012) Durability of sulfonated polyimide membrane in humidity cycling for fuel cell applications. *J. Pow. Sources* 204:74–78.
- 55 J. M. Ogden, T. G. Kreutz, M. M. Steinbugler (2000) Fuels for fuel cell vehicles. *Fuel cells bulletin* 3:5–13.
- 56 R. M. A. Hammed, K. M. El-Khatib (2010) Ni–P and Ni–Cu–P modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution. *Int. J. Hydrogen Energy* 35:2512–2529.
- 57 Y. Huang, J. Cai, Y. Guo (2011) Roles of Pb and MnO_x in PtPb/MnO_x–CNTs catalyst for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:1263–1271.
- 58 T. Schaffer, V. Hacker, J. O. Besenhard (2006) Innovative system designs for DMFC. *J. Pow. Sources* 153:217–227.
- 59 D. H. Jung, S. J. Bae, S. J. Kim, K. S. Nahm, P. Kim (2011) Effect of the Pt precursors on the morphology and catalytic performance of Pt-impregnated on Pd/C for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 36:9115–9122.
- 60 L. Li, Y. Xing (2007) Pt–Ru nanoparticles on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalyst. *J. Phys. Chem.* 111:2803–2808.
- 61 I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A. M. Kannan, K. Tammeveski (2012) Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:4406–4412.
- 62 R. Bashyam, P. Zelenay (2006) A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* 443:63–66.
- 63 S. Iijima (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56–58.

- 64 M. Wang, K. D. Woo, D. K. Kim (2006) Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes by hydrothermal method. *Energy Conversion and Management* 47:3235–3240.
- 65 E. C. Landis, K. L. Klein, A. Liao, E. Pop, D. K. Hensley, A. V. Melechko, R. J. Hamers (2010) Covalent functionalization and electron–transfer properties of vertically aligned carbon nanofibers: the importance of edge–plane sites. *Chem. Mater.* 22:2357–2366.
- 66 K. Tanaka, M. Shou, H. Zhang, Y. Yuan, T. Hagiwara, A. Fukuoka, J. Nakamura, D. Lu (2008) An extremely active Pt–carbon nano–tube catalyst for selective oxidation of CO in H₂ at room temperature. *Catal. Lett.* 126:89–95.
- 67 I. R. de Moraes, W. J. da Silva, S. Tronto, J. M. Rosolen (2006) Carbon fibers with cup–stacked–type structure: an advantageous support for Pt–Ru catalyst in methanol oxidation. *J. Pow. Sources* 160:997–1002.
- 68 S. K. Wang, F. Tseng, T. K. Yeh, C. C. Chieng (2007) Electrocatalytic properties improvement on carbon–nanotubes coated reaction surface for micro–DMFC. *J. Pow. Sources* 166:413–419.
- 69 E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez (2006) The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals, the case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: a short review. *Appl. Catal. B: Environment.* 63:137–149.
- 70 J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen (2009) Towards the computational design of solid catalysts. *Nat. Chem.* 1:37–46.
- 71 J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov (2009) Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat. Chem.* 1:552–556.
- 72 A. Habrioux, D. Diabaté, J. Rosseau, T. W. Napporn, K. Servat, L. Guétaz, A. Trokourey, K. B. Kokoh (2010) Electrocatalytic activity of supported Au–Pt nanoparticles for CO oxidation and O₂ reduction in alkaline medium. *Electrocatal.* 1:51–59.
- 73 S. Guo, E. Wang (2011) Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. *Nano Today* 6:240–264.
- 74 Z. Liu, M. Shamsuzzoha, E. T. Ada, W. M. Reichert, D. E. Nikles (2007) Synthesis and activation of Pt nanoparticles with controlled size for fuel cell electrocatalysts. *J. Pow. Sources* 164:472–480.

- 75 H. Zhao, L. Li, J. Yang, Y. Zhang (2008) Co@Pt–Ru core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube for methanol oxidation. *Electrochem. Commun.* 10:1527–1529.
- 76 J. Yang, J. Y. Lee, J. V. Ying (2011) Phase transfer and its applications in nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* 40:1672–1696
- 77 A. A. Elguézabal, W. Antúnez, G. Alonso, F. P. Delgado, F. Espinosa, M. M. Yoshida (2006) Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond. Relat. Mater.* 15:1329–1335.
- 78 A. Demortière, C. Petit (2007) First synthesis of liquid–liquid phase transfer of magnetic $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ nanoalloys. *Langmuir* 23:8575–8584.
- 79 A. Demortière, P. Lunois, N Goubet, P. A. Albouy, C. Petit (2008) Shape–controlled platinum nanocubes and their assembly into two–dimensional and three–dimensional superlattices. *J. Phys. Chem. B* 112:14583–14592.
- 80 R. Manoharan, J. B. Goodenough (1992) Methanol oxidation in acid on ordered NiTi. *J. Mater. Chem.* 2:875–887
- 81 J. Zeng, J. Yang, J. Y. Lee, W. Zhou (2006) Preparation of carbon supported core–shell Ag–Pt nanoparticles for methanol oxidation reaction: the promotional effect of the Au core. *J. Phys. Chem.* 110:24606–24611.
- 82 W. Ye, H. Kou, Q. Liu, J. Yan, F. Zhou, C. Wang (2012) Electrochemical deposition of Au–Pt alloy particles with cauliflower-like microstructures for electrocatalytic methanol oxidation. *Int. J. hydrogen energy* 37:4088–4097.
- 83 T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz (2002) Electrochemical analysis of solids. A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67:163–208.
- 84 S. S. Nair, S. A. John, T. Sagara (2009) Simultaneous determination of paracetamol and ascorbic acid using tetraoctylammonium bromide capped gold nanoparticles immobilized on 1,6–hexanedithiol modified Au electrode. *Electrochim. Acta* 54:6837–6843.
- 85 J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier (2011) Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 49:2581–2602.
- 86 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza, R. Saito (2002) Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon* 40:2043–2061.
- 87 S. Paul, S. K. Samdarshi (2011) A green precursor for carbon nanotube synthesis. *New carbon Mat.* 26:85–88.

- 88 PCPDFWIN No. 08–0415, JCPDS–ICCD 2003.
- 89 PCPDFWIN No. 04–0802, JCPDS–ICCD 2003.
- 90 PCPDFWIN No: 21–0547, 17–0910, 04–0326, 04–0732, 12–0141, 24–0508, JCPDS–ICCD 2003.
- 91 A. Khorsand, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, R. Parvizi (2012) Synthesis, magnetic properties and X–ray analysis of $Zn_{0.97}X_{0.03}O$ nanoparticles (X = Mn, Ni and Co) using Scherrer and size–strain plot method. *Solid State Sci.* 14:488–494.
- 92 R. Sellin, J. M. Clacens, C. Coutanceau (2012) A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability on carbon in the Pt/C catalytic system. *Carbon* 48:2244–2254.
- 93 G. Alonso, L. M. de la Garza, E. R. Hernandez, E. Reynoso, A. L. Claverie, R. M. F. Navarro, F. P. Delgado, G. Berhault (2011) New organometallic salts as precursors for the functionalization of carbon nanotubes with metallic nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 13:3643–3656.
- 94 J. S. Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu (2008) Surface characterization of platinum Surface electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10:1359–1373.
- 95 D. Friebel, V. Viswanathan, D. J. Miller, T. Annivev, H. Ogasawara, A. H. Larsen, C. P. O’Grady, J. N. Nørskov, A. Nilsson (2012) Balance of nanostructure and bimetallic interactions in Pt model fuel cell catalysts: in situ XAS and DFT study. *J. Am. Chem. Soc.* 134:9664–9671.
- 96 E. Antolini, J. R.C. Salgado, E. R. Gonzalez (2006) The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: a literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *J. Pow, Sources* 160:957–968.
- 97 M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stoneharl (1994) Activity and stability of ordered and disordered Pt–Co alloys for phosphoric acid fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 141:2659–2668.
- 98 C. L. Green, A. Kucernak (2002) Determination of the platinum and ruthenium surface area in platinum–ruthenium electrocatalysts by underpotential deposition of copper. 2. Effect of surface composition on activity. *J Phys Chem B* 106:11446–11456.
- 99 J. Kang, S. Nam, Y. Oh, H. Choi, S. Wi, B. Lee, T. Hwang, S. Hong, B. Park (2013) Electronic effect in methanol deshydrogenation on Pt surfaces: potential control durin methanol electrooxidation. *J. Phys. Chem. Lett.* 4:2931–2936.

100 J. Suntivich, Z. Xu, C. E. Carlton, J. Kim, B. Han, S. W. Lee, N. Bonnet, N. Marzari, L. F. Allard, H. A. Gasteiger, K. H. Schifferli, Y. S. Horn (2013) Surface composition tuning of Au–Pt bimetallic nanoparticles for enhanced carbon monoxide and methanol electro–oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 135:7985–7991.

101 PCPDFWIN No: 06–0696, 06–0615, 06–0711, 16–0653, 25–1402, 26–1136, JCPDS–ICCD 2003.

102 PCPDFWIN No: 15–0806, 17–0910, 02–0770, 42–1300, 42–1467, 43–1004, JCPDS–ICCD 2003.

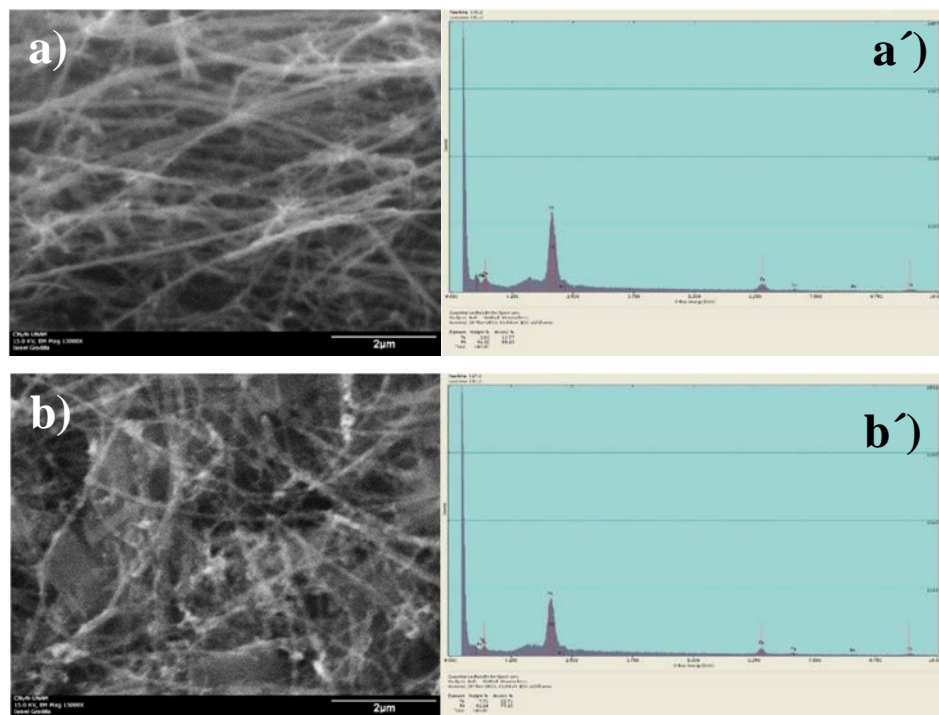
103 PCPDFWIN No: 04–0850, 14–0481, 44–1159, 47–1049, JCPDS–ICCD 2003.

Apéndice I

Sistema $Pt_{100-X}-Fe_X$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50), S2

Estudio de SEM y EDS

La figura 26 muestra los resultados obtenidos de los estudios de SEM y EDS de las nanopartículas del sistema $Pt_{100-X}-Fe_X$, denominado S2. La figura 26 muestra las micrografías del sistema S2, en las que se observa un gran número de varillas o barras ordenadas aleatoriamente, estas presentan diámetros en el rango de nm y longitudes de varios μm . Estas mismas morfologías se observan en cada una de las micrografías obtenidas por SEM para las diferentes concentraciones del sistema S2, típicas por la presencia de NTC. La composición química de las muestras S2 se analizó por EDS. En la figura 26, las imágenes primadas a') – e'), muestran los espectros de EDS de las muestras del sistema S2. En la que se observa la presencia de Pt y Fe. En la tabla 9 se presenta la cuantificación atómica de los elementos encontrados en las nanoestructuras del sistema de muestras S2. Donde se obtiene un error de 9% en la concentración del Fe incorporado en las nanopartículas de Pt.



