



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Estudio de las propiedades catalíticas de nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C para la reacción de reducción de oxígeno.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

MIRIAM MARISOL TELLEZ CRUZ

ASESOR: DR. OMAR SOLORZA FERIA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis.**

Estudio de las propiedades catalíticas de nanopartículas de Y(OH)3 decorado con Pt soportado sobre C para la reacción de reducción de oxígeno.

Que presenta la pasante: **Miriam Marisol Tellez Cruz**
Con número de cuenta: **409091663** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Mayo de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dra. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo	
SECRETARIO	Dra. Esther Agacino Valdés	
1er. SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	
2do. SUPLENTE	M.C. Claudia Elena Rivera Enríquez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

Agradecimientos

A la UNAM por formarme y permitirme realizar mis estudios de licenciatura.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por la infraestructura proporcionada para realizar mi tesis de licenciatura.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada como ayudante de SNI-3.

Al Dr. Omar Solorza Feria por darme la oportunidad de realizar esta tesis en su laboratorio, por compartir sus conocimientos y mostrarme su calidad humana.

A la honorable comisión revisora de tesis: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, Dra. Ma. Del Rosario Rodríguez Hidalgo, Dra. Esther Agacino Valdés, Dr. Alejandro Solano Peralta y M.C. Claudia Elena Rivera Enríquez por enriquecer esta tesis con sus comentarios y recomendaciones.

Al Ing. Sebastián Citalán por su asesoría en el uso del potencióstato PARSTAT y al Ing. Andrés Rodríguez por su asesoría en el uso del potencióstato AUTOLAB, utilizados en la caracterización electroquímica. Al Dr. Luis Lartundo Rojas por su apoyo en el análisis de EFX. Al M.C. Marco Antonio Leyva Ramírez por su asesoría en el análisis de DRX. Marco gracias por tus consejos, paciencia y enseñanzas.

Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica, por los equipos proporcionados para la caracterización física de las nanopartículas.

A mis compañeros, pero sobre todo amigos del laboratorio, en especial a Fernando, Heriberto, Dra. Hilda, Dra. Lupita y Claudia Ramírez por compartir sus conocimientos y por su apoyo siempre.

A Daniel Luizet Castro Ramos por ser el amigo incondicional con el que se puede debatir de ciencia y un poco más.

*Gracias especialmente a mi madre **Margarita Cruz Juárez** por su apoyo emocional, su confianza en mí, por levantarme cuando me sentía vencida y sus sabias palabras: “Aquí las cosas se hacen bien o no se hacen, pero como aquí no hay de que no se hacen, pues se hacen bien”, a mi hermano **Oscar Tellez Cruz** por sus palabras, su cariño y no dejarme caer nunca, cada palabra y cada abrazo fueron indispensables y a **Miguel Adrian Padilla Islas** por su amoroso apoyo incondicional, Adrian eres mi soporte, mi Químico favorito para debatir, gracias amor. Sin ustedes esto habría sido imposible.*

¡Muchas gracias a todos!

Del presente trabajo de tesis se obtuvo la publicación:

Y-OH-decorated-Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction

En el International Journal of Hydrogen Energy

Índice

<i>Resumen</i>	1
<i>Lista de abreviaturas y símbolos</i>	3
<i>Índice de Figuras</i>	5
<i>Índice de tablas</i>	6
<i>Introducción</i>	7
<i>Capítulo I. Marco Teórico</i>	10
1.1 <i>El sector energético y su repercusión en la sociedad</i>	10
1.2 <i>Celdas de combustible</i>	14
1.2.1 <i>Clasificación de las celdas de combustible</i>	17
1.2.1.1 <i>Tipo de electrólito</i>	17
1.2.1.2 <i>Temperatura de trabajo</i>	25
1.2.1.3 <i>Tipo de ion transferido</i>	26
1.2.1.4 <i>Tipo de reactivos usados</i>	27
1.2.2 <i>Componentes de una celda de combustible de intercambio protónico</i>	29
1.3 <i>Catalizadores</i>	33
1.3.1 <i>Tipos de electrocatalizadores</i>	34
1.3.2 <i>Electrocatalizadores de nanopartículas de platino</i>	35
1.3.3 <i>Electrocatalizadores de aleaciones de platino</i>	38
1.3.4 <i>Electro catalizadores tipo decorado o núcleo-coraza</i>	41
1.3 <i>Reacciones de oxidación-reducción en una celda de combustible</i>	46
1.3.1 <i>Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)</i>	46
1.3.2 <i>Reacción de reducción de oxígeno (RRO)</i>	47
1.4 <i>Materiales soportes</i>	48
<i>Hipótesis</i>	52
<i>Objetivos</i>	52
<i>Capítulo II. Metodología</i>	53
2.1 <i>Síntesis del material catalítico Y(OH)₃ decorado con Pt soportado sobre C</i>	53
2.1.1 <i>Funcionalización del soporte Carbón Vulcan XC-72R</i>	53
2.1.2 <i>Síntesis de las nanopartículas de Y(OH)₃ decorado con Pt mediante el método de crecimiento por semilla soportado sobre C</i>	54

2.2	Caracterización fisicoquímica del catalizador	55
2.2.1	Difracción de rayos X de polvos.....	55
2.2.2	Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	56
2.2.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFX)	56
2.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	57
2.2.5	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX)	57
2.3	Caracterización electroquímica.....	58
2.3.1	Limpieza de la celda electroquímica y electrodo de trabajo	58
2.3.2	Preparación de la tinta catalítica y la película delgada	58
2.3.3	Voltamperometría cíclica	60
2.3.4	Electro-oxidación de monóxido de carbono.....	60
2.3.5	Voltamperometría lineal (VL)-Curvas de polarización	61
<i>Capítulo III. Resultados y Análisis de resultados</i>		62
3.1	Caracterización física.....	62
3.1.1	Difracción de rayos X de polvos	62
3.1.2	Espectroscopia de infrarrojo	65
3.1.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	66
3.1.4	Microscopía electrónica de transmisión	70
3.1.5	Microscopía electrónica de barrido.....	71
3.2	Caracterización electroquímica.....	73
3.2.1	Voltamperometría cíclica	73
3.2.2	Electro-oxidación de monóxido de carbono.....	75
3.2.3	Voltamperometría lineal-Curvas de polarización	77
<i>Conclusiones.....</i>		83
<i>Anexos</i>		85
A.	<i>Factores que modifican la actividad catalítica de platino</i>	85
	Tamaño de partícula	85
	Orientación de los planos cristalinos.....	86
	Efecto ligante.....	87
	Efecto geométrico.....	87
B.	<i>Método de síntesis de nanopartículas metálicas</i>	88

Descomposición térmica	88
Sonoquímica.....	89
Vía microondas.....	90
Molienda mecánica.....	91
Reducción química.....	92
<i>Bibliografía</i>	<i>94</i>

Resumen

En el presente trabajo de tesis se reportan los resultados de la síntesis, caracterización fisicoquímica y evaluación electroquímica de nanopartículas de hidróxido de itrio decorado con átomos de platino soportado sobre Carbón Vulcan (XC-72), utilizado como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.

En lo relativo a la síntesis del catalizador, los núcleos nanométricos fueron obtenidos mediante la reducción coloidal de la sal de cloruro de itrio (YCl_3) con borohidruro de sodio ($NaBH_4$), utilizando etanol como solvente y bromuro de tetrabutil amonio como agente controlador de tamaño. Posteriormente los núcleos de hidróxido de itrio fueron decorados con átomos de platino mediante la técnica de crecimiento mediante semilla, para lo que se utilizó hexacloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6) en medio acuoso. Además, se realizó la funcionalización del Carbón Vulcan XC-72 utilizado como soporte mediante tratamiento oxidativo con ácido nítrico, que fue utilizado como material soporte de las nanopartículas.

El catalizador fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes. Mediante esta técnica fue posible demostrar la presencia de platino en el catalizador. Se utilizó espectroscopia de infrarrojo (FTIR), para demostrar la presencia de hidróxido de itrio ($Y(OH)_3$) en el núcleo de las nanopartículas del catalizador. Asimismo, con el objetivo de corroborar el compuesto de itrio presente en el núcleo de las nanopartículas se utilizó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EPF), con la que se corroboró que la fase mayoritaria en las nanopartículas era el $Y(OH)_3$, además de una pequeña contribución de óxido de itrio, Y_2O_3 . El análisis de la morfología y el tamaño de partícula se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). El catalizador presentó una morfología cubo-octaédrica con un tamaño promedio de 2 nm. La cuantificación de los elementos que forman las nanopartículas (análisis elemental) del catalizador se realizó mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), obteniendo una composición del 81% en peso para el itrio y 19% en peso de platino, proporciones muy cercanas a 80% en peso de itrio y 20 % en peso de platino propuestas en la síntesis.



La caracterización electroquímica se realizó mediante voltamperometría cíclica en ácido perclórico 0.1 M en una celda de tres electrodos para observar el comportamiento electroquímico del catalizador y se encontró que éste presentaba un perfil con características similares a las que presenta el catalizador de Pt/C comercial (Pt E-TEK®, usado como referencia). Para la evaluación del área electroquímicamente activa (AEA) se utilizó la técnica de electro-oxidación de CO, en la que se obtuvo un AEA de $66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ligeramente superior al valor del Pt/C comercial ($63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Además, con el objetivo de estudiar la actividad y los parámetros cinéticos del catalizador se realizó la técnica de disco rotatorio y se determinaron las actividades del catalizador, obteniendo valores de actividad específica de $0.22 \text{ mA cm}^{-2}\text{Pt}$ y de $0.21 \text{ mA cm}^{-2}\text{Pt}$ del Pt/C, mientras que la actividad másica fue del doble del valor obtenido con Pt/C, es decir, 0.37 A mgPt^{-1} y 0.18 A mgPt^{-1} respectivamente. Finalmente, a partir de la gráfica de Koutecky-Levich se dedujo que el mecanismo de reacción de la RRO se lleva de manera mayoritaria mediante una vía de $4e^-$, lo que se traduce en la formación directa de agua.

Lista de abreviaturas y símbolos

a_{Pt}	Parámetro de celda del platino másico
a_{coraza}	Parámetro de celda del platino en la superficie
AE	Actividad específica
AM	Actividad másica
AEA	Área electroquímicamente activa
B	Pendiente de Koutecky-Levich
CCA	Celda de combustible alcalina
CCAF	Celda de combustible de ácido fosfórico
CCCF	Celdas de combustible de carbonatos fundidos
CCMD	Celda de combustible de metanol directo
CCMIP	Celdas de combustible con membrana de intercambio protónico
CCOS	Celdas de combustible de óxidos sólidos
DRX	Difracción de rayos X
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
EDR	Electrodo de disco rotatorio
EFX	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
EME	Ensamble membrana electrodo
ERH	Electrodo de referencia de hidrógeno
F	Constante de Faraday
Fcc	Cubica centrada en las caras
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo
GEI	Gases de efecto invernadero
ICDD	International Center for Diffraction Data
J	Densidad de corriente medida
J_f	Densidad de corriente de difusión en la película delgada
J_k	Densidad de corriente cinética

J _L	Densidad de corriente límite
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
NTCPS	Nanotubos de carbono de pared simple
NTCPM	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PDF	Powder Diffraction File, Archivo de difracción de polvos
R	Constante de los gases ideales
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
Rpm	Revoluciones por minuto
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
TFD	Teoría de funcionales de la densidad
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría lineal

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de combustibles para generación de electricidad en México durante el 2013.....	10
Figura 2. Consumo de combustibles para producción de electricidad en 2014 para países de la OCDE	11
Figura 3. Proyecciones relativas a la fuente de energía para generación de electricidad a nivel mundial 2008-2035	12
Figura 4. Emisión de GEI en México asociados al consumo de combustibles por tipo de energético.....	12
Figura 5. Consumo final de energía por sector en 2013 de países de la OCDE	13
Figura 6. Esquema de las partes de una celda de combustible de hidrógeno	15
Figura 7. Sir William Robert Grove (1811- 1896) Padre de las celdas de combustible	16
Figura 8. Esquema representativo de una celda de combustible alcalina	18
Figura 9. Esquema representativo de una celda de combustible de ácido fosfórico.....	20
Figura 10. Esquema representativo de una celda de combustible polimérica	22
Figura 11. Esquema representativo de una celda de carbonatos fundidos.....	23
Figura 12. Esquema representativo de una celda de óxidos sólidos	25
Figura 13. Esquema representativo de un arreglo de celda de combustible	29
Figura 14. Arreglo de celdas, formados de unidades de platos bipolares y ensamble membrana electrodo y electrodos.....	30
Figura 15. Estructura de la membrana de Nafion	30
Figura 16. Estructura idealizada de un catalizador sobre el soporte [36]	31
Figura 17. Micrografías de papel de carbón comercialmente disponible [41].....	32
Figura 18. Plato bipolar de grafito son diseño de grafito [41].....	33
Figura 19. Micrografía de catalizador de platino E-TEK® [48]	36
Figura 20. Micrografía de catalizador de nanopartículas de platino al 30% en peso sobre matriz de carbón tipo Ketjenblack [50].	37
Figura 21. Contribución porcentual al costo total por elemento constituyente de una celda de combustible polimérica [53].	38
Figura 22. Representación esquemática de algunos posibles patrones de mezclado: a) núcleo-coraza, b) Subcúmulos segregados, c) subcúmulos mezclados d) Estructura de tres capas tipo cebolla.....	39
Figura 23. Diferentes nanopartículas núcleo coraza: a) esféricas concéntricas, b) hexagonales, c) multi núcleo cubiertas de una sola coraza, d) tipo cebolla o nano-matrioshka, e) núcleo móvil en coraza hueca	42
Figura 24. Número de trabajos publicados por año relacionados con nanopartículas núcleo coraza entre 2001 y 2012 [64].....	42
Figura 25. Esquema de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza Co@Au@Pt [26].....	44
Figura 26. Micrografías representativas del proceso de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza NiPt@Pt [76]	46
Figura 27. Micrografía representativa de Carbón Vulcan XC-72R [78]	49
Figura 28. Esquema de nanotubo de pared simple (izquierda) y multipared (derecha). Micrografía representativa NTCPM y NTCPS [81]	50
Figura 29. Micrografía representativa grafeno de monocapa, bicapa y tricapa respectivamente [83].....	51
Figura 30. Esquema representativo de la funcionalización del Carbón Vulcan [Modificada de [85].....	54
Figura 31. Portamuestras para difracción de rayos X.....	55
Figura 32. Pastillas de KBr con nanopartículas de Y(OH) ₃	56
Figura 33. Rejilla de cobre con cobertura de Carbón	57
Figura 34. Dispersión del catalizador por baño ultrasónico	58
Figura 35. Electrodo de trabajo	59
Figura 36. Película delgada de catalizador vista mediante microscopio óptico.....	59

Figura 37. Montaje para experimentos electroquímicos.....	60
Figura 38. Difractograma del catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C	63
Figura 39. Ajuste Le Bail del catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C	64
Figura 40. Espectro de infrarrojo de nanopartículas $Y(OH)_3$	66
Figura 41. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de Y3d.....	67
Figura 42. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de Pt4f.....	68
Figura 43. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de C1s	69
Figura 44. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de O1s	69
Figura 45. a) Micrografía de baja resolución, b) Micrografía de alta resolución, c) histograma de la distribución del diámetro de las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt	70
Figura 46. A) Micrografía de MET de baja resolución y línea de análisis, B) EDX del catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt	71
Figura 47. A) Micrografía de electrones secundarios, B) Mapeo de itrio, C) mapeo de platino, D) mapeo de oxígeno	72
Figura 48. Comparación de voltamperogramas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (E-tek®, línea continua).....	74
Figura 49. Comparación del pico de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (E-tek®, línea continua) en la electro-oxidación de CO	76
Figura 50. Curvas de polarización para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C a 400, 900, 1600 y 2500 rpm.....	77
Figura 51. Curvas de polarización para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (línea continua) a 1600 rpm	78
Figura 52. Gráfica de Tafel	81
Figura 53. Gráfica de Koutecky-Levich	82
Figura 54. Dependencia de la actividad másica (cuadrados rojos) y la actividad específica (diamantes azules) con el tamaño de partícula [120].....	86
Figura 55. Esquema de la influencia de la morfología de la superficie en la cinética de la RRO. Superficies de Pt_3Ni (hkl) medidas en $HClO_4$ 0.1 M comparadas con superficies de Pt (hkl) correspondientes [122]	87
Figura 56. Esquema representativo de síntesis asistida por ultrasonido [124]	89
Figura 57. Esquema representativo de síntesis asistida por microondas [126].....	91
Figura 58. a) Molino planetario b) Esquema del interior del vial de molienda [127]	92

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características principales [37].....	28
Tabla 2. Cuantificación por EDX de Y y Pt en el catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt	72
Tabla 3. Valores de actividad específica y másica	80

Introducción

Actualmente existe una urgente preocupación por la búsqueda de recursos energéticos o formas de conversión energética que permita reemplazar la quema de combustibles fósiles, tales como la gasolina o el diésel [1], ya que además de que el consumo de energía se ha multiplicado en más de cien veces desde la época industrial [2], los problemas de contaminación a nivel mundial, resultado de la utilización de dichas fuentes de energía, han provocado graves problemas ambientales tal como el calentamiento global [3]. Una de las alternativas más prometedoras para resolver dichos problemas es el desarrollo de la tecnología de las celdas de combustible [4] y así dar paso a la economía del hidrógeno, es decir, un modelo económico-energético basado en el uso del H_2 , cuya implementación lleva más de 15 años de manera intensa [5].

Las celdas de combustible para aplicaciones móviles, estacionarias y de transporte ofrecen las siguientes ventajas: altas eficiencias (resultado de la conversión directa de la energía química en energía eléctrica), bajas emisiones contaminantes (comparadas con los motores de combustión interna) y seguridad energética (al eliminar la dependencia del petróleo como combustible) [6]. Dentro de los diversos tipos de celdas de combustible, las de intercambio protónico (CCMIP) son las que mayor atención han captado para aplicaciones portátiles, electrónicas y automotrices [7] debido a su baja temperatura de operación (entre 50 y 100 °C) [8]. Otra de las grandes ventajas que ofrecen las CCMIP es el hecho que éstas no producen emisiones de gases contaminantes, cuando usan hidrógeno gaseoso como portador energético y aire como agente oxidante [3].

A pesar de lo anterior, las CCMIP enfrentan tres grandes retos que limitan su amplia comercialización los cuales son: el desempeño, el costo, y la durabilidad. El desempeño se ve disminuido principalmente debido a que la reacción de reducción de oxígeno (RRO), que se lleva a cabo en el cátodo, es al menos seis ordenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), que ocurre en el ánodo [9, 10]. Por lo anterior es necesario el uso de un material catalítico que acelere dicha reacción. El platino es el elemento catalítico más activo de toda la tabla periódica para esta reacción, por lo tanto, ha sido ampliamente utilizado como catalizador para la RRO. Sin embargo, debido a su poca abundancia en el



planeta provoca que su costo sea elevado, por lo que el catalizador se vuelve un componente caro, y este hecho deja en desventaja económica a las celdas de combustible frente a las tecnologías convencionales [11]. En lo que respecta a la durabilidad existen principalmente dos componentes que se ven afectados por este problema: la membrana de intercambio protónico y los catalizadores [12, 13]

En respuesta a los tres retos descritos previamente, se han desarrollado varias estrategias para tratar de resolver dichos problemas. En cuanto a los esfuerzos para mejorar el desempeño de la celda, existen numerosos trabajos de síntesis de catalizadores como lo son las aleaciones bimetálicas y trimetálicas basadas en Pt por ejemplo las Pt-M y Pt-M-M (M=Pt, Cu, Ni, Y, Co, Fe, Mn, Cr, etc.) [14- 20], en las cuales el objetivo fue disminuir la cantidad de platino presente en los catalizadores. En años recientes, una de las aleaciones que está cobrando gran importancia como catalizador es el Pt-Y, ya que se ha mostrado actividad catalítica muy destacada para la RRO [17]. Sin embargo, las aleaciones de Pt-Y han sido poco estudiadas. En el trabajo de Yoo y colaboradores [17] se reportó que el material de Pt₇₀Y₃₀ muestra una actividad de más de 80 veces la actividad del platino comercial.

Además de la síntesis de catalizadores en forma de aleaciones, una de las estrategias más atractivas son las estructuras tipo núcleo-coraza M@Pt (M= Co, Ni, Cu, Pd, Mo, Fe) [21- 29], debido a que no solo disminuye la cantidad de platino en el catalizador, sino que también optimizan su utilización. En estas estructuras se enriquece la superficie de los metales no nobles con átomos de platino. Estos materiales han mostrado una marcada mejora en la actividad hacia la RRO en comparación con las nanopartículas de platino puro. Los esfuerzos anteriormente mencionados han resultado también en una disminución del costo del catalizador ya que una parte del platino en el catalizador es remplazada por algún metal de menor costo, generalmente de transición.

Por dicha razón se propuso el estudio de la síntesis de nanopartículas Y(OH)₃ decoradas con átomos de Pt, Y: Pt (relación de 80: 20% en peso) soportadas en Carbón Vulcan, para su aplicación como catalizador en la RRO en medio ácido. Además, se realizó la comparación de la actividad catalítica del material con respecto de un catalizador comercial de Pt/C (Pt E-TEK®).

El presente trabajo de investigación consta de tres capítulos. En el Capítulo I, se detallan todos los conceptos utilizados en la investigación de lo general a lo particular, describiendo los tipos de celdas de combustible existentes, destacando las de intercambio protónico y sus componentes. Además, se revisan los materiales catalíticos reportados en la literatura (materiales monometálicos y aleaciones), así como sus características físicas y electroquímicas. Se describe la cinética y las semirreacciones de la Reacción de Reducción de Oxígeno y la Reacción de Oxidación de Hidrógeno.

En el Capítulo II se reporta la metodología utilizada para la síntesis de las nanopartículas del catalizador y el tratamiento realizado al carbón utilizado como soporte físico de las nanopartículas. También se detalla la metodología de preparación y las condiciones de operación de los equipos para la caracterización física del catalizador. Finalmente, se describe el procedimiento de limpieza de la celda electroquímica, así como la preparación de la tinta catalítica utilizada para evaluar la actividad del catalizador.

El Capítulo III presenta como contenido el análisis y discusión de los resultados obtenidos de cada una de las pruebas realizadas tanto físicas como electroquímicas. Para la caracterización física se analiza el difractograma, el espectro de infrarrojo, los espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X, las micrografías de microscopía de transmisión y los mapeos obtenidos mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X del material sintetizado. Además, se discuten los voltamperogramas y las curvas de polarización obtenidas mediante la técnica de disco rotatorio con película delgada para el material sintetizado y para el platino comercial utilizado como referencia.

Finalmente se presenta una sección de conclusiones generales y particulares.

Capítulo I. Marco Teórico

1.1 El sector energético y su repercusión en la sociedad

Hoy en día en el panorama energético, la energía se ha convertido en una problemática sociopolítica fundamental. El consumo energético se ha multiplicado más de cien veces desde la era industrial existiendo grandes desigualdades entre las diferentes zonas geográficas, dicho de otra forma, existen países con alto grado de desarrollo económico, mientras que otros países poseen un bajo grado, esto se debe a que si su capacidad de generación de energía es limitada su desarrollo también se verá limitado. [2].

La energía es fundamental en nuestra vida diaria ya que está íntimamente relacionada con los requerimientos actuales del hombre, por ejemplo, en el transporte o la comunicación y sin ella, difícilmente podríamos imaginarnos los niveles de progreso que el mundo ha alcanzado.

En la figura 1 se muestra como en 2013 el consumo de petróleo en México fue muy superior comparado con el consumo de energías renovables, ya que incluso la suma de todos los tipos de energías renovables representan solo el 6.6%, lo anterior aun cuando estas causan daños mucho menores al ambiente [30].

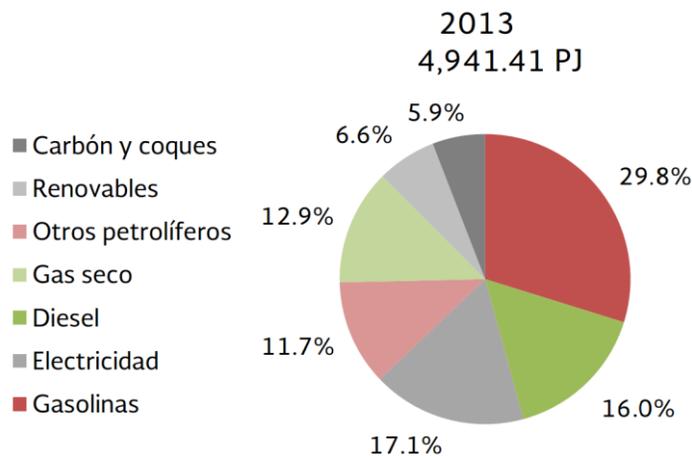


Figura 1. Consumo de combustibles para generación de electricidad en México durante el 2013

La tendencia de consumo de combustibles se mantiene a nivel mundial (países en la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, OCDE), con solo el 9% para la generación de electricidad por parte de las energías renovables, mientras que el 59% es generado mediante combustibles fósiles, como se puede apreciar en la figura 2 [31].

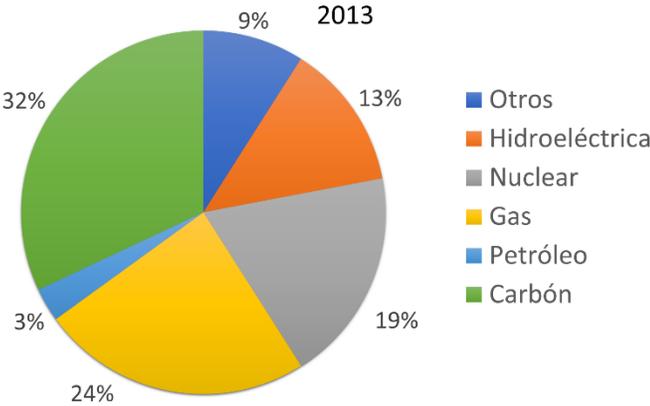


Figura 2. Consumo de combustibles para producción de electricidad en 2014 para países de la OCDE

Es importante resaltar que, a pesar del crecimiento en la producción de energías renovables a nivel mundial, la producción de electricidad a partir de combustibles fósiles no ha variado desde 1985. La mayor parte de la energía mundial se genera a partir de fuentes no renovables, principalmente de petróleo, carbón y gas, mientras que las energías renovables no representan un porcentaje determinante; por lo anterior se han elaborado proyecciones relativas en las cuales se espera que durante el periodo 2008-2035, las fuentes de energías renovables tengan un mayor crecimiento en la generación de energía eléctrica (figura 3); se estima que su participación pasará de 21.4% a 28.7% entre 2008 y 2035, convirtiéndose en la segunda fuente de generación de energía en 2035. Por el contrario, se espera que el carbón y los petrolíferos reduzcan su participación en dicho periodo. Para el caso de la energía nuclear, ésta se mantendrá prácticamente en el mismo nivel [32].

La Secretaría de Energía determinó en su reporte del Balance Nacional de Energía del 2011 que el petróleo crudo y los petrolíferos aportaron 62% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) durante su combustión (como resultado de la oxidación de carbono en los combustibles) en México en 2011.

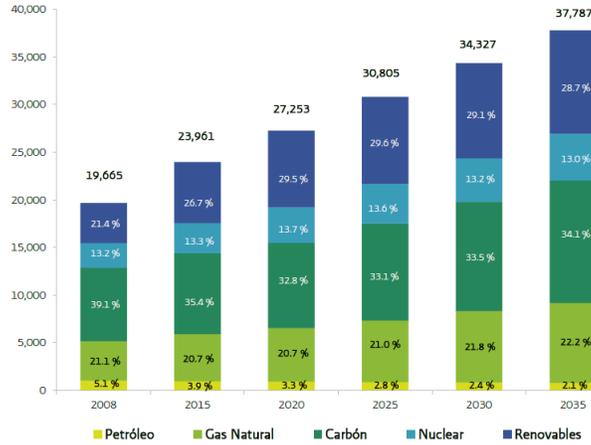


Figura 3. Proyecciones relativas a la fuente de energía para generación de electricidad a nivel mundial 2008-2035

Cuando se analizan las emisiones de gases de efecto invernadero, el 95 % de las emisiones correspondieron a CO₂, mientras que el N₂O y el CH₄ aportaron 4.8% y 0.2%, respectivamente. La información anterior se muestra en la figura 4, desglosando el porcentaje de emisiones de gases de efecto invernadero por energético utilizado [30].

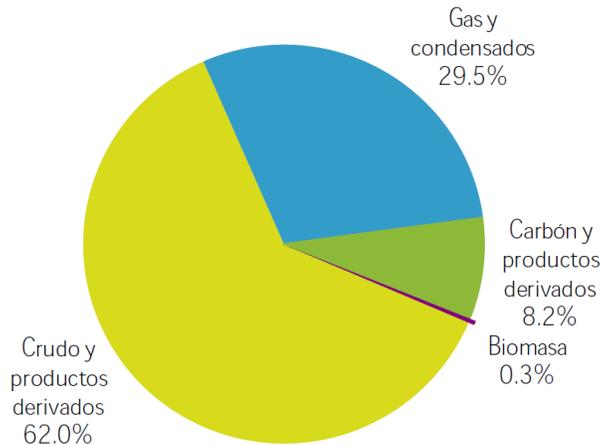


Figura 4. Emisión de GEI en México asociados al consumo de combustibles por tipo de energético.

Ahora que si analizamos cuales son los principales sectores consumidores de energía podríamos encontrar algún nicho de oportunidad y enfocarnos en alguno de ellos. La figura 5 muestra la distribución de consumo de energía por sector a nivel mundial en 2013 [31].

