



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
(INGENIERÍA QUÍMICA) – (INGENIERÍA DE PROCESOS)

CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN ANÓDICA DE METANOL: ESTUDIO  
COMPARATIVO DE FASES ACTIVAS Pt-Mo SOPORTADAS EN CARBÓN, EN FUNCIÓN  
DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

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

PRESENTA:  
M.C.I. ORLANDO UGALDE REYES

TUTOR PRINCIPAL  
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR  
DRA. ANA LILIA OCAMPO FLORES, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM  
DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

MÉXICO, D. F. Febrero 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.

Secretario: Dr. Garfias Vásquez Francisco Javier

Vocal: Dr. Solorza Feria Omar

1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Sosa Hernández Eliceo

2<sup>o</sup> Suplente: Dr. Roquero Tejeda Pedro

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 102, edificio F, Facultad de Química,  
UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

---

**FIRMA**

## **Agradecimientos.**

Este trabajo se realizó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) México.

Quiero agradecer al Dr. Pedro Roquero por su apoyo durante el desarrollo de este trabajo y durante toda mi trayectoria académica.

Al Dr. Eliceo Sosa, por su gran disposición y empeño por compartir sus conocimientos, me gustaría señalar que aprendí mucho sobre técnicas electroquímicas durante este corto periodo gracias a su motivación.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo, por confiar en el proyecto, por su disposición en cuanto a tiempo y el espacio brindado para el trabajo experimental, pero principalmente por su apoyo técnico en el uso de las herramientas de análisis electroquímico.

De manera muy especial, al Dr. Omar Solorza Feria por su tiempo para revisar este documento que surge a partir de conocer sus trabajos y de la admiración que le tengo por su trayectoria profesional.

A mis compañeros de laboratorio, Salvador Portocarrero, Mauricio Becerril y Daniel Zúñiga, sin su compañía esto hubiera sido...

...ya saben menos entretenido jejeje.

## **Dedicatoria.**

Es curioso saber que este trabajo inició a la par con tu desarrollo, durante este periodo confirmé que el apoyo de un equipo es fundamental para lograr los objetivos que nos fijamos, por otra parte, también aprendí a trabajar solo y aunque el trabajo es duro deja un gran aprendizaje y satisfacción, me gustaría escribir más pero no alcanzarían las líneas para describir todo lo que quiero que comprendas, supongo que tendré tiempo de enseñártelo personalmente, solo me gustaría que esto lo tengas bien presente en un futuro:

- Aprovecha el tiempo que te corresponde dedicar a aprender y el que te corresponda para divertirte o trabajar.
- La humildad debes practicarla junto a la fortaleza, debes mirar a los demás desde su situación y no desde la altura donde crees que estás.
- Proponte objetivos a corto, mediano y largo plazo, define las herramientas y procedimientos que necesitarás para desarrollarlos, de esta forma podrás comprobar como los vas cumpliendo.
- Demuestra respeto hacia las personas que no tienen tus mismas oportunidades.
- Para sentirte mejor y conseguir una convivencia más efectiva entre tu familia, amigos y sociedad, estudia y practica las virtudes y valores humanos: Amistad, Amor, Austeridad, Ayuda, Caridad, Fe, Felicidad, Fidelidad, Esperanza, Honestidad, Humildad, Justicia, Lealtad, Libertad, Orden, Paciencia, Paz, Perseverancia, Respeto, Responsabilidad, Sencillez, Serenidad, Tolerancia social, Unidad, etc.

En fin, te conozco y sé que eres una persona muy especial, jamás te doblegues ni dejes tus sueños más profundos, por tu carácter sé que no lo harás y confío en ti, conserva tus principios y cumple tus metas no importa lo que te digan los demás incluso yo.

**Te amo Emiliano Ugalde Plata**

***De manera muy especial te agradezco Jennifer por soportarme...***

## ÍNDICE

Resumen	
Summary	
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Concepto de celdas de combustible	1
1.2. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés)	3
1.3. Eficiencia termodinámica de las celdas de combustible tipo PEM	4
1.4. Catálisis	8
1.5. Electrocatálisis	9
1.6. Mecanismo de electro-oxidación de metanol en Pt	10
1.7. Catalizadores bimetálicos	12
1.8. Antecedentes	15
Objetivos	18
Hipótesis	19
DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1. Síntesis de catalizadores	20
2.1.1. Síntesis de carbonilos de Pt	21
2.1.2. Síntesis de catalizadores Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub>	21
2.1.3. Método de reducción por termólisis de carbonilos (thr)	21
2.1.4. Método de reducción con NaBH <sub>4</sub> (bhr)	22
2.1.5. Secuencia de agregación para especies bimetálicas	23
2.2. Caracterización mediante técnicas físicas	24
2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)	24

2.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	25
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
2.3. Caracterización electroquímica	27
2.3.1. Preparación de electrodo de trabajo	28
2.3.2. Voltamperometría Cíclica (VC)	28
2.3.2.1. Desarrollo experimental	29
2.3.3. Determinación de área catalíticamente activa (adsorción de H <sup>+</sup> )	31
2.3.4. Análisis E <sub>λ</sub>	31
2.3.5. Voltamperometría de muestreo de corriente	32
2.3.6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	32
2.3.6.1. Desarrollo experimental	33
<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>34</b>
3.1. Caracterización de electrocatalizadores Pt:Mo/C mediante técnicas físicas	34
3.1.1. Análisis XEDS y XRD	34
3.1.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	41
3.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	46
3.2. Caracterización mediante técnicas electroquímicas	52
3.2.1. Voltamperometría Cíclica	52
3.2.2. Rendimiento electroquímico de electrodos Pt:Mo/C	65
3.2.3. Voltamperometría de muestreo de corriente	70
3.2.4. Efecto de Molibdeno en la reacción de oxidación de metanol	71
<b>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>74</b>
4.1. Resultados EIS en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74
4.2. Resultados EIS en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con CO <sub>ads</sub>	84
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>99</b>
<b>SUGERENCIA DE CONTINUIDAD AL PROYECTO</b>	<b>104</b>

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	105
----------------------------	-----

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1. Esquema general de una celda de combustible PEMFC	2
Figura 1.2. Diagrama de energía de activación en catálisis	8
Figura 2.1. Esquema de una celda de tres electrodos	30
Figura 3.1. Patrones XRD de los materiales sintetizados por a) termólisis de carbonilos ( <i>thr</i> ), b) reducción química con NaBH <sub>4</sub> ( <i>bhr</i> ). * MoO <sub>3</sub> (JCPDS 9-0209); ▲ MoO <sub>2.88</sub> (JCPDS 9-0195); ● Pt (JCPDS 4-0802)	37
Figura 3.2. Líneas de los patrones de difracción de polvos para los tres tipos de redes cúbicas: a) red cúbica simple, b) red cúbica centrada en el cuerpo y c) red cúbica centrada en las caras	40
Figura 3.3. a) Imagen HR TEM en campo claro de material Pt/C <sub>bhr</sub> a una escala de 20 nm, b) histograma de distribución del tamaño de cristal	41
Figura 3.4. a) Imagen HR TEM en campo claro de material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> a una escala de 20 nm, b) histograma de distribución del tamaño de cristal	42
Figura 3.5. Imágenes HR- EM del material Pt/C <sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química	43
Figura 3.6. Imágenes HR-TEM del material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química	44
Figura 3.7. Imágenes HR-TEM presentan formas geométricas del material	



Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química	45
Figura 3.8. Análisis TEM-XEDS para un cristal de Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	46
Figura 3.9. Imágenes SEM a 200 μm para los materiales Mo/C <sub>thr</sub> y Mo/C <sub>bhr</sub>	47
Figura 3.10. Imágenes SEM a 200 μm para los materiales Pt/C <sub>thr</sub> y Pt/C <sub>bhr</sub>	48
Figura 3.11. Imágenes SEM a 200 μm para los materiales a)Pt-Mo/C <sub>thr</sub> , b)Pt+Mo/C <sub>thr</sub> , c)Pt/Mo/C <sub>thr</sub> , d)Mo/Pt/C <sub>thr</sub> , e)Pt-Mo/C <sub>bhr</sub> , f)Pt+Mo/C <sub>bhr</sub> , g)Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> y h)Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	49
Figura 3.12. Imágenes SEM a 50μm para los materiales Pt/C <sub>thr</sub> y Pt/C <sub>bhr</sub>	49
Figura 3.13. Imágenes SEM a 10μm para los materiales Pt/C <sub>thr</sub> y Pt/C <sub>bhr</sub>	50
Figura 3.14. Imágenes SEM a 50 μm para los materiales Pt/Mo/C <sub>thr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	51
Figura 3.15. Imágenes SEM a 10 μm para los materiales Pt/Mo/C <sub>thr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	51
Figura 3.16. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub> /C sintetizados por el método de termólisis de carbonilos (thr) comparados con Pt/C	52
Figura 3.17. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub> /C	

sintetizados por el método de reducción con NaBH <sub>4</sub> (bhr) comparados con Pt/C	53
Figura 3.18. Voltamperometría cíclica (CV) de material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> región H-UDP	55
Figura 3.19. CV de materiales Pt/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	58
Figura 3.20. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Pt/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	58
Figura 3.21. CV de materiales Pt/Mo/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	59
Figura 3.22. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Pt/Mo/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	59
Figura 3.23. CV de materiales Mo/Pt/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	60
Figura 3.24. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Mo/Pt/C sintetizados por los dos métodos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	60
Figura 3.25. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub> /C sintetizados por el método de termólisis de carbonilos (thr) comparados con Pt/C	63

Figura 3.26. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub> /C sintetizados por el método de reducción con NaBH <sub>4</sub> (bhr) comparados con Pt/C	64
Figura 3.27. Curvas comparativas de a) densidades de corriente, b) carga y c) potenciales de oxidación de metanol en función del tamaño de cristal	67
Figura 3.28. Voltamperometrías para el material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y voltamperometría experimento E <sub>λ</sub>	69
Figura 3.29. Voltamperometría de muestreo de corriente para todos los materiales	71
Figura 3.30. Mecanismo propuesto basado en el modelo “spill over” para la estabilización de protones	73
Figura 4.1. CV para a) Pt/C <sub>bhr</sub> y b) Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	75
Figura 4.2.a) EIS de Pt/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin CO adsorbido: Nyquist	77
Figura 4.2.b) EIS de Pt/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin CO adsorbido: Bode	78
Figura 4.3. EIS de Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode	79
Figura 4.4. Circuitos equivalentes a) doble capa capacitiva material Pt/C <sub>bhr</sub> sin CO <sub>ads</sub> , b) doble capa capacitiva material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> sin CO <sub>ads</sub> y c) sobrepotenciales Pt/C <sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> sin CO <sub>ads</sub>	80

Figura 4.5. CV de CO stripping para Pt/C <sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	85
Figura 4.6. a) EIS de Pt/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M con CO Adsorbido a) Nyquist y b) Bode	86
Figura 4.7. EIS de Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M con CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode	88
Figura 4.8. Circuitos equivalentes a) doble capa capacitiva material Pt/C <sub>bhr</sub> con CO <sub>ads</sub> , b) doble capa capacitiva material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> con CO <sub>ads</sub> y c) sobrepotenciales Pt/C <sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> con CO <sub>ads</sub>	89
Figura 4.9. Resistencia óhmica aportada por el electrolito R <sub>s</sub> vs V para los materiales Pt/C <sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en condiciones de CO <sub>ads</sub> y sin CO <sub>ads</sub>	92
Figura 4.10. Resistencia por adsorción y transferencia de carga R <sub>CO<sub>ads</sub></sub> vs V para los materiales Pt/C <sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en condiciones de CO <sub>ads</sub> y sin CO <sub>ads</sub>	93
Figura 4.11.a) EIS de Pt/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin/con CO <sub>ads</sub> como una función del sobrepotencial de oxidación: Nyquist	95
Figura 4.11.b) EIS de Pt/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin/con CO <sub>ads</sub> como una función del sobrepotencial de oxidación: Bode	96
Figura 4.12. EIS de Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M sin/con CO <sub>ads</sub> como una función del potencial de oxidación: a) Nyquist y b) Bode	97
Figura 5.1. Modelo propuesto de tipos de enlace CO <sub>ads</sub> en la superficie de los electrodos a) Pt/C <sub>bhr</sub> y b) Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	102

Figura 5.2. Esquema de representación física de la interfase Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> -medio electrolítico y modelo de circuito eléctrico que mejor ajustaron los diagramas de impedancia	103
---	-----

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo	4
Tabla 1.2. Datos de entalpía y energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación de Metanol	6
Tabla 2.1. Nomenclatura y descripción de materiales	24
Tabla 3.1. Descripción de materiales	34
Tabla 3.2. Análisis semicuantitativo elemental para catalizadores Pt <sub>10</sub> :Mo <sub>2.5</sub> (% peso)	35
Tabla 3.3. Análisis semicuantitativo elemental para catalizadores Pt <sub>0.69</sub> :Mo <sub>0.35</sub> (% atómico)	36
Tabla 3.4. Tamaño de cristal de materiales bimetálicos comparado con Pt	38
Tabla 3.5. Tamaño de cristal de materiales bimetálicos en comparación con Pt. Área activa de Pt (S <sub>ESA</sub> ) a partir de H adsorbido obtenido de las figuras 3.16 y 3.17	56
Tabla 3.6. Contribución a la transferencia de carga para la reacción de oxidación de metanol en cada material	66

Tabla 4.1. Parámetros ajustados para el material Pt/C <sub>bhr</sub> sin CO <sub>ads</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	81
Tabla 4.2. Parámetros ajustados para el material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> sin CO <sub>ads</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83
Tabla 4.3. Parámetros ajustados para el material Pt/C <sub>bhr</sub> con CO <sub>ads</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	89
Tabla 4.4. Parámetros ajustados para el material Pt/Mo/C <sub>bhr</sub> con CO <sub>ads</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	91

**Resumen**

Se desarrollaron catalizadores con una composición metálica constante que consisten en fases Pt-Mo soportados en carbón vulcan, estos materiales fueron sintetizados por dos métodos, termólisis de carbonilos (thr) y reducción química con  $\text{NaBH}_4$  (bhr) usando diferentes precursores metálicos. Los materiales obtenidos fueron caracterizados físicamente mediante las técnicas de Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos-X (XEDS, por sus siglas en ingles), Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en ingles), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en ingles) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en ingles). La actividad electroquímica de cada material fue analizada utilizando diferentes técnicas tales como, Voltamperometría Cíclica (CV, por sus siglas en ingles), Muestreo de corriente y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles).

Debido a algunos aspectos de los métodos de síntesis, se obtuvieron diferentes estructuras bimetálicas y su actividad electroquímica fue comparada, en cada material, para la reacción de oxidación de metanol. Con las técnicas de caracterización realizadas se pudieron identificar fases de Pt y  $\text{MoO}_x$  para todos los materiales. Sin embargo, la respuesta electroquímica obtenida para ambas series de muestras fue considerablemente diferente, sugiriendo que el arreglo y la relación entre las fases activas depende fuertemente del método de síntesis y la secuencia de agregación del precursor metálico, provocando que se observe una amplia diferencia de actividad catalítica y estabilidad de las fases, tanto de Pt como de  $\text{MoO}_x$ . Catalizadores obtenidos mediante el método (bhr) ofrecen una mayor actividad que los sintetizados por el método (thr). Así mismo, entre la serie de muestras obtenidas por el método (bhr), el catalizador resultante de haber depositado Pt sobre una fase de Mo colocado previamente en carbón, posee actividad más alta que el resto de los materiales.

Se realizaron análisis de EIS para el material que obtuvo la actividad electroquímica más alta de la serie (bhr) y para un catalizador de Pt/C de la misma serie que fue utilizado como referencia. Se planteó un experimento CV-EIS que se desarrolló de forma simultánea para obtener resultados de impedancia en diferentes regiones de potencial, las regiones de interés fueron: desorción de hidrógeno en subpotenciales, región de doble capa capacitiva y región de oxidación de metanol en sobrepotenciales. Los experimentos se realizaron para electrodos con CO adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) en la superficie y electrodos libres de CO, con la finalidad de comparar la actividad en condiciones de oxidación de CO. Todos estos experimentos se llevaron a cabo en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito soporte. Los resultados obtenidos sugieren que el catalizador seleccionado con la actividad electroquímica más alta conserva mayor estabilidad y mantiene su actividad, aun en la presencia de CO, comparado con el electrodo de Pt/C (referencia).



**Summary**

Electrocatalysts with constant metallic composition, consisting of carbon-supported platinum and molybdenum phases, were synthesized following the thermolysis (*thr*) and borohydride (*bhr*) reduction methods and using different metallic precursors.

The obtained electrocatalysts were characterized by X-ray energy-dispersive spectrometry, X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy. Their activities were studied by cyclic voltammetry. Different surface structures were obtained and the electrochemical activities toward methanol oxidation were compared. Pt, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> phases were well identified with the characterization techniques used. However, the electrochemical responses obtained from both sample series were considerably different, suggesting that the arrangement and relationships between active phases strongly depend on the synthesis method and aggregation sequence of the metallic precursors, and being the cause of different catalytic activities and stabilities of molybdenum oxide phases. The *bhr* method offered higher activity than the *thr* method. Among the sample series obtained by *bhr* method, the catalyst obtained by platinum deposition on the previously synthesized molybdenum on carbon, led to the highest overall activity.

The best performance catalyst was characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), an experiment CV-EIS was developed to obtain results of EIS on three different potential regions: low potentials, capacitive double layer and high potentials. The experiments were carried out with CO adsorbed and without CO adsorbed, in order to compare the activity in CO oxidation conditions. All experiments were carried out in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M solution as support electrolyte and 1600 rpm sweep rate.

# CAPÍTULO I

## Introducción



# INTRODUCCIÓN

*Actualmente, grupos de investigación e industrias están trabajando en la tecnología de celdas de combustible poliméricas o tipo PEM, con la meta de adquirir niveles de densidad de potencia útiles, por lo que este proyecto estará enfocado en la síntesis de materiales que funcionen como catalizadores para este tipo de celda, con el objetivo de obtener materiales con alta actividad electrocatalítica de oxidación de metanol.*

La ocupación que ha tomado la humanidad por los efectos ambientales provocados por el aumento de emisiones contaminantes ha hecho clara la necesidad de reducir las mismas, CO<sub>2</sub> principalmente. Debido a esto, diversos grupos de diferentes áreas de investigación proveyeron un estímulo para buscar maneras de incrementar la eficiencia de la conversión energética.

Durante las últimas décadas, ha habido avances en la tecnología de las Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) alimentadas con alcohol, particularmente para la aplicación en vehículos eléctricos.<sup>[1-8]</sup>

### 1.1. Concepto de celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que permite la conversión directa de energía química en energía eléctrica sin pasar por etapas intermedias de combustión, a diferencia de un motor. Estos dispositivos no tienen componentes móviles por lo que disminuyen considerablemente las pérdidas ocasionadas por fricción y procesos alternos, además, tienen la particularidad de generar corriente eléctrica como la de una batería convencional, con la diferencia de que están diseñadas para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos. Esta característica le permite a la celda producir electricidad a partir de una fuente externa de combustible y O<sub>2</sub> (reactivos), en contraposición con la

capacidad limitada de almacenamiento de energía de una batería. Además, la composición química de los electrodos de una batería cambia según el estado de carga, mientras que en una celda de combustible los electrodos funcionan por la acción de catalizadores, por lo que son mucho más estables. <sup>[9]</sup>

En este tipo de celdas, el alcohol reacciona electroquímicamente con  $O_2$  del aire para generar corriente eléctrica, calor,  $H_2O$  y  $CO_2$ .<sup>[10-14]</sup> La ventaja principal de estos dispositivos se centra en la baja emisión de productos contaminantes y en que pueden alcanzar una eficiencia mucho mayor a la de los procesos que siguen el ciclo de Carnot (máquina térmica).<sup>[9]</sup> Una de las características con las que cuenta este tipo de tecnologías es que pueden ser modulares, por tanto, pueden ser construidos de acuerdo a los requerimientos de consumo en intervalos que van desde los mW hasta MW.<sup>[15]</sup>

La figura 1.1 representa el esquema general de una PEMFC, en la que se alimenta  $H_2$  en el ánodo y  $O_2$  en el cátodo para tener como productos de reacción  $H_2O$ , calor y electrones a partir de la oxidación del combustible (en este caso  $H_2$ ) que fluyen a través de un circuito eléctrico externo generando una corriente eléctrica.

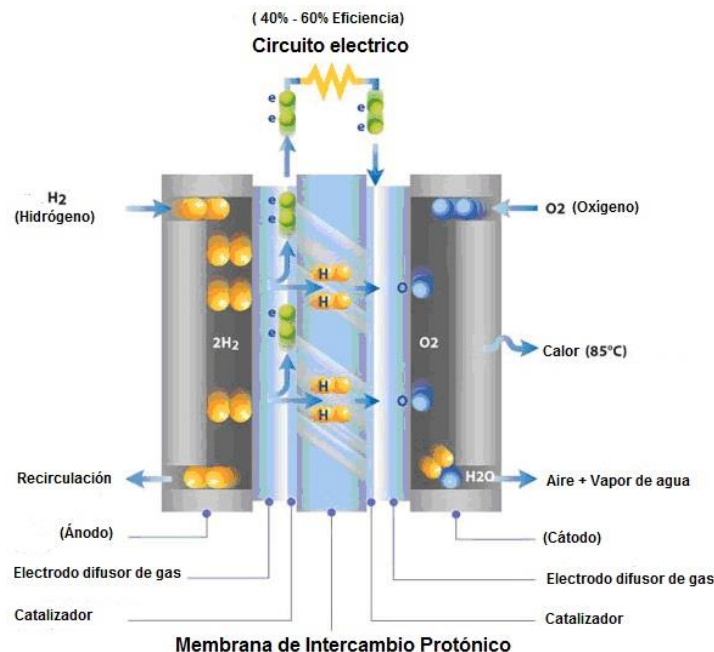
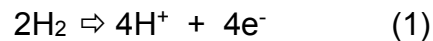
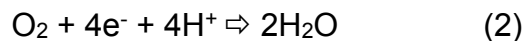


Figura 1.1. Esquema general de una celda de combustible PEMFC.

Este tipo de celda de combustible consiste de dos electrodos separados por un electrolito. En el ánodo, el combustible es oxidado para producir electrones y protones como se indica en la ecuación (1).



Por otra parte, el cátodo es alimentado con  $\text{O}_2$ , éste a su vez reacciona con los protones que se transfieren a través del electrolito y los electrones que se conducen por el circuito externo desde el ánodo formando especies oxidadas, en este caso agua como lo expresa la ecuación (2).



Como característica principal el electrolito (PEM), debe ser un polímero conductor de iones y a la vez un aislante eléctrico. El electrolito va a definir el carácter de los diferentes tipos de celdas de combustible conocidos hasta ahora.

### **1.2. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en ingles)**

Las DMFC's son celdas de membrana de intercambio de protones de baja temperatura y son consideradas como un sistema ideal, ya que el reactivo principal puede estar en fase líquida (mezcla Metanol- $\text{H}_2\text{O}$ ) y que para fines de transporte puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución de combustibles. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que otro tipo de celdas. Desafortunadamente, la comercialización de estas celdas no se ha logrado porque tienen un desempeño pobre en comparación con los sistemas  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , llegando tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad de corriente que alcanza este tipo de celda.

Del mismo modo que las celdas de  $\text{H}_2$ , la DMFC de baja temperatura está compuesta por un ánodo, un cátodo, una membrana polimérica y un circuito externo.

El combustible que se utiliza es Metanol y el oxidante es O<sub>2</sub>, por lo que los productos principales son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Esto se puede apreciar de una mejor manera en la Tabla 1.1, donde se muestran las reacciones de media celda en el ánodo, en el cátodo y la reacción global de la celda.

**Tabla 1.1. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo.**

<b>Ánodo</b>	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
<b>Cátodo</b>	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \frac{3}{2}\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Celda</b>	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

La mayor limitante que presentan estas celdas es el pobre desempeño del ánodo, que requiere de catalizadores electro-oxidantes de Metanol.<sup>[16]</sup> Esta limitante ha hecho que se sugieran muchos catalizadores, pero los que mejor han resultado son los elaborados a base de Pt.<sup>[17]</sup> Uno de los principales problemas que presentan los catalizadores de base Pt es que se envenenan con CO, formaldehído y ácido fórmico, que son productos de las diferentes etapas por las que atraviesa la reacción de oxidación de Metanol.<sup>[18]</sup> Esto ocurre cuando se adsorben los compuestos, obstruyendo la acción catalítica del platino, lo que hace que disminuya la eficiencia. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia, utilizando uno o más elementos promotores, que logren estos objetivos, como Ru, W y Mo entre otros, además de que se han utilizado diferentes métodos de adición de estos metales. <sup>[17-36]</sup>

### **1.3. Eficiencia termodinámica de las celdas de combustible tipo PEM**

En un sistema donde ocurren reacciones químicas, la variación de la energía libre de Gibbs es indicativa del máximo trabajo neto que se puede obtener y de su evolución. Existen tres casos: a)  $\Delta G < 0$ : el sistema evoluciona de manera

espontánea, b)  $\Delta G = 0$ : el sistema está en equilibrio y  $\Delta G > 0$ : el sistema no evoluciona de forma espontánea. Esta magnitud está relacionada termodinámicamente con la entalpía de reacción ( $\Delta H_r$ , calor total de un sistema) y la entropía de reacción ( $\Delta S$ , función de estado relacionada con la reversibilidad de la reacción), de acuerdo con la ecuación (3):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Donde la cantidad máxima de energía eléctrica que se puede obtener de una celda de combustible está limitada por el segundo principio de la termodinámica, el cual dice que la variación de entropía durante un proceso infinitesimal en que se intercambia una cantidad de calor,  $\partial q$ , con el medio (u otro sistema) a una temperatura T está determinada por (4):

$$\partial S \geq \frac{\partial q}{T} \quad (4)$$

Dónde los signos “= y >” corresponden a procesos reversibles e irreversibles, respectivamente. La reversibilidad de un proceso, en la reacción de una celda de combustible por ejemplo, significa que la reacción global se puede invertir. Para ello se debe aplicar una diferencia de potencial externa a la celda de manera que el sentido de la corriente se invierta. A temperatura y presión constantes, la variación de entalpía de la reacción de oxidación del combustible es constante y se puede escribir en función de las variaciones de entropía y en función de la energía libre de Gibbs de la reacción según (5):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

La resistencia externa de la celda tiende a ser infinita, cuando funciona reversiblemente, por lo tanto la intensidad de corriente tiende a 0 ( $R \rightarrow \infty$ ,  $I \rightarrow 0$ ), siguiendo esto, la variación de la energía libre de Gibbs y el producto de la temperatura por el cambio de entropía son iguales al trabajo eléctrico cedido y al calor intercambiado por la celda, respectivamente (6) y (7):

$$\Delta G = (W_{\text{eléctrico}})_{\text{rev}} \quad (6) \quad T\Delta S = q_{\text{rev}} \quad (7)$$

A medida que la resistencia del circuito externo de la celda de combustible disminuye, el sistema se aleja progresivamente del comportamiento reversible, y por tanto (8) y (9):

$$\Delta G < (W_{\text{eléctrico}})_{\text{rev}} \quad (8) \quad T\Delta S > q_{\text{rev}} \quad (9)$$

Esto quiere decir que, conforme existe un aumento en la corriente, el trabajo eléctrico cedido por la celda de combustible disminuye y el calor intercambiado aumenta, de manera que la suma de ambos debe ser igual a la variación de la entalpía de la reacción global de la celda  $\Delta H_r$ . [37-39]

Para una celda de combustible el trabajo realizado por el movimiento de electrones con carga  $n_e F$  a través de una diferencia de potencial eléctrico,  $E^\circ$ , está definido a las condiciones estándar como (10):

$$W_{\text{celda}} = \Delta G^\circ = n_e F E^\circ \quad (10)$$

Donde  $n_e$  es el número de equivalentes ( $e^-$ ) intercambiados en la reacción,  $E^\circ$  corresponde a la fuerza electromotriz normal de la reacción y  $F$  es la constante de Faraday ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

La eficiencia termodinámica para una celda electroquímica está definida como (11):

$$\eta = \frac{n_e F E^\circ}{\Delta H_r^\circ} \quad (11)$$

Los datos necesarios para calcular la eficiencia se presentan en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2. Datos de entalpía y energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación de Metanol.**

	$\Delta H_r^\circ$ [=] $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ$ [=] $\text{kJ mol}^{-1}$	$E^\circ$ [=] V (ENH)
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}^+$	130.72	9.5	0.028
$1.5\text{O}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-857.5	-711.3	1.228
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 1.5\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-726.7	-701.8	1.200



Sustituyendo:

$$\eta = \frac{-701.8 \text{ kJ/mol}}{-726.7 \text{ kJ/mol}} = 0.96$$

Realmente una celda de combustible no opera en estas condiciones de reversibilidad y está limitada por la cinética de la reacción. Otros factores como el transporte de reactivos y el diseño de los componentes de la misma celda contribuyen al aumento de entropía, lo que provoca desviaciones que generan un aumento del potencial de trabajo del ánodo y una disminución del potencial del cátodo. Tales situaciones provocan la disminución del potencial de celda y por lo tanto una disminución de la corriente eléctrica que se genera.<sup>[37-39]</sup>

En ingeniería, la eficiencia de una celda de combustible frecuentemente se expresa en términos de voltaje real ( $V_{real}$ ) y de voltaje ideal ( $V_{ideal}$ ). Esto se puede describir estableciendo que el voltaje real es inferior al voltaje ideal debido a pérdidas asociadas con la polarización y con la resistencia óhmica del sistema. Por lo tanto, la eficiencia de una DMFC se puede expresar en función del voltaje real de la celda (12):

$$\eta_{termodinámica} = \frac{\text{conversión de energía}}{\Delta H_{r^\circ}} = \frac{V_{real} I (0.96)}{V_{ideal} I} \quad (12)$$

$$\eta_{termodinámica} = \frac{V_{real} (0.96)}{1.2} = 0.8 V_{real \text{ de celda}} \quad (13)$$

Considerándose los valores de 96% en condiciones reversibles y la disminución hasta 80% lo anterior indica que ineficiencias como la polarización de los electrodos o la liberación de calor en la celda, provocan que parte de la energía liberada por la reacción no este disponible para efectuar trabajo. <sup>[37-39]</sup>



heterogénea, la difusión de los reactivos a la superficie de contacto y la difusión de los productos desde dicha superficie puede ser la etapa determinante. Aunque los catalizadores no son consumidos por la propia reacción, pueden resultar inhibidos, desactivados o destruidos por procesos secundarios. <sup>[40-41]</sup>

### 1.5. Electrocatalisis

De acuerdo con lo anterior y de manera análoga, en una reacción electroquímica, hay etapas que ocurren a potenciales muy altos (sobrepotenciales) debido a la lenta cinética y, por lo tanto, estas reacciones tienen una baja densidad de corriente de intercambio. El fin de la investigación en electrocatalisis particularmente, es proveer vías de reacción alternativas que proporcionen menor energía de activación, donde se pueda producir una alta densidad de corriente cercana al potencial de equilibrio.

La acción electrocatalítica puede tener dos consecuencias, ambas conducen a la reducción del sobrepotencial y a una mayor densidad de corriente <sup>[41]</sup> :

- El mecanismo de la reacción electroquímica total puede permanecer sin cambios, pero aumentar su rapidez, de esta forma se permite lograr una mayor densidad de corriente.
- El electrocatalizador tiene la capacidad de aumentar la rapidez de la reacción global, abriendo un nuevo camino para que ocurra la reacción. Esto generalmente se manifiesta por un cambio en el coeficiente de transferencia de electrones, el cual usualmente aumenta, y posteriormente conduce a un menor sobrepotencial y mayores densidades de corriente.

La electrocatalisis no difiere mucho de la catálisis, ya que el paso más lento de las reacciones electroquímicas es el que determina la rapidez global de todo el proceso. Esta etapa determinante puede ser la transferencia de carga, el transporte de materia, la adsorción o la desorción de especies químicas. <sup>[42]</sup>

Un electrocatalizador consta de diferentes componentes. Estos materiales están conformados por una fase activa, que es la que realiza la actividad catalítica, y un soporte, que es donde se deposita la fase activa. Como característica principal, estos elementos deben ser buenos conductores de corriente eléctrica, generalmente porosos, así cuentan con área de contacto por gramo grande. [42]

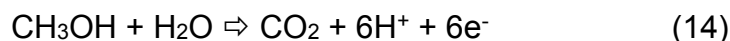
Existen muchos tipos de electrocatalizadores, pero el más utilizado en celdas de combustible es el Pt, ya que produce la mayor densidad de corriente en relación con la entalpía del combustible adsorbido, que es una manera común de medir la actividad catalítica de estos materiales.

El Pt ha sido utilizado en diversos procesos como catalizador, tanto en electroquímica como en química, pero existe un problema al utilizarlo con compuestos orgánicos. Conforme pasa el tiempo, el catalizador pierde eficiencia y reduce su actividad catalítica. Esto se debe a que el Pt se envenena fácilmente con compuestos como el CO, y con especies intermediarias como (-COH) y (-COOH), que son difíciles de desorber, lo que dificulta la oxidación de estos compuestos.

