



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE CATALIZADORES Pt-Mo Y Pt-Ru SOPORTADOS
EN NANOTUBOS DE CARBÓN PARA USO EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

P R E S E N T A

JOSÉ ANTONIO MAYA CORNEJO



TUTOR
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ulises Cano Castillo
Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal: Dr. Eliceso Sosa Hernández
1er. Suplente: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores
2do. Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda

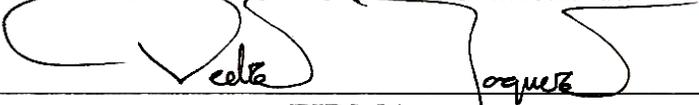
Lugar o Lugares donde se realizó la tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Edificio E, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, Laboratorio L-222.

Universidad Politécnica de Valencia, España, Departamento de Termodinámica Aplicada, Tutor externo Dr. Vicente Compañ Moreno.

TUTOR DE TESIS

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA


FIRMA

Agradecimientos

A Dra. Perla Castillo Villalón por su colaboración en la preparación de catalizadores.

A Iván Puente Lee, por la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

A Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por la obtención de patrones de difracción de rayos X de polvos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A mi Alma Mater la Universidad Nacional Autónoma de México que sigue apoyando y generando el conocimiento de nuestro país.

A mi tutor el Dr. Pedro Roquero Tejeda por confiar en mí y dejar en mis manos le proyecto que él propuso.

Dedico este escrito a mis padres José Antonio y Rosa de Monserrat por siempre creer y confiar en mí, por apoyarme en todo momento en el cumplimiento de mis sueños. Gracias por su amor infinito.

De igual manera dedico este escrito a mi hermana Rosa Teresa y a su esposo Thomas que a pesar de la distancia siempre han estado cerca de mí para aconsejarme y quererme.

Gracias a mis abuelas María de Lourdes y María Guadalupe y por seguir siendo los pilares de mi familia y por seguir inculcando el ejemplo de Carlos^(†) y de Eladio^(†). También agradezco a sus hijos (todos mis tíos) por todos los consejos recibidos y por todas sus experiencias de vida transmitidas.

Gracias a todos mis amigos que siempre estuvieron al pendiente de mi persona y de mis actividades. Gracias por estar conmigo en las buenas, en las malas y en las no tan malas.

“Los 4 enemigos naturales de un hombre de conocimiento son:
El miedo, la claridad, el poder y la vejez.
Cuando un hombre de conocimiento ha superado
los tres primeros enemigos se enfrentará al más cruel de todos
que es el ultimo y es la vejez pero ese último enemigo
es el único que no se puede vencer por completo.”

Don Juan

Resumen

Fueron preparadas diferentes series de catalizadores con el propósito de emplearlos como ánodos en celdas de combustible con diferentes cantidades de Pt, Mo y Ru soportados en nanotubos de carbón para posteriormente generar electrodos para celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Las técnicas electroquímicas de corriente directa (en particular voltamperometría cíclica) y de corriente alterna (Espectroscopía de impedancia electroquímica) se utilizaron para los catalizadores así como para los ensambles membrana-electrodo (MEA's) para determinar la capacidad catalítica de los catalizadores sintetizados.

La microscopía electrónica de transmisión y los rayos X proporcionaron información sobre la estructura y las propiedades que presentan los catalizadores.

Objetivos

- Sintetizar materiales con platino, rutenio y molibdeno soportados en nanotubos de carbón con la intención de emplearlos como catalizadores en ánodos de celdas de combustible.
- Determinar si existe un aumento en la electrooxidación del metanol debido a la adición de Ru y Mo en los catalizadores anódicos base Pt.
- Evaluar el desempeño de catalizadores Pt-Ru y Pt-Mo para posibles aplicaciones en celdas de combustible tanto de metanol como para hidrógeno.

Índice

1	Marco teórico	1
1.1	Celdas de combustible	1
1.1.2	Componentes de una celda de combustible	2
1.1.3	Tipos de celdas de combustible	3
1.1.4	Electro-oxidación anódica del metanol en DMFC	8
1.1.4.1	Catalizadores bimetalicos Pt-Mo y Pt-Ru para elaboración de ánodos.	10
1.1.4.2	Catalizadores bimetalicos anódicos Pt-Mo y Pt-Ru soportados en nanotubos de carbón (NTC) para DMFC	12
1.1.5	Nanotubos de carbón	12
2	Metodología	14
2.1	Síntesis de catalizadores	14
2.1.1	Precusores de platino	14
2.1.2	Catalizadores bimetalicos	15
2.1.3	Preparación de electrodo de trabajo	16
2.2	Ensamblajes de membrana electrodo (MEA's) para monocelda	16
2.2.1	Preparación de tintas catalíticas	16
2.2.2	Preparación de membranas de intercambio protónico (polielectrolito)	17
2.2.3	Preparación de las MEA's	18
2.3	Caracterización electroquímica	18
2.3.1	Voltamperometría cíclica (VC)	19
2.3.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica	19
2.3.3	Curvas Voltaje-Corriente	19
2.4	Caracterización física	20
2.4.1	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	20
2.4.2	Difracción de rayos X (DRX)	21
3	Resultados y discusión	22
3.1	Caracterización electroquímica	23
3.1.1	Voltamperometría Cíclica	23
3.1.1.1	Comparación de los catalizadores en electrolito CH ₃ OH-H ₂ SO ₄	23
3.1.1.1.1	Comparación de los catalizadores no bimetalicos en electrolito CH ₃ OH-H ₂ SO ₄	23
3.1.1.1.2	Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetalicos Pt-Ru en electrolito CH ₃ OH-H ₂ SO ₄	25
3.1.1.1.3	Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetalicos Pt-Mo en electrolito CH ₃ OH-H ₂ SO ₄	30
3.1.1.1.4	Comparación de los catalizadores bimetalicos Pt-Ru con los catalizadores bimetalicos Pt-Mo en electrolito CH ₃ OH-H ₂ SO ₄	31
3.1.1.2	Comparación de los catalizadores en electrolito H ₂ SO ₄	42
3.1.1.2.1	Comparación de los catalizadores no bimetalicos en electrolito H ₂ SO ₄	42
3.1.1.2.2	Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetalicos Pt-Ru en electrolito H ₂ SO ₄	44
3.1.1.2.3	Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetalicos Pt-Mo en electrolito H ₂ SO ₄	46
3.1.1.2.4	Comparación de los catalizadores bimetalicos Pt-Ru con los catalizadores bimetalicos Pt-Mo en electrolito H ₂ SO ₄	48
3.2	Ensamblajes membrana electrodo (MEA's) para monoceldas	51
3.2.1	Diagramas de Bode	51
3.2.2	Curvas Voltaje-Corriente en una monocelda (Curvas V-I)	59
3.3	Caracterización física	65
3.3.1	Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	65
3.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	70
4	Conclusiones	71
5	Bibliografía	73

1.- Marco teórico

1.1.- Celdas de combustible

En el año de 1839 Sir William Grove planteó los principios básicos de operación de una celda de combustible: un dispositivo en que se obtiene corriente eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno [1].

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte continuamente la energía contenida en enlaces químicos de un combustible, en energía eléctrica siempre que sean suministrados, de manera continua, el combustible y el oxidante [1-3]. Dichas celdas de combustible son similares a una batería debido a que estas transforman, a partir de su naturaleza electroquímica, energía para diversos procesos y máquinas que trabajarán continuamente consumiendo combustible. Pero a diferencia de las baterías, una celda de combustible no necesita recargas, opera eficientemente y sólo genera electricidad y agua (dependiendo del combustible suministrado), por esta razón se les llaman "máquinas de cero emisiones" [1-4].

Inicialmente las celdas de combustible fueron utilizadas por la NASA para las naves espaciales Gemini y Apollo para proporcionar agua y electricidad [1]. En nuestros días la aplicación espacial no es la única área que puede ser beneficiada. Nuevos campos son los dispositivos personales, como teléfonos y computadoras, aparatos eléctricos en el hogar, automóviles y sistemas de transporte colectivo. Una ventaja que presentan las celdas de combustible con respecto de las máquinas térmicas es el hecho que no están limitadas por el ciclo de Carnot y ofrecen una alta eficiencia de conversión de energía.

En la figura 1 se presenta un esquema del ciclo de Carnot y su comparación con una celda de combustible [2].

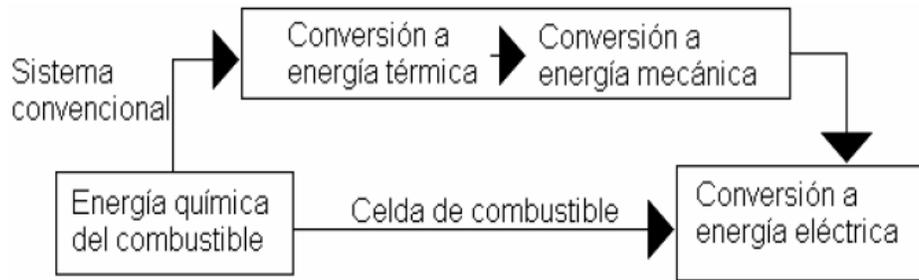


Figura 1.- Ciclo de Carnot y celdas de combustible.

Como ya se ha mencionado, debido a la conversión directa de la energía química en energía eléctrica, las celdas de combustible presentan una elevada eficiencia.

1.1.2.- Componentes de una celda de combustible

Una celda de combustible está compuesta por diferentes partes y materiales como son los electrodos, el electrolito y un circuito externo que continuación son descritos.

Electrodos

- a) **Ánodo:** Es la interfaz donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible que se alimenta a la celda, dicho combustible puede ser líquido o gas.
- b) **Cátodo:** Es la interfaz donde se lleva a cabo la reacción de reducción de las especies oxidantes. Por lo regular es alimentado por aire o aire enriquecido con oxígeno.

Los materiales que componen a los electrodos varían de acuerdo a las condiciones de operación que se presentan en la celda.

Electrolito

El electrolito que separa al ánodo del cátodo puede ser una membrana polimérica llamada membrana de intercambio protónico. Nuevamente el

electrolito puede variar dependiendo de las condiciones de operación en la celda de combustible.

Se les llaman ensambles a la unión de los electrodos con el electrolito y a dicho ensamble membrana-electrodo se le conoce como MEA por sus siglas en inglés (membrane electrode assembly)

Circuito externo

Es un conductor eléctrico que constituye una resistencia (lámpara, motor, etc.). Cierra el circuito eléctrico y provee una vía para que los electrones liberados en el ánodo lleguen al cátodo y sea posible la reacción de reducción.

En la figura 2 se presentan, de manera esquemática, los componentes de una celda de combustible.

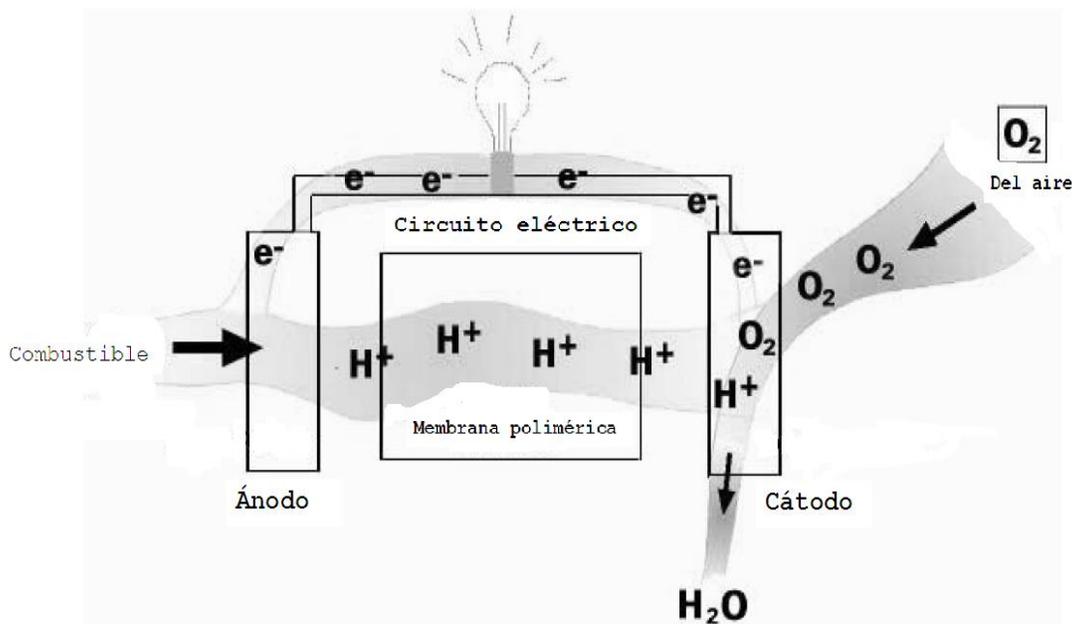


Figura 2.- Esquema de los componentes en una celda de combustible.

La elección de materiales para constituir los componentes adecuados para una celda de combustible depende principalmente de la temperatura de operación de la celda.

1.1.3.- Tipos de celdas de combustible

En la tabla 1 se presentan las principales características y condiciones de operación de distintos tipos de celda de combustible.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Ion que se transporta	Temperatura de operación	Combustible	Rango de Potencia	Aplicación
Celdas de ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	150 a 220°C	H ₂	200kW	Estaciones de suministro eléctrico
Celdas de carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos de litio y potasio	CO ₃ ²⁻	600 a 1000°C	H ₂ , CH ₄	200kW a MW	Estaciones de suministro eléctrico y transporte (Trenes, barcos)
Celdas de óxido sólido (SOFC)	Electrolito de estado sólido (Ytria-Zirconia)	O ²⁻	1000°C	H ₂ , CH ₄	2kW a MW	Estaciones de suministro eléctrico y transporte (Trenes, barcos)
Celdas alcalinas (AFC)	KOH	OH ⁻	120 a 250°C	H ₂	< 5kW	Militares y espaciales
Celdas de polímero sólido (PEFC)	Polímero sólido	H ⁺	50 a 120°C	H ₂ , CH ₃ OH	5kW a 200kW	Automóviles, espaciales y militares

Tabla 1.- Características de las celdas de combustible [3-5].

Celdas de ácido fosfórico (PAFC)

El ácido fosfórico es usado como electrolito y opera entre 150 a 220°C. A temperaturas bajas el ácido fosfórico presenta una baja conductividad iónica y el envenenamiento del platino en el ánodo a causa del CO conduce a una baja eficiencia [3-5].

Celdas de carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito en estas celdas es usualmente una combinación de carbonatos. Estos se encuentran retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Las celdas de carbonatos fundidos operan en un rango de temperaturas de 600 a 700°C y utilizan generalmente ánodos de níquel y cátodos de óxido de níquel [3-5].

Celdas de óxido sólido (SOFC)

El electrolito para esta celda es un óxido metálico sólido con nanoporos. Usualmente es ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 . Dichas celdas presentan temperaturas de operación de 600 a 1000°C y el ion que es transportado es el dianión de oxígeno (O^{2-}). Los ánodos típicos son de Co-ZrO_2 o Ni-ZrO_2 y los cátodos son de Sr dopados con LaMnO_3 [3-5].

Celdas alcalinas (AFC)

Los electrolitos para esas celdas de combustible son: KOH 85 % en peso, para temperaturas alrededor de 250°C y KOH de 35 a 50 % en peso para temperaturas menores a 120°C. El electrolito se encuentra retenido en una matriz que por lo regular es asbesto. Son utilizadas en combinación con un amplio rango de electrodos catalíticos como Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles. El CO_2 producido en estas celdas reacciona con el KOH para formar K_2CO_3 modificando el electrolito y emitiendo a la atmósfera pequeñas cantidades de CO_2 [3-5].

Celdas de polímero sólido (PEFC)

El electrolito de estas celdas de combustible es una membrana de intercambio iónico que presenta alta conductividad de protones. El funcionamiento de dichas membranas depende de la cantidad de agua que contengan, ya que de ello depende la conductividad del material. Normalmente estas celdas presentan temperaturas de operación menores a 120°C debido a la limitante del agua en las membranas (a temperaturas más elevadas la membrana se deshidrata) [3-5].

Dentro de este tipo de celdas de combustible se presentan las de metanol directo que a continuación se describen.

Esta es una forma especial de las celdas de combustible de baja temperatura basadas en la tecnología de membranas de intercambio protónico (PEFC). En estas celdas el metanol es alimentado directamente al ánodo, y usualmente es diluido con agua. Los catalizadores más comunes utilizados tanto para el ánodo como para el cátodo están formulados con partículas de platino distribuidas sobre un soporte conductor de la electricidad [3-5]. Este tipo de celda resulta muy atractivo pues opera con un combustible líquido [4-7], de fácil almacenamiento y transporte y puede ser obtenido del gas natural o de recursos renovables como la biomasa [5].

En la figura 3 se presenta un esquema de la celda de combustible de metanol directo. Metanol y agua reaccionan en el ánodo para producir dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones liberados en el ánodo migran a través del electrolito hacia el cátodo, donde participan en la reducción de oxígeno (por lo regular obtenido del aire) para producir agua. Los electrones producto de la oxidación pasan por el circuito externo y completan la reducción de oxígeno en el cátodo.

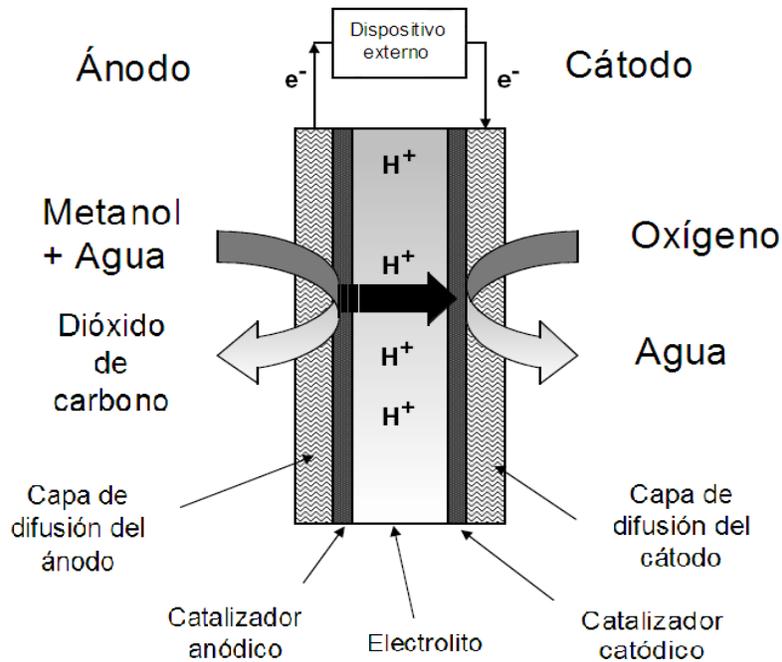
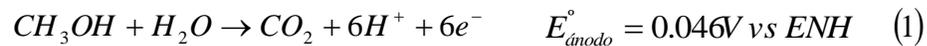


Figura 3.- Componentes de una celda de combustible de metanol directo.

Las reacciones anódica, catódica y global son respectivamente:



Estas celdas están principalmente limitadas por tres aspectos de su funcionamiento: el primero es la lenta cinética de la reacción de oxidación completa en el ánodo; el segundo es la cinética de reducción de oxígeno en el cátodo, que también presenta importantes limitaciones cinéticas; el tercero es el transporte, por migración y difusión, del combustible a través de la membrana, fenómeno conocido como *crossover*, que tiene por consecuencia la disminución del potencial de operación del cátodo debido al establecimiento de un potencial mixto de equilibrio.

1.1.4.- Electro-oxidación anódica del metanol en DMFC

La electro-oxidación del metanol lleva a cabo en el ánodo presenta una transferencia de seis electrones [4-7].



Muy pocos electrodos presentan la capacidad de adsorber metanol en medio ácido y sólo los catalizadores que contienen platino presentan una estabilidad y actividad suficiente para realizar la electro-oxidación del metanol [4-6].