(Continuación en la siguiente página)

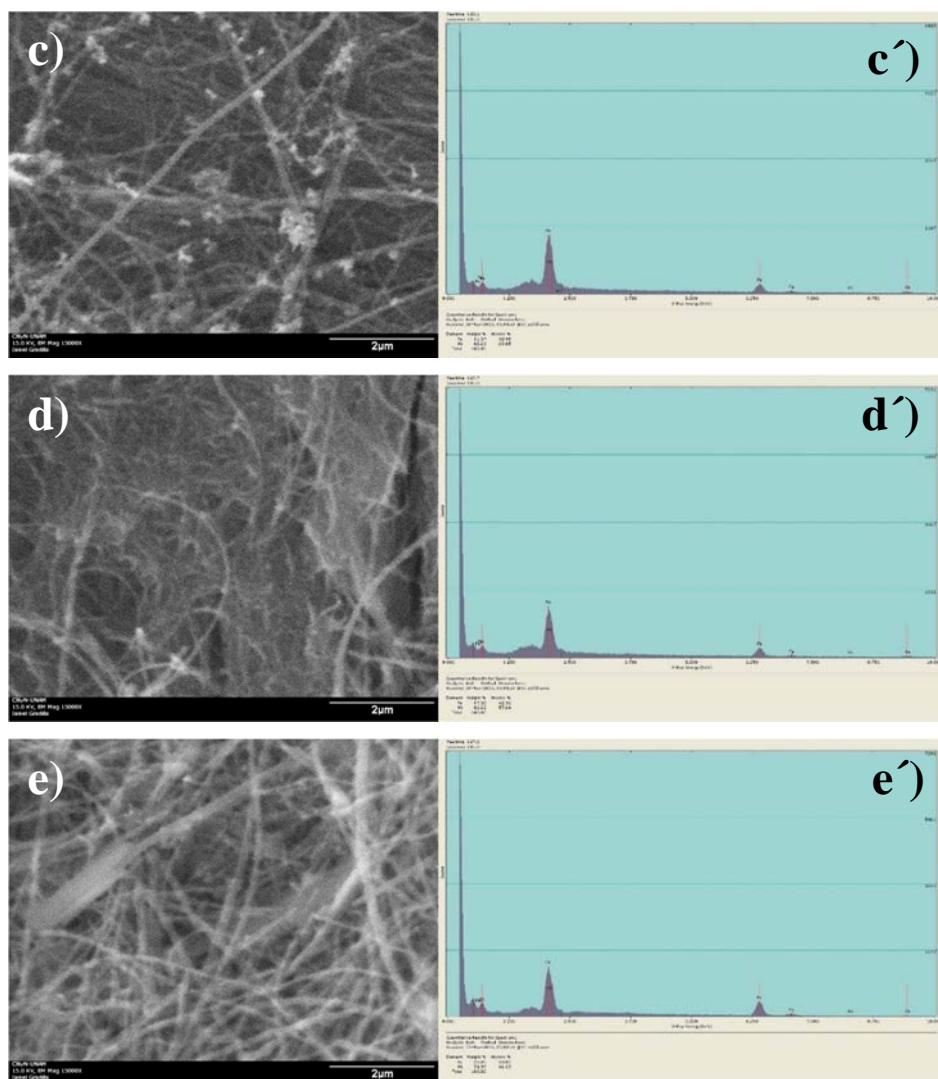


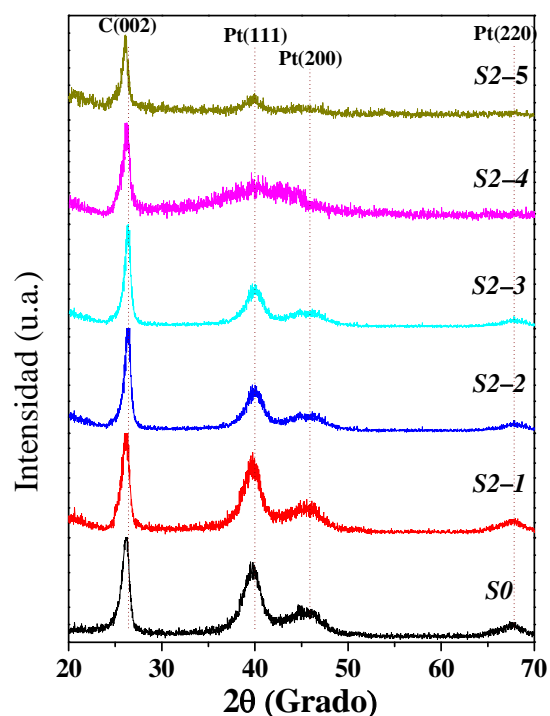
Figura 26. Análisis por SEM de las muestras *S2*: a) micrografía de *S2-1*, a') espectro de EDS de *S2-1*, b) micrografía de *S2-2*, b') espectro de EDS de *S2-2*, c) micrografía de *S2-3*, c') espectro de EDS de *S2-3*, d) micrografía de *S2-4*, d') espectro de EDS de *S2-4*, e) micrografía de *S2-5*, e') espectro de EDS de *S2-5*.

Tabla 9. Composición química del sistema de muestras *S2*, obtenidas por EDS.

Muestra	Contenido at. %	
	Pt	Fe
<i>S0</i>	98.10	1.90
<i>S2-1</i>	88.23	11.77
<i>S2-2</i>	77.29	22.71
<i>S2-3</i>	69.05	30.95
<i>S2-4</i>	57.64	42.36
<i>S2-5</i>	46.19	53.81

Estudio de XRD

En la figura 27 se observan los patrones de difracción de rayos X obtenidos del sistema de muestras *S2*. Los patrones de difracción de los catalizadores presentan difracción a ángulos de Bragg de 39.8°, 46.2° y 67.5°, que corresponden a la difracción de los planos (111), (200) y (220) del Pt, según el archivo No. 04–0802 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003 [89]. Además, los patrones muestran un pico de difracción a un ángulo de Bragg de 26.4°, el cual, corresponde al plano (002) del grafito según el archivo No. 08–0415 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003, debido al soporte de NTC [88]. En los patrones de difracción observados para el sistema *S2*, no se observan picos de difracción de Fe⁰ u óxidos de Fe [101], por lo que es probable que los átomos de Fe se incorporaron a la estructura cristalina del Pt, además es posible que el tamaño de partícula de Fe sea demasiado pequeño como para figurar en el patrón de difracción. Por otro lado, se observa que los picos de difracción característicos del Pt decrecen en intensidad al incrementar la concentración de Fe, lo cual confirma que el Fe y el Pt se encuentran en la misma estructura cristalina formando aleaciones bimetálicas. Además los picos de difracción presentaron mayor ensanchamiento cuando la concentración de Fe es del 40 at.%, propio de una reducción del tamaño de cristal (partículas). En la tabla 10 se presenta una lista de los tamaños de partícula calculados para los catalizadores soportados en NTC, los cuales se calcularon del pico (111) del Pt, utilizando la ecuación de Scherrer [91], obteniendo un

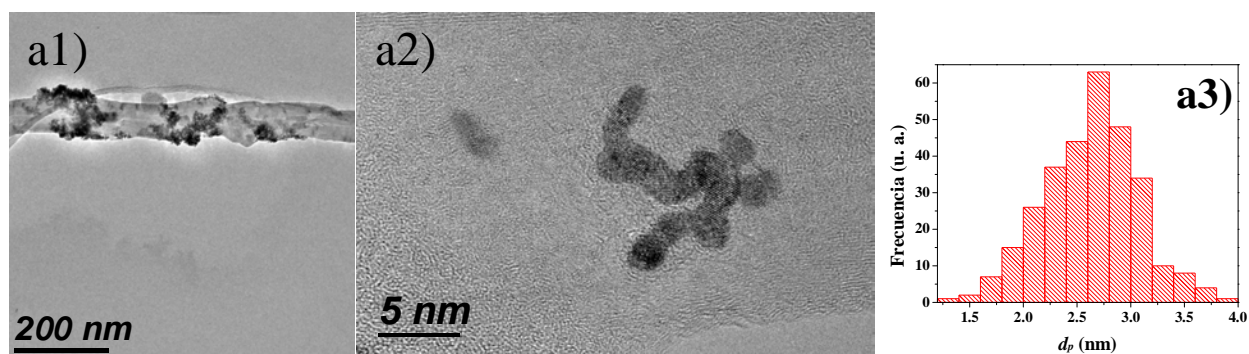


tamaño promedio de partículas de 3.40, 2.98, 2.70, 1.80 y 2.32 nm para las muestras *S2-1*, *-2*, *-3*, *-4* y *-5*, respectivamente. Se observa que el incremento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula. Además el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 40 at.%, con tamaño de partícula de 1.80 nm.

Figura 27. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *S2*.

Estudio de TEM

La figura 28 muestra los resultados obtenidos por TEM de las nanopartículas del sistema **S2**. Las imágenes a1) – e1), muestran micrografías de baja amplificación, donde se observan nanopartículas depositadas en la pared externa de los NTC. Las imágenes a2) – e2), muestra micrografías de alta amplificación donde se observan nanopartículas con morfología esférica depositadas en los NTC. El tamaño de las nanopartículas se calculó mediante un análisis estadístico de las nanopartículas de las imágenes de TEM utilizando el programa Digital Micrograph (Gatan, Inc.). En el muestreo se midieron más de 100 nanopartículas para asegurar la representatividad del tamaño de nanopartículas de los catalizadores. Todas las muestras midieron menos de 4 nm. La distribución de tamaño de partículas de acuerdo con las imágenes de TEM y el análisis estadístico, presentaron una distribución tipo campana de Gauss, obteniendo un tamaño promedio de partículas de 2.58, 2.50, 2.44, 1.69 y 2.17 nm para las muestras **S2-1**, **-2**, **-3**, **-4** y **-5**, respectivamente. Se observa que el aumento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño da partícula, lo cual corrobora los resultados obtenidos por XRD, donde se presenta un ensanchamiento de los picos con la incorporación de M. Además se observa que el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra con concentración de 40 at.%, esto confirma que el ensanchamiento de los picos de difracción para esta muestra se debe al reducido tamaño de partícula, cuyo tamaño promedio fue de 1.69 nm.



(Continuación en la siguiente página)

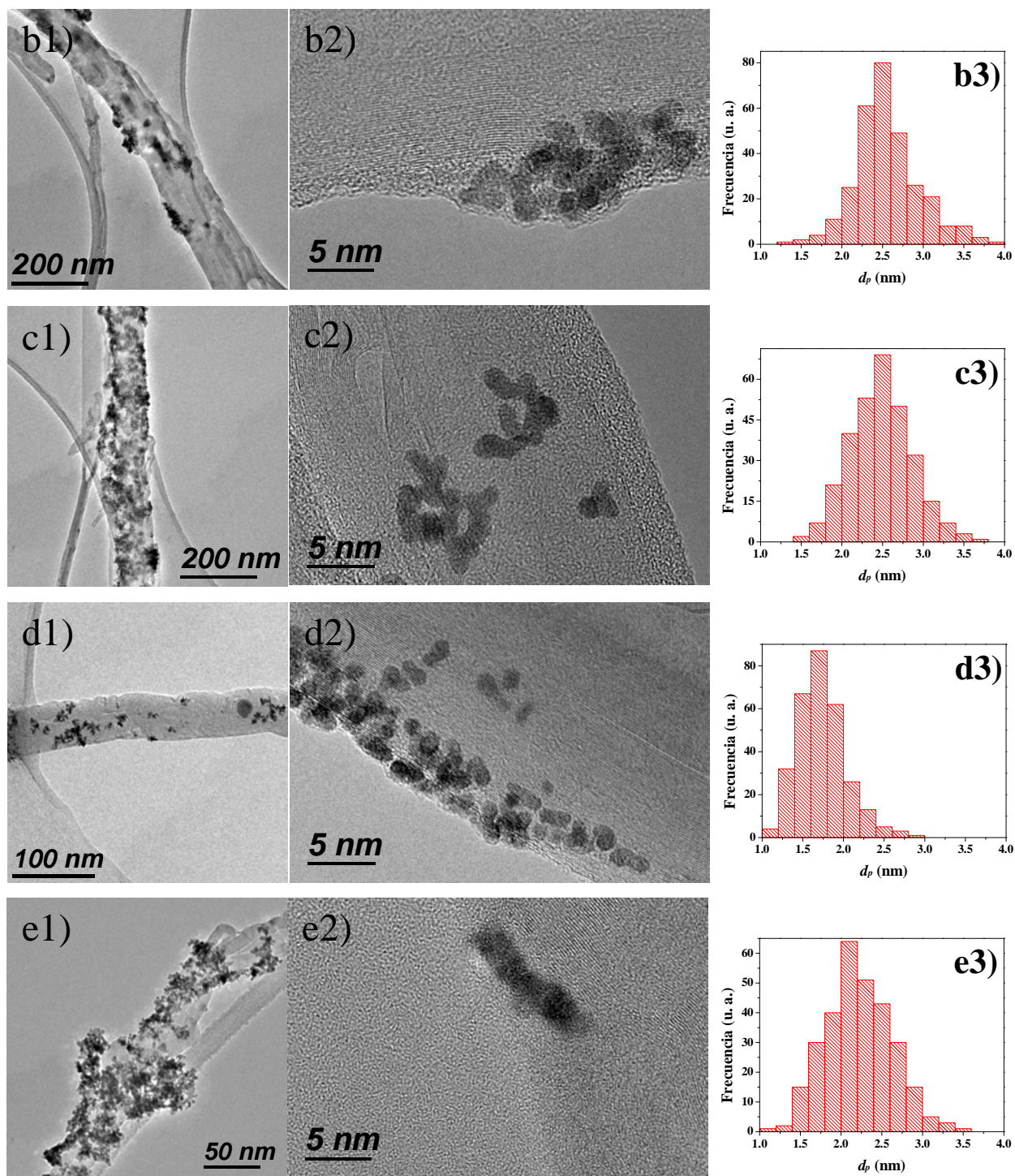


Figura 28. Análisis por TEM de los catalizadores *S2*: a1) micrografía de baja amplificación de *S2-1*, a2) micrografía de alta amplificación de *S2-1*, a3) análisis estadístico de *S2-1*, b1) micrografía de baja amplificación de *S2-2*, b2) micrografía de alta amplificación de *S2-2*, b3) análisis estadístico de *S2-2*, c1) micrografía de baja amplificación de *S2-3*, c2) micrografía de alta amplificación de *S2-3*, c3) análisis estadístico de *S2-3*, d1) micrografía de baja

amplificación de *S2-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S2-4*, d3) análisis estadístico de *S2-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S2-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S2-5*, e3) análisis estadístico de *S2-5*.