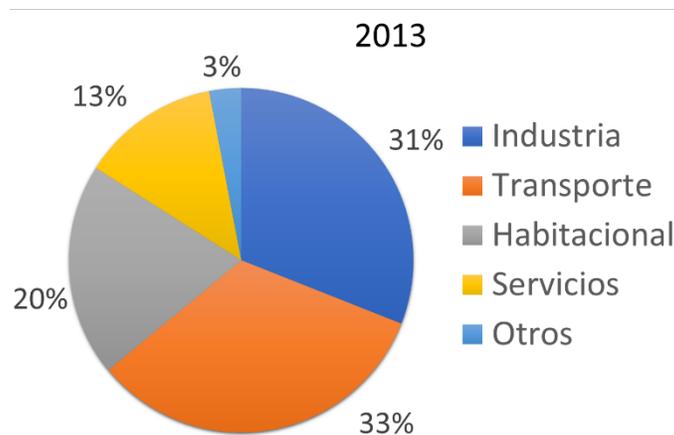


Figura 5. Consumo final de energía por sector en 2013 de países de la OCDE

Esta figura muestra que el sector con mayor consumo de energía en 2013 fue el transporte, contribuyendo con un tercio del consumo de energía total (33%), seguida del sector industrial con un 31%. Dicha tendencia se ha visto de esta manera desde 1971 ya que antes de esto la mayor contribución de consumo de energía estaba representada por el sector industrial con un 41%, mientras el transporte solo representaba un 24%. Es obvio que existen grandes variaciones en dicho consumo, dependiendo de la región que se considere, ya que por ejemplo países como Estados Unidos, México y Australia cuentan un 40% del consumo de energía para utilizarlo en medios de transporte, superados solamente por Luxemburgo con 57%, en contraste con países pequeños como Corea del Sur, Islandia, Finlandia, Bélgica y Nueva Zelanda donde el sector industrial tiene mucha mayor relevancia. Lo anterior es importante ya que casi la totalidad de la energía destinada al sector de transporte es generada a partir del petróleo, el que por lo menos en México produce el 62% de las emisiones de GEI.

Además de los problemas ambientales que representa el consumo de energías no renovables, se debe tomar en cuenta la importante circunstancia de que las reservas existentes de combustibles podrían llegar a agotarse a mediados de este siglo, si no se introduce una verdadera cultura de consumo responsable. Una posible solución a dicho problema lo representan las energías renovables que, si bien enfrentan problemáticas actualmente, son la respuesta más viable al problema de la producción de energía limpia a nivel mundial.

Algunas ventajas que nos ofrecen las energías renovables son:

- Reducir las emisiones de GEI
- Reducir la dependencia de las importaciones de energéticos
- En conjunto con algunos otros combustibles alternativos, crear una barrera para los crecientes precios del petróleo.

En relación con las energías alternativas, algunas tecnologías que están siendo consideradas por la comunidad científica y la sociedad en general son: la energía solar, eólica, hidrotermal, geotérmica, nuclear, biomasa, baterías de alta densidad, supercondensadores y celdas de combustible [33].

Con relación al combustible usado en las celdas de combustible, el H_2 es un tipo de energético secundario abundante en la naturaleza que solo produce agua una vez consumido o combustionado. Éstas son algunas de las razones por las cuales hoy en día la comunidad científica está apostando por el hidrógeno y la generación de energía con las celdas de combustible; las cuales son una tecnología comercialmente emergente que podría permitir el suministro de energía limpia y rentable a gran escala en cualquier lugar especialmente para el sector del transporte, que como se discutió anteriormente, es uno de los más importantes en México y el mundo y también es uno de los más contaminantes.

1.2 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo que usa hidrógeno molecular (o un combustible rico en hidrógeno) y oxígeno molecular para producir electricidad mediante un proceso electroquímico. Una celda de combustible está constituida por dos electrodos (figura 6): uno negativo (ánodo) y uno positivo (cátodo) intercalados en torno a un electrolito. El combustible puede ser gaseoso como el H_2 (preferentemente) o líquido como el metanol, etanol, etilenglicol, ácido fórmico, etc. Este es alimentado al ánodo y el O_2 (del aire) se hace pasar a través del cátodo. Las moléculas de H_2 son separados en protones y electrones (mediante un catalizador), los electrones salen a un circuito externo creando un flujo de electricidad. Los protones migran a través del electrolito hasta el cátodo, donde los protones se combinan con el oxígeno y los electrones para producir agua y calor [8].

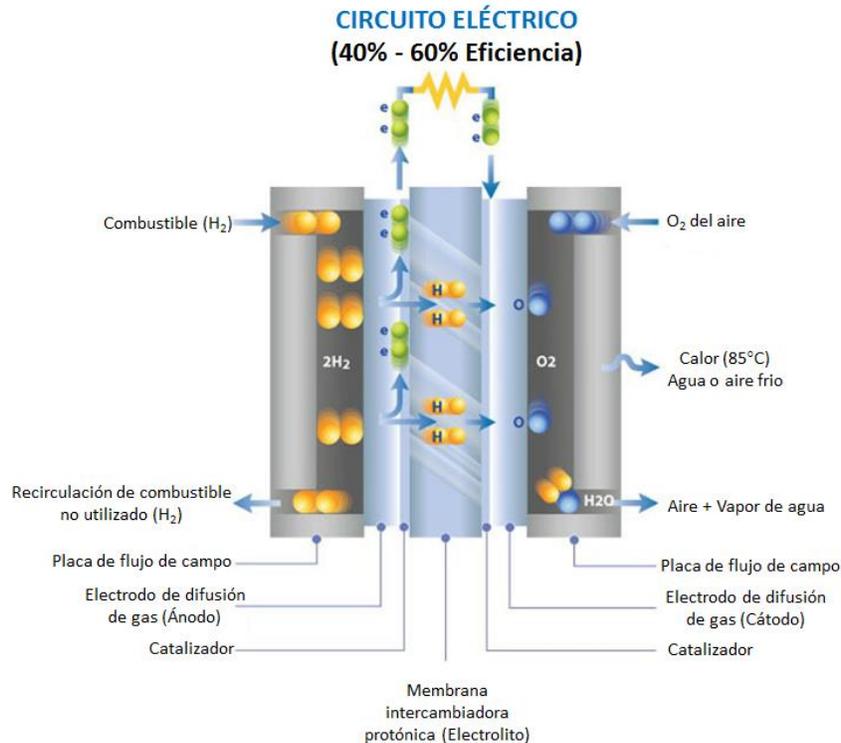


Figura 6. Esquema de las partes de una celda de combustible de hidrógeno

El proceso anterior se cumple estrictamente en el caso de membranas electrolíticas poliméricas y celdas de combustible de ácido fosfórico, mientras que, en el caso de las celdas de combustible alcalinas, de carbonatos fundidos y óxidos sólidos los iones negativos viajan a través del electrolito hacia el ánodo donde estos se combinan con el hidrógeno para producir agua y electrones.

Los electrones no pueden pasar a través del electrolito al cátodo cargado positivamente; estos deben viajar a través de un circuito para llegar al otro lado de la celda. Dicho movimiento de electrones se traduce en una corriente eléctrica y, dado que no hay combustión del hidrógeno, las celdas de combustible dan muy pocas o nulas emisiones, es decir, no se producen NO_x , SO_x , CO ya que no hay altas temperaturas que provoquen su disociación, además, al no existir partes móviles no hay vibraciones por lo que las celdas son silenciosas y seguras requiriendo mucho menos mantenimiento que una planta de energía estacionaria convencional.

Cabe destacar que un sistema de celdas de combustible tiene una mejor eficiencia de conversión de energía que un motor de combustión interna. Por lo tanto, esta característica

las hace una excelente opción para aplicaciones móviles como son los motores de vehículos ya que estos operan en condiciones de carga parcial casi todo el tiempo, por ejemplo, en las exploraciones espaciales las celdas de combustible operan con oxígeno e hidrógeno puro con eficiencias superiores al 70% donde el único subproducto es agua, que se utiliza como único suministro de agua potable para la tripulación [34]. Además, el agua producida puede ser recuperada para implementar un sistema de cogeneración (generación de hidrógeno y oxígeno para alimentar a la celda). Las celdas de combustible pueden ser usadas en aplicaciones estacionarias como en la generación de electricidad o calefacción para un edificio y también para propulsión de vehículos como en autobuses y trenes.

La primera demostración de una celda de combustible (de ácido nítrico) fue hecha por William Grove un 1839, en la cual uso como ánodo zinc en ácido sulfúrico diluido y platino con ácido nítrico concentrado en el cátodo separados mediante una vasija porosa [35].



Figura 7. Sir William Robert Grove (1811- 1896) Padre de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se diferencian de las baterías en que en las primeras los reactivos se suministran constantemente y son almacenados fuera de ella y una vez utilizados son expulsados, mientras que en las baterías los reactivos se encuentran dentro hasta que se agotan. Además, las celdas de combustible funcionarán por tiempo ilimitado mientras el suministro de hidrógeno y oxígeno se mantenga; en cambio las baterías tienen un tiempo de vida definido por la cantidad de reactivos contenidos. Almacenar los reactivos por separado fuera de la celda evita fugas de energía las cuales son muy comunes en las baterías.

Otra diferencia entre ellas es que mientras los electrodos dentro de una batería reaccionan y cambian a medida que la batería se carga o se descarga, en los electrodos de una celda de combustible los catalizadores y componentes son relativamente estables [36].

Una forma de ver el mecanismo de operación de las celdas de combustible es que el hidrógeno combustible se está “quemando”, como en una reacción de combustión, sin embargo, no es calor lo que se produce sino energía eléctrica [37]. En una celda de combustible, no hay combustión del hidrógeno sino una reacción de oxidación de este gas y una reducción de oxígeno y que se pueden separar en dos semirreacciones electroquímicas (ver sección 1.3.1) [38]:

1.2.1 Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas en una variedad de formas, que corresponden a los parámetros relacionados con la operación o construcción de las celdas. Los sistemas de celdas de combustible involucran un gran número de variables, tales como el tipo de electrólito que usan, el ion que transportan a través del electrólito, el tipo de reactivos (por ejemplo celdas primarias y oxidantes), temperatura y presión de operación, el uso directo o indirecto de los combustibles primarios y finalmente sistemas primarios o regenerativos, tal como Li Xianguo lo hace en su libro “Principios de celdas de combustible” [34].

La clasificación más común está basada en el electrolito de trabajo ya que la elección de éste define las propiedades de la celda, incluyendo el principio de operación, diseño y construcción, además de los materiales componentes.

1.2.1.1 Tipo de electrólito

Mediante dicha convención, si la celda de combustible contiene como electrólito:

1. Una solución alcalina (normalmente hidróxido de potasio) en agua, entonces dicha celda es referida como una celda de combustible alcalina (CCA). En la figura 8 se muestra el esquema representativo de este tipo de celdas.

La celda de combustible alcalina fue la primera en desarrollarse y fue la primera ampliamente usada en el programa espacial de los Estados Unidos de América para producir energía eléctrica y agua a bordo de una nave espacial. Estas celdas pueden utilizar una gran gama de metales no nobles como catalizadores en el ánodo y cátodo, lo que significa una disminución de su costo. Típicamente estas celdas trabajan en intervalos de temperatura de 60 a 250 °C dependiendo de la concentración del KOH usado, sin embargo, actualmente existen algunas que trabajan alrededor de los 23 °C [39].

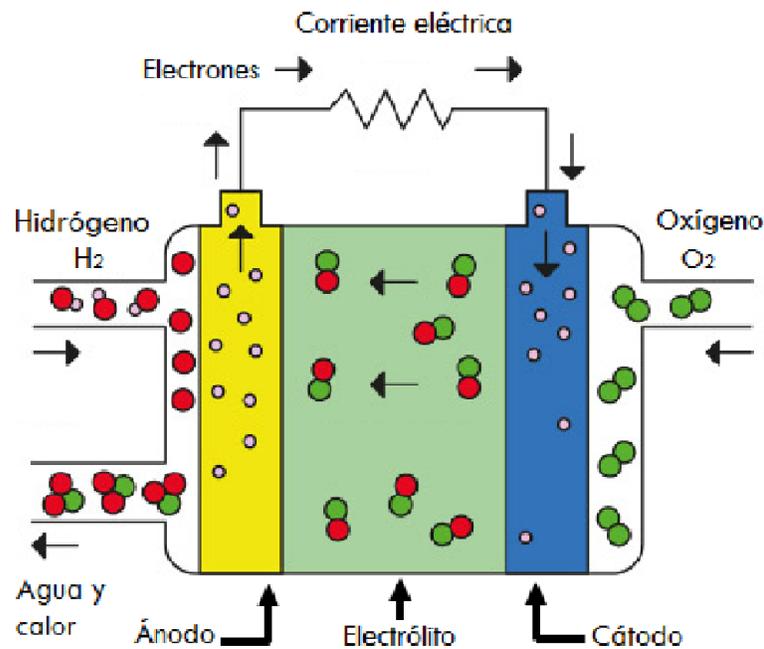
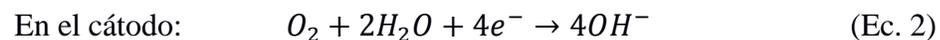
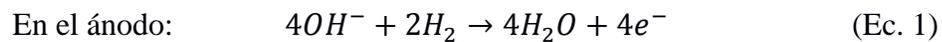


Figura 8. Esquema representativo de una celda de combustible alcalina

Las semirreacciones que se llevan a cabo en esta celda se muestran en las ecuaciones 1 y 2:



Las CCA son celdas de combustible de alto desempeño debido a la rapidez con que las reacciones químicas tienen lugar, incluso en el cátodo donde la reacción de reducción se lleva a cabo y su cinética es bastante lenta. Este tipo de celda es muy eficiente, llegando hasta un 60 % de eficiencia en aplicaciones espaciales, sumado a lo anterior que el electrolito de KOH es bastante económico; sin embargo, las desventajas de este tipo de celdas es su alta

sensibilidad al envenenamiento por dióxido de carbono, CO_2 (ecuación 3), lo que ha limitado su comercialización.



De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO_2 en el aire puede afectar la operación en la celda, haciendo necesario purificar ambos gases: el hidrógeno y el oxígeno usados en la celda y es importante señalar que el proceso de purificación es costoso, sin embargo, el costo es un factor de poca importancia en lugares con ubicaciones remotas como el espacio y bajo el océano. La susceptibilidad a envenenamiento también afecta el tiempo de vida de la celda. Otra desventaja de estas celdas es que si el exceso de agua producido no se desecha esta puede diluir la solución de KOH generando una disminución del desempeño.

Estas celdas de combustible han mostrado mantenerse en operación constante y estable por más de 8000 horas. Para ser económicamente viables en aplicaciones a gran escala, este tipo de celdas necesitan exceder las 40 000 horas de operación. Además de la alta vulnerabilidad al envenenamiento por CO_2 , la durabilidad es el mayor de los obstáculos para la comercialización de celdas de combustible alcalinas [39].

2. Ácido Fosfórico (puro o altamente concentrado). En este caso se habla de una celda de combustible de ácido fosfórico (CCAF, figura 9). El ácido se encuentra contenido en una matriz de carburo de silicio con una pequeña cantidad de Teflón entre dos electrodos porosos que contienen platino como catalizador. Las CCAF son consideradas como la primera generación de las celdas de combustibles actuales, siendo éstas las primeras en comercializarse y las más ampliamente usada con fines comerciales. Este tipo de celda es generalmente usada con fines de generación estacionaria de electricidad. Sin embargo, algunas celdas de combustible de ácido fosfórico han sido utilizadas para generar electricidad en vehículos grandes tales como autobuses locales [39].

Este tipo de celdas de combustible son más tolerantes a las impurezas (0.5-1.5 %) que otras celdas, por ejemplo, la celda de intercambio protónico, sin embargo, debido al uso de platino como catalizador dichas celdas son susceptibles al envenenamiento por monóxido de carbono, CO y azufre, S en el ánodo según la siguiente reacción:



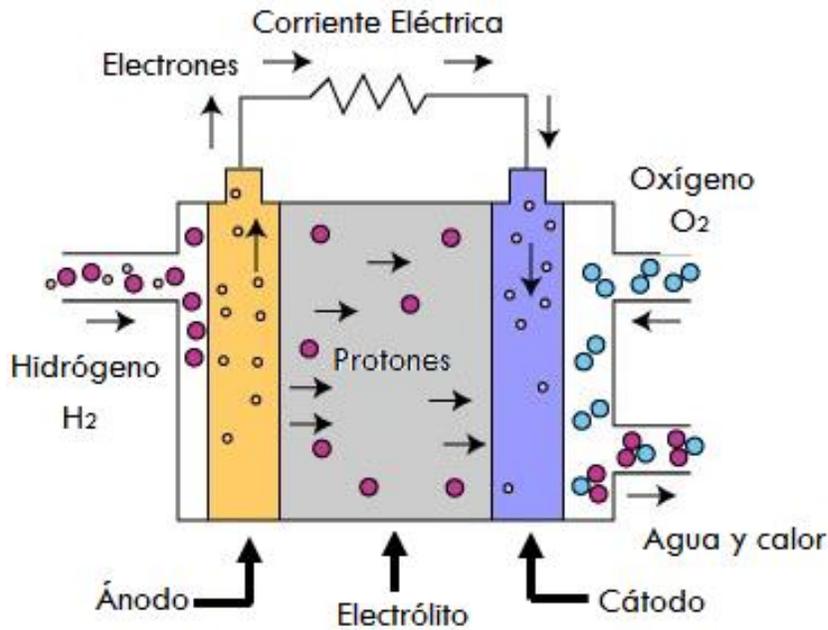
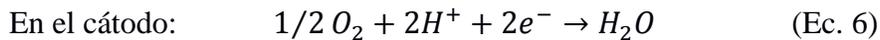
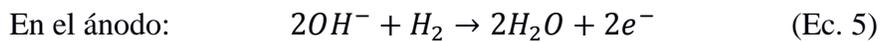


Figura 9. Esquema representativo de una celda de combustible de ácido fosfórico

Este tipo de celdas usa hidrógeno como combustible y aire u oxígeno como agente oxidante. Las reacciones anódica y catódica son las mostradas en las ecuaciones 5 y 6.

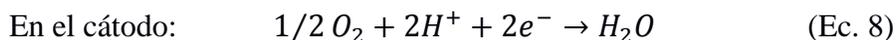


Las celdas de ácido fosfórico tienen una eficiencia del 85% cuando son usados para la cogeneración de electricidad y calor, pero tienen una menor eficiencia cuando solo se usan para generar electricidad (entre 37% y 42%), esa eficiencia es ligeramente mayor que las plantas productoras de electricidad a base de combustión.

Algunas de las desventajas de este tipo de celdas es que son menos eficientes que otras celdas de combustible con el mismo peso y volumen, además de ser caras, ya que al igual que las celdas de intercambio protónico necesitan catalizadores a base de platino, lo que eleva su precio. Además de que utilizan un electrolito líquido corrosivo que requiere sustituirse durante la operación de la celda.

3. Una de membrana de intercambio protónico. En este caso se habla de una celda de combustible con membrana de intercambio protónico (CCMIP) aunque también se le puede

encontrar con nombres como celda de combustible de polímero sólido o celda de combustible de electrolito polimérico sólido (figura 10). Este tipo de celdas entrega altas densidades de potencia y ofrecen las ventajas de ser ligeras y compactas comparadas con otras celdas. Las celdas de tipo membrana de intercambio protónico (CCMIP) usan un polímero sólido como electrolito y electrodos de carbón poroso, que contienen catalizadores a base de platino. Estas celdas necesitan solo hidrógeno (aunque también se ha considerado usar metanol, ácido fórmico o alcoholes), oxígeno del aire y agua para operar. Estas celdas se alimentan generalmente con hidrógeno puro suministrado por un tanque de almacenamiento o mediante electrolizadores que producen hidrógeno de alta pureza a partir de agua. Las reacciones anódica y catódica son las mostradas en las ecuaciones 7 y 8.



Las CCMIP operan a temperaturas relativamente bajas, es decir, alrededor de los 80°C. Las temperaturas de operación bajas permiten que la celda opere más rápido, ya que necesita tiempo de calentamiento previo, además de esto las bajas temperaturas provocan un menor desgaste en los componentes de la celda lo que conlleva a una mayor durabilidad.

Sin embargo, estas celdas utilizan catalizadores a base de metales nobles (generalmente de platino), los cuales se utilizan para separar los electrones de la molécula de hidrógeno y producir protones, dichos catalizadores elevan el precio de estas celdas. Un problema adicional en este tipo de celdas es que los catalizadores a base de platino son extremadamente sensibles al envenenamiento por CO, por lo que se vuelve necesario emplear un reactor adicional que remueve el CO del hidrógeno gaseoso en el caso de que este provenga de alcoholes o combustibles fósiles. Este procedimiento eleva el costo de estas celdas, además la membrana polimérica utilizada como electrolito es otro componente que eleva su costo.

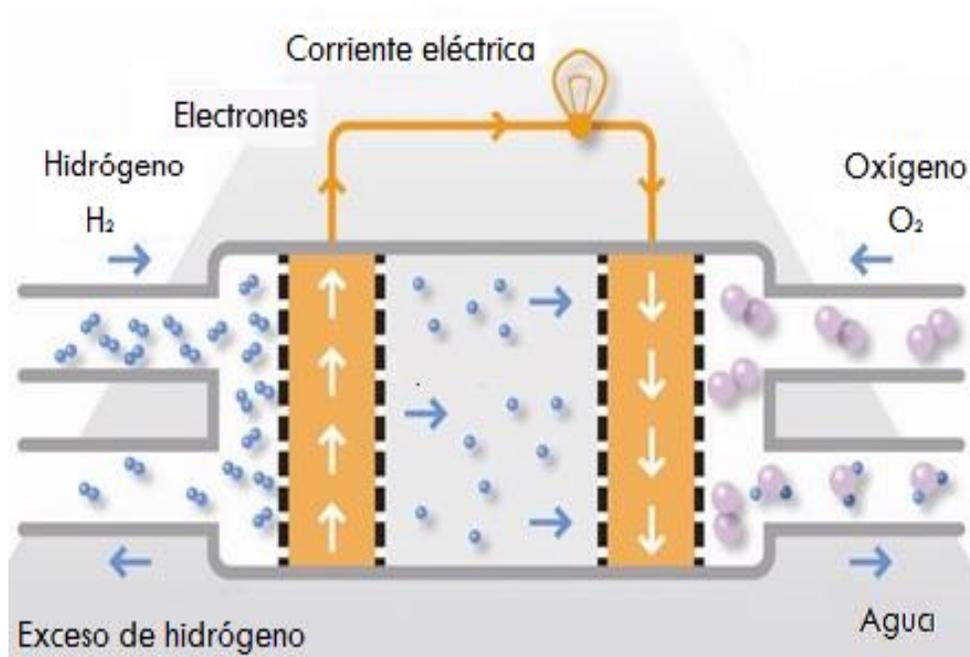


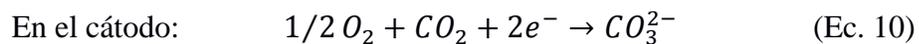
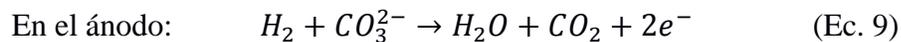
Figura 10. Esquema representativo de una celda de combustible polimérica

Las CCMIP son usadas principalmente para aplicaciones de auto transporte y aplicaciones estacionarias debido a su rápido tiempo de arranque y su favorable correlación entre potencia y peso, éstas son particularmente adecuadas para vehículos de pasajeros como automóviles y autobuses.

4. Carbonatos fundidos. Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (CCCF) han sido actualmente desarrolladas para plantas de energía de gas natural y carbón, utilizadas para aplicaciones eléctricas industriales y militares. Las CCCF son celdas de combustible de alta temperatura (figura 11) que usan como electrolito una mezcla de sales de carbonatos fundidos suspendidas en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de óxido de litio-aluminio (LiAlO_2). Debido a que éstas operan a temperaturas extremadamente altas (alrededor de 650°C o superiores) pueden utilizarse metales no nobles, usualmente se usa óxido de níquel y aleaciones de Ni-Cr como catalizadores en el ánodo y cátodo, lo que se traduce en una reducción de su costo.

Una ventaja que ofrecen las CCCF sobre las celdas de ácido fosfórico es que estas celdas pueden alcanzar eficiencias de 60%; considerablemente más alto que el 34-42% de eficiencia de las celdas de ácido fosfórico. Cuando el calor residual de este tipo de celdas es aprovechado su eficiencia puede aumentar hasta el 85%. Además, a diferencia de las celdas

alcalinas, de ácido fosfórico y poliméricas, las celdas de carbonatos fundidos no requieren un reformador externo para transformar el combustible de alta densidad energética a hidrógeno. Lo anterior es debido a que a las altas temperaturas a las que estas operan se lleva a cabo un proceso llamado reformado interno que también reduce el costo; y, a pesar de que éstas son más resistente a las impurezas que otros tipos de celdas los científicos están buscando la manera para hacer a las CCCF suficientemente resistentes a impurezas de carbón tales como sulfuros y algunas partículas de carbón, ya que este tipo de celdas no solo es resistente al envenenamiento por CO_2 , sino que utiliza CO_2 como combustible. Las reacciones anódica y catódica son las mostradas en las ecuaciones 9 y 10.



La principal desventaja de las celdas de carbonatos fundidos es la limitada durabilidad ya que las altas temperaturas a las cuales éstas operan y el electrólito corrosivo usado promueven la degradación y corrosión de los componentes de la celda, lo que se ve reflejado en una disminución del tiempo de vida de ésta. Los científicos actualmente están investigando materiales resistentes a la corrosión para dichas celdas.

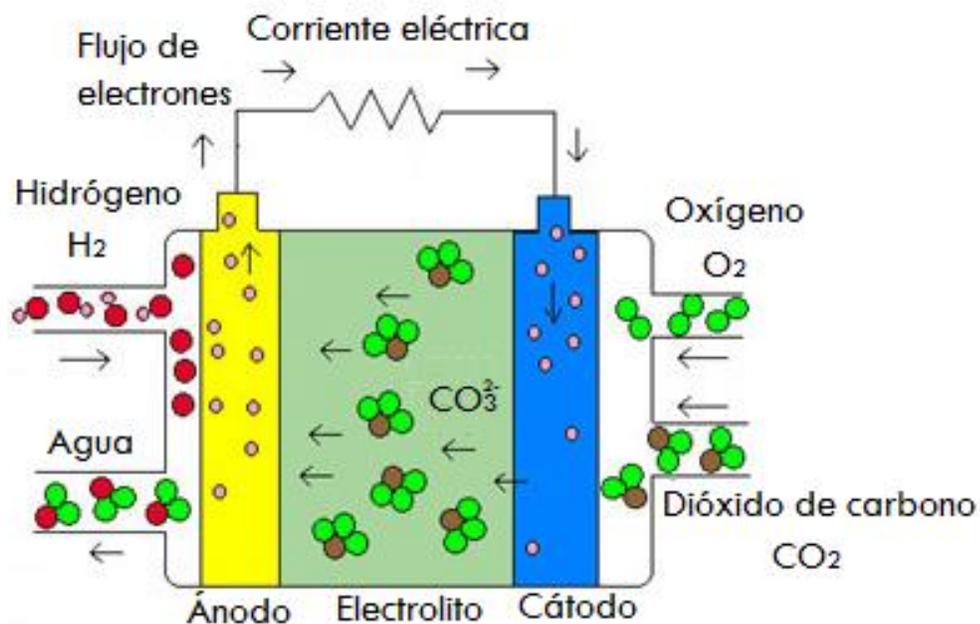
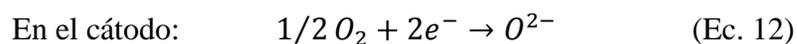
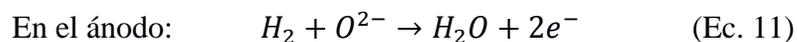


Figura 11. Esquema representativo de una celda de carbonatos fundidos

5. Óxidos sólidos. Las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS), son celdas de alta temperatura que usan una cerámica dura y no porosa. Las CCOS suelen tener eficiencias de entre 50 y 60% al convertir el combustible en electricidad. Sin embargo, en aplicaciones diseñadas para aprovechar no solo la electricidad sino también el calor remanente estas celdas pueden alcanzar hasta entre un 80-85% de eficiencia.

Las celdas de óxidos sólidos operan a temperaturas muy altas, alrededor de 600-1000 °C. Las altas temperaturas de operación hacen posible la utilización de catalizadores a base de metales no preciosos lo que se ve reflejado en una disminución del costo. Adicionalmente las altas temperaturas también permiten llevar a cabo la reformación del combustible dentro de la celda, lo anterior se traduce en la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles. Las reacciones anódica y catódica son las mostradas en las ecuaciones 11 y 12.



Este tipo de celdas también son las más resistentes a los sulfuros ya que éstas pueden tolerar varios órdenes de magnitud más sulfuros que otras. Adicionalmente estas celdas también son tolerantes al CO, el que incluso puede ser usado como combustible. Por lo anterior las celdas de óxidos sólidos pueden usar gases provenientes de carbón. El esquema representativo de las celdas de óxidos sólidos se muestra en la figura 12.

El uso de altas temperaturas de operación tiene sus desventajas, ya que implica un largo tiempo de arranque, además de que necesitan protectores térmicos para mantener la temperatura y, por su puesto, se requiere de protección personal, con lo que este tipo de celdas quedan restringidas a aplicaciones estacionarias y quedan excluidas las aplicaciones para transporte y pequeños dispositivos portátiles. Como se mencionó anteriormente, las altas temperaturas implican el desgaste de las piezas de la celda, por lo que el desarrollo de materiales de bajo costo, resistentes a las altas temperaturas, es el gran reto al que se enfrentan las celdas de óxidos sólidos.

