



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Energía – Fuentes Renovables

SÍNTESIS DEL CATALIZADOR NANOESTRUCTURADO PTRUSN A PARTIR DE SUS
PRECURSORES BIMETÁLICOS Y SU EVALUACIÓN DE FUNCIONAMIENTO EN
UNA CELDA DE COMBUSTIBLE EXPERIMENTAL DE ETANOL DIRECTO.

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

PRESENTA:
M.I. FRANCISCO GINEZ CARBAJAL

TUTOR PRINCIPAL
DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ.
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM

COMITÉ TUTOR
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA APLICADA-UNAM
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS.
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM
DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH.
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM

MÉXICO D.F. MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Secretario: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez
Vocal: Dra. Susana Silva Martínez
1er. Suplente: Dr. Ramiro Pérez Campos
2do. Suplente: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: En el Instituto en Energías Renovables (IER), de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Temixco, Morelos. México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

FIRMA

A su vida que me ha dado tanto... (Julieta Parra).

A Jan y Lade mis amores, que inundaron de luz mi vida con sólo mirarme a los ojos, minutos después de nacer. Llenan mi casa con sus risas, alegran mi crepúsculo con una simple llamada. Gracias por compartir conmigo su mundo.

A mi guerrera incansable Shivist, por tu apoyo incondicional día a día. "Te doy mi vida, así como tú me has dado la tuya".

Agradecimientos:

En las siguientes líneas quiero expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su valiosa ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. Sergio A. Gamboa Sánchez, director de esta investigación, por su orientación, revisión y seguimiento de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

A Conacyt por el apoyo otorgado mediante la beca de manutención con número de becario (212785), ya que sin dicho apoyo no hubiese podido realizar dicho trabajo.

Al Proyecto Conacyt (128545), por el apoyo recibido para la realización de la metodología experimental en la síntesis de los materiales.

A Papiit-Dgapa (PAPIIT) por el apoyo recibido para la caracterización de los materiales obtenidos y la evaluación de catalizadores en celdas de combustible experimentales.

A Lifycs (laboratorio de innovación fotovoltaica y caracterización de celdas solares), por su apoyo en el uso de equipos de microscopía electrónica y de caracterización estructural.

Al Mtro. José Campos Álvarez (técnico académico del ier-unam), por su apoyo en el uso del equipo de microscopía electrónica.

A la Mtra. María Luisa Ramón García (técnico académico del ier-unam), por su apoyo en la caracterización de los materiales mediante la técnica de rayos X.

A la Lic. Margarita M. A. Pedraza Vargas (Unidad de cómputo del ier-unam), por su apoyo y disposición en solucionar las complicaciones de los equipos de cómputo.

Al ITC Alfredo Quiroz Ruiz (Unidad de cómputo del ier-unam), por su apoyo en el mantenimiento de los equipos para la adquisición de datos experimentales e instalación de programas y componentes para la medición de diferentes parámetros.

Al Dr. Carlos Flores (técnico académico del iim-unam), por su apoyo y orientación en la preparación de las muestras para realizar el estudio mediante la técnica de TEM.

A la Dra. Hilda Esparza Ponce (técnico académico del cimav), por su valioso apoyo en la caracterización de los materiales desarrollados en este proyecto, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Contenido

Resumen	8
Abstract	9
Objetivo general	13
Objetivos particulares	13
Metas	14

Capítulos

1 Antecedentes	15
1.1 La Celda de Combustible	15
1.2 Celda de Combustible de Alcohol Directo (CCAD)	16
1.3 Celda de Combustible de Etanol Directo (CCED)	17
1.4 Materiales empleados como electrocatalizadores en la reacción de oxidación de etanol (ROE)	20
1.5 Referencias	22
2 Fundamentos teóricos	
2.1 Técnicas de caracterización electroquímicas	27
2.1.1 Voltamperometría	27
2.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	29
2.2 Mecanismo de reacción de oxidación del etanol (ROE)	30
2.3 Oxidación de etanol sobre Platino (Pt)	32
2.4 Formación de especies envenenantes	35
2.6 Referencias	37
3 Desarrollo experimental	
3.1 Síntesis de los catalizadores Pt-Ru, Pt-Sn	39
3.2 Síntesis del catalizador Pt-Ru-Sn	40
3.2.1 Soporte de los catalizadores y formación de la tinta catalítica	41
3.3 Caracterización estructural	41
3.3.1 Difracción de rayos-X	41
3.3.2 Microscopia electrónica de transmisión	42
3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	43

3.4	Caracterización electroquímica	43
3.4.1	Sistema experimental	44
3.4.2	Voltamperometría cíclica	44
3.4.3	Oxidación de monóxido de carbono	45
3.4.4	Espectroscopia de impedancia electroquímica	45
3.5	Evaluación en una celda de combustible de etanol directo	46
3.5.1	Ensamble electrodo/membrana/electrodo	46
3.6	Referencias	47
4	Resultados	
4.1	Caracterización estructural y morfológica	48
4.1.1	Difracción de rayos X	48
4.1.2	Microscopía electrónica de transmisión	50
4.1.3	Microscopia por dispersión de electrones	52
4.1.4	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	53
4.2	Caracterización electroquímica	56
4.2.1	Voltamperometría cíclica	56
4.2.2	Adsorción de monóxido de carbono	60
4.2.3	Estabilidad mediante cronoamperometría	61
4.2.4	Espectroscopia de impedancia electroquímica	63
4.2.5	Evaluación en celda experimental	66
4.3	Referencias	70
	Conclusiones	72
	Trabajo a futuro	73
	Apéndice A.	
	Reacción de reducción de oxígeno	74
	Estudio de la reacción de reducción de Oxígeno sobre los sistemas Pt-Ru/C y Pt-Sn/C	75
	Apéndice B	
	Componentes de la celda tipo PEM	80
	Productos generados del trabajo desarrollado	82

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de partículas metálicas del orden de nanómetros, en donde el disolvente (etanol/agua, 4:1 v/v) tiene una segunda función como agente reductor de los precursores metálicos.

Se sintetizaron nanopartículas de Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn empleando el método de alcohol-reducción asistido con microondas y se caracterizaron morfológica y electroquímicamente mediante: XRD, TEM-(EDS), XPS y, voltamperometría cíclica, cronoamperometría e impedancia electroquímica, respectivamente. El tamaño de partícula de los sistemas desarrollados fue menor a los 5 nm.

Con base a los resultados obtenidos mediante la caracterización electroquímica, se observó que el sistema trimetálico presentó una mayor actividad catalítica para la oxidación de etanol 1 M, en comparación con los sistemas bimetálicos. Por otro lado, los resultados obtenidos en una celda experimental, empleando el sistema ternario como catalizador anódico, demostró que el material con carga metálica del 30% en peso presenta una menor pérdida en la actividad catalítica respecto a un catalizador al 20% en peso, ya que rápidamente disminuye su actividad hasta un 50% después de la primera medición.

En el caso de los sistemas bimetálicos fueron evaluados en la reacción de reducción de Oxígeno (reacción catódica, Apéndice A), mostrando una mayor actividad el sistema Pt-Sn/C en comparación con el sistema Pt-Ru/C, obteniendo una corriente de intercambio diferente en un orden de magnitud.

Abstract

In this research effort, the synthesis of metal particles of the nanometer range was carried out; wherein the solvent (ethanol/water, 4:1 v/v) has a second function as a reducing agent of the metal precursors.

Pt-Ru, Pt-Sn and Pt-Ru-Sn nanoparticles were synthesized, employing the alcohol-reduction method, assisted by microwaves and morphological characteristics and electrochemical behaviour were characterized by: XRD, TEM (EDS), XPS and cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance, respectively. The particle size of the developed systems was less than 5 nm.

Based on the results obtained through the electrochemical characterization, it was noted that the trimetallic system showed greater catalytic activity for the oxidation of ethanol 1 M, compared to the bimetallic systems. Furthermore, the results obtained in an experimental fuel cell using the ternary system as anodic catalyst, the sample was observed that at 30% in weight has a lower catalytic activity loss than the 20% sample, with a loss of about fifty percent of catalytic activity after the first measurement.

In the case of bimetallic systems, the oxygen reduction reaction (cathodic reaction, Appendix A) was assessed, whereby the Pt-Sn/C system showed higher activity than Pt-Ru/C system, obtaining a different one order of magnitude in the exchange current.

Lista de Figuras

- Figura 1.1. Principio esquemático de una celda de combustible de etanol directo CCED.
- Figura 1.2. Representación esquemática de los caminos paralelos de la oxidación del etanol en medio ácido.
- Figura 2.1. Señales de potencial contra excitación en el tiempo que se emplean en voltamperometría.
- Figura 2.2. Modelo de reacción de los caminos paralelos de la electrooxidación de etanol en medio ácido.
- Figura 2.3. Representación de la REE sobre el catalizador Pt-Sn.
- Figura 2.4. Mecanismos propuestos para la RRO sobre el cátodo.
- Figura 3.1. Sistema electroquímico empleado para llevar a cabo los experimentos. Electrodo de referencia (1), electrodo de trabajo (2), electrodo auxiliar (3), celda de doble compartimento (4) y sistema de recirculación para controlar la temperatura del electrolito (6).
- Figura 4.1. Difractograma de rayos X de los sistemas sintetizados: Pt-Sn, Pt-Ru y Pt-Ru-Sn, los tres sistemas se soportaron en carbón.
- Figura 4.2. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Ru (a) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (b).
- Figura 4.3. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Sn (c) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (d).
- Figura 4.4. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Ru-Sn (e) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (f).
- Figura 4.5. Espectros obtenido mediante XPS del Pt 4f (izquierda) y Ru 3d (derecha) del sistema Pt-Ru.
- Figura 4.6. Espectros obtenido mediante XPS del Pt 4f (izquierda) y Sn 3d (derecha) del sistema Pt-Sn.
- Figura 4.7. Espectros obtenidos mediante XPS del Pt 4f (a), Ru 3d (b) y Sn 3d (c) del sistema Pt-Ru-Sn.
- Figura 4.8. Espectros obtenidos mediante XPS del oxígeno (O 1s) en los sistemas estudiados.
- Figura 4.9. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Sn/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).

- Figura 4.10. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Ru/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).
- Figura 4.11. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Ru/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).
- Figura 4.12. Estabilidad mediante la relación de densidad de corriente del pico A_n enésimo (j_{pA_n}) y el primer ciclo (j_{pA1}).
- Figura 4.13. Respuesta de la oxidación anódica de CO adsorbido en la superficie de los sistemas estudiados a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Figura 4.14. Curvas amperométricas de los sistemas sintetizados en la ROE a temperatura ambiente.
- Figura 4.15. Graficas de Nyquist de la impedancia electroquímica de los sistemas sintetizados, (a) 0.30 V, (b) 0.55V y (c) 0.65V todos respecto al ENH.
- Figura 4.16. Circuito equivalente para modelar los datos obtenidos de impedancia electroquímica de la oxidación de etanol.
- Figura 4.17. Componentes de la Celda de combustible experimental de etanol directo, con un área de reacción de 1 cm^{-2} .
- Figura 4.18. Respuesta densidad de corriente-voltaje-densidad de potencia de la celda experimental con un área geométrica activa de 1 cm^2 a temperatura ambiente alimentada con etanol 1 M.

Lista de tablas

Tabla 1.1. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes.

Tabla 4.1. Características físicas de los diferentes sistemas estudiados

Tabla 4.2. Composición en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los tres sistemas sintetizados, obtenido mediante EDX.

Tabla 4.3. Datos cinéticos de la oxidación de etanol para los tres sistemas estudiados.

Tabla 4.4. Porcentaje de envenenamiento después de 500 segundos de electro-oxidación de 1 M de etanol sobre los sistemas estudiados.

Tabla 4.5. Valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente empleado que ajustan a los datos de impedancia.

Tabla 4.6. Parámetros eléctricos de los ensambles fabricados empleando como catalizador anódico al sistema Pt-Ru-Sn/C.

Objetivo general

Sintetizar y estudiar catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de Platino (Pt), para aplicaciones en reacciones anódicas en una Celda de Combustible de Etanol Directo (CCED).

Objetivos particulares

- Sintetizar materiales catalíticos base Pt del tipo Pt-M [M = Estaño (Sn) y Rutenio (Ru)], y formar el sistema ternario (Pt-Ru-Sn), soportado sobre un carbón con gran área superficial, empleando una técnica de elevado control de formación de partículas metálicas del orden de nanómetros.
- Caracterizar los materiales catalíticos desarrollados para conocer la naturaleza nanoestructurada de los catalizadores, así como, su respuesta cinética en la reacción de oxidación de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en ambiente ácido e identificar el mecanismo de transferencia de 12 electrones por molécula, para el proceso de oxidación del etanol en la reacción anódica en una CC.
- Evaluar el funcionamiento de los catalizadores desarrollados, principalmente el sistema ternario en una Celda de Combustible de Etanol Directo experimental.
- Obtener la carga catalítica adecuada del catalizador nanoestructurado en la interfaz de la celda de combustible experimental (ensamble membrana/electrodo) para obtener la respuesta corriente-potencial (I vs V) máxima del sistema.

Metas

- Síntesis y caracterización electroquímica de los catalizadores desarrollados, en los procesos redox (oxidación de etanol y la reducción de oxígeno), las cuales ocurren en la interface anódica y catódica de un celda de combustible de etanol directo.
- Evaluación de funcionamiento del sistema catalítico Pt-Ru-Sn y de sus precursores bimetalicos en una celda de combustible experimental para determinar la carga catalítica adecuada que permita obtener el desempeño máximo de la celda (potencial-densidad de corriente-potencia eléctrica), actuando como materiales anódicos.
- Estudio de la cinética electroquímica del proceso de oxidación de etanol, como reacción anódica en una celda de combustible, y determinación de la ruta cinética de transferencia a 12 electrones del sistema catalítico trimetalico a temperatura ambiente.

1

Antecedentes

La necesidad de una mayor eficiencia en la conversión de energía es evidente en la actualidad, dado que las fuentes de combustibles fósiles son finitas y limitadas, por consiguiente, su costo se incrementa. Además, la urgente necesidad de disminuir la contaminación en los grandes centros urbanos impone el uso de combustibles no contaminantes, como el Hidrógeno (H_2) y combustibles primarios renovables en gran escala.

Actualmente existe un creciente compromiso por desarrollar nuevas formas de producción de energía eléctrica, que además de ser eficientes, sean amigables con el medio ambiente y que puedan ser empleadas en sistemas portátiles, móviles o en unidades de potencia auxiliar (APU's por sus siglas en inglés). Una alternativa son las celdas de combustible, que son dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica, generando una mínima cantidad de contaminantes. La tecnología en celdas de combustible ha tomado mayor interés en la investigación para llevarla a aplicaciones reales en el mundo, particularmente, la celda de combustible con electrolito de polímero o polímero sólido (PEFC, SPFC por sus siglas en inglés) alimentada con Hidrógeno en un ambiente ácido, fue utilizada por primera vez por la NASA en el programa Gemini en los 1960's para proveer potencia auxiliar en vehículos espaciales y agua potable a los astronautas. Estas celdas han sido probadas para representar un sistema de conversión de energía eficiente y se están desarrollando actualmente para algunas aplicaciones, debido a las importantes mejoras logradas en el campo de la electrocatálisis en los últimos 10 años ^[1].