Tabla 10. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo S2, por XRD y TEM.

Muestra	d_p DRX (nm)	d_p TEM (nm)
<i>S0</i>	3.48	2.73 ± 0.38
<i>S2-1</i>	3.40	2.58 ± 0.44
<i>S2-2</i>	2.98	2.50 ± 0.40
<i>S2-3</i>	2.70	2.44 ± 0.38
<i>S2-4</i>	1.80	1.69 ± 0.30
<i>S2-5</i>	2.32	2.17 ± 0.41

Análisis de TGA

La figura 29 muestra las diferentes curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis TGA de los catalizadores del sistema *S2*. En la tabla 11 se resumen los resultados obtenidos de la descomposición térmica de los catalizadores durante el proceso de oxidación. La muestra *S2-1* (línea color rojo) inicia su proceso de oxidación a 353 °C, el cual termina a una temperatura de 580 °C, resultando una masa residual de 18.33 wt.%. La muestra *S2-2* (línea color azul) comienza su proceso de oxidación a 367 °C y termina de oxidarse a una temperatura de 605 °C, obteniéndose una masa residual de 17.07 wt.%. La muestra *S2-3* (línea color cian) empieza su proceso de oxidación térmica a 374 °C, finalizando a 627 °C, resultando una masa residual de 16.18 wt.%. La muestra *S2-4* (línea color magenta) inicia su proceso de oxidación a 403 °C, finalizando a una temperatura de 641 °C, resultando una masa residual de 14.40 wt.%. Por último, la muestra *S2-5* (línea color ocre) inicia su proceso de oxidación a 412 °C, el cual termina a una temperatura de 662 °C, resultando una masa residual de 12.96 wt.%. Los residuos obtenidos en el sistema de muestras *S2*, se atribuyen a la presencia de Pt y Fe, de las nanopartículas depositadas en los NTC. La muestra *S0* presentó mayor efectividad en la oxidación de los NTC debido a la formación de especies de óxidos en las nanopartículas de Pt, las cuales son transferidas a la superficie de carbono por el contacto de las nanopartículas de Pt y el NTC, que se deriva en la formación de CO₂ [92,93].

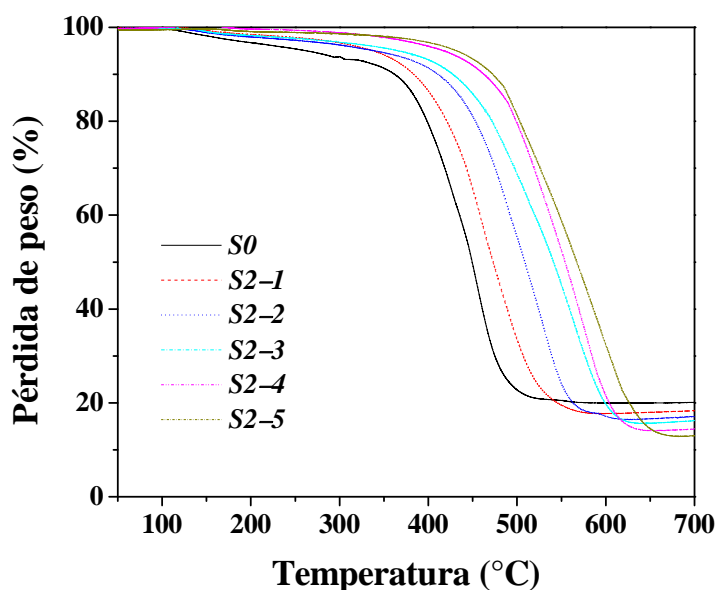


Figura 29. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas **S2**.

Tabla 11. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas **S2**, en atmósfera de oxígeno.

Muestra	$T_{\text{oxid}}(^{\circ}\text{C})$		Masa residual (wt%)
	Inicial	Final	
<i>S0</i>	348	520	19.88
<i>S2-1</i>	353	580	18.33
<i>S2-2</i>	367	605	17.07
<i>S2-3</i>	374	627	16.18
<i>S2-4</i>	403	641	14.40
<i>S2-5</i>	412	662	12.96

Evaluación electroquímica

La figura 30 muestra los voltamogramas de CV de las muestras del sistema **S2**, en una solución 0.5 M de H_2SO_4 , saturada con Ar. Estos son similares a los obtenidos en electrodos de Pt puro policristalino [94]. En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, presentada en el intervalo de **E** de -0.15 a 0.1 V (Ag/AgCl), se observa que al incrementar la concentración de Fe se aumenta la adsorción de hidrógeno en la superficie de los catalizadores, lo cual produce el desvanecimiento de los picos de adsorción/desorción fuerte y débil de hidrógeno. Esto debido a la incorporación de átomos de Fe en la red cristalina de las nanopartículas de Pt, lo cual causa cambios en el ambiente electrónico del Pt, originando que los catalizadores **S2** sean más electropositivos que el Pt puro, y por ende modificando la fuerza de adsorción/desorción del

hidrógeno en la superficie de las nanopartículas [95]. En la región de adsorción de especies OH, en el intervalo de E de 0.6 a 1.0 V (Ag/AgCl), se observa que al aumentar la concentración de Fe en las nanopartículas, se incrementa la corriente como resultado de un aumento de la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas, lo cual afirma que los materiales del sistema $S2$ se vuelven más electropositivos que $S0$. En la figura 24, la muestra $S2-3$ exhibe un pico de oxidación a un intervalo de potencial (anódico) de 0.4 a 0.6 mV (Ag/AgCl), debido a la posible formación de agregados de Fe en la superficie de las nanopartículas, los cuales promueven la adsorción de OH en la superficie de las nanopartículas [96,97].

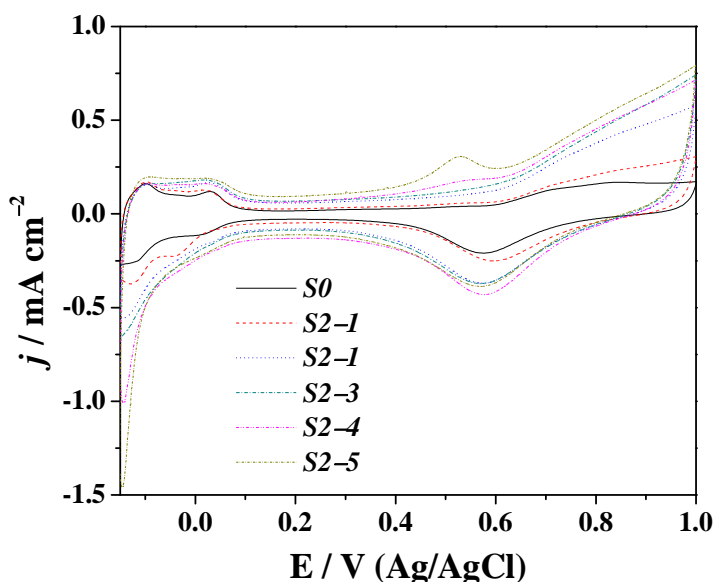


Figura 30. Voltamogramas de CV de los catalizadores $S2$ en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturado con Ar, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Reacción de electro-oxidación de metanol

La figura 31 muestra los voltamogramas de CV obtenidos en la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores $S2$. En esta se observa la presencia de dos picos de oxidación, atribuidos a la reacción electro-oxidación de metanol y sus intermediarios en la superficie de las nanopartículas cuando se llevan a cabo los barridos de potencial anódico y catódico, respectivamente [80]. En el barrido anódico se observa que al incrementar la concentración de Fe en las nanopartículas, disminuye el potencial de densidad de corriente máxima (E_f), es decir, la reacción de electro-oxidación de metanol es favorable a más bajos potenciales. También se observa que la densidad de corriente anódica máxima (j_f) se incrementa

conforme aumenta la concentración de Fe en las nanopartículas, obteniéndose la máxima densidad de corriente anódica a una concentración del 30 at.% de Fe (catalizador *S2-3*). En el barrido catódico se observa que la densidad de corriente máxima (j_b) atribuida a la electrooxidación de especies carbonaceas adsorbidas en la superficie de las nanopartículas [80], disminuye al incrementarse la concentración de Fe. En la tabla 12 se presenta el resumen de los datos obtenidos de la reacción de electrooxidación de metanol de los catalizadores *S2*. De acuerdo con estos resultados, el catalizador *S2-3* muestra el mejor comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de metanol, registrando la mayor densidad de corriente anódica, $j_f = 37.61 \text{ mA/cm}^2$, y una densidad de corriente catódica, $j_b = 32.98 \text{ mA/cm}^2$, lo cual indica la generación de muchos intermediarios. La relación entre las densidades de corriente anódica y catódica, j_f/j_b , nos indica el grado de conversión de especies carbonaceas, siendo el catalizador *S0* el material que más especies carbonaceas genera en la electrooxidación de metanol, con una relación $j_f/j_b = 0.76$, mientras que el catalizador *S2-5* es el material que menos intermediarios oxida, obteniéndose un valor de $j_f/j_b = 1.63$. La relación j_f/j_b se incrementa conforme aumenta la concentración de Fe en las nanopartículas.

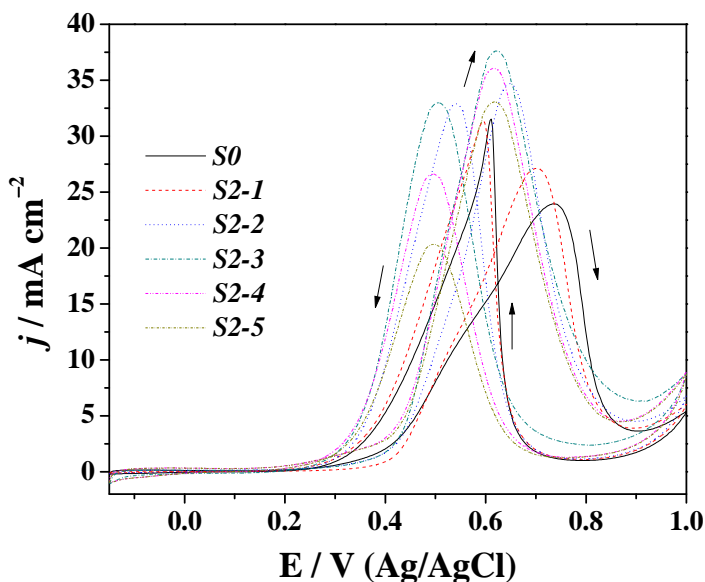


Figura 31. Voltamogramas de CV de la reacción de electrooxidación de metanol de los catalizadores *S2* realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Tabla 12. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S2**.

Muestra	E_f / mV	j_f	E_b / mV	j_b	j_f/j_b	$\delta \times 10^2$ / %s⁻¹
S0	736	23.95	611	31.53	0.76	2.90
S2-1	701	27.11	596	31.35	0.86	2.30
S2-2	649	34.70	541	32.89	1.06	2.07
S2-3	621	37.61	507	32.98	1.14	1.91
S2-4	617	36.06	495	26.60	1.36	1.93
S2-5	616	33.05	496	20.33	1.63	1.97

La figura 32 muestra los perfiles de CA de los catalizadores **S2**, donde se observa que la densidad de corriente generada por la electro-oxidación de metanol en el electrodo presenta una disminución drástica en todos los casos. Esto debido a la desactivación de sitios activos de los catalizadores **S2**, los cuales, posiblemente estén siendo ocupados por los intermediarios de la reacción, generados durante el proceso de electro-oxidación de metanol. Después de 500 s de reacción la densidad de corriente disminuye lentamente, lo cual, indica que los catalizadores disminuyen su actividad lentamente conforme transcurre el tiempo de reacción, siendo **S2-3** el catalizador que mantuvo la densidad de corriente más alta durante la reacción de electro-oxidación de metanol, para el sistema de muestras **S2**. Por otra parte, los resultados de CA se utilizaron para determinar la velocidad de envenenamiento de los catalizadores [98]. los valores obtenidos de la velocidad de envenenamiento para los catalizadores **S0**, **S2-1**, **-2**, **-3**, **-4**, **-5**, fueron de 2.90, 2.30, 2.07, 1.91, 1.93, 1.97, $\times 10^{-2}$ %s⁻¹, siendo **S2-3** el material con la menor tasa de desactivación. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por CV, donde **S2-3** presentó la actividad más alta de los sistemas **S2**, lo cual es una indicación de que **S2-3** es un excelente catalizador para la electro-oxidación de metanol.