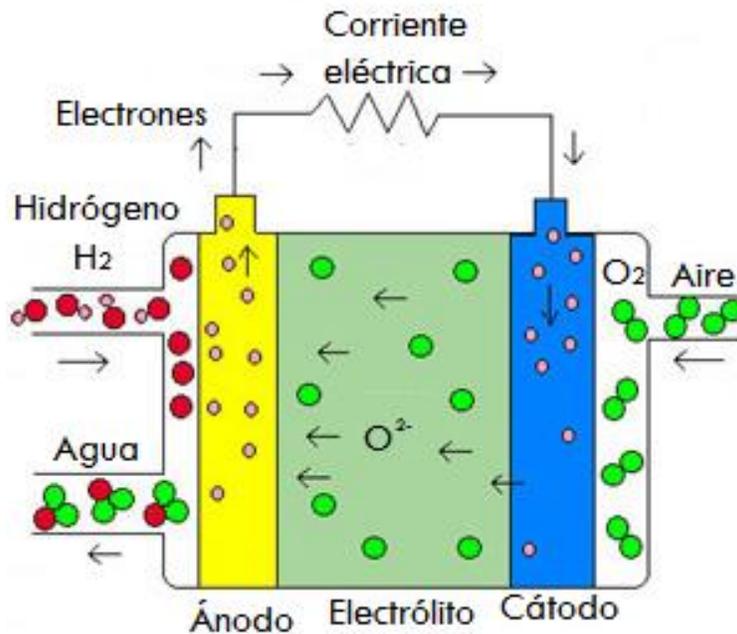


Figura 12. Esquema representativo de una celda de óxidos sólidos

Una alternativa para resolver este problema es la utilización de estas celdas por debajo de 800 °C, las cuales no tienen tantos problemas de durabilidad y resultan más económicas.

1.2.1.2 Temperatura de trabajo

Debido al amplio intervalo de temperatura al que operan las celdas de combustible, éstas son también clasificadas en función de su temperatura de trabajo como:

- Celdas de baja temperatura como las celdas alcalinas (60-80 °C) y celdas de membrana de intercambio protónico (80 °C).
- Celdas de combustible de alta temperatura: Las celdas de carbonatos fundidos (650 °C) y celdas de óxidos sólidos (1000 °C) entran en dicha categoría.
- Por otro lado, las celdas de combustible de ácido fosfórico (200 °C) son algunas veces clasificada dentro de las celdas de baja temperatura, aunque en realidad es más adecuado llamarla celda de combustible de temperatura intermedia, ya que la temperatura a la que opera es mucho mayor a las que operan las celdas de combustible de baja temperatura, mencionadas anteriormente.

1.2.1.3 Tipo de ion transferido

Como se mencionó en la primera sección, una posible clasificación de las celdas de combustible es por el tipo de ion transportado en el electrólito. Esto es uno de los factores de mayor peso al realizar el diseño, operación y análisis del desempeño de una celda de combustible.

1. Catiónicas. Si los iones están positivamente cargados se trata de una celda de transferencia catiónica, tal como una celda de combustible de ácido fosfórico o una celda de combustible de intercambio protónico. Este tipo de celdas son en algunas ocasiones llamadas celdas ácidas y tiene las siguientes características importantes:

La cinética de la reacción de reducción de oxígeno molecular (RRO) es muy lenta (ver sección 1.3), dando lugar a una elevada cantidad de energía requerida para llevar a cabo la reacción (energía de activación, por ejemplo, la rapidez a la cual los iones se reducen para formar moléculas). Por lo que se hace necesario el uso de metales nobles como catalizadores con el objetivo de hacer razonable la operación de dichas celdas de combustible. El subproducto de la reacción electroquímica en el cátodo es agua. Ya que el oxígeno posee un coeficiente de difusión menor ($2.42 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) que el del hidrógeno ($5.11 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), su rapidez de difusión está limitada, dando como resultado una baja concentración de gases en los sitios de reacción. Se requiere de un método cuidadoso de remoción de agua en el cátodo para balancear su contenido y dicha operación es compleja, por lo que el cátodo es susceptible a la inundación, situación que ocurre de manera frecuente en las celdas de combustible. La inundación del cátodo reduce significativamente la transferencia másica de oxígeno y disminuye su concentración disponible para la RRO, que reduce aún más la rapidez de la reacción de reducción de oxígeno (se refiere a la rapidez con que los reactivos llegan a la superficie en donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas).

Los retos anteriores sin duda han retardado el desarrollo de las celdas de combustible y aun es necesario seguir desarrollando métodos que permitan superar dichos problemas.

2. Aniónicas. Por otra parte, las celdas de combustible de transferencia aniónica se refieren a aquellas en las que los iones transportados a través del electrólito poseen carga negativa, como

lo son los iones hidroxilo OH^- en las celdas alcalinas, los iones carbonato CO_3^{2-} en las celdas de combustible de carbonatos fundidos y los iones óxidos O^{2-} en la celda de combustible de óxidos sólidos. Las celdas anteriormente mencionadas son conocidas como celdas de combustible alcalinas y poseen las siguientes características:

Rápida cinética en la RRO ($i^0_{\text{cátodo}} = 3.42 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}_{\text{Pt}}$) comparadas con la RRO en medio ácido, por lo anterior no es necesario el uso de metales nobles como catalizadores.

El agua formada como producto se forma en el ánodo donde se suministra el H_2 . Debido a que las moléculas de hidrógeno son muy pequeñas (con un coeficiente de transferencia grande) la presencia de agua no afecta la transferencia másica de hidrógeno.

Por las razones anteriores en términos generales y en condiciones de operación en las cuales se usan oxígeno e hidrógeno puro, las celdas alcalinas poseen un mejor desempeño frente a las celdas de combustible ácidas.

1.2.1.4 Tipo de reactivos usados

En algunas ocasiones las celdas de combustible son clasificadas por el tipo de combustible y oxidante que emplean para su operación.

Las celdas de $\text{H}_2\text{-O}_2$ son alimentadas con hidrógeno y oxígeno puros como reactivos, mientras que las celdas de $\text{H}_2\text{-aire}$ denotan el uso de aire común en lugar de oxígeno puro. Existen otros ejemplos como las celdas de combustible las cuales son alimentadas de amoníaco-aire, hidrocarburos-aire, hidracina-aire, hidrógeno-cloro, hidrógeno-bromo, etc., pero son poco comunes ya que implican retos tecnológicos asociados al uso de combustibles tóxicos y corrosivos, además, poseen complejos y diversos mecanismos de reacción. Las celdas de combustible de $\text{H}_2\text{-O}_2$ también consideran a las celdas de combustible de metanol, en la cual el metanol puede ser utilizado de manera indirecta a través del reformado para producir una mezcla de gases ricos en hidrógeno. El metanol puede ser también alimentado directamente en reacciones electroquímicas en una celda de combustible, dando lugar a las llamadas celda de combustible de metanol directo (CCMD).

En la tabla 1 se resumen las características más importantes en la clasificación de las celdas de combustible.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características principales [37].

Parámetro	Tipo de Celda				
	CCMIP	CCA	CCAF	CCCF	CCOS
<i>Electrolito</i>	Membrana sólida polimérica	KOH solución concentrada	H ₃ PO ₄ concentrado o puro	Li ₂ CO ₃ y K ₂ CO ₃ en matriz de LiOAlO ₂	Óxidos sólidos (Y ₂ O ₃ , ZrO ₂)
<i>Temperatura de Operación / °C</i>	50-100	50-200	200	650	800-1000
<i>Reacción Anódica</i>	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2OH^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$2OH^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<i>Reacción Catódica</i>	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Especie transportadora de carga</i>	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
<i>Eficiencia / %</i>	40-50	~ 50	~40, utilizando el calor residual ~70	>50	40
<i>Cogenerador de calor</i>	No	No	Sí	Sí	Sí
<i>Reformación del combustible</i>	Sí	Sí	Sí	No	No
<i>Potencial de celda / V</i>	1.1	1	1.1	0.7-1	0.8-1
<i>Densidad de potencia / kWm₃⁻¹</i>	3.8-6.5	~1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
<i>Costo de instalación / \$US por kW</i>	<1500	~1800	2100	~2000-3000	3000
<i>Capacidad</i>	30 W-250 kW	10-100 kW	20-100 kW; 1.3 MW	155-250 kW; 1-2 MW	1-250 kW
<i>Aplicaciones</i>	Uso residencial, comercial y de transporte	Transporte, Vehículos espaciales, portátiles	Transporte, portátiles, cogeneración comercial	Transporte, navales y trenes, industriales y planta de servicio publico	Uso residencial, cogeneración comercial y planta de servicio publico

1.2.2 Componentes de una celda de combustible de intercambio protónico

Las CCMIP han tenido un gran desarrollo tecnológico, recientemente han llegado a ser las candidatas más promisorias como fuentes de potencia con cero emisiones para aplicaciones de transporte, cogeneración estacionaria y aplicaciones.

Un arreglo (stack) de celda de combustible de tipo polimérica está conformado por varias unidades de celda (monocelda), las que consisten en un ensamble membrana electrodo (EME), empaques de teflón, placas bipolares, placas finales y en cuando se trata de muchas monoceldas unidas se requieren placas de enfriamiento (figura 13). La unidad de celda produce menos de 1 V, valor de voltaje que está lejos de ser suficiente para un vehículo, por lo que, para producir un voltaje útil, se deben ensamblar múltiples unidades de celda. Lo anterior se logra instalándolas con el suministro de los gases en serie o en paralelo [40].

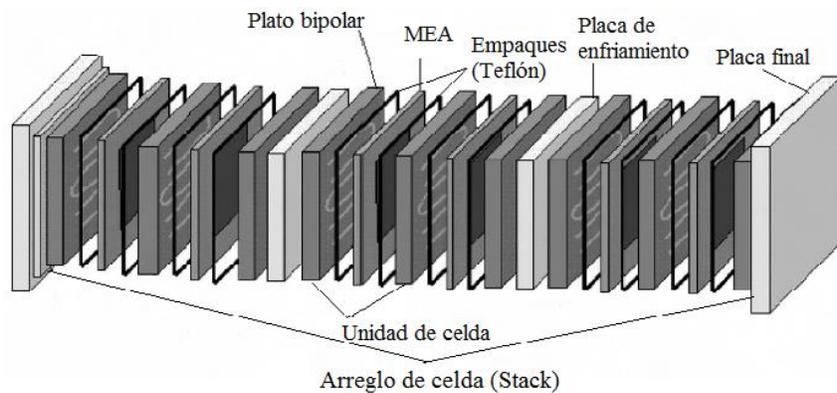


Figura 13. Esquema representativo de un arreglo de celda de combustible

Los principales componentes de una celda de combustible son:

- Membrana: La celda de combustible de membrana intercambiadora de protones recibe su nombre debido a la membrana plástica usada como electrólito la que tiene un grosor no mayor a unas cuantas micras y es el corazón de una CCMIP ya que en ella se depositan las capas del catalizador; la membrana requiere de un ambiente húmedo para poder llevar a cabo el intercambio protónico limitando la temperatura de operación de la celda. La membrana junto con las capas de catalizador recibe el nombre de ensamble membrana electrodo (EME) y dicho ensamble se localiza entre un par de placas bipolares, como se muestra en la figura 14 [41].

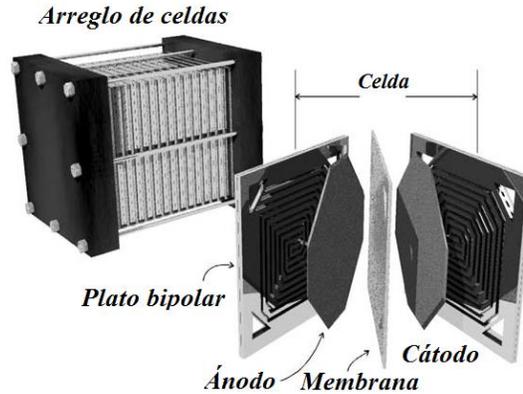


Figura 14. Arreglo de celdas, formados de unidades de platos bipolares y ensamble membrana electrodo y electrodos

La principal función de la membrana en una celda de combustible polimérica es el de transportar los protones desde el ánodo hacia el cátodo; este tipo de membranas poliméricas tiene grupos sulfónicos en su estructura, que facilitan el transporte de los protones [8, 36]. Otra de sus funciones es mantener separados el combustible y el oxidante, lo que previene la mezcla de esos gases y además permite a la celda soportar condiciones difíciles, tales como catalizadores muy activos, altas temperaturas o fluctuaciones en la temperatura, oxidantes fuertes y radicales libres. Por ende, el polímero ideal para la membrana debe ser un excelente conductor de protones, estable térmica y químicamente, tener buena resistencia a la deformación, buena flexibilidad, baja permeabilidad a los gases, bajo costo y buena disponibilidad [41].

Existe una amplia gama de tipos de membranas poliméricas, pero en general se trata de polímeros que incluyen iones en su estructura tales como los grupos sulfónicos, y la estructura del polímero juega un papel clave en la mejora de la estabilidad, el tiempo de vida y la mínima degradación de la membrana. Una de las membranas más ampliamente usadas hoy en día son las comerciales de Nafion [10], las que están hechas de un polímero hecho por la compañía DuPont, con la estructura que se muestra en la figura 15 [40].

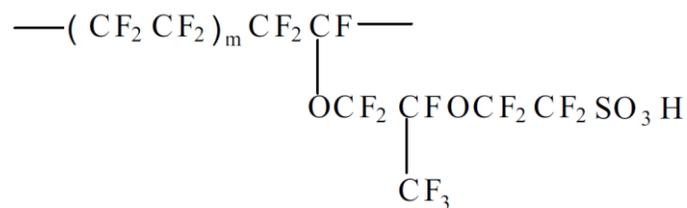


Figura 15. Estructura de la membrana de Nafion

- Electrodo: El catalizador de platino ha sido considerado como el mejor catalizador para el ánodo y el cátodo, a pesar de las amplias diferencias entre la RRO y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) [10, 36, 40].

Desde hace algún tiempo los investigadores han hecho grandes esfuerzos por desarrollar catalizadores apropiados especialmente para la RRO; sin embargo, los catalizadores a base de platino siguen siendo los más activos. Usualmente el catalizador de platino tiene forma de nano partículas depositadas sobre partículas con gran área superficial que actúan como soporte comúnmente a base de polvo de carbón [8]. El carbón más usado es el Carbón Vulcan XC72 [36] que es un material sin una estructura definida, es decir, es un soporte de tipo amorfo, sin embargo, se están investigando soportes con estructura gráfica los cuales son mucho más estables. Es importante resaltar que el uso de un material soporte permite utilizar una pequeña cantidad, denominada carga, de platino que estará en contacto con los reactivos, tal y como se observa en la figura 16.

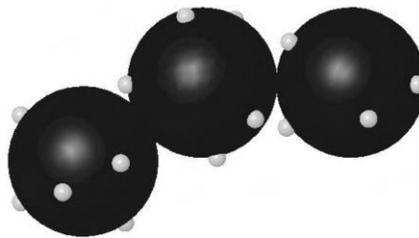


Figura 16. Estructura idealizada de un catalizador sobre el soporte [36]

El ensamble membrana-electrodo se encuentra formado por el ánodo, que es el lado negativo de la celda de combustible, el ánodo conduce los electrones liberados debido a la oxidación del hidrógeno, dichos electrones pueden ser usados en un circuito externo. En el medio se encuentra la membrana y en el otro extremo se encuentra el cátodo, es decir, el lado positivo de la celda que conduce los electrones de regreso del circuito externo a el catalizador, donde se recombinan con los protones y el oxígeno para formar agua.

En la fabricación de los ensambles membrana-electrodo, existen dos tipos métodos de preparación, una de ellas es impregnar el catalizador a un material poroso y conductor, como puede ser una tela de carbón llamada una tela difusora de gases. La tela difusora es prensada con la membrana aplicando calor (120°C) por aproximadamente 3 minutos [6]. La otra opción es formar el electrodo directamente en la membrana, usando una técnica llamada

“calcomanía” y una vez que la membrana tiene el catalizador se hace el ensamble con la tela de carbón [8,36,41].

- Capa de difusión de gases. Las capas difusoras sirven de soporte mecánico a los electrodos, y como difusor de gas. La capa difusora de gases está hecha por materiales porosos con estructura de fibras (figura 17) que son buenos conductores de la electricidad de forma que distribuyan los gases uniformemente sobre las capas catalíticas, favorezcan la extracción del agua líquida de la capa catalítica catódica y sirvan de conexión eléctrica entre las capas catalíticas y las placas bipolares [8,36,41]. Los principales parámetros que caracterizan a los materiales con los que se fabrican las capas difusoras son la porosidad, la compresibilidad, la permeabilidad y la conducción eléctrica y térmica. Normalmente se utilizan telas o papeles carbonosos capaces de dar el soporte mecánico necesario a la membrana y a la capa catalítica. Para evitar que se acumule el agua en su interior y bloquee la circulación de gases, suele incorporarse un material hidrófobo para evitar la inundación de la celda (normalmente teflón) [40].

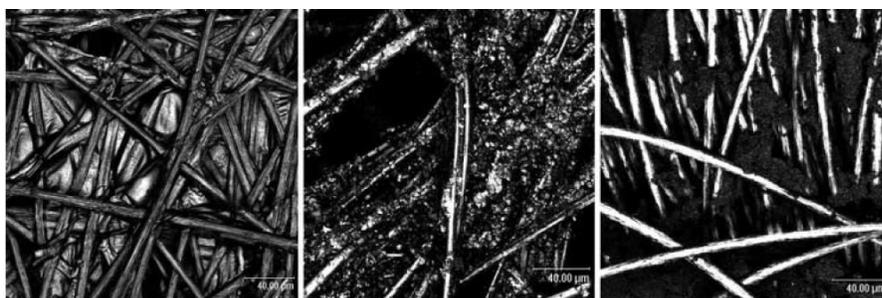


Figura 17. Micrografías de papel de carbón comercialmente disponible [41]

- Platos bipolares: Son uno de los componentes más costosos de las celdas de combustible poliméricas y son un componente multifuncional, su principal función es suministrar los gases reactivos hacia la capa difusora (figura 18). La efectividad del transporte de los reactivos depende prácticamente del diseño del plato; por lo anterior las placas bipolares también suelen llamarse platos colectores difusores. Los platos bipolares deben servir de conexión eléctrica entre las celdas individuales; otra de sus funciones es remover eficientemente el agua producida en el cátodo [8] y ya que su función principal es suministrar los gases reactivos, los platos deben ser impermeables a los gases, tener resistencia mecánica suficiente para soportar encontrarse en el arreglo de celdas, ocupar poco volumen, ser ligeras

(especialmente cuando se desean utilizar para aplicaciones de transporte), ser estables químicamente a condiciones ácidas y temperatura de 80°C o más y ser resistentes a la corrosión. Además de las características técnicas anteriores es importante que los platos bipolares sean económicamente viables [36, 41]

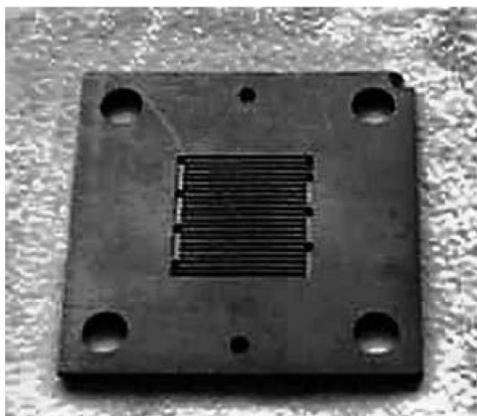


Figura 18. Plato bipolar de grafito con diseño de grafito [41]

En términos generales el grafito es un excelente material para los platos bipolares; sin embargo, el alto costo del material y del proceso de fabricación a gran escala los hace inviables para dicha aplicación (solo en aplicaciones espaciales siguen siendo usados por su mayor resistencia a la corrosión en comparación con los platos fabricados en metal), por lo que actualmente se está poniendo especial atención en los materiales compuestos de polímeros con carbón [40, 42].

- Placas colectoras de corriente: Este elemento tiene como función cerrar el circuito eléctrico de la celda y permitir la conexión con la aplicación exterior que demande la corriente eléctrica generada. Incluso en el caso de monoceldas suelen ser un elemento independiente separado de las placas terminales. Por lo general, las placas colectoras suelen estar hechas de un material con buenas características conductoras de electrones, como lo es el cobre, o bien de otro metal recubierto con una fina capa de oro para mejorar la conducción [43].

1.3 Catalizadores

El corazón de una celda de combustible polimérica es el ensamble membrana-electrodo, que consta de dos capas catalíticas. Estas capas juegan un rol decisivo en el desempeño de la

celda ya que los catalizadores aceleran la cinética de la reacción, por lo que sin los catalizadores el ensamble membrana-electrodo no funcionaría y la tecnología de las celdas de combustible no sería una opción viable. Un electrocatalizador (catalizador electroquímicamente activo) debe cumplir ciertos requerimientos como lo son: poseer una alta actividad catalítica para la oxidación electroquímica en el ánodo de la celda ya sea para hidrógeno molecular o metanol y/o poseer una alta actividad catalítica para la reducción del oxígeno molecular en el cátodo. Además, otro requerimiento clave es la buena durabilidad, es decir, buena estabilidad en contacto con los reactivos, productos, electrólitos y ionómeros ya que se espera que una celda de combustible opere por decenas o cientos de horas; finalmente es deseable que el catalizador posea una buena conductividad para reducir la resistencia eléctrica en la capa del catalizador.

El catalizador deber ser económicamente viable y debe ser factible producirlo en términos industriales y con buena reproducibilidad. Además de lo anterior, al ser un material catalítico el fenómeno que se desarrolla es de tipo superficial, por lo que es deseable que el catalizador tenga la mayor superficie activa posible ya que sobre ella se llevaran a cabo las reacciones deseadas. El anterior requerimiento se cumple cuando los catalizadores se diseñan para tener tamaños de algunos nanómetros (<100 nm).

1.3.1 Tipos de electrocatalizadores

En términos generales los catalizadores utilizados en las celdas de combustible poliméricas que utilizan hidrógeno como combustible se pueden dividir en dos grupos dependiendo de tipo de reacción que catalizan, es decir, la oxidación del hidrógeno en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo. Los catalizadores a base de platino son ampliamente usados en el ánodo para la oxidación de hidrógeno, ya que poseen un bajo sobrepotencial, que es diferencia de potencial entre el valor experimental requerido y el calculado termodinámicamente y una alta rapidez cinética. En contraste, en el lado catódico la velocidad lenta de la RRO lleva a un alto sobrepotencial en el desempeño de la celda. La cinética lenta de la RRO es uno de los factores que limitan la eficiencia en la conversión energética de las celdas de combustible poliméricas [44].

La clasificación de los catalizadores utilizada por Zhang y colaboradores dividen a éstos en tres tipos [45]:

- Los catalizadores a base de platino (soportados en carbón u otros soportes). Los cuales tienen alta actividad para las RRO y ROH, sin embargo, son catalizadores costosos y relativamente poco estables.
- Catalizadores a base de platino que son modificados o aleados con otros metales como Cr, Cu, Co, Ni, Pd, Fe, Mo, Ag, Au, Ru, W, Os, Ir, V, Rh. Algunos de los cuales son más económicos comparados con platino puro y con una muy alta estabilidad bajo condiciones especiales, por ejemplo, en condiciones de una celda de combustible alcalina.
- Los catalizadores a base de metales no nobles (CoWC, MoWC, Co₃S₄, CoSe₂, WCoSe, Mo₄Ru₂Se₈, etc.) y complejos organometálicos (Fe/N/C, Mo₂N/C, W₂N/C ftalocianinas de Fe y Co, etc.). Los cuales suelen tener un bajo costo y amplia abundancia, pero también una actividad baja la RRO, además de ser químicamente inestables.

1.3.2. Electrocatalizadores de nanopartículas de platino

La RRO es una de las reacciones electroquímicas más importantes que ocurren en las celdas de combustible, específicamente en el cátodo, por lo que ha sido ampliamente estudiada sobre diversos materiales y los esfuerzos de los investigadores han estado centrados en desarrollar catalizadores apropiados para dicha reacción [46, 47]. El platino, ya sea como material masico o en nanopartículas presenta la mejor actividad para la RRO y la ROH en medio ácido comparado con otros metales. Se observa una mejora en la actividad catalítica de platino cuando éste se encuentra en forma de nanopartículas debido a un efecto en el tamaño de partícula en el que los planos cristalográficos (111) son predominantes [47] (Ver anexo A).

Por lo anterior hoy en día el catalizador más ampliamente utilizado como referencia para la RRO en las celdas de combustible poliméricas de baja temperatura es el que se comercializa bajo el nombre de platino E-TEK®, el que consiste en nanopartículas de platino con tamaños de partícula de 2 a 3 nanómetros [48], disperso sobre un material poroso a base de un carbón del tipo Carbón Vulcan® como se observa en la (figura 19).

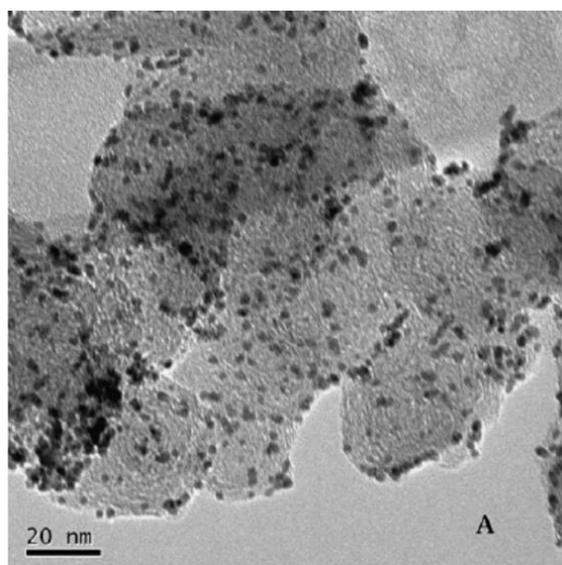


Figura 19. Micrografía de catalizador de platino E-TEK® [48]

A pesar de que las nanopartículas de platino han demostrado tener una buena actividad hacia la RRO existen algunos problemas que afectan su desempeño y durabilidad, debido a:

1. La pérdida del contacto eléctrico entre las nanopartículas de platino y el soporte de carbón, ocasionado por la corrosión del soporte.
2. La disolución de las nanopartículas y su posterior re-deposición sobre las mismas fenómeno conocido como maduración de Ostwald (figura 20 a y b).
3. La agregación de las nanopartículas producida por la minimización de la energía superficial, lo que lleva a una disminución de los sitios activos disponibles para la RRO traducida en la disminución del área electroquímicamente activa durante la operación de la celda (figura 20 c y d).
4. La disolución del Pt y subsecuente migración de los iones de Pt^{2+} hacia la membrana de intercambio protónico y su posible reducción química debida a la reacción con el hidrógeno del ánodo [49].

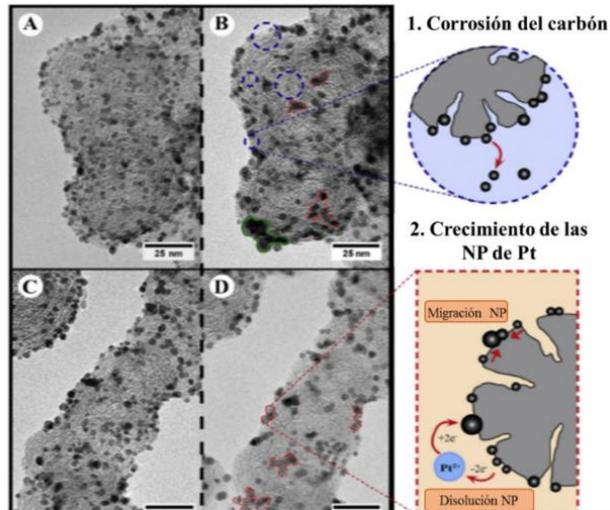


Figura 20. Micrografía de catalizador de nanopartículas de platino al 30% en peso sobre matriz de carbón tipo Ketjenblack [50].

Recientemente se han desarrollado otros tipos de catalizadores de platino como por ejemplo los nanotubos porosos de platino que tienen diámetro de entre 5 a 20 μm [48, 49] que han demostrado ser más activos (gracias a sus elevadas áreas superficiales) y estables que los catalizadores de nanopartículas esféricas. Lo anterior es en parte debido a que se elimina el problema de corrosión al no necesitar un soporte derivado de carbón, y al no estar hechos de nanopartículas y tener un tamaño micrométrico, disminuyen notablemente el problema de fenómenos como la disolución, maduración de Ostwald y agregación durante el funcionamiento de la celda.

Una de las desventajas de usar platino puro soportado sobre matrices porosas de carbono es que solo puede ser utilizado como catalizador catódico cuando se utiliza hidrógeno de alta pureza como combustible [51], ya que cuando el hidrógeno es obtenido por reformación catalítica este puede contener impurezas como CO y CO₂ que se adsorben fuertemente sobre los átomos superficiales de platino provocando la disminución de sitios activos, fenómeno conocido como envenenamiento, lo que se vería reflejado en una disminución de la actividad catalítica del platino para la RRO. Los catalizadores de aleaciones de Platino suelen ser tener una mayor tolerancia al problema de envenenamiento por CO y además de su alto desempeño y su alta estabilidad [52] bajo ciertas condiciones.