1.1. La Celda de Combustible (CC)

Una celda de combustible consiste básicamente de dos electrodos que se encuentran separados por medio basado en un electrolito sólido, en donde reacciona electroquímicamente el combustible con el oxidante, para generar energía en forma de electricidad. El principio de funcionamiento de estas celdas está asociado a la existencia de un proceso redox (oxidación/reducción) entre un

combustible rico en Hidrógeno (H_2), reaccionando electroquímicamente en el ánodo (reacción de oxidación); y el Oxígeno (O_2) reaccionando en el cátodo (reacción de reducción), para producir con ello electricidad, calor, agua y, en casos particulares como los son las celdas de combustible de alcoholes, se presenta la formación adicional de dióxido de carbono (CO_2) como subproducto de la reacción de oxidación.

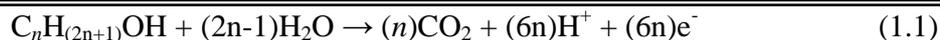
Una celda de combustible convierte energía química directamente a energía eléctrica con baja o nula emisión de contaminantes durante su operación. En las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM-FC's por sus siglas en inglés), la oxidación del combustible rico en H_2 en el ánodo y la reducción de O_2 en el cátodo deben ser catalizadas para que ocurran a una velocidad adecuada y temperatura ambiente ^[2]. El Pt puro es un excelente catalizador que resulta susceptible a la contaminación y pérdida de actividad catalítica en presencia del monóxido de carbono (CO) que bloquea los sitios activos del metal ^[3].

Se ha considerado que la presencia de un segundo y hasta un tercer elemento químico asociado al Pt pueden ayudarle a mantener su actividad cinética, minimizando los efectos de contaminación en el catalizador principal por la acción de las especies absorbidas, formadas durante el proceso de oxidación del combustible.

1.2. Celda de Combustible de Alcohol Directo (CCAD)

Entre las celdas de combustible novedosas que se están estudiando para aplicaciones móviles, se encuentra la celda de combustible de alcoholes (CCAs). Las cuales pueden operar a baja temperatura, con una rápida capacidad de respuesta. Las CCAs (principalmente alcoholes primarios) con peso molecular mayor al metanol, son considerados como combustibles por varias razones: como son su baja toxicidad, alto punto de ebullición, alta energía específica y la capacidad de algunos de ellos de ser renovables como el etanol (CH_3CH_2OH) y el glicerol (1,2,3-propanotriol) ^[1].

La CCAD, que emplea hidrocarburos líquidos como combustible tiene varias ventajas, normalmente tiene una alta energía específica, no requiere de un proceso de reformación y es fácil de manipular el alcohol líquido como combustible. Metanol (CH_3OH) ^[4], etanol (CH_3CH_2OH) ^[5], propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) y butanol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) ^[6], han sido considerados como combustibles para alimentar la CCAD. La ecuación general para la oxidación de un alcohol primario puede ser escrita como:



Donde “ n ” es igual al número de átomos de carbono presente en el alcohol.

El metanol ha sido ampliamente estudiado ^[7] para ser empleado como el combustible más apropiado para alimentar una CCAD, por ser el alcohol más simple, por otro lado, el etanol es menos tóxico y tiene una mayor energía específica, además de ser un biocombustible.

1.3. Celda de combustible de etanol directo (CCED)

El metanol ha sido considerado como el combustible adecuado para una CCAD; pero, se ha demostrado que posee una lenta cinética de oxidación, además, de que se presenta el cruce del alcohol a través del electrolito (membrana), del ánodo hacia el cátodo, lo que ocasiona una interferencia en la cinética de la reacción catódica, conduciendo a una disminución en el funcionamiento y tiempo de vida de la celda. Por otro lado, el etanol es menos tóxico y tiene una mayor energía específica, consecuentemente la oxidación de etanol es considerada como un importante tema de investigación ^[8]. El interés en el etanol es justificado por su contenido energético ($8.0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, tabla 1.1), el cual corresponde a 12 electrones por molécula para su completa oxidación. Sin embargo, la conversión total del etanol a bióxido de carbono, es el reto central en la electrocatálisis de dicho alcohol. En la figura 1, se muestra el principio de operación de la CCED, en donde una mezcla de etanol/agua (un pequeño porcentaje en peso para una solución entre 1 y 2 M) se hace circular a través del compartimiento anódico, mientras que un flujo de aire (Oxígeno) se pasa a través del compartimento catódico.

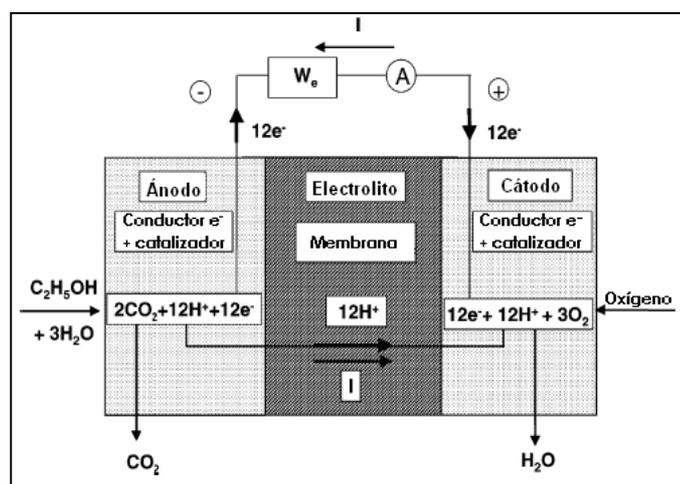
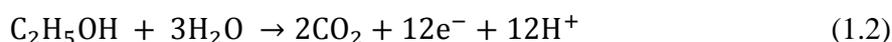


Figura. 1.1. Principio esquemático de una celda de combustible de etanol directo CCED.

La solución alimentada en el ánodo, mantiene húmeda a la membrana de intercambio de protones (usualmente Nafion[®]), particularmente para trabajar a una temperatura de alrededor de 90-120°C. En este caso, un poco de presión (2-5 bar) es necesaria en el compartimiento anódico, para mantener el alcohol en solución ^[9].

A partir de datos termodinámicos se puede determinar el potencial anódico (bajo condiciones estándar de equilibrio) para la reacción de oxidación de etanol, conociendo la reacción completa ^[6], como se muestra a continuación:



Con un cambio en la energía de Gibbs (ΔG^-), con base a la reacción anterior (1.2), estimado a partir de la energía estándar de formación de cada especie involucrada: $\Delta G_{\text{etanol}}^f = -174.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{agua}}^f = -237.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G_{\text{bióxido de carbono}}^f = -394.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\begin{aligned} -\Delta G^- &= 2\Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^f - 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \quad (1.3) \\ -\Delta G^- &= -(2 \times 394.36) + 174.78 + (3 \times 237.13) \\ &= -97.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Esto da un potencial anódico (E^-) en Volts contra el electrodo normal de hidrógeno de:

$$E^- = \frac{-\Delta G^-}{12F} = 0.084 \text{ V vs ENH} \quad (1.4)$$

En donde 12 es el número de electrones intercambiados para la oxidación completa del etanol y (F) es la constante de Faraday ($9.648533 \times 10^4 \text{ Coulomb}\cdot\text{mol}^{-1}$).

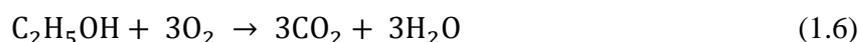
Para la reacción catódica se tiene: $(1/2) \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, el potencial de electrodo (E^\oplus) es:

$$E^\oplus = 1.229 \text{ V vs ENH.}$$

De modo que la fuerza electromotriz estándar es:

$$E_{\text{fem}} = E^\oplus - E^- = 1.229 \text{ V} - 0.084 \text{ V} = 1.145 \text{ V} \quad (1.5)$$

Correspondiente a un cambio en la energía de Gibbs $\Delta G = -1326.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para la reacción completa de combustión:



Obteniendo una densidad energética:

$$W_e = \frac{-\Delta G}{3600M} = 8.0 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1.7)$$

Donde $M = 46.07 \text{ g}$, siendo el peso molecular del etanol. Para la oxidación de otros alcoholes primarios se puede hacer el cálculo a partir de datos termodinámicos bajo condiciones estándar (25°C , fase liquidad). En la tabla 1.1, se muestran los datos termodinámicos para la oxidación de algunas moléculas orgánicas de bajo peso molecular, en donde: ΔG^- es el cambio en la energía de Gibbs, E^- ; potencial anódico en V, E_{fem} ; es la fuerza electromotriz, ΔG ; es el cambio en la energía de Gibbs para la reacción completa de combustión y W_e corresponde a la densidad energética.

Tabla 1.1. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes.

Molécula	$\Delta G^-/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E^-/V vs ENH	E_{fem}/V	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$W_e/\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.00
C ₂ H ₆ O ₂	-4.8	0.005	1.224	-1181.5	5.29
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77

De acuerdo a los datos de la tabla 1.1, estas moléculas orgánicas presentan buena densidad energética (W_e), comparable a la gasolina ($10\text{-}11 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), siendo una alternativa como portadores de energía.

Se ha mostrado en estudios recientes, que al emplear catalizadores base Pt ^[10-13] los caminos de la oxidación son sensibles a la naturaleza del catalizador, al mecanismo bifuncional ^[14,15] y al efecto ligante ^[16,17] (o electrónico), sugeridos como responsables del incremento de la actividad catalítica. Varios estudios sobre la electro-oxidación de etanol se han dedicado principalmente a identificar las especies intermediarias absorbidas sobre el electrodo y entender los mecanismos de reacción con diversas técnicas de medición, como la espectroscopia de masas

diferencial electroquímica (DEMS, Differential Electrochemistry Mass Spectrometry) ^[18-21], espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIRS, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ^[20-23]. Con base a los trabajos anteriores, el mecanismo de oxidación del etanol en medio ácido se puede resumir de la siguiente manera: el proceso de oxidación del alcohol sufre reacciones paralelas, produciendo bióxido de carbono (CO_2), acetaldehído (CH_3CHO) y ácido acético (CH_3COOH) como se muestra en la figura 2, donde se observan los posibles mecanismos, así como, el número de electrones intercambiados ^[15].

A pesar de los avances en el entendimiento del mecanismo de oxidación del etanol, todavía hay algunos aspectos poco claros, por ejemplo, existe una controversia si el ácido acético es formado en un solo paso ó a través del aldehído, asimismo, no hay un acuerdo sobre la naturaleza de las especies absorbidas ya que es un tema poco comprendido ^[5]. De acuerdo a algunos trabajos, el enlace carbono-carbono ($-\text{C} - \text{C}-$) se conserva, por lo que una mayor cantidad de intermediarios formados presentes son del tipo C_2 ^[18, 21].

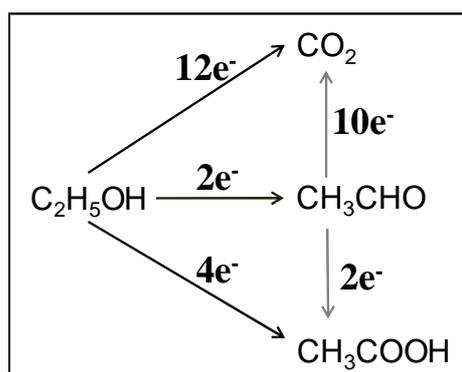


Figura 1.2. Representación esquemática de los caminos paralelos de la oxidación del etanol en medio ácido.

Por lo tanto, una alta producción de productos de la oxidación parcial son generados (acetaldehído CH_3CHO y ácido acético CH_3COOH) sobre catalizadores base Platino. Estas reacciones paralelas causan una considerable disminución de la capacidad del combustible para generar electricidad al producir sustancias indeseables ^[5].

1.4.-Materiales empleados como electrocatalizadores en la reacción de oxidación de etanol.

El Platino es comúnmente usado como catalizador anódico en las celdas de combustible de baja temperatura alimentadas con alcoholes de bajo peso molecular como el metanol (CCMD) y etanol (CCED). El Pt puro, sin embargo, no es el más eficiente catalizador anódico para celdas de

combustible de alcoholes, dado que es rápidamente envenenado en su superficie por la fuerte adsorción de especies como el monóxido de carbono (CO) procedentes de la adsorción disociativa del alcohol, la adsorción del CO bloquean los sitios activos del catalizador. Los esfuerzos para mitigar el envenenamiento del Pt se han centrado en la adición de co-catalizadores ^[24-27], aleaciones base Platino.

De los trabajos publicados en donde reportan la síntesis de partículas metálicas base Pt o partículas bimetalicas del tipo Pt-M están: Pt-Sn ^[21, 28-31], Pt-Ru ^[8, 17, 23, 25, 32, 33], Pt-Rh ^[20, 34, 35], Pt-Mn y Pt-Co ^[36-38], Pt-Re ^[26, 39], Pt-Pd y Pt-W ^[24, 40, 41], Pt-Cu ^[42, 43], también se ha reportado sistemas bimetalicos del tipo Pt-MO_x: Pt-SnO₂ ^[44-46], Pt-WO₃ ^[47] y Pt-TiO₂ ^[48-49] así como sistemas ternarios del tipo Pt-M₁-M₂ como: Pt-Sn-Ru ^[3,50-54], Pt-Au-Sn ^[11], Pt-Sn-Ni ^[56-61], Pt-Sn-W ^[62-63], Pt-Sn-Rh ^[64-67], Pt-Re-Sn ^[39], Pt-Ru-W ^[27], Pt-Ru-Rh ^[10,68], Pt-Ru-Mo ^[69-71], Pt-Cr-Co ^[72], Pt-Mn-X (X: Fe, Co, Ni, Cu, Mo y Sn) ^[73], sistemas del tipo Pt-M₁-MO_x: Pt-Rh-SnO₂ ^[74], Pt-Sn-InO ^[75] y Pt-Sb-SnO₂ ^[76]. De igual forma se han publicado sistemas multimetalicos más complejos: Ni₅₉-Nb₄₀-Pt_{0,6}-Cu_{0,4} y Ni₅₉-Nb₄₀-Pt_{0,6}-Ru_{0,4} ^[77] y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2} ^[78]. Los materiales mencionados son de naturaleza nanométrica y fueron sintetizados mediante una gran variedad de técnicas experimentales, de las síntesis más empleadas se encuentra: síntesis mediante un proceso de alcohol-reducción ^[2,51-52,56-57], método del Poliol ^[11-12,24,38,45-46], electrodeposición ^[13,20,22-23,25], impregnación-reducción ^[10,17,29,34,37,39], vía coloidal (método de Bönnerman) ^[44,48,61,69,71] y algunos métodos no muy comunes como pulverizado catódico (sputtering) ^[27], fundición con arco eléctrico ^[62], aleado mecánico ^[77-78], sol-gel ^[79] y microemulsión ^[28,33]. Entre las técnicas de síntesis más sencillas que son empleadas para obtener catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de Platino, se encuentran la impregnación-reducción y el proceso de alcohol-reducción en donde el disolvente es también el agente reductor.