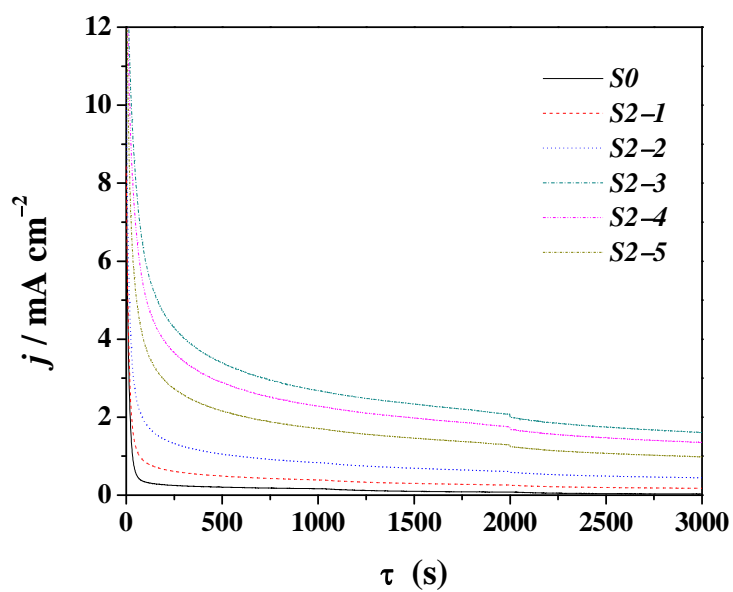
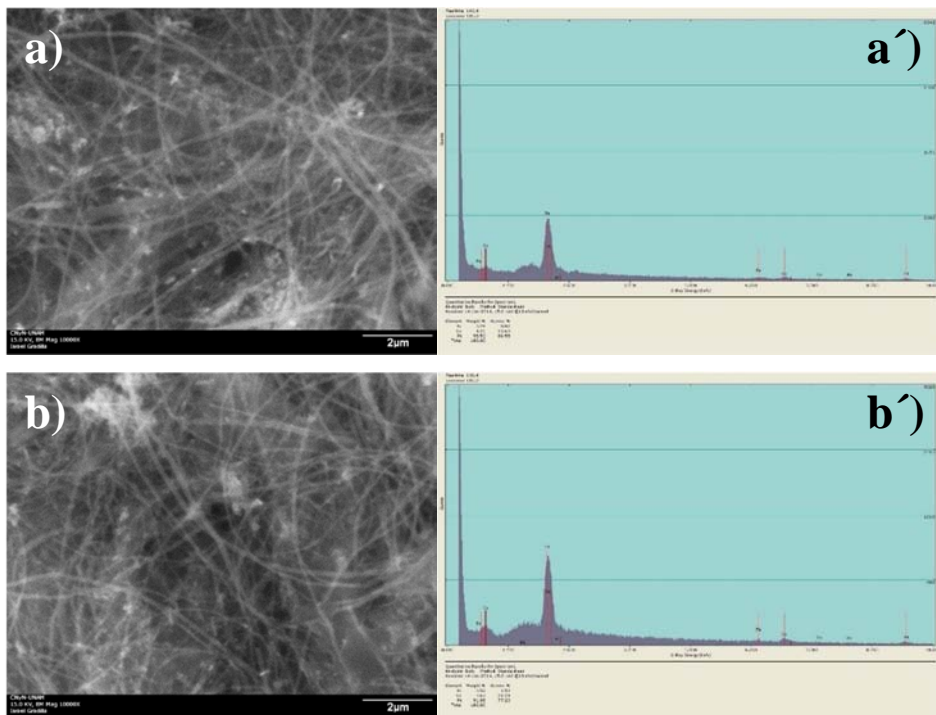


Figura 32. Perfiles de CA de la electro-oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S2* en una solución de 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.

Sistema $Pt_{100-X}-Co_X$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50), S3

Estudio de SEM y EDS

La figura 33 muestra los resultados obtenidos de los estudios de SEM y EDS de las nanopartículas del sistema $Pt_{100-X}-Co_X$, denominado S3. En la figura 33 se muestran las micrografías de las muestras S3, en la cual se observan una gran cantidad de varillas, con diámetros en el rango de nm y longitudes que van hasta los μm . Estas mismas morfologías se observan en cada una de las micrografías obtenidas por SEM para las diferentes concentraciones del sistema S3. La composición química de las muestras S3 se analizó por EDS. En la figura 33, las imágenes primarias a) – e), muestran los espectros de EDS de la muestra S3. Los cuales muestran la presencia de Pt, Co y trazas de Fe, este último debido a la presencia de Fe en los NTC. En la tabla 13 se muestra un condensado de la cuantificación atómica de los elementos encontrados en las nanoestructuras del sistema S3, donde se obtiene un error de 8% en la concentración del Co incorporado en las nanopartículas de Pt.



(Continuación en la siguiente página)

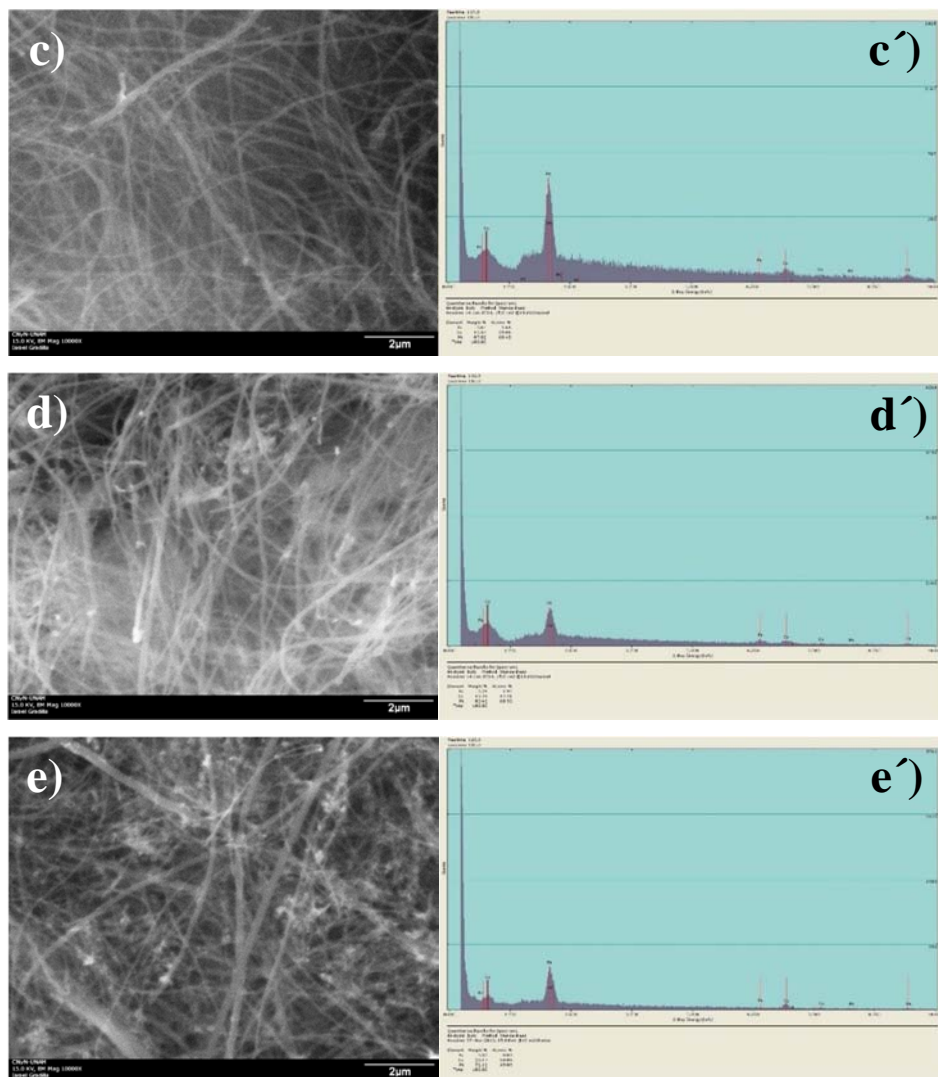


Figura 33. Análisis por SEM de las muestras *S3*: a) micrografía de *S3-1*, a') espectro de EDS de *S3-1*, b) micrografía de *S3-2*, b') espectro de EDS de *S3-2*, c) micrografía de *S3-3*, c') espectro de EDS de *S3-3*, d) micrografía de *S3-4*, d') espectro de EDS de *S3-4*, e) micrografía de *S3-5*, e') espectro de EDS de *S3-5*.

Tabla 13. Composición química del sistema de muestras *S3*, obtenidas por EDS.

Muestra	Contenido at. %		
	Pt	Fe	Co
<i>S0</i>	98.10	1.90	---
<i>S3-1</i>	86.55	0.82	12.63
<i>S3-2</i>	77.23	1.53	21.24
<i>S3-3</i>	68.48	1.66	29.86
<i>S3-4</i>	60.33	1.91	37.76
<i>S3-5</i>	49.09	0.83	50.08

Estudio de XRD

En la figura 34 se observan los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras del sistema **S3**, los patrones de difracción de los catalizadores presentan difracción a ángulos de Bragg de 39.8° , 46.2° y 67.5° , que corresponden a la difracción de los planos (111), (200) y (220) del Pt, según el archivo No. 04–0802 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003 [89]. Además, los patrones muestran un pico de difracción a un ángulo de Bragg de 26.4° , el cual, corresponde al plano (002) del grafito según el archivo No. 08–0415 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003, debido al material soporte, NTC [88]. En los patrones de difracción observados para el sistema **S3**, no se observan picos de difracción de Co^0 o Co en forma de óxidos [102], por lo que es probable que sus fases no se hayan desarrollado, que el tamaño de partícula de Co sea demasiado pequeño, o probablemente los átomos de Co se incorporaron a la estructura cristalina Pt formando una aleación. En la tabla 14 se presenta una lista de los tamaños de partícula calculados para los catalizadores soportados en NTC, los cuales se calcularon del pico (111) del Pt, utilizando la ecuación de Scherrer [91], obteniendo un tamaño promedio de partículas de 3.33, 3.16, 2.81, 2.70 y 1.97 nm para las muestras **S3-1**, **-2**, **-3**, **-4** y **-5**, respectivamente. Se observa que el aumento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula. Además el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 50 at.%, con tamaño de partícula de 1.97 nm.

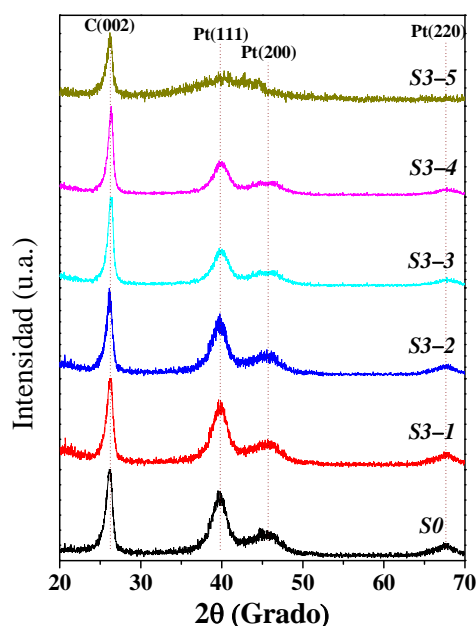
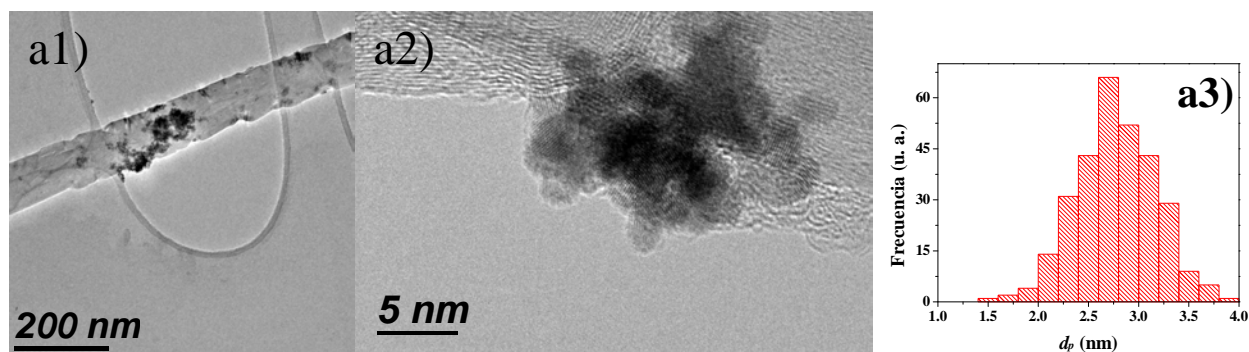


Figura 34. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema **S3**.