Los problemas presentados por los catalizadores de platino cobran gran importancia ya que como se muestra en la figura 21, el catalizador representa el 34% del costo total de una

CCMIP, por anterior es de vital importancia disminuir su costo mediante la mejora de su actividad catalítica.

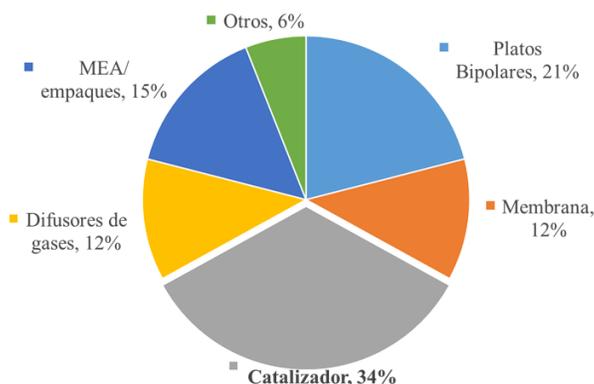


Figura 21. Contribución porcentual al costo total por elemento constituyente de una celda de combustible polimérica [53].

1.3.3 Electrocatalizadores de aleaciones de platino

Mientras que el sobrepotencial para la reacción de oxidación de hidrógeno molecular es muy bajo debido a la rápida cinética de la ROH sobre la superficie de platino metálico, la fuerte inhibición cinética de la RRO se ve traducida en altos sobrepotenciales [54], haciendo necesario el uso de catalizadores de incluso mejores que platino puro.

Debido al alto costo y a la baja estabilidad de los catalizadores de platino puro para la RRO en el cátodo estos deben ser sustituidos, por lo que hoy en día se están llevando a cabo grandes intentos por reemplazar por completo o parcialmente el platino por materiales menos costosos. Y dado que el sobrepotencial para la RRO está ligado con el desempeño de la celda de combustible [55], una alternativa para no sacrificar dicho desempeño se basa en el uso de nanopartículas catalizadoras de aleaciones de platino, que disminuyen el costo del catalizador al maximizar el área activa de platino.

Los procesos de adsorción y descomposición de los adsorbatos (oxígeno molecular) sobre la superficie metálica en la región catódica (ya sea a base de platino o de cualquier otro metal catalítico) hacen posible el proceso de la RRO. En la medida que se logre acelerar la cinética de estos procesos se conseguirá reducir el alto sobrepotencial de la RRO por lo que se obtendrá una mejora en el desempeño global de la CCMIP, dando como resultado la reducción de los costos de producción si se considera que habrá una disminución de la

cantidad total en masa de los metales nobles. Las aleaciones se pueden clasificar dependiendo del tipo de patrón de mezclado que presentan y de su estructura geométrica.

Patrones de mezclado: se identifican cuatro tipos de aleaciones en las nanopartículas.

a. Aleaciones del tipo decorado (núcleo-coraza), las cuales consisten en una delgada capa superficial de un tipo de átomos determinados (generalmente el elemento activo para la reacción) que rodean al núcleo de otro tipo de átomos (generalmente un elemento poco reactivo y barato), como se esquematiza en la figura 22a.

b. Aleaciones de subcúmulos segregados (figura 22b), en los cuales coexisten los cúmulos A y B que pueden compartir una interfaz mezclada (figura 22b izquierda) o solo una pequeña interfaz de enlaces A-B. (figura 22b derecha).

c. Aleaciones mezcladas con algún patrón específico (figura 22c izquierda) o mezcladas aleatoriamente (figura 22c derecha).

d. Aleación multicapa: son aleaciones tipo cebolla con capas alternadas de elementos A-B-A (figura 22d) [56].

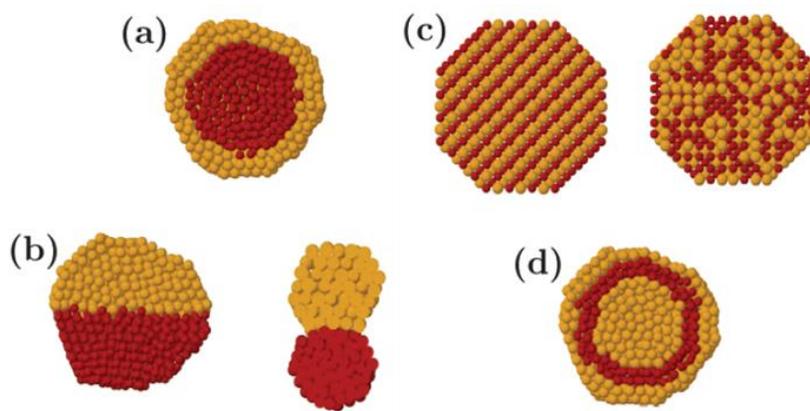


Figura 22. Representación esquemática de algunos posibles patrones de mezclado: a) núcleo-coraza, b) Subcúmulos segregados, c) subcúmulos mezclados d) Estructura de tres capas tipo cebolla.

Hoy en día, en lo que respecta a las estrategias de búsqueda de catalizadores más activos y económicos que Pt para la RRO, los esfuerzos se han focalizado en la optimización de las formas de las nanopartículas del catalizador y la formación de aleaciones de platino con un segundo metal no noble. En el caso de las aleaciones, éstas se suelen denotar como Pt-M siendo M el metal no noble, en las aleaciones la actividad catalítica depende del tipo de metal

M con el que se combina el platino y de la proporción utilizada [52]. La mejora en la actividad catalítica de las aleaciones de platino, con respecto a platino puro, suele explicarse debido a cambios de la geometría de enlace, modificación de estructura cristalina, distribución de los sitios activos o por la modificación de los átomos superficiales, este último es conocido como efecto electrónico [57].

En el caso de catalizadores enfocados a la RRO las aleaciones más estudiadas suelen ser aquellas en las que el platino se encuentra aleado con un metal de transición del cuarto periodo de la tabla periódica. Además de estudiar la formación de nuevos materiales, ya que las propiedades de las aleaciones difieren de las propiedades de los metales que la forman, existe cierto interés en estudiar dichas aleaciones con tamaños nanométricos y esto es porque estos cúmulos de átomos suelen tener propiedades distintas a las que presentan sus análogos en escalas macroscópicas; incluso en algunos casos se ha observado que propiedades específicas como la actividad catalítica mejoran debido al efecto sinérgico de los componentes. Adicionalmente, las propiedades de las nanopartículas de aleaciones metálicas pueden verse modificadas con el hecho de variar las proporciones presentes en éstas, por ejemplo, encontrando proporciones que los hagan especialmente estables.

En la literatura pueden encontrarse numerosos ejemplos de catalizadores para la RRO del tipo Pt-M (M= Pd, Ir, Os, Ru, Rh, Au, Ag, Ni, Co, Fe, V e Y), [14, 58-61] los que han demostrado tener actividades catalíticas muy superiores a las que se observan en los sistemas de platino puro. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los primeros siete sistemas a pesar de demostrar una actividad catalítica alta, también se poseen metales nobles y costosos. Por lo anterior, utilizar metales abundantes como Ni, Co, Fe y V han generado gran interés entre los investigadores no solo por sus actividades catalíticas altas, sino también por su bajo costo. Por ejemplo, el estudio publicado por Toda y colaboradores [14] compara, las actividades catalíticas de los sistemas de Pt-Ni, Pt-Co y Pt-Fe y encuentra incrementos de entre 10, 15 y 20 veces más actividad catalítica que para Pt/C.

En lo que respecta a los sistemas de Pt-Y, estos han sido poco estudiados. El primer estudio teórico-experimental relacionado con este sistema fue el publicado por Greeley y colaboradores [19] en el que se sintetizó un cristal de Pt₃Y y se encontró que este catalizador es 10 veces más activo comparado con Pt/C, además se resalta la estabilidad de este material.

Posteriormente se publicaron trabajos en los que se analizaron la actividades catalítica y la estabilidad de aleaciones de nanopartículas de Pt₃Y y Pt-Y [62] y algunas variaciones más en la composición de ese material [17] demostrando que en todos los casos las actividades catalíticas eran superiores a Pt/C. Cabe resaltar que en la mayoría de los trabajos reportados el método de síntesis es muy especializado y costoso, lo que resulta inviable a escala industrial.

Es importante tener en cuenta que las condiciones experimentales en la CCMIP como lo son el medio ácido y la presencia de oxígeno molecular representan un medio corrosivo, por lo que es común encontrarse con que las aleaciones suelen presentar problemas de corrosión, es decir, la disolución del metal no noble. Esto representa un problema importante en la estabilidad del catalizador ya que la disminución en la conductividad se traduce en una disminución en la actividad catalítica. Por lo que la estabilidad de las aleaciones a base de platino sigue siendo un reto hoy en día y deben buscarse alternativas a dichos sistemas.

1.3.4 Electro catalizadores tipo decorado o núcleo-coraza

Los catalizadores denominados núcleo coraza fueron sintetizados por primera vez en los años 80's, cuando eran compuestos de partículas coloidales, en la década de los 90's los investigadores sintetizaron nanopartículas semiconductoras de multicapas y fue en esta década cuando se acuña el término de “decorado” o núcleo-coraza. Una vez que se lograron sintetizar las primeras nanopartículas núcleo-coraza, comenzó un creciente interés en los diversos tipos de nanopartículas que podrían sintetizarse y en este sentido se lograron obtener diversas estructuras como las que muestra la figura 23 [63] siendo la más común la forma la esférica concéntrica (figura 23a).

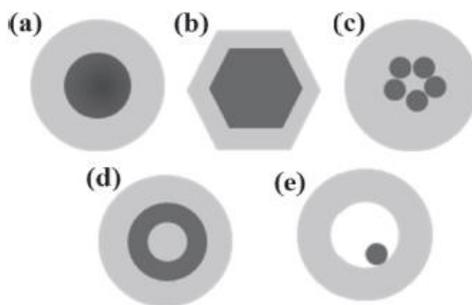


Figura 23. Diferentes nanopartículas núcleo coraza: a) esféricas concéntricas, b) hexagonales, c) multi núcleo cubiertas de una sola coraza, d) tipo cebolla o nano-matrioshka, e) núcleo móvil en coraza hueca

Las nanopartículas de tipo núcleo coraza deben tener por definición más de un tipo de constituyentes y pueden incluir un amplio intervalo de combinaciones como puede ser compuestos de tipo inorgánico/inorgánico, inorgánico/ orgánico, orgánico/ inorgánico y orgánico/ orgánico. La elección del material que será usado como coraza generalmente está en función de la aplicación a la que se le destine el catalizador. En el caso de los electrocatalizadores las combinaciones más usadas suelen ser las de dos metales, y para el caso específico de la RRO, el material de la coraza por excelencia suele ser el platino [57].

El creciente interés en el estudio de este tipo de estructuras (como se muestra en la figura 24) se basa en que las propiedades avanzadas que presentan estos materiales, las cuales no solo dependen del tamaño sino también de la composición de éstas.

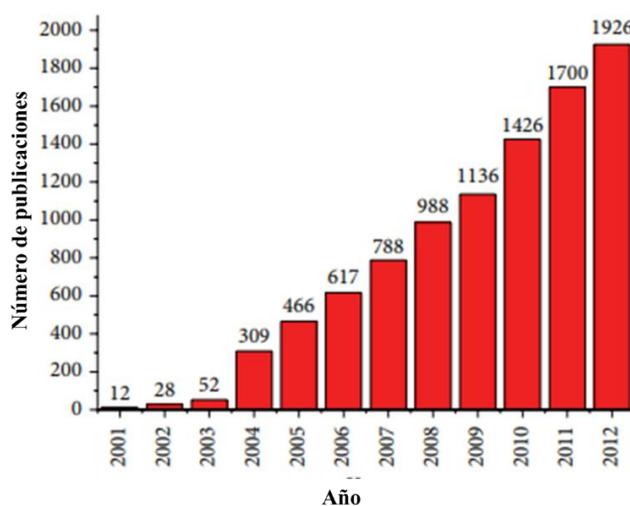


Figura 24. Número de trabajos publicados por año relacionados con nanopartículas núcleo coraza entre 2001 y 2012 [64]

A pesar de que las aleaciones a base de platino han logrado disminuir el alto costo y aumentar la actividad catalítica hacia la RRO en el cátodo, estos presentan graves problemas de estabilidad en el medio ácido de la celda. Actualmente, una solución atractiva a los problemas de actividad, costo y estabilidad son los catalizadores nanométricos tipo núcleo-coraza M@Pt, ya que se ha observado que este tipo de catalizadores suelen ser más activos que sus análogos de platino puro, ejemplo de ellos son los sistemas de M@Pt donde M= Co, Ni, Cu, Mo y Pd [23,24,26-29, 65]. En los catalizadores enriquecidos superficialmente con Pt el uso de este se optimiza ya que llegan a contener tan solo 8% de platino [66] al exponer los átomos de platino en la superficie, es decir, solo poseen una monocapa de platino en las nanopartículas y es ahí que es donde se lleva a cabo la RRO. Además, el problema de estabilidad se ve disminuido, ya que la coraza de platino protege de la corrosión provocada por el medio ácido de la celda al metal no noble del núcleo.

Diversos estudios que utilizan la teoría de funcionales de la densidad (TFD) han analizado sistemas núcleo-coraza, con al menos una monocapa de platino externa y el núcleo de un elemento de transición no noble mostrando que tanto la actividad catalítica como la estabilidad suelen ser superiores con respecto a catalizadores de platino puro de tamaño y forma similar. Lo anterior se atribuye a que en las aleaciones núcleo-coraza la energía con la que se absorben las especies de oxígeno molecular para llevar a cabo la RRO disminuye, haciendo la adsorción más débil y favorable en comparación con platino puro [67].

Las razones por la cual la energía de enlace disminuye en los sistemas núcleo-coraza del tipo M@Pt, son: la modificación de la distancia entre los átomos de platino que se encuentra en la superficie, la cual generalmente disminuye [68], la modificación del número de coordinación del Pt [69], la presencia de planos cristalinos del tipo (100) más activos que los plano tipo (111) [70] o las modificaciones a la estructura electrónica [71] (Ver Anexo A). Es importante recordar que para la RRO la energía de adsorción del oxígeno molecular en un catalizador no debe ser muy débil ya que la reacción podría no llevarse a cabo y tampoco debe ser muy fuerte ya que podrían presentarse problemas de envenenamiento.

Por lo anterior debemos conocer cuáles son los parámetros que favorecen la formación de estructuras tipo núcleo-coraza para de este modo poder diseñar una síntesis eficiente. Entre los parámetros antes mencionados se pueden encontrar [72]:

- Estructuras cristalinas similares entre los metales de la superficie y el núcleo.
- La energía superficial de la estructura núcleo coraza debe ser menor que la energía superficial de ambos metales por separado.
- Fuerza de los enlaces de magnitudes similares entre los metales.

Otro parámetro importante a tomar en cuenta en la síntesis de los catalizadores es la metodología para la obtención de las nanopartículas entre las que se encuentran:

1. **Desplazamiento galvánico:** La primera vez que se sintetizó un catalizador tipo núcleo-coraza, se depositó una monocapa de platino sobre un mono cristal de paladio. En dicho experimento se depositó electroquímicamente, es decir, mediante deposición a bajos potenciales, una delgada capa de cobre sobre la superficie de paladio. Posteriormente el monocristal con la delgada capa de cobre fue sumergido en una solución de K_2PtCl_4 y se permitió el reemplazo galvánico del Pt^{2+} por el Cu ($Cu + Pt^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Pt$). Esta técnica ha sido exitosamente extrapolada para sistemas de nanopartículas como se muestra en los sistemas de Pd/Pt y Pd_9Au_1/Pt [73]. La primera síntesis de nanopartículas donde el núcleo no era un metal noble fue el reportado por el grupo de Azdic y colaboradores en 2005 [26] en el que la síntesis consistía en reducir una combinación de sales de Co y Au para posteriormente segregar o enviar a la superficie el Au del núcleo de cobalto, posteriormente se depositó una capa de cobre que serviría como ánodo de sacrificio para después realizar el desplazamiento galvánico con una solución de K_2PtCl_4 y de este modo conseguir una monocapa de platino en la superficie de la nanopartícula. El esquema de la síntesis se muestra en la figura 25.

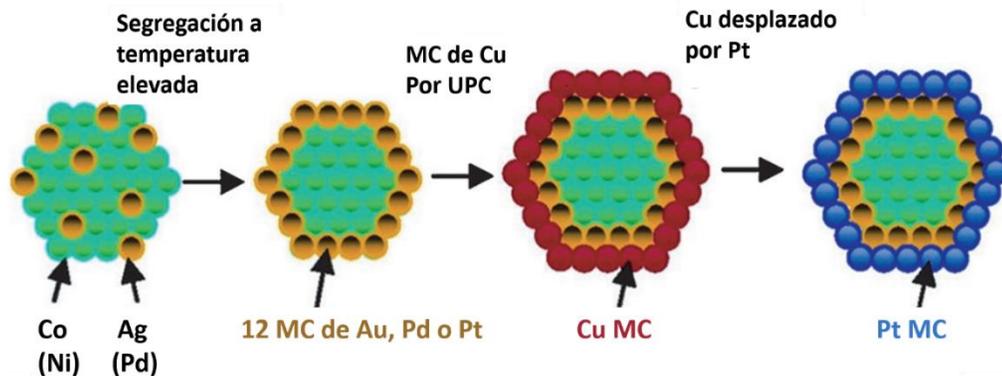


Figura 25. Esquema de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza $Co@Au@Pt$ [26]

2. Crecimiento mediante semilla: El crecimiento mediante semilla es una metodología comúnmente utilizada para conseguir nanopartículas decoradas o enriquecidas superficialmente. En este tipo de síntesis, primero se sintetizan las nanopartículas que serán utilizadas como núcleo para posteriormente controlar el crecimiento de la coraza.

Un buen ejemplo de la metodología anteriormente mencionada es el sistema de nanopartículas de Pd@FePt [74]. En el que se sintetizaron semillas de Pd mediante la reducción química de la sal de Pd(acac)₂ con el complejo de borano terbutilamina en presencia de oleilamina actuando como surfactante (sustancia que permitía obtener las nanopartículas de un tamaño homogéneo y reducido). Una vez obtenidas las semillas se agregó Fe(CO)₅ y Pt(acac)₂ en 1-octadeceno y mediante la descomposición térmica del pentacarbonilo de hierro y la reducción del acetyl acetato de platino a 180° C se logró obtener la coraza. El grosor de la coraza se puede controlar mediante la determinación de la concentración de semillas usadas en la síntesis.

3. Des-aleado de nanopartículas de aleaciones tipo Pt-M: En los últimos años, han aparecido numerosos reportes de síntesis de nanopartículas tipo núcleo-coraza en las cuales se sintetizan primero nanopartículas de aleaciones como las nanopartículas de Pt-Cu [75], para posteriormente disolver electroquímicamente en medio ácido el cobre residual que se encuentra cerca de la superficie de la nanopartícula y de este modo obtener la superficie enriquecida de platino. En la figura 26 se observan las micrografías que muestran el proceso de obtención de nanopartículas de Pt-Ni núcleo-coraza, donde primero se sintetizaron nanopartículas de la aleación Pt-Ni (figura 26a), posteriormente se les dio un tratamiento con ácido perclórico 0.1 M para disolver todo el níquel superficial (figura 26b) y finalmente se les dio un tratamiento térmico a 400° C para obtener una superficie cristalina homogénea (figura 26c) [76].

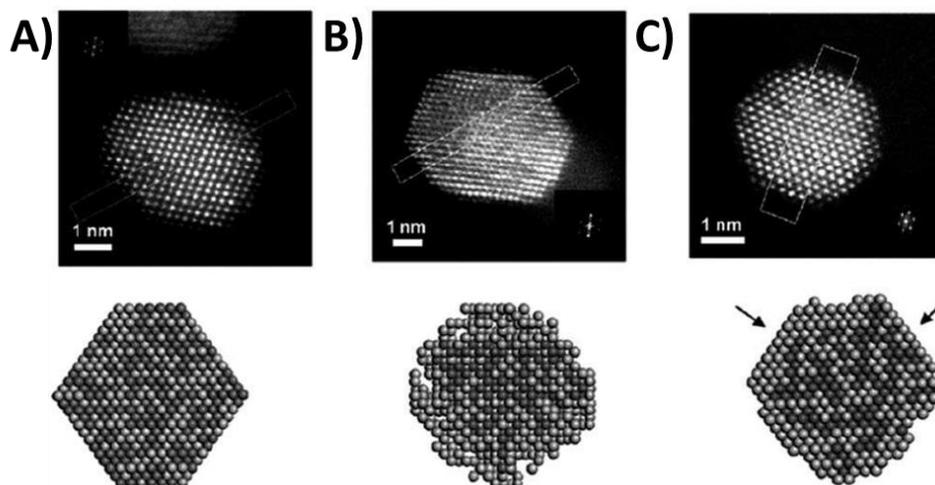


Figura 26. Micrografías representativas del proceso de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza NiPt@Pt [76]

Para más información acerca de algunas de las metodologías de síntesis consultar el Anexo B.

1.3 Reacciones de oxidación-reducción en una celda de combustible

1.3.1 Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

La reacción que se lleva a cabo en el ánodo es la oxidación del hidrógeno (ROH), en la que el H_2 se pierde electrones y se convierte H^+ . Los pasos que involucra la ROH sobre la superficie de platino se muestran en las siguientes reacciones:



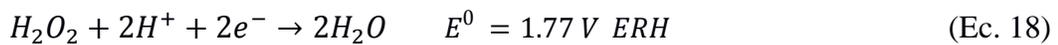
donde * se utiliza para representar un sitio activo.

Los catalizadores basados en platino son ampliamente usados en el ánodo para la ROH. La ROH tiene un muy pequeño sobrepotencial y una gran velocidad de reacción. La densidad de corriente de intercambio (en electroquímica es equivalente a la constante de velocidad) de la ROH ha sido calculada a ser $i_{\text{ánodo}}^0 = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, la cual es extremadamente alta

comparada con la densidad de corriente de intercambio de la RRO la cual tiene un valor de $i^0_{\text{cátodo}} = 6 \times 10^{-6} \text{Acm}^{-2}$ [40]

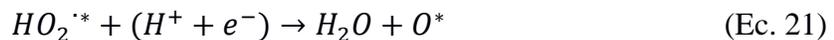
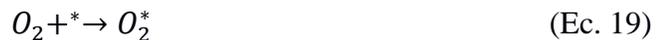
1.3.2 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

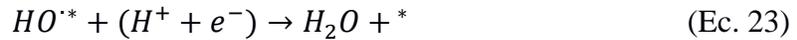
La reacción de reducción de oxígeno involucra un proceso de transferencia multielectrónica en la cual el O_2 es convertido en agua o en iones OH^- dependiendo del medio electrolítico usado. En medio ácido el O_2 puede ser reducido en un proceso de 4 electrones y convertido en H_2O , según la ecuación 20. El O_2 puede ser parcialmente reducido con $2e^-$ para dar lugar a la formación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 ; seguido de otra reducción con $2e^-$ más para convertir el H_2O_2 a H_2O , según las ecuaciones 17 y 18 [71].



En términos generales la RRO sobre platino suele llevarse a cabo mediante vía de cuatro electrones, sin embargo, la verdadera naturaleza del proceso de RRO sobre la superficie de Pt es complicada y no bien entendida. Bajo condiciones comunes en la RRO el O_2 puede convertirse en intermediarios como oxígeno monoatómico adsorbido (O^*), hidroxil (OH^*) y el hidroperoxil (HO_2^*), los cuales son muy difíciles de detectar experimentalmente. Cálculos recientes con TFD han arrojado que cuando existe una gran cobertura de oxígeno, la RRO tiende a seguir un mecanismo asociativo (ecuaciones 19-23), en el que se forma primero el radical HO_2^* y entonces el enlace O-O se rompe; mientras que a una baja cobertura de oxígeno la RRO sigue un mecanismo disociativo donde inicialmente se rompe el enlace O-O antes de generarse la formación del OH^* mediante las ecuaciones 24-26 [77].

Mecanismo asociativo:





Mecanismo disociativo:



1.4 Materiales soportes

Hoy en día existe una amplia variedad de materiales que posean las características necesarias para utilizarse como materiales soportes que permitan dispersar las nanopartículas de los metales activos y optimizar el uso de los catalizadores en celdas de combustible.

Los primeros soportes, y los más ampliamente utilizados en celdas de combustible, son los negros de humo con estructuras turbostráticas, es decir, estructuras laminares desordenadas [78] los cuales poseen altas áreas superficiales, como el Carbón Vulcan XC-72R (figura 27, $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), el Carbón Perla Negra 2000 ($1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y el Carbón Ketjen Black ($800\text{-}1270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Dichos materiales suelen ser obtenidos mediante la pirólisis de hidrocarburos (lo que los hace económicos y abundantes) y consisten en partículas de grafito semi redondas de diámetros menores a 50 nm, las cuales suelen aglomerarse y formar cúmulos de 250 nm de diámetro, con tamaños de poro de alrededor de 8 nm. La estructura de las partículas de carbón consiste en poli cristales, en los que cada cristalito está formado por capas atómicas desordenadas con distancias interplanares de entre 0.35-0.38 nm. Es importante señalar que la naturaleza del material usado como materia prima, así como el proceso de descomposición térmica, determina la morfología y distribución de tamaño de partícula del carbón soporte.

El análisis de EFX realizado por Tellez-Cruz y colaboradores identificaron y cuantificaron el contenido elemental presente en Carbón Vulcan que recibió un tratamiento térmico a 500°C en atmósfera de N_2 encontrando que el contenido de total de carbono fue de 99.31% en peso, 0.4% en peso el total de oxígeno y 0.28% en peso de azufre total [79].

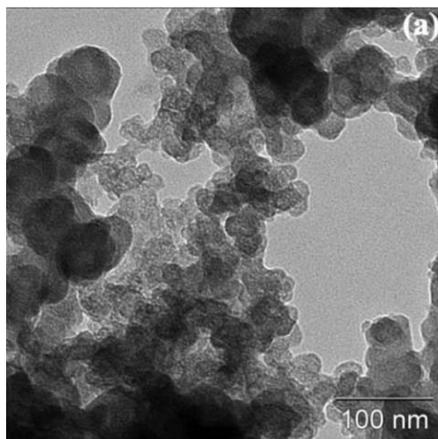


Figura 27. Micrografía representativa de Carbón Vulcan XC-72R [78]

Es común encontrar grupos funcionales como C=O, COOH y C-N en las estructuras de los negros de humo utilizadas como soporte, los cuales suelen interactuar con los precursores metálicos en el momento de la síntesis de los catalizadores, es por lo que estas estructuras tienen un rol importante en el tamaño y la distribución de las nanopartículas.

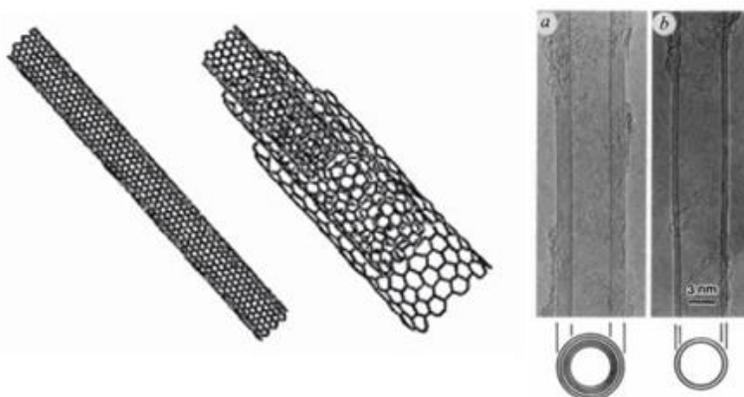
Sin embargo, los materiales con estructura turbostrática presentan problemas de corrosión debido al medio ácido de la celda lo que se traduce en una pérdida de potencia; por lo que en años recientes se comenzaron a desarrollar materiales soportes con estructuras nanométricas definidas que presenten una más rápida transferencia electrónica, una alta actividad electrocatalítica y mayor estabilidad química respecto a los anteriormente descritos.

Los soportes nanoestructurados a su vez pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

1. Soportes basados en carbono.
2. Soportes no basados en carbono.

Dentro de los soportes basados en carbono nanoestructurados se encuentran: el carbón mesoporoso, los nanotubos de carbón, los nano diamantes, las nano fibras de carbón y los materiales basados en grafeno. Estos tipos de soportes presentan propiedades de muy altas áreas superficiales, una conductividad eléctrica mejorada y una estabilidad al medio ácido relativamente buena. De los materiales antes mencionados los más reportados en la bibliografía son los catalizadores que utilizan nanotubos de carbono y los basados en grafeno para las celdas de combustible.

Los nanotubos de carbono son alótopos de carbono con estructura cilíndrica, los cuales pueden poseer una pared simple (NTCPS) o ser multipared (NTCPM) (figura 28). Los nanotubos de carbono de multipared consisten en múltiples capas de grafeno enrolladas, que han llamado la atención de la comunidad científica debido a su alta conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y mejoradas propiedades mecánicas y electroquímicas comparadas con los soportes amorfos. A pesar de las grandes ventajas que presentan los nanotubos de carbono, su superficie lisa y su poca reactividad química no permite que las nanopartículas metálicas puedan fácilmente anclarse a ellos, razón por la que es necesario someter estas estructuras a violentos tratamientos de oxidación que permiten la formación de grupos funcionales y defectos que sirvan de sitios de anclaje a las nanopartículas metálicas [80]



*Figura 28. Esquema de nanotubo de pared simple (izquierda) y multipared (derecha).
Micrografía representativa NTCPM y NTCPS [81]*

En lo que respecta al grafeno, este material es otro alótopo de carbono que posee una estructura bidimensional de láminas de átomos de carbono unidos en forma hexagonal, que es característico de los materiales derivados del grafito. El grafeno posee todas las características deseables en un soporte para catalizadores, como: una excelente conductividad electrónica, un área superficial muy alta, alta estabilidad electroquímica y la capacidad de distribuir de manera homogénea las nanopartículas del catalizador en ambas caras de las láminas del material (figura 29) [82].