1.5.-Referencias

- 1.-A. Brouzgou, A. Podias and P. Tsiakaras, *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 119.
- 2.-Estevan V. Spinacé, A. O. Neto, T. R.R. Vasconcelos y M. Linardi, *Journal of Power Sources* 137 (2004) 17.
- 3.-G. Siné, D. Smida, M. Limat, G. Fóti y Ch. Comminellis, *Journal of the electrochemical Society* 154 (2007) B170.
- 4.-Hasan Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang y D.P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 95.
- 5.-Ermet Antolini, *Journal of power Sources* 170 (2007) 1.
- 6.-Claude Lamy, E.M. Belgsir y J.-M. Léger, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 799.
- 7.-Xianglin Li and Amir Faghri, *Journal of Power Sources* 226 (2013) 223.
- 8.-Choong-Gon Lee, Minoru Umeda, e Isamu uchida, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 78.
- 9.-Claude Lamy, A. Lima, V. LeRuhn, F. Delime, Ch. Contanceau y J.-F. Léger, *Journal of power Sources* 105 (2002) 283.
- 10.-F.H.B. Lima y E.R. Gonzalez, *Electroquímica Acta* 53 (2008) 2963.
- 11.-Hong Zhu, Yingli Liu, Liangbo Shen, Yongsheng Wei, Zhijun Guo, Haijiang Wang, Kefei Han y Zhaorong Chang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3125.
- 12.-B. Liu, Z.-W. Chia, Z.-Y. Lee, C.-H. Cheng, J.-Y. Lee y Z.-L Liu, *Fuel cells* 12 (2012) 670.
- 13.-Lu Wei, You-Jun Fan, Hong-Hui Wang, Na Tian, Zhi-You Zhou y Shi-Gang Sun, *Electrochimica Acta* 76, (2012) 468.
- 14.-Yixuan Wnag, Yunjie Mi, Natalie Redmon y Jessica Holiday, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 317.
- 15.-G.A. Camara, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315.
- 16.-J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau y J. G. Chen, *Physical Review Letters* 93 (2004) 156801.
- 17.-Moitrayee Chatterjee, Abhik Chatterjee, Susanta Ghosh e I. Basumallick, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7299.
- 18.-H. Wang, Z. Jusys y R. J. Behm, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 351.
- 19.-A. A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attar y H. Baltruschat, *Electrichimica Acta* 55 (2010) 7951.
- 20.-J. P. I. de Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez y F. C. Nart, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9825.

-
- 21.-Q. Wang, G. Q. Sun, L. H. Jiang, Q. Xin, S. G. Sun, Y. X. Jiang, S. P. Chen, Z. Jusys y R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2686.
- 22.-Janaina Fernandes Gomes, Bertrand Busson, Abderrahmane Tadjeddine y Germano Tremiliosi-Filho, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6899.
- 23.-M. J. Giz, G. A. Camara y G. Maia, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1586.
- 24.-Weijiang Zhou, Zhenhua Zhou, Shuqin Song, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Panagiotis Tsiakaras y Qin Xin, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273.
- 25.-M. Y. Wang, J. H. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. H. Deng, D. L. He e Y. F. Kuang, *Carbon* 42 (2004) 3257.
- 26.-F. Viger, C. Coutanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir y C. Lamy, 34 (2004) 439.
- 27.-S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura e I. Uchida, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 34.
- 28.-Lirong Li, Meihua Huang, Jinjie Liu e Yonglang Gou, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1090
- 29.-S. García-Rodríguez, M. A. Peña, J. L. G. Fierro y S. Rojas, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5564.
- 30.-V. A. Grinberg, N. A. Mayorova y A. A. Pasynskii, *Russian Journal of Electrochemistry* 45-12 (2009) 1427.
- 31.-F. L. S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, C. Lamy y K. B. Kokoh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628 (2009) 81.
- 32.-Amado Velázquez-Palenzuela, Enric Brillas, Conchita Arias, Francesc Centellas, José Antonio Garrido, Rosa María Rodríguez y Pere-Lluís Cabot, *Journal of Power Sources* 225 (2013) 163.
- 33.-David Sebastián, Isabel Suelves, Elena Pastor, Rafael Moliner y María J. Lázaro, *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013) 13.
- 34.-Kleber Bergamaski, Ernesto Rafael Gonzalez y Francisco Carlos Nart, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4396.
- 35.-Sagar Sen Gupta y Jayati Datta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 65.
- 36.-Changwei Xu, Yuzhi Su, Lili Tan, Zili Liu, Jianjua Zhang, Shuang Chen y San Ping Jiang, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6322.
- 37.-Malika Amman Laura E. Prest, Allen D. Pauric y Bradley Easton, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2) (2012) B195.

-
- 38.-Hongbin Zhao, Junping Dong, Siyi Xing, Yong Li, Jianian Shen y Jiaqiang Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 9551.
- 39.-Jyoti Tayal, Bhuunesh Rawat y Suddhasatwa Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597.
- 40.-Shaojun Guo, Shaojun Dong y Erkang Wang, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 1307.
- 41.-Jakub Seweryn y Adam Lewera, *Journal of Power Sources* 205 (2012) 264.
- 42.-Xinyi Zhang, Dan Li, Dehua Dong, Huanting Wang y Paul A. Webley, *Materials Letters* 64 (2010) 1169.
- 43.-Malika Ammam y E. Bradley Easton, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 79.
- 44.-Eiji Higuchi, Kazumasa Miyata, Tomonori Takase e Hiroshi Inoue, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1730.
- 45.-Hongjun Ni, Cancan Lv, Xuhong Wang, Yu Zhu y Mingyu Huang, *Advanced Materials Research* 399-401 (2012) 1408.
- 46.-Bo Liu, Zhi-Wen Chia, Zhen-You Lee, Chin-Hsien Cheng, Jim-Yang Lee y Zhao-Lin Liu, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 97.
- 47.-WU Feng, LIU Yanhong y WU Chuan, *Rare Metals* 29-3 (2010) 255.
- 48.-Bing Wu, Ruihai Cui, Ying Gao y Zhaohua Jiang, *Russian Journal of Electrochemistry* 45-7 (2009) 731.
- 49.-Lihong Yu e Jingyu Xi, *Electrochimica Acta* 67 (2012) 166
- 50.-Ermet Antolini, Flavio Colmati y Ernesto R. Gonzalez, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 398.
- 51.-Gang Wu, Raja Swaidan y Guofeng Cui, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 180.
- 52.-Almir Oliveira Neto, Ricardo R. Dias, Marcelo M. Tusi, Marcelo Linardi y Estevam V. Spinacé, *Journal of Power Sources* 166 (2007) 87.
- 53.-Young Hwan Chu e Yong Gun Shul, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11261.
- 54.-Yu-Wei Chang, Chen-Wie Liu, Yu-Chen Wei y Kuan-Wen Wang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2161.
- 55.-N. Wongyao, A. Therdthianwong y S. Therdthianwong, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2676.
- 56.-Estevam V. Spinacé, Marcelo Linardi y Almir Oliveira Neto, *Electrochemistry Communicatios* 7 (2005) 365.

-
- 57.-Esteban Ribadeneira y Bibian A. Hoyos, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 238.
- 58.-A. Bonesi, G. Garaventa, W. E. Triaca y A. M. Castro Luna, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3499.
- 59.-Patrícia dos Santos Correa, Elen Leal da Silva, Renato Figueira da Silva, Cláudio Radtke, Berta Moreno, Eva Chinarro y Célia de Fraga Malfatti, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9314.
- 60.-Luanna Silveira Parreira, Júlio César Martins da Silva, Melina D`Villa-Silva, Fernando Carmona Simões, Samara Garcia, Ivanise Gaubeur, Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro, Edson Roberto Leite y Mauro Coelho dos Santos, *Electrochimica Acta* 96 (2013) 243.
- 61.-Seden Beyhan, Jean-Michel Léger y Figen Kadirgan, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 305.
- 62.-D. M. dos Anjos, F. Hahn, J.-M. Léger, K. B. Kokoh y G. Tremiliosi-Filho, *Journal of Brazilian Chemical Society* 19-4 (2008) 795.
- 63.-J. Ribeiro D. M. dos Anjos, J.-M. Léger F. Hahn. P. Olivi, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho y K. B. Kokoh, *Journal of Applied Electrochemistry* 38-5 (2008) 653.
- 64.-F. Colmati, E. Antolini y E. R. Gonzalez, *Journal of Alloys and compounds* 456 (2008) 264.
- 65.-S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Baranton y J. M. Léger, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 520.
- 66.-Shuqin Song, Chaoxiong He, Jinchao Liu, Yi Wang, Angeliki Brouzgou y Panagiotis Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 119-120 (2012) 227.
- 67.-Freddy E Teran, Deise M. Santos, Josimar Ribeiro y Kouakou B. Kokoh, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5846.
- 68.-Nobuyoshi Nakagawa, Yuki Kaneda, Masatsugu Wagatsuma y Takuya Tsujiguchi, *Journal of Power Sources* 199 (2012) 103.
- 69.-A. Oliveira Neto, E. G. Franco, E. Aricó, M. Linardi y E. R. Gonzalez, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2987.
- 70.-Zhen-Bo Wang, Ge-Ping Yin e Yong-Ge Lin, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 242.
- 71.-Gonzalo García, Nikolaos Tsiouvaras, Elena Pastor, Miguel A. Peña, Jose Luis G. Fierro y María V. Martínez-Huerta, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7131.
- 72.-Hongzhou Dong y Lifeng Dong, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 21 (2011) 754.

-
- 73.-Malika Ammam y E. Bradley Easton, *Journal of the Electrochemical Society* 159-5 (2012) B635.
- 74.-M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu y R. R. Adzic, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4331.
- 75.-Jonathan Mann, Nan Yao y Andrew B. Bocarsly, *Langmuir* 22 (2006) 10432.
- 76.-Dao-Jun Guo, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 679.
- 77.-J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón y F. Huerta, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4193.
- 78.-J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco y N. Ruiz, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5649.
- 79.-H. L. Pang, J. P. Lu, J. H. Chen, C. T. Huang, B. Liu y X. H. Zhang, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2610.

Fundamentos teóricos

A continuación se presentan los fundamentos teóricos más relevantes del trabajo desarrollado, dividido en dos secciones la primera se refiere a las técnicas electroquímicas empleadas en la evaluación de los catalizadores y la segunda parte se refiere a la electrocatálisis de la oxidación de etanol.

2.1.-Técnicas de caracterización electroquímicas

La caracterización de un catalizador puede realizarse mediante pruebas electroquímicas estacionarias o no estacionarias, con potencial controlado o con corriente controlada, una de las técnicas no estacionarias ampliamente empleada es el barrido lineal de potencial, el cual ofrece la posibilidad de trabajar a potencial controlado y recorrer una región amplia del mismo. En electrocatálisis son importantes aquellas reacciones en las cuales el proceso de adsorción este asociado con la transferencia de carga, la respuesta de estas reacciones se puede observar en un diagrama de corriente vs potencial obtenidos mediante un barrido triangular de potencial, con el que resulta un espectro electroquímico que revela los distintos procesos que tienen lugar sobre un electrodo.

2.1.1 Voltamperometría

La voltamperometría comprende un grupo de métodos electroquímicos que proporcionan información sobre el analito a partir de la medida de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que estimulan la polarización de un electrodo indicador o de trabajo. Para conseguir la polarización, el área de la superficie del electrodo de trabajo varía unos pocos milímetros o unos micrómetros cuadrados, a estos electrodos de área pequeña se les conocen como microelectrodos. La voltamperometría es ampliamente usada por químicos, físicos y biólogos para estudios fundamentales de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción en superficie y mecanismos de transferencia electrónica en sobre electrodos modificados químicamente.

En la voltamperometría, se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo soportado en una celda electroquímica, esta señal de excitación origina una respuesta en forma de corriente característica en la que se basa el método. La señal de excitación voltamperométrica clásica es el barrido lineal, es decir, mediante aumento lineal en función del tiempo de un potencial continuo aplicado al electrodo (en un intervalo de 1 a 2 Volts). La corriente generada en el electrodo se va registrando en función del tiempo y por lo tanto en función del potencial aplicado.

La forma de cuatro de las señales de excitación más comúnmente utilizadas en voltamperometría se muestra en la figura 2.1. La señal de excitación clásica es el barrido lineal que se muestra en la gráfica 2.1a, en la que el barrido de potencial aplicado al electrodo en la celda aumenta linealmente en función del tiempo. Las figuras 2.1b y 2.1c son señales de excitación por impulsos.

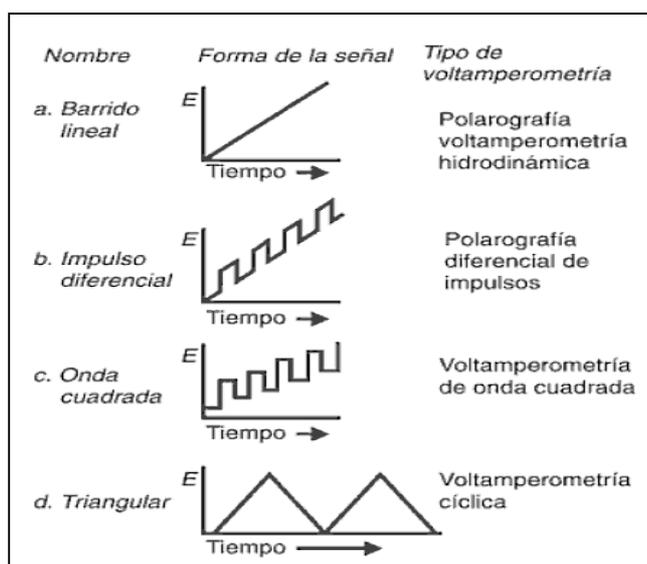


Figura 2.1. Señales de potencial contra excitación en el tiempo que se emplean en voltamperometría.

Las intensidades de corriente se miden a diferentes tiempos, durante el periodo de estos impulsos. Con la onda en forma triangular que se muestra en la figura 2.1d, el potencial se cicla entre dos valores, primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces, registrándose la intensidad de corriente en función del tiempo ^[1]. El barrido de potencial lineal y la voltamperometría cíclica son ampliamente usadas para estudios

de reacciones que ocurren en un determinado intervalo de potencial, el interés es observar las reacciones que ocurran en el electrodo de trabajo.

2.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Generalmente las medidas eléctricas utilizadas para evaluar el comportamiento electroquímico de un material de electrodo o electrolito se basan en aplicar un estímulo de potencial (o corriente) al electrodo y medir como cambia su respuesta en corriente (o potencial). Así por ejemplo, se varía en función del tiempo el potencial con un equipo (Potenciostato) y se mide con el mismo equipo la corriente eléctrica que circula por el sistema. Esta respuesta puede variar en función del tiempo ya que las concentraciones de las especies químicas involucradas en el mecanismo de reacción varían hasta alcanzar una condición de equilibrio o estado estacionario.

Con la espectroscopia de impedancia se cambia la dependencia en función del tiempo por una dependencia en función de la frecuencia. Esta técnica consiste en aplicar un voltaje alterno con una frecuencia ω y una amplitud ΔV : $V(t) = V_0 + \Delta V \text{sen}(\omega t)$, a un electrodo y medir el cambio de fase ϕ y amplitud ΔI de la corriente I resultante a esa frecuencia: $I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega t + \phi)$.

Cuando se trabaja bajo régimen directo (corriente directa) la relación entre voltaje y la corriente I está dada por la ley de Ohm: $V = I \cdot R$, donde R es la resistencia al paso de corriente. De la misma manera que se tiene la resistencia R con corriente directa, cuando se trabaja bajo un régimen alterno (corriente alterna) se puede establecer una analogía con la ley de Ohm y definir impedancia (Z), que depende de la frecuencia de la señal aplicada como: $V(t) = Z(\omega)I(t)$. Debido al cambio de fase ϕ que puede presentar la corriente respecto al voltaje aplicado la impedancia es una función compleja $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z) = Z' + Z''j$. Para cada valor de frecuencia aplicado se tiene un punto en el plano Z' vs Z'' , a medida que se barre en el espectro de frecuencias los puntos pueden dibujar rectas o semicírculos o ser puntos invariantes de acuerdo con la naturaleza de los procesos que ocurren en los electrodos. De esta forma la principal ventaja de esta técnica es determinar todas las constantes de tiempo asociadas a una determinada interfaz en un único experimento [2].