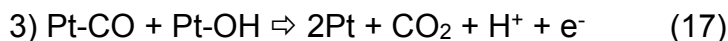
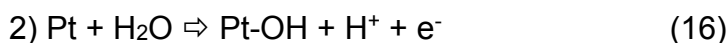
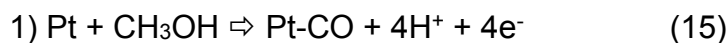
### 1.6. Mecanismo de electro-oxidación de MeOH en Pt.

La DMFC es un dispositivo de potencia electroquímica basado en un principio simple: la oxidación directa del MeOH a CO<sub>2</sub> en la superficie de un electrodo de metal noble (ánodo) generando CO como subproducto, mientras en el cátodo ocurre la reducción de O<sub>2</sub> para producir H<sub>2</sub>O.[43] El concepto está basado en una membrana de intercambio protónico como electrolito, el cuál simultáneamente actúa como una barrera entre los reactivos alimentados.

La electrooxidación completa de MeOH se expresa como:



Considerando solamente la termodinámica, alcanzado un potencial de  $0.028 V_{ERH}$  (ERH, Electrodo Reversible de Hidrógeno), el MeOH debería oxidarse, pero esto no ocurre en Pt sino hasta potenciales arriba de  $0.5 V_{ERH}$ . Este comportamiento electrocatalítico limitado indica que la cinética es más compleja, involucrando la formación de especies intermediarias relativamente estables. Se han realizado experimentos de espectroscopía de infrarrojo in situ y se ha determinado la formación de especies como:  $CO_{lineal}$ ,  $CO_{puente}$ ,  $(CH_xOH)_{ad}$ , formil  $(-COH)_{ad}$ , carboxil  $(-COOH)_{ad}$ , o dímeros del ácido fórmico.<sup>[43]</sup> Estos compuestos se adsorben químicamente en la superficie de Pt disminuyendo así el área activa efectiva del catalizador. De acuerdo con la determinación de estas especies intermediarias, se ha propuesto que el mecanismo de oxidación de MeOH en superficie de Pt ocurre en varias etapas que se pueden resumir en 3 procesos elementales:



- 1) Electro-adsorción del MeOH en la superficie de Pt (ecuación 15), etapa en la que el MeOH adsorbido en la superficie va perdiendo protones y se van formando especies intermediarias que contienen carbón ( $Pt-CH_3OH$ ), las cuales eventualmente se convertirán en CO fuertemente adsorbido ( $Pt-CO$ ).<sup>[44]</sup>
- 2) La oxidación de  $H_2O$  genera especies  $-OH$  en átomos de Pt vecinos (ecuación 16). Esta etapa ocurre cuando el Pt se encuentra en un potencial mayor a  $0.7 V_{ERH}$  y puede electro-disociar  $H_2O$  para formar especies  $Pt-OH$ .<sup>[44]</sup>
- 3) En esta región de potencial, por encima de los  $0.7 V_{ERH}$  (ecuación 17), ocurre una reacción bimolecular de dos especies adsorbidas en la superficie del catalizador produciendo  $CO_2$ .<sup>[44]</sup>

### 1.7. Catalizadores bimetálicos

Como se ha comentado anteriormente, el tipo de catalizadores que tienen como objetivo principal la oxidación directa de MeOH, son envenados fácilmente con los intermediarios formados durante la reacción y principalmente por CO que es adsorbido fuertemente en Pt.

El catalizador que tenga que ser utilizado como ánodo para una DMFC debe ser estable en medio ácido, oxidar MeOH a bajos potenciales y ser resistente al envenenamiento por CO, de tal forma que conserve su actividad.<sup>[45]</sup> La oxidación de MeOH es una reacción lenta que requiere múltiples sitios activos para adsorción y sitios que puedan donar especies  $\text{OH}^-$  para promover la desorción de residuos adsorbidos.<sup>[45]</sup> Una opción aceptada ampliamente en la literatura es que solo los catalizadores bimetálicos cumplen con ambas características. Diferentes tipos de catalizadores Pt- $\text{M}_x$  ( $\text{M}_x$ , metal alternativo) han sido investigados con respecto de la oxidación de MeOH: aleaciones bien definidas, superficies de Pt policristalino, cristales modificados por un depósito espontáneo de otro metal, catalizadores dispersos sin soporte, catalizadores dispersos incorporados en una matriz polimérica, catalizadores dispersos soportados en papel carbón y sobre carbón de gran área. Las investigaciones se han enfocado en el mecanismo de promoción de la reacción por el segundo metal, la detección de intermediarios y productos finales, la composición óptima del ensamble bimetálico y los efectos estructurales del catalizador.<sup>[45]</sup>

Para explicar los efectos del segundo metal en este tipo de catalizadores, han sido propuestos diferentes modelos, los cuales se exponen a continuación por ser los más discutidos:

1. Modelo bifuncional, según el cual, en los sitios de Pt hay adsorción y oxidación de especies orgánicas, mientras que sobre el segundo metal se forman especies  $\text{OH}^-$  que son adsorbidas a bajos potenciales menores que en la superficie de Pt puro y esto promueve la desorción de residuos.

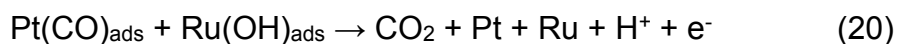
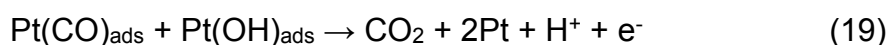
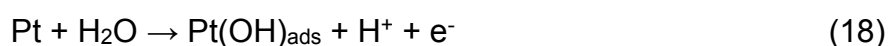
2. Modelo ligante, este modelo está basado en la modificación de la estructura electrónica del enlace Pt-intermediario por la presencia del segundo metal, resultando en átomos de Pt más susceptibles para la adsorción de  $\text{OH}^-$  o para la adsorción disociativa de MeOH.
3. Spillover de H (difusión superficial de H), se ha reportado que este efecto multiplicador es provocado por la presencia de bronce de Mo ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ) que promueven la remoción de protones de la superficie del Pt, limpiando la fase activa.
4. Efecto de bloqueo parcial, en este modelo se ha propuesto que especies  $\text{MoO}_x$  sean adsorbidos en determinados planos de la red de Pt provocando un bloqueo parcial y dejando libres sitios activos para la adsorción y posterior oxidación de metanol.

Según estudios anteriores, enlaces lineales de CO han sido detectados sobre superficies Pt- $\text{M}_x$ , esto en menor cantidad que en Pt, así como pequeñas cantidades de especies adsorbidas conteniendo grupos carbonilo.<sup>[45]</sup>

También se ha reportado una alta actividad en catalizadores Pt- $\text{M}_x$  de alta área superficial, a bajos potenciales y temperatura ambiente y que esta actividad depende directamente de la proporción que existe entre el Pt y el segundo metal Pt- $\text{M}_x$ .<sup>[45]</sup>

Los catalizadores base Pt son utilizados típicamente tanto para la reacción de oxidación de alcohol como para la reducción de  $\text{O}_2$  con la finalidad de permitir que estas reacciones aumenten su rapidez. Durante este proceso la reacción de oxidación de alcohol se ve afectada por un fuerte enlace de CO y un débil enlace de otros subproductos en la superficie de Pt, todos estos intermediarios se van a conocer como  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . A altos potenciales (300-400  $\text{mV}_{\text{ENH}}$ ) se requiere oxidar el CO

adsorbido y recuperar la actividad de la superficie de Pt, una solución para este problema es adicionar un segundo elemento. De todas las aleaciones binarias de Pt, Pt-Ru con una composición 1:1 es la mas solicitada comercialmente.<sup>[46-55]</sup> El sobrepotencial para la oxidación de alcohol en presencia de CO con tales catalizadores es significativamente mas baja que la que se observa usando Pt puro. Esto sugiere que Ru es capaz de participar en la electro-oxidación de CO ya que es capaz de generar especies oxigenadas necesarias para remover el CO adsorbido en Pt a través de la formación de Ru(OH)<sub>ads</sub> de la siguiente forma <sup>[46]</sup> :

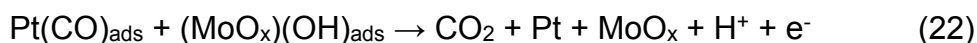


A detalle, el CO adsorbido fuertemente puede gradualmente ocupar toda la superficie activa de Pt. Con la finalidad de remover las especie Pt(CO)<sub>ads</sub>, la producción de Pt(OH)<sub>ads</sub> por la reacción (118) es necesaria para que la reacción (19) pueda ocurrir. Sin embargo, la formación de Pt(OH)<sub>ads</sub> se dificulta debido a que se lleva a cabo a un alto potencial electroquímico (700 mV<sub>ENH</sub>). Un enfoque prometedor para resolver este problema es formando especies M(OH)<sub>ads</sub> (M=metal) que se lleven a cabo a un potencial de electrodo mas bajo. Por ejemplo, la disociación de H<sub>2</sub>O puede ocurrir en sitios de Ru formando Ru(OH)<sub>ads</sub> como la reacción (20) a un potencial por debajo de 200 mV<sub>ENH</sub>.

Sin embargo, debido a la baja eficiencia y alto costo de los catalizadores a base de Pt y Ru, la optimización de estos materiales es crucial para su aplicación practica. La aplicación mas comun es utilizar catalizadores ternarios con otros metales mas baratos incluso utilizando óxidos metálicos, además, de la dispersión de nanopartículas catalíticas en soportes apropiados. Los catalizadores ternarios basados en Pt-Ru deben tener potenciales de oxidación de alcohol mas bajos y una mayor tolerancia a CO. Pocos catalizadores de este tipo han sido probados <sup>[56-64]</sup>, por ejemplo, Pt-Ru-Mo y Pt-Ru-W entre otros, Pt-Ru-Mo ha presentado mejor



actividad catalítica para la electro-oxidación de alcohol, lo cual se atribuye a un efecto electrónico, un mecanismo bifuncional y al efecto “spill over” de H<sup>+</sup>.<sup>[65-68]</sup> Sin embargo, la síntesis de estas aleaciones metálicas es todo un reto cuando se compara con la fabricación de nanopartículas metálicas puras debido a la dificultad en la formación de un material uniforme. Además, controlar la concentración de cada metal en la aleación es sumamente importante. Por ejemplo, ha sido reportado que en concentraciones excesivas de Mo existe un efecto perjudicial en la oxidación de MeOH.<sup>[68,69]</sup>



El Mo puede estar presente en dos formas básicamente: como aleación con Pt y Ru o por separado en forma de óxido alrededor de las partículas de Pt-Ru como dispersante. Las reacciones correspondientes a la oxidación de especies adsorbidas, CO<sub>ads</sub>, deben seguir las reacciones (21) y (22). Desde un punto de vista termodinámico, Pt y Mo pueden formar compuestos MoPt y MoPt<sub>2</sub>, lo cual demuestra que la química entre Pt y Mo es muy fuerte y un tanto complicada. El orden químico en combinación con la dinámica de muchos procesos de síntesis, la estructura final de Pt-Ru-Mo, morfología del material, y su distribución en el soporte, son variables que se deben tener en cuenta.

### 1.8. Antecedentes

En estudios recientes, se ha reportado que la desorción de CO en catalizadores de Pt modificados con Mo y MoO<sub>x</sub> puede estar inducida por el bloqueo parcial de sitios activos<sup>[27]</sup>; por otra parte, se ha encontrado que la decoración con Pt sobre una superficie de Mo logra disminuir los potenciales de inicio de oxidación de metanol<sup>[17]</sup>, así como lograr un aumento en la tolerancia al CO de este tipo de catalizadores dependiendo de la relación que existe entre los metales en la fase activa.<sup>[19,23,36]</sup>

La literatura también muestra la importancia que tiene el método utilizado en la síntesis de estos materiales pues se han realizado desde aleaciones de metales Pt-Mo, hasta diferentes combinaciones del tipo “core-shell” de mezclas Pt-Mo y Pt-MoO<sub>x</sub> ofreciendo diferentes y novedosos resultados para la reacción de oxidación de metanol.<sup>[25,26]</sup>

Otros trabajos, como el de Olivera Neto <sup>[21]</sup>, no han mostrado una disminución importante en el potencial de inicio de la oxidación de metanol por la presencia de los intermediarios. Resultados similares fueron presentados por Pinheiro <sup>[70]</sup>, quién además realizó experimentos de oxidación de etanol encontrando que, con la presencia de Mo, se registran densidades de corriente mucho mayores que en la oxidación de metanol. Esto plantea que la presencia del Mo promueve el rompimiento del enlace C-C. Ambos grupos de investigación proponen que el Mo actúa de acuerdo con el mecanismo de doble efecto descrito por Watanabe.<sup>[71,72]</sup>

También se ha podido observar que el molibdeno no presenta afinidad alguna para adsorber CO.<sup>[71,72]</sup> Se ha propuesto que, en los catalizadores Pt-Mo, los sitios del Mo pueden estar disponibles a bajos potenciales para electro-disociar el agua y poder aportar especies OH<sup>-</sup> a los sitios de Pt adyacentes en los cuales se encuentra adsorbido el CO.

---

## OBJETIVOS

### General.

- Desarrollar un método de síntesis de catalizadores Pt-Mo, con carga metálica constante (12.5% peso) y mantener una relación  $Pt_{10}:Mo_{2.5}$ , tal que los materiales electrocatalíticos sintetizados funcionen favorablemente como ánodos para la reacción de oxidación de metanol. En trabajos previos se ha demostrado que esta relación de fases metálicas permite lograr una actividad catalítica alta.

### Particulares.

- Desarrollar un método de síntesis que permita controlar la composición (baja concentración de Pt) y estructura de los catalizadores, combinando la secuencia de agregación de precursores metálicos de las fases activas.
- Caracterizar con diferentes técnicas físicas los materiales sintetizados con la finalidad de conocer su estructura (morfología, tamaño de partícula, composición).
- Evaluar cómo influye la morfología de las distintas fases en la reactividad y selectividad del catalizador, utilizando diferentes técnicas electroquímicas (caracterización electroquímica).
- Comparar el desempeño de los distintos materiales en el proceso de oxidación de metanol y en presencia de los diferentes intermediarios, CO principalmente.

---

## **HIPOTESIS**

Dado que la actividad electroquímica de un catalizador formulado con Pt como principal fase activa puede ser modificada por la presencia de Mo, con la finalidad de disminuir el envenenamiento por CO, entonces, es posible producir una estructura bimetalica (Pt:Mo) controlada, con una relación óptima entre fases activas y una adecuada implementación del método de síntesis, para obtener un catalizador con alta actividad electrocatalítica para la oxidación anódica de metanol, en presencia de CO.

# CAPÍTULO II

## Desarrollo experimental



## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen con detalle las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de este proyecto. Para este trabajo se utilizaron técnicas de síntesis desarrolladas en el laboratorio L-222 del conjunto E de la Facultad de Química, UNAM, que más adelante se presentan, así como, técnicas electroquímicas para la caracterización de los materiales sintetizados tales como Voltamperometría Cíclica, Muestreo de corriente y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, también se utilizaron como técnicas de caracterización superficial HRTEM, SEM, DRX y XEDS, las primeras dos solo para algunos materiales que resultaron de mayor interés y que son la parte central del trabajo. A continuación se presenta el desarrollo de cada una de estas técnicas.

### **2.1. Síntesis de catalizadores**

En la literatura podemos encontrar que se emplean diferentes rutas químicas para dispersar partículas de platino soportadas en carbón, con diferentes tamaños y estructuras. Cada una de ellas exhibe diferentes actividades hacia la reacción de electro-oxidación de metanol.<sup>[73]</sup> Estudios anteriores han reportado que con los catalizadores de aleaciones de Pt se obtiene un incremento en la actividad catalítica de estos materiales. Inclusive se ha demostrado que las nanopartículas dispersas de este tipo de aleaciones de Pt suelen ser más estables que los catalizadores de Pt puro.<sup>[74]</sup> El control de la morfología de las nanoestructuras de Pt también juega un papel importante, pues se ha demostrado que esta particularidad provee de un incremento en las propiedades catalíticas de estos materiales.<sup>[75]</sup>

### 2.1.1. Síntesis de carbonilos de Pt

Esta etapa experimental se realizó a partir de la síntesis de complejos carbonílicos de Pt que fueron utilizados posteriormente como precursores para facilitar la preparación del catalizador anódico binario, el proceso se realizó a temperatura ambiente burbujeando CO, a razón de  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  durante 24 horas, en un volumen de 30 mL de una solución acuosa con la cantidad necesaria de ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Aldrich), con agitación vigorosa. A medida que la reacción ocurre se forman dianiones  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  con  $n \leq 3$ . Al final se forma un precipitado de color negro que corresponde a la existencia de  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$   $n \approx 10$ .<sup>[76,77]</sup>

### 2.1.2. Síntesis de catalizadores $\text{Pt}_{10}:\text{Mo}_{2.5}$

Para la síntesis de los materiales se utilizaron dos métodos en este estudio, termólisis de carbonilos (thr) y reducción química usando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor (bhr). La proporción en todos los materiales fue  $\text{Pt}_{10}:\text{Mo}_{2.5}$ , en una fase metálica de 12.5% en peso, la cantidad total de Pt en el catalizador se mantuvo en 10% ya que uno de los objetivos de este trabajo es reducir la cantidad de Pt con respecto de otros catalizadores comúnmente empleados.

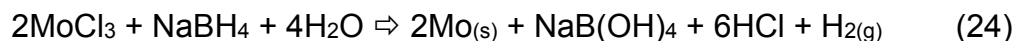
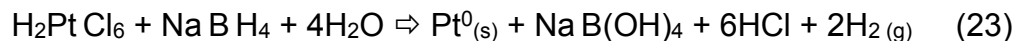
### 2.1.3. Método de reducción por termólisis de carbonilos (thr)

Para el método de reducción por termólisis (thr), se utilizaron como precursores los complejos carbonílicos de Pt anteriormente sintetizados y hexacarbonil de molibdeno ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , Aldrich). Después de haber obtenido  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ , se añadieron al sistema las proporciones necesarias de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y carbón Vulcan XC72R (soporte) formando una suspensión en 100 mL de diclorobenceno y nuevamente se hizo fluir CO con un flujo de  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  durante 1 hora. Posteriormente se montó un sistema de reflujo y la temperatura se elevó hasta 110

°C aproximadamente. En estas condiciones se mantuvo la reacción por 4 horas con agitación vigorosa con la finalidad de romper los enlaces CO-metal de los precursores y obtener de esta manera partículas de platino metálico y partículas de molibdeno con bajos estados de oxidación.<sup>[25,26,76-78]</sup> Transcurrido el tiempo de reacción el solvente se filtró a vacío, el producto sólido se lavó con dietil éter y posteriormente con agua desionizada, finalmente el material se secó en una mufla a 120 °C durante 1 h.

#### **2.1.4. Método de reducción con NaBH<sub>4</sub> (bhr)**

Para los materiales sintetizados por el método de reducción química se mezclaron los precursores para las fases metálicas a una temperatura entre 50 y 60 °C.<sup>[74,79,80]</sup> Se preparó una solución acuosa que contenía la cantidad necesaria de cada reactivo (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich y MoCl<sub>3</sub>, Aldrich) para obtener una relación de Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> en % en peso, se utilizó carbón Vulcan en suspensión como soporte. En la solución también se utilizó THF 1.0 M como disolvente de cloruros (MoCl<sub>3</sub>). Por otra parte, se preparó una solución con el agente reductor (NaBH<sub>4</sub> en exceso con respecto a los reactivos precursores, 10:1 concentración molar) que se adicionó mediante goteo para mantener la reacción durante 5 h según las ecuaciones (23) y (24).



Al transcurrir el tiempo de reacción el sólido resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó en una mufla a 120 °C durante 1 h.



### **2.1.5. Secuencias de agregación para catalizadores bimetálicos**

Para ambos métodos las nanopartículas del material Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> se prepararon de forma simultánea en un caso, mediante un procedimiento secuencial en dos casos y por mezcla física de materiales monometálicos en otro caso. En todos los materiales se utilizaron las cantidades necesarias para obtener 12.5 % en peso de fases metálicas y 87.5 % en peso de carbón Vulcan (soporte). En la Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura y la descripción de materiales utilizada durante todo el trabajo. A continuación se explican las diferentes etapas de síntesis aplicadas para los materiales que se obtuvieron en los dos métodos:

**Pt-Mo/C. Síntesis simultánea:** Se soportaron las fases metálicas en una sola etapa, es decir, se agregaron las cantidades estequiométricas de los dos precursores metálicos en la misma solución contenida en un matraz y se llevaron a cabo cada uno de los pasos anteriormente explicados (correspondientes a cada método) hasta obtener el sólido seco.

**Mo/Pt/C. Síntesis secuencial 1:** Se preparó un material monometálico con Pt sobre el soporte de carbón (**Pt/C**). En una segunda etapa, una vez obtenido el sólido seco con fase metálica de Pt, se repitió la metodología pero esta vez se depositó la fase metálica de Mo (promotora) utilizando como soporte el material (**Pt/C**) antes obtenido.

**Pt/Mo/C. Síntesis secuencial 2:** Se siguió la metodología para la síntesis secuencial 1, solo que en este caso se invirtió el orden de agregación, primero la fase metálica de Mo sobre carbón (**Mo/C**), en una segunda etapa se depositó la fase activa de Pt sobre el material (**Mo/C**).

**Pt+Mo/C. Mezclas físicas:** Se prepararon materiales Pt/C y Mo/C de forma individual (monometálicos), posteriormente, a partir de estos sólidos secos se hizo una mezcla preparando una suspensión en medio acuoso por medio de agitación,

solo mezclando físicamente los materiales monometálicos y manteniendo siempre una relación en peso Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> en una fase metálica de 12.5% en peso.

Este procedimiento se realizó con la finalidad de identificar dónde se sitúan las partículas, (distantes, adsorbidas o inmersas en la red de Pt) siempre con respecto al metal Pt pues este es el que se desempeña como fase activa principal del catalizador. La meta es identificar la estructura y cómo se encuentran dispersas las partículas metálicas en el material, para posteriormente evaluar su comportamiento catalítico.

**Tabla 2.1. Nomenclatura y descripción de materiales.**

Simbología	Descripción del material	Simbología	Descripción del material
Mo/C	Molibdeno depositado sobre carbón	Mo/Pt/C	Molibdeno depositado sobre material Pt/C
Pt/C	Platino depositado sobre carbón	Pt/Mo/C	Platino depositado sobre material Mo/C
Pt-Mo/C	Platino y molibdeno depositados simultáneamente sobre carbón	Pt+Mo/C	Mezcla mecánica de materiales Pt/C y Mo/C

\* Todos los materiales conservan una relación Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> en % en peso.

## **2.2. Caracterización mediante técnicas físicas**

### **2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X permite determinar la estructura molecular detallada de una sustancia, siempre y cuando ésta cristalice y se pueda aislar. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X en polvos es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Las principales áreas donde se emplea son: aleaciones, minerales, rocas, catalizadores y cementos.<sup>[81]</sup> La difracción de rayos X puede ofrecer información importante acerca de algunas

características de los catalizadores, tales como, cristalinidad, tamaño de cristal y estados de oxidación de las fases cristalinas.<sup>[81]</sup>

La fases metálicas sintetizadas para este trabajo fueron evidenciadas por los patrones de difracción de rayos X, estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente, utilizando una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en un difractor Siemens D-500 con una configuración  $\theta$ - $\theta$  y un monocromador de haz secundario de molibdeno. El intervalo de medición de la intensidad de difracción fue entre  $5^\circ$  y  $95^\circ$ , con una rapidez de  $1.5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

En el caso del microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 kV. Parte de esos electrones son transmitidos y otra parte son dispersados. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de una muestra es necesario que ésta sea delgada, y por lo tanto, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imagen se podrá obtener.<sup>[82]</sup>

Los electrones poseen características tanto de onda como de partícula. En cuanto a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto de amplitud como de la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste de la imagen obtenida. En TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de las situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen.<sup>[82]</sup>

El tamaño de las partículas metálicas y la forma estructural se obtuvo por HRTEM. El microscopio que se utilizó fue un JEM2200FS operado a 200 kV. Las muestras fueron dispersadas en iso-propanol y colocadas en un baño de ultrasonido por

espacio de 10 minutos. Se dejó reposar y se tomó una muestra del líquido supernadante para posteriormente colocarlo en una rejilla de cobre de 200-mesh cubierta con carbón. La distribución de tamaño de partícula se realizó con la evaluación de un promedio de 180 partículas observadas.

### 2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la técnica SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar su comportamiento ondulatorio, los electrones son acelerados en un intervalo de 1 – 30 keV. Para muestras metálicas los voltajes que se utilizan son elevados, ya que estas muestras en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen de un cañón y son enfocados mediante dos lentes (lente condensadora y objetiva), su función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. El barrido se lleva a cabo sobre la muestra punto por punto.<sup>[83]</sup>

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra, por lo que puede haber electrones que sean reflejados. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) para producir rayos X, electrones Auger, etc. El modo de operación más común detecta electrones secundarios y es con el que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.<sup>[83]</sup>

Por otra parte, se puede aprovechar la señal de rayos X de los electrones desprendidos y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de tal modo que podamos obtener la composición de la muestra.<sup>[83]</sup>

Con los distintos materiales sintetizados se prepararon pastillas con 1 mm de espesor y se realizó un mapeo para identificar la presencia de Pt y Mo mediante un análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS), en un espectroscopio acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV operado a 20 keV, en diferentes zonas de la superficie de la muestra para determinar la composición atómica y en % en peso de cada componente.

### 2.3. Caracterización electroquímica

El análisis de electrocatalizadores mediante técnicas electroquímicas es de suma importancia para aquellos procesos donde interviene una corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo, esta se mide en función del potencial aplicado.<sup>[84]</sup>

Para este tipo de análisis es fundamental que las especies químicas a analizar sean oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El principal parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo. La corriente resultante de una reacción electroquímica se denomina corriente faradaica. Cuando se cambia el potencial de electrodo aparece una corriente transitoria de carga, o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva corriente vs. potencial. El método se denomina voltamperometría. Los resultados obtenidos por este método aportan una primera información acerca de los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo en estudio.<sup>[84]</sup>

El dispositivo experimental para obtener las curvas de corriente vs. potencial, está constituido por un sistema de electrodos y un circuito eléctrico exterior. El sistema de electrodos consiste fundamentalmente en un electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia, dispuestos en una celda y conectados al

circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción de estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable denominado electrodo auxiliar. Con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar un tercer electrodo como electrodo de referencia. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. El electrodo auxiliar puede ser un electrodo de grafito ya que es útil en un intervalo de potenciales negativos menor que el del electrodo de mercurio y mayor que el del electrodo de platino y su intervalo positivo es bastante amplio.<sup>[84]</sup>

### 2.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

Se preparó una tinta dispersando 0.1 mg de catalizador en 10  $\mu\text{L}$  de resina de Nafion<sup>TM</sup> y 10  $\mu\text{L}$  de isopropanol. La mezcla se introdujo en un baño ultrasónico por 15 minutos, para obtener una solución homogénea. Se tomaron 2.5  $\mu\text{L}$  de la tinta resultante y se depositaron sobre la punta de un electrodo de carbón vítreo (área geométrica de 0.05  $\text{cm}^2$ ) que posteriormente fue utilizado como electrodo de trabajo. La cantidad de catalizador dispersado en la tinta es de 0.25  $\text{mg cm}^{-2}$  asumiendo una mezcla homogénea referida al área geométrica de la superficie del disco.

### 2.3.2. Voltamperometría cíclica (CV)

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial de manera lineal al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial. Este programa se inicia en un valor inicial  $E_0$  hasta un valor de corte denominado  $E_f$ .<sup>[85]</sup>

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial en función del tiempo se conoce como "rapidez de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial  $E_0$ , el potencial de corte positivo  $E_{ca}$  y el potencial de corte negativo  $E_{cc}$ . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (hacia potenciales positivos o negativos) con respecto de  $E_0$  y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.<sup>[85]</sup>

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar, tanto para potenciales positivos, como para potenciales negativos, sin importar el sentido en el que se lleve a cabo el barrido. Considerando que el barrido se inicia hacia potenciales positivos, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Cuando la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial.<sup>[85]</sup>

Una vez alcanzado el valor de potencial  $E_{ca}$ , el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza en un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son las densidades de corriente obtenidas en los máximos, llamados densidad de corriente de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y de pico catódico ( $i_{pc}$ ).<sup>[85]</sup>

### 2.3.2.1. Desarrollo experimental (CV)

Los experimentos de voltamperometría cíclica (CV) se llevaron a cabo en una celda típica de tres electrodos (figura 2.2) a temperatura ambiente y con una rapidez de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Los materiales sintetizados se utilizaron como electrodos de

trabajo, como electrodo de referencia se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado (ECS) ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat. KCl}$ ) y como contra electrodo una barra de grafito. Se utilizó como electrolito soporte una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. La solución de trabajo fue una mezcla de metanol 1.0 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. El aire disuelto en el electrolito soporte y en la solución de trabajo fue desplazado burbujeando nitrógeno durante 15 min.

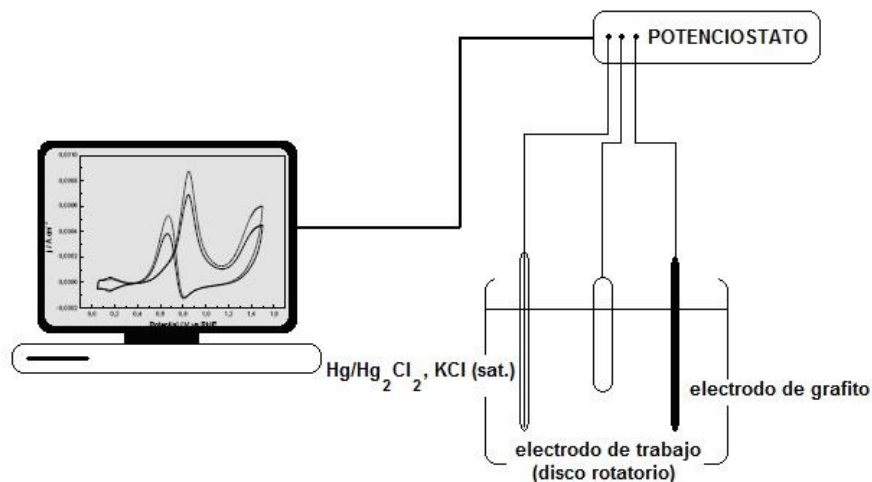


Figura 2.1. Esquema de una celda de tres electrodos.

Los voltamperogramas fueron obtenidos en un equipo Autolab controlado por el software Autolab 4.0. Todos los potenciales reportados son referidos al Electrodo de Calomel Saturado (ECS).

Antes de realizar cada uno de los experimentos de voltamperometría cíclica, los electrodos de trabajo se activaron en un electrolito soporte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, aplicando 15 ciclos de potencial en un intervalo de -250 a 1100 mV<sub>ECS</sub> con una rapidez de barrido antes establecida.



### 2.3.3. Determinación de área catalíticamente activa (adsorción de H<sup>+</sup>)

Para normalizar los resultados de las pruebas electroquímicas, se realizó la determinación del área catalíticamente activa mediante la carga de adsorción de protones (H<sup>+</sup>), experimentalmente. Primero, se midió el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y temperatura ambiente para tener un potencial de referencia del material, posteriormente se realizó la limpieza/activación electroquímica del catalizador utilizando voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -250 a 1100 mV<sub>ECS</sub>. La voltamperometría se llevó a cabo con una rapidez de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup> aplicando 15 ciclos continuos. Finalmente se midió el área bajo la curva de la región de adsorción de protones (Q<sub>H</sub>) que fue utilizada como parámetro para calcular la superficie activa de Pt.

Para el cálculo del área catalíticamente activa (S<sub>EAS</sub>) se tomó en cuenta la ecuación (25) <sup>[44]</sup> :

$$S_{EAS} = \frac{Q_H}{210} \quad (25)$$

donde Q<sub>H</sub> es la carga cuantificada para adsorción de H<sup>+</sup> en microcoulombs (μC) y 210 (μC cm<sup>-2</sup>) corresponde a la carga requerida para adsorber una monocapa de H<sup>+</sup>. <sup>[44,86]</sup>

### 2.3.4. Análisis E<sub>λ+</sub>

Siguiendo la misma técnica para el análisis de CV, se hizo un experimento de E<sub>λ+</sub> que consiste en variar los potenciales de inversión en cada sesión, es decir, la ventana de potencial se modificó hacia potenciales positivos en diferentes intervalos, el experimento se realizó tanto en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como en la solución de trabajo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y MeOH 1.0 M). Antes de cada experimento se midió el OCP para establecer un potencial de referencia, el cual se utilizó como potencial de inicio,

dio inicio el barrido hacia potenciales negativos hasta  $-250 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  y el potencial de retorno en potenciales positivos fue variando en intervalos  $E_{\lambda+} = 800, 900, 1000$  y  $1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Para este trabajo se realizaron experimentos de 15 ciclos, la finalidad de este análisis fue observar la evolución que tienen los estados de oxidación en la superficie de las diferentes fases metálicas, así como la aportación de la formación estos óxidos en la superficie del material para la reacción de oxidación de metanol.