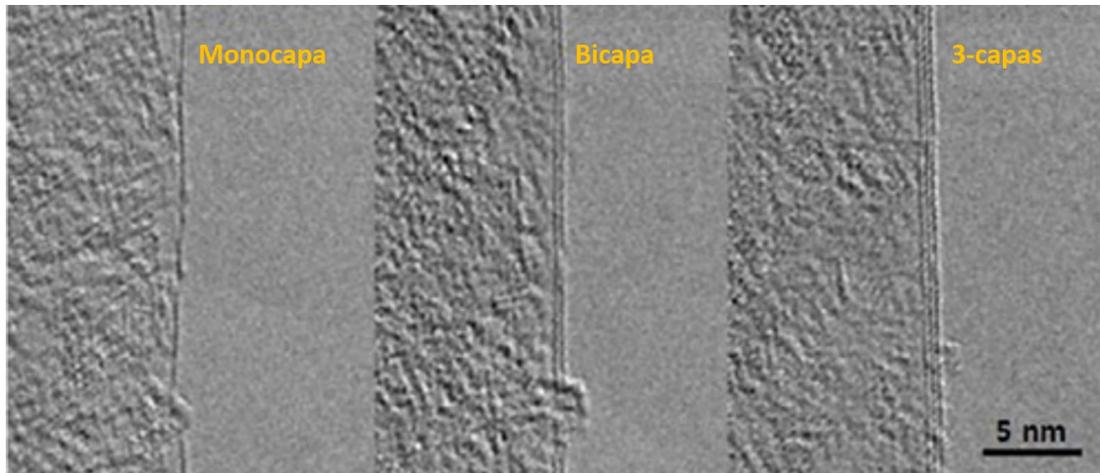


Figura 29. Micrografía representativa grafeno de monocapa, bicapa y tricapa respectivamente [83].

A pesar de las ventajas que posee el grafeno, actualmente éste enfrenta algunos problemas que limitan su uso, entre los que se encuentran la enorme tendencia de las láminas de grafeno a re-apilarse debido a las fuerzas de Van der Waals; la baja dispersión de este material en solventes acuosos provocada por su fuerte carácter hidrofóbico y los bajos rendimientos en los procedimientos de síntesis.

En lo que respecta a los materiales nanoestructurados no basados en carbono se encuentran los materiales basados en óxidos metálicos simples como el óxido de titanio (titania), óxido de indio, óxido de aluminio (alúmina), óxido de silicio (sílice), óxido de tungsteno, óxido de cerio (ceria), óxidos de zirconio (zirconia) además de algunos los polímeros conductores. Es importante señalar que los soportes que no están basados en carbono presentan la ventaja de poseer una alta tolerancia a la corrosión comparados con sus contrapartes de carbono, sin embargo, su aplicación hoy en día es escasa en los catalizadores de celdas de combustible debido a su baja conductividad eléctrica.

Hipótesis

Si se optimiza la cantidad de platino presente en nuestro catalizador mediante la síntesis de $Y(OH)_3$ en nanopartículas decorado superficialmente con platino, entonces el catalizador presentará una mayor actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno comparado con nanopartículas de platino comercial.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanopartículas hidróxido de itrio decoradas con átomos de platino, soportadas en carbón Vulcan XR72[®], mediante procesos de reducción química y crecimiento por semilla, para su utilización en la reacción de reducción de oxígeno (O_2) en medio ácido.

Objetivos Particulares

1. Sintetizar nanopartículas de $Y(OH)_3$ a partir del método de reducción química con borohidruro de sodio que servirán de núcleos del catalizador y mediante crecimiento en semilla incorporar el decorado de platino, posteriormente dispersar las nanopartículas sobre Carbón Vulcan y así obtener el catalizador.
2. Caracterizar el material electrocatalítico mediante: difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido con el fin de determinar la cristalinidad, morfología y composición química respectivamente.
3. Analizar mediante técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica, electrooxidación de monóxido de carbono y disco rotatorio el material sintetizado, para determinar sus propiedades y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (O_2) en medio ácido.

Capítulo II. Metodología

2.1 Síntesis del material catalítico $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C

2.1.1 Funcionalización del soporte Carbón Vulcan XC-72R

Para realizar el tratamiento que permitió obtener el Carbón Vulcan funcionalizado (su estructura y composición se describe en las páginas 48 y 49), fue necesario previamente realizar un tratamiento térmico a dicho carbón. Se colocaron 3 g de Carbón Vulcan en un vial que se introdujo dentro de un tubo de cuarzo en un horno vertical a 500 °C con flujo de nitrógeno durante dos horas para eliminar cualquier impureza que el Carbón pudiera contener.

Con el objetivo de facilitar la dispersión de las nanopartículas sobre el soporte éste se funcionalizó de la siguiente manera [84]: 300 mg del polvo previamente tratado se colocaron dentro de un matraz de bola de una boca de 100 mL, se añadió una solución acuosa de ácido nítrico con una concentración de 35% v/v; con el objetivo de homogenizar la mezcla, ésta se introdujo en un baño ultrasónico durante 1 hora. La mezcla de reacción visiblemente homogénea se llevó a ebullición con un sistema de reflujo durante una hora con el objetivo de incorporar grupos funcionales que contienen oxígeno (figura 30) y se dejó enfriar a temperatura ambiente para a continuación realizar los lavados necesarios con agua desionizada con el fin de alcanzar un pH cercano a 7. Consecutivamente el material obtenido se secó a 120°C durante 1 hora.

Una vez obtenido el Carbón Vulcan oxidado éste se re-dispersó fácilmente en 50 mL de agua durante 10 minutos en baño ultrasónico y se agregaron 1.27 mL de 2-aminoetanol, la mezcla de reacción se llevó a reflujo durante una hora con el objetivo de formar grupos funcionales amida (figura 30). Finalmente, el producto obtenido se lavó con agua desionizada y se secó a 120°C durante una hora.

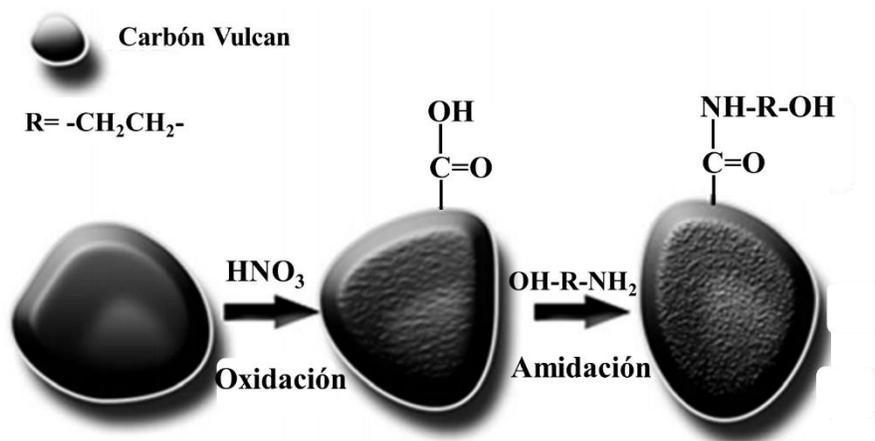
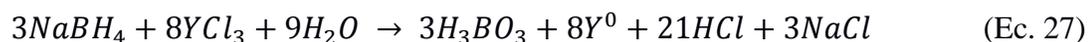


Figura 30. Esquema representativo de la funcionalización del Carbón Vulcan [Modificada de [85].

2.1.2 Síntesis de las nanopartículas de Y(OH)₃ decorado con Pt mediante el método de crecimiento por semilla soportado sobre C.

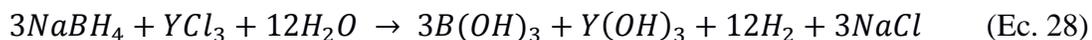
Para la síntesis de las nano partículas de Y(OH)₃ por reducción química se colocaron en un matraz de bola de 250 mL: 293 mg de cloruro de itrio hexahidratado (YCl₃ · 6H₂O, 99.99 % Sigma Aldrich), 200 mg de Carbón Vulcan previamente funcionalizado (con relación Y:C de 30:70 % en peso), 70 mL de etanol y 317 mg de bromuro de terbutil amonio, TBAB (relación YCl₃: TBAB 1:1 molar, 98 % Sigma Aldrich), este último como agente controlador del tamaño de las nanopartículas [66]. Con el objetivo de homogeneizar la mezcla, ésta se sometió a baño ultrasónico durante 10 min y posteriormente se dejó en agitación magnética por una hora más, con burbujeo de nitrógeno, con el objetivo de tener una atmósfera inerte.

Posteriormente se preparó y agregó una disolución etanólica fresca de 0.16 M de NaBH₄ (99.8 % Sigma Aldrich) gota a gota y se dejó proceder la reacción durante una hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La reacción de reducción química esperada fue:



Sin embargo, el potencial de reducción asociado a la reducción del Y³⁺ a Y⁰ es de -2.38 V [86]. Este valor de potencial explica por qué la reacción anterior no se lleva a cabo.

Posteriormente se adicionaron 10 mL de agua desionizada con el objetivo de llevar a cabo la reacción entre el NaBH_4 y el agua, para dar lugar a la formación de $\text{Y}(\text{OH})_3$, mediante la siguiente ecuación química propuesta:



Posteriormente, se agregaron 30 mL una solución acuosa de hexacloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6 , 99.99 % Sigma Aldrich) de 0.036 concentración milimolar (relación Y:Pt 80:20 % en peso). Posteriormente la reacción se realizó en condiciones de reflujo, continuando el burbujeo de nitrógeno con agitación magnética durante 4 horas.



Al finalizar la reacción se dejó enfriar la mezcla y el precipitado obtenido se separó mediante centrifugación, con posteriores lavados con agua desionizada se buscó eliminar cualquier residuo de la síntesis. Finalmente, el polvo del catalizador se secó con atmósfera de nitrógeno durante dos horas a 120°C .

2.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador

2.2.1 Difracción de rayos X de polvos

Para realizar el análisis de las fases cristalinas presentes en el catalizador, el polvo seco obtenido de la síntesis se molió en un mortero de ágata con el objetivo de obtener un polvo fino. Posteriormente, éste se colocó en un porta muestras (figura 31) y se obtuvo su patrón de difracción en un difractómetro de marca PAN-analytical R&D Empyrean con monocromador de Ni usando para el experimento radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) en un intervalo 2θ de 15° a 95° con un tamaño de paso de $0.2^\circ \text{ min}^{-1}$.



Figura 31. Portamuestras para difracción de rayos X

Para el análisis del difractograma obtenido se usaron las tarjetas de la base de datos PDF-2 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés International Center for Diffraction Data).

2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

El estudio de las especies químicas que forman el núcleo de las nanopartículas sintetizadas se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo, por lo que se sintetizaron por separado nanopartículas de $Y(OH)_3$ y se tritularon en un mortero de ágata con bromuro de potasio (KBr, >99% Sigma Aldrich) previamente secado a $150^\circ C$, toda la noche. Se utilizó una dilución de $Y(OH)_3$: KBr 10:100 % en peso. Posteriormente se procedió a la formación de pastillas mediante el prensado del polvo en un dado de 1 cm de diámetro aplicando 5 toneladas de peso (figura 32). Las pastillas se midieron inmediatamente en un espectrofotómetro de la marca Varian 640 IR con transformada de Fourier en un intervalo de 500 a 4000cm^{-1} .



Figura 32. Pastillas de KBr con nanopartículas de $Y(OH)_3$

2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFX)

Adicional a las mediciones con espectroscopia de infrarrojo también se realizaron mediciones con espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X con el objetivo de conocer más a detalle cuáles son las especies presentes en el núcleo de las nanopartículas y en la superficie de éstas. También se analizaron los grupos funcionales presentes en el carbón funcionalizado utilizado como soporte. Para este análisis, una pequeña cantidad del catalizador se depositó sobre una cinta de carbón doble cara y se utilizó un espectrómetro de marca Thermo Fisher Scientific Company con radiación de $Al\ K\alpha$ (1486 eV) usando una energía de paso de 50 eV para la obtención de los espectros de ultra alta resolución. Todas

las señales identificadas en los espectros usaron como referencia el valor de 284.6 eV del carbón adventicio, es decir, pequeñas cantidades de carbón que se depositan sobre la muestra al exponerlas al aire [87].

2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Con el objetivo de determinar el tamaño, la forma y la distribución de las nanopartículas sintetizadas, se realizó microscopía electrónica de transmisión, para lo que fue necesario dispersar una pequeña cantidad del catalizador en isopropanol y someterlas a baño ultrasónico para posteriormente depositar 60 μL de la solución sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón (figura 33) y dejar secar a temperatura ambiente. Este análisis se realizó en un microscopio ARM200F-JEOL operado a 200 keV.

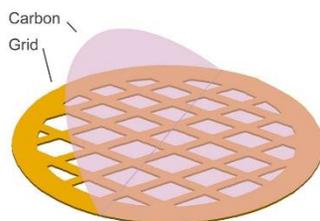


Figura 33. Rejilla de cobre con cobertura de Carbón

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX)

El análisis de la distribución de los elementos en el catalizador se llevó a cabo mediante mapeos obtenidos por microscopía electrónica de barrido, mientras que el estudio cuantitativo de la composición del catalizador se realizó mediante análisis de energía dispersiva de rayos X. El microscopio utilizado fue un Auriga Carl Zeiss modelo 3916 operando a alto vacío y 10kV. La preparación de la muestra fue la misma que para la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Limpieza de la celda electroquímica y electrodo de trabajo

En lo referente a la caracterización electroquímica, es muy importante la ausencia de contaminantes, ya que estas técnicas de caracterización son capaces de detectarlas, por lo que se siguió un protocolo de limpieza de la celda de vidrio iniciando con su lavado con agua de grifo y jabón que no deje residuos, posteriormente se deja reposando toda la noche con una solución de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95.0-98.0% Sigma Aldrich) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30% en volumen Sigma Aldrich) en una relación 3:1 v/v, la cual elimina las impurezas inorgánicas y orgánicas respectivamente. Posteriormente se retira la solución y se enjuaga con abundante agua desionizada. Finalmente se somete a al menos 3 enjuagues con agua a $\sim 95^\circ\text{C}$ [88].

En cuanto a la limpieza del electrodo de trabajo, este debe ser lavado al menos 3 veces con agua hirviendo y maniobrar con guantes.

2.3.2 Preparación de la tinta catalítica y la película delgada

Para realizar los experimentos electroquímicos se preparó una tinta catalítica con el catalizador. Lo anterior se logró pesando 12 mg del catalizador y dispersándolo en una solución acuosa de 20% en volumen de 2-propanol (98% Sigma Aldrich) y 0.02% de un polímero líquido llamado Nafion® [88]. La mezcla anterior se lleva a baño ultrasónico durante una hora a no más de 10°C (figura 34).



Figura 34. Dispersión del catalizador por baño ultrasónico

El electrodo de trabajo este compuesto de una base de acero inoxidable que sostiene una barra de carbón vitreo, que se encuentra rodeado de una resina epóxica resistente al medio ácido del electrólito (figura 35).



Figura 35. Electrodo de trabajo

Una vez finalizado el sonicado, se toman 10 μL de tinta catalítica y se colocan sobre la superficie de carbón vitreo (0.196 cm^2 de área geométrica). Posteriormente la tinta se secó a temperatura ambiente y de esta manera se obtiene una película delgada de catalizador con concentración de $22 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ (figura 36).

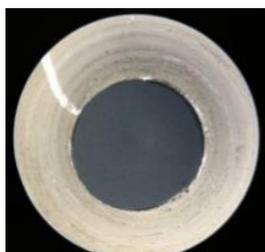


Figura 36. Película delgada de catalizador vista mediante microscopio óptico

Las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos en una solución de 0.1 M HClO_4 (70% Sigma Aldrich) como electrólito. Se utilizó una malla de platino como contra electrodo y un electrodo de hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia (potencial de reducción de 0 V). El electrodo de trabajo se colocó en un rotor que permitía imponer diferentes velocidades de rotación y se sumergió en la solución electrolítica de la celda electroquímica como se observa en la figura 37.

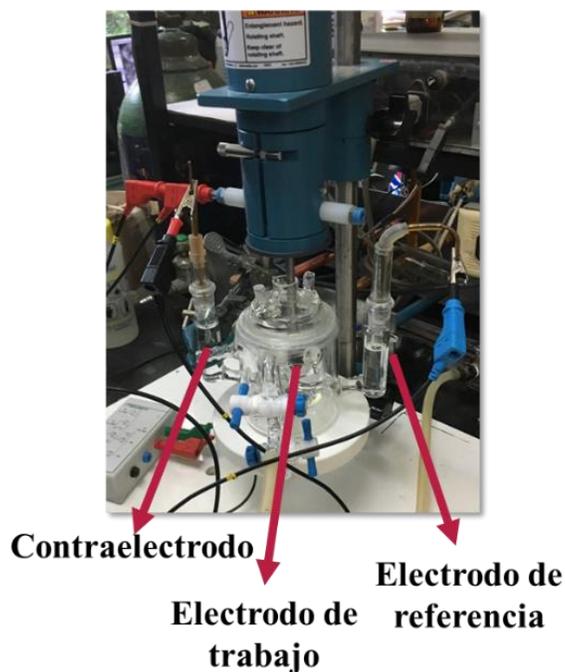


Figura 37. Montaje para experimentos electroquímicos

Los experimentos de electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizaron con un potenciostato/galvanostato de marca PARSTAT modelo 2273.

2.3.3 Voltamperometría cíclica

Los análisis de voltamperometría cíclica se realizaron en una ventana de potencial de 0.5 a 1.2 V (vs. ERH) a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} con burbujeo de nitrógeno gaseoso (N_2). Se realizaron 30 ciclos de potencial y se analizó solo el último ciclo.

2.3.4 Electro-oxidación de monóxido de carbono

En cuanto a la determinación del área electroquímicamente activa del catalizador (AEA), el electrodo de trabajo se polarizo a 0.1V (vs. ERH) durante 5 minutos con burbujeo de monóxido de carbono y 10 minutos posteriores con N_2 usando la misma ventana de potencial que en la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Se realizaron 3

ciclos de potencial, se resta el segundo ciclo al primero y se integra el área bajo la curva con ayuda del Software Origin-Pro 8.5.12®.

2.3.5 Voltamperometría lineal (VL)-Curvas de polarización

La obtención de las curvas de polarización utilizadas para el cálculo de las actividades másica y específica se realizaron en una solución electrolítica acuosa de HClO_4 0.1M con burbujeo con oxígeno gaseoso durante al menos 30 minutos previo al experimento, la voltamperometría lineal se realizó en una ventana de potencial de 0.05 a 1.05 V (vs. ERH) variando la velocidad de rotación a 400, 900, 1600 y 2500 revoluciones por minuto (rpm) con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

Capítulo III. Resultados y Análisis de resultados

3.1 Caracterización física

3.1.1 Difracción de rayos X de polvos

La técnica de difracción de rayos X de polvos del catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C mostró que existen picos de difracción correspondientes a una muestra inorgánica (figura 38). El ancho de los picos permite obtener información cualitativa sobre el tamaño de cristalito (los materiales policristalinos, polvos, están formados de pequeños cristalitos), ya que el ancho del pico inverso es inverso al tamaño de cristalito, es decir, materiales con picos delgados corresponden a tamaños de cristalito de algunos micrómetros mientras que compuestos con picos anchos presentan tamaño de cristalito pequeños (nanómetros), lo anterior se deduce de la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta} \quad (\text{Ec.30})$$

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})

FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

θ es la posición del pico de difracción

El patrón de difracción permitió determinar que la estructura de nuestro material corresponde a Pt con estructura cubica centrada en las caras (fcc) con parámetros de celda de $a= 4.028 \text{ \AA}$. Además, fue posible asignar los planos cristalográficos a cada máximo de difracción correspondiendo 39.83° , 46.42° , 67.74° , 81.75° y 84.53° a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, esto según lo reportado en la tarjeta **PDF-2 01-087-0640** de platino.

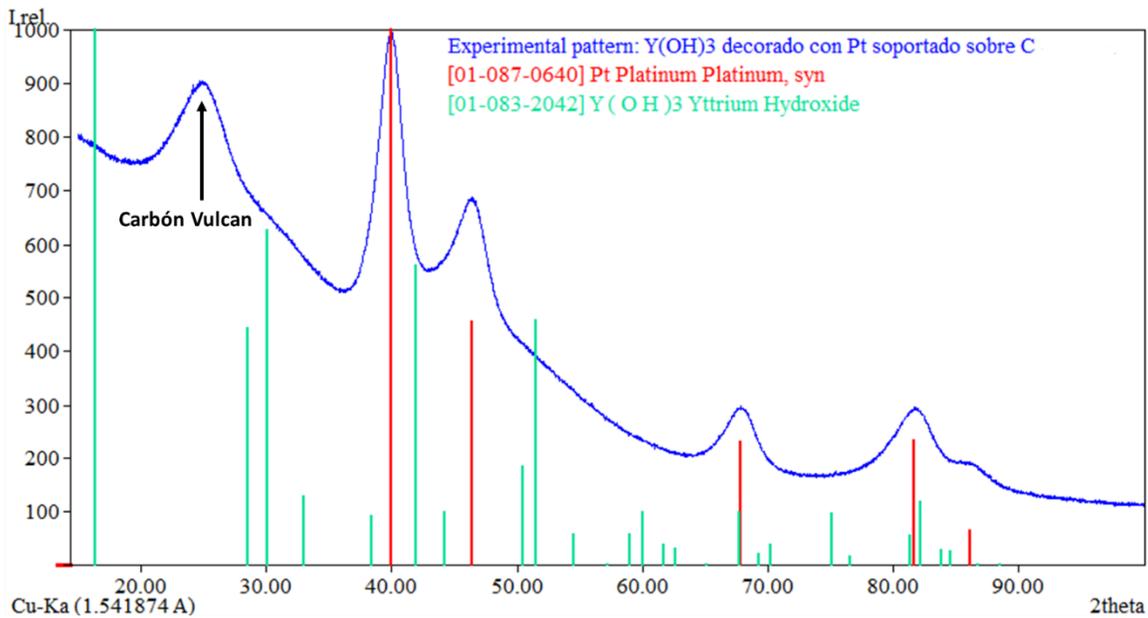


Figura 38. Difractograma del catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C

También es posible observar tres contribuciones poco definidas (hombros) cerca de 16° , 30° y 50° y asimetría en los primeros dos picos del Pt, lo que indica la presencia de al menos una fase más presente en la muestra. Si analizando los máximos asignados a la fase hexagonal del hidróxido de itrio, según lo reportado en la tarjeta **PDF-2 01-083-2042**, podemos ver que los picos antes mencionados (así como las asimetrías) coinciden con los cuatro principales picos del $Y(OH)_3$. Es importante mencionar que debido a la baja temperatura de la síntesis, éstas presentan nula estructura cristalina, es decir, son amorfas; ese fenómeno ya ha sido reportado en la literatura [89, 90]. Por lo anterior y con el objetivo de corroborar la presencia de la fase de $Y(OH)_3$ se realizó un ajuste Le Bail con ayuda del software TOPAS Bruker versión 4.2, que usa todo el difractograma y los datos de las tarjetas PDF-2 antes descritas (figura 39).

El método Le Bail es un método que ajusta los parámetros de celda, la intensidad, el error instrumental en la posición del cero, el ancho del pico y su forma, mediante un análisis de mínimos cuadrados de todas las fases indicadas.

En la figura 39 se observa: en azul marino el difractograma obtenido experimentalmente del catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C, el difractograma rojo es el difractograma obtenido de la suma de las contribuciones del $Y(OH)_3$ (línea azul rey) y Pt (línea negra); y la línea gris representa la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el difractograma calculado. Al analizar la línea gris es posible observar el buen ajuste hecho y con esto es posible comprobar la presencia de la fase de $Y(OH)_3$ en el catalizador.

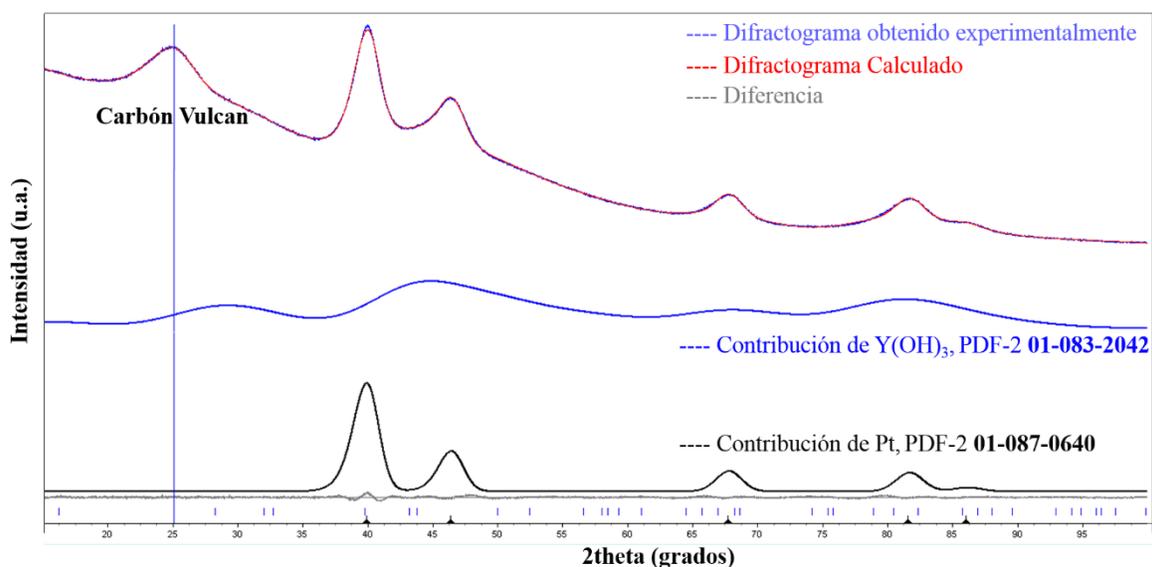


Figura 39. Ajuste Le Bail del catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C

Adicionalmente, se determinó el tamaño promedio de cristalito del catalizador mediante el Software HighScorePlus que resultó ser de 1.5 ± 0.4 nm. Dicho software determina el tamaño de cristalito promedio basado en los todos picos de platino mediante la ecuación de Williamson-Hall (ecuación 32), la cual es una ecuación que suma la ecuación de Sherrer para la determinación del tamaño de cristalito (ecuación 30.1) y la ecuación para la determinación de la tensión en la estructura cristalina (ϵ , ecuación 31) [91]:

$$FWHM(S) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 30.1})$$

$$\varepsilon = \frac{FWHM(S)}{4 \tan \theta}; FWHM(S) = \frac{\varepsilon}{4 \tan \theta} \quad (\text{Ec. 31})$$

Sumando ambas ecuaciones y multiplicando y por $\cos\theta$ se obtiene la ecuación de Williamson-Hall:

$$FWHM(S)\cos\theta = \frac{k\lambda}{\beta} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (\text{Ec. 32})$$

El pico de difracción localizado en 25° está asociado al Carbón Vulcan utilizado como soporte del catalizador [92].

3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo

Con el objetivo de determinar las especies presentes en el núcleo de las nanopartículas del catalizador, se realizó la medición del espectro de infrarrojo. En la figura 40 se puede observar una banda muy ancha e intensa en 3445cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del enlace O-H [93]. En primera instancia esta banda podría asociarse a la presencia de moléculas de H_2O cristalizadas en la pastilla de KBr con el $\text{Y}(\text{OH})_3$ (ya que a pesar de haber secado el KBr este es altamente higroscópico) que aparecen en esta región ya que también se encuentra la banda de deformación de O-H presente en 1640 cm^{-1} . Sin embargo, la intensidad de la banda de 3445 cm^{-1} asociada a agua de cristalización esta reportada como débil y la señal que presentan los núcleos de $\text{Y}(\text{OH})_3$ es muy fuerte, por lo que es posible afirmar que existe otra especie que contribuye a la intensidad de dicha banda como es el enlace O-H del $\text{Y}(\text{OH})_3$ [94]. Seaverson y colaboradores reportaron diferentes posiciones de la banda de O-H en el $\text{Y}(\text{OH})_3$ dependiendo del tipo de secado realizado, la cual se encuentra alrededor de 3500 cm^{-1} con intensidad muy fuerte y forma muy similar a la mostrada en la figura 40, además reporta la presencia de una banda de intensidad media en 1640 cm^{-1} asociada a agua del ambiente [95]. Una nota pertinente en la interpretación de la banda localizada en 3445 cm^{-1} es que ésta no debe asociarse a agua libre ya que dicha señal se encuentra reportada entre $3580\text{-}3670\text{ cm}$ y no se observa en el espectro de infrarrojo obtenido. La banda localizada en 950 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión asimétrica del enlace B-O (residuo de la reacción proveniente del NaBH_4) [96], mientras que las bandas cercanas a 600 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de tensión del enlace Y-O [90], confirmando la presencia del $\text{Y}(\text{OH})_3$ y del Y_2O_3 [94, 97]. También ha sido reportado en la

literatura que las especies de hidróxido de itrio son susceptibles a reaccionar con el dióxido de carbono de la atmósfera para formar carbonatos de itrio lo que explica las bandas en 1530, 1400, 1130, 1028, 890 y 684 cm^{-1} .