Para obtener los distintos parámetros relacionados con el sistema utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia se puede ajustar los datos experimentales utilizando circuitos eléctricos equivalentes. En estos circuitos las resistencias eléctricas \mathbf{R} suelen representar caminos de conducción, por ejemplo la conductividad eléctrica, en un borde de grano o en la superficie de

un material, o algún paso químico de la reacción del electrodo. De manera similar, las capacitancias C suelen ser asociados a la polarización de alguna región del espacio, tal como fenómenos de adsorción o electrocristalización. También pueden aparecer componentes capacitivas asociadas a una respuesta retardada del sistema al estímulo eléctrico aplicado. Se sabe que un mecanismo global de una reacción puede involucrar distintas etapas, cada una con su tiempo de relajación característico: $\tau_{rel} = \frac{1}{\omega_{rel}}$. De esta manera, a medida que se barre un espectro de frecuencias es posible separar las distintas etapas que forman y controlan el mecanismo de la reacción de electrodo y estudiar el efecto que, sobre cada una, presentan los distintos parámetros experimentales. Esto es posible ya que cuando la frecuencia aplicada es similar a la frecuencia real (ω_{rel}) el gráfico de fase *vs* frecuencias, alcanza un máximo $\omega_{m\acute{a}x} \approx \omega_{rel}$ y por lo tanto, la impedancia del sistema se debe directamente a ese proceso. Sin embargo se debe tener en cuenta que en un sistema electroquímico real, la respuesta puede ser muy confusa debido a que los procesos pueden estar fuertemente acoplados, ya que pueden poseer tiempos de relajación similares. Además, defectos en la superficie, especies adsorbidas, inhomogeneidades de carga, poros, rugosidad, variaciones en composición o estequiometría locales, que generan diferentes valores de resistencia y capacitancia que pueden variar punto a punto dependiendo de la microestructura del electrodo, dando lugar a una distribución de valores y produciendo una respuesta diferente a la de un circuito ideal ^[3].

2.2. Mecanismo de reacción de oxidación de etanol

El etanol es una buena opción de combustible por sobre los problemas con el metanol ^[4]. De hecho, el etanol es menos tóxico y tiene una mayor densidad energética y puede ser producido a partir de bioprocesos agrícolas y, por lo tanto, es considerado como energía renovable.

La electro-oxidación de etanol es un interesante ejemplo de un reactante simple con dos átomos de Carbono (C-C), pero al incrementar el número de átomos de Carbono en la molécula del combustible, inherentemente se incrementa el número de pasos de electro-oxidación y los posibles caminos de reacción. En la figura 2.2 se muestra en forma de red las reacciones de la electro-oxidación para el etanol, generando productos como: acetaldehído (CH_3CHO), ácido acético (CH_3COOH) y dióxido de carbono (CO_2).

Recientemente, Gonzalo García y colaboradores ^[5], publicaron un estudio de la oxidación de etanol, con detección de productos de la reacción e intermediarios adsorbidos así como, productos volátiles de la reacción. Ellos compararon el sistema PtRuMo/C, con una relación

molar diferente del Molibdeno, obteniendo primero el sistema PtRu por el método coloidal y la incorporación del Mo fue por el método de impregnación. Sobre el catalizador realizaron pruebas de oxidación de etanol a diferentes temperaturas a un potencial de 0.5 V vs ENH, durante un tiempo de reacción de 1 hora en 1.0 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/0.5$ M H_2SO_4 , los productos identificados son: CO_2 , CH_3COOH , CH_3CHO y CH_4 el cual disminuye su formación al incrementar el contenido de Mo. Las densidades de corriente altas obtenidas por el catalizador ternario durante la oxidación de etanol fueron asociadas a la incompleta oxidación del alcohol hacia la formación de ácido acético [5].

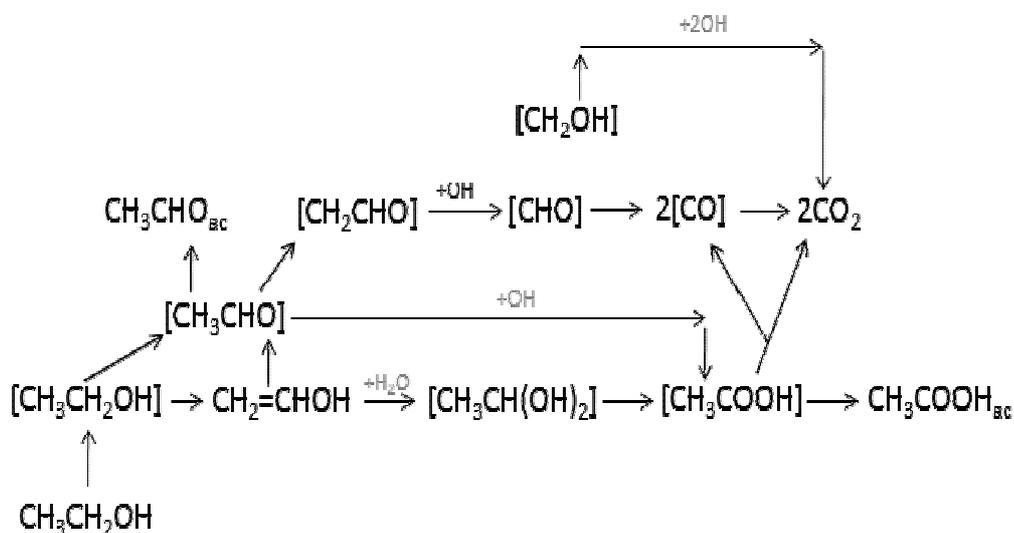


Figura 2.2.-Modelo de reacción de los caminos paralelos de la electro-oxidación de etanol en medio ácido.

Por otro lado, M. J. Giz y colaboradores [6], realizaron un estudio sobre la reacción de electro-oxidación de etanol sobre PtRu acoplado a FTIRS (Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier), sintetizando el catalizador mediante electrodeposición, variando los tiempos de depósito desde 1, 5 y 10 minutos. Colectaron espectros con la técnica FTIRS durante voltamperogramas de barrido lineal en un intervalo de potencial 0.30 V a 0.80 V vs ENH. Con el propósito de seguir los productos finales de la oxidación se centraron en las bandas de 2343 y 1280 cm^{-1} , las cuales son asociadas a la formación de CO_2 y CH_3COOH , respectivamente. Observaron que al incrementar el tiempo de depósito, se incrementa la rugosidad del catalizador y, esto se interpreta en términos de una mayor capacidad del sistema PtRu para interactuar con las moléculas del etanol adsorbido, facilitando así, la escisión del enlace C-C y producir CO_2 como producto final de la oxidación.

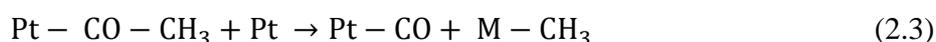
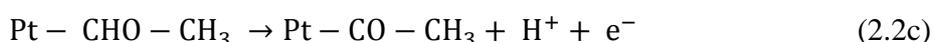
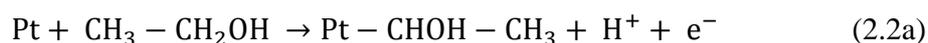
Siguiendo en el mismo sentido de productos de reacción de oxidación, Q. Wang y colaboradores ^[7] publicaron un estudio de la oxidación de etanol con detección de especies tanto adsorbidas en la superficie, como disueltos en el electrolito. Ellos compararon tres sistemas: Pt/C, PtRu/C y PtSn/C, sintetizados mediante el proceso del poliol, los tres sistemas fueron evaluados en un intervalo de potencial de 0.40 y 0.70 V vs ENH, después de 15 minutos de tiempo de reacción en condiciones de 0.1 M CH₃CH₂OH/0.5 M H₂SO₄. Analizaron la distribución de productos de la oxidación de etanol en los tres sistemas mediante eficiencias de corriente a diferentes potenciales, obteniendo una producción entre el 47 y 70% de CH₃CHO, seguido por CH₃COOH entre 29 y 41% y por último, una producción menor de CO₂ entre 0.3 y 1.1%. Generalmente, en los tres sistemas la producción de ácido acético fue mayor con el incremento del potencial, a expensas de la formación del acetaldehído. Ellos encontraron una lenta disociación del etanol adsorbido sobre los catalizadores aleados en comparación con Pt puro, sin embargo, los sistemas aleados presentaron una ventaja que consistió en una mayor oxidación de los intermediarios.

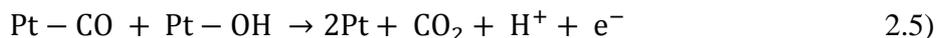
2.3. Oxidación de etanol sobre Platino

El interés en el etanol es justificado por su alto contenido energético, el cual corresponde a 12e⁻ por molécula para la total oxidación de etanol (ecuación 2.1). Sin embargo, la completa oxidación del etanol a CO₂ es el desafío central en la electrocatálisis de este alcohol.

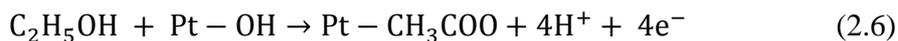


Aunque el Pt es el mejor catalizador conocido para la disociación de pequeñas moléculas orgánicas adsorbidas, como el etanol, pero tiene una capacidad limitada para el rompimiento del enlace C – C y es vulnerable a ser envenenado en su superficie por la fuerte adsorción de productos de la deshidrogenación parcial del alcohol. Una secuencia general de la reacción de oxidación aceptada comprende los siguientes pasos ^[8]:





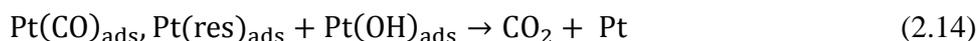
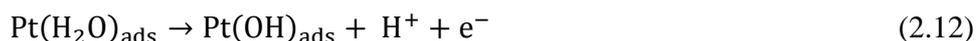
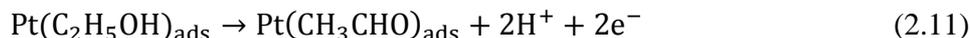
De igual forma el etanol puede reaccionar directamente con especies hidroxilo adsorbidas para producir acetato mediante el camino de oxidación de 4 electrones:



Iwasita y Pastor^[9] mostraron que la adsorción de etanol sobre el Pt puede ser sobre: O – o C –, de acuerdo a los siguientes pasos de oxidación.



En este mismo sentido X. H. Xia y colaboradores^[10] propusieron un esquema general de la reacción de oxidación del etanol, formulada de la siguiente manera:



En las ecuaciones previas $\text{Pt}(\text{res})_{\text{ads}}$ representa residuos orgánicos fuertemente adsorbidos al Pt diferentes al CO. Debe notarse que la secuencia de reacciones 2.9-2.14 no necesariamente son los pasos elementales del mecanismo de oxidación. El paso (2.9) representa la adsorción de etanol sobre un sitio de Pt, el cual inicialmente estaba cubierto por una molécula de agua. Después de la adsorción, el etanol puede disociarse, como se observa en el paso (2.10), produciendo CO adsorbido y algunos otros residuos adsorbidos (conteniendo –H) u oxidarse a acetaldehído, como se representa en el paso (2.11). Además la oxidación a ácido acético a CO_2 pasos (2.13 y 2.14)

requiere la presencia de (OH) adsorbidos, los cuales son formados en el paso (2.12). El acetaldehído se puede desorber y difundirse al seno de la solución.

Se han hecho esfuerzos en la búsqueda de una mejor selectividad para la producción de CO_2 y una alta actividad catalítica, varias aleaciones de materiales bimetálicas ^[11-15] y trimetálicas ^[16-20] han sido investigadas con el objetivo de superar los problemas que presenta el Pt, para esto se sugiere aumentar la superficie del electrodo y disminuir el potencial en el cual se generen especies oxigenadas (OH adsorbidos) mediante la disociación del agua (ecuación 2.4) el cual son necesarias para la oxidación completa de las especies intermediarias formadas a partir de la disociación del etanol a CO_2 .

Se ha demostrado recientemente que el sistema PtSn/C ^[7,21] presenta una mejor actividad electrocatalítica que el Pt solo, en la reacción de electro-oxidación de etanol (REE), con respecto al incremento en la densidad de corriente, así como, el bajo potencial de inicio de la oxidación del alcohol por aproximadamente 0.2 V ^[22,23]. El mecanismo de la electro-oxidación de etanol sobre este sistema ha sido ampliamente interpretado mediante el mecanismo bifuncional ^[24] y el efecto ligante o electrónico ^[25], en donde la disociación del etanol adsorbido se produce sólo en los sitios de Pt y el Sn promueve principalmente la disociación del agua adsorbida para formar grupos OH y oxidar intermediarios a partir del etanol. Aunque se han asumido cosas interesantes, algunas cuestiones siguen siendo inciertas, por ejemplo, el Sn y Ru presentan actividades ^[21] similares para la disociación del agua adsorbida, pero el PtRu ^[26-28] no es activo como el PtSn en la REE. Por lo tanto, el Sn debe o tiene otro u otros efectos además del bifuncional o del ligante por su mejor disociación del agua, porque de lo contrario el Ru debería mostrar casi la misma actividad como el Sn en la REE.

Song y Tsiakaras ^[26] propusieron un posible mecanismo para la REE sobre el catalizador PtSn, el cual se muestra en la figura 2.3, en donde se puede ver que la adsorción y descomposición del etanol y, los productos intermediarios de reacción que ocurren en sitios activos del Pt, mientras que la disociación del agua se produce en sitios del Sn para formar especies superficiales que contengan O —.

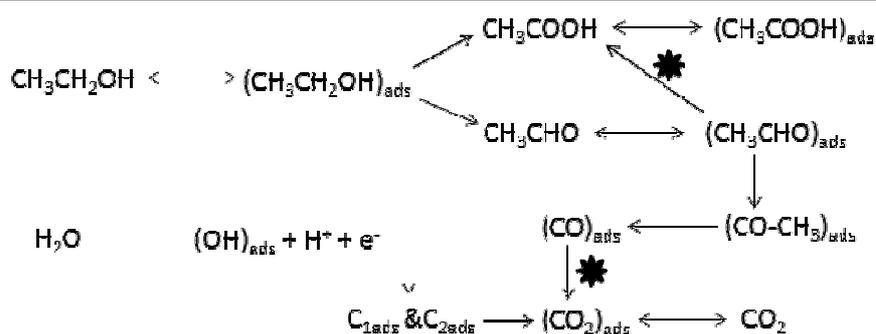


Figura 2.3. Representación de la REE sobre el catalizador PtSn.

El rol bifuncional del Pt y Sn se indica en las etapas señaladas con un asterisco indicado en la figura. Ellos encontraron que cuando el Sn con una relación atómica del 10-20% presente en el catalizador PtSn, obtuvieron buenos resultados. Además, encontraron que la adición del Sn al Pt promueve la oxidación del etanol a ácido acético a bajos potenciales.