### 2.3.5. Voltamperometría de muestreo de corriente

Para todos los materiales se realizó un análisis con voltamperometría de muestreo de corriente, para estos experimentos se hizo una serie de escalones de potencial desde  $400 \text{ mV}$  hasta  $1000 \text{ mV}$ , fijando el potencial durante  $30$  segundos cada  $30 \text{ mV}$  y un tiempo de muestreo de  $25$  segundos para después construir la curva  $E$  vs.  $I$ . Las mediciones se realizaron con un electrodo de disco rotatorio con una rapidez de  $1600 \text{ rpm}$ .

### 2.3.6. Impedancia electroquímica (EIS)

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), se ha establecido actualmente como una técnica poderosa en la investigación de sistemas electroquímicos. El poder de esta técnica reside en el hecho de que es esencialmente una técnica de estado estacionario que es capaz de acceder a fenómenos cuyos tiempos de relajación varían en muchos ordenes de magnitud. El carácter de estado estacionario permite el uso de la señal promedio con un experimento simple para obtener el nivel deseado de precisión, por lo tanto, esta técnica ha superado otras técnicas en las que la variable predominante es el tiempo, tal que se ha desarrollado rápidamente como una de las técnicas principales para investigar mecanismos de reacción en interfases, los resultados de esta técnica se obtienen en Ohms por unidad de área ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ).<sup>[87]</sup>

**2.3.6.1. Desarrollo experimental EIS**

Para este trabajo también se realizaron experimentos de EIS para un material sintetizado, se utilizó el mismo procedimiento que los análisis anteriores de CV para activar el electrodo, se diseñó un experimento en el software Autolab 4.0 para realizar un barrido de potencial partiendo del OCP, se inició un barrido de potencial hacia potenciales negativos hasta  $-250 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  y se hicieron mediciones de impedancia simultáneamente durante el barrido hacia potenciales positivos, los datos se registraron en un intervalo de frecuencias de  $10^{-2}$  hasta  $10^4$  Hz con una amplitud de potencial de 10 mV obteniendo los diagramas de Bode y Nyquist, los análisis EIS se realizaron en tres zonas de interés:  $-170$ ,  $-140$ ,  $-90$ ,  $-60$  y  $-40 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (zona de desorción de protones),  $250$ ,  $300$ ,  $350$ ,  $400$  y  $450 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (región comúnmente conocida como “doble capa capacitiva”) y finalmente en  $500$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $800$  y  $900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (pico de oxidación de CO y MeOH), esto con la finalidad de observar cambios en la superficie del electrodo y con la intención de ajustar un circuito que describa el comportamiento de los fenómenos que se suceden en la interfase, así como, la etapa determinante de estos sistemas electroquímicos, las mediciones se realizaron con un electrodo de disco rotatorio con una rapidez de 1600 rpm.<sup>[87-90]</sup>

# CAPÍTULO III

Análisis y discusión de  
resultados



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para este trabajo de investigación, así como, la respectiva discusión de los análisis realizados para las diferentes técnicas de caracterización física, química y electroquímica, con la finalidad de dar cuenta de cada uno de los objetivos y alcances que tiene este proyecto. Del mismo modo, con estos resultados se desea concluir de forma satisfactoria exponiendo los beneficios que otorga este trabajo.

**Tabla 3.1. Descripción de materiales.**

Simbología	Descripción del material	Simbología	Descripción del material
Mo/C	Molibdeno depositado sobre carbón	Mo/Pt/C	Molibdeno depositado sobre material Pt/C
Pt/C	Platino depositado sobre carbón	Pt/Mo/C	Platino depositado sobre material Mo/C
Pt-Mo/C	Platino y molibdeno depositados simultáneamente sobre carbón	Pt+Mo/C	Mezcla mecánica de materiales Mo/C y Pt/C

**\*Todos los materiales conservan una relación Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> en % en peso.**

### **3.1. Caracterización de electrocatalizadores Pt:Mo/C mediante técnicas físicas**

#### **3.1.1. Análisis XEDS y XRD**

El análisis XEDS fue llevado a cabo para determinar la composición química de cada catalizador. Esta técnica de caracterización representa un análisis semicuantitativo debido a la naturaleza del proceso de muestreo, pero sí demuestra que se encuentran presentes los metales Pt y Mo. En las Tablas 3.2 y 3.3 se enlistan los resultados en % en peso y % atómico respectivamente, se muestra que en la relación (Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub>) existen diferencias que pueden sugerir que la composición de

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

cada material depende particularmente de la estructura que tomaron las partículas como por el efecto del método de síntesis.

En general, las concentraciones obtenidas fueron muy cercanas a la composición nominal (Tabla 3.2), aunque con un ligero incremento en el contenido metálico de Pt, como se puede apreciar en el valor promedio (10.5 % peso Pt, 2.4 % peso Mo y 87.1 % peso C). Sin embargo, este enriquecimiento fue básicamente observado en las muestras sintetizadas por el método de termólisis de carbonilos (thr) que presentaron en promedio 10.7 % peso Pt y 3.1 % peso Mo. Mientras que para el método de síntesis por reducción con NaBH<sub>4</sub> (bhr), en promedio las muestras presentan 10.2 % peso Pt y 1.8 % peso Mo. En este último caso, la concentración de Mo decrece y el contenido metálico fue ligeramente más bajo que la composición nominal, debido a una posible formación de compuestos solubles de Mo durante la síntesis.

**Tabla 3.2. Análisis semicuantitativo elemental para catalizadores Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> (% peso).**

Catalizador	Composición nominal			Composición real por XEDS		
	Pt	Mo	C	Pt	Mo	C
Pt-Mo/C <sub>thr</sub>	10	2.5	87.5	10.05	3.62	86.33
Pt+Mo/C <sub>thr</sub>	10	2.5	87.5	11.76	3	85.24
Pt/Mo/C <sub>thr</sub>	10	2.5	87.5	9.8	2.39	87.81
Mo/Pt/C <sub>thr</sub>	10	2.5	87.5	11.07	3.32	85.61
Pt-Mo/C <sub>bhr</sub>	10	2.5	87.5	10.26	1.91	87.83
Pt+Mo/C <sub>bhr</sub>	10	2.5	87.5	9.87	1.83	88.30
Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	10	2.5	87.5	11.06	1.66	87.28
Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	10	2.5	87.5	9.78	1.78	88.44

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

**Tabla 3.3. Análisis semicuantitativo elemental para catalizadores Pt<sub>0.69</sub>:Mo<sub>0.35</sub> (% atómico).**

Catalizador	Composición nominal			Composición real		
	Pt	Mo	C	Pt	Mo	C
Pt-Mo/C <sub>thr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.71	0.52	98.77
Pt+Mo/C <sub>thr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.84	0.43	98.73
Pt/Mo/C <sub>thr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.68	0.34	98.98
Mo/Pt/C <sub>thr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.78	0.48	98.74
Pt-Mo/C <sub>bhr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.71	0.27	99.02
Pt+Mo/C <sub>bhr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.68	0.26	99.06
Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.77	0.24	98.99
Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	0.69	0.35	98.96	0.68	0.25	99.07

Los patrones de las fases cristalinas identificadas por XRD se presentan en la figura 3.1. Se incluyeron los patrones de las muestras que contienen únicamente Pt y Mo con la finalidad de elucidar la formación de compuestos intermetálicos. Todos los patrones de las muestras bimetálicas presentan picos de difracción en  $2\theta = 39.73^\circ$ ,  $46.21^\circ$  y  $67.47^\circ$  los cuales corresponden a la fase de Pt con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en ingles), de acuerdo con la tarjeta JCPDS 4-0802. En conjunto, estos picos concuerdan completamente con los patrones XRD de la muestra monometálica de Pt, el pico localizado en  $2\theta = 25^\circ$  corresponde al carbón Vulcan que se utilizó como soporte. En las muestras impregnadas únicamente con Mo, se pudieron identificar patrones de dos fases de óxidos de molibdeno: MoO<sub>3</sub> (JCPDS 9-0209) y MoO<sub>2.88</sub> (JCPDS 9-0195). Aunque no se pudo identificar la señal de Mo metálico en los patrones XRD, el metal sí se hace presente en el análisis de XEDS en una concentración cercana a 2.4% en peso. Esto sugiere que en muestras con concentraciones por debajo de 3.6% en peso de Mo no son detectadas mediante la técnica de XRD.

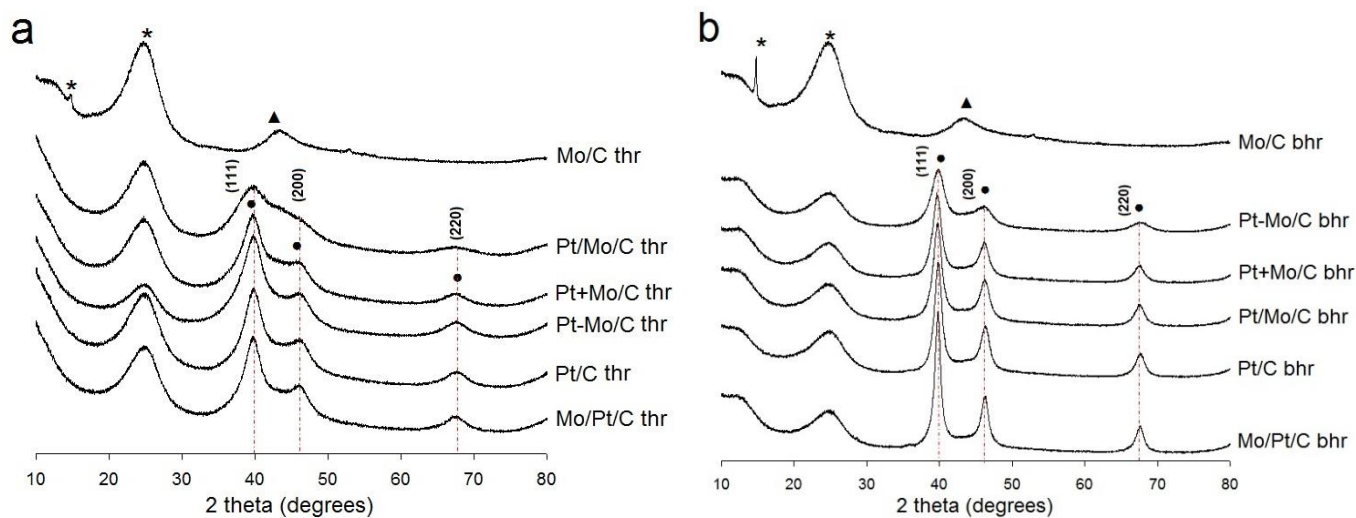


Figura 3.1. Patrones XRD de los materiales sintetizados por a) termólisis de carbonilos (*thr*), b) reducción química con  $\text{NaBH}_4$  (*bhr*). \*  $\text{MoO}_3$  (JCPDS 9-0209); ▲  $\text{MoO}_{2.88}$  (JCPDS 9-0195); ● Pt (JCPDS 4-0802).

Se observaron diferentes comportamientos de los picos en los patrones de XRD para Pt. Esto indica que el método de síntesis y la secuencia de agregación de los componentes metálicos tienen un efecto directo en el tamaño de los cristales. Cualitativamente, el método (*thr*) genera cristales metálicos más pequeños que el método (*bhr*) y la secuencia de agregación disminuye el tamaño de cristal en orden descendente  $\text{Mo/Pt/C} > \text{Pt-Mo/C} > \text{Pt+Mo/C} > \text{Pt/Mo/C}$  para (*thr*), mientras que para (*bhr*) fue  $\text{Mo/Pt/C} > \text{Pt/Mo/C} > \text{Pt+Mo/C} > \text{Pt-Mo/C}$ .

Cuantitativamente, el tamaño de los cristales obtenidos fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer y los resultados se presentan en la Tabla 3.4.



**Tabla 3.4. Tamaño de cristal de materiales bimetalicos comparado con Pt.**

Catalizador	Tamaño de cristal XRD (nm)
Pt/Mo/C <sub>thr</sub>	2.3
Pt+Mo/C <sub>thr</sub>	2.4
Pt-Mo/C <sub>thr</sub>	2.7
Pt/C <sub>thr</sub>	3.2
Mo/Pt/C <sub>thr</sub>	4.7
Pt-Mo/C <sub>bhr</sub>	2.8
Pt+Mo/C <sub>bhr</sub>	3.3
Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	3.7
Pt/C <sub>bhr</sub>	3.8
Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	4.2

Independientemente del método de síntesis, la misma fase de Mo se hace presente, aunque, en el patrón de difracción de la serie del método de reducción química presenta mayor intensidad. La señal en  $2\theta = 15^\circ$  sugiere que  $\text{MoO}_3$  es la especie predominante en los materiales obtenidos. Los patrones de difracción para ambos materiales fueron colocados en las figuras 3.1a y 3.1b de acuerdo con el ensanchamiento de su pico principal en el plano (111) de Pt de forma ascendente, se observa que en ambas series el material con mayor tamaño de cristal es Mo/Pt/C seguido de Pt/C al presentar picos más angostos. Otra coincidencia en estas series es que el material Pt+Mo/C se encuentra entre los materiales Pt-Mo/C y Pt/Mo/C lo que muestra una tendencia en cuanto al tamaño de cristal para estos materiales. De los cálculos realizados se puede observar que los materiales sintetizados por el método de termólisis de carbonilos presentan cristales más pequeños (cerca de 2 nm), mientras que por el método de reducción química en promedio se encuentran

entre 3 y 4 nm, tamaño reportado en estudios anteriores. El hecho que el material Mo/Pt/C, para ambas series, sea más grande tiene una razón que concuerda con los espectros: este material fue sintetizado de forma secuencial, donde, en una primera etapa se depositó únicamente Pt/C material que le antecede en tamaño, y en una segunda etapa se depositó la fase de Mo resultando cristales de mayor tamaño debido a que se está formando una fase sobre la superficie ya existente de Pt. Cabe señalar que las fases de Mo no pueden observarse en los espectros de los materiales que contienen Pt pues la cantidad de este metal es superior a la que se utilizó de Mo, por otra parte, no se observan fases definidas en el espectro de Mo/C para ninguna serie a excepción del pico en  $2\theta = 15^\circ$  pues la cantidad que se adiciona de Mo es muy pequeña y no se puede identificar con este método, otro escenario probable es que el Mo esté lo suficientemente disperso en el material para que pueda ser identificado.

Las redes cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo muestran reflexiones de solo ciertos planos (figura 3.2) <sup>[74]</sup>, la posición de los picos hace referencia a los archivos de JCPDS para Pt y para carbón. El pico en  $2\theta = 25^\circ$  corresponde a la difracción del carbón. El material Pt/C muestra tres picos representativos que están en  $2\theta = 39.7^\circ$  (111),  $46.2^\circ$  (200) y  $67.4^\circ$  (220). De acuerdo con la posición de estos picos y los planos de la red, el tipo de celda para Pt resultó ser cúbica centrada en las caras (fcc).<sup>[91,92]</sup> Al analizar el principal pico de difracción (111) de los materiales Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> podemos observar algunas distorsiones en cuanto al ángulo de difracción y la intensidad, esto puede sugerir que la dimensión de la celda unitaria de Pt ha sido modificada, así como su distancia interatómica, por la sustitución de átomos de Mo. Este efecto se puede apreciar con mayor claridad en el grupo de materiales sintetizados por el método de termólisis de carbonilos (figura 3.1a). Para estos patrones de difracción, como anteriormente se menciona, no se encontró señal de la presencia del metal Mo. Esto puede sugerir que no se presenta evidencia de cualquier otra fase metálica cristalina, lo que podríamos explicar como una carga muy alta de Pt o el Mo presenta una muy alta dispersión y no puede ser detectado por esta técnica.<sup>[93]</sup>

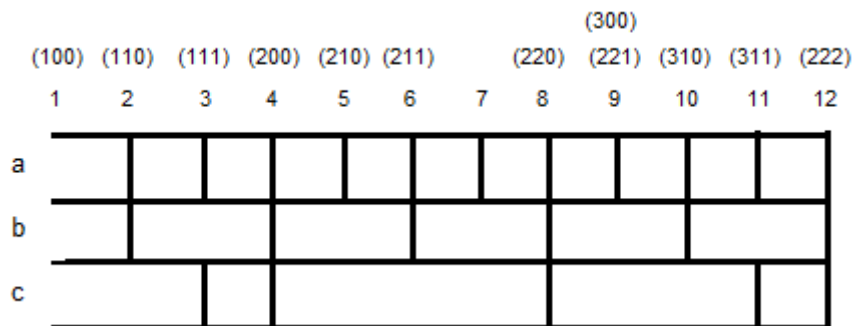


Figura 3.2. Líneas de los patrones de difracción de polvos para los tres tipos de redes cúbicas: a) red cúbica simple, b) red cúbica centrada en el cuerpo y c) red cúbica centrada en las caras.

El tamaño promedio de cristal para los catalizadores Pt y Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub> fue determinado del pico principal Pt(111) por tener la intensidad más alta y se calculó usando la ecuación de Debye-Scherrer (26).

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \quad (26)$$

Donde:

$D$ : diámetro promedio de cristal

$k$ : constante numérica = 0.9

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X incidentes = 1.5604 (Å)

$B$ : ancho de la señal (rad), medido al valor medio de intensidad máxima,  $I_{max}/2$

$\theta$ : ángulo de difracción

### 3.1.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

A continuación se muestra el análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Las micrografías fueron analizadas con el software “Digital Micrograph”, los histogramas de distribución fueron obtenidos de las mediciones de entre 150 y 180 cristales para cada material.

La figura 3.3a muestra alta dispersión de los cristales metálicos de Pt de forma uniforme en el soporte de carbón Vulcan, esta muestra fue preparada con una proporción de Pt del 10% en peso de fase metálica mediante el método de reducción química (bhr), en esta imagen se puede observar un considerable grado de aglomeración entre cristales y la presencia de conglomerados más grandes que no poseen una forma definida. El diámetro promedio de cristal que se pudo calcular para el material Pt/C<sub>bhr</sub> del análisis de HR-TEM fue de 4.45 nm con una desviación estándar de 0.93 nm.

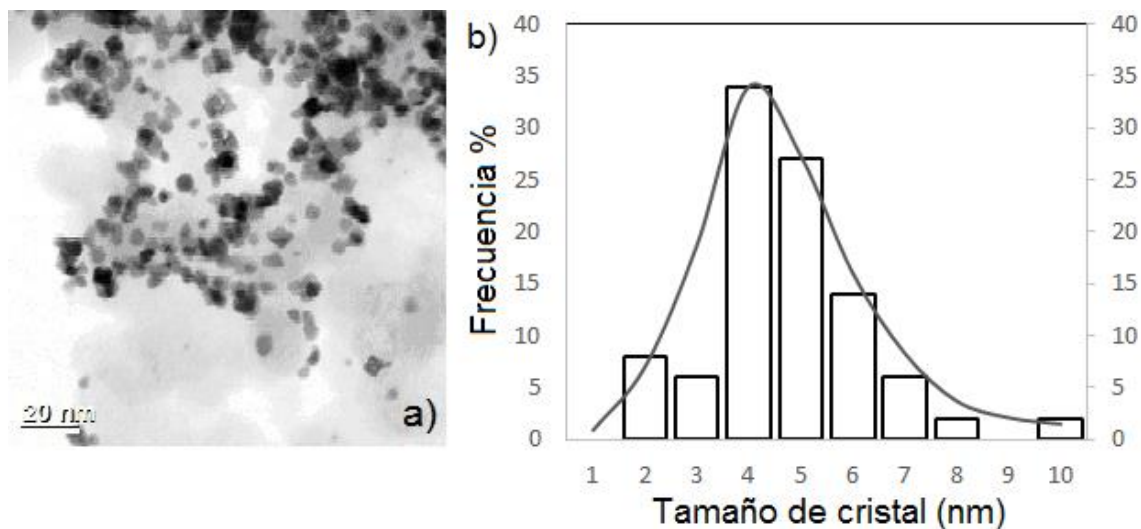


Figura 3.3. a) Imagen HR TEM en campo claro de material Pt/C<sub>bhr</sub> a una escala de 20 nm, b) histograma de distribución del tamaño de cristal.

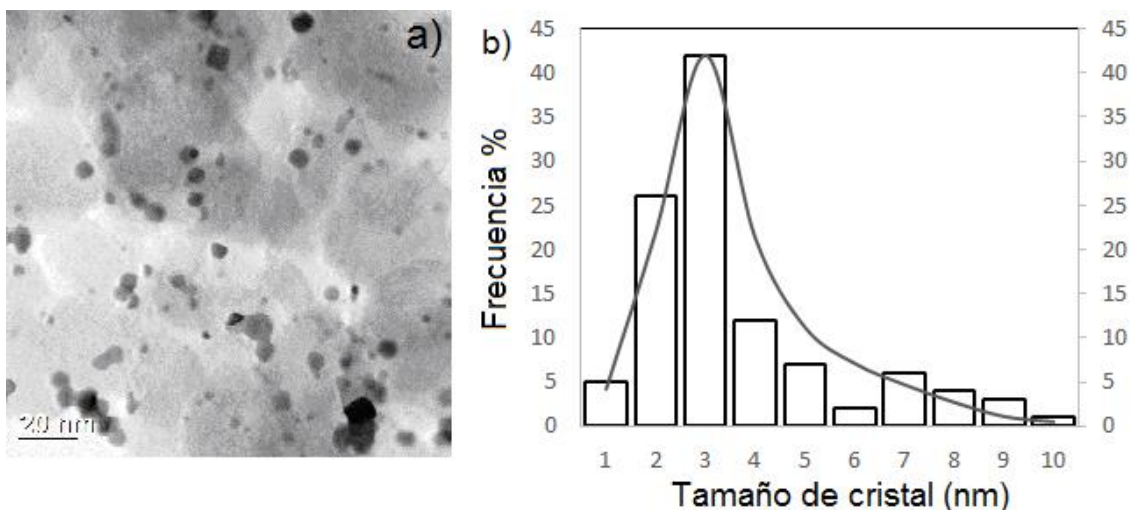


Figura 3.4. a) Imagen HR TEM en campo claro de material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> a una escala de 20 nm, b) histograma de distribución del tamaño de cristal.

A diferencia del material Pt/C<sub>bhr</sub>, la figura 3.4a muestra una disminución en la aglomeración de cristales metálicos que toman una geometría esférica un poco distorsionada, también presenta una alta dispersión y homogeneidad en el soporte de carbón Vulcan, por otra parte se puede observar que el tamaño de cristal disminuye, según el histograma, obteniendo un promedio de 3.29 nm con una desviación estándar de 0.86 nm. Aunque en ambos materiales encontramos cristales grandes, sigue predominando el tamaño de cristal dentro de un intervalo de 2.0 – 4.0 nm que es el reportado en trabajos anteriores para este tipo de catalizadores [33,43]. Además, tomando en cuenta la desviación estándar para cada análisis, los resultados se aproximan con el tamaño de cristal calculado mediante de los datos obtenidos por rayos X.

Las notables diferencias en la distribución de los cristales metálicos y las aglomeraciones formadas en el material que contiene únicamente Pt, pueden atribuirse a una alta rapidez de reacción debido a la concentración de precursor metálico. Por otro lado, para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>, al haberse depositado en una primer etapa el metal Mo en el soporte de carbón, esto pudo provocar que el Pt se dispersara con mayor facilidad en el soporte.

La escala nanométrica que se utilizó para este análisis fue entre 1 y 20 nm y las imágenes de HR-TEM revelan la naturaleza cristalina de estos materiales bimetalicos, como se presenta en la figura 3.5. El análisis cristalográfico de Transformada de Fourier (FT) pone en evidencia el espaciamento- $d$  de los planos cristalinos correspondientes a (100), (200) y (220) característicos de una estructura de Pt fcc. En este análisis tampoco se observa un espaciamento- $d$  característico de una estructura de  $\text{MoO}_x$ , probablemente por la baja concentración de este metal (figura 3.6). Sin embargo, definir Mo metálico por medio de FT es muy difícil pues ambos metales comparten el mismo grupo espacial, de acuerdo con JCPDS 88-2331 para Mo metálico, y sus parámetros de red están muy cercanos ( $a=0.3923$  nm Pt y  $a=0.403$  nm Mo).

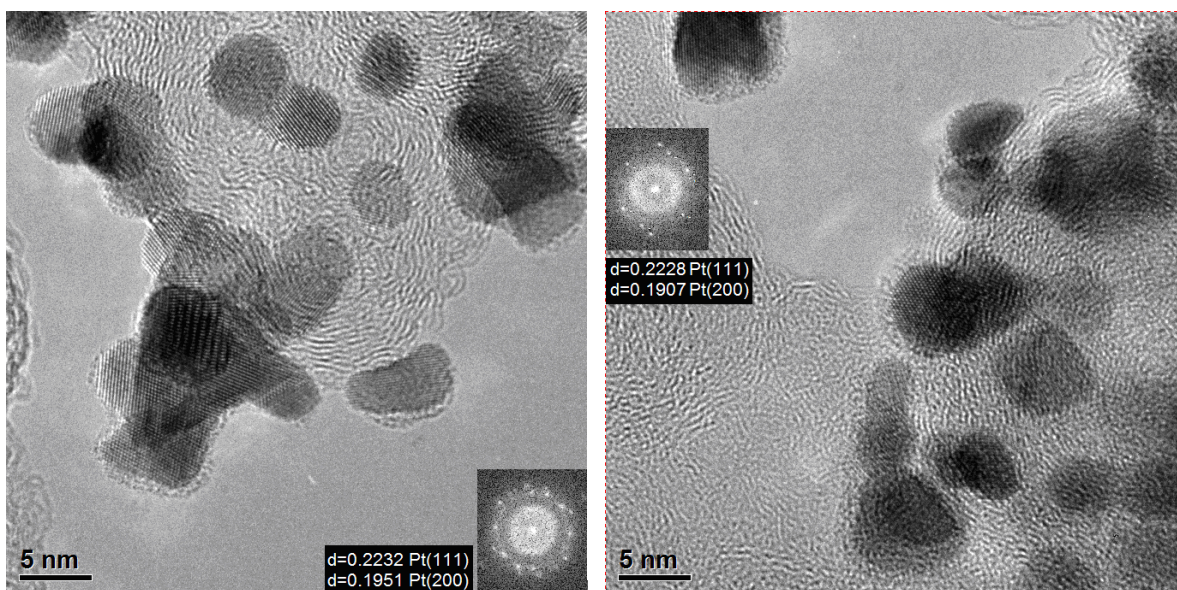


Figura 3.5. Imágenes HR-EM del material Pt/C<sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química.



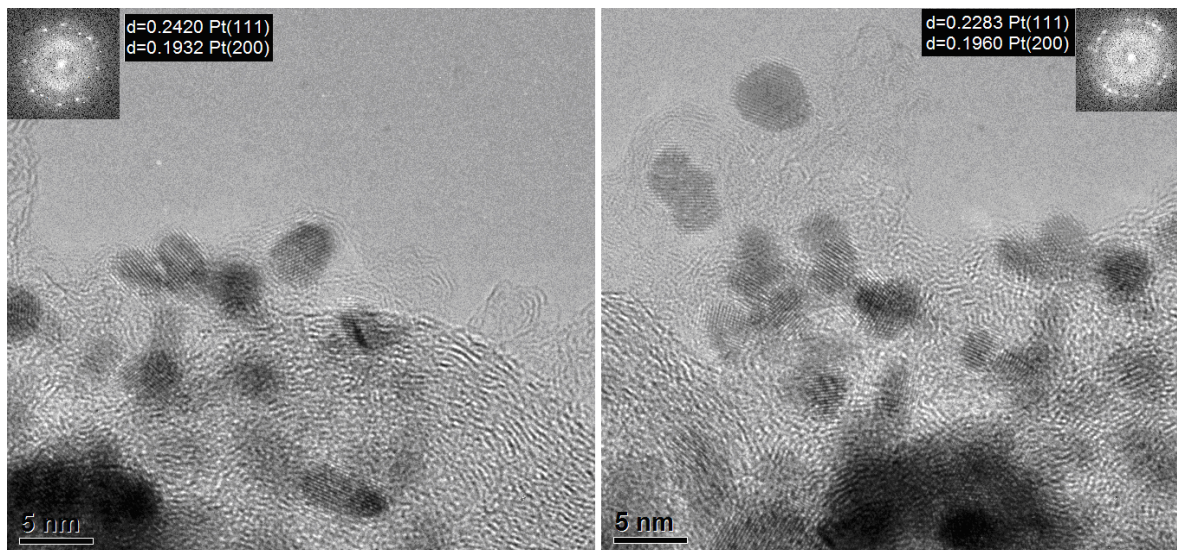


Figura 3.6. Imágenes HR-TEM del material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química.

Para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química (fig. 3.6), observamos que los cristales se encuentran más dispersos y tienen un menor tamaño, comparados con el material Pt/C<sub>bhr</sub> (fig.3.5). En este caso no se forman cúmulos y también presentan carácter cristalino. Al hacer el análisis se determinaron espaciamientos  $d=0.1932$  nm y  $d=0.1960$  nm correspondientes al plano Pt(200) y para Pt(111) se encontraron  $d=0.2420$  nm y  $d=0.2283$ .

Por otra parte, al analizar un cristal de forma individual mediante HR-TEM se puede observar que presentan formas geométricas bien definidas y otras amorfas (figura 3.7). En este análisis tampoco se pudo evidenciar la presencia de Mo ya sea en forma metálica o como óxido debido a la naturaleza del experimento, por otra parte se ha comprobado que se encuentra en bajas concentraciones mediante XEDS.

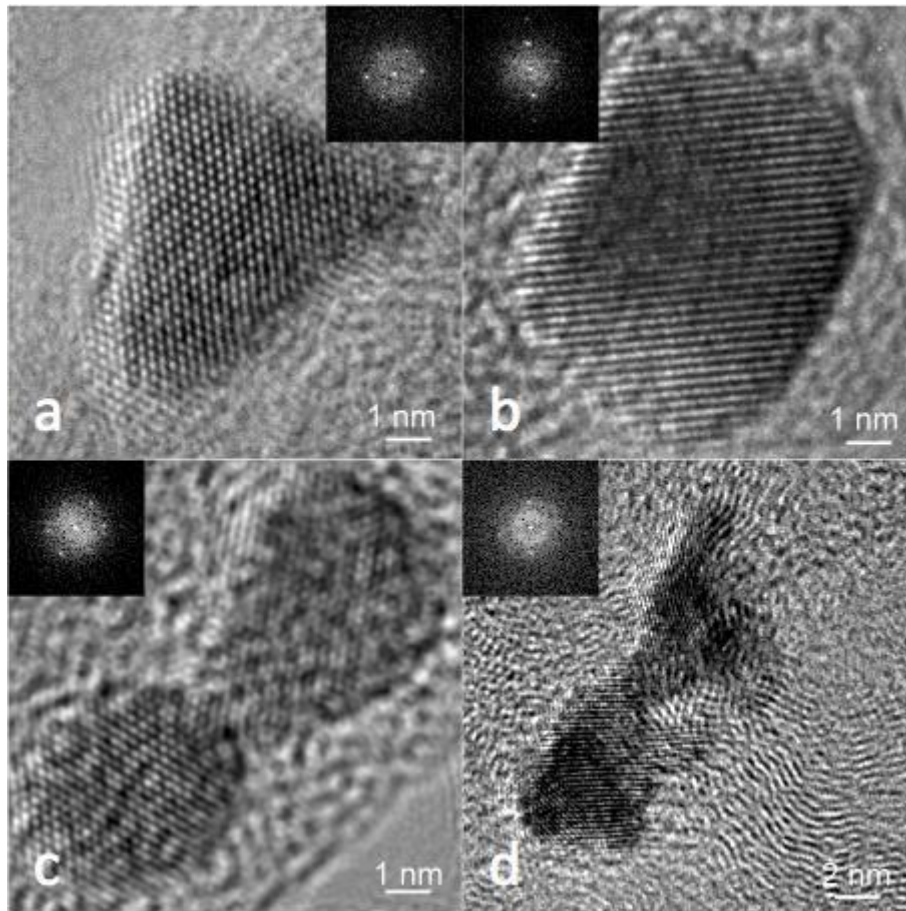


Figura 3.7. Imágenes HR-TEM presentan formas geométricas del material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sintetizado por el método de reducción química.

El análisis FT obtenido de la red de un cristal individual se encuentra incluido en cada imagen de la figura 3.7. Los puntos blancos observados tienen un espaciamento- $d$  correspondiente a los planos de la estructura de Pt (111) y (200). Los resultados no muestran una señal directa de la presencia de Mo, sin embargo, su presencia fue evidenciada en el análisis realizado a un cristal de forma individual mediante TEM-XEDS (figura 3.8).