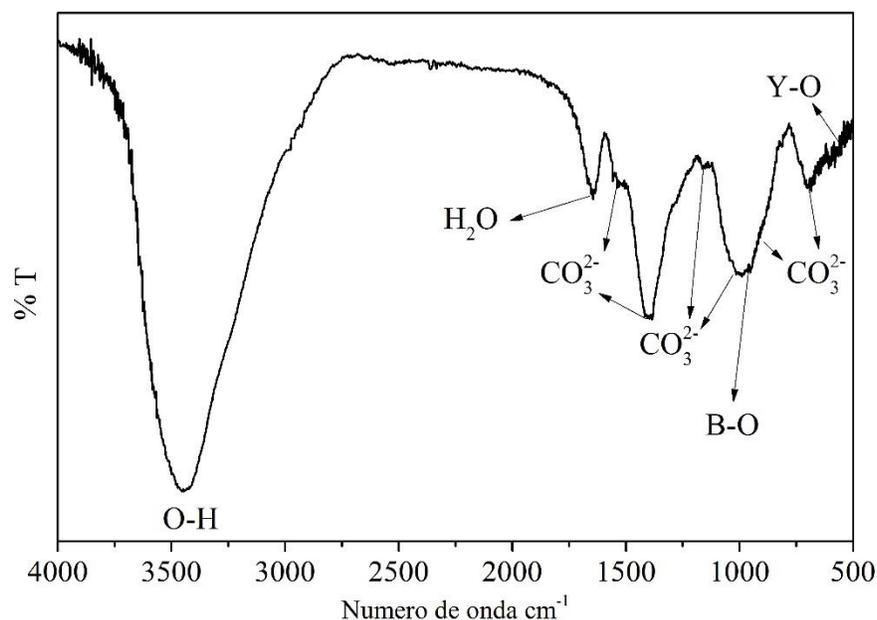


Figura 40. Espectro de infrarrojo de nanopartículas $\text{Y}(\text{OH})_3$

3.1.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Con el objetivo de corroborar las especies presentes en el núcleo del catalizador se llevó a cabo el análisis por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. En esta técnica se realiza un análisis superficial, donde la superficie real de la muestra se encuentra entre 5 y 10 nm por lo que el análisis se realizó por duplicado y se muestran los resultados promedio de las mediciones. Además, es importante mencionar que dicha técnica analiza los electrones de los niveles más profundos, es decir, analiza los electrones que no corresponden a los electrones de valencia [98]. En el caso de Y los electrones que pueden ser analizados son los de los orbitales: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ mientras que en el caso de Pt son: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14}$. Sin embargo, como regla general para el análisis siempre se utiliza el pico de mayor intensidad [99] que en el caso del Y es el orbital 3d y para Pt es el 4f [100].

En la región de las especies relacionadas con itrio (figura 41) se observa que el espectro posee un doblete bien definido (Y3d) indicando que las especies de itrio se encuentran oxidadas, ya que no existe presencia del pico en 156.0 eV asociado a Y metálico. El análisis de deconvolución realizado mediante el software Thermo Advantage del espectrómetro muestra dos señales características en 157.1 ± 0.2 eV y 159.3 ± 0.2 eV correspondientes a $Y3d_{5/2}$ y $Y3d_{3/2}$ respectivamente, ambas señales asociadas al enlace Y-O del Y_2O_3 [101] [102]. Otro doblete se observa en 157.8 ± 0.2 eV y 159.9 ± 0.2 eV correspondiente a $Y3d_{5/2}$ y $Y3d_{3/2}$ del enlace Y-O (o Y-CO con valor de energía de enlace muy cercana para diferenciarlo) para la especie Y-OH [103]. Además, para la región de energía de enlace asociada a itrio se observa otro par de señales en 158.7 ± 0.2 eV y 160.7 ± 0.2 eV las cuales están asociadas al enlace Y-Cl, residuo de la sal usada como precursor en la síntesis de las nanopartículas [104]. Finalmente, se realizó la cuantificación de las especies de itrio en el núcleo, obtenido 65.4% en peso para el hidróxido de itrio, 21% para el óxido de itrio y 13.7% de cloruro de itrio.

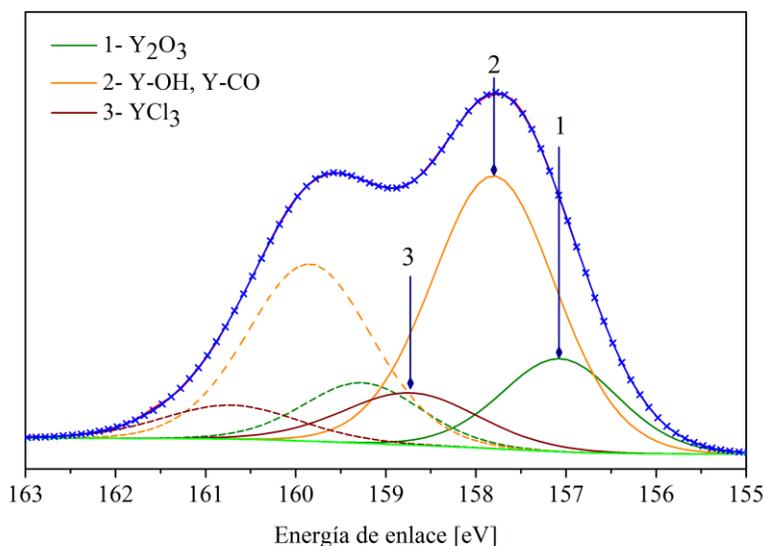


Figura 41. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de Y3d

En la región de Pt 4f (figura 42), se muestra la presencia de una señal doble asimétrica, lo que indica que esa señal se encuentra formada por al menos dos contribuciones, las cuales son Pt en forma metálica en $Pt4f_{7/2} = 71.4 \pm 0.2$ eV y $Pt4f_{5/2} = 74.7 \pm 0.2$ eV; y una pequeña proporción de Pt oxidado (Pt-O) en 72.4 ± 0.2 eV y 75.7 ± 0.2 eV [105]. Adicionalmente se

observan dos pares más de dobletes asociadas a PtCl_2 en 73.3 ± 0.2 eV y 76.2 ± 0.2 eV y 74.0 ± 0.2 eV y 77.2 ± 0.2 para PtCl_4 remanentes de la síntesis [106].

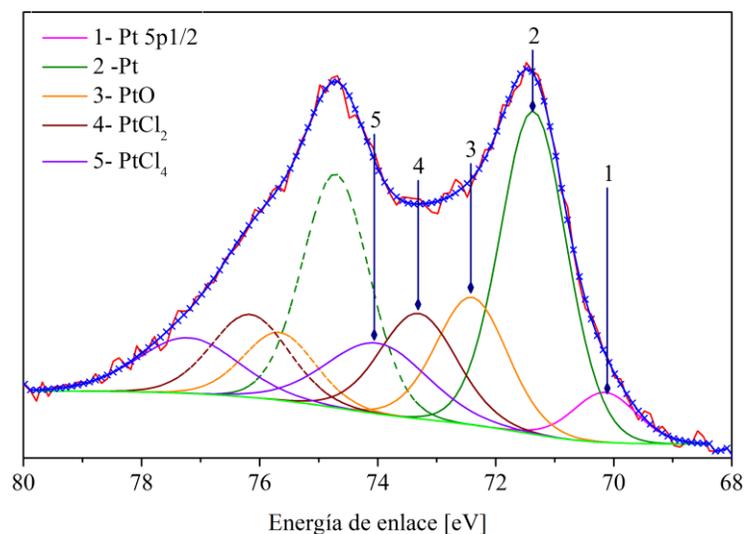


Figura 42. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de Pt4f

Para la identificación de las especies presentes en el Carbón Vulcan utilizado como soporte, se analizó la región correspondiente a C1s y se obtuvieron ocho señales (figura 43) que son: el primer pico en 283.9 ± 0.2 eV asociado a los enlaces C-C o C-H [107], el segundo y tercero en 284.6 ± 0.2 eV y 285.3 ± 0.2 eV, son atribuidos a la hibridación sp^2 y sp^3 del carbono respectivamente [79]. El cuarto pico localizado en 285.9 ± 0.2 eV es atribuido al enlace C-Cl [100]; el quinto en 286.8 ± 0.2 eV asociado al enlace C-N [108], el sexto relacionado con los enlaces carbono-oxígeno de ácidos carboxílicos en 288.4 ± 0.2 eV [108], el séptimo relacionado a las especies de carbonatos en 290.0 ± 0.2 eV y por último la energía de enlace asociada la transición $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos localizada en 291.6 ± 0.2 eV [109]. Todas las especies identificadas provienen del Carbón Vulcan funcionalizado a excepción de los carbonatos que probablemente forman parte del compuesto de $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$.

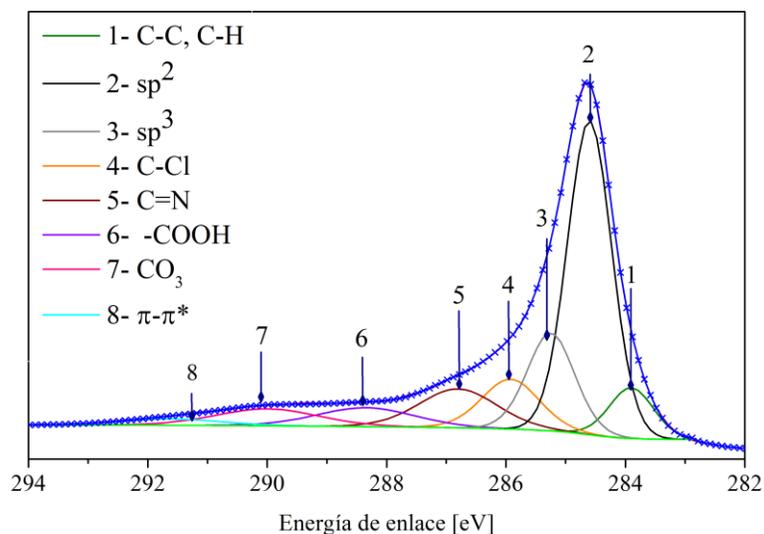


Figura 43. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de C1s

Por último, en el análisis de EFX se estudió la zona de energía de enlace asociada a O1s (figura 44), en la cual se encontraron tres contribuciones al espectro. La primera de las contribuciones esta está relacionada con la energía de enlace (530.5 ± 0.2 eV) [110, 111] del oxígeno unido a metales como Y o Pt, es decir, relacionado con las especies Y_2O_3 y Pt-O antes descritas y algo que es importante remarcar es que ambas señales se encuentran muy cercanas, lo que dificulta la identificación de ambas señales por separado. La segunda contribución está relacionada al enlace Y-O del hidróxido de itrio en 531.6 ± 0.2 eV [110]. Finalmente, la última contribución de la zona de O1s es la de los enlaces O-C y O-H provenientes del OH adsorbido, C-OH, C=O y O-C-O en 532.9 ± 0.2 eV [108].

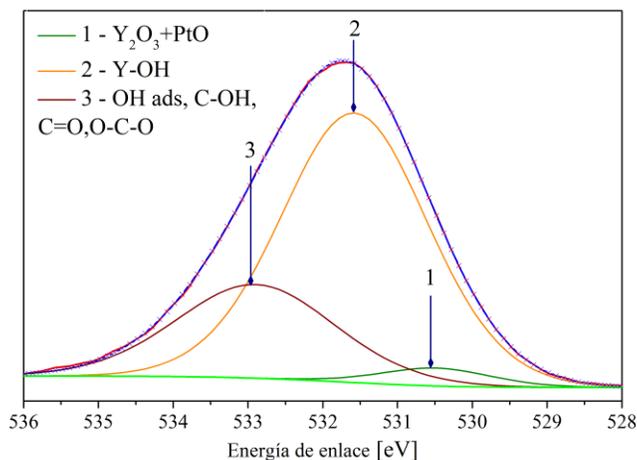


Figura 44. Espectro de EFX de ultra alta resolución para la región de O1s

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión

El siguiente análisis de la muestra se realizó con el objetivo de analizar la forma y distribución de las nanopartículas del catalizador sobre el Carbón Vulcan, para lo que se obtuvieron micrografías de baja (figura 45a) y alta resolución (figura 45b). En la figura 45a se puede observar la buena distribución de las nanopartículas sobre el soporte de carbón y la figura 45b muestra la forma de las nanopartículas tipo cubo-octaedro.

Adicionalmente se elaboró el histograma mediante el software Image J analizando diferentes zonas del catalizador, éste muestra la distribución estadística del diámetro de las nanopartículas con un promedio de 2 nm aproximadamente y obteniendo tamaños entre 1 y 5 nm (figura 45c). Es importante mencionar que el tamaño promedio de partícula obtenido coincidió muy bien con el tamaño promedio de cristalito calculado mediante DRX.

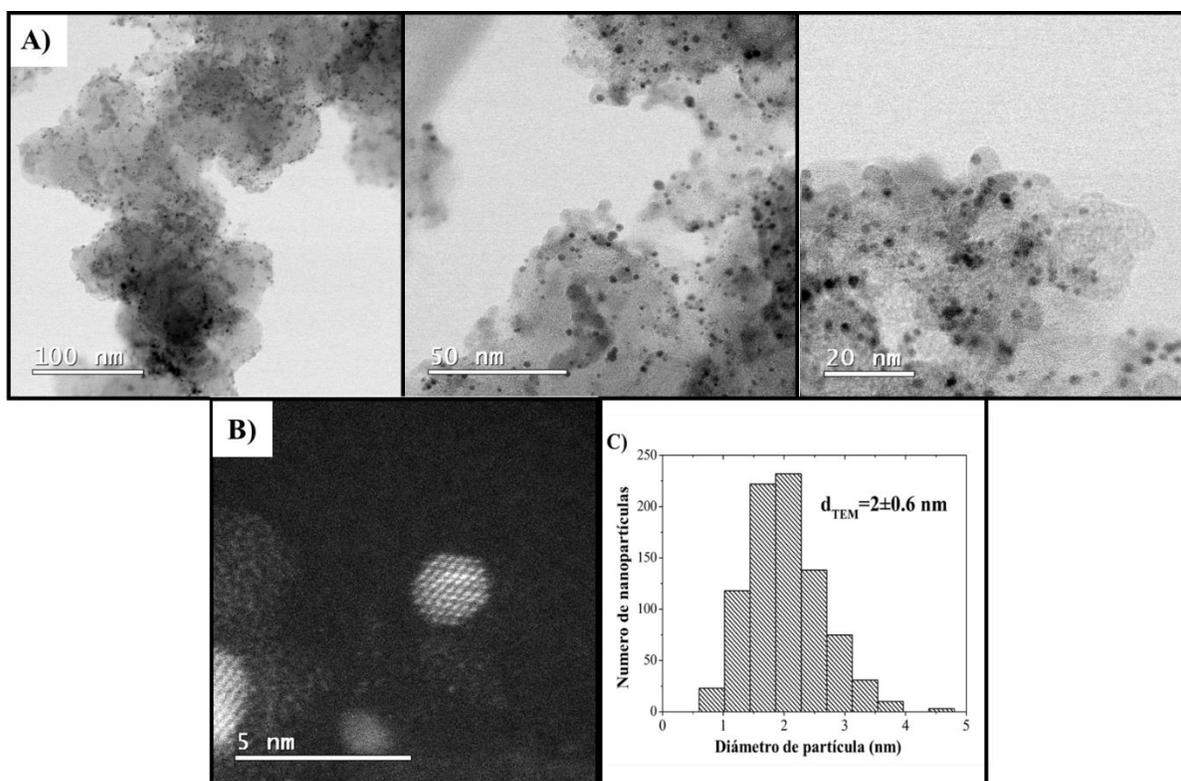


Figura 45. a) Micrografía de baja resolución, b) Micrografía de alta resolución, c) histograma de la distribución del diámetro de las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt

También se realizó un análisis elemental sobre una nanopartícula mediante EDX de línea (figura 46A) con lo que fue posible observar la coexistencia de las especies de Pt, Y y O (figura 46B). Es importante mencionar que la existencia de Cu se debe a que la muestra se depositó sobre una rejilla de cobre.

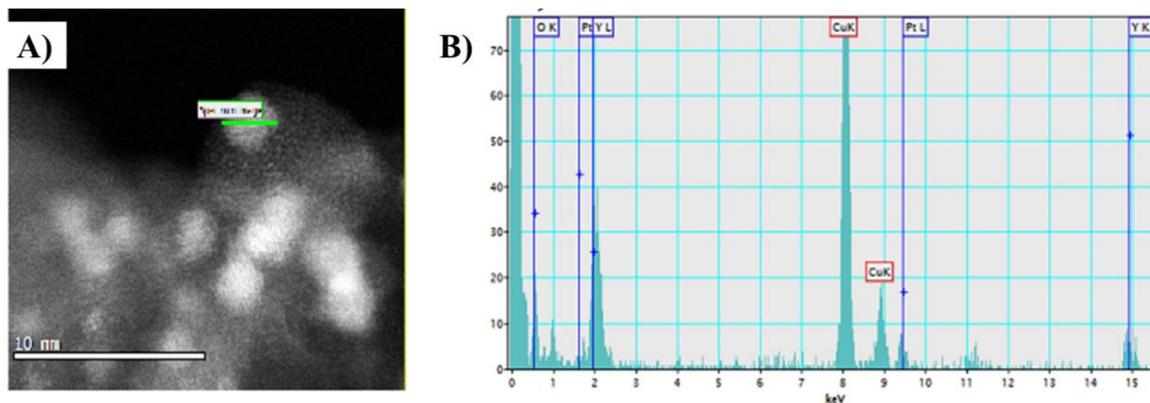


Figura 46. A) Micrografía de MET de baja resolución y línea de análisis, B) EDX del catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt

3.1.5 Microscopía electrónica de barrido

El análisis por EDX permite conocer la composición elemental cualitativa y cuantitativa de una muestra. Con este objetivo se realizó la obtención de al menos tres micrografías de electrones secundarios (la figura 47A muestra una representativa) y se procedió a obtener el mapeo elemental cualitativo. En la figura 47B se muestran las zonas en las que el itrio se encuentra distribuido y el mismo procedimiento se realizó para detectar la presencia de platino (figura 47C) y la distribución del oxígeno (figura 47D). Es importante destacar la ausencia de grandes puntos coloridos, lo que indicaría la segregación de los elementos. Se observa en las imágenes que existe una distribución uniforme de los elementos en el catalizador, lo que sugiere que el Pt quedó homogéneamente distribuido en las nanopartículas de $Y(OH)_3$.

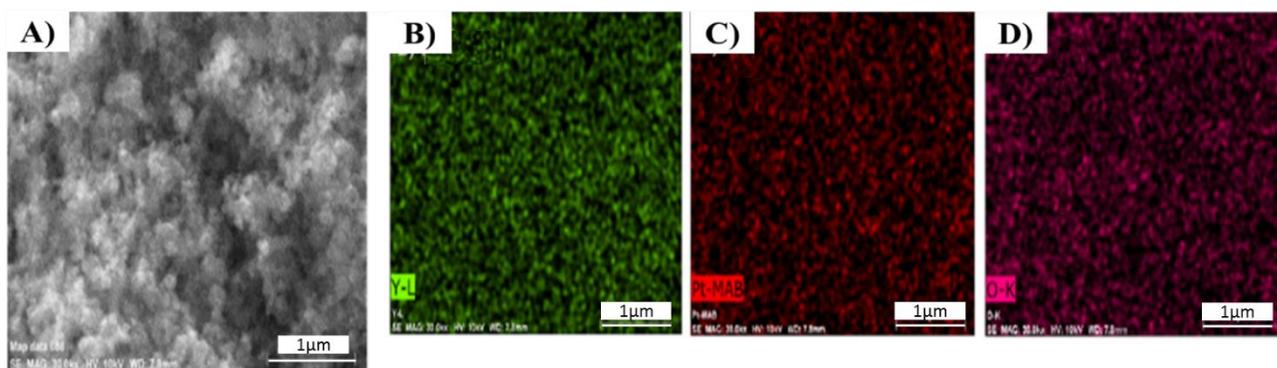


Figura 47. A) Micrografía de electrones secundarios, B) Mapeo de itrio, C) mapeo de platino, D) mapeo de oxígeno

Adicionalmente a los mapeos elementales se realizó el análisis cuantitativo del contenido de itrio y platino en el catalizador (tabla 2). Encontrando que el porcentaje de itrio en la muestra fue de 80.7% en peso y 19.3% en peso de platino. Estos valores son muy cercanos a la composición propuesta de 80% de Y y 20% de Pt, resultado de un adecuado y controlado proceso de síntesis. Además, se puede observar que la variación de los valores obtenidos para las 8 zonas analizadas es muy pequeña, lo que se traduce en una desviación estándar de 0.71% en peso para ambos elementos.

Tabla 2. Cuantificación por EDX de Y y Pt en el catalizador $Y(OH)_3$ decorado con Pt

Zonas analizadas	% en peso	
	Itrio	Platino
1	81.44	18.56
2	80.46	19.54
3	80.10	19.90
4	79.49	20.51
5	80.6	19.38
6	81.65	18.35
7	81.06	18.94
8	80.94	19.06
Promedio	80.70	19.30
Desviación estándar	0.71	0.71

Un detalle que es importante mencionar de esta técnica de análisis es la dificultad de cuantificar elementos ligeros (desde Be a F) debido a su baja detección causada por el bajo número de cuentas que se puede obtener de estos [112]. Esta es la razón por la que no se cuantificó oxígeno ni carbono en la muestra.

3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometría cíclica

Para realizar el cálculo de la carga catalítica (μg de Pt/cm^2 de electrodo) utilizado en la caracterización electroquímica es importante conocer la composición del catalizador. Basados en la composición propuesta (relación C:Y 70:30 % en peso) y los resultados de EDX (relación Y:Pt 80:20 % en peso) sabemos que de los 12 mg de catalizador pesados en la balanza analítica 6.75 mg son Carbón Vulcan funcionalizado, 4.55 mg son $\text{Y}(\text{OH})_3$ y 0.72 mg son de Pt. Debido a que el solo el Pt es el metal activo para la RRO en los cálculos siguientes solo se considera a éste, es decir, se calculó que del 100% en peso del catalizador, el 6% es Pt.

Una vez que se conoce el porcentaje de Pt en el catalizador se procede a realizar el cálculo de carga catalítica:

$$12 \text{ mg de catalizador} \times \frac{6 \text{ mg de Pt}}{100 \text{ mg de catalizador}} = 0.72 \text{ mg Pt} \quad (\text{Ec. 33})$$

Los 12 mg de catalizador se dispersaron en 1.65 mL de solución, por lo que:

$$\frac{0.72 \text{ mg de Pt}}{1.65 \text{ mL de solución}} = 0.44 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \text{ de Pt} \quad (\text{Ec. 34})$$

De la solución anterior se tomaron 10 μL y se colocaron en un electrodo de 0.196 cm^2 de área:

$$0.44 \text{ mg/mL} \times \frac{0.01 \text{ mL}}{0.196 \text{ cm}^2} = 0.022 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}_{\text{geo}}^2 \quad (\text{Ec. 35})$$

Sin embargo, en la literatura la carga catalítica utilizada en electroquímica suele reportarse en unidades de $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$, por lo que la carga utilizada en los experimentos fue de $22 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$, tanto para el catalizador de $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C como para Pt/C comercial.

El análisis de voltamperometría cíclica se realizó en una ventana de potencial de 0.05-1.2 V (vs. ERH) con una solución de HClO_4 0.1M en atmósfera de N_2 , durante al menos 30 ciclos, ya que con este procedimiento se asegura obtener voltamperogramas estables (figura 48). Para una mejor comparación de las corrientes obtenidas, éstas se normalizaron respecto al área de electrodo de trabajo (0.196 cm^2) y se graficaron los valores de densidad de corriente J ($\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$) contra potencial E (V vs. ERH).

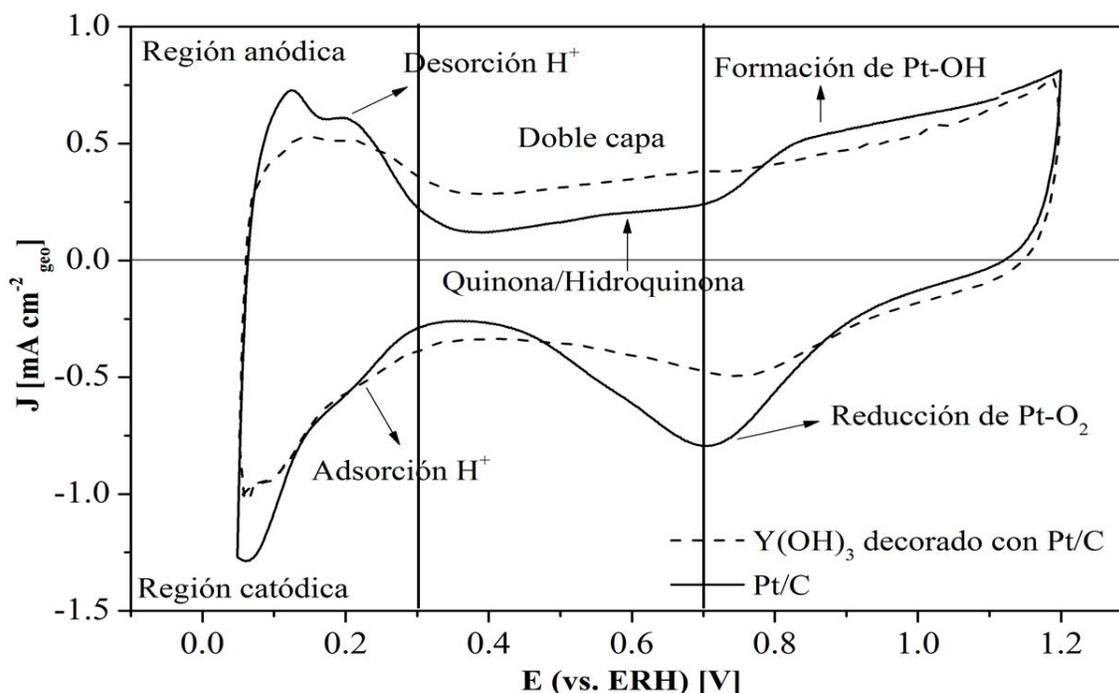


Figura 48. Comparación de voltamperogramas de $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (E-tek®, línea continua)

En ambos casos en los voltamperogramas obtenidos se puede observar tres zonas bien definidas. La primera zona comprende entre 0.05-0.3 V (vs. ERH) y corresponde la zona de adsorción (region anódica, valores positivos de corriente) y desorción de H^+ (region catódica, valores negativos de corriente). La posición de estos picos se ve ligeramente desplazada a mayores potenciales, así como también se puede observar una ligera disminución en la corriente de ambos picos, esto debido a la presencia del $\text{Y}(\text{OH})_3$ en el núcleo del catalizador.

La segunda zona se encuentra entre 0.3-0.7 V (vs. ERH) y se conoce como “región de la doble capa”, ésta se encuentra asociada a procesos capacitivos, es decir, de carga y descarga

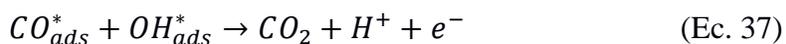
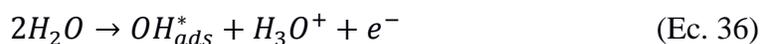
del Carbón Vulcan utilizado como soporte. Es importante mencionar que en esta región es posible observar la presencia de un pico muy ancho apenas perceptible, que se está relacionado al equilibrio de las especies quinona/ hidroquinona [113] provenientes de los grupos funcionales presentes en Carbón Vulcan funcionalizado, tal como lo demostró el análisis de EFX.

Finalmente, la tercera zona se encuentra localizada a potenciales mayores de 0.7 V (vs. ERH). Esta corresponde al potencial de inicio de la formación de especies OH* adsorbidas en la region anódica y la reducción de éstas sobre la superficie de los atomos de Pt en la región catódica.

Existen dos diferencias importantes que deben ser analizadas en esta zona entre ambos catalizadores. La primera es que las corrientes obtenidas en ambas regiones (catódica y anódica) por el catalizador de Y(OH)₃ decorado con Pt soportado sobre C son menores que las obtenidas para Pt/C. La segunda es un ligero desplazamiento en el pico de reducción de oxígeno molecular localizado en 0.76 V para el Y(OH)₃ decorado con Pt soportado sobre C, comparado con 0.70V para el Pt/C (región catódica). Este desplazamiento en el potencial del pico asociado a la RRO tiene un efecto positivo ya que significa una disminución en la energía requerida para llevar a cabo la reacción y está directamente asociado a la interacción de los átomos de Pt superficial con el Y(OH)₃ en el núcleo de las nanopartículas del catalizador.