La reacción de electro-oxidación de metanol no es una reacción directa de descomposición de dicha sustancia orgánica, por el contrario se presentan una serie de compuestos intermediarios durante su descomposición. Se han postulado mecanismos de electro-oxidación del metanol tal como el de Parsons y Vandernoot (1988) [4,5] proponiendo las siguientes etapas:

- Paso 1: Electroadsorción del metanol sobre la superficie del catalizador dando como resultado la formación de compuestos intermediarios que contiene carbón.
- Paso 2: Adición de oxígeno (del agua) para ser electroadsorbido por los intermediarios que contienen carbón para generar CO₂.

En este planteamiento se ha resumido en dos pasos la electro-oxidación del metanol pero a continuación se presentan los posibles caminos que pueden presentarse en las reacciones químicas durante la reacción de oxidación del metanol en la superficie del catalizador.

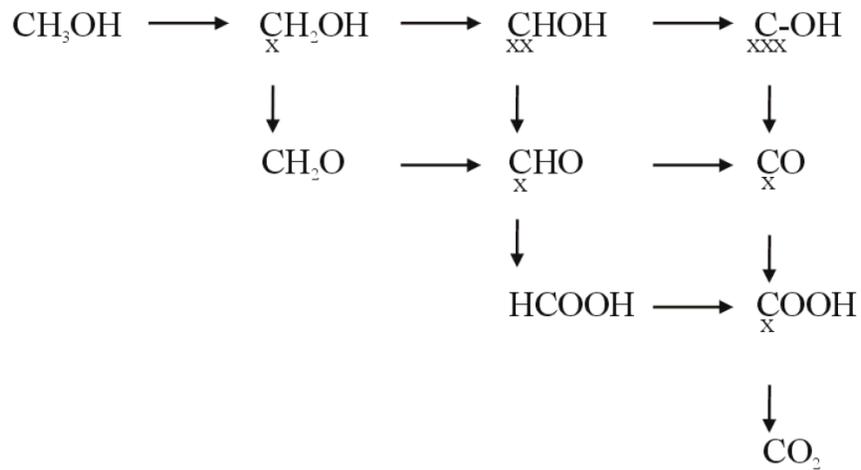


Figura 4.- Posibles intermediarios y secuencias que se pueden presentar en la superficie del catalizador en la electro-oxidación del metanol [5].

En la figura 5 se presenta el esquema de las posibles etapas de las reacciones que se pueden presentar.

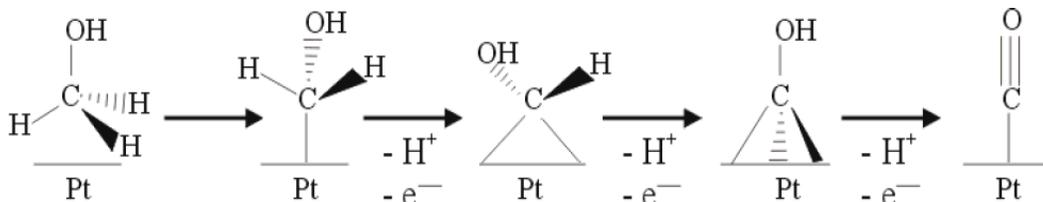


Figura 5.- Posibles etapas de la electro-oxidación del metanol [4,5].

Muchos de los trabajos de investigación han demostrado que existe un envenenamiento de la zona activa del catalizador debido a la adsorción de CO sobre la superficie del platino. Por esta razón, muchas investigaciones se han enfocado en disminuir o eliminar dicho envenenamiento adicionando a los catalizadores base platino metales como Ru, Mo o W que promueven la electrolisis del agua [4-6].

En el siguiente tema se mencionará sobre los catalizadores bimetálicos, ya que estos fueron los sintetizados para el trabajo de investigación.

1.1.4.1.- Catalizadores bimetálicos Pt-Mo y Pt-Ru para elaboración de ánodos.

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) están basadas en la oxidación directa de un combustible líquido en el ánodo teniendo un prometedor tipo de celda de combustible debido a la conversión de energía química en energía eléctrica con una alta eficiencia y bajas emisiones contaminantes [8,9].

Los electrocatalizadores base platino son los mejores materiales para oxidación anódica en las celdas de combustible cuando se trabaja en bajas temperaturas. Por otro lado, el alto costo del platino presenta una limitación para su uso [9]. Debido a esto, se ha puesto un especial esfuerzo en desarrollar electrocatalizadores para celdas de combustible que presenten un incremento en su actividad y una reducción en la cantidad de éste metal noble. Por otra parte, como ya se ha mencionado, los ánodos base platino presentan una rápida pérdida en la actividad debido al envenenamiento por CO.

Incorporando rutenio en los catalizadores base platino se presenta una disminución considerable en el envenenamiento por CO, dando como resultado una actividad superior de dichos catalizadores y una buena tolerancia a la adsorción de CO [9-12].

Los catalizadores binarios metálicos Pt-Ru son comúnmente aceptados como los mejores para la oxidación de metanol. El mecanismo fundamental que se ha estudiado para estos catalizadores indica que el metanol se oxida de acuerdo con el mecanismo bifuncional [12]. Watanabe y Motoo publicaron en 1975 [13] un modelo bifuncional el cual plantea una explicación al aumento de la oxidación de metanol en los catalizadores binarios metálicos Pt-Ru debida a una disminución de las zonas activas envenenadas por CO adsorbido.

El modelo bifuncional propone que, en los sitios de platino metálico ocurre la adsorción y oxidación inicial de metanol, con un alcance de hasta cuatro electrones, obteniendo monóxido de carbono ligado al platino (reacción 4), mientras que sobre la superficie de la fase rutenio se generan radicales hidroxilo (reacción 5) por descomposición de agua. El hidroxilo permitiría completar la oxidación de CO en CO₂ (reacción 6) [12,13].

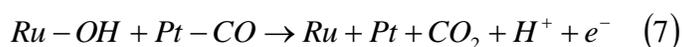
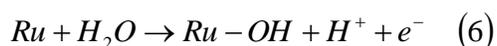
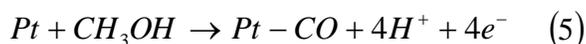


Figura 6.- Reacciones del modelo del mecanismo bifuncional.

Se ha atribuido al rutenio la capacidad de disociar la molécula de agua (reacción 5) en valores de potencial relativamente bajos, con lo que el ánodo puede trabajar también en potenciales bajos y se obtienen tensiones de celda más altas que con catalizadores formulados sólo con Pt. [12]. De igual manera es posible utilizar molibdeno como segundo metal para disminuir el efecto asociado con la adsorción de CO sobre los sitios catalíticos del platino y teniendo un catalizador prometedor [14,15].

El efecto que presenta el molibdeno es el mismo que el rutenio, ya que disocia el agua para producir grupos OH⁻ en su superficie. Estos grupos OH⁻ contribuyen a la oxidación de las especies orgánicas adsorbidas (como CO) sobre el platino llevándolas hasta CO₂ [16-18].

Algunos autores proponen que el aumento en la tolerancia de CO en los catalizadores se debe a las especies oxigenadas que forma el molibdeno (MoO(OH)₂) [19,20]. Este compuesto promueve la oxidación del CO y se sugiere que el incremento en la tolerancia de CO es alcanzado debido al mecanismo bifuncional [21].

Los catalizadores anódicos mencionados anteriormente son soportados en carbón Vulcan y a continuación se mencionará el efecto de cambiar el soporte por nanotubos de carbón.

1.1.4.2.- Catalizadores bimetálicos anódicos Pt-Mo y Pt-Ru soportados en nanotubos de carbón (NTC) para DMFC

El carbón Vulcan negro XC-72 ha sido el material de soporte más utilizado por su conductividad de electrones, su área superficial y su costo [21,22]. En los últimos años se ha enfocado la investigación sobre los nanotubos de carbón debido a su estructura única, gran área superficial, baja resistencia y gran estabilidad electroquímica [22,23]. Algunos trabajos han demostrado que el depósito de Pt y Pt-Ru sobre nanotubos de carbón hace que estos materiales presenten una mejor actividad electroquímica en comparación con otros catalizadores soportados en otro tipo de carbón [24].

El aumento en la actividad electroquímica en los catalizadores Pt-Ru se puede atribuir a que el Ru reduce el potencial de electrolisis del agua asociándolo con la oxidación del CO dando como consecuencia la aparición de zonas inactivas regeneradas donde el CO se adsorbió en el Pt [24-27].

1.1.5.- Nanotubos de carbón

La física de los nanotubos de carbón ha evolucionado rápidamente desde su descubrimiento en 1991 de los nanotubos de carbón de pared múltiple (multi-wall) y dos años después los de pared simple (single-wall) por Iijima [29]. Desde entonces los estudios experimentales se han enfocado en diferentes campos como la mecánica, óptica y electrónica debido a las propiedades físicas y a su potencial en diversas aplicaciones [28,29].

Los métodos para la obtención de los nanotubos de carbón se pueden clasificar de dos grandes categorías como son los métodos de alta temperatura y los de temperatura media.

Un ejemplo del método de alta temperatura es el de arco eléctrico basado en la evaporación de un objetivo de grafito y un ejemplo del método de

temperatura media es el que está basado en los procesos de depósito química catalítica con vapor (Catalytic Chemical Vapor Deposition CCVD). El proceso CCVD es el método que actualmente se utiliza para hacer la síntesis de los filamentos de carbón para la obtención de los nanotubos de carbón de pared simple [29].

Los nanotubos de carbón de pared simple se pueden describir como una hoja de grafito que se enrolla generando una figura cilíndrica dando como resultado una estructura en una dimensión con simetría axial. Los diámetros de los nanotubos de carbón de pared simple se encuentran en un rango de 0.7 a 10.0 nm [30]. La estructura de los nanotubos del carbón depende de la orientación de los hexágonos en el cilindro con respecto al eje del tubo. Las orientaciones limitadoras son las formas de brazo de silla y de zigzag (Figura 6). Los nanotubos de carbón han atraído mucho interés porque son esencialmente estructuras periódicas unidimensionales con las características electrónicas (metálico o semiconductor).

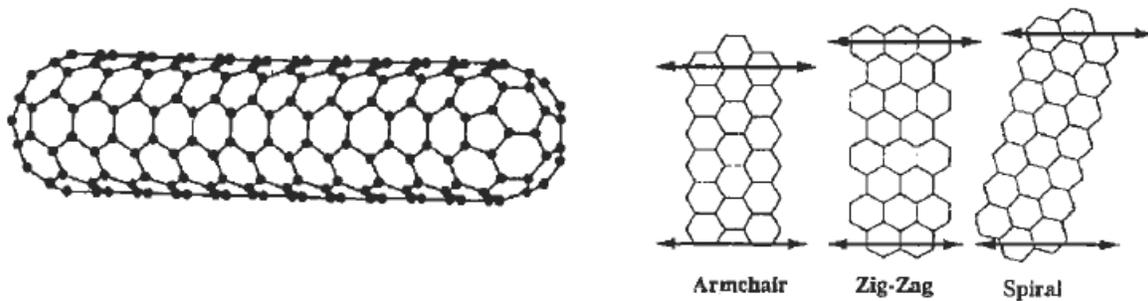


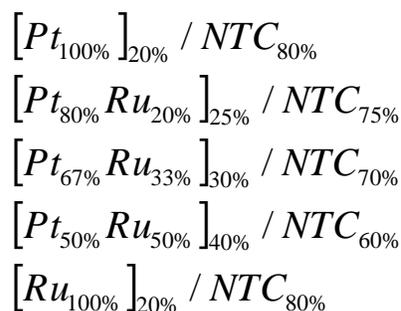
Figura 6.- Estructuras posibles de nanotubos de carbón.

2.- Metodología

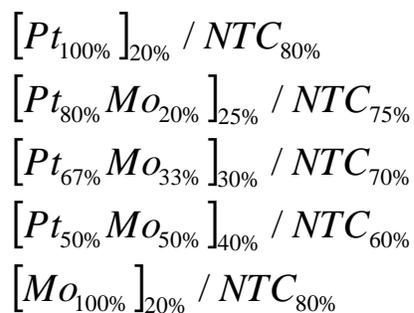
2.1.- Síntesis de catalizadores

A continuación se presentan los porcentajes de cada uno de los catalizadores sintetizados y posteriormente se describe la técnica utilizada para su obtención.

Proporciones para los catalizadores Pt-Ru/NTC



Proporciones para los catalizadores Pt-Mo/NTC



2.1.1.- Precursores de platino

El platino metálico se obtiene a partir de H_2PtCl_6 , una vez pesado es disuelto en 20mL de agua destilada. Esta solución es colocada en un matraz redondo de dos bocas al cual se le conecta un arreglo de tuberías que transporta CO para que éste sea burbujeado en la solución de H_2PtCl_6 , siendo agitada por una barra magnética. El burbujeo se lleva a cabo aproximadamente durante 12 horas. Durante el burbujeo de CO, la solución de H_2PtCl_6 cambia de color desde

anaranjado hasta morado con precipitados oscuros. Los cambios en la coloración de la solución de H_2PtCl_6 son debidos a la formación de carbonilos de platino.

Una vez obtenida la solución de color morado que contiene a los carbonilos de platino, se procedió a la síntesis de los catalizadores bimetálicos.

2.1.2.- Catalizadores bimetálicos

La solución que contiene los carbonilos de platino es combinada con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Mo}(\text{CO})_6$ para cada uno de los dos diferentes tipos de catalizadores bimetálicos, posteriormente se adicionan los nanotubos de carbón de pared simple y 100mL de 1,2-diclorobenceno como solvente. La mezcla de todos estos componentes fue agitada con una barra magnética y calentada en reflujo durante 24 horas (termólisis). Una vez que dicho tiempo se cumplió, la mezcla fue filtrada por succión mediante vacío, lavada con éter y nuevamente filtrada.

Para la síntesis del catalizador $[\text{Pt}_{100\%}]_{20\%} / \text{NTC}_{80\%}$ se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente pero con la excepción de la adición $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Para la síntesis de los catalizadores $[\text{Mo}_{100\%}]_{20\%} / \text{NTC}_{80\%}$ y $[\text{Ru}_{100\%}]_{20\%} / \text{NTC}_{80\%}$ se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente pero con la omisión de la síntesis de los carbonilos de platino.

Todos los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico con una temperatura de 400°C durante 2 horas dentro de un reactor cilíndrico que contenía una atmosfera de N_2 con la finalidad de eliminar el exceso de solventes orgánicos.

2.1.3.- Preparación de electrodo de trabajo

En un frasco vial fueron mezclados 1.0 mg de catalizador, 10.0 μL de Nafion y dos gota de isopropanol. La mezcla fue agitada mediante ondas de ultrasonido en un baño de agua durante 15 minutos, posteriormente fueron tomados 5.0 μL de la mezcla líquida obtenida y ese volumen fue colocado sobre la superficie de un cilindro de carbón vítreo (0.785 cm^2 de superficie). Antes de emplear la superficie como electrodo, se permitió que la capa de catalizador se secase durante 10 minutos y se procedió con la caracterización electroquímica.

La síntesis y preparación del electrodo de trabajo fue realizado de acuerdo a la metodología generada por el grupo de trabajo del laboratorio de Ingeniería Electroquímica del de Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Química, UNAM.

2.2.- Ensamblajes de membrana electrodo (MEA's) para monoceldas

2.2.1.- Preparación de tintas catalíticas

La preparación de las tintas catalíticas utilizadas para pintar los GDL's (Gas Diffusion Layer) se obtuvieron a partir de los catalizadores sintetizados en el laboratorio.

La cantidad de fase activa a depositar sobre el GDL fue de $5\% \text{ wt/cm}^2$ y a partir de este porcentaje se obtuvo, en función la composición, la cantidad de catalizador que se utilizó. Como solvente fue utilizada una cantidad 8 veces mayor de isopropanol con respecto a la cantidad de catalizador requerido y 15%wt de Nafion sólido (Nafion sobre el GDL). Todo lo anterior se pintó en una superficie de 6.25 cm^2 (área del GDL) con un aerógrafo profesional del tipo de succión.

2.2.2.- Preparación de membranas de intercambio protónico (polielectrolito)

Las membrana de intercambio protónico preparadas en el laboratorio fue de Nafion y se obtuvieron a partir del método de casting y como precursor se utilizó una disolución de Nafion (5.2%wt) proporcionada por Dupont. La disolución de Nafion fue colocada en cajas petri de fondo plano, posteriormente las cajas petri con la disolución de Nafion se introdujeron en una autoclave para evaporar el disolvente y generar la membrana de Nafion. Una vez obtenida la membrana en la caja petri se procedió a despegarla de ésta y a la medición de los espesores de las membranas.

Las medidas de espesores fueron realizadas puntualmente con equipo marca HEIDENHAIN con punta plana y con punta cónica. Los resultados de la tabla 2 son los espesores promedio de las membranas de intercambio protónico sintetizadas.

No de muestra	Catalizador	Espesor promedio (μm)
1	$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	202
2	$[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	193
3	$[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	200
4	$[Pt_{50\%} Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	192
5	$[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	206
6	$[Pt_{80\%} Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	191
7	$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	194
8	$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	217
9	$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	212

Tabla 2.- Espesores de membranas

2.2.3.- Preparación de las MEA's

Una vez obtenidas las membranas y los GDL's pintados, se procedió a la preparación de los ensambles membrana-electrodo (MEA's).

Para ello, fue colocada la membrana de Nafion entre el ánodo y el cátodo, haciendo un tipo de sándwich, de tal manera que el ánodo y el cátodo coincidieran de manera adecuada. Posteriormente este "sándwich" se colocó en una prensa caliente con doble plato metálico (Rondol) para la unión de los electrodos con el polielectrolito.

Los parámetros utilizados fueron los siguientes:

Presión (Kg/cm ²)	T (°C)	T (min)
35	130	3

Tabla 3.- Parámetros para la obtención de las MEA's.

Una vez realizado el proceso de unión, los ensambles fueron equilibrados con agua destilada para hidratar la membrana.

2.3.- Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los catalizadores sintetizados y de los ensambles membrana-electrodo se realizó tanto con técnicas electroquímicas de corriente directa como con técnicas de corriente alterna y a continuación se describen las condiciones experimentales utilizadas.

2.3.1- Voltamperometría cíclica (VC)

Se realizaron pruebas de VC a la temperatura ambiente (25°C) a una velocidad de barrido de 30mV/seg en un intervalo de potenciales de -300 a 1200mV vs Electrodo de Calomel Saturado (ECS) y posteriormente fueron convertidos estos valores a Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) y el electrodo auxiliar ocupado fue de grafito. Los experimentos fueron realizados sin agitación, se desoxigenó el electrolito con N₂ y la celda electroquímica fue de un arreglo de tres electrodos conectados a un potenciostato Voltalab PST050

Los electrolitos utilizados fueron:

- Solución de H₂SO₄ con una concentración de 0.5M.
- Solución de H₂SO₄ y CH₃OH con una concentración de 0.5M y 1M respectivamente.

2.3.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para determinar la conductividad de las membranas se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Las membranas debían estar equilibradas con agua destilada para la obtención de los valores de conductividad.

Dichas medidas fueron realizadas con un equipo Novocontrol Concept-80 con rangos de frecuencia durante los experimentos que iban de 1x10⁶ a 1x10⁻² Hz y a temperatura ambiente (25 °C).

2.3.3.- Curvas Voltaje-Corriente

Una vez que se obtuvieron todas las MEA's, se procedió a su evaluación en una monocelda de combustible (Baltic Fuel Cells). Lo anterior se realizó colocando las MEA's en el medio de dos placas bipolares de grafito con canales de

distribución del combustible convencionales. Una vez colocado el ensamble membrana-electrodo entre las dos placas bipolares se procedió a colocar todo dentro de la monocelda donde ésta era cerrada con aire a la presión de 4 psi.

Las pruebas realizadas a las MEA's en la monocelda fueron las que se muestran a continuación.

Combustible anódico	Flujo de alimentación en el ánodo (L/min)	Combustible catódico	Flujo de alimentación en el cátodo (L/min)	Temperatura de los combustibles (°C)	Temperatura de las placas bipolares (°C)
Hidrógeno (puro)	0.25	Oxígeno (puro)	1	25	25
Metanol (2M)	3	Oxígeno (puro)	5	25	25

Tabla 4.- Parámetros de operación en la monocelda.

2.4.- Caracterización física

2.4.1.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopia de transmisión (TEM) fue utilizada con la finalidad de observar las partículas metálicas de tamaño nanométrico que se encuentran en el catalizador.