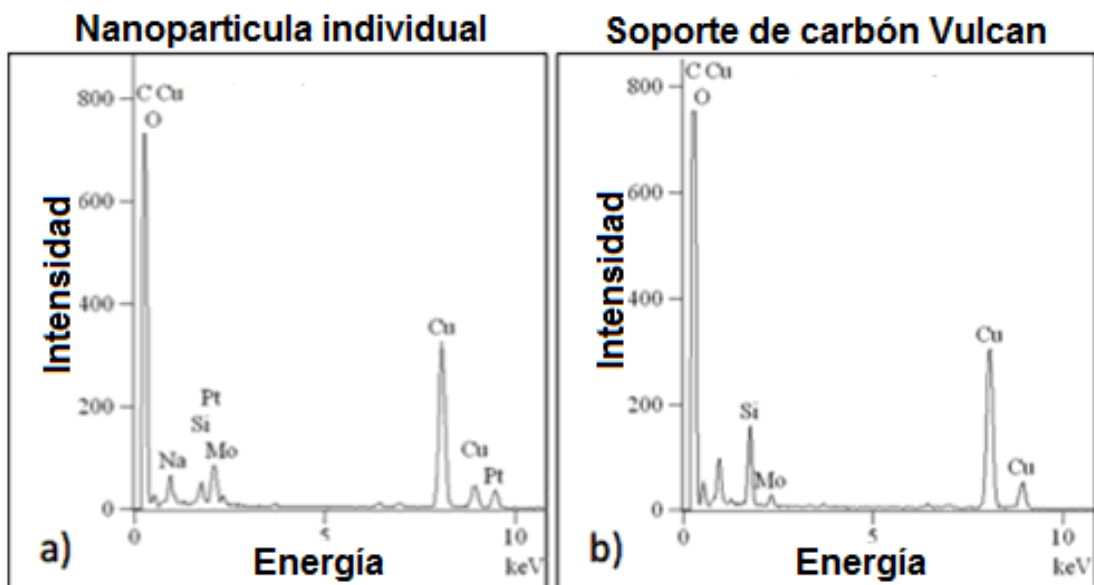


Figura 3.8. Análisis TEM-XEDS para un cristal de Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>.

El análisis químico elemental realizado a un nanocrystal de forma individual pone en evidencia la presencia de Mo, Pt, Si, O y C mientras que en el soporte de carbón Vulcan detecta Mo, Si, O y C. El pico de Cu corresponde al material de la rejilla. El carbón detectado corresponde a la muestra del catalizador y no al recubrimiento de la rejilla de cobre. Como se puede observar en los resultados XEDS, los nanocristales fueron formados por átomos de Pt. La presencia del pico de Mo en este análisis sugiere que está localizado en el soporte de carbón Vulcan como fue detectado en el análisis químico desarrollado solo en el soporte. Por lo tanto, los átomos de Mo podrían estar muy bien dispersos en el soporte de carbón en un nivel atómico lo cuál es muy difícil de apreciar en las imágenes de HR-TEM.

### 3.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este análisis se realizó para todos los materiales bimetálicos, así como para Pt/C<sub>thr</sub>, Pt/C<sub>bhr</sub>, Mo/C<sub>thr</sub> y Mo/C<sub>bhr</sub>, con la finalidad de conocer su morfología y hacer un

bosquejo que marque una diferencia que nos pudiera indicar el efecto que tiene la técnica de síntesis en cuanto al desempeño de los materiales como catalizadores y de esta forma nos permitiera argumentar sobre su comportamiento.

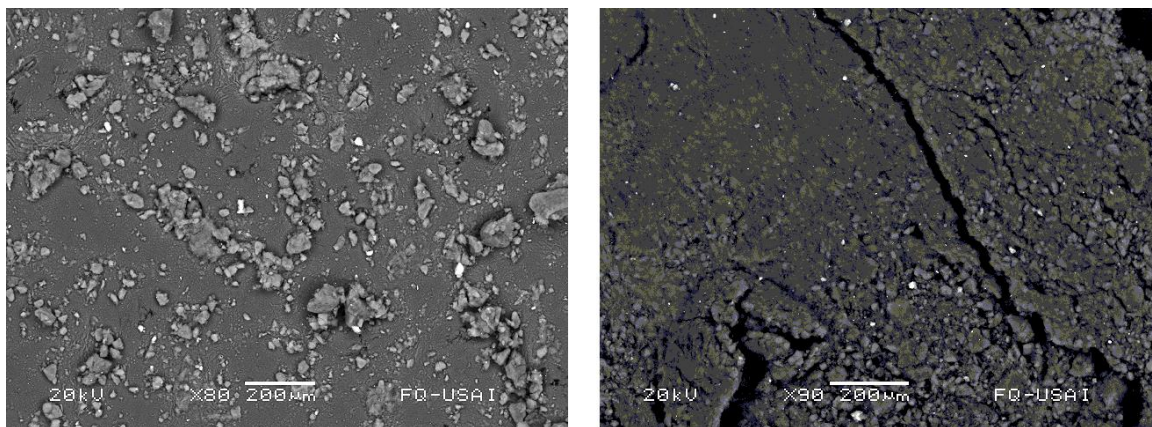


Figura 3.9. Imágenes SEM a 200  $\mu\text{m}$  para los materiales  $\text{Mo/C}_{\text{thr}}$  (izq.) y  $\text{Mo/C}_{\text{bhr}}$  (der.).

Para este análisis se prepararon pastillas con un espesor de 1mm, la figura 3.9 muestra a los materiales Mo/C para ambos métodos a una escala de 200  $\mu\text{m}$ , se puede observar que para el material sintetizado por el método de termólisis se han formado granos, mientras que para el material sintetizado mediante el método de reducción con  $\text{NaBH}_4$  se ha formado una superficie amorfa. Es probable que tanto la temperatura como la rapidez de la reacción tengan un papel importante en la formación de estos tipos de estructuras, tan diferentes entre sí.

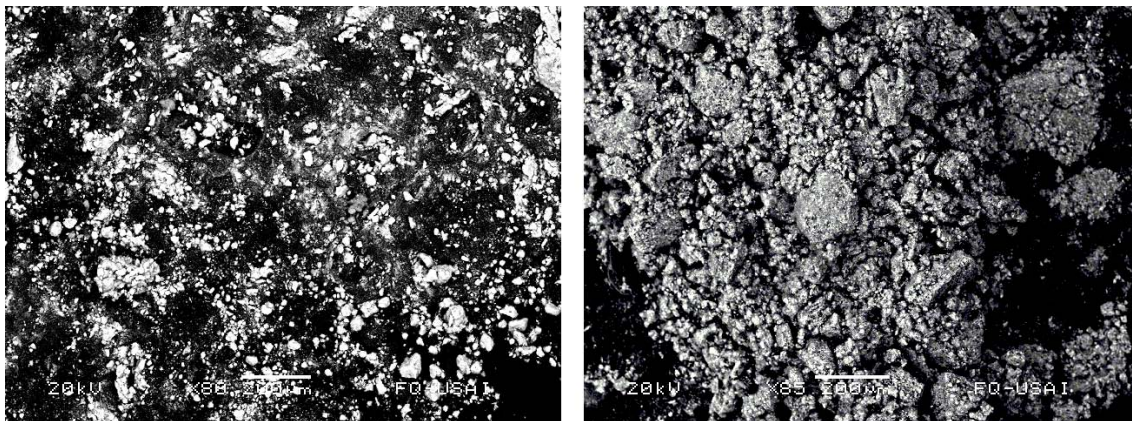


Figura 3.10. Imágenes SEM a 200  $\mu\text{m}$  para los materiales Pt/C<sub>thr</sub> (izq.) y Pt/C<sub>bhr</sub> (der.).

En esta imagen (figura 3.10) se muestran los materiales Pt/C para los dos métodos. Aunque presentan mayor similitud entre sí, al parecer el material sintetizado por reducción con  $\text{NaBH}_4$  muestra aparentemente mayor porosidad, lo que podría ser una característica a favor de este material.

La figura 3.11 muestra todos los materiales bimetálicos. En la serie a-d podemos ver los materiales sintetizados por el método de termólisis de carbonilos y la serie e-h muestra los materiales obtenidos por la reducción con  $\text{NaBH}_4$ .

La serie de materiales preparados por reducción con  $\text{NaBH}_4$  (bhr) muestran la formación de una superficie porosa, que al parecer ocupa gran parte de la superficie del soporte. Tomando en cuenta que las muestras se prepararon mediante el mismo método y que el análisis se realizó haciendo el mismo mapeo para ambas series, se pueden apreciar diferencias entre materiales.



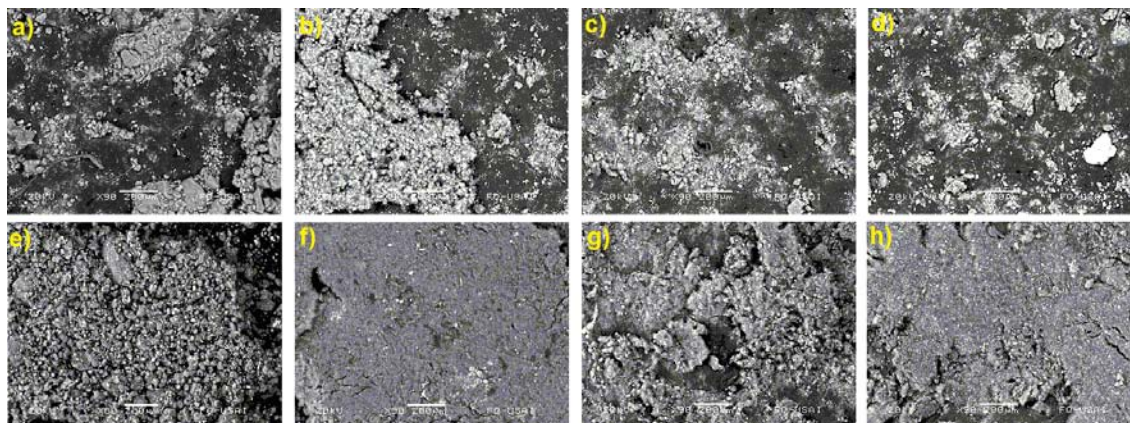


Figura 3.11. Imágenes SEM a 200  $\mu\text{m}$  para los materiales a)Pt-Mo/C<sub>thr</sub>, b)Pt+Mo/C<sub>thr</sub>, c)Pt/Mo/C<sub>thr</sub>, d)Mo/Pt/C<sub>thr</sub>, e)Pt-Mo/C<sub>bhr</sub>, f)Pt+Mo/C<sub>bhr</sub>, g)Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> y h)Mo/Pt/C<sub>bhr</sub>.

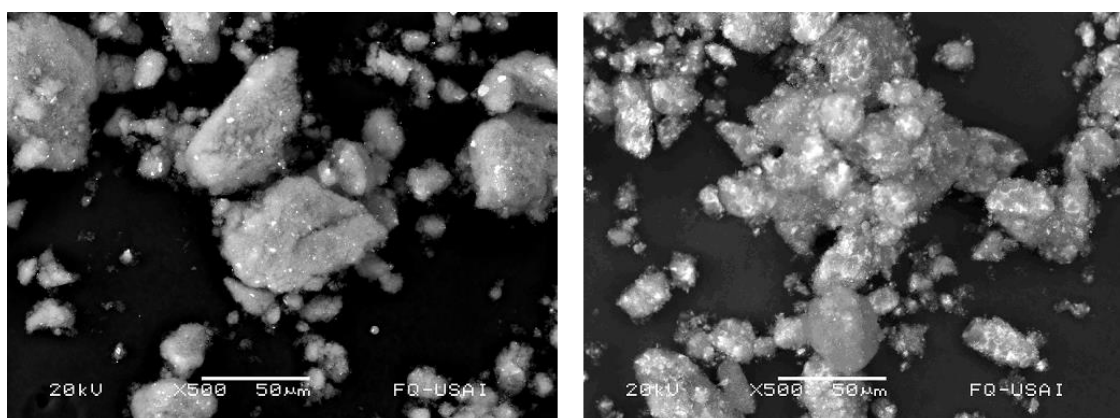


Figura 3.12. Imágenes SEM a 50 $\mu\text{m}$  para los materiales Pt/C<sub>thr</sub> (izq.) y Pt/C<sub>bhr</sub> (der.).

En un análisis en una escala de 50  $\mu\text{m}$  (figura 3.12) se puede apreciar de qué forma el metal Pt quedó soportado en el carbón Vulcan. Con lo anteriormente presentado, podemos decir que la técnica de síntesis tiene influencia importante sobre la morfología. Mientras que en el material (thr) se aprecian cristales (puntos con más brillo) dispersos en el soporte, en el material (bhr) se aprecia una especie de red en diferentes zonas del soporte, dando la impresión de una mayor concentración del metal Pt, siendo que se utilizó la misma carga para ambos materiales (Pt 10% en peso).

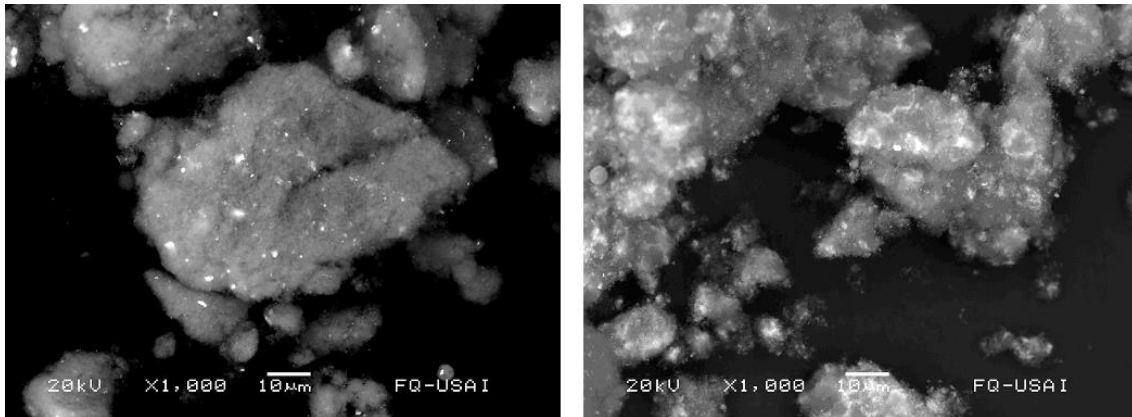


Figura 3.13. Imágenes SEM a 10µm para los materiales Pt/C<sub>thr</sub> (izq.) y Pt/C<sub>bhr</sub> (der.).

La figura 3.13 representada en una escala de 10 µm, confirma la presencia del metal Pt en ambos materiales y cómo es que se encuentra soportado en el carbón. Mientras que la técnica (thr) presenta cristales dispersos, para la técnica (bhr) da la impresión de que se forma un recubrimiento en la superficie del soporte.

En el análisis realizado para los materiales bimetálicos (Pt/Mo/C<sub>thr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>) se hicieron las mismas pruebas a diferentes escalas. La figura 3.14 presenta las micrografías obtenidas por la técnica de SEM. A diferencia de los resultados obtenidos de los materiales Pt/C para ambos métodos, en este análisis observamos que hay un incremento de la fase metálica, probablemente provocado por la presencia de especies formadas por la fase de metal Mo.

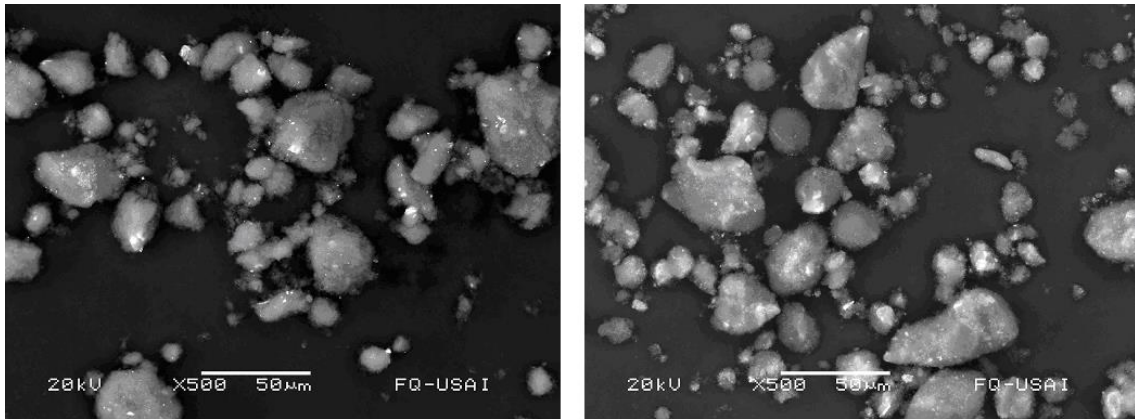


Figura 3.14. Imágenes SEM a 50 μm para los materiales Pt/Mo/C<sub>thr</sub> (izq.) y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> (der.).

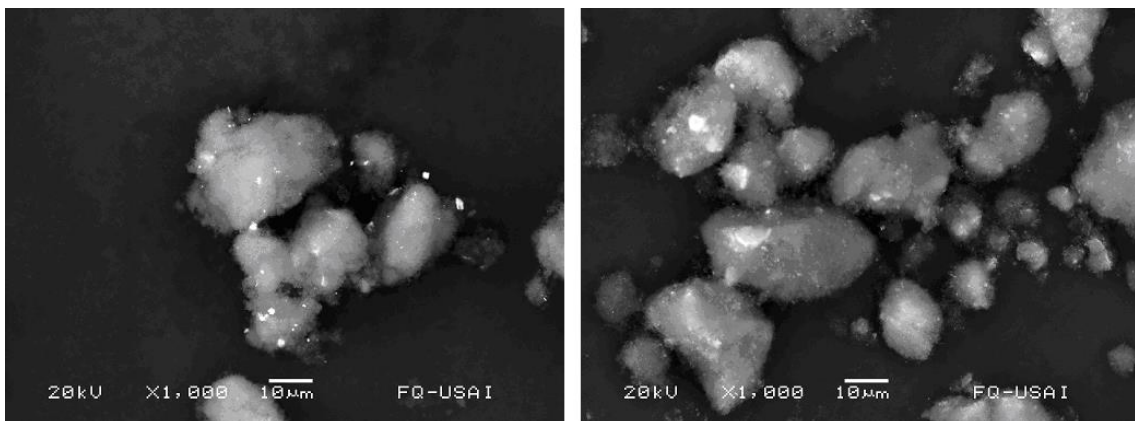


Figura 3.15. Imágenes SEM a 10 μm para los materiales Pt/Mo/C<sub>thr</sub> (izq.) y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> (der.).

A una menor escala (Fig. 3.15) se aprecia el predominio de la fase metálica en el material bhr, aunque también encontramos cristales soportados en el material thr. Este método de análisis no permite identificar las diferentes fases metálicas debido a las limitaciones propias de la técnica, aunque, se pueden observar diferencias entre el material bimetálico y el material con Pt solo, lo que podría deberse a la presencia de otras especies metálicas de Mo.

### 3.2. Caracterización mediante técnicas electroquímicas

#### 3.2.1. Voltamperometría cíclica (CV)

Las figuras 3.16 y 3.17 muestran las voltamperometrías cíclicas de los catalizadores obtenidos por ambos métodos, (*thr*) y (*bhr*) respectivamente, mediante 4 secuencias de agregación. Todos los experimentos fueron realizados en un medio electrolítico de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, después de realizarse el pre-tratamiento electroquímico del electrodo de trabajo, descrito en la sección experimental, el ciclo mostrado en las figuras es el último de 15 ciclos realizados para cada experimento, los resultados están reportados en Volts vs Densidad de corriente (actividad específica en  $\text{A m}^{-2}$ ).

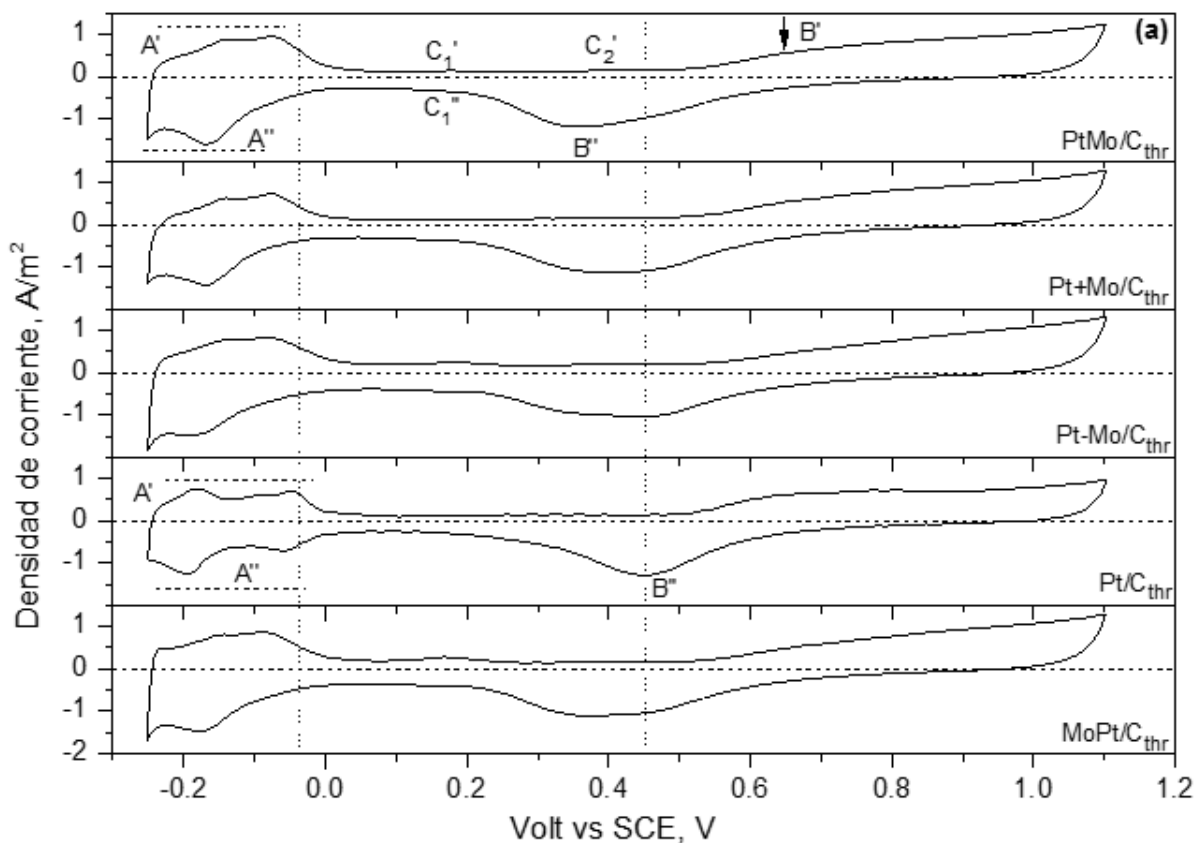


Figura 3.16. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales  $\text{Pt}_{10}:\text{Mo}_{2.5}/\text{C}$  sintetizados por el método de termólisis de carbonilos (*thr*) comparados con  $\text{Pt}/\text{C}$ .

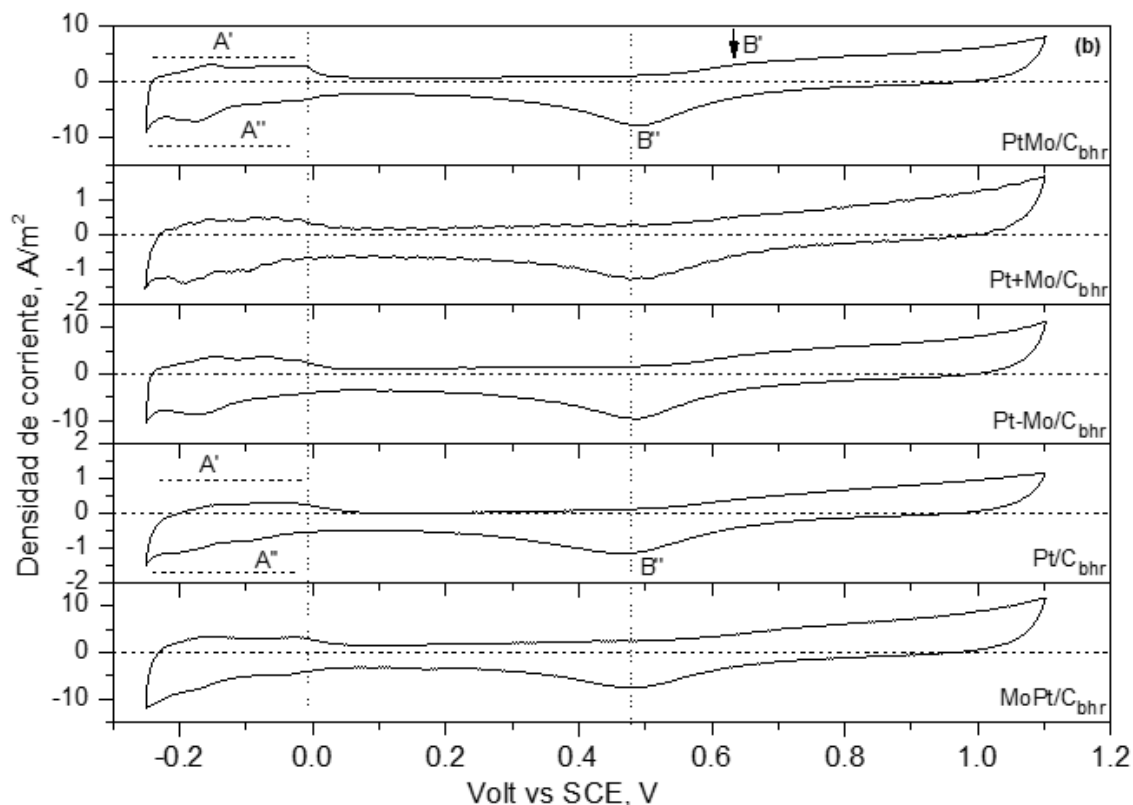


Figura 3.17. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales  $\text{Pt}_{10}:\text{Mo}_{2.5}/\text{C}$  sintetizados por el método de reducción con  $\text{NaBH}_4$  (bhr) comparados con Pt/C.

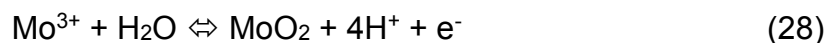
Para normalizar los resultados de las pruebas electroquímicas, se realizó la determinación del área catalíticamente activa midiendo el área bajo la curva de la región de adsorción de protones ( $Q_H$ ), obtenida mediante la ecuación 27, que fue utilizada como parámetro para calcular la superficie activa de Pt. Para el cálculo del área catalíticamente activa ( $S_{EAS}$ ) se tomó en cuenta la ecuación (25) presentada anteriormente en la sección de desarrollo experimental.

$$Q_H = \int_{E_i}^{E_f} I dE(t) \quad (27)$$

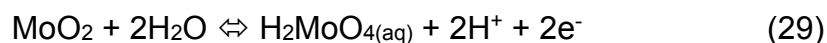
donde  $Q_H$  es la carga cuantificada para la adsorción de protones ( $\mu\text{C}$ ) y se consideró el parámetro  $210 (\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$  que corresponde a la carga requerida para adsorber una monocapa de protones  $\text{H}^+$  de un catalizador.<sup>[44,86,94,95]</sup>



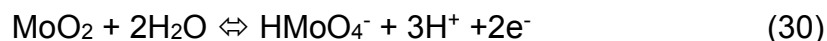
Las gráficas presentan diferentes zonas de potencial en los que se observan los picos de oxidación/reducción de especies de Mo y los procesos de acumulación de carga que se llevan a cabo en nanocatalizadores de Pt modificados con Mo, en la interfaz con el medio electrolítico. En el barrido de potencial el Mo se ve involucrado en diferentes estados de oxidación, algunos de ellos se presentan en las siguientes ecuaciones:<sup>[96]</sup>



$$E^\circ = 0.090 \text{ V}_{\text{ECS}}$$



$$E^\circ = 0.169 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

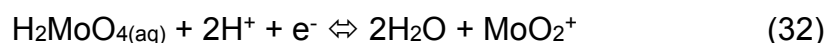


$$E^\circ = 0.208 \text{ V}_{\text{ECS}}$$



$$E^\circ = 0.31 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

Mientras que algunas especies solubles de Mo se pueden reducir de acuerdo con la ecuación (23):<sup>[96]</sup>



$$E^\circ = 0.179 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

Estas regiones de potencial en materiales base Pt son bien conocidas y se describen como lo siguiente: (a) región de adsorción de hidrógeno a subpotenciales (H-UDP, por sus siglas en inglés) desde -0.250 a 0.05  $\text{V}_{\text{ECS}}$ ; (b) región de la doble capa capacitiva (0.05 - 0.45  $\text{V}_{\text{ECS}}$ ); (c) región de potencial de oxidación de Pt (0.45 - 0.95  $\text{V}_{\text{ECS}}$ ) y (d) región de reducción de óxidos de Pt (1 - 0.15  $\text{V}_{\text{ECS}}$ ). En la región H-UPD, etiquetada como A' (fig. 3.16), se observa la corriente anódica debido a la desorción de protones de la superficie de diferentes planos de Pt y la corriente

catódica correspondiente es asociada con la adsorción de protones y descarga de hidrógeno molecular, a la que se le designa A''. Se aprecia con mayor claridad esta región para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en la figura 3.18.

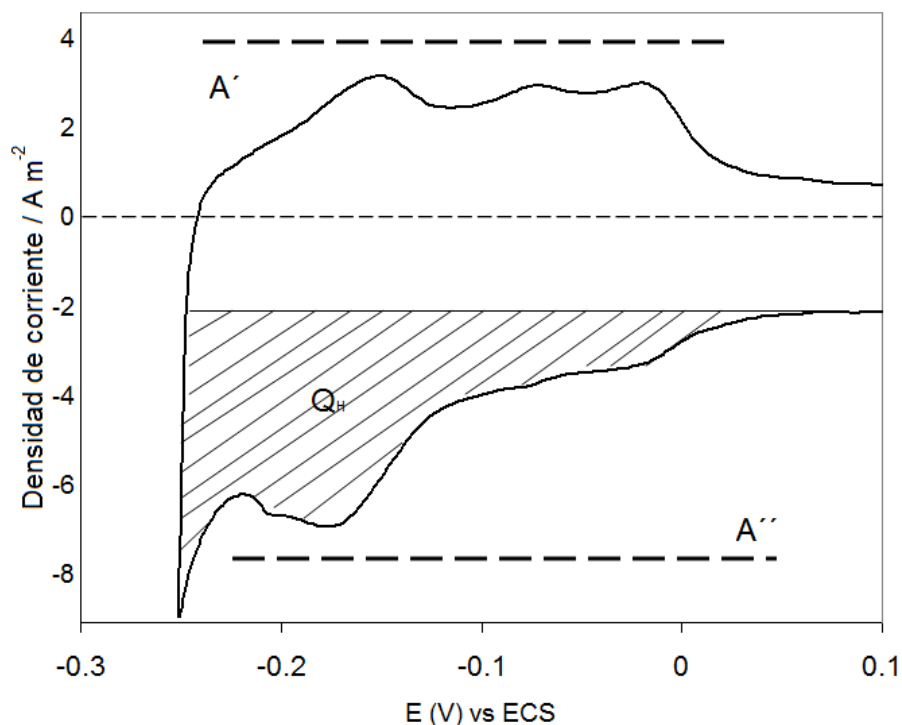


Figura 3.18. Voltamperometría cíclica (CV) de material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> región H-UDP.

Típicamente, la respuesta voltamperométrica de los electrodos Pt/C en electrolito de ácido sulfúrico, exhibe dos picos catódicos y 3 picos anódicos en la región H-UDP. Los materiales obtenidos por (thr) y (bhr) muestran comportamientos similares. La adición de Mo modifica considerablemente la región de desorción de protones y la de reducción en los materiales (thr). Esta modificación resulta en la desaparición de un pico (-0.20 V<sub>ECS</sub>) en algunos casos y la ampliación y desplazamiento hacia valores más negativos de potencial de pico de reducción de óxidos de Pt. En los materiales obtenidos por el método (bhr), las corrientes se incrementan con la adición de Mo. El uso de las cargas de adsorción/desorción de hidrógeno, Q<sub>H</sub>, que son transferidas en los materiales o catalizadores modificados

con Mo, Pt/Mo/C, hacen posible estimar el área superficial electroactiva ( $S_{ESA}$ ) [44,96,97]. El valor de  $S_{ESA}$  permite hacer un análisis semicuantitativo de los sitios activos electroquímicamente disponibles para el catalizador, de este modo tenemos un parámetro importante para la caracterización de la actividad electroquímica de los catalizadores Pt/C y Pt/Mo/C.

La  $S_{ESA}$  se reporta en  $m^2$  considerando la carga total de catalizador en el electrodo como se muestra en la Tabla 3.5 y fue estimada por la siguiente ecuación,  $S_{ESA} = Q_H/210$ , donde  $Q_H$  es la carga resultante de la adsorción/desorción de  $H^+$  que fue cuantificada de las CV's en las figuras 3.16 y 3.17; se considera un valor de 210 ( $\mu C\ cm^{-2}$ ) como la carga eléctrica asociada con la adsorción de una monocapa de hidrógeno en la superficie de Pt.<sup>[98]</sup>

Tabla 3.5. Tamaño de cristal de materiales bimetalicos en comparación con Pt. Área activa de Pt ( $S_{ESA}$ ) a partir de H adsorbido obtenido de las figuras 3.16 y 3.17.