La clave es encontrar un efectivo catalizador anódico el cual facilite cada uno de los procesos de deshidrogenación (ecuación 2.2a-2.2c), ruptura del enlace C – C (ecuación 2.3) y la oxidación del CO_{ads} (ecuación 2.5) para la completa conversión del etanol a CO_2 . Además, la activación del agua (ecuación 2.4) a un potencial bajo es importante para la etapa siguiente de la oxidación de CO_{ads} .

2.4. Formación de especies envenenantes

Se ha llevado a cabo varios estudios en relación a la naturaleza de las especies adsorbidas sobre la superficie del Pt, que actúan como especies envenenantes durante la oxidación del etanol. Se han identificado a tres posibles candidatos como especies envenenantes, el CO, CH_3CHO y el CH_3COOH y la evidencia apoya esta posibilidad. Varios estudios sobre la oxidación de etanol se han dedicado a identificar las especies intermediarias adsorbidas sobre la superficie de electrodos base Pt. Básicamente dos métodos “in situ” han sido empleados para este estudio: DEMS y FTIRS (por sus siglas en inglés), ambas técnicas han demostrado la formación de dichas especies envenenantes. Mediante estas técnicas se ha mostrado que el Pt es rápidamente bloqueado por una capa adsorbida de CO ^[7, 29], además de la formación del acetaldehído y el ácido acético.

Janaina Fernandes y colaboradores ^[30], realizaron un estudio de la REE sobre Pt (*h k l*), para identificar los intermediarios de reacción mediante FTIR y SGF (suma de frecuencias

generadas) que emplearon como una herramienta para obtener espectros vibracionales de especies adsorbidas sin la contribución del electrolito. Sus resultados obtenidos confirman que el CO es uno de los intermediarios adsorbidos de la REE sobre la superficie de Pt(111), Pt(100) y Pt(110). Los resultados mediante FTIR y SGF muestran que el CO está enlazado linealmente al Pt(111) que es primordialmente formado alrededor de 0.2V.

Se ha reportado la formación de especies intermediarias como: Pt-OCH₂CH₃, Pt-CHOHCH₃, (Pt)₂=COHCH₃, Pt-COCH₃ y Pt-C≡O^[31], que son formados de la REE incompleta, estos intermediarios difícilmente se oxidan a potenciales bajos y causan un envenenamiento del catalizador. Se sabe que la REE sobre electrodos base Pt llevan a la formación de productos como: CO₂ en menor proporción, ácido acético y acetaldehído^[6,7,29,32] y, para formar estos productos de reacción la transferencia de 4 y 2 electrones respectivamente es requerida, el cual obviamente lleva a la disminución de la eficiencia total de la REE. Por lo tanto, es muy importante identificar los intermediarios de reacción y productos con el objeto de poder formular una mejor composición del catalizador.

Como se puede apreciar, la REE es una reacción compleja que involucra varios procesos, que independientemente del catalizador empleado, se producen diferentes especies adsorbidas sobre la superficie, las cuales, juegan un rol importante en la cinética de la reacción.

Para que la celda de combustible con membrana de intercambio de protones, tenga un funcionamiento adecuado es necesario catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) que se desarrolla en el cátodo (ver figura 1.1). Damjanovic y colaboradores propusieron un modelo de reacción para este tipo de celdas (ver apéndice A). Los materiales sintetizados en el desarrollo de este trabajo se evaluaron en la reacción de reducción de oxígeno, como parte complementaria de caracterización de los catalizadores, los resultados se muestran en dicho apéndice.

2.4.-Referencias

- 1.-Douglas A. Skoog, F. James Holler y Stanley R Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Cengage Learning Editores. Cáp. 25, pág 716.
- 2.-Juan Mendoza F., Rubén Durán R. y Joan Genescá LL., *Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión*, Reporte Técnico. Instituto Mexicano del Petróleo.
- 3.-J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy- Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons. New York 1987.
- 4.-Q. Xu, T.S. Zhao, W.W. Yang y R. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 830.
- 5.-Gonzalo García, Nikolaos Tsiouvaras, Elena Pastor, Miguel A. Peña, Jose Luis G. Fierro y María V. Martínez-Huerta, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7131.
- 6.-M. J. Giz, G. A. Camara y G. Maia, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1586.
- 7.-Q. Wang, G. Q. Sun, L. H. Jiang, Q. Xin, S. G. Sun, Y. X. Jiang, S. P. Chen, Z. Jusys y R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2686.
- 8.-Sagar Sen Gupta y Jayati Datta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 65.
- 9.-Teresa Iwasita y Elena Pastor, *Electrochimica Acta*, 39-4 (1194) 531.
- 10.-X. H. Xia, H.-D. Liess y T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 437 (1997) 233.
- 11.-F. L. S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, C. Lamy y K. B. Kokoh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628 (2009) 81.
- 12.-Amado Velázquez-Palenzuela, Enric Brillas, Conchita Arias, Francesc Centellas, José Antonio Garrido, Rosa María Rodríguez y Pere-Lluís Cabot, *Journal of Power Sources* 225 (2013) 163.
- 13.-Kleber Bergamaski, Ernesto Rafael Gonzalez y Francisco Carlos Nart, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4396.
- 14.-Hongbin Zhao, Junping Dong, Siyi Xing, Yong Li, Jianian Shen y Jiaqiang Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 9551.
- 15.-Jyoti Tayal, Bhuunesh Rawat y Suddhasatwa Basu, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 4597.
- 16.-Hong Zhu, Yingli Liu, Liangbo Shen, Yongsheng Wei, Zhijun Guo, Haijiang Wang, Kefei Han y Zhaorong Chang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3125.
- 17.-Yu-Wei Chang, Chen-Wie Liu, Yu-Chen Wei y Kuan-Wen Wang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2161.

-
- 18.-Patrícia dos Santos Correa, Elen Leal da Silva, Renato Figueira da Silva, Cláudio Radtke, Berta Moreno, Eva Chinarro y Célia de Fraga Malfatti, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9314.
 - 19.-S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura e I. Uchida, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 34.
 - 20.-F. Colmati, E. Antolini y E. R. Gonzalez, *Journal of Alloys and compounds* 456 (2008) 264.
 - 21.-Yixuan Wang, Yunjie Mi, Natalie Redmon y Jessica Holiday, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 317.
 - 22.-F. Vigier, C. Countanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir y C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 439.
 - 23.-Lujua Jiang, Gongquan Sun, Shiguo Sun, Jianguo Liu, Shuihua Tang, Huanqiao Li, Bing Zhou y Qin Xin, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5384.
 - 24.-G.A. Camara, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315.
 - 25.-J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau y J. G. Chen, *Physical Review Letters* 93 (2004) 156801.
 - 26.-Shuqin Song y Panagiotis Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 187.
 - 27.-Choong-Gon Lee, Minoru Umeda, e Isamu Uchida, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 78.
 - 28.-Moitrayee Chatterjee, Abhik Chatterjee, Susanta Ghosh e I. Basumallick, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7299.
 - 29.-J. P. I. de Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez y F. C. Nart, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9825.
 - 30.-Janaina Fernandes Gomes, Bertrand Busson, Abderrahmane Tadjeddine y Germano Tremiliosi-Filho, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6899.
 - 31.-H. Razmi, Es. Habibi y H. Heidari, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8178.
 - 32.-S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy y J.-M. Léger, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 18.
 - 33.-Francisco Javier Rodriguez Varela, “Desarrollo de Materiales Electrocatalíticos para Celdas de Combustible”, Tesis de Maestría, CIE-UNAM. 1998.

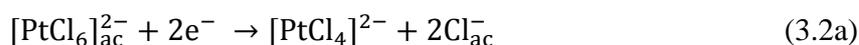
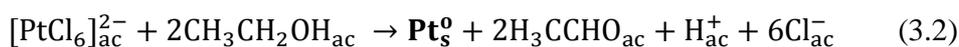
3

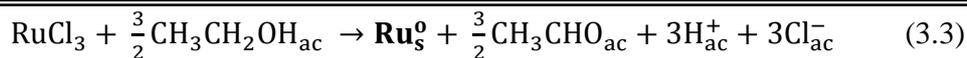
Desarrollo experimental

En esta sección se describe el método experimental que se empleó en el presente proyecto de investigación: la síntesis de los materiales catalíticos y su soporte en carbón Vulcan, así como, su caracterización estructural y electroquímica. Para la preparación de los catalizadores, los reactivos empleados fueron: ácido cloroplatínico hexahidratado ($\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de rutenio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); como disolvente se empleó una mezcla etanol/agua DI (4:1), todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich^{MR}. El material soporte de las partículas metálicas es carbón Vulcan XC72R. La síntesis de los tres sistemas se realizó mediante un proceso de alcohol-reducción ^[1] asistido por irradiación de microondas mediante un reactor “Synthos 3000” de la marca Anton Paar.

3.1. Síntesis de los catalizadores Pt-Ru y Pt-Sn

Para el sistema Pt-Ru los precursores metálicos empleados fueron: ácido cloroplatínico y cloruro de rutenio, como disolvente se empleó etanol y agua DI. El precursor de Pt y de Ru se disolvieron en agua DI por separado. Se tomaron las alícuotas requeridas para tener una concentración de ambos precursores fue de 5.0 mM para un volumen de reacción de 20 mL, para tener una relación molar 1:1 entre el Pt y el Ru, la mezcla se introdujo en el reactor de microondas (Synthos 3000), bajo condiciones de reacción de temperatura 95°C, durante 5 minutos y bajo agitación magnética. La reacción de reducción del Pt ^[2] se muestra en la reacción 3.2, para el precursor de Ru se muestra en la reacción (3.3). En la reacción (3.1) se observa que la especie que se oxida es el etanol, generando electrones libres, que estos se emplean para reducir los metales de interés.





La reacción (3.2), muestran la reducción del Pt que está acomplejado (valencia 4⁺) y pasa a valencia cero (Pt⁴⁺ a Pt⁰ metálico). En la reacción 3.3, se muestra la reducción de Ru, en el precursor el metal tiene una valencia 2⁺ y pasa a valencia cero (Ru²⁺ a Ru⁰ metálico).

Para el sistema Pt-Sn los precursores metálicos empleados fueron: ácido cloroplatínico y cloruro de estaño. El precursor de Pt se disolvió en agua DI y el precursor de Sn se pesó previo a realizar la síntesis y fue depositado en el vaso de reacción, la concentración de ambos precursores fue de 5.0 mM cada uno, para tener una relación molar 1:1 de Pt-Sn, en un volumen de reacción de 20 mL, la mezcla se introdujo en el reactor de microondas (Synthos 3000), bajo condiciones de reacción de temperatura 95°C, durante 5 minutos. Las reacciones redox de los precursores metálicos se muestra en al siguientes reacciones 3.2 y 3.4.



En la reacción (3.4), se puede ver la reducción del Sn de tener una valencia 2⁺ y pasa a valencia cero (Sn²⁺ a Sn⁰ metálico).

3.2. Síntesis de los catalizadores Pt-Ru-Sn

Los precursores metálicos empleados fueron: ácido cloroplatínico, cloruro de rutenio y cloruro de estaño, como disolvente se empleó etanol y agua DI. El precursor de Pt y el de Ru se disolvieron en agua desmineralizada por separado y el cloruro de estaño se pesó previo a realizar la síntesis, la concentración de cada uno de los precursores fue de 5.0 mM, para tener una relación molar 1:1:1 entre los metales Pt:Ru:Sn, en un volumen de reacción de 20 mL, la mezcla se introdujo en el reactor de microondas (Synthos 3000), bajo condiciones de reacción de temperatura 95°C, durante 5 minutos y bajo agitación magnética. El proceso de reducción de los precursores metálicos se muestra en la previa síntesis de los sistemas bimetálicos, reacciones 3.1 a 3.4.

3.2.1. Soporte de los catalizadores y formación de la tinta catalítica

Para realizar el soporte de los materiales sintetizados, previamente fueron recuperados mediante filtración y lavados con agua DI y, después se secaron dejando las muestras durante 12 horas a una temperatura de 90°C. El material soporte de las partículas metálicas empleado fue carbón Vulcan XC72R, el cual previo a ser empleado se sometió a un tratamiento de activación^[1] con un agente oxidante (agua oxigenada H₂O₂) al 30% en volumen, a temperatura ambiente durante 12 horas bajo agitación magnética, dicho tratamiento es para generar grupos funcionales superficiales y que las partículas metálicas se distribuyan de una manera uniforme sobre el soporte. Las partículas metálicas sintetizadas se soportaron sobre el carbón Vulcan tratado, se pesaron 4 mg del carbón por 1 mg del polvo del catalizador, para así, tener un porcentaje en peso aproximado del 20% de las partículas metálicas con respecto al material soporte (carbón Vulcan). Para la elaboración de la tinta catalítica, a los 5 mg (carbón más partículas metálicas), se adicionó aproximadamente 50 µL de 2-propanol (grado reactivo) y 3 µL Nafion® líquido (al 5% en peso en alcoholes alifáticos) y se sometió a agitación ultrasónica, todo esto para formar una especie de tinta y así poder manipular las partículas metálicas soportadas en carbón y realizar su caracterización electroquímica.

3.3. Caracterización estructural

Los materiales nanoestructurados fueron caracterizados para determinar sus propiedades estructurales y morfológicas mediante las técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), para definir su morfología (distribución y tamaño de partícula); difracción de rayos X (X-ray, por sus siglas en inglés) para realizar análisis elemental y estructural; espectroscopia de dispersión de electrones (EDS, por sus siglas en inglés) la composición química elemental del catalizador por medio de un dispositivo acoplado al TEM, estos resultados proporcionan la composición cualitativa y cuantitativa presente en las muestras.

3.3.1. Difracción de rayos X

Es una técnica no destructiva, dicha técnica es para realizar análisis elemental y estructural, se puede obtener información estructural sobre las partículas, incluyendo información elemental cualitativa. La difracción de rayos X^[2] es un método eficaz para investigar la estructura sólida de las nanopartículas metálicas. Para partículas monometálicas los cambios de fase con el aumento del diámetro de las partículas puede ser investigado por XRD. La presencia de partículas

bimetálicas en lugar de una mezcla de partículas monometálica puede ser demostrada por difracción de rayos X, ya que el patrón de difracción de las mezclas físicas se compone de líneas superpuestas de las dos nanopartículas monometálicas individuales y es claramente diferente a la de las partículas bimetálicas. Sin embargo, cuando estos metales se dividen en pequeñas nanopartículas que constan de menos de cientos de átomos, la adquisición de información estructural puede ser difícil. A veces las partículas presentan una forma amorfa y las longitudes interatómicas pueden cambiar en estas partículas pequeñas. En tales casos, la comparación de los difractogramas de nanopartículas bimetálicas con los de las nanopartículas monometálicas correspondiente y sus mezclas físicas es necesaria para obtener la información correcta.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku DMAX 2200 con tubo de Cu y radiación de $K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) con un paso de barrido de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ en un intervalo de valores de 2θ entre 10° a 100° . Las muestras en polvo se colocaron en un portamuestras y se colocaron dentro del difractómetro para su análisis.

3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se caracterizaron las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales nanoestructurados obtenidos mediante la técnica de Microscopía electrónica de transmisión (TEM), la cual es una herramienta que permite realizar estudios superficiales y de composición a nivel atómico, proporcionando información sobre la distribución y tamaño de la partícula. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones se transmite a través de una muestra con un espesor de algunos nanómetros, interacciona con la muestra. Se forma una imagen de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra, la imagen se magnifica y se centra en un dispositivo de imágenes, tal como una pantalla fluorescente o sobre una película fotográfica.