El microscopio utilizado fue un microscopio JEOL JEM-2010 (disponible en la USAI, FQ UNAM), empleando un voltaje de aceleración de 200 kV. A partir de las imágenes obtenidas por el TEM fue posible determinar el tamaño promedio de partícula.

2.4.2.- Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica fue utilizada con el objetivo de conocer las fases metálicas presentes en los catalizadores así como la posible presencia de óxidos de los metales.

El equipo utilizado para el análisis de difracción de rayos X es un difractómetro de polvos SIEMENS D5000 (disponible en la USAI, FQ UNAM) con fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). El intervalo 2θ estudiado fue $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

3.- Resultados y discusión

Los catalizadores base y bimetálicos utilizados durante la experimentación se presentan a continuación en la tabla 5.

Catalizador		
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	$[Pt_{80\%} Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$
$[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	$[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$
$[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	$[Pt_{50\%} Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$

Tabla 5.- Catalizadores utilizados durante la experimentación.

Los catalizadores fueron sintetizados en el laboratorio y posteriormente fueron evaluados con la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica con la finalidad de conocer el comportamiento de la interfase electrodo/electrolito. Para los ensambles membrana-electrodo generados a partir de los catalizadores sintetizados se utilizó espectroscopía de impedancia electroquímica y también la aplicación de corriente directa para la obtención de las curvas V-I en una monocelda.

Los electrolitos utilizados durante la experimentación para la voltamperometría cíclica fueron una solución de H_2SO_4 con una concentración de 0.5M y una solución de H_2SO_4 con CH_3OH con una concentración de 0.5M y 1M respectivamente. Para la obtención de las curvas V-I se utilizó una solución de CH_3OH con una concentración de 2M.

3.1.- Caracterización electroquímica

3.1.1.- Voltamperometría Cíclica

Con el propósito de estudiar el comportamiento electroquímico de la interfase electrodo/electrolito para los catalizadores sintetizados se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica y a continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.1.1.1.- Comparación de los catalizadores en electrolito CH₃OH- H₂SO₄

Los siguientes voltamperogramas fueron realizados para todos los catalizadores soportados en nanotubos de carbón en un electrolito CH₃OH-H₂SO₄.

3.1.1.1.1.- Comparación de los catalizadores no bimetálicos en electrolito CH₃OH-H₂SO₄

La figura 7 muestra los voltamperogramas correspondientes a los catalizadores, no bimetálicos, $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. De la simple comparación se puede observar que el único catalizador que presenta un incremento en la densidad de corriente de oxidación (pico 1 y 2) de metanol es el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Cuando es realizado el barrido de potenciales en sentido anódico el pico 1 que se presenta a un potencial de 0.91V representa la primera oxidación del metanol y cuando el barrido de potenciales es invertido en sentido catódico el pico 2 que se encuentran a un potencial de 0.63V, aproximadamente, está asociado a una segunda oxidación. Esto se debe a que la oxidación del metanol es una reacción con múltiple intercambio de electrones o multielectrónica. Debido a que el intercambio de electrones no se lleva en un solo paso se obtiene como resultado la formación de diferentes especies químicas llamadas intermediarios que se adsorben sobre la superficie de los electrodos, siendo éstas oxidadas

(pico 2). Con lo antes mencionado se asume que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ presenta actividad catalítica para oxidar al metanol.

Para el caso del los otros catalizadores no bimetálicos, $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, solo se observan ligeros aumentos y disminuciones de la densidad de corriente anódica y catódica, respectivamente, pero no presentan picos de densidad de corriente asociados a la oxidación del metanol, por lo tanto éstos catalizadores no presentan actividad catalítica.

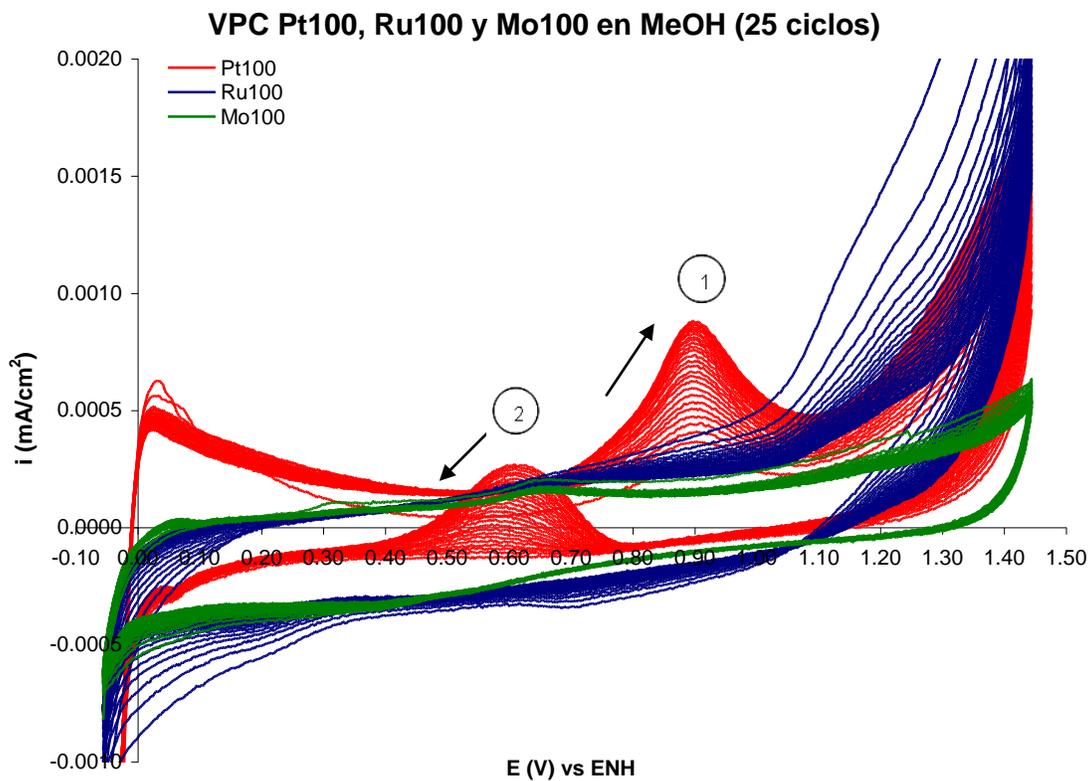


Figura 7.- Comparación de voltamperogramas entre $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ en electrolito CH₃OH.

3.1.1.1.2.- Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetálicos Pt-Ru en electrolito CH₃OH-H₂SO₄

En la figura 8 se presentan los voltamperogramas correspondientes del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y del catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ para realizar una comparación entre ellos. En este caso los dos voltamperogramas presentan dos picos de densidad de corriente de oxidación. Siguiendo el barrido en sentido anódico se observa el primer incremento en la densidad de corriente de oxidación (pico 1) a un potencial aproximado de 0.90V y de igual manera cuando el sentido del barrido cambia a catódico se presenta un nuevo incremento en la densidad de corriente de oxidación (pico 2) a un potencial de 0.63V, este comportamiento es similar aproximadamente para los dos catalizadores. El aumento de la densidad de corriente de oxidación, como se muestra en el voltamperograma, del catalizador $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ demuestra que éste presenta mayor actividad catalítica para la oxidación del metanol.

Los valores de densidad de corriente de oxidación presentan una diferencia considerable entre los dos tipos de catalizadores, teniendo los mayores valores de densidad de corriente de oxidación el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ en comparación con los valores obtenidos por el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Debido a lo anterior es posible mencionar que el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ presenta una mayor actividad catalítica en comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

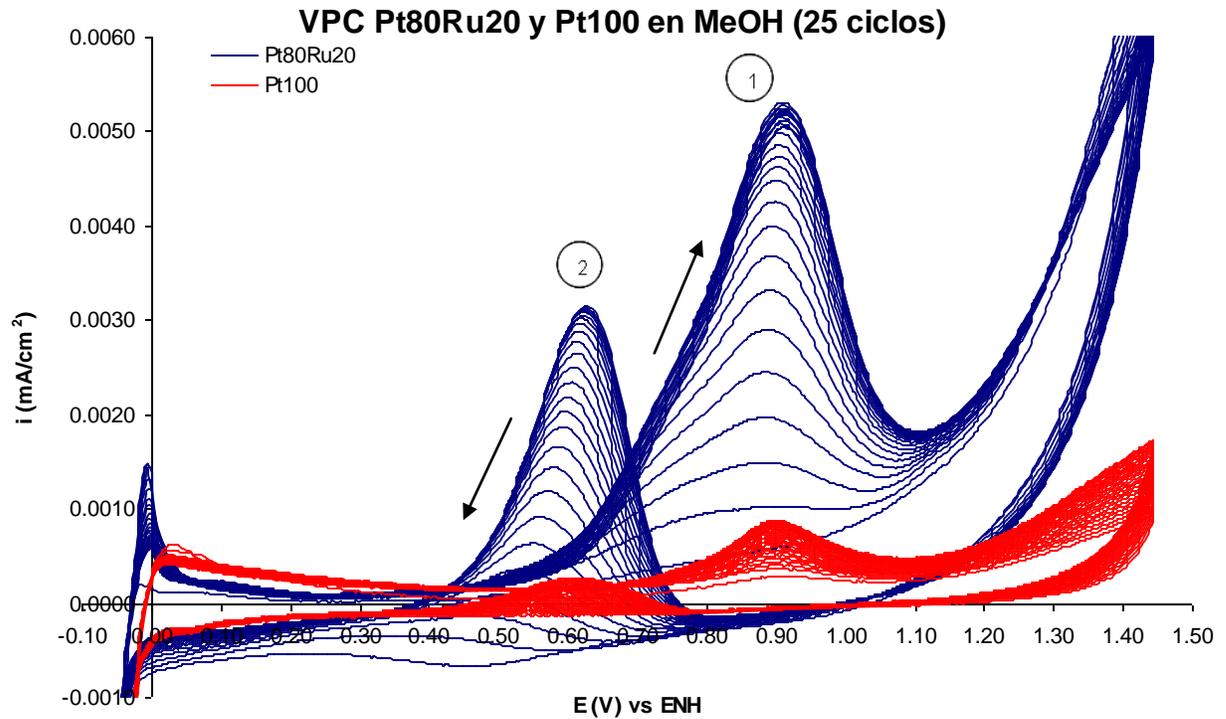


Figura 8.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ en electrolito CH_3OH .

Los voltamperogramas del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ se muestran en la figura 9. Estos voltamperogramas presentan dos picos debidos al aumento en la densidad de corriente de oxidación del metanol. Para el barrido de potencial en sentido anódico el aumento en la densidad de corriente de oxidación representado por el pico 1 se presenta a un potencial de 0.87V y para el barrido en sentido catódico el pico 2 representa la densidad de corriente de oxidación para los intermediarios adsorbidos sobre la superficie del catalizador y este proceso se lleva a cabo a un potencial de 0.61V. El voltamperograma del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ es el que presenta los mayores valores de densidad de corriente de oxidación. En este caso, los picos del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ se pueden observar de una mejor manera en comparación

con el voltamperograma de la figura 8 debido a que catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presenta menores valores de densidad de corriente. De acuerdo al aumento de la densidad de corriente de oxidación representada por los picos 1 y 2 del voltamperograma de la figura 9, se demuestra que el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presenta actividad catalítica para oxidar al metanol.

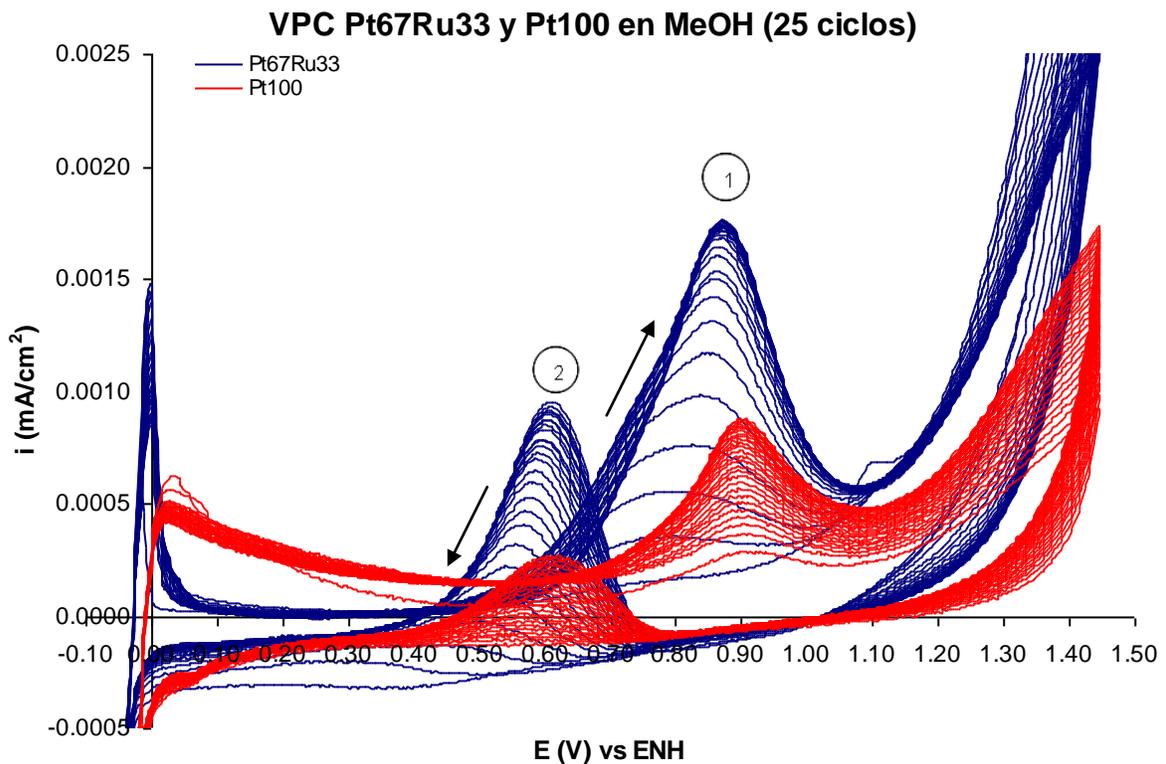


Figura 9.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ en electrolito CH_3OH .

En la figura 10 los voltamperogramas presentados corresponden al son del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y del catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$. De igual manera que en los voltamperogramas anteriores se observan los picos de oxidación del metanol. Para el barrido en el sentido anódico el pico 1 se presenta a un potencial de 0.90V y para el barrido

en sentido catódico el pico 2 se presenta a un potencial de 0.63V. Nuevamente, como en los voltamperogramas de la figura 8, se presenta una diferencia considerable entre las densidades de corriente de oxidación entre los catalizadores y para estos voltamperogramas el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ presenta una densidad de corriente de oxidación mayor que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Con lo antes mencionado, el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ presenta una actividad catalítica para llevar a cabo la oxidación del metanol.

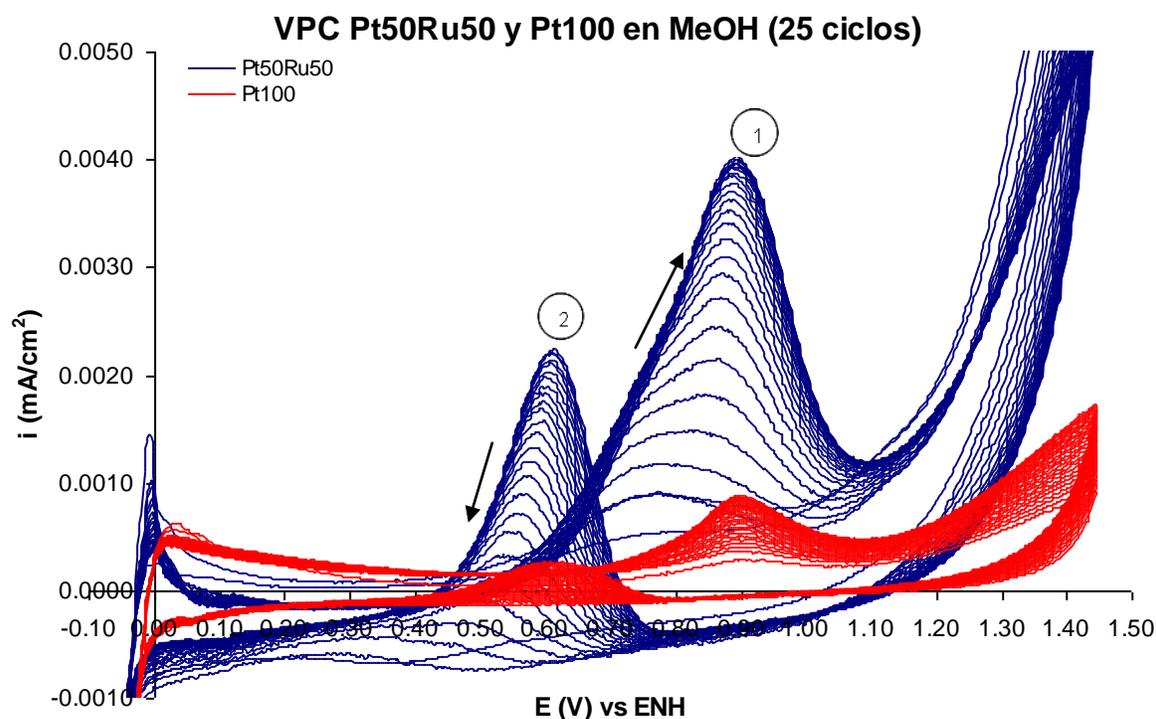


Figura 10.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ en electrolito CH_3OH .

De acuerdo a los voltamperogramas presentados, se observa que la adición de Ru presenta un aumento en la densidad de corriente de oxidación dando como resultado que los catalizadores bimetalicos Pt-Ru muestren una actividad catalítica para la oxidación del metanol.

A continuación se presenta una tabla con los valores de densidades de corriente de pico y los potenciales de pico para cada uno de los catalizadores que aparecen en los voltamperogramas anteriores.

Catalizador	$i_{\text{oxidación}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$		$E_{\text{oxidación}} \text{ (V)}$	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	0.0009	0.0004	0.91	0.63
$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0053	0.0034	0.91	0.64
$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0018	0.0009	0.87	0.61
$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0040	0.0025	0.90	0.62

Tabla 6.- Densidades de corriente y potenciales de los catalizadores Pt-Ru en comparación con el catalizador base Pt.

Las tres composiciones evaluadas de catalizadores Pt-Ru presentan valores de densidad de corriente mayores que la densidad de corriente obtenida con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, pero en especial para los catalizadores bimetalicos $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ las densidades de corriente de oxidación son mucho mayores que las densidades de corriente que presenta el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ dando como resultado una mayor actividad catalítica por parte de los catalizadores bimetalicos. Por otra parte, el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presenta una densidad de corriente de oxidación que no es mucho mayor que la del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

Es importante resaltar que el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ es el que presenta la mayor densidad de corriente de oxidación y con esto se puede decir que es el catalizador más activo de los catalizadores Pt-Ru.

3.1.1.1.3.- Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en electrolito CH₃OH-H₂SO₄

Los voltamperogramas de la figura 9 representan el comportamiento del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ en comparación con el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$. En ambos catalizadores se observan los dos picos de oxidación, uno en sentido anódico y otro en sentido catódico debidos al aumento en la densidad de corriente de oxidación. El pico 1 correspondiente a la primera oxidación del metanol se presenta aun potencial de 0.90V cuando es realizado el barrido de potenciales en sentido anódico, para los dos catalizadores, y el pico 2 correspondiente a la oxidación de los intermediarios adsorbidos sobre la superficie del electrodo se presenta a un potencial de 0.63V aproximadamente cuando el barrido de potencial es aplicado en sentido catódico, para los dos catalizadores. La densidad de corriente de oxidación del catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ presenta una notable diferencia con respecto a la densidad de corriente de oxidación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ en el pico 1 lo que indica que la primer oxidación de metanol es favorable en el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$. Por lo contrario, el pico 2 presenta una densidad de corriente de oxidación similar para los dos catalizadores y no es posible determinar cuál de los dos catalizadores es el mejor para oxidar las especies intermediarias. Cabe mencionar que el aumento en la densidad de corriente de oxidación del catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ se puede asociar a la capacidad de éste para oxidar al metanol.