Catalizador	Tamaño de cristal XRD (nm)	$S_{ESA}^a$ ( $m^2$ )
Pt/Mo/C <sub>thr</sub>	2.29	0.0295
Pt+Mo/C <sub>thr</sub>	2.38	0.0085
Pt-Mo/C <sub>thr</sub>	2.72	0.0319
<b>Pt/C<sub>thr</sub></b>	<b>3.20</b>	<b>0.0182</b>
Mo/Pt/C <sub>thr</sub>	4.73	0.0320
Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	3.65	0.0117
Pt+Mo/C <sub>bhr</sub>	3.34	0.0350
Pt-Mo/C <sub>bhr</sub>	2.75	0.0750
<b>Pt/C<sub>bhr</sub></b>	<b>3.81</b>	<b>0.0202</b>
Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	4.15	0.0115

<sup>a</sup> área superficial electroactiva ( $S_{ESA}$ ) estimada por la relación,  $S_{ESA} = Q_H/210$ .

Los valores obtenidos de  $S_{ESA}$  ( $m^2$ ) siguen el orden descendente como: Mo/Pt/C > Pt-Mo/C > Pt/Mo/C > Pt/CPt+Mo/C para los materiales obtenidos por (*thr*), los valores obtenidos para el método (*bhr*) fueron: Pt/Mo/C > Mo/Pt/C > Pt-Mo/C > Pt+Mo/C > Pt/C. De acuerdo con los parámetros en la Tabla 3.5, no hay relación entre el tamaño de cristal y el área superficial provocada por las diferentes secuencias de síntesis para los catalizadores por los dos métodos. La secuencia de síntesis, sin embargo, muestra un efecto, para Pt+Mo/C (en ambos métodos) el valor de  $S_{ESA}$  es mas bajo que el de Pt/C, debido a que durante el mecanismo de mezcla no hay contacto entre los elementos.

En la región de la doble capa eléctrica (0.05 – 0.45  $V_{ECS}$ ) que se observa en las voltamperometrías cíclicas, la densidad de corriente como una función del potencial presenta acumulación de carga y procesos redox. Los materiales Pt/C solo exhiben acumulación de carga (corrientes capacitivas figura 3.20) en un intervalo de potencial 0.10 - 0.40  $V_{ECS}$ , mientras que los materiales bimetálicos muestran, además de acumulación de carga, procesos de reducción/oxidación, como se observa en las figuras 3.22 y 3.24 en un intervalo 0.10 - 0.60  $V_{ECS}$ , para estas figuras se omite la escala de densidad de corriente (con un fin exclusivamente comparativo del comportamiento que sigue cada material) ya que los voltamperogramas cuentan con densidad de corriente diferentes. En las figuras 3.22 y 3.24, se pueden observar con detalle varios picos adicionales ( $C_1'$ ,  $C_2'$ , y  $C_1''$ ). Estos picos redox deben ser atribuidos a la transformación de especies de Mo como  $H_2MoO_4$ ,  $HMoO_4^-$  y Mo(VI)/Mo(V). El pico  $C_1'$  puede atribuirse a la reacción de oxidación de  $MoO_2$  [99,100], mientras que el pico  $C_2'$  puede deberse a la oxidación de Mo(V). El pico catódico correspondiente,  $C_1''$ , está asociado con la reducción especies químicas  $H_2MoO_4$ , y el pico de reducción  $C_2''$  no se observa porque está traslapado con el pico de reducción de óxido de Pt.

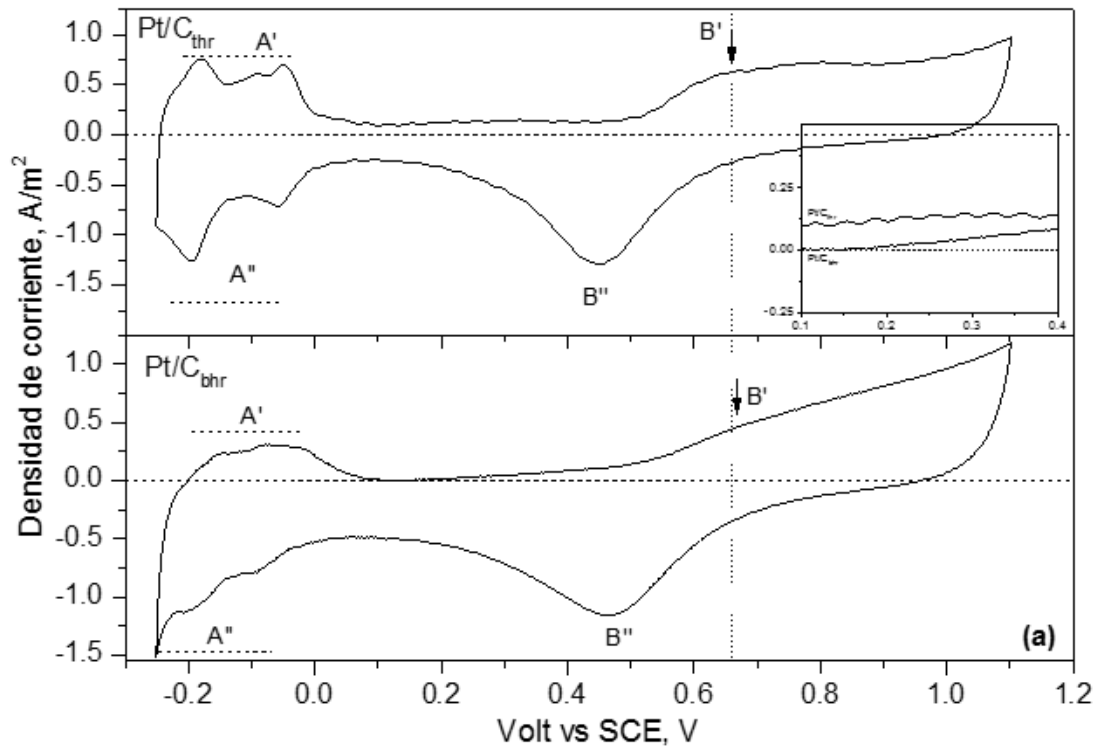


Figura 3.19. CV de materiales Pt/C sintetizados por los dos métodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

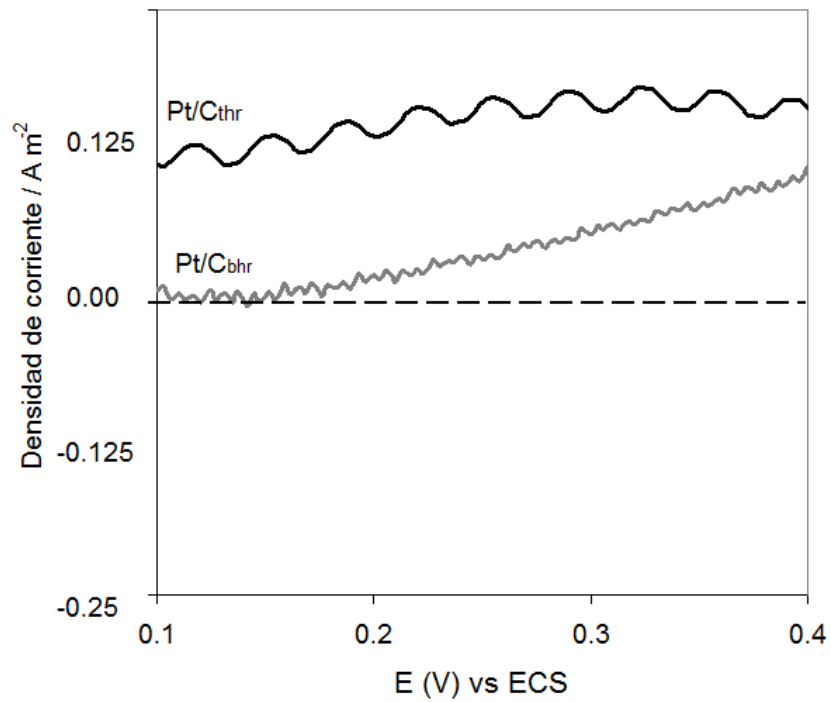


Figura 3.20. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Pt/C sintetizados por los dos métodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

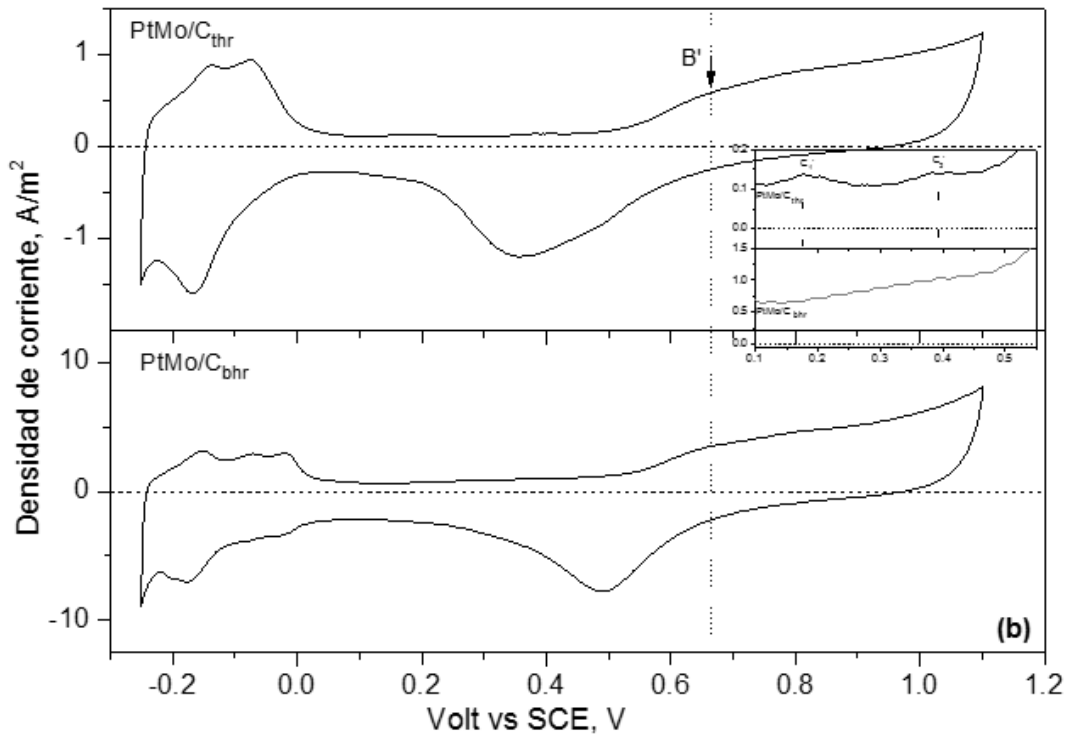


Figura 3.21. CV de materiales Pt/Mo/C sintetizados por los dos métodos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

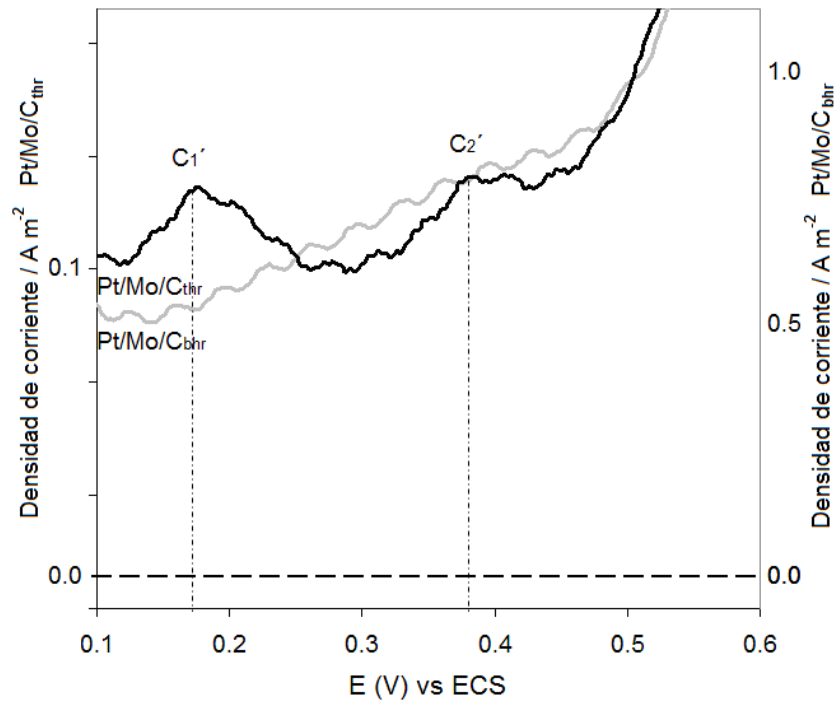


Figura 3.22. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Pt/Mo/C sintetizados por los dos métodos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

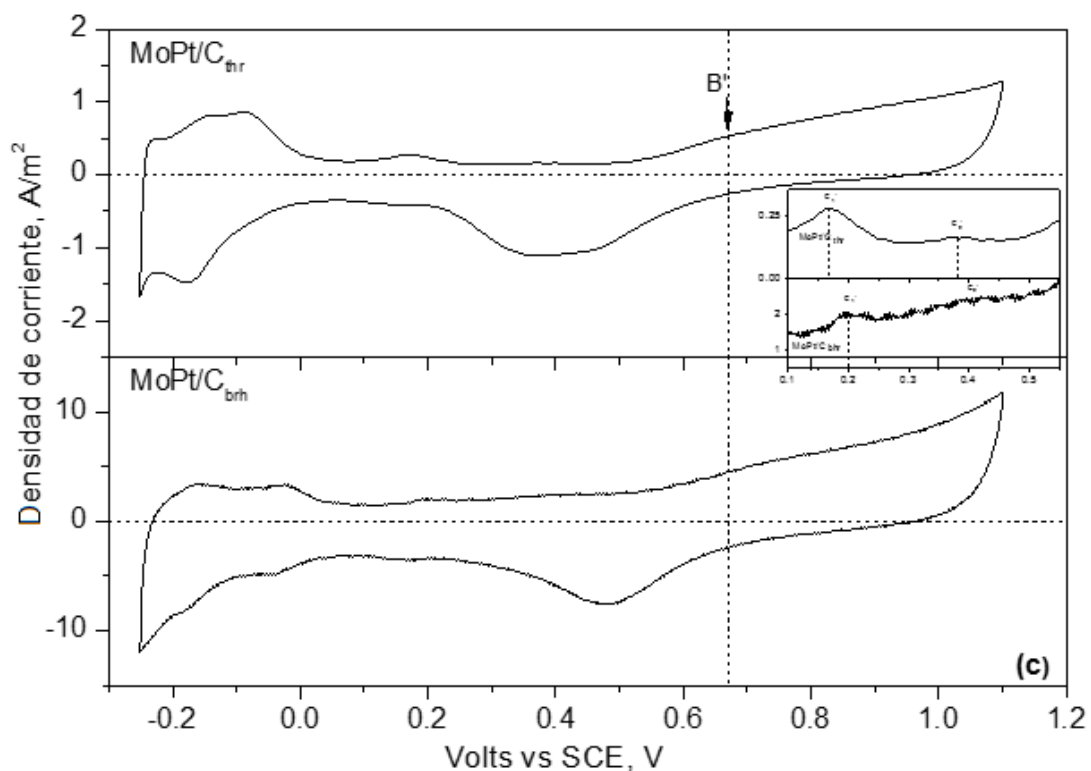


Figura 3.23. CV de materiales Mo/Pt/C sintetizados por los dos métodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

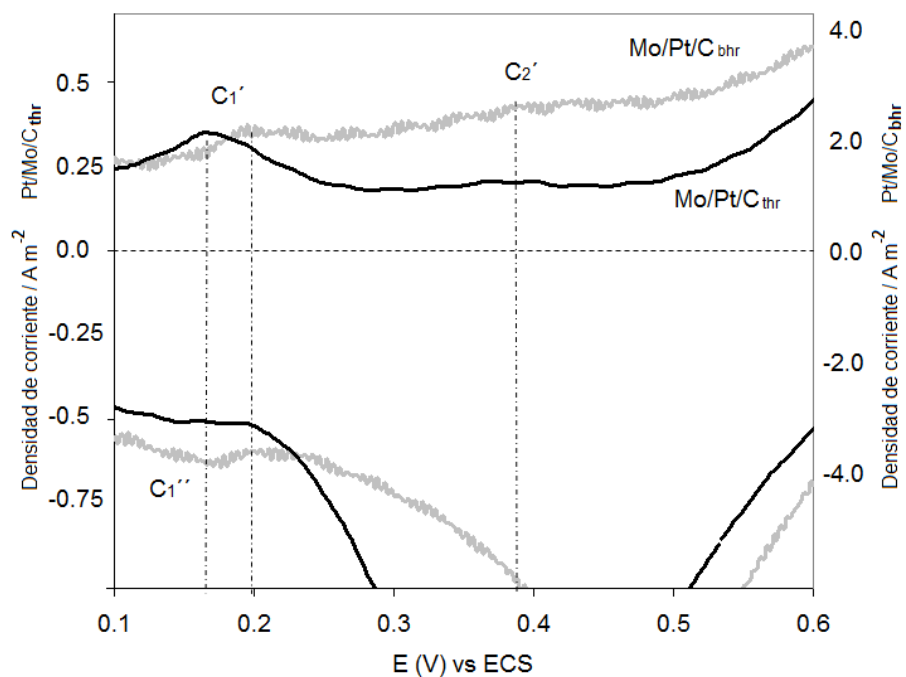


Figura 3.24. Región de doble capa capacitiva para CV de materiales Mo/Pt/C sintetizados por los dos métodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

En potenciales más positivos, la corriente en el pico B' de las figuras 3.19, 3.21 y 3.23 está asociada con la oxidación de Pt que forma óxidos o grupos Pt-OH en la superficie, y el pico B'' de las figuras 3.16 y 3.17 corresponde a la reducción de los óxidos de Pt(II) a Pt metálico. Para materiales de Pt modificados con Mo obtenidos por (thr), el potencial de pico máximo de la corriente B'' se desplaza hacia valores más negativos y el ancho del pico se incrementa (ver B'' figura 3.16). El incremento en la densidad de corriente del pico de reducción B'', se debe a una reducción adicional de óxidos de Mo formados durante el barrido hacia potenciales positivos, resultando en una pasivación parcial de la superficie de Pt y formando una superficie con alta resistencia eléctrica, que se demuestra más adelante con la técnica EIS. Por otra parte, los óxidos de Mo han mostrado tener un efecto de bloqueo para los sitios de adsorción de los planos de Pt en el potencial  $-0.017 V_{ECS}$  (figura 3.16) comparado con los materiales que contienen Mo obtenidos por el método (bhr) (figura 3.17).

Además, las figuras 3.19, 3.21 y 3.23 muestran la influencia del método de preparación y la secuencia de síntesis en Pt/C, Pt/Mo/C y Mo/Pt/C para las tres diferentes regiones de potencial descritas anteriormente. Con respecto de estas regiones, la cuestión más importante a destacar es el comportamiento de la densidad de corriente en la región de la doble capa ( $0.10 - 0.40 V_{ECS}$ ). El material Pt/C<sub>thr</sub> muestra una densidad de corriente constante, lo cual indica que la carga acumulada es independiente del potencial, mientras que Pt/C<sub>bhr</sub> presenta una densidad de corriente más baja y se incrementa linealmente con el potencial (ver figura 3.20). Los valores para la capacitancia total ( $C_{tot}$ ) se estimaron mediante la ecuación (33):

$$C_{total} = \frac{J_{cv}}{\nu} \quad (33)$$

donde  $J_{cv}$  es la densidad de corriente como una función del potencial, y  $\nu$  es la rapidez de barrido. La  $C_{tot}$  evaluada en valores límite del intervalo de potencial entre  $0.10$  y  $0.40 V_{ECS}$  fueron  $180$  y  $232 \mu F cm^{-2}$  para Pt/C<sub>thr</sub> y  $16$  y  $165 \mu F cm^{-2}$  para Pt/C<sub>bhr</sub>. Estos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud que los



estimados para un electrodo de Pt policristalino en medio acuoso similar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M<sup>[101]</sup>, lo cual indica que el material Pt/C<sub>thr</sub> favorece la formación de la doble capa eléctrica probablemente debido a la formación de más partículas de Pt metálico en la superficie del catalizador. Esta afirmación es consistente con el alto valor de  $S_{\text{ESA}}$  el cual es 9 veces más grande que el material obtenido por el método (bhr) (Tabla 3.5). En la figura 3.22 el catalizador etiquetado como Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> muestra aumento de la corriente capacitiva con respecto del potencial similar al de Pt/C<sub>bhr</sub>. Sin embargo, la densidad de corriente se incrementa en un orden de magnitud (figura 3.21), este incremento no se observa en la figura 3.22, puesto que se editó para mostrar la comparación en el comportamiento de ambos materiales. Este comportamiento sugiere que el Mo provoca que las partículas de Pt se dispersen en el catalizador, así como que las fases de  $\text{MoO}_x$  sean estables. Sin embargo, con respecto del catalizador obtenido por la misma secuencia de síntesis pero vía termólisis (Pt/Mo/C<sub>thr</sub>), las densidades de corriente se incrementan ligeramente y exhiben dos picos de oxidación en los potenciales 0.17 y 0.38  $V_{\text{ECS}}$ . Estos picos corresponden a la disolución de Mo en las fases superficiales de PtMo y  $\text{Pt}_2\text{Mo}_3$ , las cuales se han encontrado en los catalizadores Pt/Mo sintetizados por calcinación y en Pt/Mo obtenido por reducción electroquímica en Pt (111), así como en electrodos de Pt/Mo depositados por impregnación en Au.<sup>[43,102]</sup> Por el contrario, en la secuencia de síntesis de adición de Mo sobre Pt/C, Mo/Pt/C (figura 3.23), se observan corrientes capacitivas más altas en ambos materiales comparados con los de la figura 3.21. La densidad de corriente del pico de oxidación es más alto en 0.17  $V_{\text{ECS}}$  para Mo/Pt/C<sub>thr</sub> ya que la superficie podría ser rica en la fase de Mo.

Las diferencias observadas en el comportamiento de la interfaz catalizador-medio en diferentes regiones de potencial de la zona de adsorción de hidrógeno y la región de la doble capa, es indicativo de la distribución de sitios de adsorción en tres planos de Pt policristalino para los materiales obtenidos por el método (bhr).

Las figuras 3.25 y 3.26 presentan los voltamperogramas de oxidación de metanol obtenidos para los catalizadores sintetizados por ambos métodos. Se reporta la densidad de corriente ( $A\ m^{-2}$ ) vs. potencial, normalizando los resultados con respecto al área electroactiva  $S_{EAS}$ .

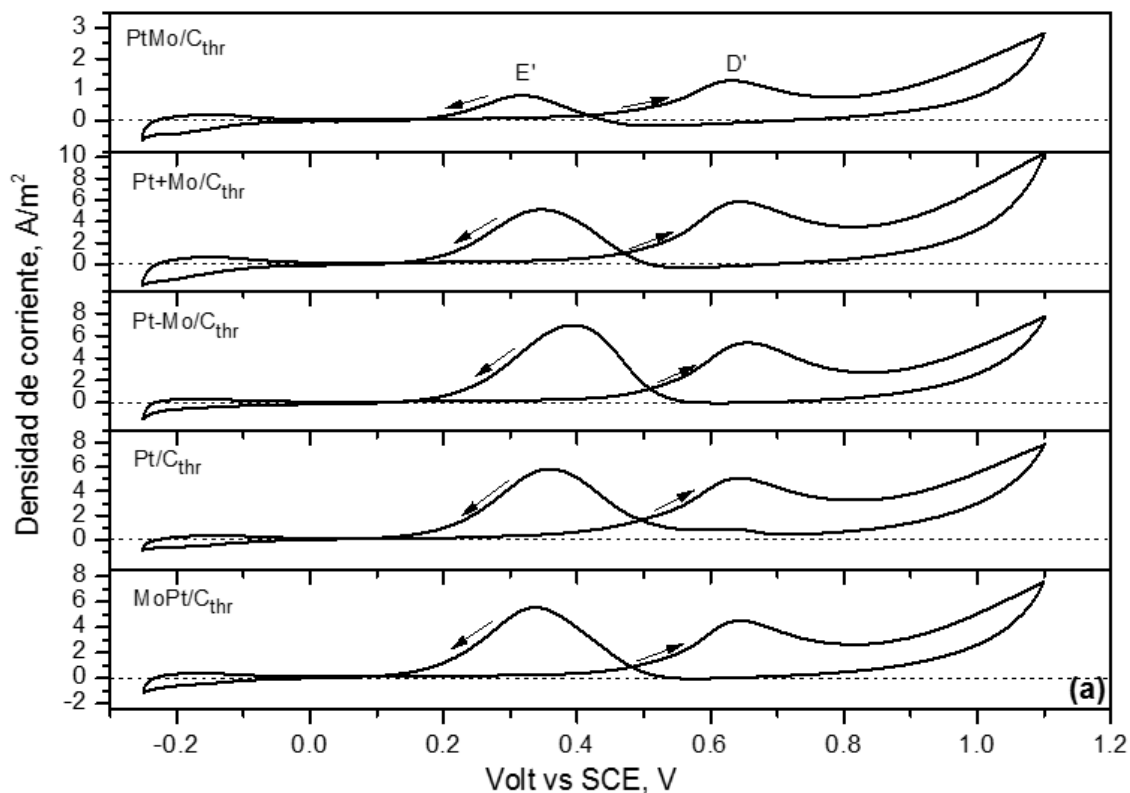


Figura 3.25. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales  $Pt_{10}:Mo_{2.5}/C$  sintetizados por el método de termólisis de carbonilos (thr) comparados con  $Pt/C$ .

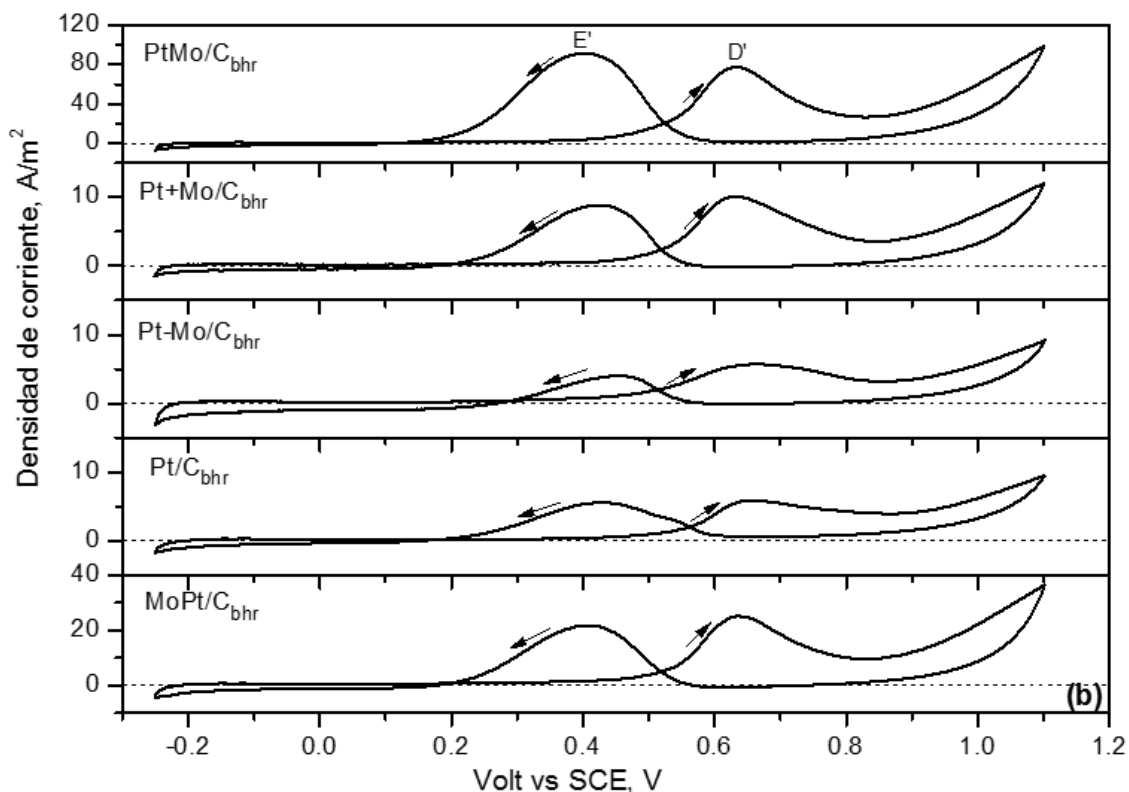


Figura 3.26. Voltamperometrías cíclicas (CV) de materiales  $\text{Pt}_{10}:\text{Mo}_{2.5}/\text{C}$  sintetizados por el método de reducción con  $\text{NaBH}_4$  (bhr) comparados con Pt/C.

En el barrido hacia potenciales positivos, la densidad de corriente anódica etiquetada como D' es debida a la adsorción inicial y posterior oxidación de metanol, con un máximo entre los potenciales 0.63 y 0.66  $V_{\text{ECS}}$ . El barrido continua hasta 1.1  $V_{\text{ECS}}$ , y la corriente anódica se incrementa nuevamente desde 0.85  $V_{\text{ECS}}$ , conforme el Pt se va oxidando. Cuando el barrido se realiza en dirección inversa hacia potenciales negativos, se puede observar el pico anódico E'. Esta densidad de corriente es debida a la oxidación de intermediarios adsorbidos en el Pt, asistido por especies oxigenadas de la superficie del Pt mismo, o de la fase de Mo presente en la superficie del catalizador (la oxidación completa de metanol hasta  $\text{CO}_2$  requiere la adición de un átomo de oxígeno a la molécula de alcohol). Se pudieron observar corrientes eléctricas considerablemente más altas para los catalizadores (bhr), pero se encontraron potenciales de oxidación más bajos para el pico E' de la serie de

materiales (thr). Las corrientes más altas se obtuvieron con el catalizador Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>, a pesar de que no es el material con el área electroactiva más alta, indicando con esto una gran selectividad de sitios activos en la superficie de Pt.

### 3.2.2. Rendimiento electroquímico de electrodos Pt<sub>10</sub>:Mo<sub>2.5</sub>/C

La Tabla 3.6 muestra la contribución a la transferencia de carga involucrada en la reacción de oxidación de metanol para cada material. La carga fue calculada incorporando el área bajo la curva de cada voltamperograma, obtenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $q_{acid}$ ) y metanol ( $q_{MeOH}$ ) como medio electrolítico, en un intervalo de potencial de 0.40 V<sub>ECS</sub> hasta 0.90 V<sub>ECS</sub> donde tienen lugar los procesos de adsorción-oxidación de metanol en este tipo de catalizadores.<sup>[103]</sup> La carga neta se calculó mediante la ecuación 34 e indica la contribución a la transferencia de carga (carga faradaica) de la reacción de oxidación de metanol.

$$q_{neta} = q_{MeOH} - q_{acido} \quad (34)$$

Como se puede observar en la Tabla 3.6, la contribución a la transferencia de carga varía mucho entre cada serie, en los materiales sintetizados por el método (thr) se muestran una contribución de cargas netas superiores a 2 mC, a excepción del material Pt/Mo/C<sub>thr</sub> que muestra una carga con un orden de magnitud menor. Sin embargo, si estos datos son presentados como densidad de carga ( $Q = [mC/m^2]$ ), tomando en cuenta el  $S_{ESA}$  de cada catalizador, Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> es el único que exhibe una contribución superior al resto de los materiales sintetizados por ambos métodos  $4.1 \times 10^4 mC/m^2$

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

**Tabla 3.6. Contribución a la transferencia de carga para la reacción de oxidación de metanol en cada material.**

Material	$q_{acid}$ (mC)	$q_{MeOH}$ (mC)	$q_{neta}$ (mC)	$Q_{MeOH}^*$ ( $\times 10^4$ mC/m <sup>2</sup> )
Pt/Mo/C <sub>thr</sub>	0.66	1.23	0.57	0.04
Pt+Mo/C <sub>thr</sub>	0.4	2.73	2.33	0.45
Pt-Mo/C <sub>thr</sub>	1.13	6.79	5.66	0.37
Pt/C <sub>thr</sub>	1.83	6.01	4.18	0.33
Mo/Pt/C <sub>thr</sub>	1.13	6.02	4.89	0.32
Pt/Mo/C <sub>bhr</sub>	0.58	5.18	4.59	4.1
Pt+Mo/C <sub>bhr</sub>	0.23	1.95	1.73	0.67
Pt-Mo/C <sub>bhr</sub>	0.21	0.27	0.06	0.06
Pt/C <sub>bhr</sub>	0.12	0.98	0.86	0.45
Mo/Pt/C <sub>bhr</sub>	0.71	2.02	1.31	1.16

\*densidad de carga normalizada con el área efectiva de cada material.

Con la finalidad de mostrar la relación entre el rendimiento electroquímico de oxidación de metanol y el tamaño de cristal promedio del catalizador, la figura 3.27 compara la relación entre las corrientes de pico del barrido directo para oxidación de metanol,  $D'$  ( $J_f$ ) y la densidad de corriente del pico de oxidación máximo para intermediarios,  $E'$ , en el barrido inverso ( $J_b$ ) como una función del tamaño de cristal. En conjunto, la relación entre las diferencias en los potenciales de los procesos de oxidación mediante el barrido directo ( $B' - D'$ ) y las diferencias en los potenciales de los procesos en el barrido inverso ( $B'' - D''$ ) en el intervalo de potencial de 0.40 a 0.90  $V_{ECS}$ .