Estudio de TEM

La figura 35 muestra los resultados obtenidos por TEM de las nanopartículas del sistema **S3**. Las imágenes a1) – e1), muestran micrografías de baja amplificación, donde se observan nanopartículas depositadas en la pared externa de los NTC. Las imágenes a2) – e2), muestra micrografías de alta amplificación donde se observan nanopartículas con morfología esférica depositadas en los NTC. El tamaño de las nanopartículas se calculó mediante un análisis estadístico de las nanopartículas de las imágenes de TEM utilizando el programa Digital Micrograph (Gatan, Inc.). En el muestreo se midieron más de 100 nanopartículas para asegurar la representatividad del tamaño de nanopartículas de los catalizadores. Todas las muestras midieron menos de 4 nm. La distribución de tamaño de partículas de acuerdo con las imágenes de TEM y el análisis estadístico, presentaron una distribución tipo campana de Gauss, obteniendo un tamaño promedio de partículas de 2.72, 2.51, 2.49, 2.12 y 1.78 nm para las muestras **S3-1**, **-2**, **-3**, **-4** y **-5**, respectivamente. Se observa que el incremento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula, esto corrobora los resultados obtenidos en los patrones de XRD, donde se presenta un ensanchamiento de los picos con el incremento de M. Además se observa que el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 50 at.%, esto confirma que el ensanchamiento de los picos de difracción para esta muestra se debe al pequeño tamaño de partícula, cuyo tamaño promedio fue de 1.78 nm.



(Continuación en la siguiente página)

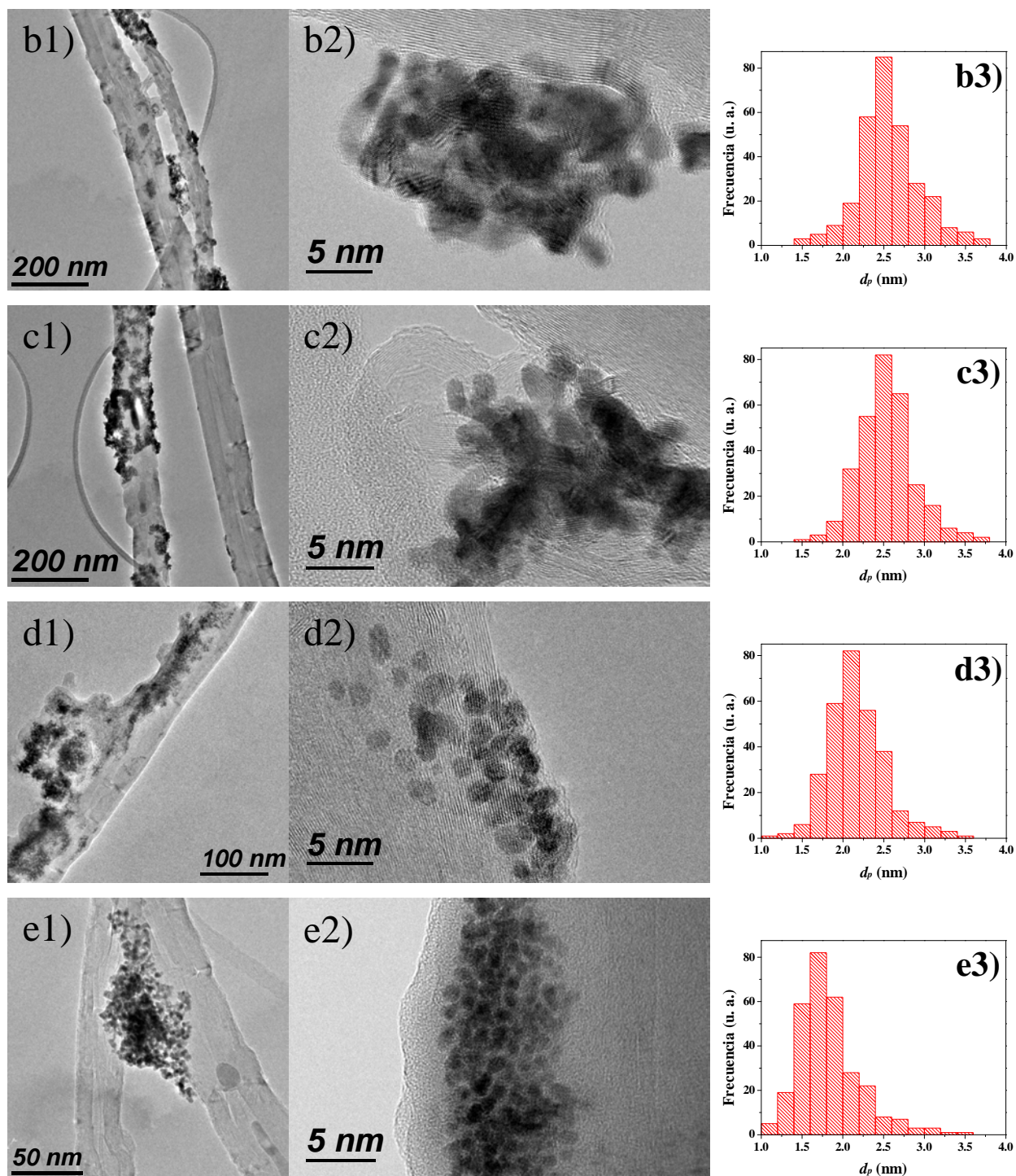


Figura 35. Análisis por TEM de los catalizadores S3: a1) micrografía de baja amplificación de S3-1, a2) micrografía de alta amplificación de S3-1, a3) análisis estadístico de S3-1, b1) micrografía de baja amplificación de S3-2, b2) micrografía de alta amplificación de S3-2, b3) análisis estadístico de S3-2, c1) micrografía de baja amplificación de S3-3, c2) micrografía de alta amplificación de S3-3, c3) análisis estadístico de S3-3, d1) micrografía de baja

amplificación de *S3-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S3-4*, d3) análisis estadístico de *S3-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S3-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S3-5*, e3) análisis estadístico de *S3-5*.

Tabla 14. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S3*, por XRD y TEM.

Muestra	d_p DRX (nm)	d_p TEM (nm)
<i>S0</i>	3.48	2.73 ± 0.38
<i>S3-1</i>	3.33	2.72 ± 0.39
<i>S3-2</i>	3.16	2.51 ± 0.37
<i>S3-3</i>	2.81	2.49 ± 0.34
<i>S3-4</i>	2.70	2.12 ± 0.36
<i>S3-5</i>	1.97	1.78 ± 0.38

Análisis de TGA

La figura 36 muestra las diferentes curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis TGA de los catalizadores del sistema *S3*. En la tabla 15 se resumen los resultados obtenidos de la descomposición térmica de los catalizadores durante el proceso de oxidación. La muestra *S3-1* (línea color rojo) inicia su proceso de oxidación a 346 °C, el cual termina a una temperatura de 580 °C, resultando una masa residual de 18.20 wt.%. La muestra *S3-2* (línea color azul) comienza su proceso de oxidación a 350 °C y termina de oxidarse a una temperatura de 591 °C, obteniéndose una masa residual de 17.39 wt.%. La muestra *S3-3* (línea color cian) empieza su proceso de oxidación térmica a 375 °C, finalizando a 620 °C, resultando una masa residual de 16.03 wt.%. La muestra *S3-4* (línea color magenta) inician su proceso de oxidación a 391 °C, finalizando a una temperatura de 643 °C, resultando una masa residual de 14.87 wt.%. Por último, la muestra *S3-5* (línea color ocre) inicia su proceso de oxidación a 402 °C, el cual termina a una temperatura de 657 °C, resultando una masa residual de 13.12 wt.%. Los residuos obtenidos en los sistemas *S3* se atribuyen a la presencia de Pt y Co, de las nanopartículas depositadas en los NTC. La muestra *S0* presentó mayor efectividad en la oxidación de los NTC debido a la formación de especies de óxidos en las nanopartículas de Pt, las cuales son transferidas a la superficie de carbono por el contacto de las nanopartículas de Pt y el NTC, que se deriva en la formación de CO₂ [92,93].

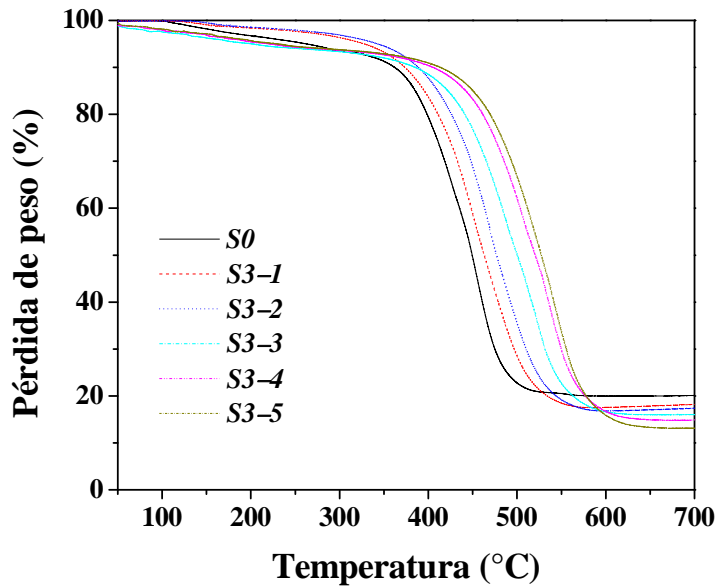


Figura 36. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas **S3**.

Tabla 15. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas **S3**, en atmósfera de oxígeno.

Muestra	$T_{\text{oxid}}(^{\circ}\text{C})$		Masa residual (wt%)
	Inicial	Final	
<i>S0</i>	348	520	19.88
<i>S3-1</i>	346	580	18.20
<i>S3-2</i>	350	591	17.39
<i>S3-3</i>	375	620	16.03
<i>S3-4</i>	391	643	14.87
<i>S3-5</i>	402	657	13.12

Evaluación electroquímica

La figura 37 muestra los voltamogramas de CV de los catalizadores de los sistemas **S3** en medio ácido (solución 0.5 M de H_2SO_4). Estos son similares a los obtenidos para Pt puro policristalino [94]. En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, presentada en el intervalo de E de -0.15 a 0.1 V (Ag/AgCl), se observa que al incrementar la concentración de Co se incrementa la adsorción de hidrógeno en la superficie de los catalizadores, y también se produce el desvanecimiento de los picos de adsorción/desorción fuerte y débil de hidrógeno. Esto debido a la interacción de átomos de Co con los átomos de Pt, lo cual causa cambios en el ambiente

electrónico del Pt, originando que los catalizadores *S3* sean más electropositivos que *S0* (Pt puro), por ende cambiando la fuerza de adsorción/desorción del hidrógeno en el Pt [95]. En la región de adsorción de especies OH, en el intervalo de *E* de 0.6 a 1.0 V (Ag/AgCl), se observa que al aumentar la concentración de Co, se incrementa la corriente como resultado de un aumento de la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas, lo cual afirma que los materiales del sistema *S3* se vuelven más electropositivos que *S0* al incrementarse la concentración de Co en las nanopartículas.