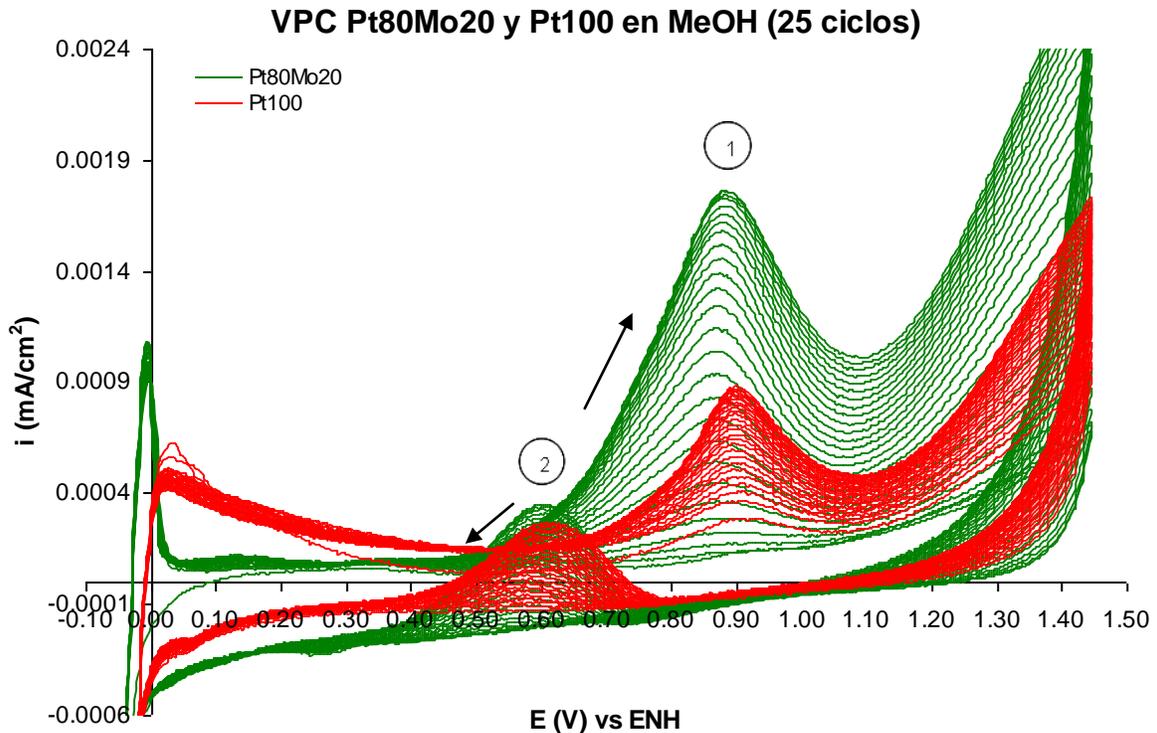


Figura 9.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ en electrolito CH_3OH .

En la figura 10 de oxidación del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ con respecto al catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. El pico 1 que se presenta durante el barrido anódico se encuentra a un potencial de 0.92V aproximadamente para ambos catalizadores pero la densidad de corriente de oxidación presenta la mayor diferencia entre si. Mientras que el pico 2 que se genera durante el barrido en sentido catódico se presenta a un potencial de 0.63V para ambos catalizadores y también las densidades de corriente de oxidación presentan valores muy diferentes. La diferencia de densidades de corriente de oxidación entre el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ y $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ da como resultado en una mayor actividad catalítica por parte del catalizador bimetalico y por lo tanto la oxidación de la molécula de metanol es mayor.

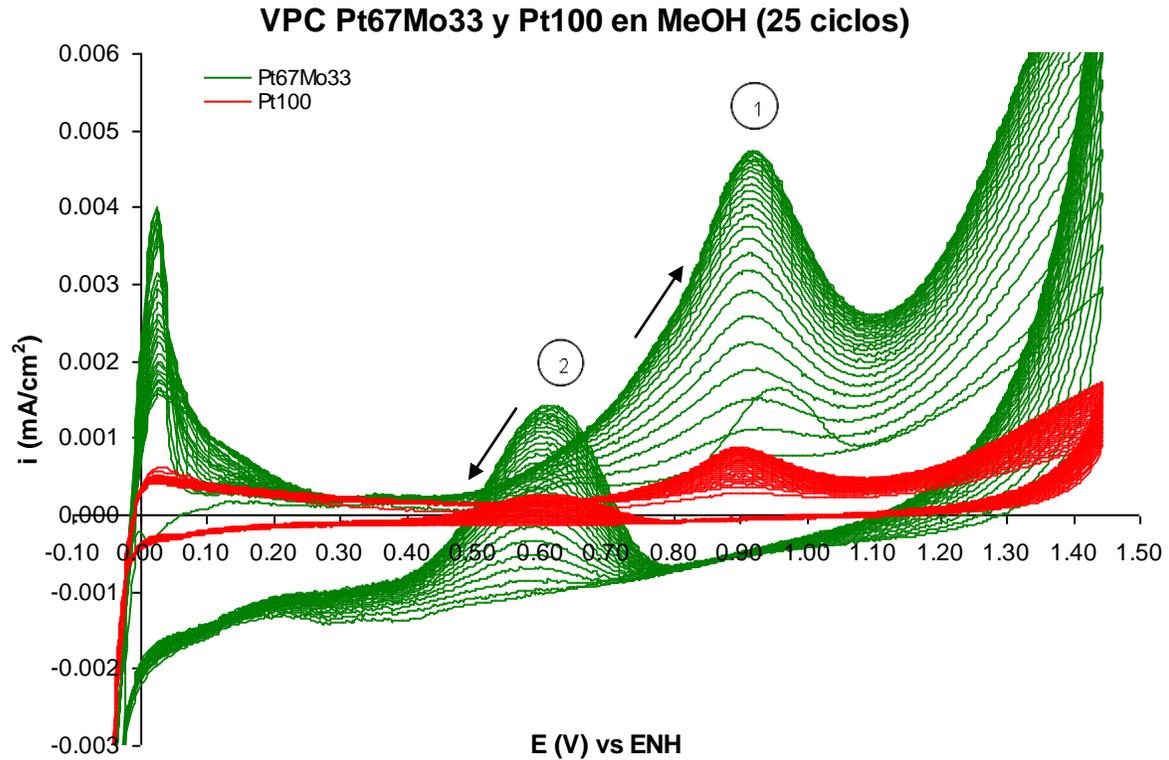


Figura 10.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ en electrolito CH_3OH .

Para la figura 11 se muestran los voltamperogramas del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y del catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$. En este caso los picos con la mayor densidad de corriente de oxidación se presenta en el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ presenta una baja densidad de corriente de oxidación dando como resultado una baja actividad catalítica para oxidar al metanol. El pico 1 correspondiente al barrido en sentido anódico se presenta a un potencial de 0.91V para el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y para el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ es de 0.87V. El pico 2 obtenido durante el barrido en sentido catódico se presenta en un potencial de 0.63V aproximadamente para los dos catalizadores. El catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ en comparación con el

catalizador bimetálico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ es mejor para llevar a cabo la oxidación del metanol.

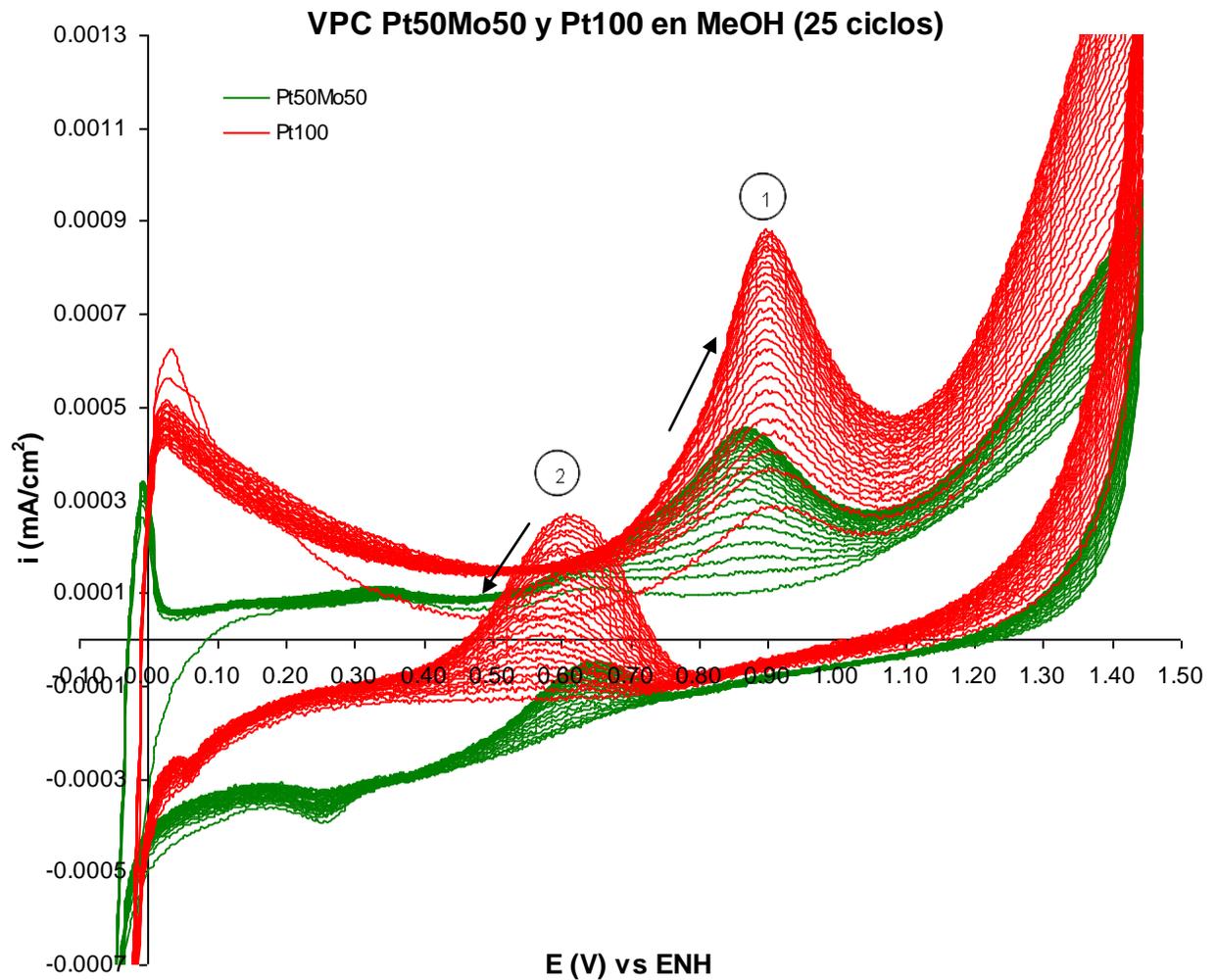


Figura 11.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con el catalizador bimetálico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ en electrolito CH_3OH .

Los catalizadores Pt-Mo presentan actividad catalítica para la oxidación del metanol debido a los picos y las densidades de corriente de oxidación que se presentan en los voltamperogramas mostrados anteriormente.

A continuación se presenta una tabla con los valores de densidades de corriente y de potenciales para cada uno de los catalizadores que aparecen en los voltamperogramas anteriores.

Catalizador	I _{oxidación} (mA/cm ²)		E _{oxidación} (V)	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	0.0009	0.0004	0.91	0.63
$[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0018	0.0004	0.89	0.62
$[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0049	0.0019	0.93	0.63
$[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0005	-0.0002	0.87	0.64

Tabla 7.- Densidades de corriente y potenciales de los catalizadores Pt-Mo en comparación con el catalizador base Pt.

El catalizador bimetálico menos eficiente para oxidar el metanol es el catalizador $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ debido a que presenta una menor densidad de corriente de oxidación que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ dando como resultado una menor actividad catalítica. Por el contrario los catalizadores bimetálicos $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presentan mayores densidades de corriente que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ obteniendo de esta manera una mayor actividad catalítica.

El mejor catalizador de la serie de catalizadores bimetálicos que contienen Mo es el catalizador $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ ya que es el que presenta la mayor densidad de corriente de oxidación y por esta razón se tiene una mayor actividad catalítica para dicho catalizador.

3.1.1.1.4.- Comparación de los catalizadores bimetálicos Pt-Ru con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en electrolito CH₃OH-H₂SO₄

Para la figura 12 los voltamperogramas corresponden a los catalizadores bimetálicos $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$. Como ya se mencionó, estos catalizadores bimetálicos promueven la oxidación del metanol debido al aumento en la densidad de corriente de oxidación que se puede observar en los dos picos que forman en los voltamperogramas. En el barrido anódico se observa la formación del pico 1 a un potencial de 0.90V para los dos catalizadores pero la densidad de corriente de oxidación para el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ es mucho mayor para este pico. Ahora cuando el barrido es invertido y se hace en sentido catódico, aparece un pico 2 por el aumento de la densidad de corriente de oxidación a un potencial de 0.62V aproximadamente para los dos catalizadores y nuevamente la diferencia de valores de densidad de corriente de oxidación mayor para el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ en comparación con el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$. Lo anterior resulta en una mayor actividad catalítica del catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$.

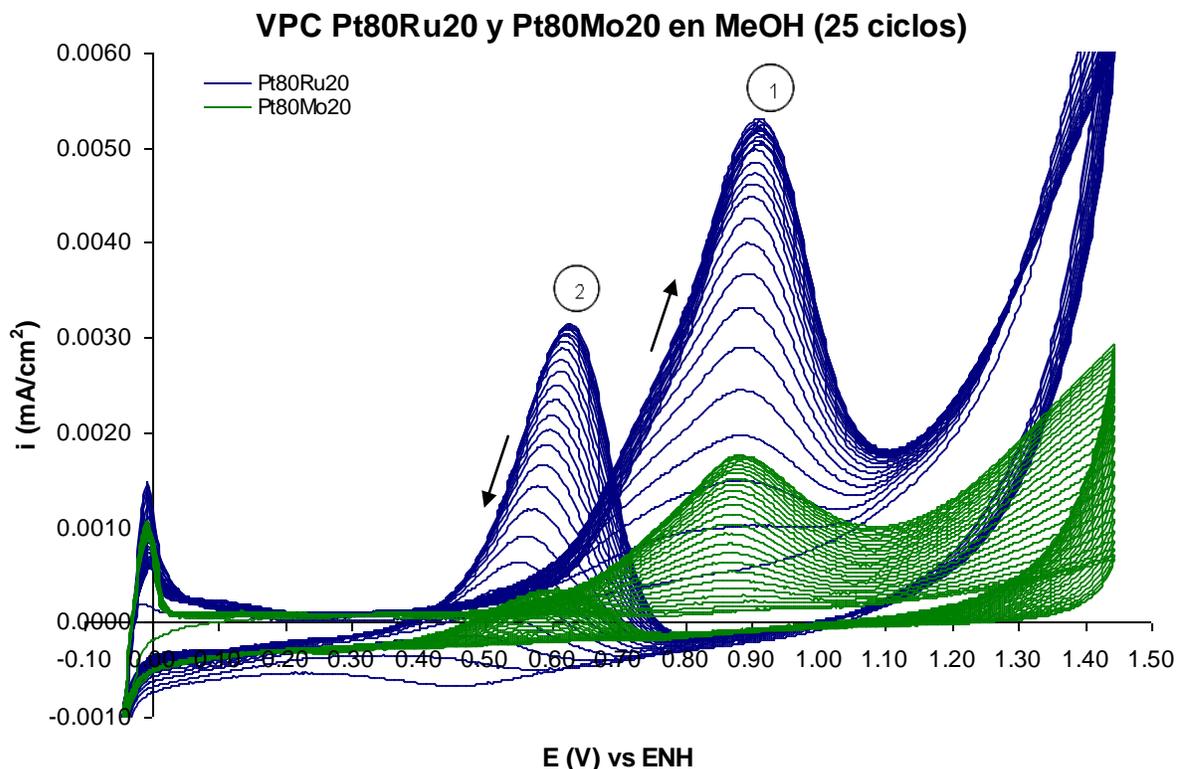


Figura 12.- Comparación del catalizador bimetalico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ en electrolito CH_3OH .

En la figura 13 se observan los voltamperogramas de los catalizadores bimetalicos $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ y $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ donde en ésta comparación el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presenta la mayor densidad de corriente de oxidación en comparación con el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$. El pico 1 formado en el barrido anódico se presenta a un potencial de 0.92V para el caso del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ y a 0.87V para el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$. Para el barrido en sentido catódico el pico 2 se presenta a un potencial de 0.62V para los catalizadores. El catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presenta la mayor actividad catalítica en comparación que el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$.

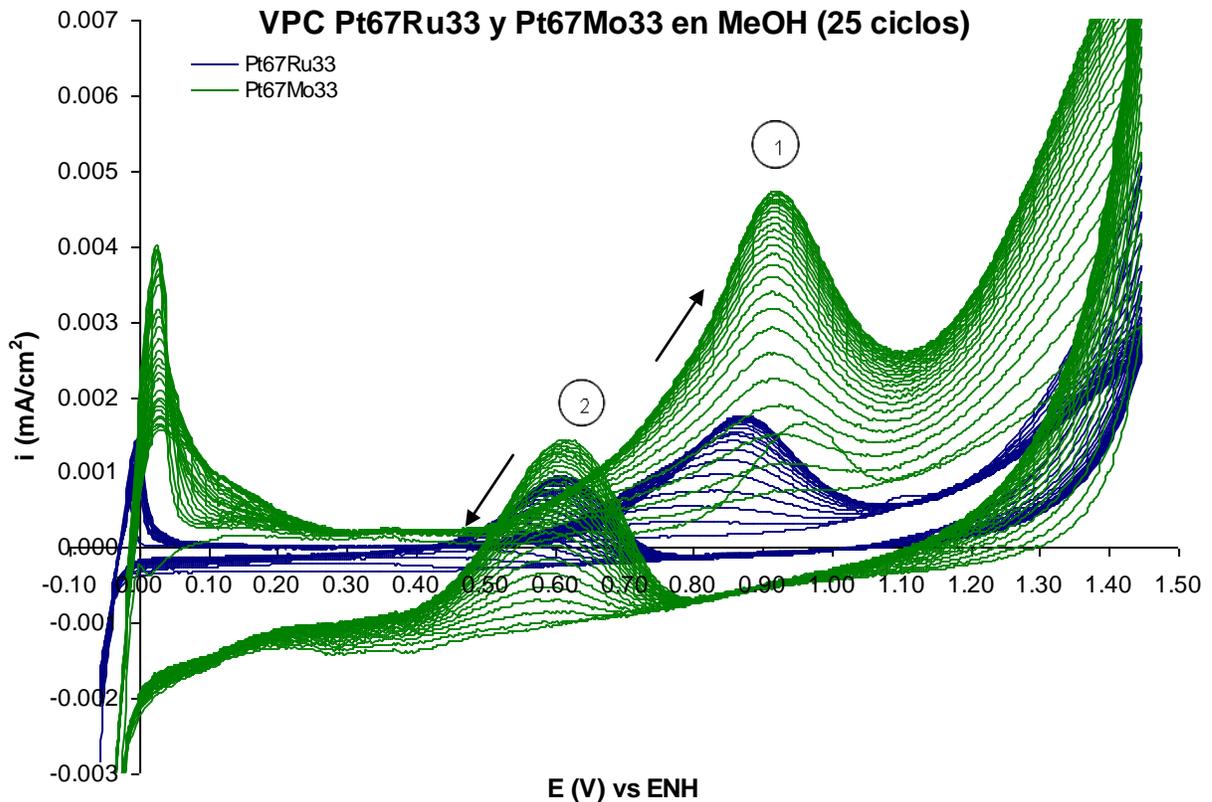


Figura 13.- Comparación del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ en electrolito CH_3OH .