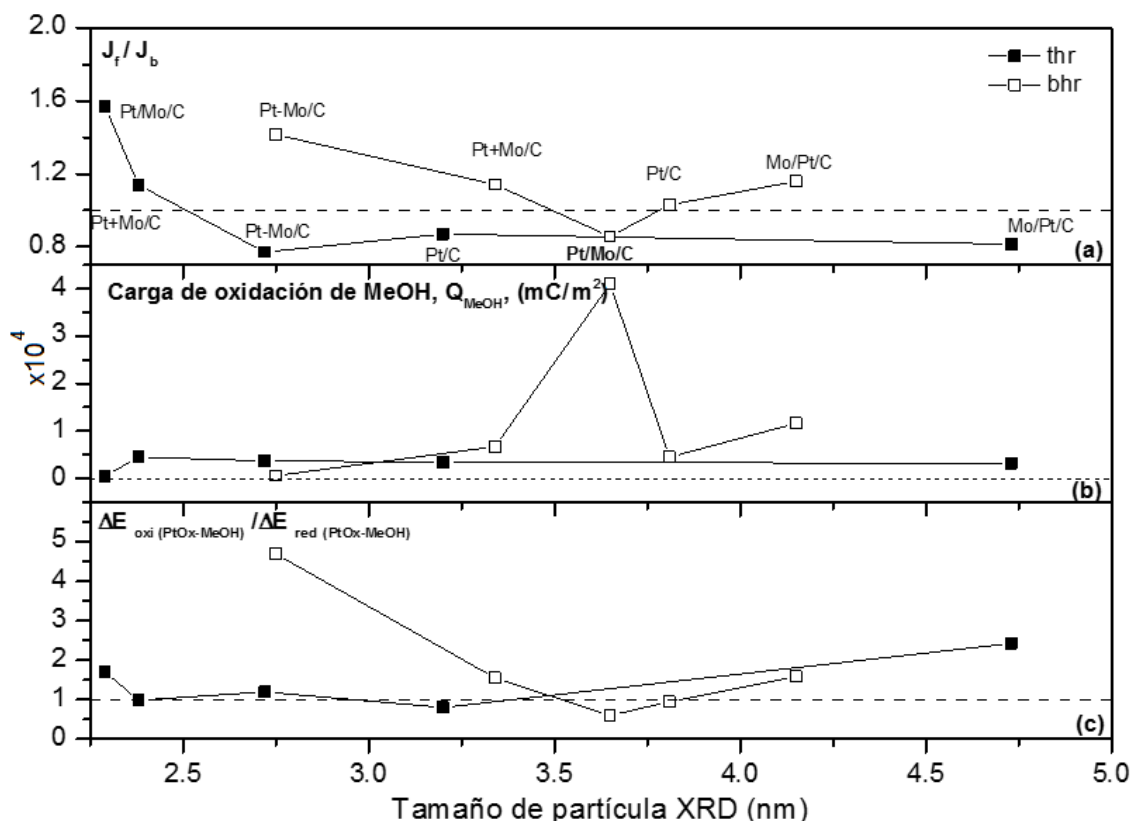


Figura 3.27. Curvas comparativas de a) densidades de corriente, b) carga y c) potenciales de oxidación de metanol en función del tamaño de cristal.

La relación entre las diferencias de potencial es un indicador de la energía media requerida para llevar a cabo los diferentes procesos de oxidación y reducción en el sistema electroquímico. La relación ( $J_f/J_b$ ) es una medida de comparación entre dos procesos de oxidación. La figura 3.27 exhibe la correlación directa  $J_f/J_b$ , y la relación entre las diferencias en los potenciales de los procesos de oxidación y reducción como una función del tamaño de cristal. Sin embargo, la correlación de estos parámetros con la contribución de transferencia de carga de oxidación de metanol ( $Q_{MeOH}$ ) se invierte con respecto al tamaño de cristal. Para los materiales obtenidos por el método (bhr), los valores para las correlaciones son más grandes que las obtenidas por (thr). Las curvas de los materiales obtenidos por (bhr) muestran claramente que un tamaño de cristal promedio de 3.65 nm resulta en un valor

mínimo de la energía del sistema para los procesos de oxidación y reducción, una carga de oxidación de metanol máxima ( $4.1 \times 10^4$  mC/m<sup>2</sup>) y un mínimo en la relación  $J_b/J_f$  (0.56). En catalizadores bimetalicos y trimetalicos de Pt modificados con Ru y Mo, la relación  $J_f/J_b$  decrece con el número de ciclos de activación y con la disminución de la relación atómica de Ru en el catalizador; por otra parte, valores bajos de  $J_f/J_b$  (<1) indican una baja tolerancia al CO en el catalizador [1,104]. Sin embargo, en los catalizadores de Pt modificados con Mo por (bhr), el material obtenido usando la secuencia de síntesis Pt/Mo/C, resulta ser mejor para la oxidación de metanol y es el único que presenta  $J_f/J_b < 1$  (0.85). De acuerdo con los resultados obtenidos, no hay una clara explicación para el efecto que el Mo tiene hacia la tolerancia al CO en este catalizador, especialmente porque este sistema es tan complejo e incluye numerosas variables, tales como: concentración del medio, estructura y tamaño de las partículas, activación y temperatura, así como rapidez de barrido utilizada para obtener las CV.

Con la finalidad de entender la tendencia entre la relación de las corrientes de pico de oxidación de metanol,  $D'$  ( $J_f$ ), y el pico de la densidad de corriente máxima de intermediarios,  $E'$  ( $J_b$ ), se realizó un estudio de los potenciales de inversión,  $E_\lambda$  en el nanocatalizador Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> que fue el que obtuvo el mejor rendimiento para la reacción de oxidación de metanol.

La figura 3.28 presenta las curvas voltamperométricas obtenidas de un catalizador (Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y del experimento con la variación de potencial positivo de inversión,  $E_\lambda$ , con la finalidad de obtener información del pico  $E'$ , el cual está asociado con la oxidación de intermediarios adsorbidos.

Los barridos de potencial para este experimento,  $E_\lambda$ , se llevaron a cabo de forma consecutiva en 0.80, 0.90, 1.00 y 1.10 V<sub>ECS</sub>. Se puede observar que el pico  $D'$  se mantiene sin cambios en todos los barridos, pero el pico  $E'$  presenta cambios tanto en la corriente como en el potencial. Cuando se realiza el barrido directo hasta 1.1 V<sub>ECS</sub>, el pico  $E'$  en el barrido inverso se localiza a menor potencial. Conforme el barrido directo es cortado a menores potenciales, el pico  $E'$  se desplaza a

potenciales más positivos. Esto sucede porque si el potencial en el primer barrido es alto, la formación de fases de óxidos de Pt y Mo es más rápida y se obtiene más alta conversión que si el barrido directo es corto. Así, en el pico de barrido inverso E' aparece a bajos potenciales de tal forma que estos óxidos están facilitando la oxidación de intermediarios.

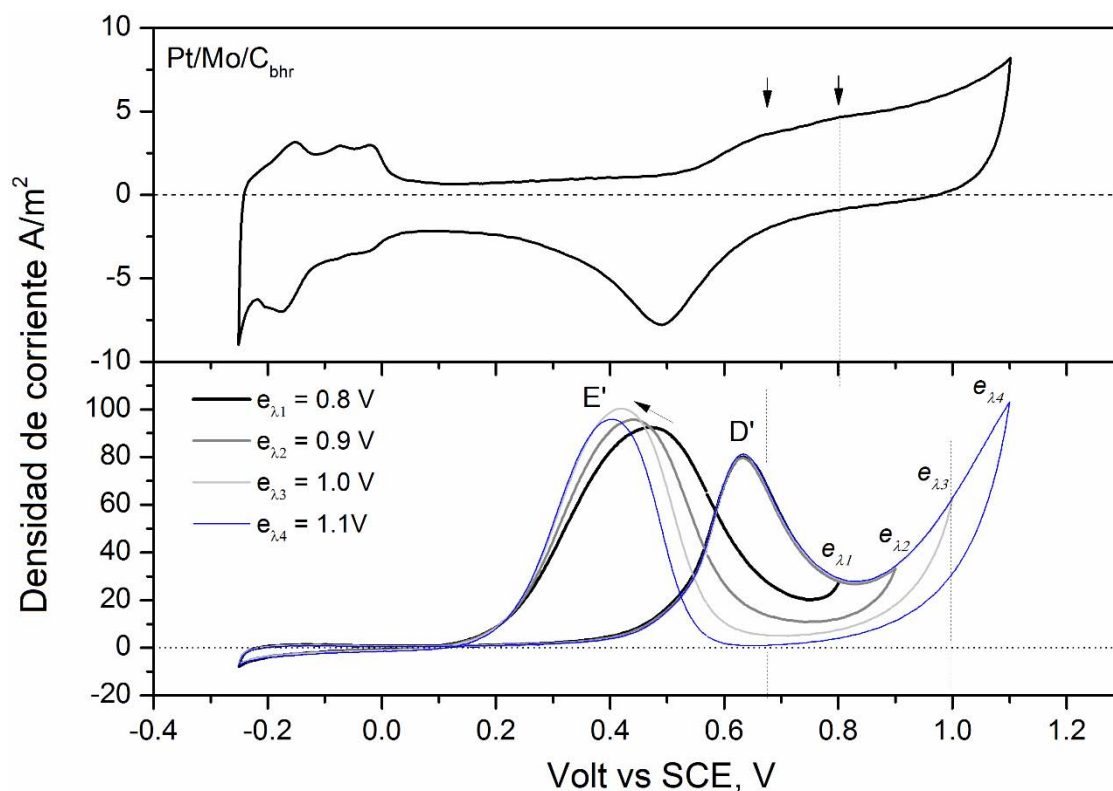
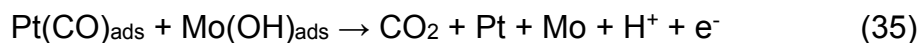


Figura 3.28. Voltamperometrías para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (arriba) y voltamperometría experimento E<sub>λ</sub> (abajo).

Las reacciones correspondientes deben llevarse a cabo como sigue:





Bajo las condiciones  $E_{\lambda}$  con barridos directos cortos, el pico  $E'$  se desplaza a potenciales positivos debido a una baja concentración de óxidos en la superficie, la oxidación de intermediarios requiere de una alta energía. La corriente de pico  $E'$  más alta es obtenida cuando el barrido directo se realiza hasta  $1.0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , y la relación  $J_f/J_b$  decrece a un valor de 0.80; este potencial,  $E_{\lambda}$ , provee la mejor sinergia para el rendimiento de las reacciones (28) y (29). Esto puede usarse como un criterio para medir la actividad efectiva: en este análisis se observó un mayor rendimiento en cuanto a corrientes más altas, y el material con el cual este pico es localizado a potenciales más bajos es el catalizador que requiere la más baja energía de activación para oxidar intermediarios adsorbidos. Siguiendo con este criterio, el mejor catalizador entre ambas series es Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>.

### 3.2.3. Voltamperometría de muestreo de corriente

La figura 3.29 muestra las curvas de polarización para todos los materiales, el propósito de este análisis es contar con datos que se aproximen a un régimen en estado estacionario, esto proporciona información cercana a lo que será el comportamiento del catalizador durante la operación de una celda de combustible. Podemos observar la gráfica  $E \text{ (V)}$  vs.  $I \text{ (A m}^{-2}\text{)}$  donde se comparan las curvas de muestreo de corriente de cada material y donde cada una presenta un comportamiento similar al del electrodo durante la reacción de oxidación de metanol en los experimentos de voltamperometría cíclica.

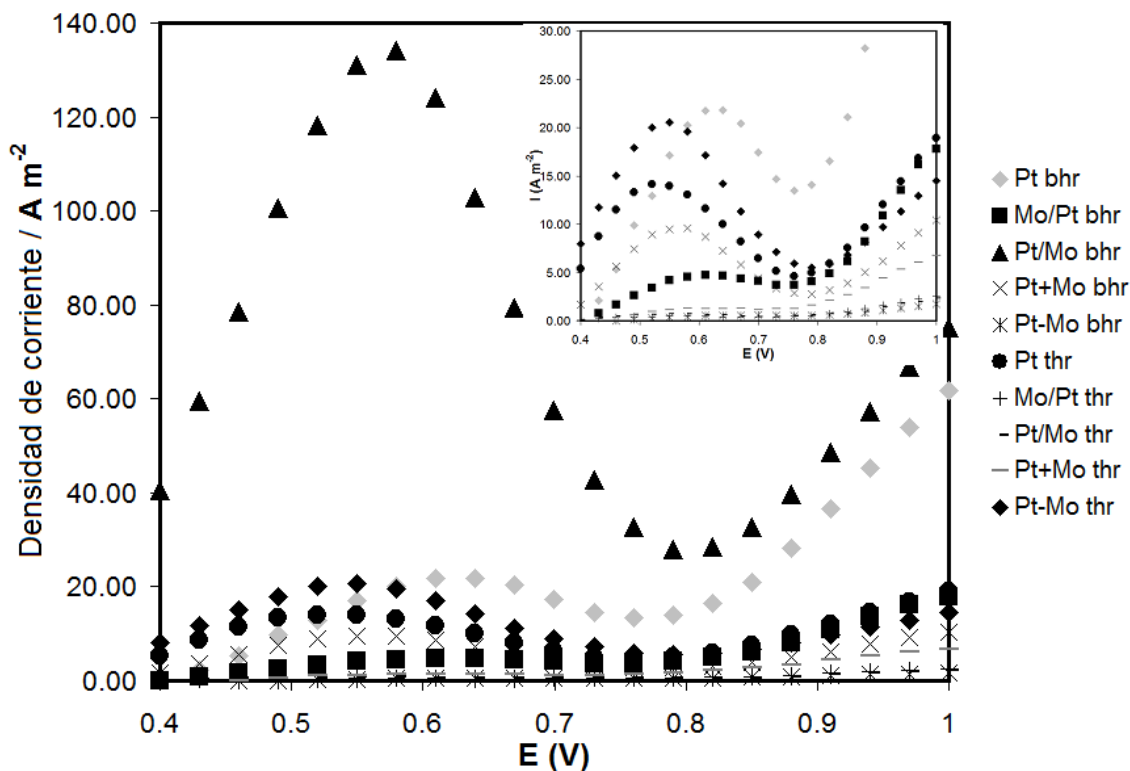


Figura 3.29. Voltamperometría de muestreo de corriente para todos los materiales.

Estos resultados de muestreo de corriente permiten confirmar que el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> resulta ser el más apropiado para llevar a cabo la oxidación del metanol, pues presenta la corriente más alta a un bajo potencial muy similar a los registrados mediante la técnica de CV, en el recuadro observamos el resto de los materiales a una menor escala, se observa que su comportamiento también es común para este tipo de reacción pero están muy por debajo en cuanto a densidad de corriente se refiere.

### 3.2.4. Efecto de Molibdeno en la reacción de oxidación de metanol

Generalmente se ha sugerido que el Mo es capaz de asistir a la electro-oxidación de CO debido a que genera especies oxigenadas necesarias para remover CO

adsorbido en la superficie de Pt a través de la formación de  $\text{Mo(OH)}_{\text{ads}}$  o  $(\text{MoO}_x)(\text{OH})_{\text{ads}}$ . Consecuentemente, un catalizador de Pt modificado con Mo presenta mejor actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol, lo cual debe atribuirse a un efecto electrónico, mecanismo bifuncional, y al efecto “spill over” de hidrógeno.<sup>[65-67]</sup>

El efecto del molibdeno es hoy en día una cuestión abierta a discusión, pero hay estudios (Zosimova et. al.) en fase gas aplicados a la hidrogenación catalítica de tolueno.<sup>[93]</sup> Basados en análisis de XRD, SEM, TEM y XPS, los autores proponen un mecanismo “spill over” en el cual el  $\text{MoO}_x$  actúa como un estabilizador de protones que son previamente disociados en la superficie de Pt.

Los resultados electroquímicos obtenidos en este trabajo muestran que los mejores resultados hacia la oxidación de metanol corresponden al catalizador Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> el cual presenta un ligero borde en la zona de la doble capa eléctrica, indicativo de la presencia de fases de óxidos de Mo en la superficie del material; esta presencia es corroborada por el incremento en la corriente de reducción en el barrido inverso. Asimismo, los resultados de HR-TEM muestran la presencia de partículas de Pt<sup>0</sup> metálico resultando en una mezcla de óxidos de Mo y Pt. Por otra parte, debido a la secuencia de agregación una parte del Mo debe estar incorporada en el soporte, formando una fase amorfa de  $\text{Mo}_x\text{C}_y$ . Esta presencia es evidenciada por trazas de Mo mostradas en el análisis por XEDS. Por lo tanto, en este trabajo se propuso un mecanismo de estabilización de protones basado en el modelo “spill over”, el cual sugiere que el Pt hidroliza moléculas de agua <sup>[66]</sup> y los protones resultantes son estabilizados en la superficie de  $\text{MoO}_x$  y MoC.<sup>[93]</sup> Como Zosimova et. al., se sugirió que las partículas de  $\text{MoO}_x$  en la vecindad de Pt son las únicas partículas que intervienen en el mecanismo “spill over” como se muestra en la figura 3.30.

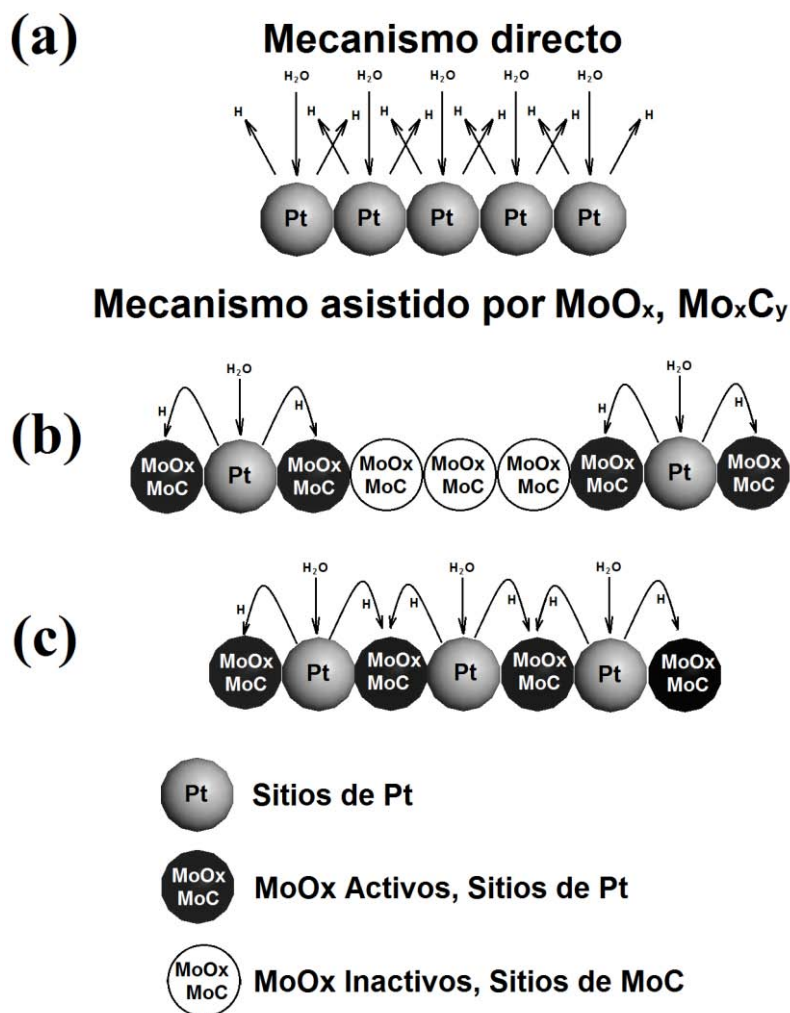
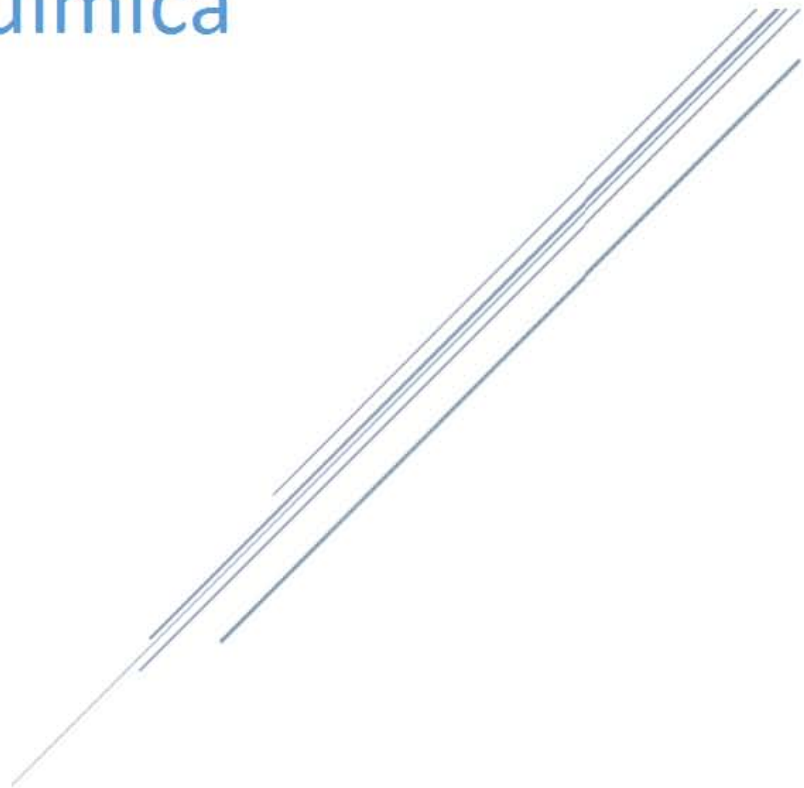


Figura 3.30. Mecanismo propuesto basado en el modelo “spill over” para la estabilización de protones.

Este mecanismo es evidenciado por la poca actividad electroquímica para la oxidación de metanol en estudios que se han realizado con muestras que únicamente contienen Mo (Mo/C) <sup>[105]</sup>, mientras que el material sintetizado solo con Pt (Pt/C) presenta actividad catalítica directa de hidrogenación por el rápido envenenamiento. <sup>[106]</sup>

# CAPÍTULO IV

## Espectroscopía de impedancia electroquímica



### ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

Las técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica han sido empleadas en otros estudios para investigar la reacción de oxidación de metanol en catalizadores de Pt y Pt-Ru, estas investigaciones han mostrado resultados consistentes en cuanto a la alta actividad catalítica de estos materiales, para este trabajo se analizaron catalizadores Pt y Pt-Mo con la finalidad de obtener un electrodo con alta actividad electrocatalítica en presencia de CO principalmente, se utilizaron las herramientas EIS-CV de manera simultanea con el objeto de determinar el comportamiento de la interfase electrodo-electrolito en diferentes intervalos de potencial y en presencia de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

El catalizador Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> fue estudiado electroquímicamente mediante CV y mostró buen desempeño para la oxidación de metanol, este material se caracterizó en 3 regiones principales utilizando la técnica de EIS-CV con la finalidad de revelar los fenómenos de adsorción de hidrógeno, formación de la doble capa capacitiva y oxidación  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Para analizar el efecto del Mo en el material bimetalico, fue necesario compararlo con Pt puro. El desarrollo experimental para este estudio se explica en la sección 2.3.6.1. de este trabajo.

#### 4.1. Resultados EIS en solución de $\text{H}_2\text{SO}_4$

El estudio electroquímico de CV de los materiales Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> y Pt/C<sub>bhr</sub> se llevó a cabo en una solución 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libre de aire y  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , los resultados se presentan en la figura 4.1. En la región de subpotenciales (-0.25 – 0.0 V<sub>ECS</sub>) se aprecian las zonas de adsorción-desorción de protones señaladas con los segmentos A''- A' de la figura 4.1a, respectivamente. Además, para los dos materiales se observan tres picos de corriente anódica (picos A') característicos del metal Pt, sin embargo, en el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> (fig 4.1b) se muestran con mayor definición, indicando que se encuentran expuestos 3 planos principales del metal Pt en la superficie de este catalizador, a potenciales mas positivos a partir de los 0.05

$V_{ECS}$  (al inicio de la región de la doble capa capacitiva), para el material Pt/C<sub>bhr</sub> se obtiene un aumento constante en la corriente con el potencial debido a la adsorción de especies propias del electrolito, mientras que en el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> se observa una mayor corriente capacitiva en conjunto con la formación de una meseta en C' originada por la presencia de óxidos de molibdeno, posteriormente a partir de 0.50  $V_{ECS}$  se presenta un aumento en la corriente, producto de la formación de especies oxigenadas de Pt tales como óxidos e hidróxidos para ambos materiales, esta etapa se define con mayor claridad para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> incluso formando dos hombros en B' a 0.65 y 0.80  $V_{ECS}$ , esto se atribuye a las especies oxigenadas mencionadas con anterioridad.

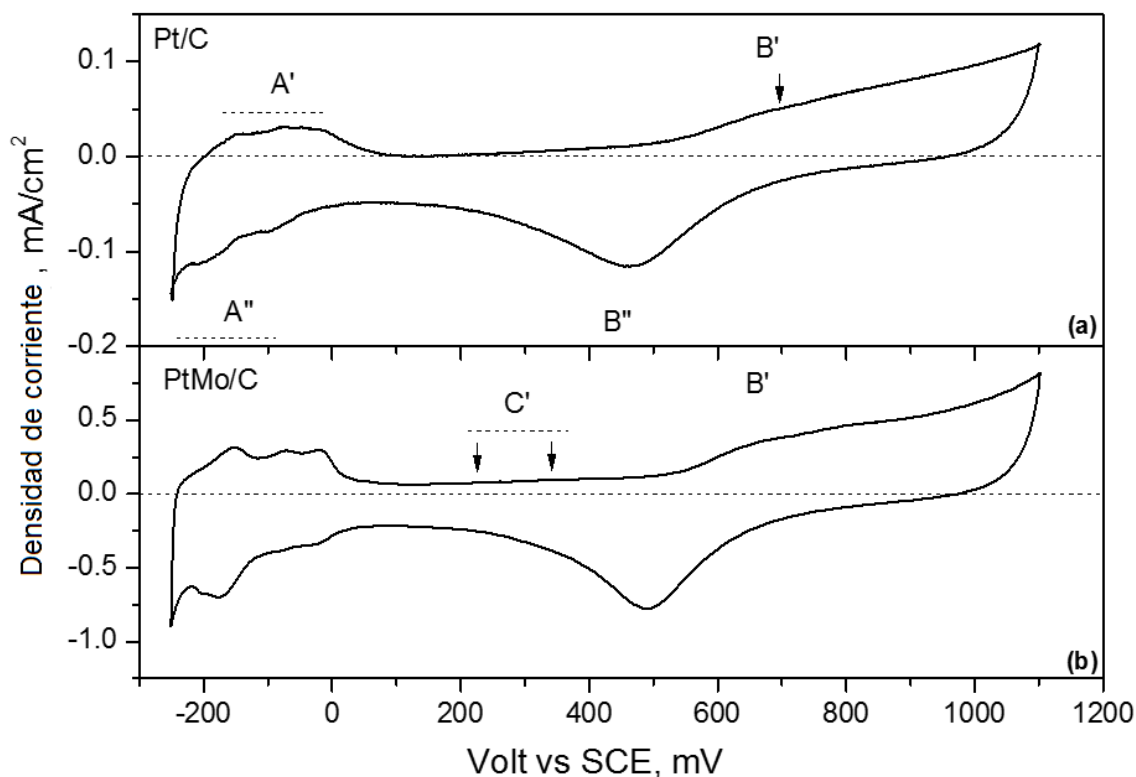


Figura 4.1. CV para a) Pt/C<sub>bhr</sub> y b) Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

Para el sistema Pt/C<sub>bhr</sub> libre de CO<sub>ads</sub>, se trazaron los diagramas de Nyquist y Bode presentados en la figura 4.2, para la región de subpotenciales en el diagrama Nyquist (figura 4.2a) se presenta un cruce hacia el segundo cuadrante a bajas

frecuencias para potenciales negativos en  $-0.17$  y  $-0.14$   $V_{ECS}$ , esto se puede explicar cómo oscilaciones de corriente resultantes de la competitividad de cobertura de las especies presentes en esta zona de la superficie del catalizador [106-108], resultados similares fueron encontrados por Bo Ma (et. al) [109], donde sugiere que, la región donde se da este comportamiento presenta alta actividad en la superficie atribuible en su mayoría a especies como  $OH_{ads}$ ,  $O_{ads}$  y  $H_{ads}$ , en este caso, la actividad se da por parte de la desorción de protones en la superficie del material, posteriormente a partir de  $-0.09$   $V_{ECS}$  se distingue un aumento en  $Z_{Im}$  y  $Z_{Re}$  con semicírculos de radios grandes denotando un comportamiento capacitivo, en la región de doble capa capacitiva observamos una disminución en el radio de las curvas, indicativo de una primer activación del electrodo debido a la adsorción de especies, posteriormente, en la región a sobrepotenciales encontramos nuevamente un comportamiento capacitivo a partir de los  $0.60$   $V_{ECS}$  atribuido a la formación de óxidos de Pt en la superficie.

En los diagramas de Bode en la figura 4.2b, se presenta un valor máximo del ángulo de fase en  $80^\circ$ , este valor no cambia con el potencial de forma importante, también se puede observar un desplazamiento del ángulo de fase hacia altas frecuencias (1 a 1000 Hz) que corresponde con el aumento del potencial siendo más amplio el desplazamiento en la región de subpotenciales, incluso en esta región se define un aumento en el ángulo de fase a bajas frecuencias superando los  $80^\circ$  ocasionado por las oscilaciones de corriente en esta zona, posteriormente el desplazamiento es menor en la región de doble capa capacitiva que a la vez presenta un efecto de activación al disminuir el ángulo de fase a bajas frecuencias, finalmente a sobrepotenciales el ángulo de fase es independiente del potencial y presenta un comportamiento capacitivo.

Es importante mencionar que el comportamiento de  $Z_{real}$  negativa, a bajos potenciales, está influenciada por la gran actividad de protones en esta región de subpotenciales, de acuerdo con la literatura consultada, este comportamiento está considerado como oscilaciones de corriente debido a esa actividad [110-112], en este trabajo no se analiza esta región ya que se desvía del objetivo, que es el estudio de



la región de oxidación de metanol y CO, aunque se ha considerado otra línea de investigación para este caso y como complemento en trabajos posteriores.

Figura 4.2. EIS de Pt/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sin CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode.

En la figura 4.3a, para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> libre de CO adsorbido, el intervalo de oscilaciones se incrementa de -0.17 a -0.09 V<sub>ECS</sub> indicando una mayor actividad o un aumento en la rapidez de desorción de protones en la superficie del electrodo, en la región de la doble capa, la activación se observa en un intervalo menor (0.25 - 0.40 V<sub>ECS</sub>) para mostrar posteriormente un comportamiento capacitivo a potenciales más positivos a partir de 0.45 V<sub>ECS</sub>, este comportamiento se debe a que ahora la superficie cuenta con especies MoO<sub>x</sub> formados a menores potenciales, en la figura 4.3b los diagramas de Bode muestran un menor desplazamiento del ángulo de fase en el intervalo de altas frecuencias conforme se incrementa el potencial en comparación con el material de referencia Pt/C<sub>bhr</sub>.

Figura 4.3. EIS de Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sin CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de EIS (figuras 4.2a y 4.3a), en la región de “doble capa” y “sobrepotenciales” principalmente, se realizaron los correspondientes ajustes mediante el software “Zview” con la finalidad de elucidar un modelo de circuito equivalente, esto para poder representar los fenómenos que están sucediendo durante el proceso en diferentes condiciones para los materiales de estudio (Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>).

Los circuitos equivalentes propuestos para el análisis de los electrodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M se presentan en la figura 4.4:

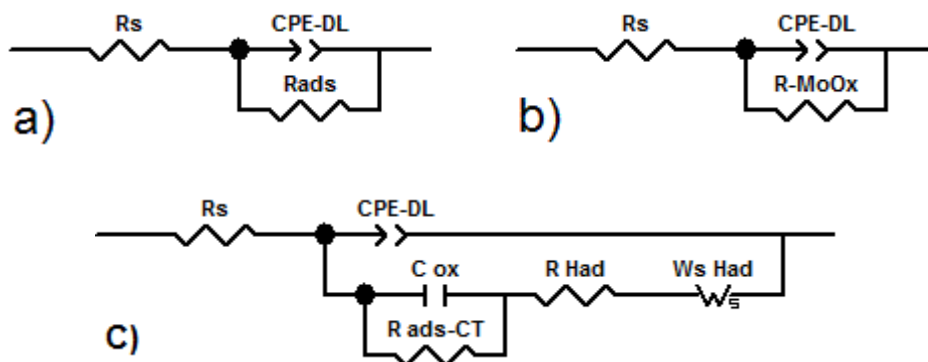


Figura 4.4. Circuitos equivalentes a) doble capa capacitiva material Pt/C<sub>bhr</sub> sin CO<sub>ads</sub>, b) doble capa capacitiva material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sin CO<sub>ads</sub> y c) sobrepotenciales Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sin CO<sub>ads</sub>.