Para llevar a cabo el análisis de los materiales preparados, las muestras se prepararon de la siguiente manera: los polvos se depositaron en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro. Los estudios de morfología por TEM se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL brand, modelo 2200FS HR-FE-TEM STEM resolución 0.07nm. Mediante espectroscopia de dispersión de electrones (EDS), dispositivo acoplado al equipo de TEM, se pudo conocer la composición química tanto, cualitativa como cuantitativa de la muestras.

3.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica por rayos-X

Esta técnica también es conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico ESCA (por sus siglas en inglés), pero actualmente el nombre de ESCA se considera muy general ya que hay varias técnicas electrónicas de superficie. La espectroscopia fotoelectrónica, es una de las principales técnicas de análisis superficial de materiales, ya que permite obtener información sobre la composición elemental en la superficie de la muestra y además, sobre el estado químico de dichos elemento. Ésta técnica es sensible exclusivamente en las primeras capas de la superficie de las muestras entre 20-30 Å. En XPS (por sus siglas en inglés) la muestra es irradiada con un haz monocromático, rayos-X de baja energía. Cuando un fotón de energía ($h\nu$) interacciona con un electrón en nivel con una energía de enlace (E_{enlace}), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, dando como resultado la emisión de un fotoelectrón con una determinada energía cinética. Obviamente la energía del fotón debe ser mayor que la energía de enlace. El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Un cambio en la energía de enlace se reflejará en la energía cinética, lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo puede seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. En XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y el helio ^[4].

Los espectros de XPS se obtuvieron con el equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de la marca: Alfa 110, ThermoFisher Scientific, este equipo cuenta con un analizador de electrones hemisférico con siete canales y una fuente monocromática (Al Ka), de esa forma es posible obtener espectros con buena estadística y al mismo tiempo, alta resolución.

3.4. Caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica de las partículas catalíticas, se realizó una tinta catalítica de cada una de las muestras (ver sección 3.2.1). Con ayuda de una micropipeta se depositan 1 μL de la tinta resultante sobre una punta de carbón vítreo (electrodo de disco rotatorio) y se deja evaporar todo el disolvente hasta que se forme una película delgada del material catalítico a temperatura ambiente.

3.4.1. Sistema experimental

Para realizar los experimentos electroquímicos, se empleó una celda estándar a tres electrodos y de doble compartimento (figura 3.1), el electrolito soporte consistió de una solución a 0.5 M H_2SO_4 (J.T.Baker, 98%) preparada con agua DI. Un electrodo de referencia, de sulfato de mercurio saturado colocado dentro de un capilar Luggin, como electrodo auxiliar o contra electrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo se usó el electrodo de disco rotatorio. Todos los potenciales reportados en este trabajo se encuentran referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Los datos experimentales se obtuvieron mediante un potenciostato (interfase electroquímica Solartron, modelo SI1287) en comunicación con un PC, empleando el software Core ware.

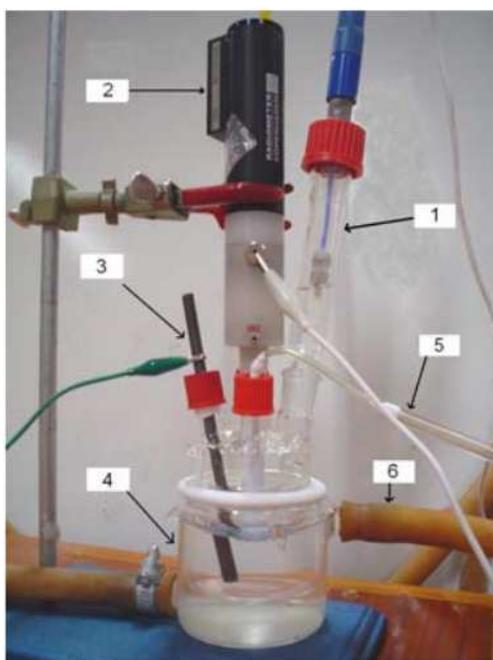


Figura 3.1. Sistema electroquímico empleado para llevar a cabo los experimentos. Electrodo de referencia (1), electrodo de trabajo (2), electrodo auxiliar (3), celda de doble compartimento (4), suministro de nitrógeno (5) y sistema de recirculación para controlar la temperatura del electrolito (6).

3.4.2. Voltamperometría cíclica

La caracterización electroquímica se realizó empleando las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), que es una técnica con amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interface electrificada, con la VC se puede determinar el intervalo de electroactividad de un sistema y los potenciales de óxido/reducción de los especies que reaccionan (ventana electroquímica), y cronoamperometría (CA); que es una técnica que mide el cambio de

la densidad de corriente con respecto al tiempo, esta densidad de corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial (E_1 a E_2), en la que se oxida o se reduce la especie en la superficie del electrodo.

Las mediciones de VC se realizaron para los diferentes catalizadores sintetizados vía alcohol-reducción asistido por microondas, los electrolitos empleados en este estudio fueron ácido sulfúrico (98% J.T. Baker) a 0.5 M y ácido sulfúrico 0.5 M + etanol 1M (99.9% J.T. Baker) preparados con agua DI. Antes de realizar las mediciones electroquímicas, cada electrolito se purgó con nitrógeno durante 20 minutos con el objetivo de desplazar parte del oxígeno presente en el sistema. Después se mantuvo sobre el electrolito una atmósfera inerte con el nitrógeno. La ventana de trabajo se realizó en un intervalo comprendido entre 0 y 1.5 V/ENH y con una velocidad de barrido de $35 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a menos que se indique otra velocidad en el texto).

3.4.3. Oxidación de monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es la especie presente que actúa como “veneno” y está presente como un intermediario durante la electro-oxidación de etanol, un buen catalizador debe poseer una excelente capacidad para la electro-oxidación del CO, la cual puede ser verificada por pruebas de oxidación de CO. Para llevar a cabo los experimentos mediante VC para la oxidación de CO, se burbujeó monóxido de carbono (CO químicamente puro, >99% Praxair) al electrolito soporte (0.5 M H_2SO_4) durante 15 minutos para absorber el CO sobre la superficie del catalizador, posteriormente se desplazó el CO disuelto en el electrolito, para lo cual se burbujeó nitrógeno durante 15 minutos. Para la oxidación de CO preabsorbido se realizaron 2 ciclos mediante VC a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La electrooxidación del etanol fue investigada en una solución acuosa de 0.5 M de H_2SO_4 + 1.0 M de etanol, la solución fue purgada mediante el burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos. La temperatura de la solución se mantuvo a $23\pm 1^\circ\text{C}$. Los espectros de impedancia fueron registrados a frecuencias de 1 kHz a 1 mHz con una colección logarítmica de los 7 pasos por década. La amplitud de la perturbación al potencial aplicado fue de 10 mV para todas las mediciones. Los diagramas de impedancia se obtuvieron a diferentes potenciales aplicados. Durante las mediciones de impedancia el electrodo de trabajo se mantuvo girando a 1000 rpm para establecer condiciones de estado estacionario (régimen de difusión constante). Las mediciones electroquímicas de

impedancia se realizaron empleando un potenciostato Solartron con un analizador de impedancia SI 1260 mediante el software Zplot y Zview.

3.5. Evaluación del sistema ternario en una celda de combustible de etanol directo

Después de haber analizado los sistemas a media celda, se procedió a hacer las pruebas en una celda experimental, mediante la elaboración de un ensamble: electrodo/membrana/electrodo, se procedió a caracterizarlo en una estación de pruebas de celdas de combustible. Se efectuó la prueba de funcionamiento del catalizador en la celda de combustible de etanol directo experimental, evaluando su respuesta densidad de corriente *vs* voltaje (j -V), mediante esta medición es posible conocer la densidad de corriente que la celda puede entregar. Primero se evaluó el sistema ternario empujando como combustible H_2 , con el fin de verificar el adecuado sello de la celda y contacto de los electrodos con los platos colectores de corriente. Las condiciones fueron a temperatura ambiente ($24^\circ C$) alimentada con $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de O_2 contra $80\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , cabe recordar que el área geométrica en contacto con el combustible y el oxidante son de 1 cm^2 respectivamente y con una carga metálica de $0.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Las pruebas se desarrollaron en una celda alimentada con una solución de etanol 1 M (en el ánodo) y un flujo aproximado de $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (en el cátodo). El oxígeno fue introducido a la celda sin humidificar y con el combustible se inundó el electrodo anódico. A continuación se describen los componentes de la celda tipo PEM. En el apéndice B, se describe brevemente los componentes básicos de una celda de combustible con membrana de intercambio de protones.

3.5.1. Ensamble electrodo/membrana/electrodo

La técnica de depósito del catalizador sobre el electrodo desempeña un papel importante en la eficiencia de la celda, algunos de los métodos más usados consisten en la elaboración de una tinta formada con Nafion líquido y materiales base Pt disueltos en isopropanol. La tinta se aplica utilizando un atomizador (aerógrafo) método de spraying. La ventaja de este método es que es fácil de aplicar, económico y muy adecuado para la producción de electrodos.

El ensamble se elaboró de la siguiente manera, se empleó membrana de Nafion[®] 115, primero se activó bajo un tratamiento ácido, con el objetivo de promover su conductividad protónica, así como, quitar posibles impurezas inherentes a su elaboración y manipulación, se empleó tela de carbón como difusores (ánodo y cátodo), se preparó una tinta catalítica con las partículas metálicas soportadas en carbón Vulcan (ver apartado 3.2.1). Con ayuda de un aerógrafo

se procedió a depositar las partículas catalíticas sobre la membrana activada tanto en el ánodo como en el cátodo y se colocan los difusores correspondientes. La fase final del ensamble el cual consiste en la unión física de las tres partes mediante un prensado con temperatura. Las condiciones en las que se realizó el ensamble son: a 140°C, presión a 100 kg·cm⁻² durante 5 minutos, para realizar la unión física se colocó el ensamble entre 2 placas de aluminio previamente calentadas a la temperatura indicada y seguido se efectuó el prensado (hot pressing), el ensamble elaborado es de un área geométrica activa de 1 cm².

3.6.-Referencias

- 1.-Naoki Toshima, Masao Kanemaru, Yukihide Shiraishi y Yoshikata Koga, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 16326.
- 2.-Naoki Tashima y Tetsu Yonezawa, *New Journal Chemistry* 22 (1998) 1179.
- 3.-Ermet Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 1.
- 4.-Robert W. Kelsall, Ian W. Hamley y Mark Geoghegan, *Nanoscale Science and Tecnology*, Ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
- 5.-R. L. Borun and N. E., Vanderborgh, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 393 (1995) 151.
- 6.-Edgar E. Valenzuela M., *Tesis de Doctorado*, "Estudio de la interfase electrodo/electrolito de una celda de combustible tipo PEM mediante espectroscopía de impedancia". (2006). CIE-UNAM.

4

Resultados

Las partículas metálicas sintetizadas mediante el proceso de alcohol reducción asistido por microondas, se caracterizaron mediante difracción de rayos X, TEM (composición elemental) y mediante XPS para conocer su morfología y composición de dichos materiales, así como, su respuesta electroquímica a media celda en la reacción de oxidación de etanol. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

4.1. Caracterización estructural y morfológica

4.1.1.-Difracción de rayos X

En la figura 4.1, se muestra el patrón de difracción de rayos X, obtenidos entre 10° a 100° (2θ) para los sistemas Pt-Ru/C, Pt-Sn/C y Pt-Ru-Sn/C. En el espectro se observan picos de difracción bien definidos que indican la presencia de la estructura cúbica de cara centrada (fcc, por sus siglas en inglés) típicas del Pt, los picos de difracción alrededor de 40° , 46° , 67° , 81° y 82° corresponden a los planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) del Pt (PDF 04-0802). El primer pico que aparece alrededor de 25° es correspondiente al carbón que es el material soporte (mismo que aparece en los tres sistemas). Para la muestra Pt-Sn/C, el difractograma muestra los picos característicos del Pt (fcc), además, se puede observar dos pequeños picos alrededor de 33° y 52° , los cuales son asociados a la presencia de dióxido de estaño (SnO_2) y sus correspondientes planos cristalinos son (101) y (211) de dicha fase (SnO_2 , PDF 35-1360).

Para el sistema Pt-Ru/C, su correspondiente difractograma se observan los picos característicos de Pt (fcc), pero presenta un ligero desplazamiento a la derecha comparado con Pt puro (PDF 04-0812), es descrito en la literatura que este pequeño cambio indica la formación de la aleación entre Pt y Ru, no se encontraron fases debido a la presencia Ru° (metálico) u óxidos de rutenio. Por último, el difractograma del sistema ternario (Pt-Ru-Sn/C), se presentan los picos debido a la presencia del Pt, así como los dos picos debido al óxido de estaño.

Para estimar el tamaño de cristal se seleccionó como base el pico de difracción (2 2 0) de la estructura del Pt, se tomó este pico debido a que en esta región no hay señales de difracción asociadas con el material soporte. Para determinar el tamaño promedio de las partículas de los sistemas, se empleó la ecuación de Scherrer ^[1,2].

$$d = \frac{k \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\text{máx}}} \quad (4.1)$$

Donde **k** es el factor de forma del cristal y es igual a 0.9, λ es la longitud de onda de rayos X (0.15405 nm), $\theta_{\text{máx}}$ es el ángulo en el máximo del pico seleccionado para la estimación de tamaño y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico a su altura media.

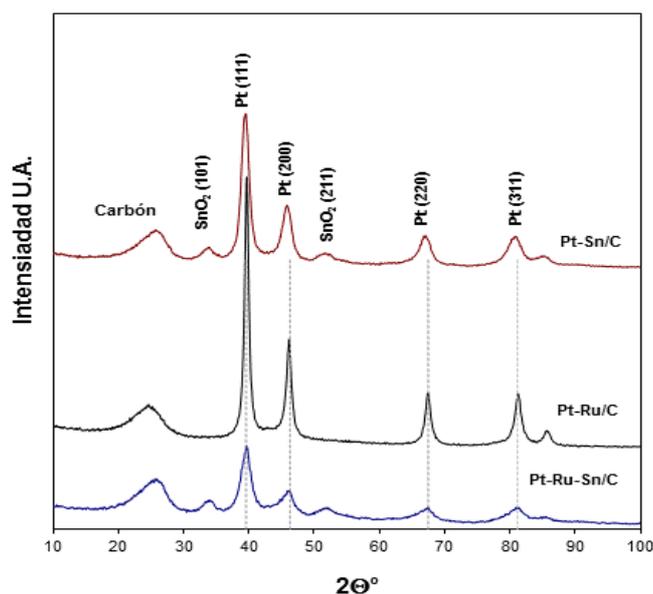


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de los sistemas sintetizados: Pt-Sn, Pt-Ru y Pt-Ru-Sn, los tres sistemas se soportaron en carbón.

Los valores obtenidos a partir de la relación de Scherrer son: 6.70 nm, 4.98 nm y 4.39 nm para Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn respectivamente, los tres sistemas catalíticos soportados en Carbón vulcan activado. El tamaño de partícula de los sistemas obtenidos mediante este proceso de síntesis, fue menor a 10 nm, cuyo resultado reveló lo esperado, debido a que en trabajos previos en el grupo de trabajo, se ha observado buena actividad catalítica para partículas con tamaño alrededor de los 10 nm. Además, no se empleó un agente estabilizador que evite la aglomeración

de partículas y se formen cúmulos de partículas y se obtenga un tamaño mayor, ni se empleó un agente reductor como borohidruro de sodio, para la reducción de los metales involucrados.