Los voltamperogramas que se muestran en la figura 14 son para los catalizadores bimetalicos $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ y $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$. El voltamperograma del catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ presenta las densidades de corriente de oxidación de mayor valor generando picos de grandes y por el contrario las densidades de corriente del catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ se aprecian ligeramente por lo que sus picos no se pueden observar claramente. El pico 1 del barrido en sentido anódico se presenta a un potencial de 0.89V aproximadamente para los dos catalizadores. Para el barrido en sentido catódico el pico 2 se presenta a un potencial de 0.63V aproximadamente para los dos catalizadores. El catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ es el que presenta una actividad catalítica mayor en

este voltamperograma debido a que tiene las más altas densidades de corriente de oxidación.

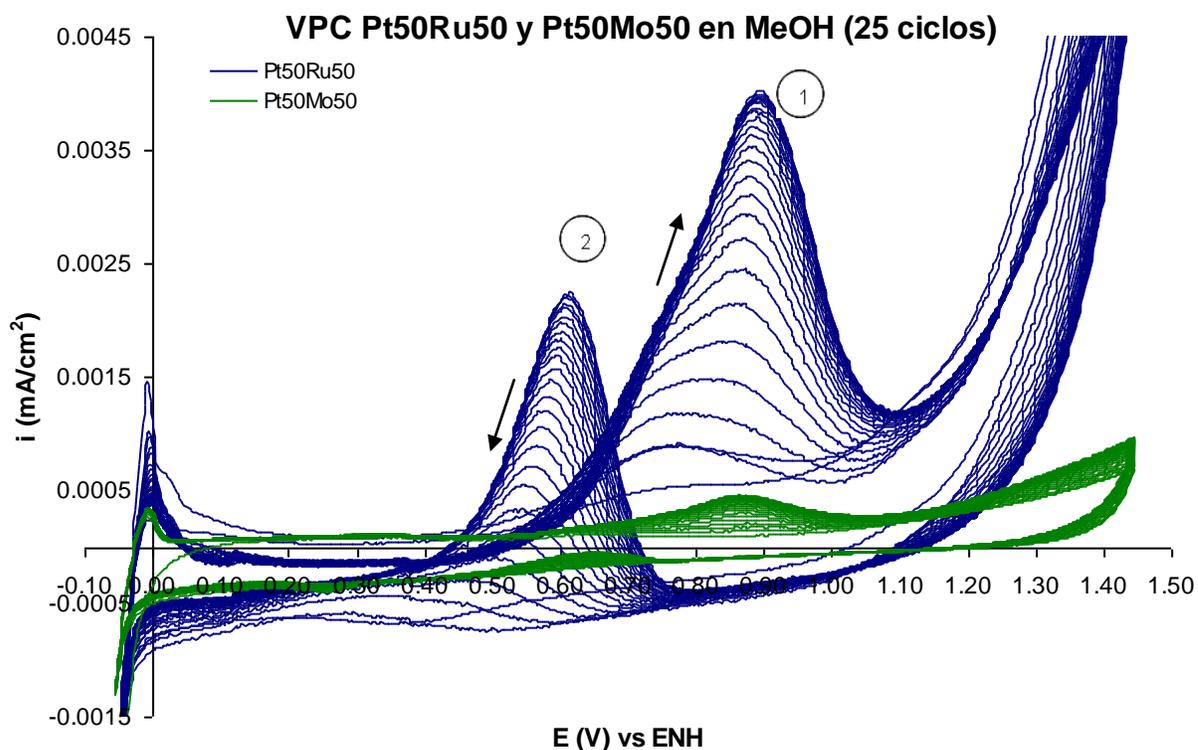


Figura 14.- Comparación del catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ con el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ en electrolito CH_3OH .

Las comparaciones realizadas anteriormente muestran los catalizadores bimetalicos Pt-Ru que son $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ son los que presentan las densidades de corriente de oxidación de mayor valor dando como resultado una actividad catalítica mayor con respecto a los catalizadores Pt-Mo. Pero en el caso particular del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$, este presentó densidades de corriente de oxidación mayores que el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$.

El catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ es el mejor catalizador de todos los catalizadores Pt-Ru sintetizados debido a que presenta densidades de corriente de oxidación más altas. Una vez comparado con los catalizadores $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ las densidades de corriente de oxidación del catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ fueron mayores y como resultado se presenta una mayor actividad catalítica por parte de dicho catalizador.

Para el catalizador bimetálico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ las densidades de corriente de oxidación presentaron valores altos tanto en la comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ así como con el catalizador bimetálico $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$, dando como resultado que dicho catalizador bimetálico sea el mejor de los catalizadores Pt-Mo, por lo que su actividad catalítica es mayor que la actividad catalítica de los dos catalizadores $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$. De igual manera el catalizador bimetálico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presentó densidades de corriente de oxidación altas en comparación con los otros catalizadores Pt-Mo.

Con la adición de un segundo metal al catalizador base Pt y la modificación del soporte, que para este caso fueron nanotubos de carbono de una sola pared, se presenta una disminución en el potencial de oxidación y un aumento en la densidad de corriente de oxidación [31,33], pero durante esta experimentación los potenciales de oxidación de todos los catalizadores fueron similares y no presentan una disminución con respecto al potencial del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Donde se observó modificación fue en las densidades de corriente de oxidación ya que los catalizadores bimetálicos Pt-Ru y Pt-Mo presentan una mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Con respecto a los catalizadores bimetálicos, los que obtuvieron la mejor actividad catalítica debido al que presentaron las mayores densidades de corriente de oxidación fueron los catalizadores Pt-Ru.

A continuación se presenta una tabla con los valores de densidad de corriente de oxidación y de potenciales para los catalizadores que mostraron en los voltamperogramas anteriores.

Catalizador	I _{oxidación} (mA/cm ²)		E _{oxidación} (V)	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0053	0.0034	0.91	0.64
$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0018	0.0009	0.87	0.61
$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0040	0.0025	0.90	0.62
$[Pt_{80\%} Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0018	0.0004	0.89	0.62
$[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0049	0.0019	0.93	0.63
$[Pt_{50\%} Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0005	-0.0002	0.87	0.64

Tabla 8.- Densidades de corriente y potenciales de los catalizadores Pt-Ru en comparación con los catalizadores Pt-Mo.

La densidad de corriente de oxidación es un valor que representa que tan activo catalíticamente es un catalizador con respecto a un electrolito. Para esta experimentación, los catalizadores fueron evaluados en un electrolito que contenía metanol. Como se puede observar en la tabla 8, los valores de densidad de corriente de oxidación para los catalizadores Pt-Ru son mayores en comparación con las densidades de corriente de los catalizadores Pt-Mo con la excepción del catalizador bimetalico $[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ que presenta una mayor densidad de corriente de oxidación cuando es comparado con el catalizador bimetalico $[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$. De todos los catalizadores evaluados, el que presenta la más alta densidad de corriente es el catalizador $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y a éste es el que presenta una actividad catalítica mayor que los demás catalizadores.

También es importante mencionar que a medida que los ciclos de las pruebas voltamperométricas aumentan, la densidad de corriente de oxidación aumenta dando como resultado una activación de los catalizadores. No todos los catalizadores se activan con la misma rapidez y los catalizadores que son activados rápidamente son los catalizadores Pt-Ru [33,34].

A continuación se presenta en la tabla 9 el número de ciclos para la activación y el tiempo de activación para cada uno de los catalizadores que fueron evaluados.

Catalizador	Numero de ciclos para la activación		T _{activación} (min)	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	50	50	77.78	77.78
$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	17	23	26.44	35.78
$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	15	30	23.33	46.67
$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	22	27	34.22	42.00
$[Pt_{80\%} Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	28	40	43.56	62.22
$[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	20	25	31.11	38.89
$[Pt_{50\%} Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	22	27	34.22	42.00

Tabla 9.- Número de ciclos para la activación de catalizadores.

La rapidez con la que se lleva a cabo la activación del catalizador está relacionada con la actividad catalítica y a su vez con la densidad de corriente de oxidación. El catalizador que presenta el menor número de ciclos y la mayor densidad de corriente de oxidación es el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ por lo tanto, éste catalizador es el que presenta una mayor actividad catalítica para la oxidación del metanol.

El catalizador bimetálico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ fue el mejor catalizador Pt-Mo ya que presentó la mayor densidad de corriente de oxidación y el menor número de ciclos dando como resultado la mejor actividad catalítica para los catalizadores Pt-Mo.

En general los catalizadores Pt-Ru muestran una mayor actividad para oxidar de metanol en comparación con los catalizadores Pt-Mo debido a los altos valores de densidad de corriente de oxidación, a los bajos ciclos y tiempos de activación que se reflejan en una mayor actividad catalítica.

3.1.1.2.- Comparación de los catalizadores en electrolito H₂SO₄

Las siguientes curvas voltamperométricas fueron realizadas en todos los catalizadores soportados en nanotubos de carbón para el electrolito H₂SO₄ respectivamente.

3.1.1.2.1.- Comparación de los catalizadores no bimetálicos en electrolito H₂SO₄

En la figura 15a el voltamperograma muestra que los catalizadores $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ no presentan desorción ni adsorción de protones, solo se observa la oxidación y reducción de los posibles óxidos que se presentan en los metales de los catalizadores debido a los cambios en la densidad de corriente, el caso más marcado es el catalizador $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

En el voltamperograma del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ se presenta un aumento en densidad de corriente de oxidación el cual corresponde a la desorción de protones de la superficie del catalizador.

En la figura 15b solo se muestran los voltamperogramas de los catalizadores $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ para mostrar de manera más clara la desorción de los protones de la superficie del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y también con mayor claridad los cambios que se presentan en la densidad de corriente del catalizador $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ que se puede asociar a los óxidos que forman en dicho catalizador.

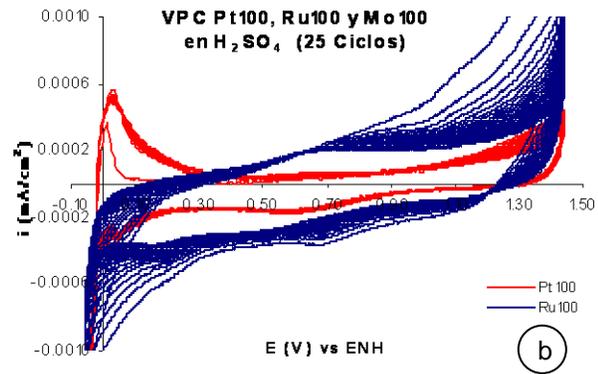
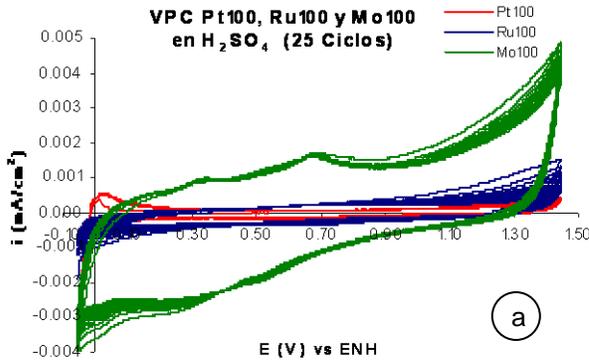


Figura 15.- Comparación de voltamperogramas entre $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ y $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ en electrolito H_2SO_4 .

3.1.1.2.2.- Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetálicos Pt-Ru en electrolito H_2SO_4

En la figura 16 se muestran los voltamperogramas donde se comparan los catalizadores bimetálicos Pt-Ru con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Para los catalizadores bimetálicos se presenta la desorción de protones al igual que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ pero con la peculiaridad de presentar una densidad de corriente mayor para los catalizadores bimetálicos Pt-Ru, ya que el catalizador de $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ no presenta desorción de protones. También los catalizadores bimetálicos Pt-Ru muestran la adsorción de protones. Esto indica que al agregar Ru al catalizador que contiene Pt presenta desorción y adsorción de protones en comparación del catalizador que solo

contiene Ru. Todos los catalizadores bimetalicos Pt-Ru presentan una mayor densidad de corriente en la desorción de protones que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ pero el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ es el que presenta la mayor densidad de corriente de los tres catalizadores bimetalicos Pt-Ru. Con lo anterior se puede mencionar que catalizador bimetalico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ promueve la hidrólisis debido a que la desorción de protones de su superficie es la mayor de acuerdo a la densidad de corriente de oxidación obtenida.

La siguiente tabla presenta las densidades de corriente de oxidación máximas que se obtuvieron en la desorción de los protones.

Catalizador	$i_{\text{desorción}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	0.0006
$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0023
$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0015
$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0009

Tabla 9.- Densidades de corriente para la desorción de protones para los catalizadores bimetalicos Pt-Ru.

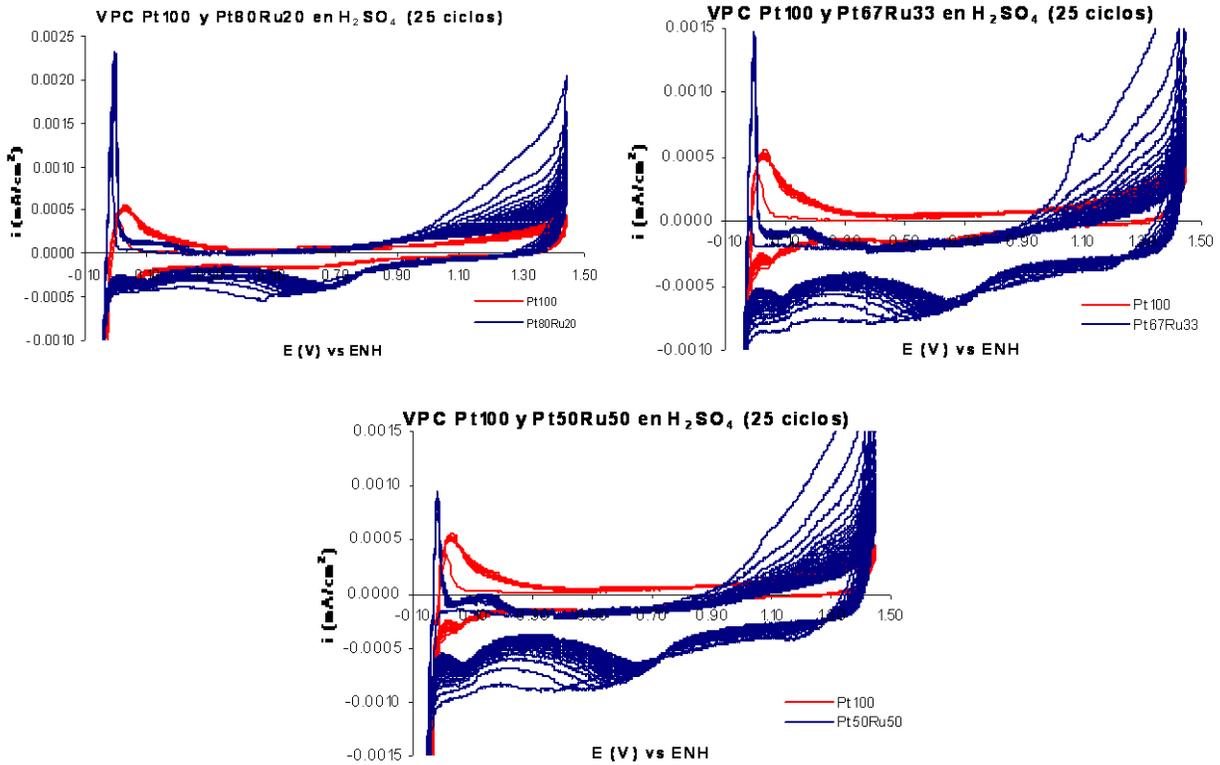


Figura 16.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con los catalizadores bimetálicos Pt-Ru en electrolito H_2SO_4 .

3.1.1.2.3.- Comparación del catalizador Pt con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en electrolito H_2SO_4

Para la figura 17 se muestran los voltamperogramas de los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Se puede observar que en estos catalizadores bimetálicos existe también una desorción de protones como en el caso anterior. Para estos catalizadores Pt-Mo, las densidades de corriente de la desorción de protones presenta valores parecidos a los del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. En los voltamperogramas de los catalizadores bimetálicos Pt-Mo no se observa claramente el pico de la densidad de corriente asociada a la adsorción de protones. Al presentar densidades de corriente parecidas a las del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ se puede decir que estos catalizadores bimetálicos tienen casi el mismo efecto

que el catalizador que contiene solo Pt para la adsorción de protones. En caso particular, el catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ es el que presenta una densidad de corriente menor que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con lo que se puede pensar que dicho catalizador bimetalico promueve poco la hidrólisis.

Por el contrario, los catalizadores bimetalicos $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ son los que presentan las mayores densidades de corriente de oxidación para la desorción de protones siendo estas muy parecidas entre si. Se puede mencionar que los dos catalizadores bimetalicos promueven la hidrólisis.

A continuación la tabla 10 muestra las densidades de corriente de oxidación para la desorción de protones en los catalizadores Pt-Mo.

Catalizador	$i_{desorción}$ (mA/cm²)
$[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$	0.0006
$[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0010
$[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0009
$[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0003

Tabla 10.- Densidades de corriente para la desorción de protones para los catalizadores bimetalicos Pt-Ru.

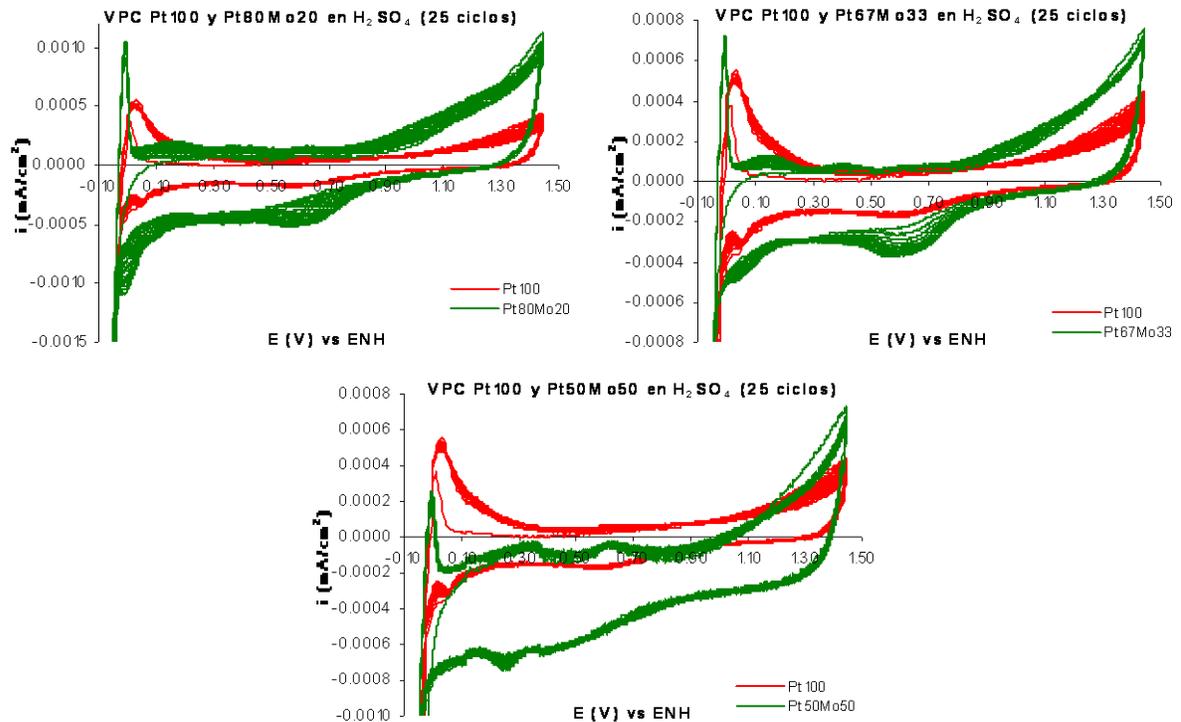


Figura 17.- Comparación del catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con catalizadores bimetálicos Pt-Mo en electrolito H_2SO_4 .