Los circuitos equivalentes de la figura 4.4 representan la interface en la región de doble capa y sobrepotenciales que están compuestos por: (figura 4.4a) una resistencia que corresponde al aporte del electrolito ( $R_s$ ), colocada en serie con una combinación del elemento de fase constante ( $CPE_{DL}$ , indicando la formación de doble capa en todo el intervalo) en paralelo con una resistencia de adsorción de especies ( $R_{ads}$ ), (figura 4.4b) una resistencia  $R_s$  en serie con una combinación de  $CPE_{DL}$  (doble capa) en paralelo con una resistencia ( $R_{MoOx}$ ) correspondiente a la formación de especies  $MoO_x$ , (figura 4.4c)  $R_s$  en serie con un elemento de fase constante  $CPE_{DL}$  que a su vez se encuentra en paralelo con un par  $C_{ox}$ - $R_{ads-CT}$  (en paralelo) representando la formación de óxidos en la superficie, la adsorción de especies y transferencia de carga que se llevan a cabo en el intervalo de 0.50 – 0.90

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

$V_{ECS}$ , este conjunto está conectado en serie con una resistencia por adsorción de especies  $H_{ad}$  ( $R_{Had}$ ) y un elemento de impedancia por difusión  $W_{Had}$  (Warburg), esto último sugiere la actividad del efecto “spill over” presente en la superficie del electrodo, este análisis en condiciones cuando el electrodo se encuentra únicamente en solución de  $H_2SO_4$  0.5M. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de los elementos eléctricos que ajustaron los datos de impedancia para el sistema estudiado Pt/ $C_{bhr}$  libre de  $CO_{ads}$ .

Tabla 4.1. Parámetros ajustados para el material Pt/ $C_{bhr}$  sin  $CO_{ads}$  en  $H_2SO_4$  0.5M.

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>ECS</sub> Pt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
		250		300		350		400		450	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	17.16	0.52	16.62	0.42	14.31	0.46	14.00	0.52	14.43	0.51
	$T \times 10^{-4}$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	8.64	0.60	8.48	0.50	7.87	0.54	6.95	0.60	6.14	0.57
	P	0.95	0.23	0.95	0.19	0.95	0.20	0.95	0.21	0.95	0.20
	$R_{ads}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	8537	1.7	6896	1.27	7264	1.35	8391	1.50	12303	1.67

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>ECS</sub> Pt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
		500		600		700		800		900	
		Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%
CPE <sub>DL</sub>	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	14.04	0.55	13.82	0.97	14.57	1.06	14.29	1.60	14.53	2.33
	$T \times 10^{-4}$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	2.03	35.90	1.05	11.81	1.41	14.23	1.59	18.56	1.21	14.67
	P	0.92	2.62	0.77	3.29	0.78	3.79	0.77	5.34	0.71	5.87
CPE <sub>ox</sub>	$T \times 10^{-4}$ ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	3.75	19.54	4.52	2.78	4.28	4.77	4.34	6.92	4.84	3.77
	P	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
	$R_{ads-CT}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	25524	0.64	145530	5.26	156180	8.69	99237	9.54	86496	8.98
	$R_{Had}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	0.35	96.47	0.55	25.01	0.52	33.31	0.56	45.72	0.78	46.24
	$W_{Had-R}$	51.46	32.43	57.22	24.60	60.07	43.94	58.73	70.80	57.84	61.14
	$W_{Had-T}$	0.70	24.70	2.11	49.42	2.29	88.32	2.26	142.94	2.54	124.8
	$W_{Had-P}$	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5	

En la primera región (doble capa) se observa que  $R_{ads}$  tiene un aumento con el potencial aplicado a partir de 0.30  $V_{ECS}$ , esto sugiere que las especies del electrolito se adsorben de manera constante en la superficie del electrodo, a sobrepotenciales  $R_{ads-CT}$  tiene un aumento constante obteniendo un máximo a 0.70  $V_{ECS}$ , región donde están presentes especies oxidadas de Pt, básicamente, la acumulación de carga ocurre en la interface electrodo-electrolito durante el proceso de reacción, y la transferencia de carga de la reacción es completamente dependiente de la resistencia de la transferencia de carga.<sup>[113]</sup> En la región de sobrepotenciales el catalizador sufre una pasivación provocada por la formación de los óxidos de Pt que no son conductores, lo que provoca un aumento importante en la resistencia del orden de  $k\Omega$  tomando en cuenta que los fenómenos de adsorción y oxidación de metanol están presentes en este intervalo. Este fenómeno de incremento en la resistencia se lleva a cabo para óxidos de Pt, incluso si la superficie de Pt está libre de óxidos, es posible para el oxígeno estar presente en el seno del metal. El hidrogeno difuso en el metal puede reaccionar con el oxígeno absorbido lo cual suele resultar en la degradación del metal Pt y una alta resistencia en esa región.<sup>[114]</sup> La resistencia  $R_{Had}$  muestra un aumento con el potencial aunque no es considerable, esto se debe a la actividad que aportan tanto el efecto “spill over de  $H^+$ ”, como la actividad que se está dando de especies adsorbidas en esa región, este efecto es confirmado por el elemento de difusión que presenta un máximo a 0.80  $V_{ECS}$  coincidiendo con la formación de óxidos de Pt.

La aportación del elemento de fase constante  $CPE_{DL}$  permite observar que la doble capa disminuye con el potencial en toda esta región, posteriormente a sobrepotenciales es menos importante este parámetro  $CPE_{DL}$  lo cual corresponde con la activación del electrodo debido a las especies adsorbidas, mientras que se observa un ligero aumento del  $CPE_{Ox}$  ocasionado por la formación de una capa de hidróxidos y óxidos de Pt. Para el material Pt/Mo/ $C_{bhr}$  sin  $CO_{ads}$  en solución de  $H_2SO_4$  0.5 M se realizó el mismo análisis obteniendo los siguientes resultados en la Tabla 4.2.

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Tabla 4.2. Parámetros ajustados para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> sin CO<sub>ads</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt/Mo H2SO4</sub>									
		250		300		350		400		450	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	15.06	0.37	18.97	0.20	18.82	0.23	18.43	1.58	17.69	0.29
	T X 10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	5.02	0.42	4.9	0.23	4.67	0.27	3.72	1.53	3.67	0.30
	P	0.94	0.14	0.93	0.08	0.93	0.09	0.94	0.08	.94	.10
	R <sub>ads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	12108	1.09	11153	0.56	11948	0.66	14013	3.75	29312	1.16

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt/Mo H2SO4</sub>									
		500		600		700		800		900	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	17.25	0.31	17.56	0.56	17.49	0.85	19.03	1.10	21.41	1.66
	T X 10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	1.52	11.74	1.02	8.64	1.02	9.60	1.11	12.14	0.95	13.44
	P	0.88	1.44	0.82	1.85	0.80	2.42	0.79	3.21	0.75	4.47
CPE <sub>ox</sub>	T X 10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	1.92	9.37	2.23	4.00	2.23	4.41	2.24	6.01	2.52	5.13
	P	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
	R <sub>ads-CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	73220	0.89	351160	6.21	313490	8.52	185200	7.57	144160	8.20
	R <sub>Hads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	0.55	28.98	0.72	16.17	0.67	29.15	0.82	32.17	1.19	32.39
	W <sub>Had-R</sub>	70.95	27.95	74.36	41.63	78.36	66.04	72.23	95.19	71.25	93.31
	W <sub>Had-T</sub>	1.16	47.09	2.08	83.50	2.38	133.31	2.23	192.99	2.19	190.50
W <sub>Had-P</sub>	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		

Para este material se observa que en la región de doble capa la resistencia R<sub>ads</sub> es importante y mantiene un aumento constante con el potencial, esto es evidencia de la presencia del metal Mo en esta región y la previa formación de especies MoO<sub>x</sub>, como se observa en la figura 4.1b la corriente es más alta en esta región para este material, a sobrepotenciales, R<sub>ads-CT</sub> presenta resistencias muy altas conservando un orden de magnitud de kΩ con un máximo en 0.60 V<sub>ECS</sub> para después disminuir hacia 0.90 V<sub>ECS</sub>, como se comentó anteriormente, este comportamiento es provocado por la oxidación de la superficie en esa región, R<sub>Hads</sub> para este material es mayor y aumenta con el potencial, esto sugiere que la presencia de Mo está

incrementando la actividad de las especies  $H_{ads}$  y el efecto es confirmado por el elemento de impedancia por difusión que es mayor al del material Pt/C<sub>bhr</sub>, también se presenta un máximo de este parámetro a 0.70 V<sub>ECS</sub>, estos datos indican una mayor actividad de estas especies y que se está favoreciendo el efecto “spill over” para este material.

Los parámetros CPE<sub>DL</sub> mantienen una constante disminución en las regiones de doble capa y sobrepotenciales, mientras que CPE<sub>Ox</sub> mantiene una ligera variación mostrando que la formación de las especies MoO<sub>x</sub> mantienen estabilidad en la superficie del catalizador.

### 4.2. Resultados EIS en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con CO<sub>ads</sub>

Se realizaron experimentos de oxidación de CO (mediante la técnica de CO stripping) para observar el comportamiento de los diferentes materiales y los resultados se presentan en la figura 4.5, para Pt/C<sub>bhr</sub> se aprecia un aumento súbito de corriente en un primer ciclo a 0.69 V<sub>ECS</sub> indicando la oxidación del CO<sub>ads</sub>, para Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> el pico de oxidación de CO<sub>ads</sub> inicia a partir de 0.55 mV<sub>ECS</sub>, 0.14 V menos que el material de referencia (Pt/C<sub>bhr</sub>), además, se presentan dos pequeños picos consecutivos B<sub>1</sub>' y B<sub>2</sub>' los cuales sugieren la oxidación de dos tipos de CO<sub>ads</sub> (CO<sub>L</sub> y CO<sub>B</sub> respectivamente) [9,104,], los mismos que se presentarán en el material de referencia en el segundo ciclo con corrientes menores.



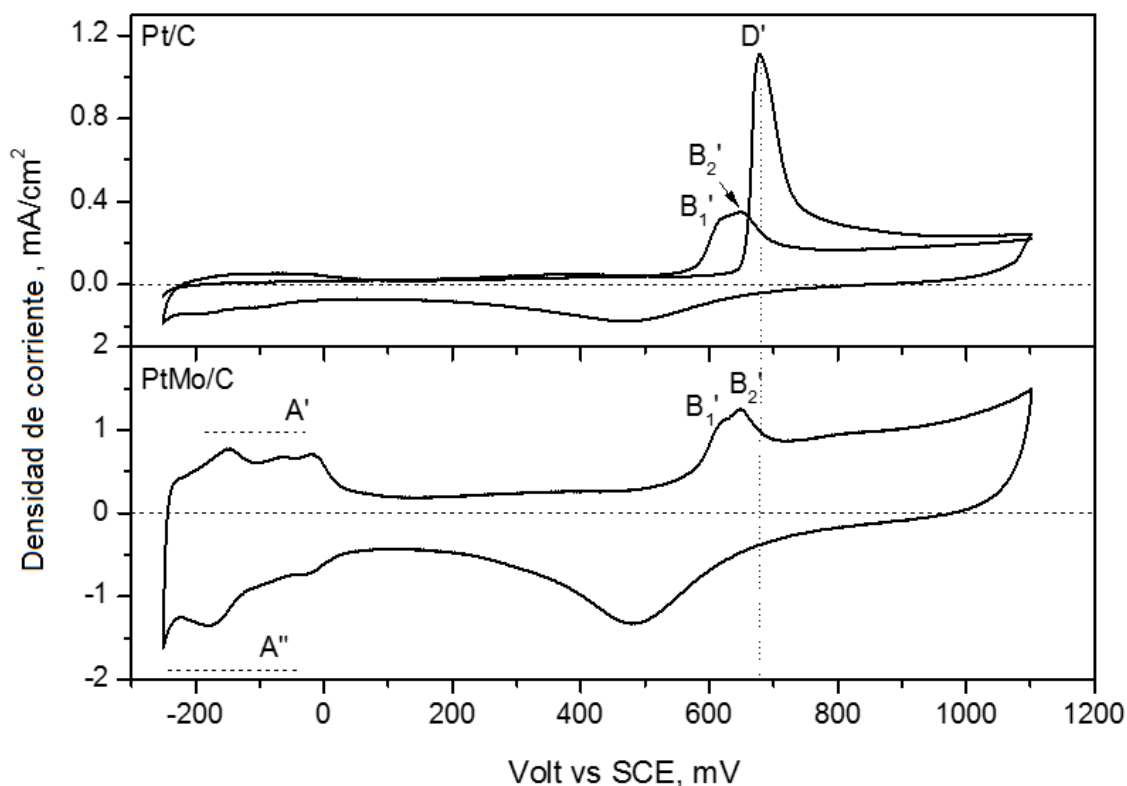


Figura 4.5. CV de CO stripping para Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

En el análisis de EIS realizado para el material Pt/C<sub>bhr</sub>, en condiciones de CO<sub>ads</sub> (figura 4.6a), persisten las oscilaciones aunque solo a -0.14 V<sub>ECS</sub>, en la región de la doble capa la activación de la superficie persiste acompañada de una disminución en Z<sub>Re</sub> en el plano complejo, en el caso de los diagramas de Bode en la figura 4.6b, no se observa el desplazamiento del ángulo de fase en el intervalo a altas frecuencias (1 - 1000 Hz) como en el experimento anterior sin CO<sub>ads</sub>, el ángulo de fase es independiente del potencial aplicado debido a que la superficie está ocupada por la capa de CO<sub>ads</sub>.

Figura 4.6. EIS de Pt/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M con CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode.

Para el experimento con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  con el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> como electrodo de trabajo, los diagramas tanto de Nyquist como de Bode cambian de manera importante (figura 4.7), se observa una considerable disminución de la impedancia en el plano complejo en un intervalo más amplio de potencial que inicia en la región de subpotenciales hasta los 0.30 V<sub>ECS</sub> (figura 4.7a), esto indica una total cobertura de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en la superficie del electrodo y que no hay actividad por adsorción de otras especies al menos en este intervalo, posteriormente, a partir de los 0.35 V<sub>ECS</sub> debido a la presencia de especies  $\text{MoO}_x$  se presenta el comportamiento capacitivo hasta la región de sobrepotenciales, de acuerdo con esto, se puede confirmar en el diagrama de Bode (figura 4.7b) la activación a subpotenciales y el comportamiento capacitivo a sobrepotenciales a bajas frecuencias, el desplazamiento del ángulo de fase es menor pero persiste con el incremento del potencial, esto puede indicar que aún se están llevando a cabo diferentes procesos en esa región, a diferencia de este mismo material libre de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , la amplitud del ángulo de fase es menor en un orden de magnitud de frecuencia, lo que sugiere que la reacción de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se está llevando a cabo con mayor rapidez, con respecto a estas consideraciones, se puede sugerir que las constantes de tiempo estén relacionadas con la oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

Figura 4.7. EIS de Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M con CO adsorbido a) Nyquist y b) Bode.

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

El ajuste de parámetros también se realizó en estas condiciones de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en ambos casos, Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> y se presentan en las Tablas 4.3 y 4.4 respectivamente.

Los circuitos equivalentes propuestos para el análisis con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  para ambos materiales se presentan en la figura 4.8:

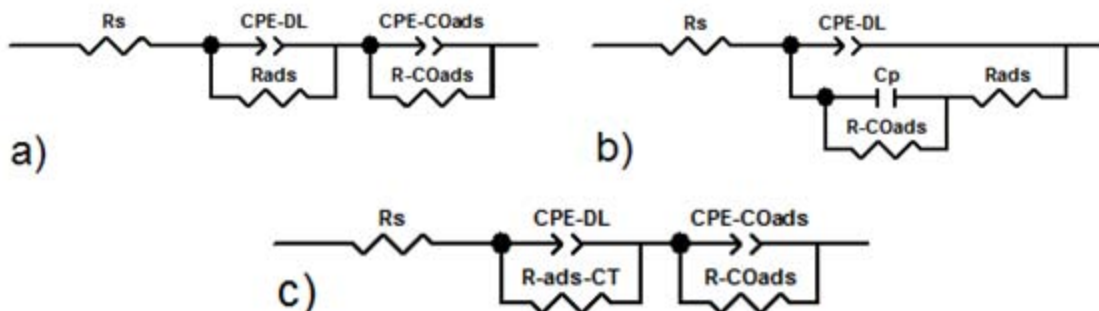


Figura 4.8. Circuitos equivalentes a) doble capa capacitiva material Pt/C<sub>bhr</sub> con  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , b) doble capa capacitiva material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y c) sobrepotenciales Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> con  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

Tabla 4.3. Parámetros ajustados para el material Pt/C<sub>bhr</sub> con  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M.

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt CO ads</sub>									
		250		300		350		400		450	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	15.8	0.10	15.77	0.15	15.74	0.15	15.54	0.19	15.61	0.20
	$\text{TX}10^{-4}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^p$ )	10.48	0.09	10.53	0.14	9.98	0.14	8.78	0.17	7.73	0.18
	P	0.96	0.06	0.95	0.10	0.96	0.10	0.96	0.12	0.97	0.12
	$R_{\text{ads}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	6828	0.23	5769	0.32	4913	0.28	4534	0.32	5782	0.34
CPE <sub>CO ads</sub>	$\text{TX}10^{-4}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^p$ )	32.28	3.78	32.89	5.85	34.63	5.37	32.47	6.39	28.89	6.89
	P	0.79	0.93	0.79	1.43	0.77	1.34	0.76	1.59	0.77	1.66
	$R_{\text{COads}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	11.23	2.29	10.79	3.58	12.01	3.60	12.78	4.40	12.74	4.42

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt CO ads</sub>									
		500		600		700		800		900	
		Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%	Value	Error%
CPE <sub>DL</sub>	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	15.96	0.14	16.96	0.38	15.81	0.30	16.06	0.45	15.86	0.48
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	23.90	5.65	30.55	16.64	18.10	15.37	16.81	25.81	16.09	27.95
	P	0.79	1.28	0.73	3.89	0.85	3.16	0.88	5.16	0.90	5.51
CPE <sub>COads</sub>	R <sub>ads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	10.48	2.88	9.07	7.63	7.02	6.05	6.18	9.61	5.80	10.19
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	7.24	0.11	7.01	0.23	7.07	0.21	7.44	0.33	7.65	0.35
	P	0.96	0.07	0.95	0.14	0.94	0.12	0.93	0.19	0.93	0.20
	R <sub>COads-CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	14711	0.36	102350	4.17	95967	3.72	57479	3.80	50454	3.66

En el análisis para el material Pt/C<sub>bhr</sub> en condiciones de CO<sub>ads</sub>, R<sub>ads</sub> presenta una disminución en la región de doble capa indicando que la superficie de Pt está ocupada por CO<sub>ads</sub> y no permite la adsorción de otras especies, por otra parte, R<sub>COads</sub> asociada a la resistencia por la capa de CO<sub>ads</sub> permanece sin variaciones importantes puesto que en esta región no se da ningún tipo de reacción, posteriormente, en la región de sobrepotenciales R<sub>ads-CT</sub> presenta una disminución constante sugiriendo que la capa de CO<sub>ads</sub> está disminuyendo debido a la constante oxidación a potenciales más positivos confirmando que este proceso se lleva a cabo en esta región, por otra parte R<sub>COads</sub> tiene un aumento considerable a 0.60 V<sub>ECs</sub> en señal de que el proceso de adsorción permanece en la superficie en este intervalo. Durante este proceso el elemento de fase constante CPE<sub>COads</sub> mantiene una disminución, a consecuencia de que la capa formada por CO<sub>ads</sub> deja de participar en el proceso al ser oxidada, por otra parte CPE<sub>DL</sub> no cambia para esta región debido a que la doble capa capacitiva está presente en todo el intervalo.

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Tabla 4.4. Parámetros ajustados para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> con CO<sub>ads</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt/Mo CO ads</sub>									
		250		300		350		400		450	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	14.57	0.82	14.54	0.22	14.46	0.17	14.36	0.14	14.33	1.33
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	2.61	2.59	2.44	0.60	2.39	0.43	2.15	0.34	1.80	3.14
	P	0.90	0.40	0.91	0.09	.91	0.06	0.91	0.04	0.92	0.43
CPE <sub>ox</sub>	R <sub>ads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	142.1	49.06	180	10.36	189.8	8.41	172.6	6.92	202.9	47.29
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )			0.25	5.03	0.22	4.06	0.20	3.32		
	P			1.0		1.0		1.0			
	R <sub>COads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )			20446	.49	50355	.60	126820	.90		

Parámetros eléctricos		Potencial aplicado, mV <sub>SCE Pt/Mo CO ads</sub>									
		500		600		700		800		900	
		Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%	Valor	Error%
CPE <sub>DL</sub>	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	14.24	0.21	14.29	0.29	14.04	0.33	13.99	0.39	14.12	0.43
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	4.06	7.54	3.32	8.45	3.13	9.17	2.62	8.75	0.34	10.69
	P	0.83	0.67	0.84	0.77	0.85	0.80	0.86	0.87	1.97	1.51
CPE <sub>COa</sub> <sub>ds</sub>	R <sub>ads</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	9020	11.36	11018	13.44	11624	14.38	14794	16.19	689.8	10.45
	TX10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>p</sup> )	3.00	4.84	3.01	6.77	2.94	7.59	3.72	11.82	1.82	0.42
	P	1.07	1.36	1.10	1.85	1.09	2.05	1.13	2.73	0.91	0.12
	R <sub>COads-CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	220410	5.37	213620	6.97	198320	7.25	114370	7.53	101150	3.27

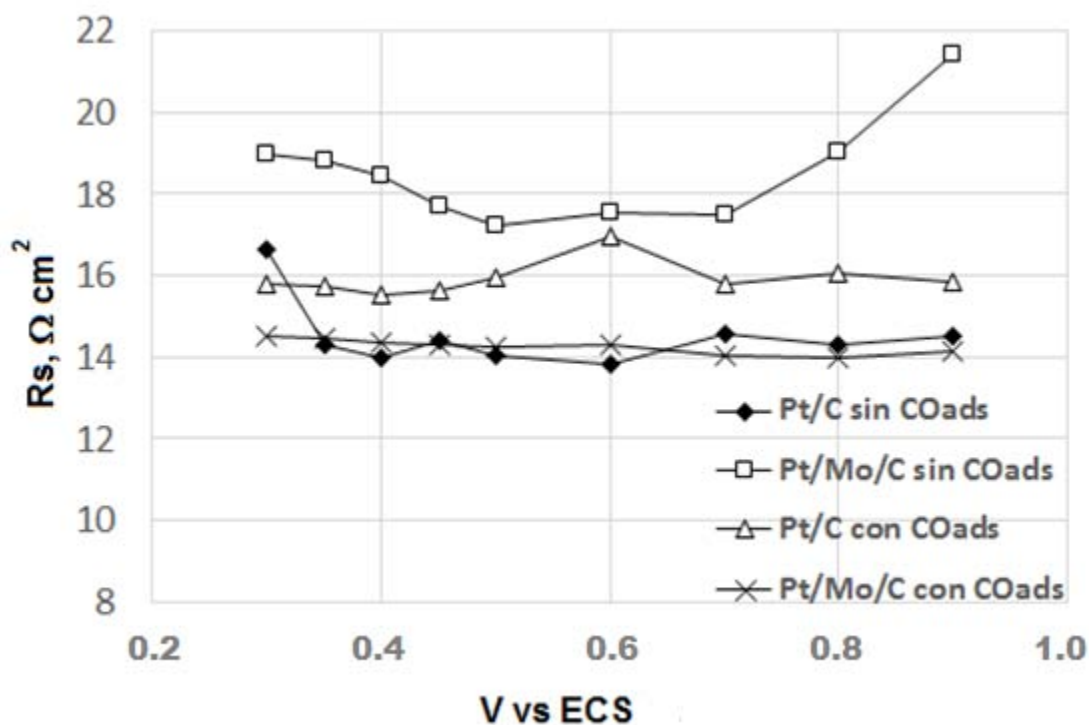


Figura 4.9. Resistencia óhmica aportada por el electrolito  $R_s$  vs  $V$  para los materiales Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en condiciones de CO<sub>ads</sub> y sin CO<sub>ads</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos con este análisis en la figura 4.9, la resistencia  $R_s$  no muestra cambios importantes durante todo el intervalo en ambas condiciones, señal de que la conductividad del electrolito no cambia durante el proceso, en el mismo análisis para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>, muestra una menor resistencia y un comportamiento constante provocado por la capa de CO<sub>ads</sub>, esto puede indicar que la superficie de este material está completamente cubierta por la capa de CO<sub>ads</sub> evitando adsorción de otras especies.



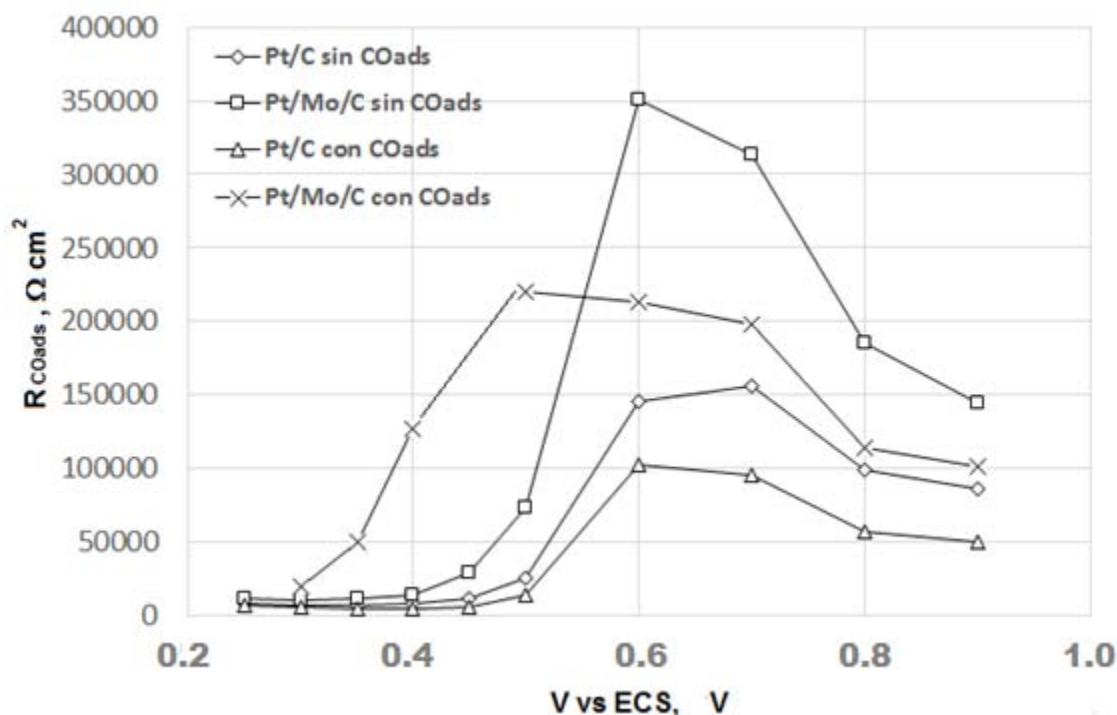


Figura 4.10. Resistencia por adsorción y transferencia de carga  $R_{COads}$  vs V para los materiales Pt/C<sub>bhr</sub> y Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en condiciones de CO<sub>ads</sub> y sin CO<sub>ads</sub>.

Para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en condiciones de CO<sub>ads</sub>, los parámetros para la región de doble capa fueron ajustados mediante dos modelos de circuito equivalente, para los potenciales de 0.25 y 0.45 V<sub>ECS</sub> se utilizó un circuito simple como el modelo de la figura 4.4b ya que solo se considera la capa de CO<sub>ads</sub> y no la aportación por la formación de especies MoO<sub>x</sub>, es en el intervalo de 0.30 – 0.40 V<sub>ECS</sub> cuando se forma una película de MoO<sub>x</sub> presentando una mayor actividad claramente visible en el aumento de la corriente en el voltamperograma de la figura 4.5, en esta región intervienen dos parámetros más que fueron ajustados mediante el modelo de la figura 4.8b y que representa de mejor forma la interface en este intervalo, donde un elemento de fase constante CPE<sub>DL</sub> se encuentra en paralelo con una combinación C<sub>p</sub>-R<sub>COads</sub> (en paralelo) que representa la formación de especies oxidadas MoO<sub>x</sub> y la resistencia por la capa de CO<sub>ads</sub> y una resistencia de adsorción R<sub>ads</sub> en serie, en este arreglo la aportación de R<sub>ads</sub> no se debe a la actividad por adsorción de especies H<sub>ads</sub> pues solo presenta una ligera fluctuación debido a la interacción de la superficie de Pt y MoO<sub>x</sub> con CO<sub>ads</sub>, por el mismo motivo se omite la participación

del elemento de impedancia Warburg, la resistencia en el intervalo donde se presenta la formación de especies  $\text{MoO}_x$  a bajos potenciales en  $R_{\text{COads}}$  es más importante y aumenta constantemente con el potencial, posteriormente, en la región de sobrepotenciales continúa el aumento para la resistencia  $R_{\text{COads}}$  presentando un máximo en  $0.50 V_{\text{ECS}}$ , es decir, la reacción de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a la que se atribuye esta resistencia se está llevando a cabo a potenciales menores que con el material  $\text{Pt}/\text{C}_{\text{bhr}}$ , confirmando el fenómeno observado en los voltamperogramas y que el proceso de transferencia de carga es una etapa determinante, este comportamiento se observa mejor en la figura 4.10, donde se hace un comparativo de los dos materiales en las diferentes condiciones de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , se observa claramente como la resistencia  $R_{\text{COads}}$  es menor para el material  $\text{Pt}/\text{Mo}/\text{C}_{\text{bhr}}$  con  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

En este sistema,  $\text{CPE}_{\text{DL}}$  es mucho menor en comparación con el material de referencia, esto sugiere que la superficie no muestra cambios importantes, el elemento de fase constante  $\text{CPE}_{\text{Ox}}$  correspondiente a la formación de  $\text{MoO}_x$  es un orden de magnitud menor al obtenido para  $\text{CPE}_{\text{DL}}$  y de igual forma se mantiene constante confirmando la presencia de la película de especies oxidadas de metal Mo, en la región de sobrepotenciales  $\text{CPE}_{\text{DL}}$  continua con el mismo orden de magnitud y permanece constante en todo el intervalo, nuevamente se sugiere que mientras ocurre la reacción de oxidación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  la superficie no sufre cambios y mantiene una mayor estabilidad durante la reacción para este material.

Finalmente, se hizo la comparación de los análisis de EIS a altas frecuencias para el material  $\text{Pt}/\text{Mo}/\text{C}_{\text{bhr}}$  contra la referencia  $\text{Pt}/\text{C}_{\text{bhr}}$ , esto se desarrolló únicamente en el intervalo de sobrepotenciales como región de interés, ya que ahí se llevan a cabo la mayor parte de los procesos que determinan nuestro sistema.

La figura 4.11 muestra al material  $\text{Pt}/\text{C}_{\text{bhr}}$  en los dos estados (libre de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y con  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), es claro el comportamiento capacitivo que se presenta aunque en ambos casos la impedancia es menor en  $0.50 V_{\text{ECS}}$ , esto se atribuye (en el caso con  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) a que en ese intervalo de potencial inicia la reacción de oxidación de CO, en el caso libre de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  se debe a la actividad de especies adsorbidas en la superficie y la

formación de óxidos de Pt pues se observa que la impedancia es mayor, en el recuadro de la figura 4.11a (a altas frecuencias) se presentan importantes diferencias, más visibles en el sistema libre de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , estos desplazamientos en la impedancia hablan de los cambios que sufre la superficie con el potencial, al analizar el diagrama de Bode para ambos casos, observamos un ligero desplazamiento del ángulo de fase (figura 4.11b) hacia altas frecuencias para el caso sin  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , aunque individualmente son independientes del potencial.