4.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las nanopartículas sintetizadas mediante el proceso de alcohol-reducción, fueron caracterizadas en tamaño y distribución mediante microscopía de transmisión. Se tomaron aproximadamente 2.0 mg de muestra de catalizador sin soportar en carbón vulcan y se dispersa sobre una rejilla de cobre para TEM, este procedimiento se realizó para cada sistema sintetizado. En la figura 4.2a se muestra la micrografía obtenida mediante microscopía de transmisión del sistema bimetalico Pt-Ru, en dicha imagen se puede observar zonas en forma de semicírculos de color oscuro y gris, las cuales indican la presencia de las partículas metálicas del sistema Pt-Ru (1:1). Como ejemplo se insertó en la imagen un círculo blanco el cual encierra una partícula. En la figura 4.2b, se puede observar la distribución de tamaño de estas partículas metálicas Pt-Ru, base de cálculo 50 partículas, obteniendo un intervalo de tamaño desde 2 nm hasta alrededor de los 4 nm y un promedio de 3.78 nm.

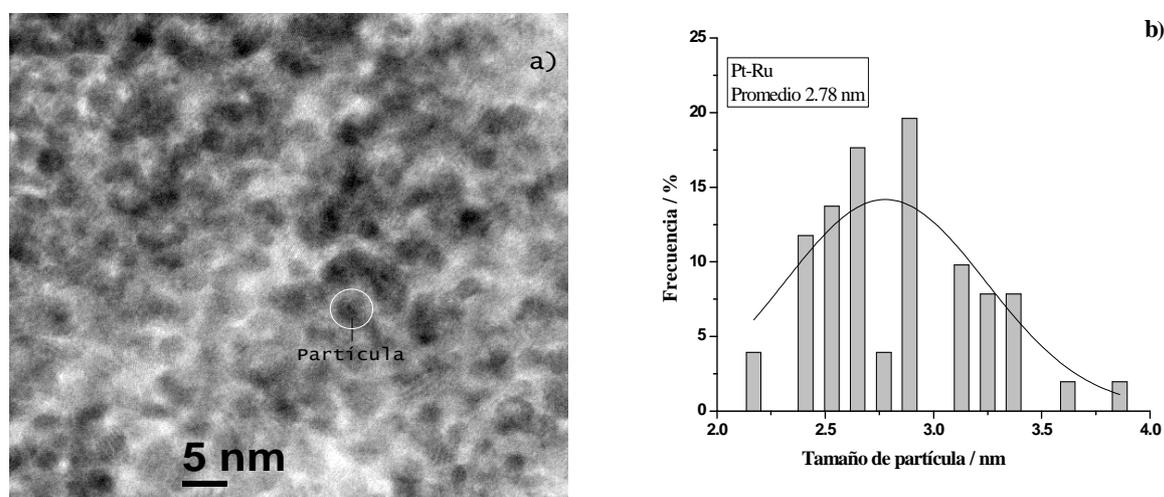


Figura 4.2. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Ru (a) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (b).

Para el sistema Pt-Sn (1:1) sintetizado de igual forma, se realizó su caracterización en tamaño y distribución de partículas mediante TEM, en la figura 4.3c, se muestra la imagen obtenida mediante microscopía de transmisión, en donde nuevamente los puntos oscuros y grises con forma semicircular son debido a la presencia de las partículas metálicas Pt-Sn sintetizadas. Para este sistema bimetalico Pt-Sn se obtuvo un intervalo de tamaño de las partículas desde 1.7

nm hasta los 4.0 nm y un promedio de 2.57 nm, base de cálculo 50 partículas. Para este sistema con base en el histograma se observa una distribución regular de las partículas en comparación con el sistema Pt-Ru.

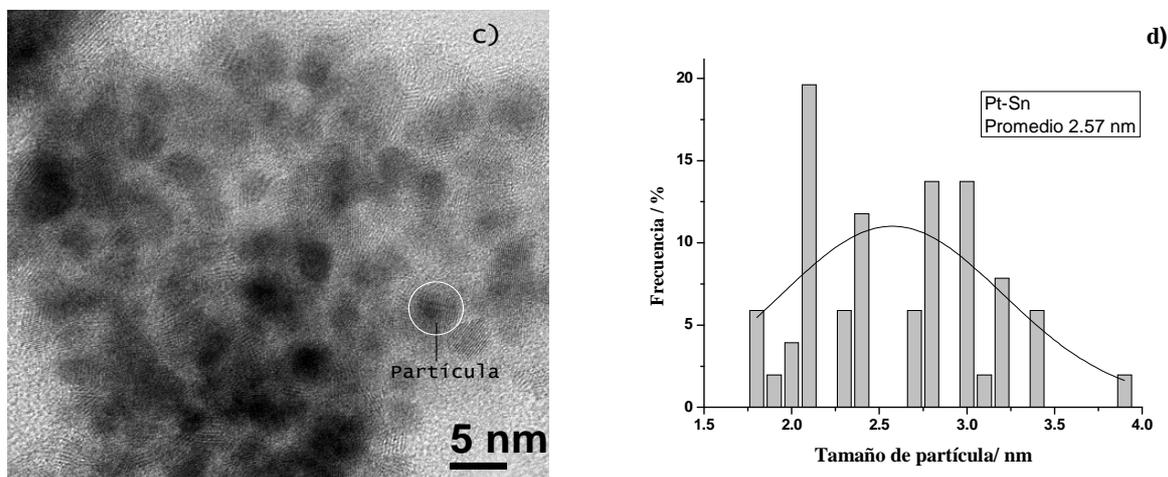


Figura 4.3. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Sn (c) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (d).

En el caso del sistema ternario Pt-Ru-Sn (1:1:1), sintetizado por el método de alcohol-reducción, se realizó su caracterización mediante TEM, en la figura 4.4e) se puede observar la imagen obtenida para este sistema, en donde los puntos oscuros se asocian a la presencia de las partículas sintetizadas, también se puede observar a manera de ejemplo, un círculo de color blanco encerrando una partícula.

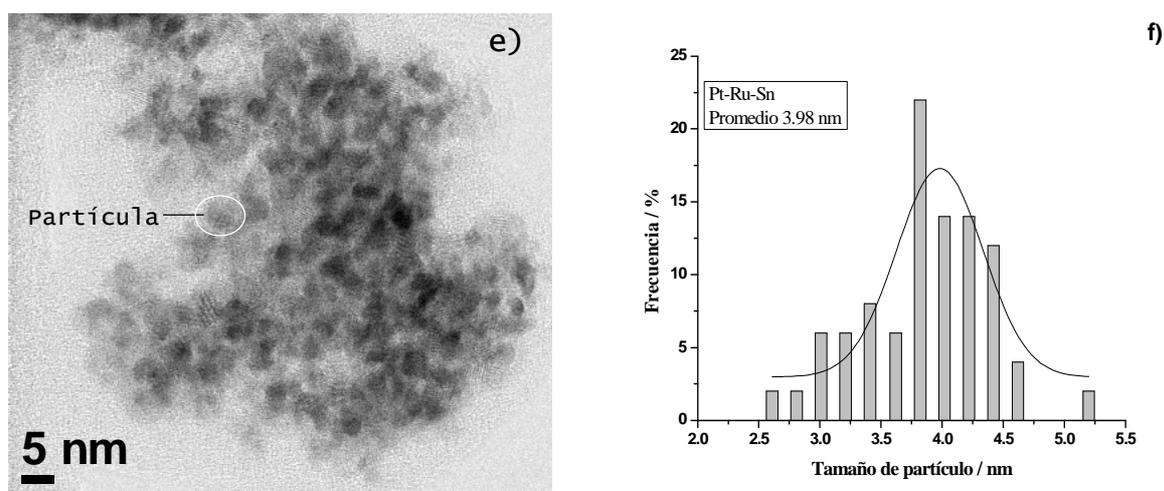


Figura 4.4. Imagen obtenida mediante TEM de las partículas Pt-Ru-Sn (e) y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula (f).

Para este sistema ternario se obtuvo un intervalo de tamaño de partículas desde 2.6 nm hasta 6.5 nm y con un promedio de 3.98 nm (figura 4.4f), base de cálculo 50 partículas, siendo el sistema ternario con el mayor tamaño de partícula, el cual se puede relacionar a que en esta muestra están presentes tres fases diferentes, una por cada metal y esto influye directamente en el tamaño de las partículas obtenidas, también se obtuvo una mejor distribución de tamaño de las partículas en comparación con los sistemas binarios.

En la tabla 4.1 se muestra el tamaño promedio del cristal en nanómetros obtenido a partir de los patrones de difracción de rayos-X; el tamaño de partícula obtenido mediante TEM y, el área superficial química (S_q) de los catalizadores a partir de la relación ^[3-4]:

$$S_q = \frac{6000}{\rho d} \quad (4.2)$$

Donde ρ es la densidad del Pt ($21.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y d es el diámetro de las partículas a partir de TEM. La determinación del tamaño de cristal y la superficie química se realiza asumiendo que se presenta una morfología esférica.

Tabla 4.1. Características físicas de los diferentes sistemas estudiados

Sistema	Tamaño de cristal	Tamaño de partícula	Área Superficial
	XRD (nm)	TEM (nm)	química ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Pt-Ru-Sn/C	2.63	3.98	70.45
Pt-Ru/C	2.26	2.78	100.85
Pt-Sn/C	2.28	2.57	109.09

Los datos obtenidos del área superficial son congruentes debido a que en los sistemas binarios se tiene una mayor área expuesta del Pt en comparación con el sistema trimetálico, que disminuye su área superficial por la presencia del tercer metal.

4.1.3. Microscopía por dispersión de electrones

A cada muestra sintetizada se le realizó un análisis elemental con ayuda del dispositivo de energía de dispersión de rayos-X (EDX) que está incorporada al equipo de TEM, dicho análisis es para verificar la presencia de los elementos metálicos de interés y posibles contaminantes como los

iones cloruro (Cl^-) debido a los precursores metálicos, así como, su cuantificación en porcentaje en peso de las nanopartículas catalíticas. En la tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de EDX para los tres sistemas estudiados, en la que se puede observar el elemento detectado, % en peso y el porcentaje total, en los tres sistemas se tuvo la presencia de oxígeno, lo que puede indicar la formación de algún óxido metálicos con los elementos presentes.

Con base a los resultados obtenidos mediante EDX, se puede observar que no hay presencia de iones Cloruro (Cl^-), provenientes de los precursores metálicos, en cambio se tiene presencia de oxígeno en los tres sistemas, lo cual sugiere la formación de un óxido metálico con el Sn, Ru ó el Pt.

Tabla 4.2. Composición en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los tres sistemas sintetizados, obtenido mediante EDX.

Sistema	Elemento	% Peso	Total
Pt-Ru	Pt	34.48	100
	Ru	48.38	
	O	17.14	
Pt-Sn	Pt	61.65	100
	Sn	22.24	
	O	16.11	
Pt-Ru-Sn	Pt	42.56	100
	Ru	16.11	
	Sn	24.04	
	O	17.29	

El método empleado de alcohol-reducción asistido por microondas sin emplear un agente reductor como el Borohidruro de Sodio (NaBH_4), en la síntesis de las nanopartículas metálicas nos da un buen rendimiento en la reducción química de los precursores metálicos, además de que con los resultados obtenidos mediante TEM, se puede observar que se obtienen tamaños de partículas menor a los 5 nm.

4.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La caracterización mediante la técnica de XPS, se efectuó para determinar los estados de oxidación en la superficie de los sistemas catalíticos. En la figura 4.5 se muestran los espectros

obtenidos mediante XPS para el sistema Pt-Ru, en la figura 4.5 (izquierda) se observa el espectro para el Pt 4f, que consiste de dos picos, alrededor de 70 eV y 74 eV, correspondientes a Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}, estas señales son atribuidos a la presencia de Pt metálico (valencia cero, Pt⁰) [5-7], en el caso del Ru (fig. 4.5 derecha), se observa un pico alrededor de 283 eV, el cual es asociado a Ru 3d_{5/2} [8], este valor es consistente con Ru metálico (valencia cero, Ru⁰), la energía de enlace de Ru 3d_{5/2} se da generalmente en un intervalo entre 280 a 284 eV [9-10].

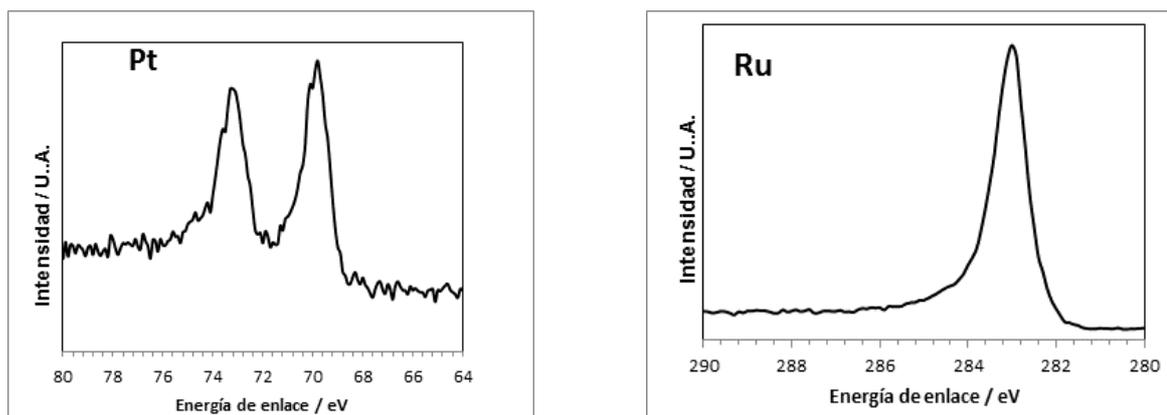


Figura 4.5. Espectros obtenido mediante XPS del Pt 4f (izquierda) y Ru 3d (derecha) del sistema Pt-Ru.

En el caso del sistema Pt-Sn, el espectro obtenido mediante XPS se muestra en la figura 4.6, en la imagen de la izquierda se observa el espectro del Pt metálico (Pt 4f, que consiste de dos picos, alrededor de una energía de enlace de 70 eV y 74 eV correspondientes a Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2}) [5,7], en el caso del Sn (imagen derecha) se observan dos picos el rededor de una energía de enlace de 486 eV y 494 eV, asociados a Sn 3d_{5/2} correspondiente a Sn metálico (con valencia cero, Sn⁰) y al Sn 3d_{3/2} correspondiente a Sn (II) ó Sn (IV) [11-13]. Confirmando la formación de la especie formada de óxido de estaño (SnO_x).