3.1.1.2.4.- Comparación de los catalizadores bimetálicos Pt-Ru con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en electrolito H_2SO_4

A continuación en la figura 18 se presentan los voltamperogramas que comparan a los catalizadores bimetálicos Pt-Ru y Pt-Mo. Los catalizadores bimetálicos presentan en sus voltamperogramas picos de desorción de protones generados por el aumento en la densidad de corriente de oxidación. En este caso todos los catalizadores bimetálicos Pt-Ru presentan los mayores valores de densidad de corriente de oxidación en comparación con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo. El catalizador bimetálico Pt-Ru que presenta la mayor densidad de corriente de oxidación es el $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$. Los catalizadores bimetálicos Pt-Ru al presentar los mayores valores de densidad de corriente de oxidación por lo que promueven una mayor hidrólisis del

electrolito. Los catalizadores Pt-Ru presentan una mayor afinidad para la adsorción de protones que los catalizadores Pt-Mo.

La tabla 11 muestra las densidades de corriente de oxidación para la desorción de protones en los catalizadores bimetálicos Pt-Ru y Pt-Mo.

Catalizador	$i_{\text{desorción}}$ (mA/cm²)
$[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0023
$[Pt_{80\%} Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$	0.0010
$[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0015
$[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$	0.0009
$[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0009
$[Pt_{50\%} Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$	0.0003

Tabla 11.- Densidades de corriente para la desorción de protones para los catalizadores bimetálicos Pt-Ru y Pt-Mo.

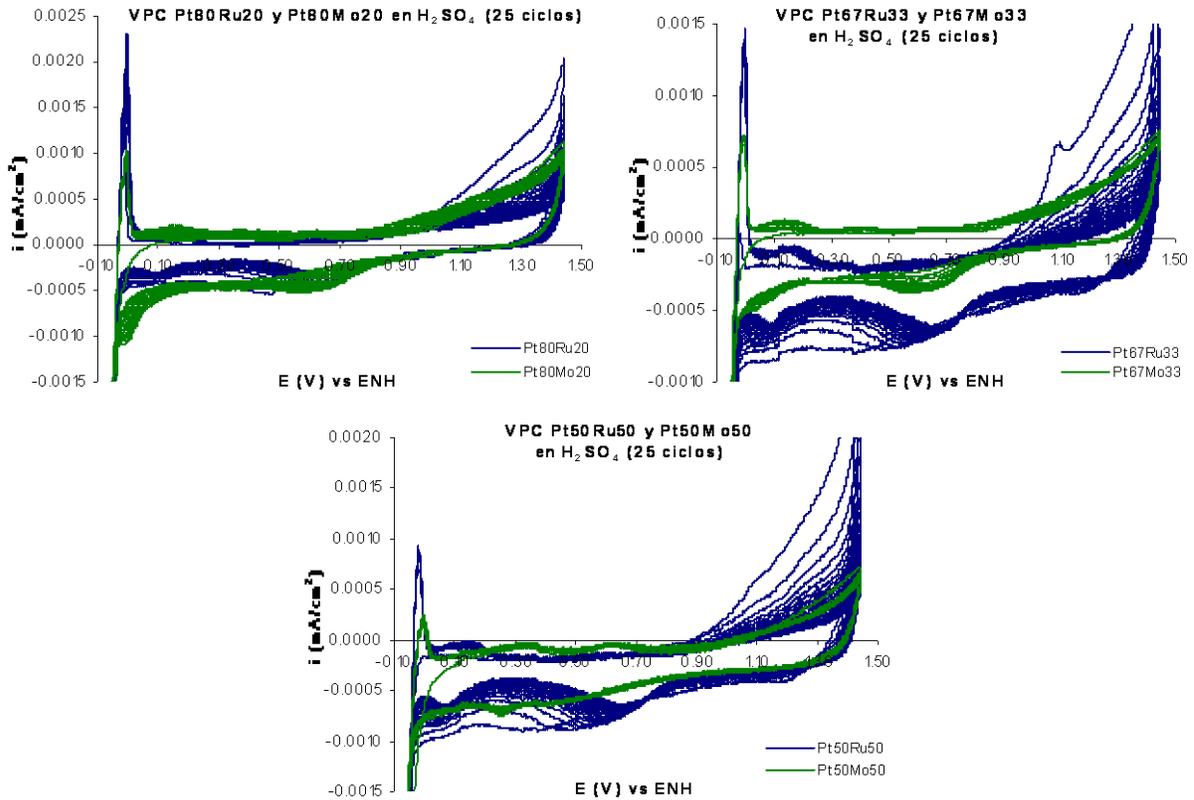


Figura 18.- Comparación del catalizadores bimetálicos Pt-Ru con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo en H_2SO_4 .

Los voltamperogramas antes presentados ayudan a demostrar la adsorción de protones que se produce sobre la superficie del catalizador. Los protones provienen del electrolito utilizado en estos experimentos pero también los picos de desorción de protones se presentan cuando el electrolito contiene CH_3OH , eso se debe a que el electrolito se hidroliza a causa de los elementos Ru y Mo presentando las características del mecanismo bifuncional en los catalizadores bimetálicos. Algunos autores asocian el aumento en la actividad con la formación de óxidos metálicos de los elementos adicionados (Ru y Mo) [35-37]. Para el caso del Ru el mejor estado de oxidación para un aumento en la actividad catalítica es el Ru (IV) [35, 36] pero para el caso del Mo no se tiene identificado con certeza el óxido que promueva un aumento en la actividad catalítica [37] debido al cantidad de estados de oxidación que presenta el Mo. Los catalizadores bimetálicos como el $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y el $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ presentan densidades de corriente de oxidación para la

desorción con valores altos y son los mejores catalizadores para hidrolizar el electrolito de acuerdo a los resultados. Lo cual coincide con los resultados de las voltamperometrías cíclicas cuando el electrolito fue metanol ya que estos mismos catalizadores son los mejores para la oxidación del metanol. Si la comparación se realiza entre todos los catalizadores, resalta nuevamente el catalizador bimetalico $[Pt_{80\%}Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ que es el que mejor oxida al metanol y es el mejor para hidrolizar al electrolito.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los catalizadores que presentan una mayor actividad catalítica son los que contiene Ru en comparación a los que se les adicionó Mo, pero si se compara el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ los catalizadores bimetalicos, éstos mostraron una mayor actividad catalítica. Esto se debe a la adición de los elementos Ru y Mo respectivamente y al soporte modificado que para estos experimentos fueron nanotubos de carbón de pared simple [32,37].

3.2.- Ensamblajes membrana electrodo (MEA's) para monoceldas

A continuación se presentan los resultados de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para las MEA's creadas.

3.2.1.- Diagramas de Bode

La figura 19 se presentan los diagramas de Bode de modulo de $|Z|$ y de ángulo de fase correspondientes para las MEA's creadas en el laboratorio de la Universidad Politécnica de Valencia para todos los catalizadores sintetizados. Como se observa, el diagrama de Bode presenta a las frecuencias altas. En dicha región sin desfasamiento se encuentra asociada la resistencia del medio que para este caso es la membrana de Nafion. De esta manera se puede obtener la conductividad de la membrana a partir del valor de impedancia en el diagrama de modulo de $|Z|$.

La conductividad de las membranas ácidas implica la disociación de los protones de los grupos SO_3H y su transporte a través del agua y de los grupos fijos SO_3^- . De esta manera la conductividad depende de la absorción de agua, de la capacidad de intercambio iónico y de la cantidad de protones H^+ que proporcionen los catalizadores [38].

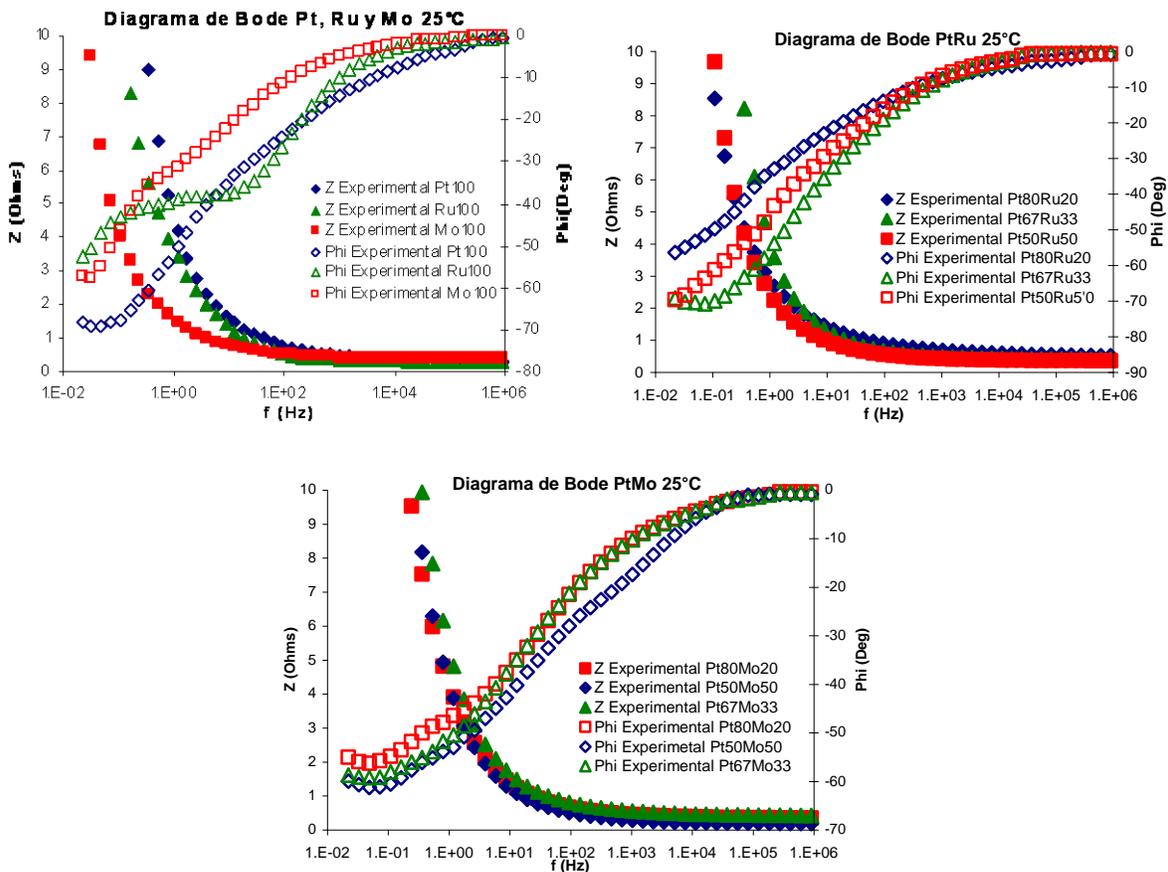


Figura 19.- Diagramas de Bode para las MEA's creadas.

La conductividad de las membranas se presenta de manera grafica en las figuras 20 y 21. En éstas se obtuvieron de los diagramas de Bode a partir del módulo de la impedancia cuando el ángulo de fase tiende a 0 ($\phi \approx 0$). Las membranas fueron humidificadas al 100% eliminando esa variable para que sólo dependieran de la cantidad de protones que son proporcionados por los catalizadores.

Se observa en la figura 20 que para los catalizadores $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ y $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ la conductividad es mayor que para el resto de los catalizadores. Cabe mencionar que la conductividad se obtuvo a partir de los

ensambles por lo que la conductividad puede ser influenciada por la composición del catalizador depositado sobre el GDL.

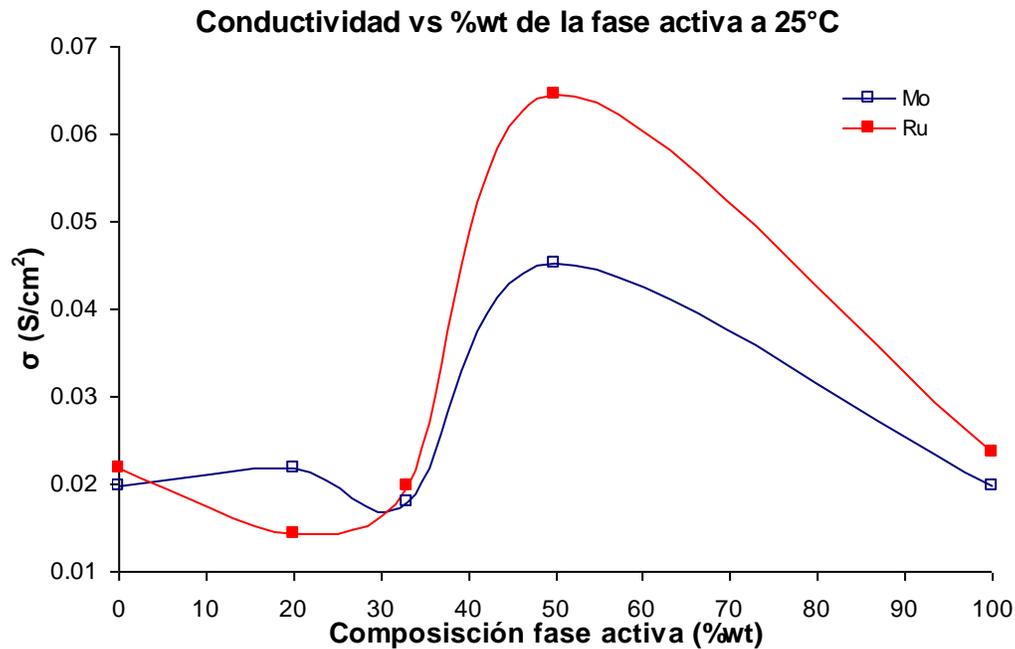


Figura 20.- Conductividades de las MEA's en función de la cantidad de fase activa.

De igual manera en la figura 21 se presenta la conductividad de la membrana pero ahora en función del espesor de ésta. Se podría esperar que en los menores espesores se presenten las mayores conductividades pero éstas conductividades se presentan en diferentes espesores como tres máximos el primero de ellos a un espesor de 192µm y corresponde al catalizador bimetalico $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$, el segundo máximo corresponde al catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con un espesor de 202µm y el tercer máximo en esta curva de conductividades se encuentra a un espesor de membrana de 212µm y es para el catalizador $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$. A medida que aumenta el espesor aumenta la conductividad de la membrana contrario a lo que se pensaba que a un menor espesor de membrana la conductividad es mayor.

No se puede afirmar si la capa catalítica donde se encuentra el catalizador genera una influencia en la conductividad ya que estas medidas fueron

realizadas en los ensambles y no directamente sobre las membranas. Pero si es notable que a medida que aumenta la cantidad del elemento adicionado en los catalizadores bimetálicos la conductividad se eleva.

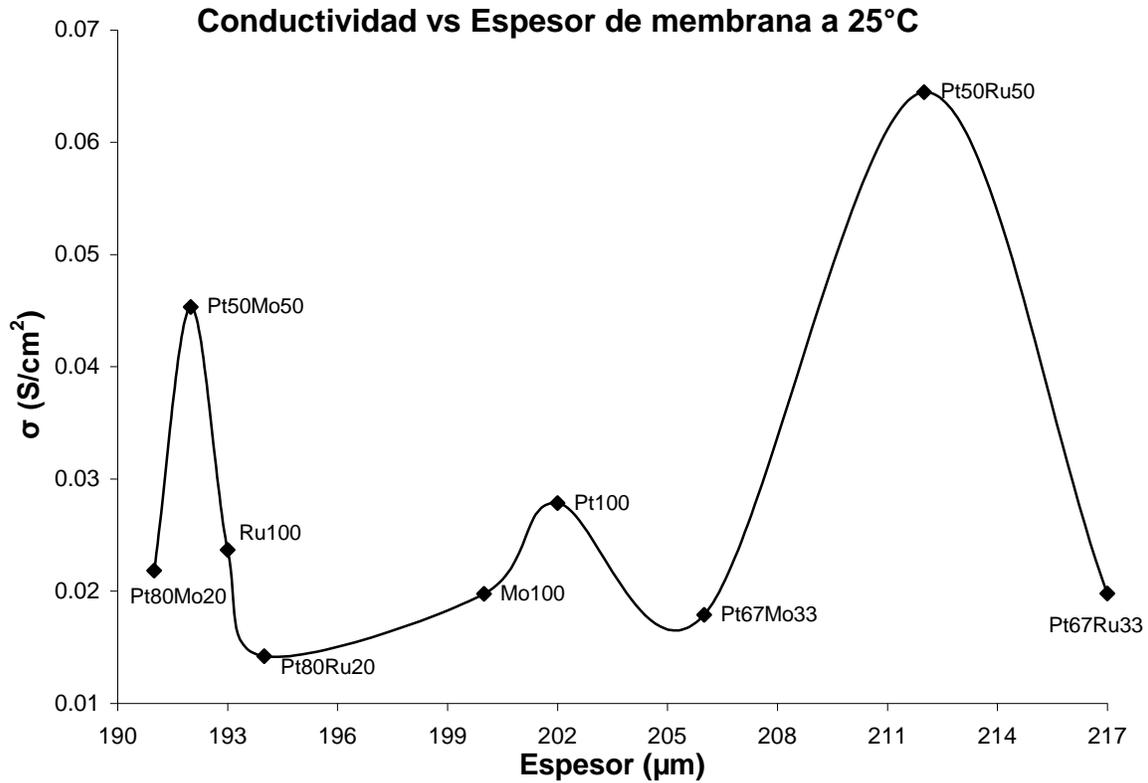


Figura 21.- Conductividades de las MEA's en función del espesor de membrana.

La resistencia protónica de una membrana, R_o , se encuentra conectada a un circuito RC en paralelo el cual se describe como un circuito eléctrico equivalente con un elemento de fase constante y a continuación se representa en la figura 22.

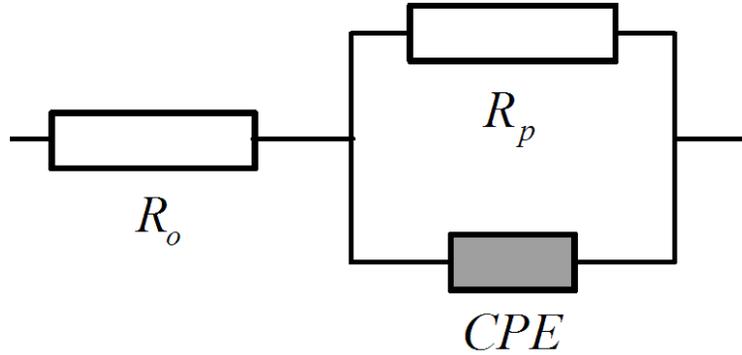


Figura 22 .Circuito eléctrico equivalente.

La impedancia resultante está en serie con un circuito compuesto por una resistencia R_p , que representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfase membrana/electrodo, en paralelo con un elemento de fase constante representando la doble capa membrana/electrodo. Asumiendo que la admitancia del elemento de fase constante es $Y^* = Y_o(j\omega\tau)^n$, $0 < n \leq 1$, la parte real e imaginaria de la impedancia compleja del circuito vienen dada por [39,40]:

$$Z_*(\omega) = R_o + \frac{R_p}{1 + Y_o(\omega\tau_o)^n j^n} \quad (8)$$

De la ecuación anterior se desglosan las siguientes dos ecuaciones para la impedancia [39]

$$Z' = R_o + \frac{R_p \left[1 + R_p Y_o (\omega\tau_o)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{1 + R_p^2 Y_o^2 (\omega\tau_o)^{2n} + 2R_p Y_o (\omega\tau_o)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \quad (9)$$

$$Z'' = - \frac{R_p^2 Y_o (\omega\tau_o)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + R_p^2 Y_o^2 (\omega\tau_o)^{2n} + 2R_p Y_o (\omega\tau_o)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \quad (10)$$

Donde Z' es la parte real y la Z'' la parte imaginaria de la impedancia, ω es la frecuencia y τ_o es el tiempo de relajación. En los límites cuando $\omega \rightarrow \infty$ y $\omega \rightarrow 0$, $Z' \rightarrow R_o$ y $Z' \rightarrow R_o + R_p$, respectivamente. En el límite $\omega \rightarrow 0$, $Z'' \rightarrow 0$, y $Z'' \rightarrow \omega L$ a $\omega \rightarrow \infty$; obviamente, $Z'' \rightarrow 0$ si $L = 0$. Si los efectos inductivos no están presentes, el diagrama Z'' vs. Z' (diagrama de Nyquist) da una curva que intersecta el eje de abscisas en $Z' = R_o$, a frecuencias elevadas. También, como $\lim |Z^*| \rightarrow R_o$ y $\tan^{-1}(Z''/Z') \rightarrow 0$ a $\omega \rightarrow \infty$, donde $|Z^*|$ es el módulo de la impedancia compleja, la resistencia protónica es igual a $|Z^*|$ en $\tan^{-1}(Z''/Z') = 0$ [39,40].