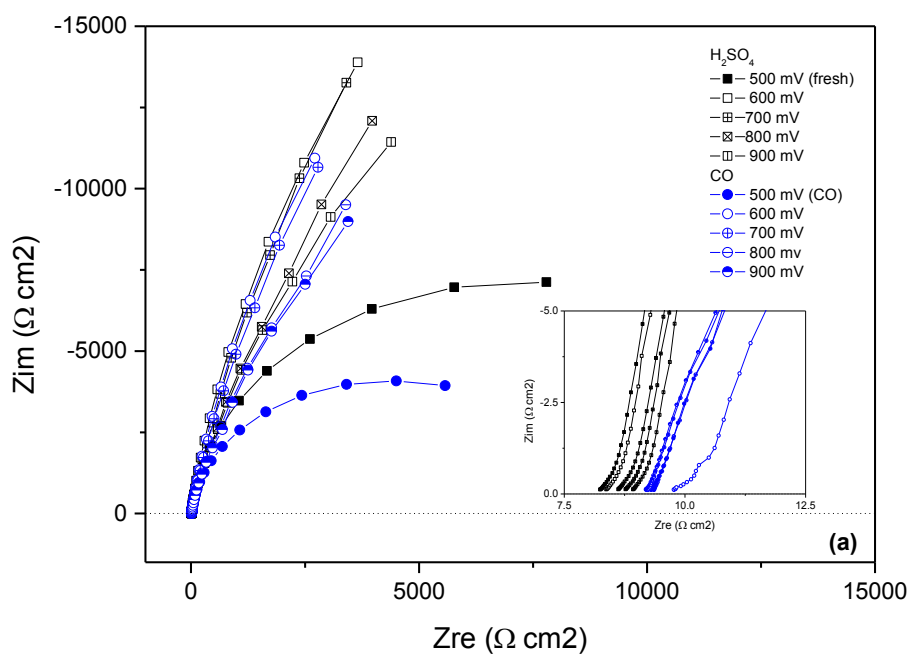


Figura 4.11. EIS de Pt/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sin/con CO<sub>ads</sub> como una función del sobrepotencial de oxidación: a) Nyquist y b) Bode.

El mismo análisis se realizó para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>, en ambos casos se identifica el comportamiento completamente capacitivo, aunque en el recuadro de la figura 4.12a (altas frecuencias) se observa que el sistema con CO<sub>ads</sub> no presenta cambios en la impedancia con el potencial aplicado, a diferencia del material de referencia, este comportamiento capacitivo se atribuye a la presencia de óxidos tanto de Mo como de Pt formando una capa superficial en el electrodo libre de CO<sub>ads</sub>, para el caso con CO<sub>ads</sub> el comportamiento capacitivo se atribuye a la resistencia por transferencia de carga producida por la oxidación de CO<sub>ads</sub>, en el diagrama de Bode (figura 4.12b) para este caso se observa que contrario al material Pt/C<sub>bhr</sub> para el sistema con CO<sub>ads</sub> el ángulo de fase se ve desplazado hacia altas frecuencias, esto significa que la cinética de la reacción de oxidación de CO<sub>ads</sub> es más rápida para este material.

Figura 4.12. EIS de Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sin/con CO<sub>ads</sub> como una función del potencial de oxidación: a) Nyquist y b) Bode.

De este modo, el análisis de impedancia puede considerarse una herramienta útil en la determinación e ilustración de fenómenos a partir de modelos de circuitos eléctricos, estos se determinan mediante el uso de parámetros de ajuste obtenidos por el análisis EIS, gracias a este método se puede confirmar la actividad del material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> en presencia de CO<sub>ads</sub>, la aportación del metal Mo en la formación de especies MoO<sub>x</sub> a bajos potenciales y su relación con la oxidación de CO<sub>ads</sub> a menores potenciales que la ocurrida con el material de referencia (Pt/C<sub>bhr</sub>), por otra parte, la estabilidad que ofrece a la superficie del catalizador la presencia del metal Mo, así como, la consideración de la transferencia de carga por oxidación de CO<sub>ads</sub> a CO<sub>2</sub> como etapa determinante a sobrepotenciales.

# CAPÍTULO V

## Conclusiones



## CONCLUSIONES

Se obtuvieron materiales bimetálicos con fases de Pt y Mo soportadas en carbón Vulcan que contienen 10.5% peso y 2.5% en peso en promedio respectivamente, a partir de dos métodos, termólisis de carbonilos y reducción con NaBH<sub>4</sub>. Se lograron observar partículas de Pt de entre 1 y 10 nm con diferentes estructuras, el metal Pt presentó alta dispersión en el soporte de carbón en el cuál se había depositado Mo con anterioridad.

Las respuestas de corriente correspondientes a los estados de oxidación de Mo pudieron ser observados en materiales obtenidos por el método de termólisis, pero no para el método de reducción con NaBH<sub>4</sub>. Se obtuvo una alta actividad específica (A m<sup>-2</sup>) para el electrocatalizador bimetálico (Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>) en comparación con el material de referencia que solo contenía Pt (Pt/C<sub>bhr</sub>), para la serie sintetizada por el método de reducción con NaBH<sub>4</sub>.

Mediante el método de termólisis se pudieron obtener materiales con partículas pequeñas y S<sub>EAS</sub> mayores a las obtenidas por el método de reducción con NaBH<sub>4</sub>. Sin embargo, fue por el método de reducción con NaBH<sub>4</sub> que se obtuvieron actividades específicas (A m<sup>-2</sup>) más altas para la reacción de oxidación de metanol. Por lo tanto, el área superficial de Pt no es un factor a considerar para explicar el área específica anódica obtenida, o el mecanismo catalítico de la oxidación de metanol.

La secuencia de agregación de los componentes, en la cual Pt fue depositado sobre un material monometálico (Mo/C<sub>bhr</sub>) obtenido por el método de reducción con NaBH<sub>4</sub>, ha permitido la actividad específica (A m<sup>-2</sup>) más alta observada para la reacción de oxidación de metanol con el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>. Esta actividad se atribuye a la presencia de especies MoO<sub>x</sub> y Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub> en la vecindad del Pt, de tal forma que, favorecen el desempeño de la reacción mediante el mecanismo “spill-over de H” como se ha representado en el esquema del mecanismo propuesto.



La herramienta de impedancia permitió conocer el comportamiento de la interfase electrodo-electrolito en diferentes intervalos de potencial. En la región de subpotenciales, para ambos materiales (Pt/MoC<sub>bhr</sub> y Pt/C<sub>bhr</sub>), la obtención de valores de impedancia en el segundo cuadrante del plano complejo, para el diagrama de Nyquist, puede explicarse como un acoplamiento de la superficie y/o corrientes resultantes de la competencia en la cobertura de área de diferentes especies (H en su mayoría), en los correspondientes planos del metal Pt. Para el caso del material bimetalico (Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>), se pudieron observar picos de adsorción/desorción de H bien definidos en la superficie de Pt, en el sistema sin CO<sub>ads</sub> este material presenta mayor actividad en la región de subpotenciales (oscilaciones), cuando se adsorbe CO<sub>ads</sub> en la superficie de ambos materiales, las oscilaciones en el material bimetalico desaparecen denotando una cobertura total de CO<sub>ads</sub> en la superficie, mientras que para el material de referencia persiste dicho comportamiento.

Por otra parte, en la región de la doble capa se observa un efecto puramente capacitivo, debido a la distribución de carga homogénea en la interfase electrodo-electrolito, pero principalmente se debe a la formación de óxidos y otras especies de Mo en esta región para el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>.

El ajuste de los parámetros R<sub>ads</sub> y W<sub>ads</sub> evidenciaron la actividad por difusión de especies H<sub>ads</sub>, siendo más importante en el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> y más específico en la región de sobrepotenciales, lo anterior apoya la teoría del mecanismo “spill over” propuesto para la promoción de oxidación de CO<sub>ads</sub>.

Mediante el análisis realizado a todos los materiales se pudo mostrar la relación entre el rendimiento electroquímico de oxidación de metanol y el tamaño de cristal promedio del catalizador, comparando el área específica (A/m<sup>2</sup>) del barrido directo para oxidación de metanol y área específica máxima (A/m<sup>2</sup>) para oxidación de intermediarios, como una función del tamaño de cristal. En la literatura se ha reportado que para catalizadores bimetalicos y trimetalicos de Pt modificados con Ru y Mo, la relación J<sub>f</sub>/J<sub>b</sub> decrece con el número de ciclos de activación y con la disminución de la relación atómica del segundo metal en el catalizador, indicando

que valores bajos de la relación  $J_f/J_b$  ( $<1$ ) sugieren una baja tolerancia al CO en el catalizador<sup>[104]</sup>. Para este trabajo, el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> resultó ser mejor para la oxidación de metanol y es el único que presenta  $J_f/J_b < 1$  (0.85), por lo que, no existe una clara explicación para el efecto que el Mo tiene hacia la tolerancia al CO en este catalizador.

La resistencia a la transferencia de carga se muestra como la rapidez de la reacción de oxidación de CO<sub>ads</sub> hacia CO<sub>2</sub>, se ha propuesto que existen 3 tipos de CO<sub>ads</sub> en la superficie de los electrodos, CO<sub>L</sub>, CO<sub>B</sub> y CO<sub>M</sub>, correspondientes a enlace lineal, enlace puente y multienlace (como se muestra en la figura 7.1), según el análisis de voltamperometría y los parámetros de ajuste para el análisis de impedancia, CO<sub>L</sub> y CO<sub>B</sub> están presentes en la superficie del electrodo para Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> con potenciales de oxidación en 615 y 650 mV respectivamente, además, cuentan con corrientes mas altas lo que significa que la rapidez de reacción en este material es mayor, este aspecto se confirma por el desplazamiento del ángulo de fase en el diagrama de bode hacia altas frecuencias, cuando se comparan los dos sistemas en esta región, en la superficie de Pt/C<sub>bhr</sub> se encuentran enlaces tipo CO<sub>L</sub>, CO<sub>B</sub> y CO<sub>M</sub> siendo este último el mas abundante y el que se oxida a mayores potenciales (690 mV<sub>ECS</sub>), probablemente también el culpable de las oscilaciones que persisten en la región de subpotenciales.

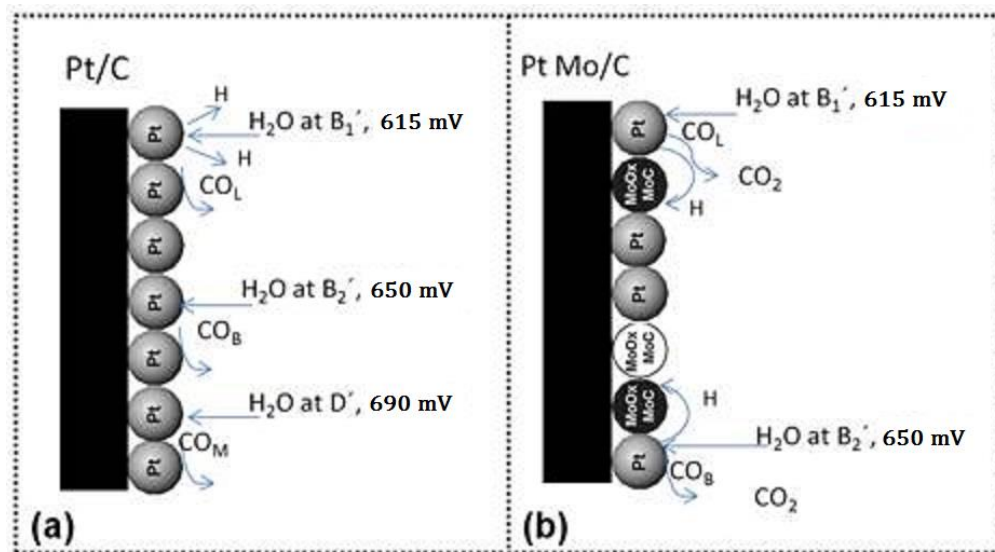


Figura 5.1. Modelo propuesto de tipos de enlace CO<sub>ads</sub> en la superficie de los electrodos a) Pt/C<sub>bhr</sub> y b) Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>.

En ese mismo intervalo de potencial (sobrepotenciales),  $R_{CT}$  es el parámetro predominante durante todo el intervalo, la oxidación de CO<sub>ads</sub> es una reacción electroquímica que depende del potencial y por lo que se considera la etapa determinante para la reacción de oxidación de metanol. Debido a esto, la cinética del proceso de oxidación de CO<sub>ads</sub> en la interfase si puede ser tratada como un modelo en paralelo del elemento de fase constante (asociado a la capa capacitiva) y la resistencia de transferencia de carga justo como se ajusta en el modelo de circuito equivalente de la figura 7.2.

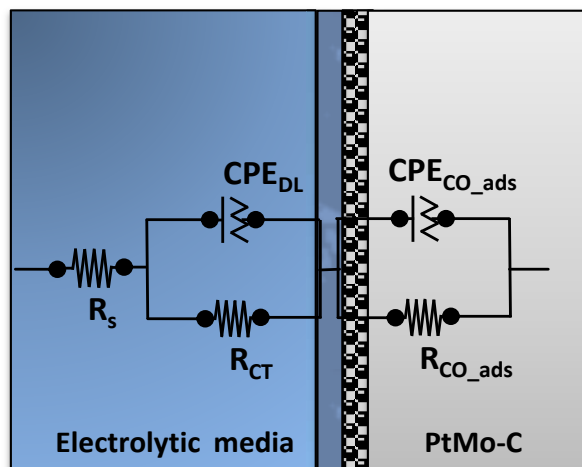


Figura 5.2. Esquema de representación física de la interfase Pt/Mo/C<sub>bhr</sub>-medio electrolítico y modelo de circuito eléctrico que mejor ajustaron los diagramas de impedancia.

De acuerdo con los análisis realizados, se puede concluir que el material Pt/Mo/C<sub>bhr</sub> es un excelente candidato para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol en condiciones estándar de presión y temperatura, incluso en presencia de CO<sub>ads</sub> pues los análisis de EIS muestran una gran estabilidad de este material en un amplio intervalo de potencial.

---

## SUGERENCIA DE CONTINUIDAD AL PROYECTO

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica No Lineal (NLEIS, por sus siglas en inglés) es una herramienta de análisis que puede ser aplicable directamente a la tecnología de celdas de combustible.

Esta herramienta puede considerarse para diversos procesos electroquímicos no lineales, tales como la cinética, transferencia de masa y propiedades de los materiales. Debido a la naturaleza de la reacción de oxidación de metanol que se lleva a cabo en diversas etapas, el análisis de EIS puede tener ciertas limitaciones para este tipo de reacciones, por lo que se propone realizar una serie de experimentos en busca de procesos físicos que se estén llevando a cabo en la interfase electrodo-electrolito, de modo que se pueda comprender aún más sobre los mecanismos que gobiernan en estos sistemas hacia la reacción de oxidación de metanol y CO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.H. Park, S.J. Joo, H.S. Kim, An investigation into Methanol Oxidation Reactions and CO, OH Adsorption on Pt-Ru-Mo Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of The Electrochem. Soc.*, 161 (2014) F405-F414.
2. A.O. Neto, J. Perez, W.T. Napporn, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, Electrocatalytic Oxidation of Methanol: Study with Pt:Mo Dispersed Catalysts, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000) 39-43.
3. Y.P. Gan, H. Huang and W.K. Zhang, Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotube/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17 (2007) 214-219.
4. M.K. Jeon, K.R. Lee and S.I. Woo, Ternary Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>M<sub>10</sub>/C (M=Mn, Mo and W) catalysts for methanol and ethanol electro-oxidation, *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009) 1028-1033.
5. J. Urbaniak and J.M. Skowonski, Investigation of Electrocatalytic properties of Pt/Mo---Expanded Graphite Composite Derived from Graphite Intercalation Compound, *Acta Physica Polonica*, A118 (2010) 442-446.
6. K.S. Sim, J.U. Jeon, H.D. Kwen, S.H. Choi, Radiolytic Preparation of MWNT-Supported Electrocatalysts with Monometallic (Pt), Bimetallic (Pt-Ru), Trimetallic (Pt-Ru-Sn and Pt-Ru-Mo) and Tetrametallic (Pt-Ru-Mo-Sn) Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Nanoelectronics Optoelectronics*, 6 (2011) 277-282.
7. H.D. Herrera-Méndez, P. Roquero, M.A. Smit and L.C. Ordoñez, Carbon-supported Platinum molybdenum Electro-Catalysts and Their Electro-Activity Toward Ethanol Oxidation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4454-4469.
8. S.H. Kim, J.U. Jeon, H.D. Kwen and S.H. Choi, Catalytic Efficiency of Pt-Ru-Mo/MWNT Catalysts Prepared by gamma-ray Irradiation and Chemical Reduction Method in Direct Methanol Fuel Cell, *J. Nanoelectronics Optoelectronics*, 7 (2012) 488-493.

9. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cells Systems Explained, 2a Ed. John Wiley & Sons, UK 2003.
10. S. Srinivasan, D.J. Manko, H. Koch, M.A. Enayetullah, A.J. Appleby, Recent advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes, *J. Power Sources*, 29 (1990) 367-387.
11. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 617-625.
12. X.H. Jian, D.S. Tsai, W.H. Chung, Y.S. Huang and F.J. Liu, Pt-Ru and Pt-Mo Electrodeposited onto Ir-IrO<sub>2</sub> nanorods and their catalytic activities in methanol and ethanol oxidation, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 1601-1607.
13. M. Ciureanu and H. Wang, Electrochemical impedance study of anode CO-poisoning in PEM fuel cells, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3 107-119 (2000).
14. P. Costamagna and S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II. Engineering, technology development and application aspects, *J. Power Sources*, 102 (2001) 253-269.
15. K. Kordesch, G.R. Simader, Fuel Cell and their applications, Ed. Weinheim, Germany 1996.
16. J. Nordlund, C. Picard, E. Birgersson, M. Vynnycky, G. Lindbegh, The design and usage of a visual direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Chemistry* 34 (2004) 763-770.
17. H. Massong, H. Wang, G. Samjeské, H. Baltruschat, The co-catalytic effect of Sn, Ru, and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 701-707.
18. O. Guillén-Villafuerte, R. Guil-López, E. Nieto, G. García, J.L. Rodríguez, E. Pastor, J.L.G. Fierro, Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7171-7179.

19. D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn, The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 197-204.
20. K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, A.J. Dickinson, U. Stimming, Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 524–525 (2002) 261–272.
21. A. Olivera-Neto, E.G. Franco, E. Aricó, M. Linardi, E.R. Gonzalez, Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann method, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2987-2992.
22. L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation, *J. of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003) 407-415.
23. S. Mukerjee, R.S. Urian, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance by Carbon-Supported PtMo Electrocatalysts in PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1094-A1103.
24. Z. Liu, J.Y. Lee, W. Chen, M. Han, L.M. Gan, Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles, *Langmuir* 20 (2004) 181-187.
25. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastián, J. Ramírez, Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, *Catalysis Today* 107 (2005) 46-52.
26. Luis Carlos Ordóñez López, Desarrollo de un catalizador PtMo/C para la electro-oxidación de metanol, Tesis doctoral (UNAM) 2006.
27. Z. Jiang, W. Huang, H. Zhao, Z. Zhang, D. Tan, X. Bao, Dispersion and site-blocking effect of molybdenum oxide for CO chemisorption on the Pt(110) substrate, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 268 (2007) 213-220.
28. E. Antolini, J.R.C. Salgado, R.M. da Silva, E.R. Gonzalez, Preparation of carbon supported binary Pt-M alloy catalysts (M=first row transition metals) by



- low/medium temperature methods, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 395-403.
29. D. Cíntora-Juárez, Estudio del catalizador Pt-W/C para la electrooxidación de metanol en celdas de combustible, Tesis de Licenciatura (UNAM) México, D.F. 2008.
  30. J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 505–514.
  31. E. Antolini, E.R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 245-266.
  32. Dao-Jun Guo, Novel synthesis of PtRu/multi-walled carbon nanotube catalyst via a microwave-assisted imidazolium ionic liquid method for methanol oxidation, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7234–7237.
  33. P. Ochal, J.L. Gomez de la Fuente, M. Tsytkin, F. Seland, S. Sunde, CO stripping as an electrochemical tool for chacterization of Ru@Pt core-shell catalysts, *J. of Electroanalytical Chemistry* 655 (2011) 140-146.
  34. A. Altamirano-Gutiérrez, A.M. Fernández, F.J. Rodríguez Varela, Preparation and characterization of Pt-CeO<sub>2</sub> and Pt-Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy* XXX (2013) 1-10.
  35. A. Stassi, I. Gatto, V. Baglio, E. Passalacqua, A.S. Aricó, Oxide-supported PtCo alloy catalyst for intermediate temperature polymer electrolyte fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013) 15-24.
  36. J.E. Hu, Z. Liu, B.W. Eichhorn, G.S. Jackson, CO tolerance of nano-architected Pt-Mo anode electrocatalysts for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 11268-11275.
  37. Hoogers G., Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC, EUA, 2002.

38. M.M. Hussain, J.J. Baschuka, X. Li, I. Dincer, Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system, *International Journal of Thermal Sciences* 44 (2005) 903–911.
39. N. Hotz, M.T. Lee, C.P. Grigoropoulos, S.M. Senn, D. Poulikakos, Exergetic analysis of fuel cell micropowerplants fed by methanol, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 2397–2411.
40. G. Aguilar Rios, Fundamentos de catálisis heterogénea, (IMP) México D.F. (1998) 131 pags.
41. G. Aguilar, Adsorción y catálisis, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue. (1985) 311 pags.
42. N. Alonso-Vante, Electroquímica y electrocatálisis, Vol. 1<sup>a</sup>, Buenos Aires, mayo de 2003.
43. J. Zeng, T. Shu, S. Liao, Z. Liang, Effect of Pt oxidation state on methanol oxidation activity, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 86-92.
44. M. Umeda, M Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida, Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1367-1374.
45. S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3607-3614.
46. M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, Preparation of highly dispersed Pt + Ru clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 229 (1987) 395-406.
47. M. Krausa and W. Vielstich, Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 307-314.
48. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>3</sub>Sn Electrode Surface, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8945-8949.

49. S. Mukerjee and R.C. Urian, Bifunctionality in Pt alloy nanoclusters electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3219-3231.
50. Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jorissen, J. Garche, R.J. Behm, Activity of PtRuMeO<sub>x</sub> (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization, *J. Power Sources*, 105 (2002) 297-304.
51. J.R. Dahn, S. Trussler, T.D. Hatchard, A. Bonakdarpour, J.R. Mueller-Neuhaus, K.C. Hewitt, M. Fleischauer, Economical Sputtering System To Produce Large-Size Composition-Spread Libraries Having Linear and Orthogonal Stoichiometry Variations, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3519-3523.
52. M.K. Debe, Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, Editors, p.576, Wiley, Chichester (2003).
53. E.I. Santiago, M.S. Batista, E.M. Assaf, E.A. Ticianelli, Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A944-A949.
54. L.A. Kibler, Hydrogen electrocatalysis, *ChemPhysChem*, 7 (2006) 985-991.
55. C.G. Suo, W.B. Zhang, X.H. Shi, C.X. Ma, Investigation of nano Pt and Pt-based alloys electrocatalysts for direct methanol fuel cells and their properties, *AIP ADVANCES*, 4 (2014) 031340.
56. A.S. Arico, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, V Antonucci, Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3950-3959.
57. K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E.S. Smotkin, Methanol Oxidation on Single-Phase Pt-Ru-Os Ternary Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1543-1548.
58. S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, and Y.E. Sung, Nanoparticles Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1299-A1304.

59. S. Pasupathi and V. Tricoli, Effect of third metal on the electrocatalytic activity of PtRu/Vulcan for methanol electro-oxidation, *J. Solid State Electrochem*, 12 (2008) 1093-1100.
60. A.F. Shao, Z.B. Wang, Y.Y. Chu, Z.Z. Jiang, G.P. Yin, Y. Liu, Evaluation of the Performance of Carbon Supported Pt-Ru-Ni-P as Anode Catalyst for Methanol Electrooxidation, *Fuel Cells*, 10 (2010) 472-477.
61. K. Ding, G. Yang, S. Wei, P. Mavinakuli, and Z. Guo, Cyclic voltammetric preparation of Palladium nanoparticles for ethanol oxidation reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 11415-11420, (2010).
62. K. Ding, H. Jia, S. Wei, and Z. Guo, Electrocatalysis of sandwich-structured Pd/polypyrrole/Pd composites toward formic acid oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7077-7082 (2011).
63. K. Ding, H. Yang, Y. Cao, C. Zheng, S.B. Rapole, Z. Guo, Using ionic liquid as the solvent to prepare Pd-Ni bimetallic nanoparticles by a pyrolysis method for ethanol oxidation reaction, *Mater. Chem. Phys.*, 142 (2013) 403-411.
64. K. Ding, Y. Wang, H. Yang, C. Zheng, Y. Cao, H. Wei, Y. Wang, Z. Guo, Electrocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes-supported Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> catalysts prepared by a pyrolysis process toward ethanol oxidation reaction, *Electrochim. Acta*, 100 (2013) 147-156.
65. Y.W. Song, S.H. Park, W.S. Han, J.M. Hong, H.S. Kim, Single-step high-speed nanogranulation of metal alloy around carbon nanotubes by flash light irradiation, *Mater. Lett.* 65 (2011) 2510-2513.
66. S.H. Park, H.M. Jung, S. Um, Y.W. Song, H.S. Kim, Rapid synthesis of Pt-based alloy/carbon nanotube catalysts for a direct methanol fuel cell using flash light irradiation, *Inter. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 12597-12604.
67. N. Tsiouvaras, M.V. Martínez-Huerta, O. Paschos, U. Stimming, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11478-11488.

68. A. Lamy, A. Lima, V. Lerhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.M. Leger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells, *J. Power Sources*, 105, 283-296 (2002).
69. D.A. Stevens, J.M. Rouleau, R.E. Mar, R.T. Atanasoski, A.K. Schmoeckel, M.K. Debe and J.R. Dahn, Enhanced CO-Tolerance of Pt-Ru-Mo Hydrogen Oxidation Catalysts, *J. Electrochem. Soc.* 154, B1211-1219 (2007).
70. A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira Neto, E.C. de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. González, Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 6 (2003) 1-8.
71. M. Watanabe and S. Motoo, Part II. Enhancement of the oxidation of methanol, on platinum, ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 60 (1975) 267-273.
72. M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 60 (1975) 275-283.  
Introducción
73. A.K. Shukla, M.R. Ravikumar, A. Roy, S.R. Arman, D.D. Sarma, A.S. Aricó, V. Antonucci, L. Pino, N. Giordano, Electro-oxidation of Methanol in Sulfuric Acid Electrolyte on Platinized-Carbon Electrodes with Several Functional-Group Characteristics, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1517-1522.
74. Y. Qian, W. Wen, P. A. Adcock, PtM/C Catalyst Prepared Using Reverse Micelle Method for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cell, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 1146-1157.
75. M.S.A. Darwish, U. Kunz, U. Peuker, Preparation and Catalytic Use of Platinum in Magnetic Core/Shell Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1806-1811.
76. Z. Rappoport, J. Kaspi, Y. Apeloig, Synthesis and structural Characterization of Platinum Carbonyl Cluster Dianions, [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(□<sub>2</sub>-CO)<sub>3</sub>]<sub>n2-</sub> (n= 2,3,4,5). A

- New Series of Inorganic Oligomers, *Journal of American Chemical Society* /96:8/ November 10, 1974. 2614-2616.
77. G. Longoni and P. Chini, Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianios [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>2-</sup> (n=10,6,5,4,3,2,1). A New Series of Inorganic Oligomers, *Journal of American Chemical Society* /98:23/ November 10, 1976. 7225-7231.
78. A.J. Dickinson, L.P. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3733-3739.
79. M. Gotz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn, and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochimica Acta*, 43, (1998), 3637-3644.
80. R. Jung-Ho, J. Sung-Hee, S. Kwang-Sik, Ch. Seong-Ho, Synthesis of Pt-Ru@PThB catalyst by  $\gamma$ -irradiation and NaBH<sub>4</sub> as reducing agent, *Applied Radiation and Isotopes*, 67 (2009), 1449-1453.
81. R.E. Dinnebier & J.L. Billinge, Powder Diffraction. Theory and Practice, RSC Publishing (2008).
82. S. Amelinckx, D. van Dick, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, Electron Microscopy. Principles and Fundamentals, VCH (Federal Republic of Germany) 1997.
83. A.J. Garratt-Reed, D.C. Bell, Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope, BIOS Scientific Publishers Limited 2003.
84. M. Costa, Fundamentos de electródica, ed. Alambra, (1981) 173-286.
85. Digby D. MacDonald, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York & London, 1977.
86. J.O'M. Bockris, Modern aspects of electrochemistry, 26 Plenum Press, New York & London, 1994.
87. D.D. McDonald, Review of Mechanistic Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 35 (1990), 1509-1525.

88. I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in the Gas Channel - The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells A. Exploring the Wave, *ECS Transactions*, 3 (1) 1001-1010 (2006).
89. A. Kramer, I.A. Schneider, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in the Gas Channel - The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells B. Modeling the Wave, *ECS Transactions*, 3 (1) 1249-1258 (2006).
90. B. Ma, J. Bai, L. Dong, Electrochemical impedance analysis of methanol oxidation on carbon nanotube-supported Pt and Pt-Ru nanoparticles, *J. Solid State Electrochem*, (2013) 17:2783-2788.
91. JCPDS International Center for Diffraction Data, U.S.A. Powder Diffraction Files (Inorganic Volumes); 29-499.
92. M. Rodrigues da Silva, A. C. Dias Ângelo, Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation, *Electrocatalysis*, 1 (2010), 95-103.
93. P.A. Zosimova, A.V. Smirnov, S.N. Nesterenko, V.V. Yuschenko, Synthesis, Characterization, and Sulfure Tolerance of Pt-MoO<sub>x</sub> Catalysts Prepared from Pt-Mo Alloy Precursors, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 14790-14798.
94. W. H. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin, A.P. Leite, F. Galembeck, E.R. Gonzalez, Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance, *Electrochemical Acta*, 483 (2003) 3869-3878.
95. W.H. Lizcano-Balbuena, D. Caldas de Azevedo, E.R. Gonzalez, Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1289-1295.
96. D.M. Dos Anjos, K.B. Kokoh, J.M. Léger, A.R. De Andrade, P. Olivi, G. Tremiliosi-Filho, Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, (2006) 36:1391-1397.

97. Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Effects of surface area of carbon support on the characteristics highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation, *Electrochemical Acta*, 48 (2003) 3861-3868.
98. M. Watanabe, K. Makita, H. Usami, S. Motoo, Chemisorbed CO on polycrystalline platinum electrode. The effect of conditioning of the surface and of partial pressure of CO, *J. Electroanal. Chem.* 197 (1986) 195-208.
99. A.C.R. Aguiar, P. Olivi, Characterization and voltammetric behavior of Pt<sub>y</sub>Mo<sub>z</sub>O<sub>x</sub>/C electrodes prepared by the thermal decomposition of polymeric precursors, *J. of Power Sources*, 195 (2010) 3485–3489.
100. J.B. Park, S.M. Park, Fourier transform electrochemical impedance spectroscopic studies on platinum electrodes in an acidic medium, *J. Electroanal. Chem.* 656 (2011) 243-251.
101. M. Topic, Z. Khumalo, C.A. Pineda-Vargas, Studies on Pt-Mo phases analytical techniques with high resolution, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 318 (2014) 163–167.
102. G. Samjeskè, H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3681-3692.
103. A. Te Hsieh, J. Yi Lin, S. Ying Yang, Carbon nanotubes embedded with PtRu nanoparticles as methanol fuel cell electrocatalysts, *Physica E* 41 (2009) 373–378.
104. A. Lima, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, Investigation of ternary for methanol electrooxidation, *J. Appl. Electrochem.*, 31:379-386 (2001).
105. Orlando Ugalde Reyes, Síntesis, evaluación y comparación de catalizadores Pt-Mo/C y Pt-Ru/C para celdas de combustible de metanol directo tipo PEM, Tesis de Maestría (UNAM) México D.F. 2010.
106. P.A. Attwood, B.D. McNicol, R.T. Short, The electrocatalytic oxidation of methanol in acid electrolyte: preparation and characterization of noble metal electrocatalysts supported on pre-treated carbon-fibre papers, *J. of Appl. Electrochemistry*, 10 (1980) 213-222.



107. P. K. Dahlstrøma, D. A. Harringtonb, and F. Selanda, A Study of Methanol Oxidation by Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ECS Transactions*, 41 (21) 35-47 (2012).
108. Jin-Bum Park, Su-Moon Park, Fourier transform electrochemical impedance spectroscopic studies on platinum electrodes in an acidic medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 656 (2011) 243–251.
109. Dayse C. Azevedo, Alexei L.N. Pinheiro, R.M. Torresi, E.R. Gonzalez, Impedance study of the oxidation of CO on polycrystalline platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532 (2002) 43-48.
110. K. Bergamaski, A.L.N. Pinheiro, E. Teixeira-Neto, F.C. Nert, Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 19271-19279.
111. Eduardo G. Ciapina, Ernesto R. Gonzalez, Investigation of the electro-oxidation of CO on Pt-based carbon supported catalysts (Pt75Sn25/C, Pt65Ru35/C and Pt/C) by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626 (2009) 130–142.
112. Dong Mei, Zheng-Da, Dao Chuan Jiang, Jun Cai and Yan-Xia Chen, Modeling of Potencial Oscillations during Galvanostatic electrooxidation of Formic Acid at Platinum Electrode, *J. of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 6335 - 6343.
113. Sung-Hyeon Park, Hye-Mi Jung, Sukkee Um, Yong-Won Song, Hak-Sung Kim, Rapid synthesis of Pt-based alloy/carbon nanotube catalysts for a direct methanol fuel cell using flash light irradiation, *Int. J. of Hidrogen Energy*, 37 (2012) 12597-12604.
114. H. You, Z. Nagy, D. J. Zurawski and R. P. Chiarello, In Electrochemical Society Proceeding, Volume 96-8, p. 136, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1968).