3.2.2 Electro-oxidación de monóxido de carbono

Para realizar la determinación del AEA, que se encuentra relacionada con el número de sitios activos en el catalizador y no con el área geométrica del electrodo de trabajo, se recurrió a las propiedades del platino para electro-oxidar el monóxido de carbono. En este experimento el Pt reacciona con el CO de acuerdo con la siguiente reacción en medio acuoso [114]:



Basados en la metodología reportada por Schmidt [115], el electrodo de trabajo sumergido en la solución electrolítica fue burbujeadado 5 minutos con CO gaseoso y 10 minutos con N₂

mientras se polarizaba imponiendo un potencial de 0.1 V, posteriormente se realizaron 3 ciclos de potencial en una ventana de 0.05 a 1.2V (vs. ERH). Una vez obtenidos los voltamperogramas se restaron los valores de corriente del segundo ciclo al primer ciclo y de esta forma se obtuvo el pico de electro-oxidación de CO localizado entre 0.7 y 0.9V; se integró el área bajo la curva (figura 49) y vía la ecuación 35, se calculó el AEA [88].

$$AEA (m^2 g_{Pt}^{-1}) = \left(\frac{Q_{CO}}{420 \mu C cm^{-2} \times C_{Pt} \times A_{geo}} \right) \times 10^5 \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde el área AEA se reporta en $m^2 g_{Pt}^{-1}$, Q_{CO} es la carga transferida para oxidar la capa pre-absorbida de moléculas de CO en coulomb (C) (obtenida de dividir área bajo la curva en $A \cdot V$ entre la velocidad de barrido en Vs^{-1}), $420 \mu C cm^{-2}$ [116], C_{Pt} es la carga de platino en el electrodo de trabajo en $mg_{Pt} cm^{-2}$ y A_{geo} es el área geométrica del carbón vitreo sobre el que se coloca el catalizador ($0.196 cm^2$).

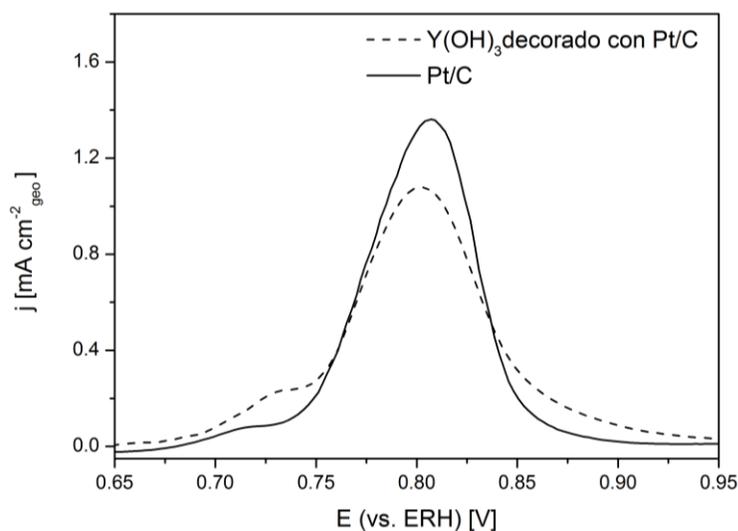


Figura 49. Comparación del pico de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (E-tek®, línea continua) en la electro-oxidación de CO

El valor de AEA para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C fue de $66 m^2 g_{Pt}^{-1}$, mientras que el AEA para Pt/C fue de $63 m^2 g_{Pt}^{-1}$. Esto confirma lo observado en la microscopía electrónica de transmisión donde se observó la uniforme distribución de las nanopartículas del catalizador sobre el Carbón Vulcan utilizado como soporte.

3.2.3 Voltamperometría lineal-Curvas de polarización

Con el objetivo de determinar la actividad catalítica y el mecanismo de reacción del $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C y compararlo con Pt/C, se realizó el experimento de voltamperometría lineal en la técnica de disco rotatorio. Esta técnica es ampliamente usada en el área de catalizadores para la RRO debido a la baja solubilidad del O_2 en medio ácido [117]. El estudio de la RRO en estado estacionario, es decir, cuando la concentración en la superficie del electrodo de trabajo es constante, se realizó con burbujeo de O_2 en el electrólito de HClO_4 0.1 M, 30 minutos antes de comenzar los experimentos y durante los experimentos a 25°C . Finalmente, se varió la velocidad de rotación del electrodo a 400, 900, 1600 y 2500 rpm para estudiar el mecanismo de la RRO.

En la figura 50 se observan las curvas de polarización del $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C, en las cuales se pueden observar las tres zonas características de la RRO. La zona I corresponde a la corriente límite (0.05-0.6V), en la cual las reacciones en el electrodo son limitadas por el transporte de masa, es decir, por la velocidad con la que el O_2 disuelto en el electrólito llega al catalizador y el valor de utilizado en los cálculos es el situado en 0.4V. La zona III corresponde a la zona controlada por la cinética (<0.9 V), en la cual la RRO solo está gobernada por la velocidad de transferencia electrónica del catalizador al O_2 adsorbido y la región II llamada zona mixta (0.6-0.9V), en la cual la RRO se ve determinada tanto por la transferencia de electrónica como por el transporte de masa.

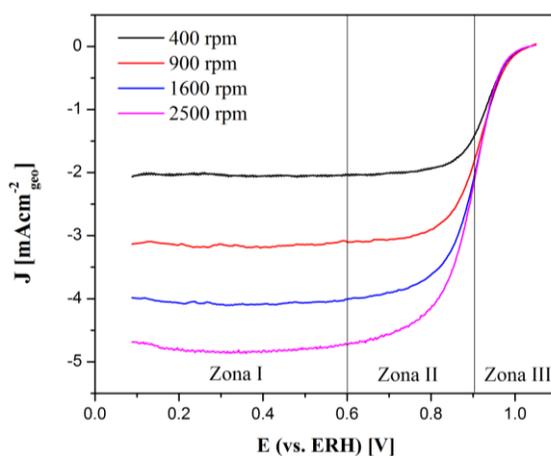


Figura 50. Curvas de polarización para el $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C a 400, 900, 1600 y 2500 rpm

Adicionalmente se muestra en la figura 51 la comparación los voltamperogramas obtenidos a 1600 rpm para el catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C y Pt/C. En esta figura se observa que ambos presentan la misma forma característica, con las 3 zonas anteriormente descritas bien definidas, sin embargo, existe una diferencia entre los valores de potencial de media ($E_{1/2}$) onda, que se define como el valor de potencial a la mitad del valor de la corriente límite (valor de la corriente a 0.4V). Para el catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C se tiene un valor de $E_{1/2}= 0.9V$ mientras que para el Pt/C $E_{1/2}= 0.87V$. Este desplazamiento en el $E_{1/2}$ está relacionado con la disminución de la energía necesaria para llevar a cabo la RRO y se traduce en el aumento de la actividad catalítica, lo que confirma lo observado por el valor del potencial del pico de reducción de oxígeno observado en los voltamperogramas cíclicos.

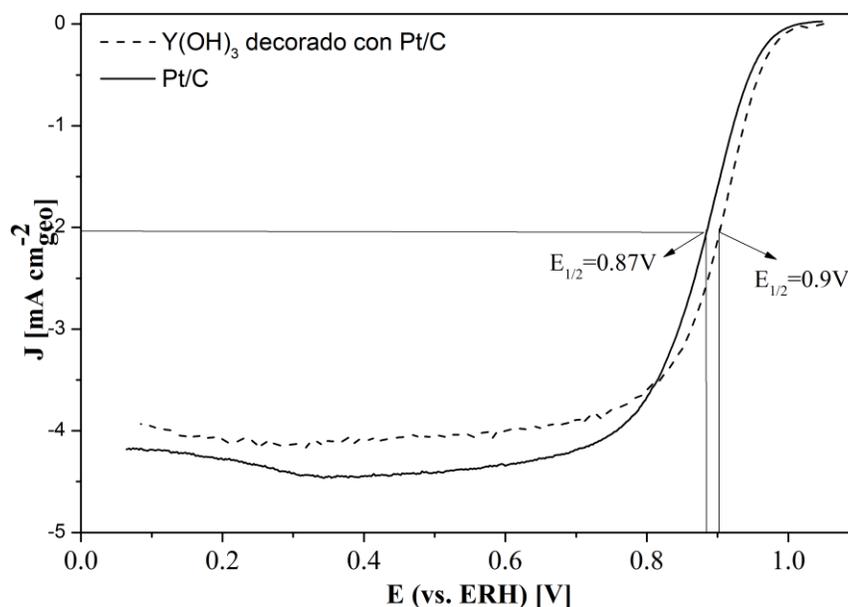


Figura 51. Curvas de polarización para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (línea punteada) y Pt/C (línea continua) a 1600 rpm

Hoy en día la comparación de la actividad catalítica de los diferentes materiales reportados en la literatura se realiza mediante la comparación de los valores de actividad específica (AE) y actividad másica (AM) que por convención se reportan a un valor de potencial de 0.9V (vs. RHE). Ambas actividades deben ser calculadas a partir de los valores de densidad de corriente cinética [88].

Típicamente la densidad de corriente medida se define en la literatura como [51]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_f} \quad (\text{Ec. 39})$$

En donde J es la densidad de corriente medida en el electrodo, J_k es la densidad de corriente cinética, J_L es la densidad de corriente limitada por difusión y J_f es la densidad de corriente limitada por la difusión del O_2 a través de la película. Sin embargo, esta última se aproxima a cero cuando la película de catalizador es suficientemente delgada y la difusión del O_2 a través de la película de catalizador es despreciable ($<0.1 \mu\text{m}$ de grosor) [88].

Como podemos ver la densidad de corriente medida en 0.9 V (ubicada en la zona mixta) se encuentra formada no solo por la densidad de corriente cinética J_k sino también por la densidad de corriente limitada por difusión J_L (valor de densidad de corriente a 0.4 V, ya que según lo reportado por Garsany y colaboradores [88] este valor representa un valor promedio de corriente entre 0.05-0.6 V), por lo que es necesario eliminar esta última contribución mediante la siguiente formula [88]:

$$J_k = \frac{J_L \times J}{J_L - J} \quad (\text{Ec. 40})$$

Una vez obtenidas las corrientes cinéticas a 0.9V se puede proceder al cálculo de las actividades específicas y másicas.

La actividad específica se define como la magnitud de la actividad catalítica intrínseca de un catalizador de alta área superficial en un experimento de película delgada [118]. Esta posee unidades de $\text{mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$, la cual no debe confundirse con la densidad de corriente (J con unidades $\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$) ya que en la actividad específica se calcula de la corriente cinética J_k normalizada por el AEA, mientras que la segunda es la densidad de corriente medida J normalizada con respecto al área geométrica del electrodo. Este valor es importante ya que valores de alta actividad específica permite construir celdas de combustible cada vez más pequeñas. Y matemáticamente se calcula [88]:

$$AE (\text{mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}) = \frac{J_k (\text{mA})}{Q_{CO} (\mu\text{C}) / 420 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (\text{Ec. 41})$$

La actividad másica por su parte también es un indicador de la actividad catalítica intrínseca de un catalizador, sin embargo, esta se encuentra relacionada con el costo, tiene unidades de $\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ y es el parámetro más importante para tomar en cuenta cuando se habla del

desarrollo económico de los catalizadores para celdas de combustible [57]. La fórmula para el cálculo de AM es:

$$AM(A\ mg_{Pt}^{-2}) = \frac{J_k(mA)}{Pt\ en\ el\ electrodo\ (mg)} \quad (Ec. 42)$$

La tabla 3 muestra los valores de actividades específica y actividad másica del $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C y P/C y se puede observar que el valor de actividad específica es ligeramente del catalizador sintetizado superior al de Pt/C, mientras que el valor de actividad másica es de poco más del doble del valor de Pt/C. La actividad específica mayor significaría una ligera disminución del tamaño de una celda de CCMIP con el catalizador de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C comparada con una construida con Pt/C comercial, mientras que el incremento del doble de la actividad másica representa una disminución del 50% en el costo del catalizador sintetizado comparado con Pt/C comercial.

Tabla 3. Valores de actividad específica y másica

Catalizador	AE (mA cm _{Pt} ⁻²)	AM (A mg _{Pt} ⁻¹)
Y(OH)₃ decorado con Pt soportado sobre C	0.22	0.37
Pt/C	0.21	0.18

Existe un tipo de gráfico denominado gráfico de Tafel que permite evaluar los parámetros cinéticos de un proceso electroquímico. La ecuación de Tafel es la siguiente;

$$\eta = a - b \log i \quad (Ec. 43)$$

Donde η es el sobrepotencial electroquímico en V, a y b son constantes. La constante -b es llamada constante de Tafel, donde una pendiente de Tafel grande implica la necesidad de aplicar mayor sobrepotencial para alcanzar la misma densidad de corriente que se alcanzaría con una pendiente de Tafel pequeña [33]. Valores de pendiente de Tafel de 60 mVdec⁻¹ están reportados para Pt a bajos sobrepotenciales ($E > 0.8V$) mientras que valores de 120 mVdec⁻¹ están reportados para Pt a altos sobrepotenciales ($E < 0.8V$) [119]. Donde 120 mVdec⁻¹

corresponde a $-2RT/F$ y se asocia a que el paso determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón en la RRO [51].

En la figura 52 se observa el gráfico de Tafel y se obtuvo un valor de pendiente de Tafel menor para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C (79 mVdec^{-1}) comparado con el de Pt/C (82 mVdec^{-1}), además, se observa un desplazamiento en las curvas de Tafel a valores más positivos. Ambos resultados en el análisis de Tafel indican una mayor actividad catalítica para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C respecto a Pt/C.

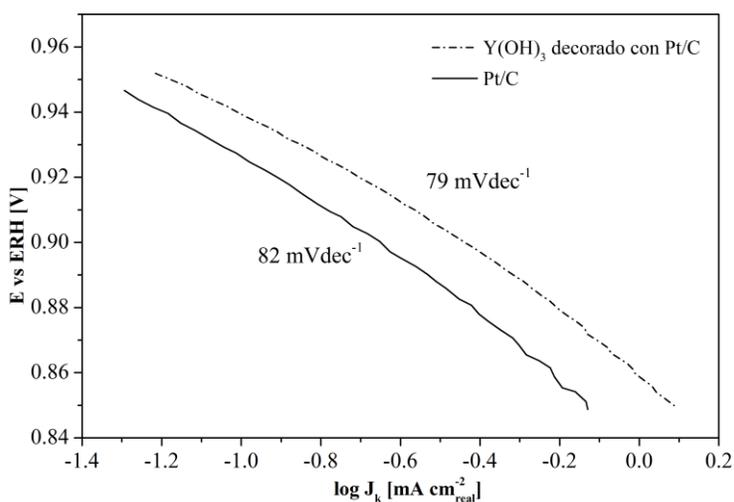


Figura 52. Gráfica de Tafel

Finalmente, con el objetivo de estudiar el mecanismo que se lleva a cabo para la RRO en nuestro catalizador se realizó el gráfico de Koutecky-Levich (figura 53), que se basa en la siguiente ecuación [54]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad (\text{Ec. 44})$$

Donde $w^{1/2}$ es la raíz cuadrada de la velocidad de rotación en $\text{rpm}^{1/2}$ y B es la pendiente.

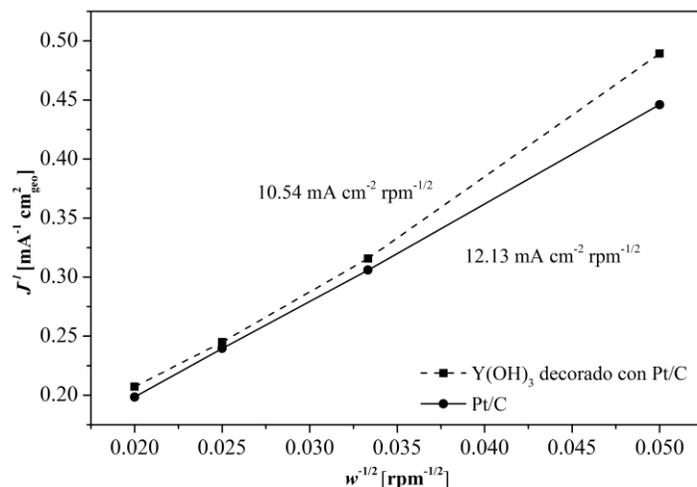


Figura 53. Gráfica de Koutecky-Levich

Para dicho gráfico se calculó el inverso de la densidad de corriente medida contra el inverso la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de rotación y se obtuvieron valores de $B=10.54 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ para el $\text{Y}(\text{OH})_3$ decorado con Pt soportado sobre C mientras que para Pt/C se obtuvo un valor de $B= 12.13 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$. Ambos valores son cercanos al valor teórico reportado de $12.49 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ [54]. Estos valores de B están relacionados con un mecanismo de reacción para la RRO de transferencia de $4e^-$, es decir:



obteniendo como producto la formación de agua y no el intermediario indeseable de peróxido de hidrógeno [66].

Conclusiones

Fue posible sintetizar las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt mediante reducción química de YCl_3 con $NaBH_4$ y el posterior depósito de átomos de platino metálico provenientes del precursor de K_2PtCl_6 en etanol.

Se logró funcionalizar mediante oxidación con HNO_3 y etanolamina el Carbón Vulcan utilizado como material soporte de las nanopartículas.

Se realizó la caracterización del catalizador sintetizado mediante DRX, con lo que fue posible demostrar la presencia de Pt y la contribución de $Y(OH)_3$. Además se determinó el tamaño de cristalito promedio con un valor de 1.5 ± 0.4 nm utilizando los máximos de difracción de platino.

Con la espectroscopia de infrarrojo se demostró la presencia del $Y(OH)_3$ como fase mayoritaria en los núcleos del catalizador.

Se comprobó mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X la presencia del $Y(OH)_3$ y se calculó la composición de 65.4% en peso para el hidróxido de itrio, 21% para el óxido de itrio y 13.7% de cloruro de itrio remanente del precursor usado en la síntesis.

Se identificaron las especies de Pt metálico, Pt-O, $PtCl_2$ y $PtCl_4$ mediante EFX. Además, se analizaron las especies presentes en el Carbón Vulcan, encontrando grupos funcionales de ácido carboxílico provenientes del procedimiento de oxidación, así como la presencia del enlace C-N proveniente de la etanolamina utilizada.

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión revelaron que las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt con forma cubo-octaédrica tienen un diámetro promedio de 2 nm, consistente con el tamaño obtenido por difracción de rayos X. Además, se observó una buena dispersión de las nanopartículas y se descarta la presencia de aglomeración de las nanopartículas sobre el Carbón Vulcan funcionalizado utilizado como soporte.

El análisis de dispersión de energía de rayos X permitió observar una buena distribución de los elementos que forman el catalizador, cuantificando el 80.7% en peso de Pt y 19.3% en peso de Y.

Finamente fue posible caracterizar mediante técnicas electroquímicas el catalizador sintetizado. Por voltamperometría cíclica, las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C presentaron un perfil muy similar al de Pt/C, mostrando las tres zonas características de Pt, con un ligero desplazamiento a valores más positivos en el pico catódico asociado a la reducción de oxígeno (O_2) y que se traducen en una mejora en la actividad catalítica por parte del las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C con respecto a Pt/C.

Se determinó el valor de área electroquímicamente activa para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C con $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{Pt}$, mientras que el AEA para Pt/C fue de $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{Pt}$ confirmando la uniforme distribución de las nanopartículas del catalizador sobre el Carbón Vulcan utilizado como soporte.

Las curvas de polarización para las nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C mostraron las tres zonas representativas de la RRO en Pt/C. Encontrando una mejora en el potencial de media onda de 30 mV respecto a Pt/C. El cálculo de la actividad específica para el catalizador sintetizado mostro un ligero incremento ($0.22 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$) frente al valor del Pt/C ($0.21 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$); mientras que la actividad másica fue de un poco más de doble ($0.37 \text{ A mg}_{Pt}^{-1}$) para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C comparado con Pt/C ($0.18 \text{ A mg}_{Pt}^{-1}$).

Se calculó el valor de la pendiente de Tafel obteniendo 79 mVdec^{-1} para el $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C frente a 82 mVdec^{-1} del Pt/C que se traduce en un aumento en la actividad catalítica. Finalmente, se analizó el mecanismo de la RRO para el catalizador sintetizado mediante el gráfico de Koutecky-Levich, encontrando que el mecanismo favorece la tranferencia de $4e^-$ para la formación de agua directamente.

Por todo lo anterior es posible asegurar que el catalizador de nanopartículas de $Y(OH)_3$ decorado con Pt soportado sobre C es un buen candidato como catalizador catódico en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.

Anexos

A. Factores que modifican la actividad catalítica de platino

Es importante mencionar que además de la composición de los materiales catalíticos existen otros parámetros que modifican la actividad catalítica. Los parámetros más comunes se explican brevemente en las siguientes secciones.

Tamaño de partícula

El efecto del tamaño y la forma de las nanopartículas (específicamente para nanopartículas de platino) es discutido por Shao y colaboradores [120] en donde resalta el hecho de que tanto la actividad másica como específica son fuertemente dependientes del tamaño de partícula. En dicho estudio se observó un rápido incremento de la actividad específica de casi 4 veces más cuando el tamaño va de 1.3 a 2.2 nm y un decremento lento se observa al continuar incrementando el tamaño (figura 54). Por otro lado, se observa la mayor actividad másica con nanopartículas de 2.2 nm. Esos efectos son explicados usando la teoría de los funcionales de la densidad (TFD) de la cual se obtiene que la energía de enlace del oxígeno sobre la superficie depende de si el oxígeno se enlaza con platino de los bordes o sobre el plano, dando una energía de enlace adecuada cuando se enlaza sobre los planos específicamente (111), lo que se refleja en la mayor actividad másica, mientras que sobre los bordes se obtiene una mucho mayor energía de enlace lo que traduce en una disminución la actividad [120].

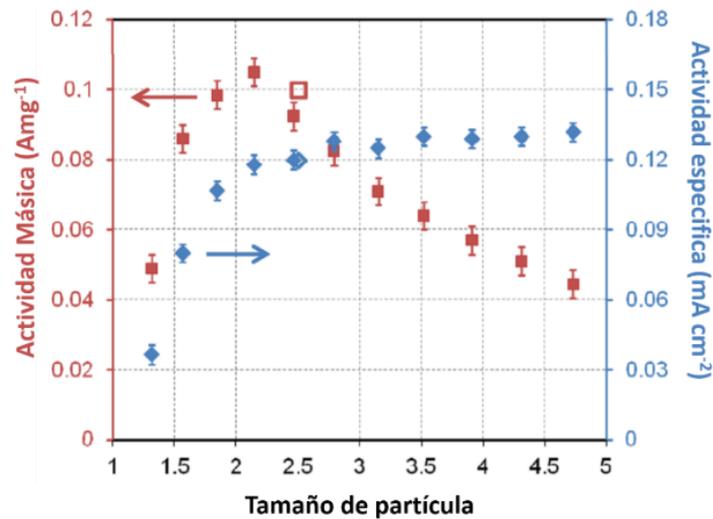


Figura 54. Dependencia de la actividad másica (cuadrados rojos) y la actividad específica (diamantes azules) con el tamaño de partícula [120].

Por otro lado, en el caso de las aleaciones la tendencia es contraria para la actividad específica en donde se observa que al aumentar el tamaño de partícula (9 nm), esta también aumenta; sin embargo, en el caso de actividad másica se observa que esta encuentra su máximo valor en un tamaño de aproximadamente 4.5 nm [71].

Orientación de los planos cristalinos

La reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de la orientación cristalográfica de los planos de platino sobre la cual se lleva a cabo. Lo anterior lo demuestran Markovic y colaboradores [121] en un estudio realizado para encontrar el plano cristalográfico más activo para la RRO en tres monocristales de platino en medio ácido, donde el electrólito usado para evaluar dichas actividades fue el $HClO_4$, encontrando que el siguiente orden de actividad: $Pt(110) > Pt(111) > Pt(100)$.

Sin embargo, dicha tendencia se modifica para el sistema de Pt_3Ni (se estudió el efecto de la incorporación de otro metal, es este caso níquel al sistema de platino). En la cual se observa que la actividad específica de los monocristales de dicha aleación se comportan de la siguiente manera: $Pt_3Ni(111) > Pt_3Ni(110) > Pt_3Ni(100)$ [122]. Lo anterior demuestra la necesidad de explorar cada sistema de aleaciones para encontrar el plano cristalográfico más activo para cada caso.

Efecto ligante

Como se discutió anteriormente, la incorporación de un segundo metal a los sistemas de platino se traduce en una mejora de la actividad catalítica. En el estudio realizado por Stamenovik y colaboradores [122] se demuestra como la incorporación de un segundo elemento como lo es el níquel mejora en gran medida la actividad catalítica de los catalizadores a base de platino (figura 55), al aumentar la actividad específica en un factor de 90. Dicha mejora esta originada por la modificación de la configuración electrónica que induce la presencia del níquel sobre el platino, es decir, el níquel transfiere una parte de su densidad electrónica al platino, inducido por la diferencia de electronegatividades (el níquel es menos electronegativo que el platino).

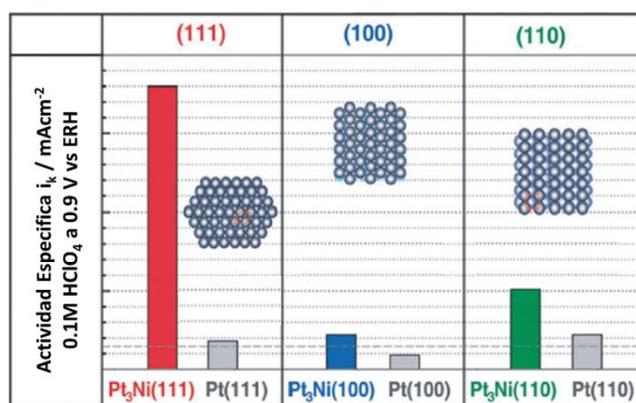


Figura 55. Esquema de la influencia de la morfología de la superficie en la cinética de la RRO. Superficies de Pt₃Ni (hkl) medidas en HClO₄ 0.1 M comparadas con superficies de Pt (hkl) correspondientes [122]

Dicho efecto se estudió en un amplio número de sistemas del tipo Pt₃M (M=Ti, V, Fe, Co, y Ni), encontrando que en todos los casos se observaba una mejora en la actividad catalítica con respecto a platino puro.

Efecto geométrico

En el caso de los catalizadores del tipo núcleo-coraza, en los cuales las nanopartículas de metal no noble se encuentran cubiertas por una delgada capa de platino, la actividad catalítica está determinada por el arreglo superficial de los átomos, que pueden encontrarse comprimidos o expandidos dependiendo del tamaño del átomo del elemento no noble incorporado al platino. Por lo anterior, la relación entre la modificación de la estructura

electrónica del platino y la deformación de la superficie permite el ajuste continuo de la actividad catalítica del catalizador mediante el control de la composición del núcleo.

La deformación reticular (deformación de la estructura cristalina) del platino $s(Pt)$ se define como:

$$s(Pt) = \frac{a_{coraza} - a_{Pt}}{a_{Pt}} \times 100 \quad (\text{Ec. 46})$$

Donde a_{Pt} es el parámetro de celda del platino másico y a_{coraza} es el parámetro de celda de la capa de Pt, los cuales se pueden medir directamente mediante difracción anómala de rayos X. Sin embargo, en términos generales se ha observado que al incorporar un metal con una constante de red menor que la del platino la actividad catalítica se incrementa [123].

Entre los diferentes métodos de síntesis utilizados para la obtención de nanopartículas metálicas se pueden encontrar: descomposición térmica, molienda mecánica, asistida por microondas, sonoquímica y variados métodos de reducción química, entre otros. Los cinco métodos más comúnmente utilizados son explicados en las secciones posteriores.

B. Método de síntesis de nanopartículas metálicas

Descomposición térmica

En este método, los compuestos organometálicos son descompuestos a metales mediante la aplicación de altas temperaturas en presencia de un surfactante en medio orgánico, pero en ausencia de agua y oxígeno, en donde el surfactante actúa como un agente controlador del tamaño de partícula. La síntesis de cobalto a partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es un ejemplo de este tipo de metodología, en donde la descomposición se lleva a cabo a 500°C . La descomposición térmica puede ser estequiométricamente escrita como:



Dentro de la síntesis de nanopartículas metálicas mediante descomposición térmica se pueden encontrar reportes donde se utilizan diversos compuestos orgánicos, tales como los oxalatos y los acetatos; los cuales presentan una temperatura de descomposición de alrededor de 250°C [63]. Posterior a la síntesis de las nanopartículas metálicas un paso importante a



realizar es el lavado de éstas para de este modo remover los restos de surfactante que se encuentren adheridos a la superficie de éstas.

Sonoquímica

El proceso energético transportado por ondas sonoras usado para inducir cambios físicos o químicos con un medio es llamado sonoquímica. Dicha metodología de síntesis promueve las reacciones químicas, rompe los aglomerados y mejora la dispersión de las nanopartículas en un medio solvente. El intervalo de ultrasonido usado va de los 20 kHz a los 2 MHz. La irradiación ultrasónica promueve las reacciones debido a la formación de cavitación localizada (miles de pequeñas burbujas), las cuales duran un tiempo muy corto. Es decir, las reacciones se llevan a cabo dentro de estas burbujas que actúan como microreactores. Por lo anterior es muy importante la elección del medio en el que se realizara la obtención de las nanopartículas. Es ampliamente aceptado en la literatura que existen tres efectos principales de la sonicación en el fenómeno de sono-cristalización los cuales son: (i) el calentamiento transitorio local del líquido después del colapso de la burbuja, (ii) las ondas de choque generadas durante la implosión de las burbujas (fenómeno que dificulta la aglomeración) y (iii) las excelentes condiciones de mezcla creadas por la cavitación acústica (formación de burbujas de vapor o de gas en el seno de un líquido). Los fenómenos anteriores conducen a una reducción del tamaño de partícula y un aumento en la homogeneidad de estos debido al control de la población de núcleos en la solución [63]. En la figura 56 se muestra el equipo típico utilizado para la síntesis con ultrasonido.