A los diagramas de Bode experimentales que se muestran anteriormente se les realizaron ajustes con las ecuaciones de impedancia para la obtención de los parámetros que continuación se presentan en la tabla 12.

MEA	R_o (Ω)	R_p (Ω)	σ (S/cm)	Espesor promedio (μm)
1	0.2309	70	0.0278	202
2	0.3642	61.813	0.0237	193
3	0.3832	50.021	0.0198	200
4	0.1348	70.423	0.0453	192
5	0.6588	72.471	0.0179	206
6	0.6362	74	0.0218	191
7	0.7828	38.499	0.0142	194
8	0.6199	55.246	0.0198	217
9	0.5290	50.499	0.0645	212

Tabla 12.- Parámetros de las ecuaciones de impedancia para las MEA's.

La información que proporcionan los parámetros de las ecuaciones de impedancia ayudan a entender el proceso y proporciona datos como la R_o que representa la resistencia de la membrana o polielectrolito siendo el menor valor el mejor ya que se inversamente proporcional a la conductividad. Por otro lado el valor de R_p representa la resistencia del ánodo como del cátodo.

Cabe mencionar que la composición del cátodo fue constante y que la conductividad de los electrodos se ve afectada únicamente por la composición del ánodo siendo nuevamente el menor valor de resistencia el mejor ya que indica una mayor conductividad.

Los ajustes matemáticos realizados a los diagramas de Bode fueron realizados mediante iteraciones de las ecuaciones de impedancia en una hoja de calculo (Excel) y para una mejor comprensión del fenómeno es necesario un software especializado para obtener un circuito eléctrico equivalente del sistema que se apegue más a la realidad.

3.2.2.- Curvas Voltaje-Corriente en una monocelda (Curvas V-I)

A continuación se presentan las curvas de descarga para las MEA's creadas, las pruebas fueron realizadas a 25°C y se utilizó como combustible H₂.

Para la figura 23 se muestran las curvas de descarga de los catalizadores bimetálicos Pt-Ru en comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Se observa que las densidades de corriente así como los valores de potencia presentan sus mayores valores en todos los catalizadores bimetálicos Pt-Ru que para el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, dando como resultado una mayor actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos debido a la adición del Ru. Para el caso de los catalizadores Pt-Ru, catalizador bimetálico que presenta una mayor potencia es el $[Pt_{67\%} Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ pero ésta es obtenida a una densidad de corriente menor en comparación con los otros dos catalizadores bimetálicos. Para el catalizador bimetálico $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ las densidades de corriente son prácticamente las mismas pero presentan una menor potencia en comparación con el ensamble que contiene $[Pt_{50\%} Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$.

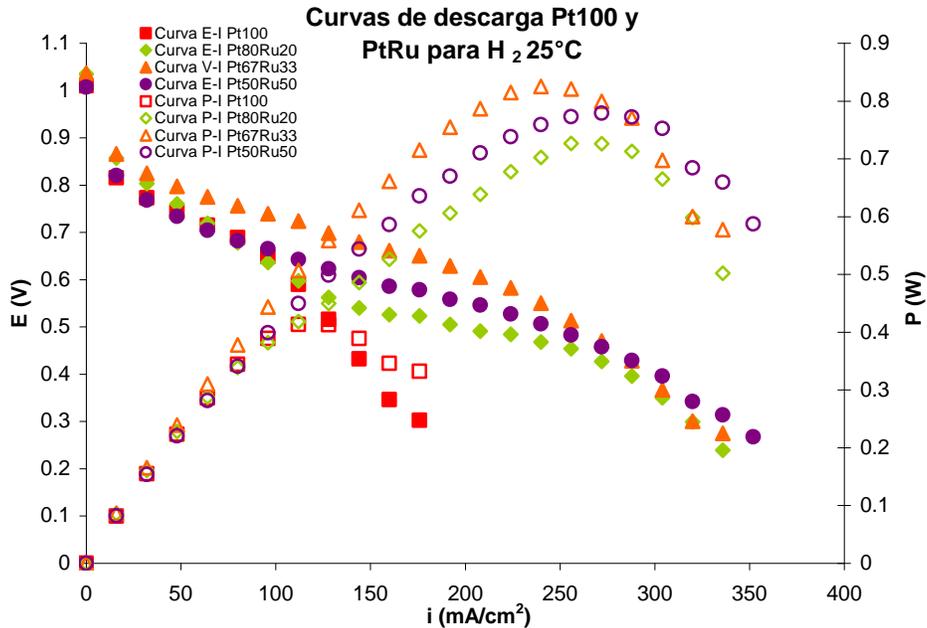


Figura 23.- Comparación de las curvas de descarga $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con los catalizadores bimetálicos Pt-Ru

Las comparaciones de $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo se muestran en la figura 24. Los catalizadores bimetálicos Pt-Mo presentan una mayor potencia y una mayor densidad de corriente en comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$. Para los catalizadores bimetálicos Pt-Mo el que presenta la mayor densidad de corriente y la mayor potencia es el catalizador $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ en comparación con los otros dos ensambles con composiciones que contienen Mo. El ensamble que contiene al catalizador bimetálico $[Pt_{80\%}Mo_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ presenta una densidad de corriente similar al ensamble con el catalizador bimetálico $[Pt_{67\%}Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ pero ésta última composición es la que presenta la menor de las potencias para los ensambles en las curvas V-I.

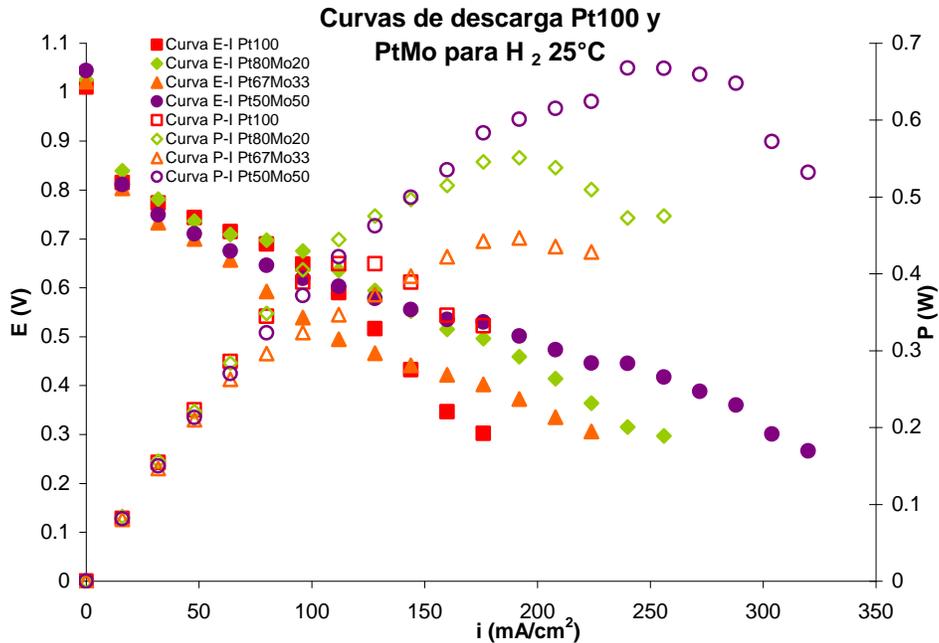


Figura 24.- Comparación de las curvas de descarga $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ con los catalizadores bimetálicos Pt-Mo

Los catalizadores bimetálico Pt-Ru y Pt-Mo son comparados en la figura 25 en donde los mayores valores de potencia y densidad de corriente corresponden a los catalizadores bimetálicos Pt-Ru, teniendo entre ellos al catalizador $[Pt_{67\%}Ru_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$ muy por arriba de los valores obtenidos del catalizador $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ que para los catalizadores Pt-Mo fue el que presentó los mayores valores de densidad de corriente y potencia. Los ensambles que mejor oxidaron al hidrógeno fueron lo que contenían en su capa catalítica las diferentes composiciones de los catalizadores Pt-Ru de acuerdo a los resultados obtenidos.

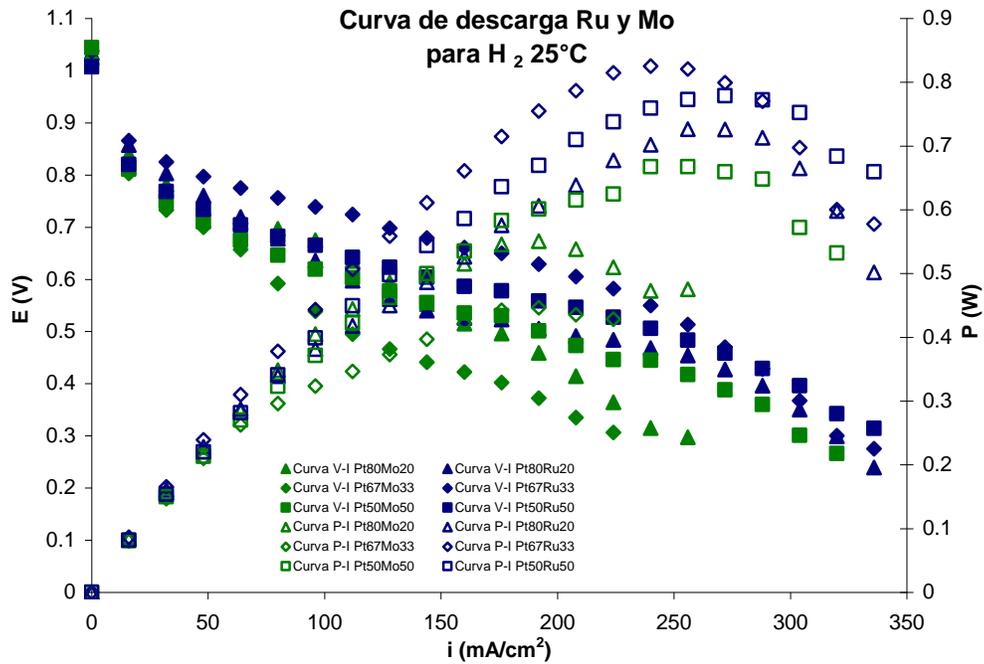


Figura 25.- Comparación de las curvas de descarga entre los catalizadores bimetalicos Pt-Ru y Pt-Mo.

La rápida caída de voltaje y la poca densidad de corriente obtenidos de los ensambles en la monocelda se debe a la baja humedad que presentó el combustible en el H₂, a la temperatura de suministro del combustible (25°C) y a la temperatura de operación de la monocelda.

La siguiente tabla presenta los valores obtenidos de las curvas V-I obtenidas experimentalmente.

MEA	E_o (V)	P max. (W)
1	1.010	0.4130
2	0.327	-
3	0.998	-
4	1.044	0.6675
5	1.021	0.4464
6	1.025	0.5508
7	1.035	0.7264
8	1.037	0.8250
9	1.007	0.7786

Tabla 13.- Parámetros obtenidos.

Los valores de voltaje y de potencia obtenidos durante la experimentación en la monocelda presentan una rápida caída y valores bajos de potencia respectivamente. Esto se puede deber a que durante la creación de las MEA's existieron algunos problemas con la adherencia membrana-electrodo, ya que los GDL's se despegaron de la membrana pero la capa catalítica no se despegó de ella, debido a que al realizar las pruebas de impedancia los ensambles fueron calentadas a tal punto que se presentó la deshidratación de las membranas haciéndolas rígidas. Una vez que se rehidrataron las membranas, los GDL's despegaron en su lugar sobre la capa catalítica se procedió a realizar nuevamente el "sandwich" en la prensa caliente haciendo que la capa catalítica se compactara cada vez mas. Por esta razón no se pudieron realizar las curvas V-I con metanol como combustible y se optó por hacerlas con hidrógeno ya que ésta molécula es de menor tamaño y podía pasar por la capa catalítica compactada en exceso. Lo anterior se presentó para todas las membranas creadas ya que no se esperaba la deshidratación total de estas durante las pruebas de impedancia.

Se podría pensar que la composición de las tintas generadas pudo haber influenciado el transporte de los protones de la capa catalítica hacia la membrana de Nafion por no haber formulado de manera adecuada la cantidad de Nafion sólido en la capa catalítica, bloqueando los sitios activos del catalizador y disminuyendo la oxidación del metanol pero no fue así, ya que de igual manera los cátodos comerciales que se utilizaron se despegaron de la membrana al igual que los ánodos creados. Con esto se descarta una mala formulación de las tintas catalíticas.

3.3.- Caracterización física

3.3.1.- Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 26 muestra la micrografía para el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ donde se observa que las partículas oscuras y redondeadas son el platino depositado sobre los nanotubos de carbón de pared simple. El tamaño de las partículas se encuentra alrededor de 20nm de diámetro aproximadamente.

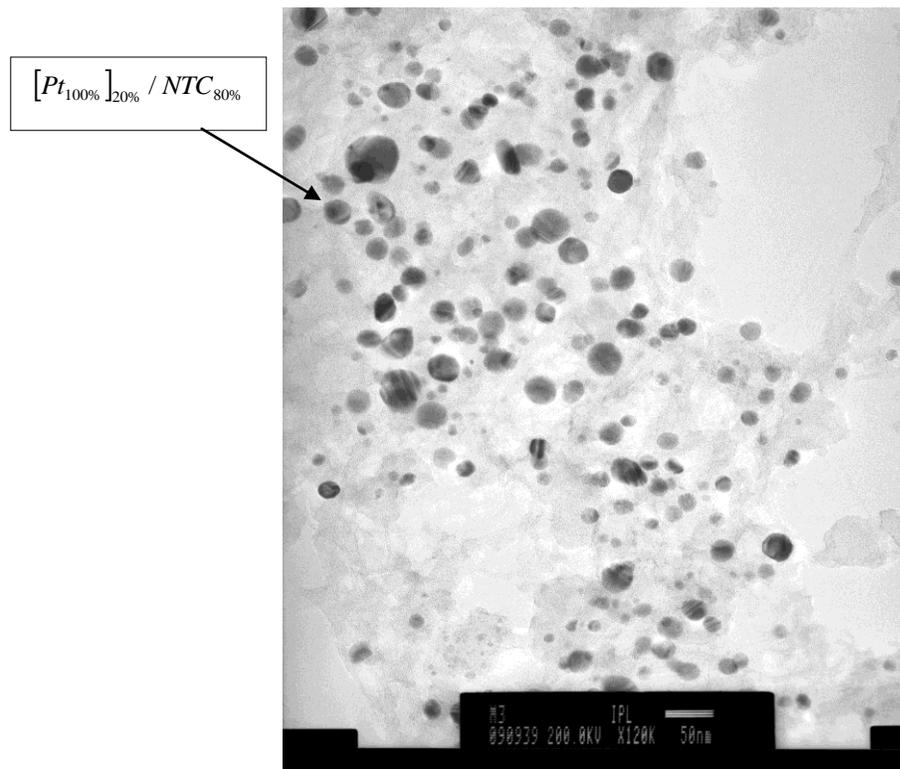


Figura 26.- Micrografía de $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

Para la figura 27 se presenta la micrografía para el catalizador $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ donde se puede observar que las partículas formadas por el catalizador son muy pequeñas, presentan tamaños aproximados de 3nm o menores dando como resultado una gran aglomeración de estas partículas que muchas veces pueden confundirse con una partícula de platino para este tipo de catalizadores.

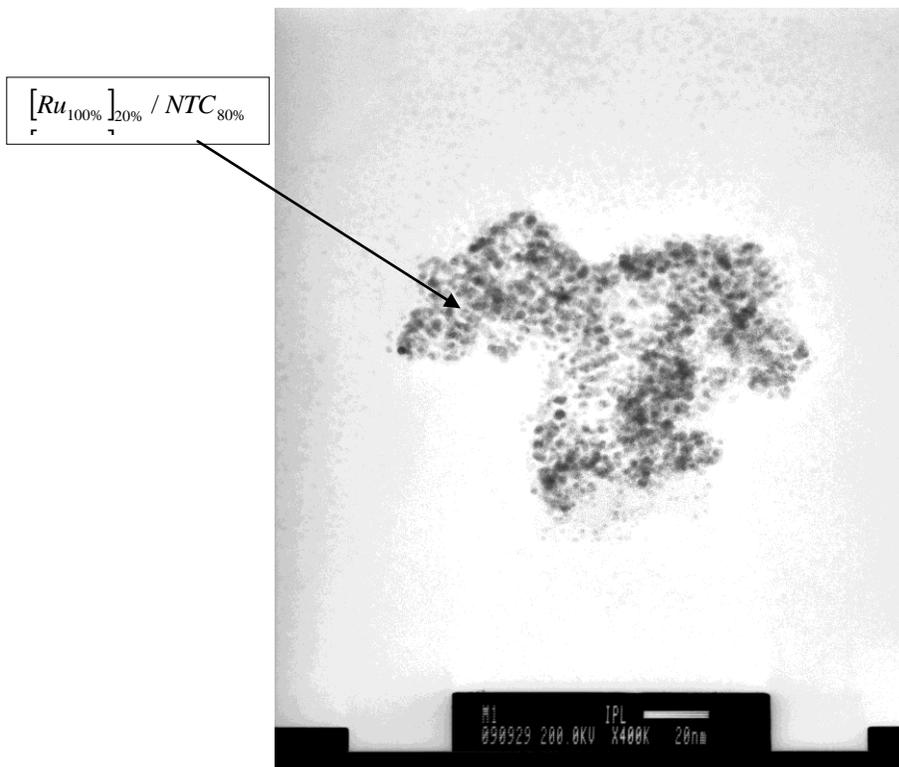


Figura 27.- Micrografía de $[Ru_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

En la figura 28 se muestra la micrografía para el catalizador $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$, en ésta no se pueden observar las partículas debido a que los compuestos formados por el Mo generan manchas sobre el soporte impidiendo que se observen partículas con morfología definida.

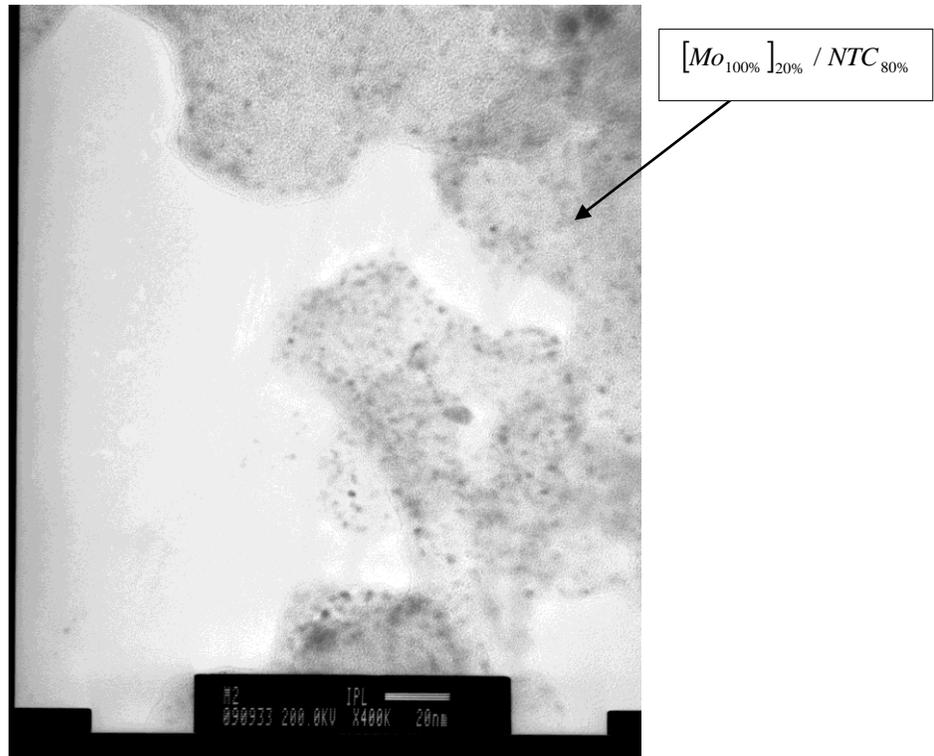


Figura 28.- Micrografía de $[Mo_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.