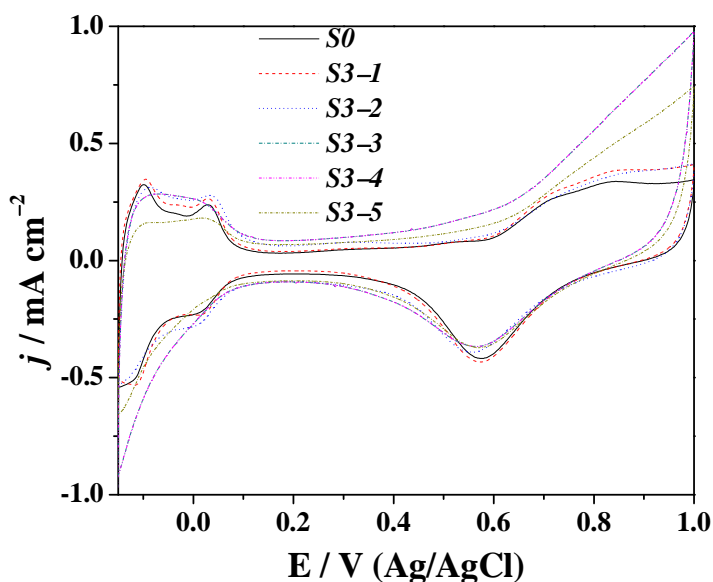


Figura 37. Voltamogramas de CV de los catalizadores *S3* en una solución 0.5 M de H₂SO₄ saturado con Ar, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Reacción de oxidación de metanol

La figura 38 muestra los voltamogramas de CV obtenidos de la reacción de electrooxidación de metanol de los catalizadores *S3*. En esta se observan dos picos de densidad de corriente, uno anódico y otro catódico, atribuidos a la reacción electrooxidación de metanol y sus intermediarios en la superficie de las nanopartículas, cuando se llevan a cabo los barridos de potencial anódico y catódico, respectivamente. En el barrido anódico se observa que al incrementar la concentración de Co en las nanopartículas, disminuye el potencial de densidad de corriente máxima (*E_f*), es decir, la reacción es favorable a más bajos potenciales. También se observa que la densidad de corriente anódica máxima (*j_f*) se incrementa conforme aumenta la

concentración de Co en las nanopartículas, obteniéndose la máxima densidad de corriente anódica a un concentración del 30 at.% de Co (catalizador **S3-3**). En el barrido catódico se observa que la densidad de corriente máxima (j_b) atribuida a la electro-oxidación de especies carbonaceas adsorbidas en la superficie de las nanopartículas [80], disminuye al incrementarse la concentración de Fe. El potencial catódico (E_b) en el cual es máxima la densidad de corriente atribuida a la electro-oxidación de especies carbonaceas, disminuye al aumentar la concentración de Co. En la tabla 16 se presenta el resumen de los datos obtenidos de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S3**. De acuerdo con estos resultados, el catalizador **S3-3** muestra el mejor comportamiento catalítico en la reacción de electro-oxidación de metanol, registrando la mayor densidad de corriente anódica ($j_f = 36.51 \text{ mA/cm}^2$), con la segunda menor densidad de corriente catódica ($j_b = 32.63 \text{ mA/cm}^2$), lo cual indica la electro-oxidación de pocos intermediarios. La relación entre las densidades de corriente anódica y catódica, j_f/j_b , nos indica el grado de conversión de especies carbonaceas, siendo el catalizador **S0** el material que más especies carbonaceas genera en la electro-oxidación de metanol, con una relación $j_f/j_b = 0.76$, mientras que el catalizador **S3-5** es el material que menos intermediarios oxida, obteniéndose un valor de $j_f/j_b = 1.57$. La relación j_f/j_b se incrementa conforme aumenta la concentración de Co en las nanopartículas de Pt.

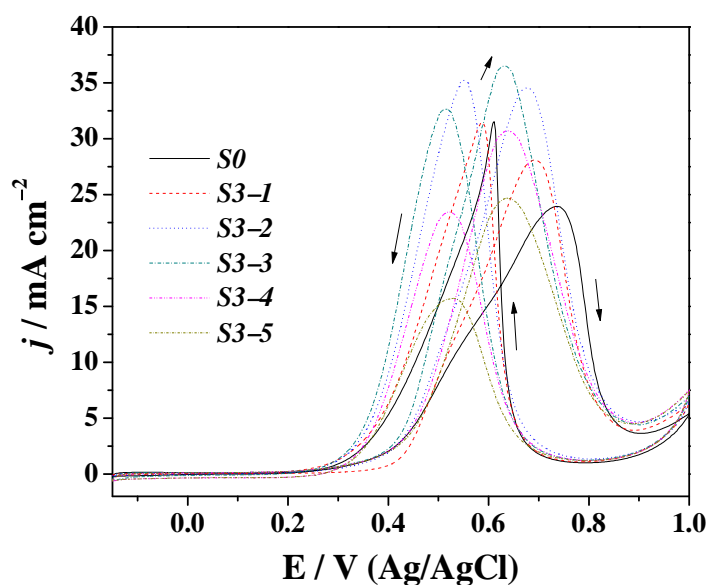


Figura 38. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S3** realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

La figura 39 muestra los perfiles de CA de los catalizadores **S3**, donde se observa que la densidad de corriente generada por la electro-oxidación de metanol en el electrodo presenta una disminución drástica en todos los casos. Esto debido a la desactivación de sitios activos de los catalizadores **S3**, los cuales, posiblemente estén siendo ocupados por los intermediarios carbonaceos generados durante el proceso de electro-oxidación de metanol. Después de 500 s de reacción la densidad de corriente disminuye lentamente, lo cual, indica que los catalizadores disminuyen su actividad lentamente, siendo **S3-4** el catalizador que mostró la densidad de corriente más alta en la reacción de electro-oxidación de metanol, para el sistema **S3**. Por otra parte, los resultados de CA se utilizaron para determinar la velocidad de envenenamiento de los catalizadores [98]. Los valores obtenidos de la velocidad de envenenamiento para los catalizadores **S0**, **S3-1**, **-2**, **-3**, **-4**, **-5**, fueron de 2.90, 2.48, 2.02, 1.87, 2.07, 2.18, $\times 10^{-2} \%s^{-1}$. El catalizador **S3-3** presentó la menor tasa de desactivación para los sistemas **S3**. Este resultado refuerza lo obtenido en CV, donde **S3-3** presentó la densidad de corriente anódica más alta, para el sistema de muestras **S3**. El catalizador **S3-3** tiene potencial para ser utilizado como material anódico en una DMFC.

Tabla 16. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S3**.

Muestra	E_f / mV	j_f	E_b / mV	j_b	j_f/j_b	$\delta \times 10^2 / \%s^{-1}$
S0	736	23.95	611	31.53	0.76	2.90
S3-1	692	28.12	587	31.46	0.89	2.48
S3-2	676	34.55	552	35.23	0.98	2.02
S3-3	632	36.51	515	32.63	1.12	1.87
S3-4	637	30.71	522	23.44	1.31	2.07
S3-5	639	24.69	529	15.76	1.57	2.18

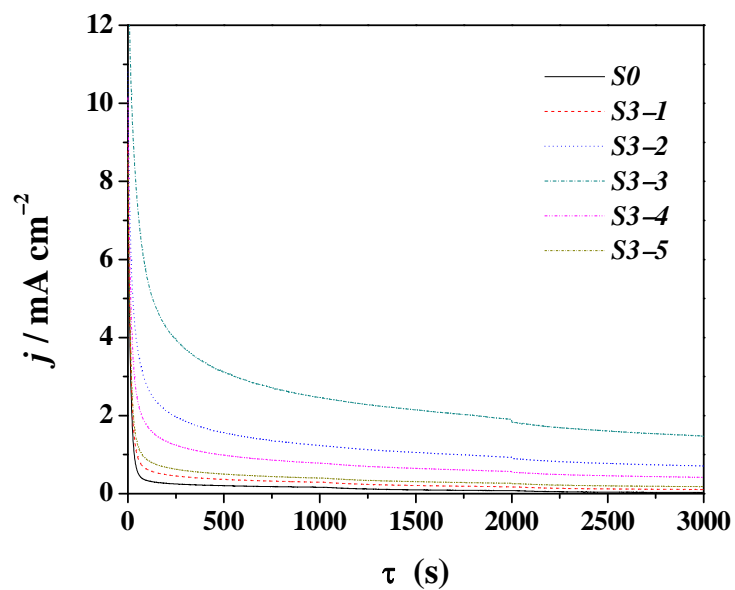
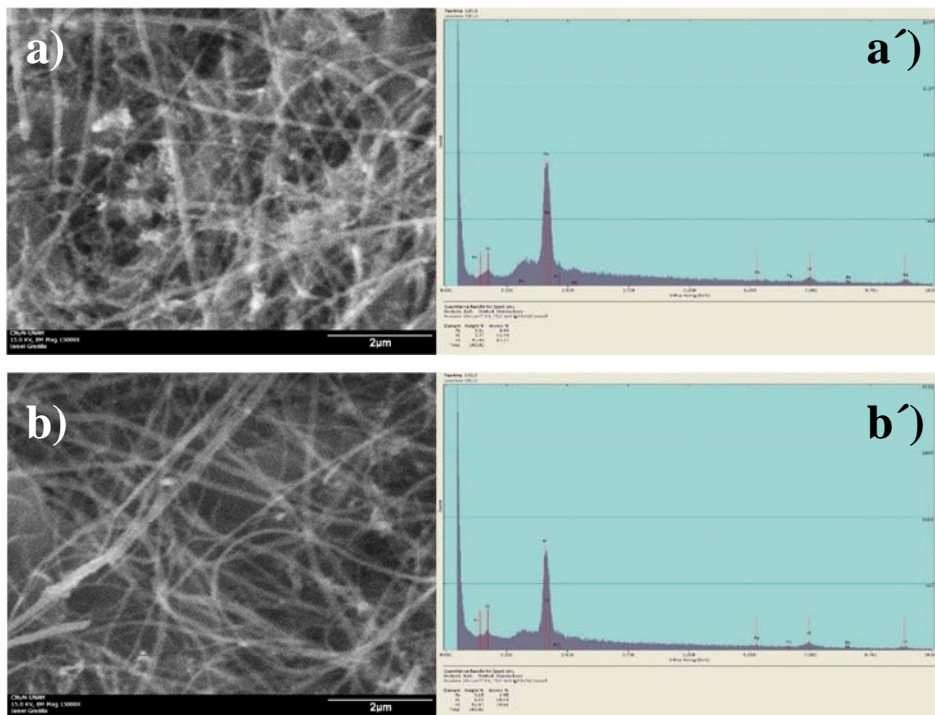


Figura 39. Perfiles de CA de la oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S3* en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.

Sistema $Pt_{100-x}-Ni_x$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40$ y 50), *S4*

Estudio de SEM y EDS

La figura 40 muestra los resultados obtenidos de los estudios de SEM y EDS de las nanopartículas del sistema $Pt_{100-x}-Ni_x$, denominado *S4*. En la figura 40 se muestran las micrografías de las muestras *S4*, en la cual se observan una gran cantidad de varillas, con diámetros en el rango de nm y longitudes que van hasta los μm . Estas mismas morfologías se observan en cada una de las micrografías obtenidas por SEM para las diferentes concentraciones del sistema *S4*. La composición química de las muestras *S4* se analizó por EDS. En la figura 40, las imágenes primarias a) – e), muestran los espectros de EDS de la muestra *S4*, los cuales muestran la presencia de Pt, Ni y trazas de Fe, este último debido a la presencia de Fe en los NTC. En la tabla 17 se muestra un condensado de la cuantificación atómica de los elementos encontrados en las nanoestructuras del sistema *S4*. Donde se obtiene un error de 5% en la concentración del Ni incorporado en las nanopartículas de Pt.



(Continuación en la siguiente página)

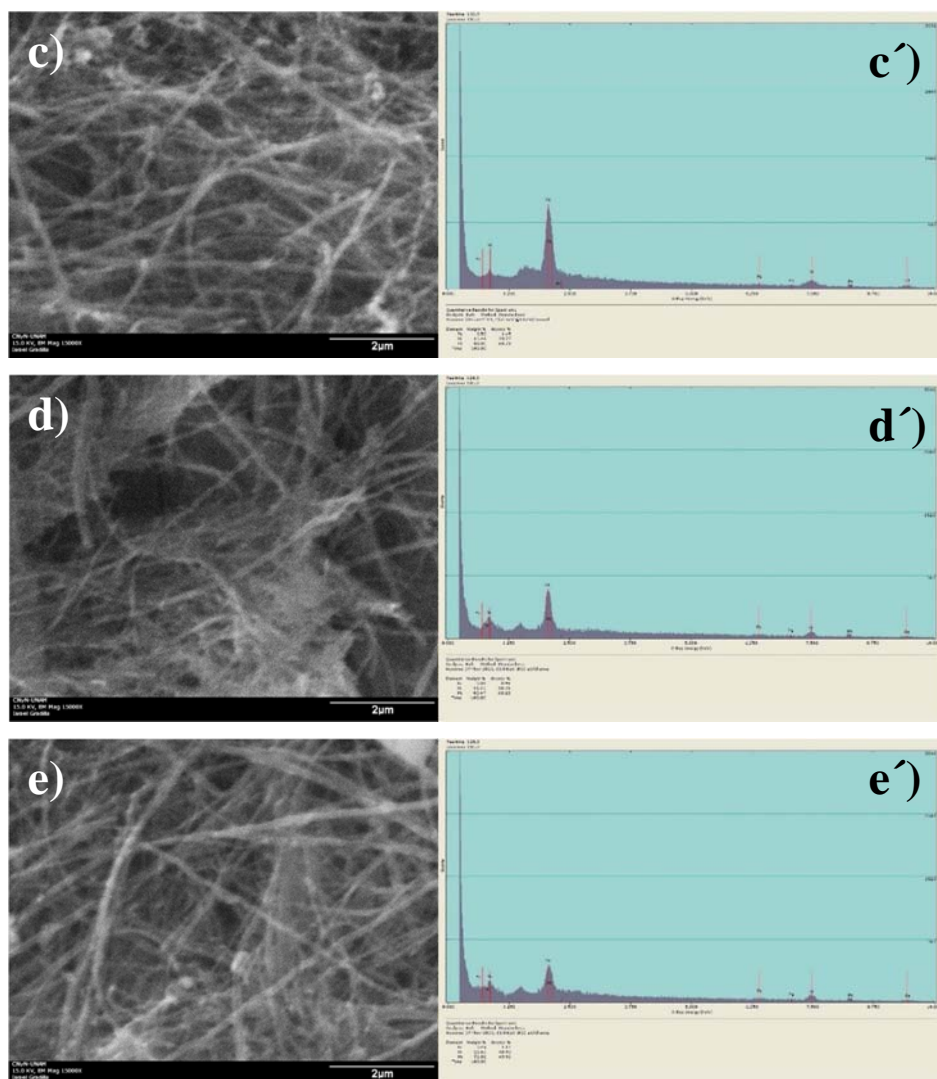


Figura 40. Análisis por SEM de las muestras *S4*: a) micrografía de *S4-1*, a') espectro de EDS de *S4-1*, b) micrografía de *S4-2*, b') espectro de EDS de *S4-2*, c) micrografía de *S4-3*, c') espectro de EDS de *S4-3*, d) micrografía de *S4-4*, d') espectro de EDS de *S4-4*, e) micrografía de *S4-5*, e') espectro de EDS de *S4-5*.