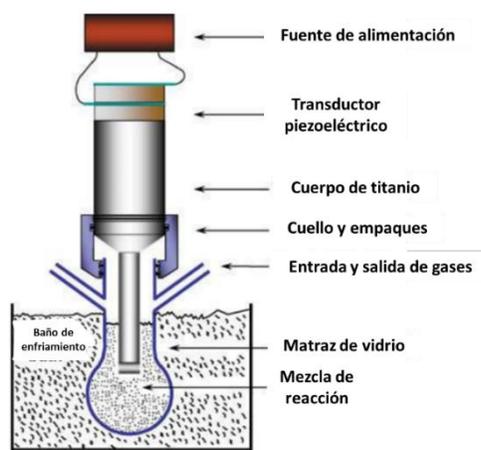


Figura 56. Esquema representativo de síntesis asistida por ultrasonido [124]

Vía microondas

En la síntesis de nanopartículas en la que se involucran volúmenes de reacción considerables suelen presentarse problemas de gradientes de temperatura que provocan fenómenos de nucleación poco controlados y que resultan en una amplia distribución de tamaños. Dicha falta de homogeneidad de la temperatura de la mezcla de reacción se debe a una ineficiente transferencia de energía térmica por parte de la fuente de calor.

En la mayoría de los métodos sintéticos se utiliza el calentamiento por convección para obtener la nucleación de las nanopartículas, en los cuales el recipiente de reacción (sea un matraz o un reactor) actúa como intermediario para la transferencia de energía térmica proveniente de la mantilla hacia el solvente y finalmente a las moléculas de los reactivos. Este problema representa un gran reto especialmente cuando se intenta escalar las reacciones a escalas industriales. Es por esta razón que los métodos de calentamiento asistidos por microondas pueden resolver dicho problema y además proporcionar una plataforma escalable para aplicaciones industriales. De hecho, se ha demostrado que el calentamiento con microondas mejora las velocidades de reacción, la selectividad (la formación de solo compuestos deseados) y los rendimientos de las reacciones [125]. Las microondas son una porción del espectro electromagnético con frecuencias en el intervalo de 300 MHz a 300 GHz, siendo la frecuencia más comúnmente usada 2.45 GHz. Este tipo de metodología se ha utilizado para la síntesis de nanopartículas de varios metales como lo son Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, entre otros [126]. En esta metodología la elección del medio de reacción, así como los agentes controladores de tamaños son primordiales. En la figura 57 se puede ver el esquema representativo de una síntesis de nanopartículas asistida por microondas.

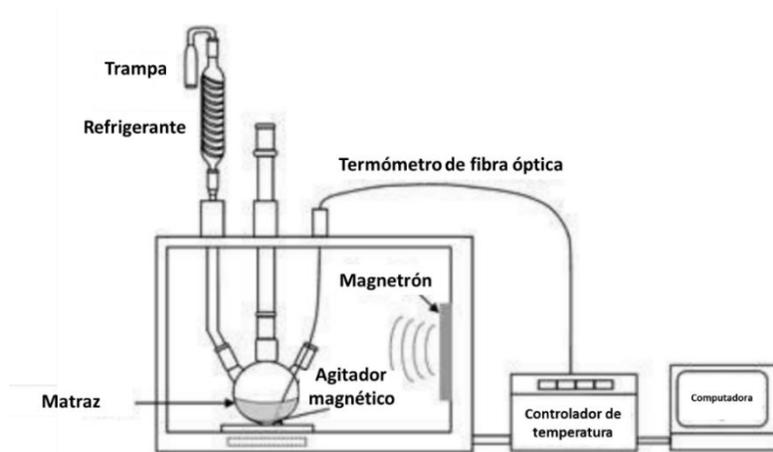


Figura 57. Esquema representativo de síntesis asistida por microondas [126]

Molienda mecánica

Uno de los principales problemas en la síntesis química donde la nucleación de nanopartículas representa un paso importante, es el pobre control en la distribución de los tamaños de partícula ya que muchas veces éstas tienden a aglomerarse o crecer, además casi siempre se obtienen una cantidad reducida de muestra, es decir, en la mayoría de los casos se obtienen algunos cientos de miligramos. Por lo anterior, una alternativa atractiva es uso de molienda mecánica como método de síntesis, ya que permite obtener nanopartículas cristalinas a partir de un precursor en su forma metálica mediante el proceso de fractura de las partículas provocadas por las colisiones ocurridas entre el polvo metálico y las bolas utilizadas para la molienda (figura 58). Esta metodología de síntesis permite obtener varios gramos del material de interés.

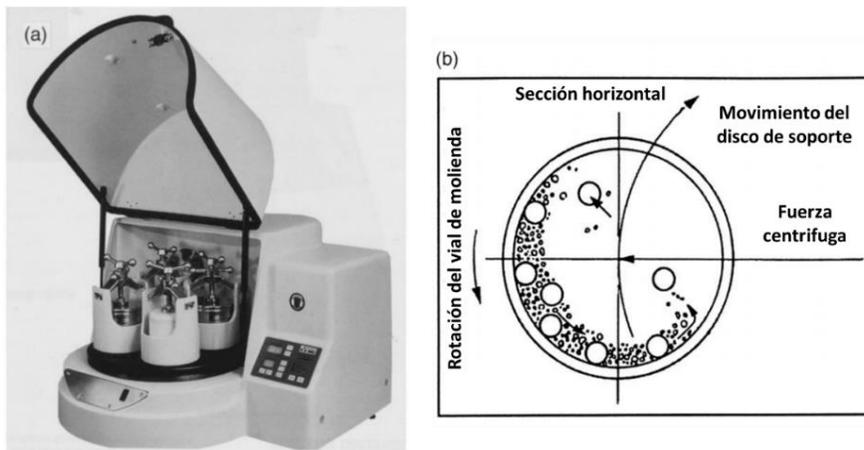


Figura 58. a) Molino planetario b) Esquema del interior del vial de molienda [127]

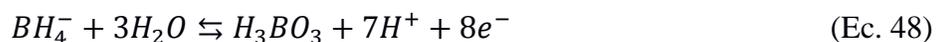
Mediante la correcta elección de los parámetros tales como lo son la relación de polvos y bolas, las revoluciones por minuto (rpm) así como el uso de algunos agentes que retarden la velocidad de la reacción, es posible obtener nanopartículas tan pequeñas como de 5 nm, en una variedad tan amplia de elementos como lo son: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ta y W [128].

Reducción química

Los catalizadores metálicos suelen ser sintetizados mediante reducción química de sales que contiene metales usando agentes reductores tales como el borohidruro de sodio e hidracina. Para la síntesis de nanopartículas metálicas el medio de síntesis suele ser un medio coloidal de fase acuosa con agentes surfactantes donde la adecuada elección del agente reductor juega un rol clave en el tamaño y la forma de éstas.

El agente reductor más ampliamente utilizado para la síntesis de nanopartículas catalíticas es el borohidruro de sodio debido a su buena solubilidad tanto en medios acuosos como en orgánicos, a su bajo peso molecular, destacando que un mol de NaBH₄ puede proveer a las reacciones con hasta 8 electrones. Su gran poder reductor asociado a su potencial de reducción de -1.24 V (vs ERH) a pH 14 (decreciendo a 0.48V a pH=0), puede generar nanopartículas metálicas en medio orgánico o acuoso a cualquier pH y aún en presencia de agentes surfactantes o estabilizantes.

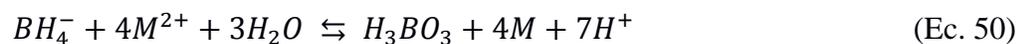
La química fundamental de la reducción del borohidruro puede ser explicada en términos de la transferencia electrónica del borohidruro al ion metálico. Dependiendo del pH del medio el mecanismo de reducción es diferente ya que a pH<9.24, el BO₃³⁻ es más estable comparado con otras formas aniónicas. La semi reacción y el potencial de reducción (E) puede ser escrito como [63]:



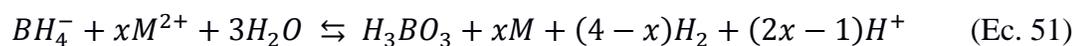
$$E = -0.481 - 0.0517pH \quad (\text{Ec. 49})$$

Bajo esas condiciones el potencial de reducción depende fuertemente del pH del medio, el ion metálico es reducido a metal y tiene lugar la generación de protones.

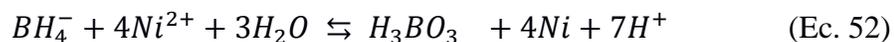
La reacción química general de un ion bivalente puede escribirse como:



Sin embargo, la reacción general es una combinación de reducción e hidrólisis del borohidruro la cual depende de las condiciones experimentales como la concentración de los reactivos, la eficiencia de mezcla y la cinética de la reacción. Finalmente, la reacción general puede ser representada como:



Un ejemplo de la reacción anterior es la síntesis de níquel metálico mediante la reducción con borohidruro:



Este tipo de síntesis presenta las ventajas de ser un tipo de síntesis económica, muy rápida y que permite obtener en general buenos rendimientos.

Bibliografía

- [1] Zhang, J., Yang, H., Fang, J., & Zou, S. (2010). Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra. *Nano letters*, 10(2), 638-644.
- [2] Otero de Becerra, J. (2007). Hidrógeno y pilas de combustible: estado actual y perspectiva inmediata. En B.Y. Mortilla Soria, J.I. Hurtado Linares, M. del M. Cledera Castro, A. Cantizano Gonzales (Ed.), *Hidrógeno y Pilas de Combustible: Estado Actual y Perspectiva Inmediata*. (pp. 15-28). Madrid, España: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas.
- [3] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.S., Wang, H., & Shen, J. (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2), 739-756.
- [4] Stamenkovic, V. R., Mun, B. S., Arenz, M., Mayrhofer, K. J., Lucas, C. A., Wang, G., Ross, P.N., & Markovic, N. M. (2007). Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature materials*, 6(3), 241.
- [5] Debe, M. K. (2012). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, 486(7401), 43.
- [6] Haile, S. M. (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51(19), 5981-6000.
- [7] Mehta, V., & Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of power sources*, 114(1), 32-53.
- [8] EG&G Technical Services, Inc., (2007). *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, West Virginia: U.S.-Department-of-Energy
- [9] Wu, J., & Yang, H. (2013). Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. *Accounts of chemical research*, 46(8), 1848-1857.
- [10] Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2001). Fuel cells—fundamentals and applications. *Fuel cells*, 1(1), 5-39.
- [11] Zhang, C., Hwang, S. Y., Trout, A., & Peng, Z. (2014). Solid-state chemistry-enabled scalable production of octahedral Pt–Ni alloy electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 7805-7808.

- [12] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J.E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K., & Iwashita, N. (2007). Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews*, 107(10), 3904-3951.
- [13] Li, D., Lv, H., Kang, Y., Markovic, N. M., & Stamenkovic, V. R. (2016). Progress in the development of Pt bimetallic catalysts for low-temperature fuel cells. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 7, 509-532.
- [14] Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., & Watanabe, M. (1999). Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3750-3756.
- [15] Wakisaka, M., Suzuki, H., Mitsui, S., Uchida, H., & Watanabe, M. (2008). Increased oxygen coverage at Pt-Fe alloy cathode for the enhanced oxygen reduction reaction studied by EC-XPS. *The Journal of physical Chemistry C*, 112(7), 2750-2755.
- [16] Jeon, M. K., & McGinn, P. J. (2011). Carbon supported Pt-Y electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1127-1131.
- [17] Yoo, S. J., Kim, S. K., Jeon, T. Y., Hwang, S. J., Lee, J. G., Lee, S. C., Lee, K.S., Cho, Y.H., Sung, Y.E., & Lim, T. H. (2011). Enhanced stability and activity of Pt-Y alloy catalysts for electrocatalytic oxygen reduction. *Chemical Communications*, 47(41), 11414-11416.
- [18] Yu, P., Pemberton, M., & Plasse, P. (2005). PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 144(1), 11-20.
- [19] Greeley, J., Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Johansson, T. P., Hansen, H. A., Jaramillo, T. F., Rossmeis, J., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2009). Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature chemistry*, 1(7), 552.
- [20] Lai, J., Luque, R., & Xu, G. (2015). Recent Advances in the Synthesis and Electrocatalytic Applications of Platinum-Based Bimetallic Alloy Nanostructures. *ChemCatChem*, 7(20), 3206-3228.
- [21] Kristian, N., Yu, Y., Lee, J. M., Liu, X., & Wang, X. (2010). Synthesis and characterization of Cocore-Ptshell electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 56(2), 1000-1007.

- [22] Jang, J. H., Lee, E., Park, J., Kim, G., Hong, S., & Kwon, Y. U. (2013). Rational syntheses of core-shell Fe_x@ Pt nanoparticles for the study of electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Scientific reports*, 3, 2872.
- [23] Wang, G., Wu, H., Wexler, D., Liu, H., & Savadogo, O. (2010). Ni@ Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(1), L1-L4.
- [24] Zhang, H., Yin, Y., Hu, Y., Li, C., Wu, P., Wei, S., & Cai, C. (2010). Pd@ Pt core-shell nanostructures with controllable composition synthesized by a microwave method and their enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction and methanol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(27), 11861-11867.
- [25] Liu, Z., Hu, J. E., Wang, Q., Gaskell, K., Frenkel, A. I., Jackson, G. S., & Eichhorn, B. (2009). PtMo alloy and MoO_x@ Pt Core-shell nanoparticles as highly CO-tolerant electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6924-6925.
- [26] Zhang, J., Lima, F. H. B., Shao, M. H., Sasaki, K., Wang, J. X., Hanson, J., & Adzic, R. R. (2005). Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. *The Journal of physical chemistry B*, 109(48), 22701-22704.
- [27] Cantane, D. A., Oliveira, F. E. R., Santos, S. F., & Lima, F. H. B. (2013). Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@ Pt and Ni@ Pt core-shell structures as templates: electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136, 351-360.
- [28] Neergat, M., & Rahul, R. (2012). Unsupported Cu-Pt core-shell nanoparticles: oxygen reduction reaction (ORR) catalyst with better activity and reduced precious metal content. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7), F234-F241.
- [29] Zhu, H., Li, X., & Wang, F. (2011). Synthesis and characterization of Cu@ Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(15), 9151-9154.
- [30] Secretaría-de-Energía. (2014). Balance Nacional de Energía 2013. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/41975/Balance_2013.pdf

- [31] International-Energy-Agency. (2015). Energy Balances of OECD Countries. Recuperado de https://www.oecd-ilibrary.org/energy/data/iea-world-energy-statistics-and-balances/world-energy-balances-edition-2015_a855e3b2-en
- [32] Secretaría-de-Energía. (2012). Prospectiva del Sector Eléctrico 2012-2016. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62953/Prospectiva_del_Sector_El_ctrico_2012-2026.pdf
- [33] Ramos-Sanchez, G. (2011). Primeros pasos en el diseño de catalizadores para celdas de combustible (Tesis doctoral), Centro de Investigación y de Estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México.
- [34] Li, X. (2005). Principles of fuel cells. New York. Taylor & Francis Group.
- [35] Shukla, A. K., & Kumar, T. P. (2008) Pillars of modern electrochemistry: A brief history, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India, 2008, <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-p05-pillars-of-ec.htm> [último acceso mayo 2019].
- [36] Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). Fuel cell systems explained (Vol. 2, pp. 207-225). Chichester, UK: J. Wiley.
- [37] Bernal-Lopez, M.T. (2015). Síntesis de Electrocatalizadores de rutenio asistida por microondas para celdas de combustible tipo PEM (Tesis de maestría), Fac.de Química, UNAM. México.
- [38] Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International journal of hydrogen energy, 35(17), 9349-9384.
- [39] IEA (2004), Hydrogen and Fuel Cells: Review of National R&D Programs, OECD Publishing, Paris, France.
- [40] Zhang, J. (Ed.). (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- [41] Hoogers, G. (Ed.). (2002). Fuel cell technology handbook. CRC press.
- [42] Sopian, K., & Daud, W. R. W. (2006). Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. Renewable energy, 31(5), 719-727.
- [43] Barreras, F., & Lozano, A. (2012). Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. Zaragoza, España.

<http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf> [último acceso mayo 2019].

[44] Wang, B. (2005). Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 152, 1-15.

[45] Zhang, S., Yuan, X. Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A., & Schulze, M. (2009). A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194(2), 588-600.

[46] Antoine, O., Bultel, Y., & Durand, R. (2001). Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499(1), 85-94.

[47] Elezovic, N. R., Babić, B. M., Vracar, L. J. M., & Krstajic, N. V. (2007). Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(7), 699-708.

[48] Alia, S. M., Zhang, G., Kisailus, D., Li, D., Gu, S., Jensen, K., & Yan, Y. (2010). Porous platinum nanotubes for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Advanced Functional Materials*, 20(21), 3742-3746.

[49] Chen, Z., Waje, M., Li, W., & Yan, Y. (2007). Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(22), 4060-4063.

[50] Speder, J., Zana, A., Spanos, I., Kirkensgaard, J. J., Mortensen, K., Hanzlik, M., & Arenz, M. (2014). Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts—The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate. *Journal of Power Sources*, 261, 14-22.

[51] Salvador-Pascual, J. J., Citalan-Cigarroa, S., & Solorza-Feria, O. (2007). Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media. *Journal of Power Sources*, 172(1), 229-234.

[52] Liu, Z., Ma, L., Zhang, J., Hongsirikarn, K., & Goodwin Jr, J. G. (2013). Pt alloy electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: a review. *Catalysis Reviews*, 55(3), 255-288.

[53] Houchins, C., Kleen, G., Spendelow, J., Kopasz, J., Peterson, D., Garland, N., Ho, D.L., Marcinkoski, J., Martin, K.E., Tyler, R., & Papageorgopoulos, D. (2012). US DOE progress towards

developing low-cost, high performance, durable polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Membranes*, 2(4), 855-878.

[54] Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., & Behm, R. J. (2001). Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495(2), 134-145.

[55] Shin, J., Choi, J. H., Cha, P. R., Kim, S. K., Kim, I., Lee, S. C., & Jeong, D. S. (2015). Catalytic activity for oxygen reduction reaction on platinum-based core-shell nanoparticles: all-electron density functional theory. *Nanoscale*, 7(38), 15830-15839.

[56] Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3), 845-910.

[57] Marković, N. M., Schmidt, T. J., Stamenković, V., & Ross, P. N. (2001). Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. *Fuel cells*, 1(2), 105-116.

[58] Ramos-Sánchez, G., Yee-Madeira, H., & Solorza-Feria, O. (2008). PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(13), 3596-3600.

[59] Hernández-Fernández, P., Rojas, S., Ocón, P., Gómez de La Fuente, J. L., San Fabián, J., Sanza, J., Peña, M.A., García-García, F.J., Terreros, P., & Fierro, J. L. G. (2007). Influence of the preparation route of bimetallic Pt–Au nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(7), 2913-2923.

[60] Morozan, A., Josselme, B., & Palacin, S. (2011). Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1238-1254.

[61] Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., & Zhang, J. (2010). Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 39(6), 2184-2202.

[62] Jeon, M. K., & McGinn, P. J. (2011). Carbon supported Pt–Y electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1127-1131.

[63] Ghosh Chaudhuri, R., & Paria, S. (2011). Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 112(4), 2373-2433.

- [64] Xie, D., Peng, H., Huang, S., & You, F. (2013). Core-shell structure in doped inorganic nanoparticles: approaches for optimizing luminescence properties. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 4.
- [65] Liu, Z., Hu, J. E., Wang, Q., Gaskell, K., Frenkel, A. I., Jackson, G. S., & Eichhorn, B. (2009). PtMo alloy and MoO_x@Pt Core-shell nanoparticles as highly CO-tolerant electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6924-6925.
- [66] Godínez-Salomón, F., Hallen-López, M., & Solorza-Feria, O. (2012). Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. *international journal of hydrogen energy*, 37(19), 14902-14910.
- [67] Praserttham, S., & Balbuena, P. B. (2016). Effects of oxygen coverage, catalyst size, and core composition on Pt-alloy core-shell nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Catalysis Science & Technology*, 6(13), 5168-5177.
- [68] Jalan, V., & Taylor, E. J. (1983). Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. *Electrochemical Society, Journal*, 130, 2299-2302.
- [69] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., & McBreen, J. (1995). Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction An in situ XANES and EXAFS investigation. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(5), 1409-1422.
- [70] Beard, B. C., & Ross, P. N. (1990). The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11), 3368-3374.
- [71] Guo, S., Zhang, S., & Sun, S. (2013). Tuning nanoparticle catalysis for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(33), 8526-8544.
- [72] Zhang, W., & Lu, X. (2013). Morphology control of bimetallic nanostructures for electrochemical catalysts. *Nanotechnology Reviews*, 2(5), 487-514.
- [73] Sasaki, K., Naohara, H., Cai, Y., Choi, Y. M., Liu, P., Vukmirovic, M. B., Wang, J.X., & Adzic, R. R. (2010). Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(46), 8602-8607.
- [74] Mazumder, V., Chi, M., More, K. L., & Sun, S. (2010). Core/shell Pd/FePt nanoparticles as an active and durable catalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), 7848-7849.

- [75] Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., ... & Toney, M. F. (2010). Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature chemistry*, 2(6), 454.
- [76] Wang, C., Chi, M., Li, D., Strmcnik, D., Van der Vliet, D., Wang, G., Komanicky, V., Chang, K.C., Paulikas, A.P., Tripkovic, D., Pearson, J., More, K.L., Markovic, N.M., & Stamenkovic V.R. (2011). Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 133(36), 14396-14403.
- [77] Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L. R. K. J., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jonsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- [78] Santiago, D., Rodríguez-Calero, G. G., Rivera, H., Tryk, D. A., Scibioh, M. A., & Cabrera, C. R. (2010). Platinum electrodeposition at high surface area carbon vulcan-XC-72R material using a rotating disk-slurry electrode technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12), F189-F195.
- [79] Tellez-Cruz, M. M., Padilla-Islas, M. A., Pérez-González, M., & Solorza-Feria, O. (2017). Comparative study of different carbon-supported Fe₂O₃-Pt catalysts for oxygen reduction reaction. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25682-25692.
- [80] Sui, S., Wang, X., Zhou, X., Su, Y., Riffat, S., & Liu, C. J. (2017). A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(5), 1808-1825.
- [81] Zhu, Y., Wang, L., & Xu, C. (2011). Carbon nanotubes in biomedicine and biosensing. In *Carbon nanotubes-Growth and Applications*. IntechOpen.
- [82] Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119.
- [83] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I., Kim, Y.J., Kim, K.S., Özyilmaz, B., Ahn, J.H., Hong, B.H., & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574.

- [84] Duteanu, N., Erable, B., Kumar, S. S., Ghangrekar, M. M., & Scott, K. (2010). Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource technology*, 101(14), 5250-5255.
- [85] Eguizabal, A., Uson, L., Sebastian, V., Hueso, J. L., & Pina, M. P. (2015). Efficient and facile tuning of Vulcan XC72 with ultra-small Pt nanoparticles for electrocatalytic applications. *RSC Advances*, 5(110), 90691-90697.
- [86] Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis*. New York. W.H Freeman and Company
- [87] Barr, T. L., & Seal, S. (1995). Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3), 1239-1246.
- [88] Garsany, Y., Baturina, O. A., Swider-Lyons, K. E., & Kocha, S. S. (2010). Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction.
- [89] Nishanth, K. G., Sridhar, P., & Pitchumani, S. (2011). Enhanced oxygen reduction reaction activity through spillover effect by Pt-Y (OH) 3/C catalyst in direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 13(12), 1465-1468.
- [90] Aghazadeh, M., Ghaemi, M., Nozad Golikand, A., Yousefi, T., & Jangju, E. (2011). Yttrium oxide nanoparticles prepared by heat treatment of cathodically grown yttrium hydroxide. *ISRN Ceramics*, 2011.
- [91] Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.
- [92] Carmo, M., Dos Santos, A. R., Poco, J. G., & Linardi, M. (2007). Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 173(2), 860-866.
- [93] Srinivasan, R., Yogamalar, R., & Bose, A. C. (2010). Structural and optical studies of yttrium oxide nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials Research Bulletin*, 45(9), 1165-1170.
- [94] Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. West Sussex, UK. John Wiley & Sons.

- [95] Seaverson, L. M., Luo, S. Q., Chien, P. L., & McClelland, J. F. (1986). Carbonate Associated with Hydroxide Sol-Gel Processing of Yttria: An Infrared Spectroscopic Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(5), 423-429.
- [96] Lefèvre, G. (2004). In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in colloid and interface science*, 107(2-3), 109-123.
- [97] Yapyrintsev, A. D., Skogareva, L. S., Gol'dt, A. E., Baranchikov, A. E., & Ivanov, V. K. (2015). Synthesis of a peroxo derivative of layered yttrium hydroxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 60(9), 1027-1033.
- [98] Van der Heide, P. (2011). *X-Ray photoelectron spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. New Jersey John Wiley & Sons, Inc.
- [99] Walton, J. Tscienceandtech. Introduction to surface analysis using XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Recuperado de: <http://www.tscienceandtech.org.uk/CourseNotesTSTC2017.pdf> Mayo 2019.
- [100] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E. & Moulder, J.F. (1979) *Handbook of Xray photoelectron spectroscopy*. Minnesota, Perkin Elmer.
- [101] Barreca, D., Battiston, G. A., Berto, D., Gerbasi, R., & Tondello, E. (2001). Y₂O₃ Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, 8(3), 234-239.
- [102] Uwamino, Y., Ishizuka, T., & Yamatera, H. (1984). X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 34(1), 67-78.
- [103] Chopade, S. S., Barve, S. A., Raman, K. T., Chand, N., Deo, M. N., Biswas, A., ... & Patil, D. S. (2013). RF plasma MOCVD of Y₂O₃ thin films: Effect of RF self-bias on the substrates during deposition. *Applied Surface Science*, 285, 524-531.
- [104] Vasquez, R. P., Foote, M. C., & Hunt, B. D. (1989). Reaction of nonaqueous halogen solutions with YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Journal of Applied Physics*, 66(10), 4866-4877.
- [105] Bancroft, G. M., Adams, I., Coatsworth, L. L., Bennewitz, C. D., Brown, J. D., & Westwood, W. D. (1975). ESCA study of sputtered platinum films. *Analytical Chemistry*, 47(3), 586-588.
- [106] Jackson, S. D., Willis, J., McLellan, G. D., Webb, G., Keegan, M. B. T., Moyes, R. B., Simpson, S., Wells, P.B., & Whyman, R. (1993). Supported metal catalysts: preparation,

characterization, and function: I. Preparation and physical characterization of platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 139(1), 191-206.

[107] Bertonecello, R., Casagrande, A., Casarin, M., Glisenti, A., Lanzoni, E., Mirengi, L., & Tondello, E. (1992). Tin, Tic and Ti (C, N) film characterization and its relationship to tribological behaviour. *Surface and Interface Analysis*, 18(7), 525-531.

[108] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K. <https://srdata.nist.gov/xps/citation.aspx>. [Último acceso: 12 marzo 2017].

[109] Baty, A. M., Suci, P. A., Tyler, B. J., & Geesey, G. G. (1996). Investigation of mussel adhesive protein adsorption on polystyrene and poly (octadecyl methacrylate) using angle dependent XPS, ATR-FTIR, and AFM. *Journal of colloid and interface science*, 177(2), 307-315.

[110] Gougousi, T., & Chen, Z. (2008). Deposition of yttrium oxide thin films in supercritical carbon dioxide. *Thin Solid Films*, 516(18), 6197-6204.

[111] Arico, A. S., Shukla, A. K., Kim, H., Park, S., Min, M., & Antonucci, V. (2001). An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Applied Surface Science*, 172(1-2), 33-40.

[112] Lyman, C. E., Newbury, D. E., Goldstein, J., Williams, D. B., Romig Jr, A. D., Armstrong, J., & Peters, K. R. (2012). *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook*. Springer Science & Business Media.

[113] Kangasniemi, K. H., Condit, D. A., & Jarvi, T. D. (2004). Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(4), E125-E132.

[114] Mayrhofer, K. J. J., Arenz, M., Blizanac, B. B., Stamenkovic, V., Ross, P. N., & Markovic, N. M. (2005). CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review. *Electrochimica Acta*, 50(25-26), 5144-5154.

[115] Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., Stáb, G. D., Urban, P. M., Kolb, D. M., & Behm, R. J. (1998). Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(7), 2354-2358.

- [116] Ye, H., Crooks, J. A., & Crooks, R. M. (2007). Effect of particle size on the kinetics of the electrocatalytic oxygen reduction reaction catalyzed by Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles. *Langmuir*, 23(23), 11901-11906.
- [117] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). New York: Wiley.
- [118] Mayrhofer, K. J. J., Strmcnik, D., Blizanac, B. B., Stamenkovic, V., Arenz, M., & Markovic, N. M. (2008). Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochimica Acta*, 53(7), 3181-3188.
- [119] Suarez-Alcantara, K., & Solorza-Feria, O. (2010). Reacción de Reducción de Oxígeno. En *Celdas de Combustible*, Canada, SMH.
- [120] Shao, M., Peles, A., & Shoemaker, K. (2011). Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano letters*, 11(9), 3714-3719.
- [121] Marković, N. M., Adžić, R. R., Cahan, B. D., & Yeager, E. B. (1994). Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 377(1-2), 249-259.
- [122] Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., & Marković, N. M. (2007). Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni (111) via increased surface site availability. *science*, 315(5811), 493-497.
- [123] Su, L., Jia, W., Li, C. M., & Lei, Y. (2014). Mechanisms for Enhanced Performance of Platinum-Based Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ChemSusChem*, 7(2), 361-378.
- [124] Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10), 1039-1059.
- [125] Gerbec, J. A., Magana, D., Washington, A., & Strouse, G. F. (2005). Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 127(45), 15791-15800.
- [126] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M., & Tsuji, T. (2005). Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *Chemistry—A European Journal*, 11(2), 440-452.

[127] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1-184.

[128] Tsuzuki, T., & McCormick, P. G. (2004). Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of materials science*, 39(16-17), 5143-5146.