La figura 29 muestra la micrografía para el catalizador $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ donde se observan las partículas de Pt las cuales son las que presentan el mayor tamaño en ésta y las partículas de Ru que son las de menor tamaño, todo eso soportado sobre nanotubos de carbón de pared simple. Las pequeñas partículas de Ru se encuentran alrededor de las partículas grandes que son las de Pt.

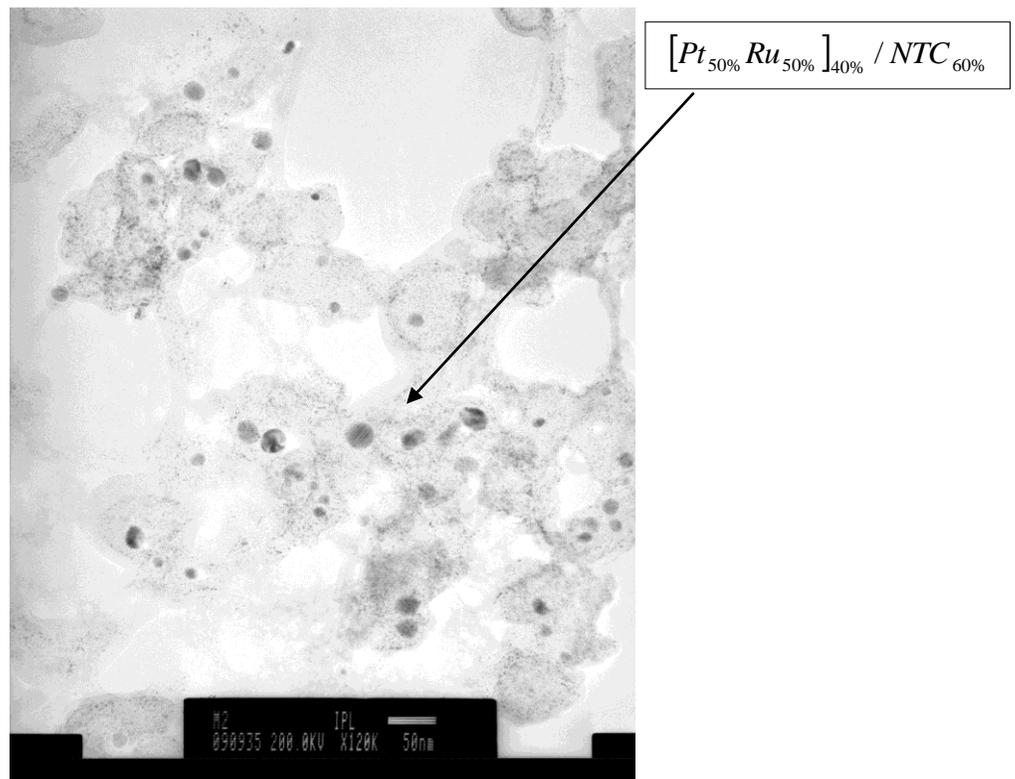


Figura 29.- Micrografía de $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$

En la figura 30 se muestra la micrografía para el catalizador $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ en la cual se observa que las partículas de Pt que son las de mayor tamaño y las partículas de Mo no pueden ser observadas ya que sus compuestos forman una mancha sobre el soporte. El catalizador se encuentra soportado sobre nanotubos de carbón de pared simple.

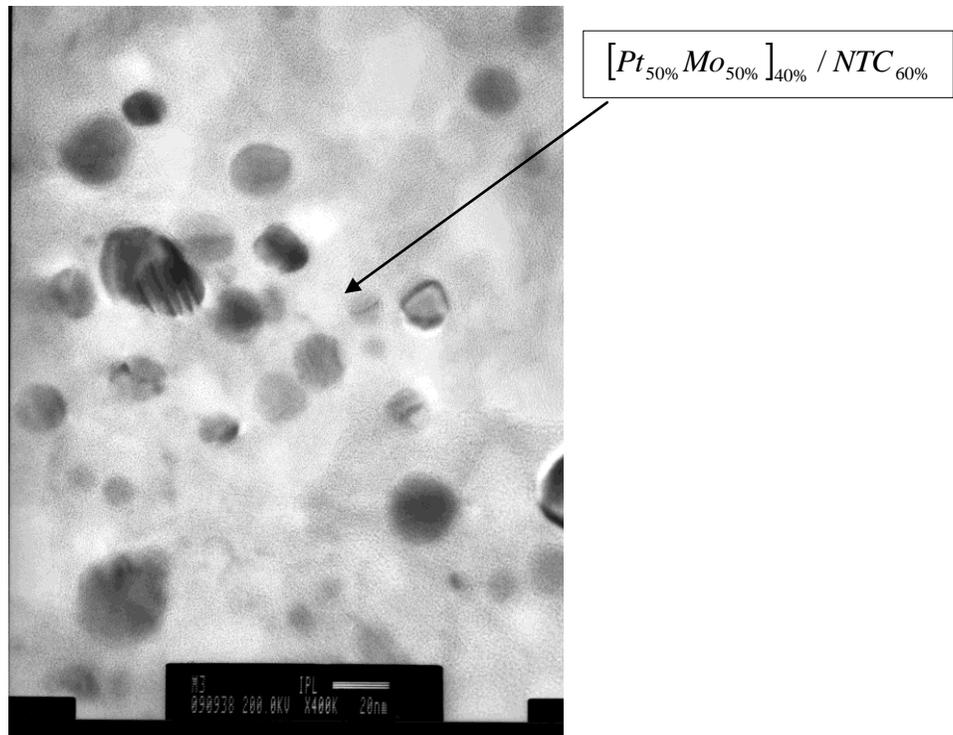


Figura 30.- Micrografía de $[Pt_{50\%}Mo_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$

Las micrografías de los catalizadores bimetálicos presentan morfologías diferentes. Para el catalizador $[Pt_{50\%}Ru_{50\%}]_{40\%} / NTC_{60\%}$ las partículas de Pt se encuentran rodeadas por las partículas de Ru que son de menor tamaño teniendo abundantes zonas donde el agua se puede hidrolizar de acuerdo a las propiedades del Ru teniendo como resultado una mayor cantidad de zonas con oxígeno disponible para llevar a cabo la oxidación total de la molécula de CO a CO₂. Lo anterior se refleja en un aumento en la eficiencia para la oxidación metanol.

En caso contrario, la mancha generada por los compuestos de Mo pueden sobreponerse en las partículas de Pt eliminando zonas activas sobre el catalizador haciendo que la eficiencia para la oxidación del metanol disminuya.

Lo anterior se corrobora con las voltamperometrías cíclicas ya que la mayor actividad catalítica se obtuvo en los catalizadores bimetalicos Pt-Ru.

3.3.2.- Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas para los catalizadores base y los catalizadores bimetalicos son mostrados en la figura 31. Los picos que presentan una mayor intensidad en los difractogramas son los referentes al platino y a los nanotubos de carbón de pared simple en cada una de las muestras analizadas. Los picos de las especies formadas por Ru y Mo no aparecen en los difractogramas, esto se debe a que los espectros del platino y de los nanotubos de carbón de pared simple se traslapan con los picos de las especies de Ru y Mo.

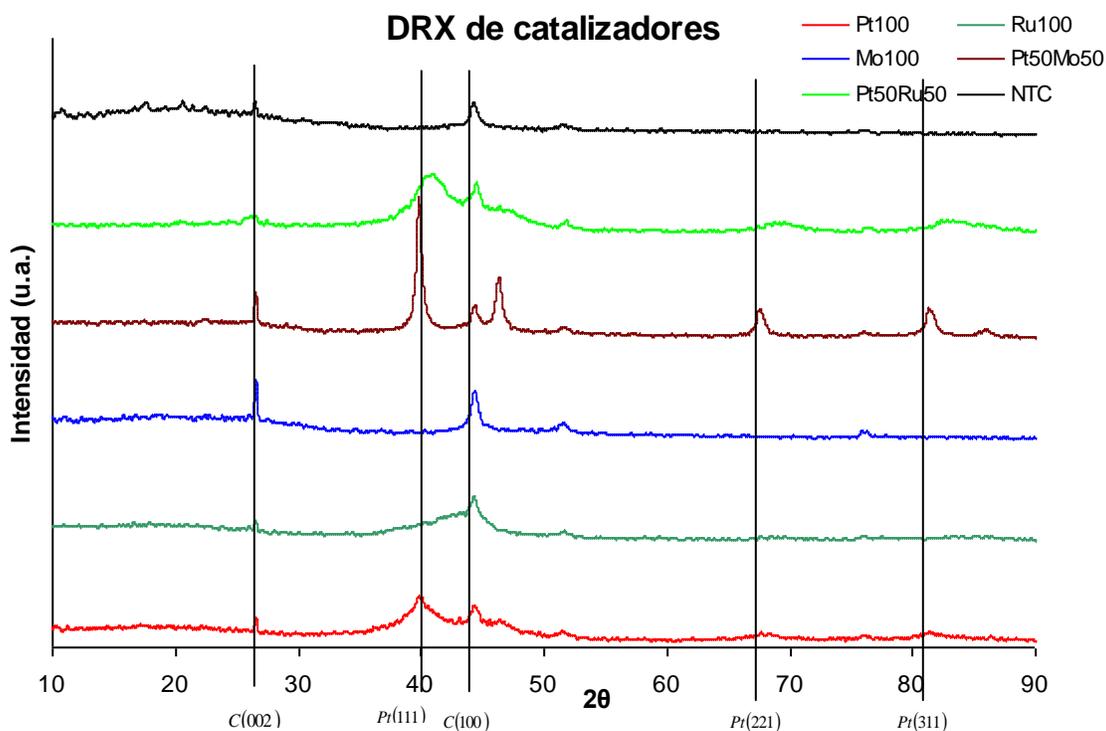


Figura 31.- DRX de los catalizadores sintetizados

4.- Conclusiones

Voltamperometría cíclica

- La adición de un segundo metal, en este caso Ru y Mo, al catalizador base Pt aumenta la actividad catalítica para oxidar al metanol.
- Los catalizadores bimetalicos Pt-Ru y Pt-Mo presentan una mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$.
- Los mejores catalizadores bimetalicos para la oxidación del metanol fueron $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$.
- Los catalizadores Pt-Ru presentan una mayor actividad para oxidar metanol en comparación con los catalizadores Pt-Mo debido a que éstos presentan altos valores de densidad de corriente de oxidación, bajo número de ciclos y tiempos de activación que se reflejan en una mayor actividad catalítica.
- Al aplicar ciclos de potencial en los distintos catalizadores la corriente de los picos de oxidación aumenta con cada ciclo, alcanza un máximo y en los ciclos subsecuentes disminuye. Los catalizadores con mayor actividad son aquellos que alcanzan el máximo en el menor número de ciclos (y por lo tanto en el menor tiempo de activación). En el caso del catalizador Pt/NTC no se alcanza un máximo de corriente en función del número de ciclos, pero este catalizador es el que presenta los menores valores de densidad de corriente. Por esto es posible suponer que el alcanzar un máximo y luego observar un descenso en la corriente se debe a que el metanol en el electrolito se consume y la capa de difusión se hace más grande.

- Los catalizadores bimetálicos Pt-Ru y Pt-Mo hidrolizan en electrolito mejor que el catalizador $[Pt_{100\%}]_{20\%} / NTC_{80\%}$ ya que presentan picos de densidad de corriente de desorción mayores.
- Los mejores catalizadores para la adsorción de protones reflejado con la densidad de corriente de oxidación para la desorción son los catalizadores $[Pt_{80\%} Ru_{20\%}]_{25\%} / NTC_{75\%}$ y $[Pt_{67\%} Mo_{33\%}]_{30\%} / NTC_{70\%}$.

Ensamblajes membrana electrodo

- Los ensambles sintetizados presentaron buenos resultados al ser usados en la oxidación de hidrógeno, y no presentaron actividad alguna como componentes de una celda de combustible de metanol directo. Esto se atribuye a que la estructura de los nanotubos de carbón no permite la percolación de la capa catalítica por una fase líquida. A diferencia de los catalizadores elaborados con carbón Vulcan, los materiales soportados en nanotubos de carbón son de difícil manipulación. El material obtenido es una pasta que se aglomera mucho. La impregnación de estos catalizadores en los difusores de gas fue sumamente complicada. Es por esto que se considera que los resultados negativos al emplear metanol se deben a que el combustible, constituido por metanol y agua en fase líquida no logra atravesar la capa catalítica. Al emplear un combustible gaseoso (H_2) la celda funciona correctamente.
- Los ensambles membrana-electrodo para los catalizadores bimetálicos Pt-Ru presentaron en las curvas V-I las mayores potencias y las mayores densidades de corriente.
- En futuros trabajos se buscará comparar el desempeño de los nanotubos de carbón con el de otros soportes de carbón grafito. En este trabajo se determinó que los materiales elaborados con nanotubos de carbón tienen un alto desempeño en celdas de hidrogeno.

Caracterización física

- Las micrografías de los catalizadores que contienen Ru presentan una morfología definida como pequeñas esferas mostrando gran área superficial. Las partículas de Ru son pequeñas (1 a 5 nm) y en el patrón de difracción de Rayos X no se alcanza a distinguir la forma cristalina del Ru, debido probablemente al pequeño tamaño de estas partículas.
- Las micrografías de los catalizadores que contienen Mo muestran manchas sin morfología definida sobre todo el soporte dando como resultado un posible traslape entre las partículas de Pt y las de Mo. En DRX tampoco es posible determinar la morfología del Mo en estos materiales.

5.- Bibliografía

[1] Boletín informativo, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Ulises Cano Castillo, 1999

[2] Desarrollo de Catalizadores PtMo/C Para La Electro-oxidación de Metanol, Luis Carlos Ordóñez, Tesis doctoral UNAM, 2006

[3] Fuel Cell Handbook (sixth edition), EG&G Technical service, Inc. Science application International Corporation, US Department of energy, office of fossil energy, Margantown, West Virginia. , November 2002

[4] Fuel Cell Technology Handbook, Gregor Hoogers, CRC Press, 2003

[5] Mechanism and electrocatalysis in the DMFC, A. Hamentt

[6] Fuel Cells Fundamentals and Applications By L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming

[7] Introduction to Fuel Cell Technology, Chris Rayment, Scott Sherwin. Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, U.S.A. May 2, 2003

[8] Platinum-Rutenium Catalysts, Manufactured by means of Ion Exchange in Nafion Layers, E. K. Tuseeva, A. A. Mikhailova, O. A. Khazova, V. A. Grinberg, K. D. Kourtakis. Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 41, No. 12, 2005, Pag. 1316-1324.

[9] Electro-oxidation of methanol and ethanol using Pt-Ru/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi. Journal of Power Sources 129 (2004) 121-126.

[10] Improvement of methanol electro-oxidation activity of Pt-Ru/C and PtNiCr/C catalysts by anodic treatment, Min Ku Jeon, Paul J. McGinn. *Journal of Power Sources* 188 (2009) 427-432.

[11] Preparation of supported Pt-Ru/C electrocatalyst for direct methanol fuel cells, Luhua Jiang, Gongquan Sun, Xinsheng Zhao. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2371-2376.

[12] Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation, Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou. *Diamond & Related Materials* 13 (2004) 1764-1770.

[13] Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, M. Watanabe, S. Motoo. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 60, Issue 3, 25 April 1975, Pages 267-273

[14] Electrooxidación de metanol utilizando catalizadores bimetálicos basados en platino, Ocampo Flores Ana Lilia, Cíntora Juárez Daniel, Roquero Tejada Pedro.

[15] CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo, Gabor Samjeské, Hongsen Wang, Thomas Löffler, Helmut Baltruschat. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3681-3692.

[16] Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, L. C. Ordoñez, P. Roquero, P. J. Sebastian, J. Ramírez. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 46-52.

[17] CO oxidation on carbon-supported Pt-Mo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size, L. C. Ordoñez, P. Roquero, P. J. Sebastian, J. Ramírez. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3147-3153.

- [18] Electrochemical properties of composite materials based on platinum modified with molybdenum compounds, V. V. Kuznetsov, A. A. Kalinkina, T. V. Pshenichkina. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, No. 7. pp. 776-781.
- [19] CO tolerance on Pt-Mo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method, Elisabete I. Santiago, Giuseppe A. Camara, Edson A. Ticianelli. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3527-3534.
- [20] CO oxidation on Platinum-Molybdenum electrodes, A. A. Mikhailova, A. A. Pasynskii, Zh. V. Dobrokhotova, V. A. Grinberg, O. A. Khazova. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, Vol. 44, No. 3. pp. 303-312.
- [21] Effect of carbon substrate minerals as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells, Eunjoo Yoo, Tatsuhiro Okada, Tokushi Kizuka, Junji Nakamura. *Journal of Power Sources* (2008).
- [22] Carbon nanotube supported Pt electrodes of methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes, Gang Wu, Bo-Qing Xu. *Journal of Power Sources* 174 (2007) 148-158.
- [23] Synthesis and electro-catalytic activity of methanol oxidation on nitrogen containing carbon nanotubes supported Pt electrodes, T. Maiyalagan. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2008) 286-295.
- [24] Fabrication and electrochemical activity of carbon nanotubes decorated with Pt-Ru nanoparticles in acid solution, Chien-Te Hsieh, Yun-Wen Chou, Wei-Yu Chen. *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 233-240.

[25] Carbon nanotubes embedded with nanoparticles an methanol fuel cell electrocatalysts, Chien-Te Hsieh, Jia-Yi Lin, Shu-Ying Yang. *Physica E* 41 (2009) 373-378.

[26] Pt and Ptu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation, Zhaolin Liu, Xing Yi Ling, Bing Guo. *Journal of Power Sources* 167 (2007) 272-280.

[27] Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition, King-Tsai Jeng, Chun-Chien Chien, Ning-Yih Hsu. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 97-104.

[28] Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties, S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Editorial Wiley-VCH 2004

[29] Understanding Carbon Nanotubes for Basic to Applications, A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J. P. Salvetat. Editorial Springer 2006.

[30] Physical Properties of Carbon Nanotubes, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Editorial Imperial College Press 1998.

[31] Preparation of supported Pt-Ru/C electrocatalyst for direct methanol fuel cell, Luhua Jiang, Gongguan Sun Xinsheng Zhao. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2371-2376.

[33] Fabrication and impedance studies of DMFC anodes incorporated with CNT-supported high-metal-content electrocatalyst, King-Tsai Jeng, Chun-Ching Chien, Ning-Yih Hsu. *Journal of Power Sources* 164 (2007) 33-41.

[33] Highly active Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation, Zhiming Cui,

Changpeng Liu, Jianhui Liao, Wei Xing. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7807-7811.

[34] Pt and Pt-Ru nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation, Zhaolin Liu, Xing Yi Ling, Bing Guo, Liang Hong, Jim Yang Lee. *Journal of Power Sources* 167 (2007) 272-280.

[35] Improvement of methanol electro-oxidation activity of Pt-Ru/C and PtNiCr/C catalysts by anodic treatment, Min Ku Jeon, Paul J. McGinn. *Journal of Power Sources* 188 (2009) 427-432.

[36] Characterization and enhancement of carbon nanotubes-supported Pt-Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cell applications, Ning-Yih Hsu, Chun-Ching Chein, King-Tsai Jeng. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 196-203.

[37] Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium, D.M. Dos Anjos, K.B. Kokoh, J.M. Léger, A.R. De Andrade, P. Olivi, G. Tremiliosi-Filho. *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:1391-1397.

[38] Electrochemical properties of cation-exchange membranes based on polysulfones, Ethel Pacheco, Francisco J. Fernandez-Carretero. Vicente Compañ, Evaristo Riande. *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (12) (2008)

[39] Influence of polyaniline intercalations on the conductivity and permselectivity of perfluorinated cation-exchange membranes, V. Compañ, E. Riande, F.J. Fernandez-Carretero, N.P. Berezina, A.A.-R. Sytcheva. *Journal of Membrane Science* 318 (2008) 255-263.

[40] Hybrid ion exchange membranes for fuel cells and separation processes, F.J. Fernandez-Carretero, V. Compañ, E. Riande. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 68-76.