Tabla 17. Composición química del sistema de muestras *S4*, obtenidas por EDS.

Muestra	Contenido at. %		
	Pt	Fe	Ni
<i>S0</i>	98.10	1.90	---
<i>S4-1</i>	87.77	0.99	11.24
<i>S4-2</i>	79.56	1.95	18.49
<i>S4-3</i>	68.78	1.45	29.77
<i>S4-4</i>	60.28	0.96	38.76
<i>S4-5</i>	49.96	1.11	48.93

Estudio de XRD

En la figura 41 se observan los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras del sistema *S4*, los patrones de difracción de los catalizadores presentan difracción a ángulos de Bragg de 39.8° , 46.2° y 67.5° , que corresponden a la difracción de los planos (111), (200) y (220) del Pt, según el archivo No. 04–0802 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003[89]. Además, los patrones muestran un pico de difracción a un ángulo de Bragg de 26.4° , el cual, corresponde al plano (002) del grafito según el archivo No. 08–0415 reportado en la base de datos JCPDS–ICCD de 2003, debido al material soporte, NTC [88]. En los patrones de difracción observados para el sistema *S4*, no se observan picos de difracción de Ni^0 o Ni en forma de óxidos [103], por lo que es probable que sus fases no se hayan desarrollado, que el tamaño de partícula de Ni sea demasiado pequeño, o probablemente los átomos de Ni se incorporaron a la estructura cristalina Pt formando una aleación. En la tabla 18 se presenta una lista de los tamaños de partícula calculados para los catalizadores soportados en NTC, los cuales se calcularon del pico (111) del Pt, utilizando la ecuación de Scherrer [91]. Obteniendo un tamaño promedio de partículas de 3.05, 2.73, 2.59, 1.92 y 2.16 nm para las muestras *S4-1*, *-2*, *-3*, *-4* y *-5*, respectivamente. Se observa que el aumento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula. Además el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 40 at.%, con tamaño de partícula de 1.92 nm.

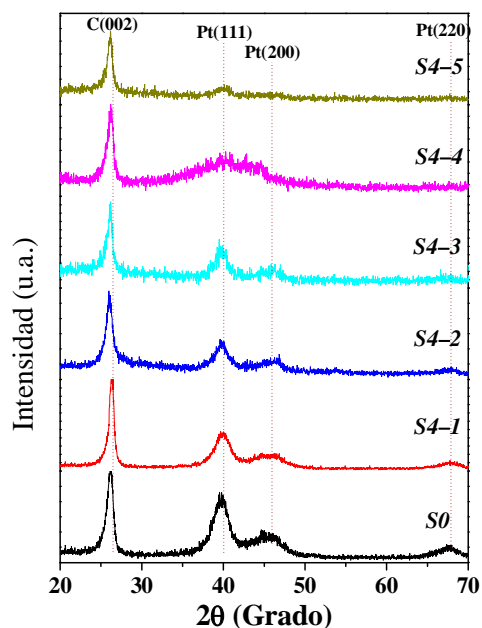
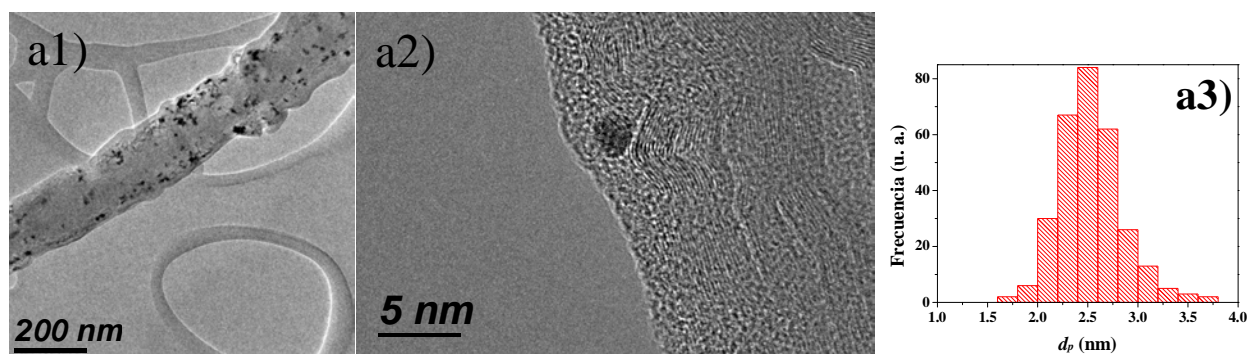


Figura 41. Patrones de XRD de los catalizadores del sistema *S4*

Estudio de TEM

La figura 42 muestra los resultados obtenidos por TEM de las nanopartículas del sistema **S4**. Las imágenes a1) – e1), muestran micrografías de baja amplificación, donde se observan nanopartículas depositadas en la pared externa de los NTC. Las imágenes a2) – e2), muestra micrografías de alta amplificación donde se observan nanopartículas con morfología esférica depositadas en los NTC. El tamaño de las nanopartículas se calculó mediante un análisis estadístico de las nanopartículas de las imágenes de TEM utilizando el programa Digital Micrograph (Gatan, Inc.). En el muestreo se midieron más de 100 nanopartículas para asegurar la representatividad del tamaño de nanopartículas de los catalizadores. Todas las muestras midieron menos de 4 nm. La distribución de tamaño de partículas de acuerdo con las imágenes de TEM y el análisis estadístico, presentaron una distribución tipo campana de Gauss, obteniendo un tamaño promedio de partículas de 2.48, 2.40, 2.27, 1.82 y 2.05 nm para las muestras **S4-1**, **-2**, **-3**, **-4** y **-5**, respectivamente. Se observa que el incremento de la concentración de M en las nanopartículas de Pt genera una disminución del tamaño de partícula, esto corrobora los resultados obtenidos en los patrones de XRD, donde se presenta un ensanchamiento de los picos con el incremento de M. Además se observa que el tamaño menor de partícula corresponde a la muestra cuya concentración es de 40 at.%, esto confirma que el ensanchamiento de los picos de difracción para esta muestra se debe al pequeño tamaño de partícula, cuyo tamaño promedio fue de 1.82 nm.



(Continuación en la siguiente página)

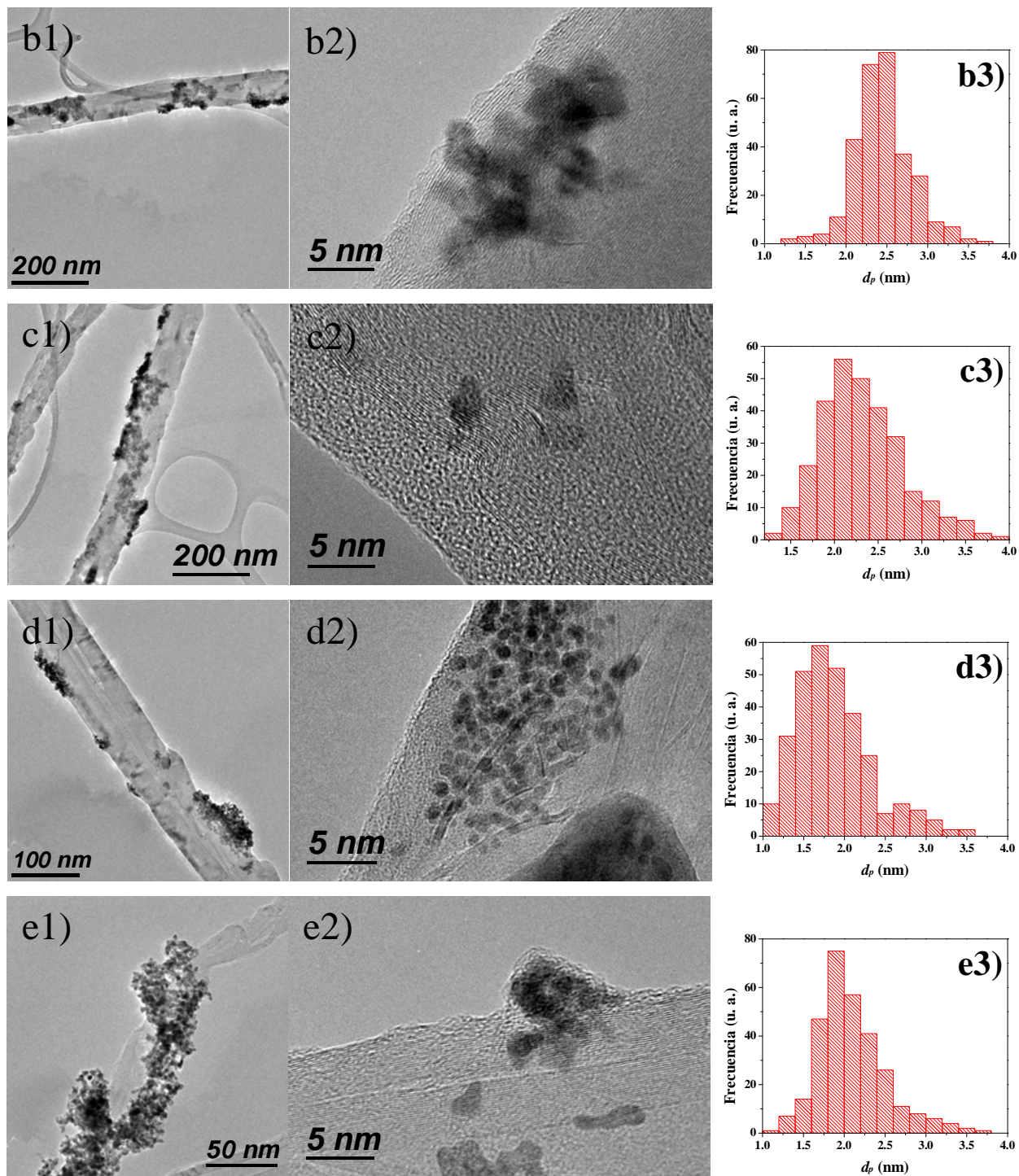


Figura 42. Análisis por TEM de los catalizadores *S4*: a1) micrografía de baja amplificación de *S4-1*, a2) micrografía de alta amplificación de *S4-1*, a3) análisis estadístico de *S4-1*, b1) micrografía de baja amplificación de *S4-2*, b2) micrografía de alta amplificación de *S4-2*, b3) análisis estadístico de *S4-2*, c1) micrografía de baja amplificación de *S4-3*, c2) micrografía de alta amplificación de *S4-3*, c3) análisis estadístico de *S4-3*, d1) micrografía de baja

amplificación de *S4-4*, d2) micrografía de alta amplificación de *S4-4*, d3) análisis estadístico de *S4-4*, e1) micrografía de baja amplificación de *S4-5*, e2) micrografía de alta amplificación de *S4-5*, e3) análisis estadístico de *S4-5*.

Tabla 18. Tamaño promedio de partícula de los catalizadores tipo *S4*, por XRD y TEM.

Muestra	d_p DRX (nm)	d_p TEM (nm)
<i>S0</i>	3.48	2.73 ± 0.38
<i>S4-1</i>	3.05	2.48 ± 0.32
<i>S4-2</i>	2.73	2.40 ± 0.36
<i>S4-3</i>	2.59	2.27 ± 0.47
<i>S4-4</i>	1.92	1.82 ± 0.47
<i>S4-5</i>	2.16	2.05 ± 0.43

Análisis de TGA

La figura 43 muestra las diferentes curvas de pérdida de peso obtenidas por análisis TGA de los catalizadores del sistema *S4*. En la tabla 19 se resumen los resultados obtenidos de la descomposición térmica de los catalizadores durante el proceso de oxidación. El catalizador *S4-1* (línea color rojo) inicia su proceso de oxidación a 340 °C, el cual termina a una temperatura de 581 °C, resultando una masa residual de 18.39 wt.%. La muestra *S4-2* (línea color azul) comienza su proceso de oxidación a 344 °C y termina de oxidarse a una temperatura de 592 °C, obteniéndose una masa residual de 16.64 wt.%. La muestra *S4-3* (línea color cian) empieza su proceso de oxidación térmica a 349 °C, finalizando a 596 °C, resultando una masa residual de 15.59 wt.%. La muestra *S4-4* (línea color magenta) inician su proceso de oxidación a 353 °C, finalizando a una temperatura de 604 °C, resultando una masa residual de 14.37 wt.%. Por último, la muestra *S4-5* (línea color ocre) inicia su proceso de oxidación a 357 °C, el cual termina a una temperatura de 610 °C, resultando una masa residual de 13.06 wt.%. Los residuos obtenidos en los sistemas *S4* se atribuyen a la presencia de Pt y Ni, de las nanopartículas depositadas en los NTC. La muestra *S0* presentó mayor efectividad en la oxidación de los NTC debido a la formación de especies de óxidos en las nanopartículas de Pt, las cuales son transferidas a la superficie de carbono por el contacto de las nanopartículas de Pt y el NTC, que se deriva en la formación de CO₂ [92,93].

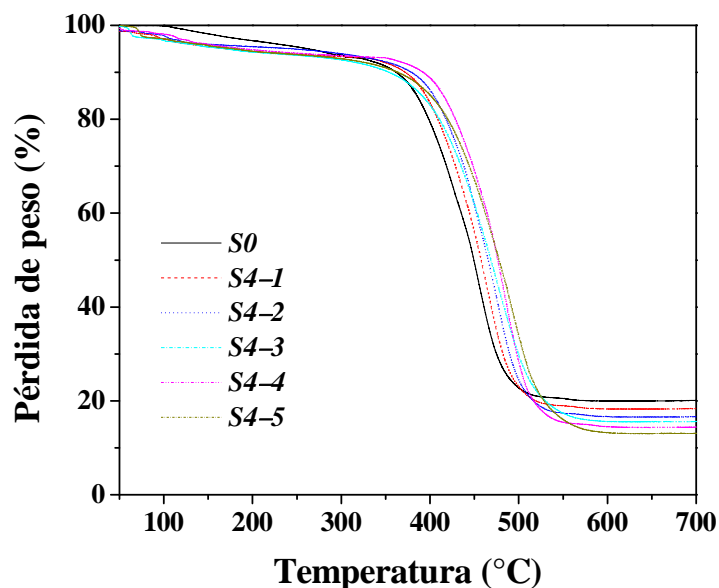


Figura 43. Análisis de TGA en atmósfera de oxígeno para los sistemas *S4*.

Tabla 19. Análisis de TGA para la descomposición de los sistemas *S4*, en atmósfera de oxígeno.

Muestra	$T_{\text{oxid}}(^{\circ}\text{C})$		Masa residual (wt%)
	Inicial	Final	
<i>S0</i>	348	520	19.88
<i>S4-1</i>	340	581	18.39
<i>S4-2</i>	344	592	16.64
<i>S4-3</i>	349	597	15.59
<i>S4-4</i>	353	604	14.37
<i>S4-5</i>	457	610	13.06

Evaluación electroquímica

La Figura 44 muestra los voltamogramas de CV de los catalizadores de los sistemas *S4* en medio ácido (solución 0.5 M de H_2SO_4). Estos son similares a los obtenidos para Pt puro policristalino [94]. En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, presentada en el intervalo de *E* de -0.15 a 0.1 V (Ag/AgCl), se observa que al incrementar la concentración de Ni se incrementa la adsorción de hidrógeno en la superficie de los catalizadores, y también se produce el desvanecimiento de los picos de adsorción/desorción fuerte y débil de hidrógeno. Esto debido a la interacción de átomos de Ni con los átomos de Pt, lo cual causa cambios en el ambiente electrónico del Pt, originando que los catalizadores *S4* sean más electropositivos que *S0* (Pt

puro), por ende cambiando la fuerza de adsorción/desorción del hidrógeno en el Pt [95]. En la región de adsorción de especies OH, en el intervalo de E de 0.6 a 1.0 V (Ag/AgCl), se observa que al aumentar la concentración de Ni, se incrementa la corriente como resultado de un aumento de la adsorción de especies OH en la superficie de las nanopartículas, lo cual afirma que los materiales del sistema *S4* se vuelven más electropositivos que *S0* al incrementarse la concentración de Ni en las nanopartículas.

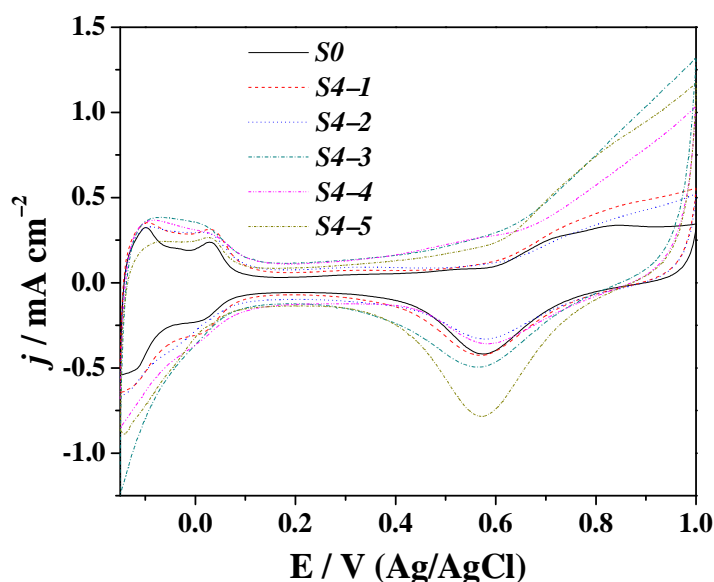


Figura 44. Voltamogramas de CV de los catalizadores *S4* en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturada con Ar, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Reacción de oxidación de metanol

La figura 45 muestra los voltamogramas de CV obtenidos de la reacción de electrooxidación de metanol de los catalizadores *S4*. En esta se observan dos picos de densidad de corriente, uno anódico y otro catódico, atribuidos a la reacción de electrooxidación de metanol y sus intermediarios en la superficie de las nanopartículas, cuando se llevan a cabo los barridos de potencial anódico y catódico, respectivamente [80]. En el barrido anódico se observa que al incrementar la concentración de Ni en las nanopartículas, disminuye el potencial de densidad de corriente máxima (E_f), es decir, la reacción es favorable a más bajos potenciales. También se observa que la densidad de corriente anódica máxima (j_f) se incrementa conforme aumenta la concentración de Ni en las nanopartículas, obteniéndose la máxima densidad de corriente

anódica a un concentración del 30 at.% de Ni (catalizador *S4-3*). En el barrido catódico se observa que la densidad de corriente máxima (j_b) atribuida a la electro-oxidación de especies carbonaceas adsorbidas en la superficie de las nanopartículas [80], disminuye al incrementarse la concentración de Ni. El potencial catódico (E_b) en el cual es máxima la densidad de corriente atribuida a la electro-oxidación de especies carbonaceas, disminuye al aumentar la concentración de Ni. En la tabla 20 se presenta el resumen de los datos obtenidos de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S4*. De acuerdo con estos resultados, el catalizador *S4-3* muestra el mejor comportamiento catalítico en la reacción de electro-oxidación de metanol, registrando la mayor densidad de corriente anódica ($j_f = 33.07 \text{ mA/cm}^2$), con la segunda menor densidad de corriente catódica ($j_b = 29.33 \text{ mA/cm}^2$), lo cual indica la electro-oxidación de pocos intermediarios. La relación entre las densidades de corriente anódica y catódica, j_f/j_b , nos indica el grado de conversión de especies carbonaceas, siendo el catalizador *S0* el material que más especies carbonaceas genera en la electro-oxidación de metanol, con una relación $j_f/j_b = 0.76$, mientras que el catalizador *S4-5* es el material que menos intermediarios genera, obteniéndose un valor de $j_f/j_b = 1.66$. La relación j_f/j_b se incrementa conforme aumenta la concentración de Ni en las nanopartículas de Pt.

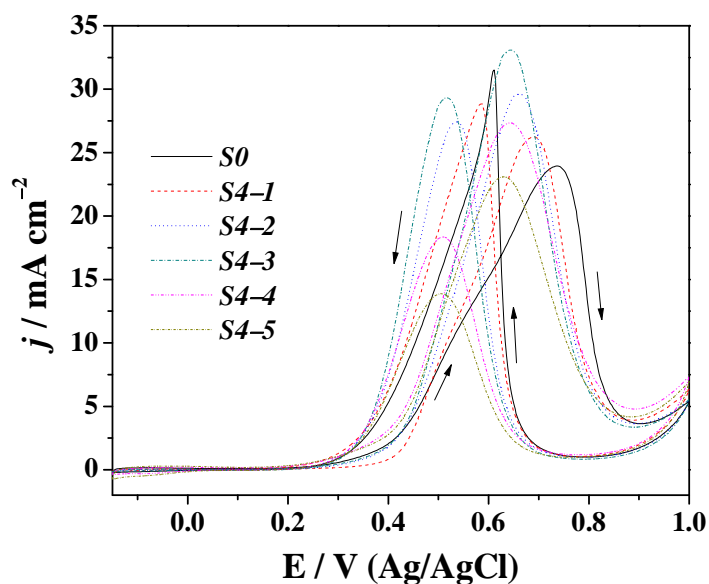


Figura 45. Voltamogramas de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores *S4* realizadas en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar a 25 °C, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

Tabla 20. Datos de los picos de CV de la reacción de electro-oxidación de metanol de los catalizadores **S4**.

Muestra	E_f / mV	j_f	E_b / mV	j_b	j_f/j_b	$\delta \times 10^2$ / %s ⁻¹
S0	736	23.95	611	31.53	0.76	2.90
S4-1	691	26.28	586	28.85	0.91	2.07
S4-2	661	29.61	536	27.42	1.08	2.00
S4-3	647	33.07	515	29.33	1.13	1.95
S4-4	643	27.34	509	18.35	1.49	1.89
S4-5	630	23.09	505	13.88	1.66	1.97

La Figura 46 muestra los perfiles de CA de los catalizadores **S4**, donde se observa que la densidad de corriente generada por la electro-oxidación de metanol en el electrodo presenta una disminución drástica en todos los casos. Esto debido a la desactivación de sitios activos de los catalizadores **S4**, los cuales, posiblemente estén siendo ocupados por los intermediarios carbonaceos generados durante el proceso de electro-oxidación de metanol. Después de 500 s de reacción la densidad de corriente disminuye lentamente, lo cual, indica que los catalizadores disminuyen su actividad lentamente. Siendo **S4-4** el catalizador que mostró la densidad de corriente más alta en la reacción de electro-oxidación de metanol, para el sistema **S4**. Por otra parte, los resultados de CA se utilizaron para determinar la velocidad de envenenamiento de los catalizadores [98]. Los valores obtenidos de la velocidad de envenenamiento para los catalizadores **S0**, **S4-1**, **-2**, **-3**, **-4** y **-5**, fueron de 2.90, 2.07, 2.00, 1.95, 1.89, 1.97, $\times 10^{-2}$ %s⁻¹. El catalizador **S4-4** presentó la menor tasa de desactivación para los sistemas **S4**. Este resultado refuerza lo obtenido en CV, donde **S4-3** presentó la densidad de corriente anódica más alta, para el sistema de muestras **S4**. El catalizador **S4-3** tiene potencial para ser utilizado como material anódico en una DMFC.

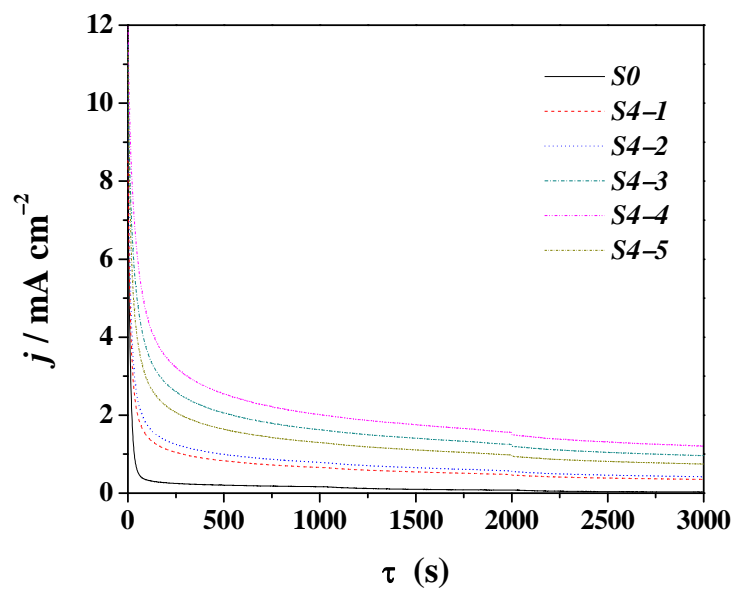


Figura 46. Perfiles de CA de la oxidación de metanol a $E = 500$ mV (Ag/AgCl) para los catalizadores *S4* en una solución 1.0 M de MeOH + 0.5 M de H₂SO₄ saturada con Ar, a una temperatura de 25 °C.