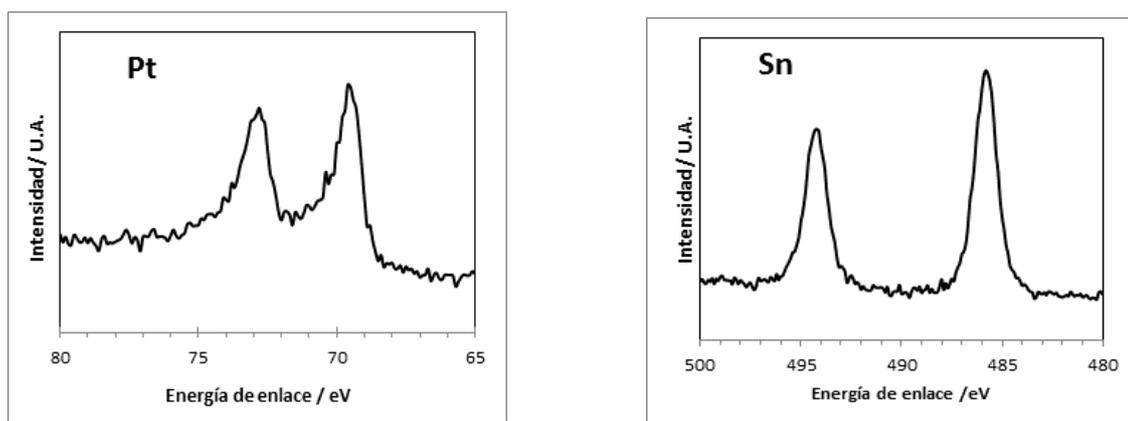


Figura 4.6. Espectros obtenido mediante XPS del Pt 4f (izquierda) y Sn 3d (derecha) del sistema Pt-Sn.

En el caso del sistema ternario Pt-Ru-Sn el espectro obtenido mediante XPS, se muestra en la figura 4.7, en donde se puede observar nuevamente los picos relacionados con la presencia de Pt metálico (fig. 4.7^a), Ru metálico (fig. 4.7b) y la presencia de Sn (fig. 4.7c) metálico y Sn (II) y (IV), previamente descritos.

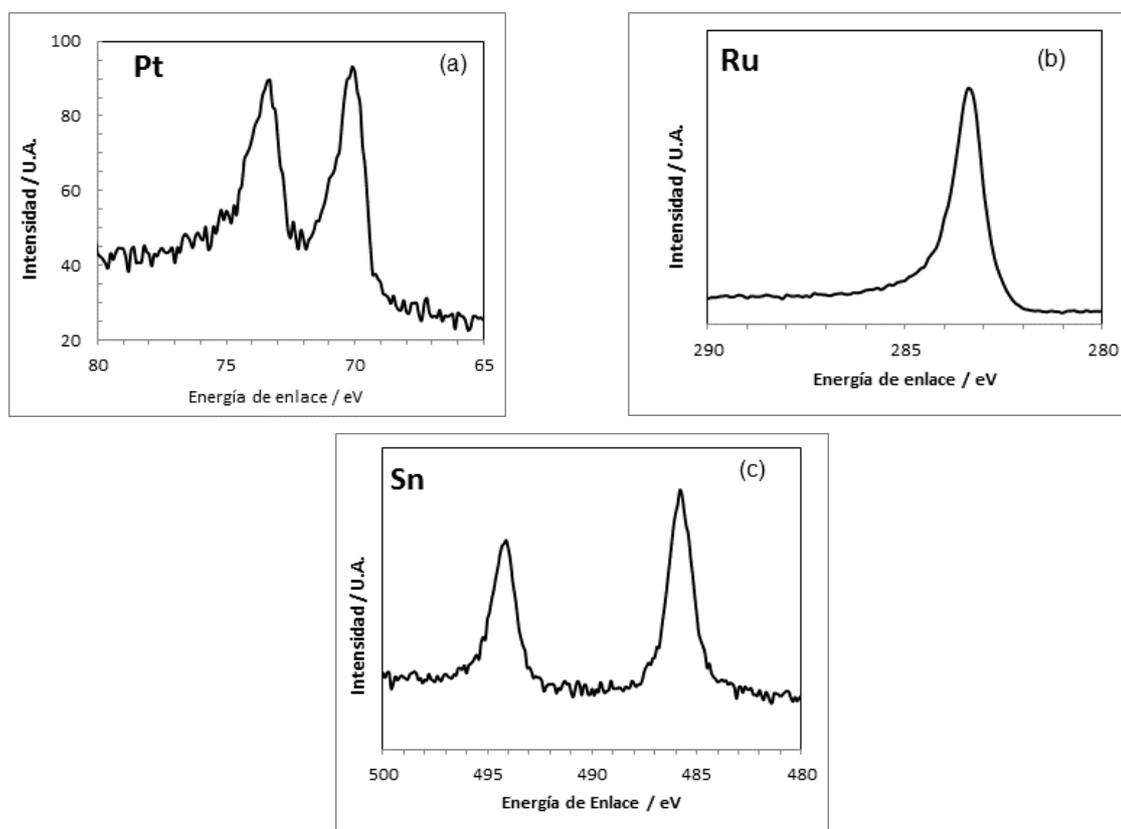


Figura 4.7. Espectros obtenidos mediante XPS del Pt 4f (a), Ru 3d (b) y Sn 3d (c) del sistema Pt-Ru-Sn.

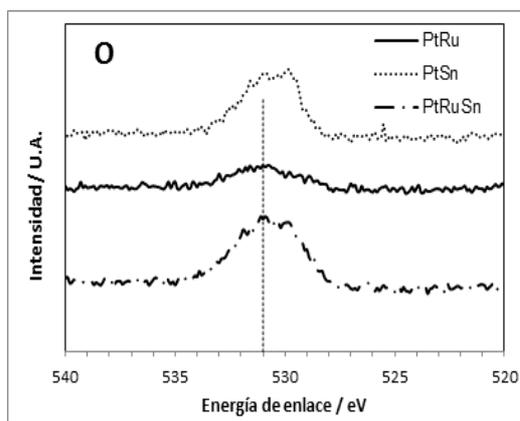


Figura 4.8. Espectros obtenidos mediante XPS del oxígeno (O 1s) en los sistemas catalíticos.

La caracterización mediante la técnica de XPS, realizada a los tres sistemas catalíticos, se observó la presencia de oxígeno (figura 4.8), en los sistemas Pt-Sn y Pt-Ru-Sn, con una energía de enlace entre 527 a 534 eV el cual es atribuido a la presencia de dicho elemento, este pico con energía de 531 eV revela la presencia de O 1s^[11], el cual era esperado debido a la formación de dióxido de estaño. En el caso del espectro de XPS de la muestra Pt-Ru, no presenta un pico bien definido o que sea significativo, en comparación a los otros dos sistemas, esto indica que se obtienen partículas metálicas y se descarta la formación de otros óxidos metálicos en el caso de Pt y Ru.

4.2. Caracterización electroquímica

Para evaluar la actividad catalítica de los sistemas, se prepara una tinta catalítica (como se mencionó en el apartado (3.2.1) para manipular las partículas metálicas, con un porcentaje conocido del metal y en mayor proporción del material soporte (carbón vulcan) el cual tiene la función de actuar como conductor electrónico.

4.2.1. Voltamperometría cíclica.

En la evaluación electroquímica se empleó una celda a tres electrodos: electrodo de referencia (Mercurio/Sulfato de Mercurio, MSM), contraelectrodo ó auxiliar (barra de grafito) y electrodo de trabajo (disco rotatorio), como electrolito soporte se empleó una solución de ácido sulfúrico 0.5 M (H₂SO₄), para la activación del material electrocatalítico se seleccionó un intervalo de potencial adecuado, la ventana de potencial de trabajo fue de 0.1 a 1.5 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Para las pruebas de electro-oxidación del alcohol (CH₃CH₂OH) el electrolito

soporte fue ácido sulfúrico 0.5 M + etanol 1 M, en una ventana de potencial (0.1 a 1.5 V/ENH) y a una velocidad de barrido de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, tanto para la activación como la oxidación del alcohol. Previo a realizar las mediciones electroquímicas, se burbujeó directamente al electrolito soporte nitrógeno de alta pureza, durante 15 minutos, con el objetivo de desplazar el oxígeno disuelto presente en la solución.

En la figura 4.9, se muestra la respuesta obtenida mediante voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico 0.5 M, para el sistema Pt-Sn/C, en la cual se puede observar la curva potencial-corriente para la activación del sistema (línea gris) y la respuesta de la reacción de oxidación de etanol 1 M (línea negra), en sentido directo de la oxidación (0 a 1.5 V) se observan dos picos **A** y **B**, y en sentido inverso (1.5 a 0 V) se observa un tercer pico de oxidación **C**. En el caso del sistema Pt-Ru/C (fig. 4.10), se muestra la respuesta obtenida mediante voltamperometría en ácido sulfúrico 0.5 M, en la cual se observa la curva potencial-corriente para la activación (línea gris) y la respuesta de la reacción de oxidación de etanol 1 M (línea negra), el barrido de potencial en sentido directo se observan dos picos **A** y **B** y en sentido inverso se observa un tercer pico de oxidación **C**. Por último en el sistema ternario (fig. 4.11) se presenta la respuesta obtenida mediante voltamperometría cíclica en medio ácido, en la cual se puede observar la curva potencial corriente para la activación (línea gris), así como, la respuesta de oxidación de etanol 1 M (línea negra), de igual forma que en los sistemas binarios, en sentido directo se observan dos picos **A** y **B** debido a la oxidación del alcohol y un tercer pico **C** en sentido contrario, pero en el caso del sistema ternario la intensidad de los picos es mayor que en los sistemas binarios.

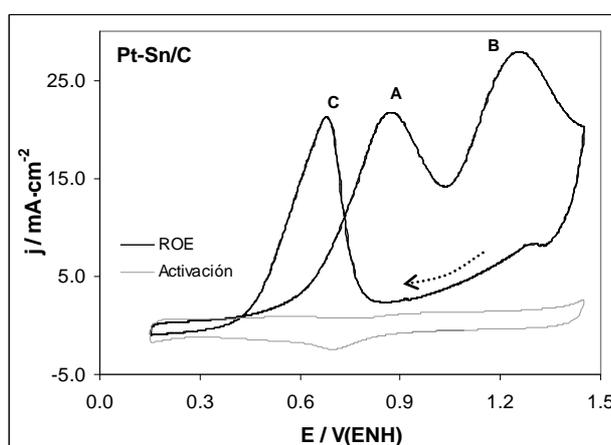


Figura 4.9. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Sn/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).

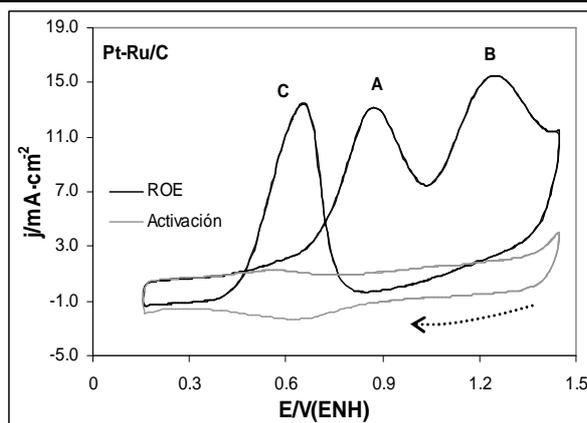


Figura 4.10. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Ru/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).

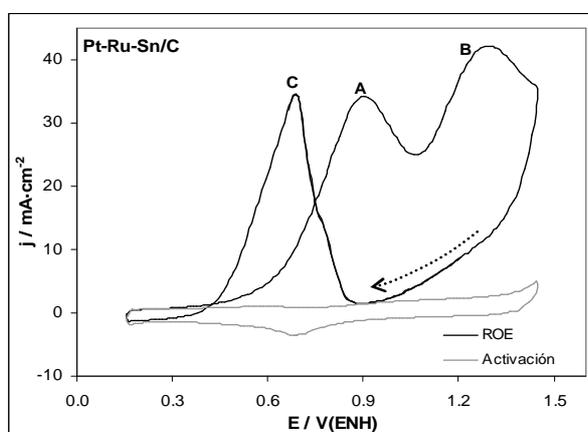


Figura 4.11. Voltamperometría cíclica del sistema Pt-Ru/C, activación (línea gris) y oxidación de etanol (línea negra).

Los picos indicados en las figuras anteriores (fig. 4.11: “A”, “B” y “C”) son debido a la respuesta de electro-oxidación del etanol 1 M, en donde el pico “A” es asociado a la formación de bióxido de carbono (CO_2), el pico “B” es asociado a la formación del acetaldehído (CH_3CHO)^[14-19] y el pico “C” es asociado a la re-oxidación de etanol y de especies generadas de la oxidación parcial del alcohol como: $\text{M-OCH}_2\text{CH}_3$, M-CHOHCH_3 , $\text{M}_2=\text{COHCH}_3$ y $\text{M-C}\equiv\text{O}$ ^[12], la naturaleza del pico de oxidación de regreso (pico C) sigue siendo un tema no bien entendido^[18-19] el cual corresponde principalmente a la re-oxidación de etanol y de dichas especies intermedias.

En la tabla 4.3, se muestra en forma de resumen los datos cinéticos de los sistemas Pt-Sn/C, Pt-Ru/C y Pt-Ru-Sn/C. Los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno. El potencial de inicio de reacción de oxidación de etanol (E_i/V), los potenciales de pico máximo ($E_{A,B,C}/V$), la densidad de corriente de pico máximo ($I_{A,B,C}/\text{mA}$) y, (θ) que es la relación entre (I_A/I_B) que es usada para evaluar el grado de conversión del etanol a bióxido de carbono^[6,15].

Tabla 4.3. Datos cinéticos de la oxidación de etanol para los tres sistemas estudiados.

Material	E_i/V	E_A/V	I_A/mA	E_B/V	I_B/mA	E_C/V	I_C/mA	$\theta (I_A/I_B)$
Pt-Sn/C	0.42	0.88	21.75	1.27	27.91	0.68	21.24	0.78
Pt-Ru/C	0.46	0.87	13.19	1.23	15.46	0.67	13.37	0.85
Pt-Ru-Sn/C	0.38	0.90	34.19	1.30	42.14	0.69	34.50	0.81

De los datos mostrados en la tabla previa, se observa que el sistema ternario presenta el menor potencial de inicio, seguido del sistema Pt-Sn/C y por último el sistema Pt-Ru/C. Los potenciales de los picos de oxidación están dentro de lo reportado en la literatura para sistemas base Pt, y los valores obtenidos de θ , muestra que el sistema Pt-Ru/C presenta una mayor conversión de etanol a bióxido de carbón, seguido por el sistema ternario y por último el sistema Pt-Sn/C. Aunque el sistema ternario presenta el mejor potencial de inicio de reacción de oxidación del etanol.

En la aplicación real, la estabilidad de los electrodos a largo plazo es de gran importancia, esto puede realizarse mediante la voltamperometría cíclica, realizando “ n ” numero de ciclos, en la ventana de potencial de trabajo, los materiales sintetizados se evaluaron realizando 100 ciclos en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M + etanol 1 M. En la figura 4.12, se muestra la relación entre la densidad de corriente del pico $A_{(enésimo)}$ y el primer ciclo del mismo pico (j_{pAn}/j_{pA1}) ^[15,20], y poder observar gráficamente sí la actividad catalítica de los sistemas se mantiene o decae conforme pasa el tiempo.

En la figura 4.12, se puede mostrar que el sistema más irregular durante los 100 ciclos, es el material Pt-Ru/C, dado que durante los primeros 20 ciclos se ve un incremento en la relación de corriente, después empieza a disminuir hasta llegar al ciclo 100, para la muestra Pt-Sn/C, se observa que la relación de corriente sigue incrementando con forme se incrementa el número de ciclos, lo cual en base a la literatura dicho sistema es el de mayor actividad para la oxidación de etanol ^[21]. En el caso de la muestra Pt-Ru-Sn/C, se observa un incremento en la relación de corriente hasta el ciclo 60 y después se mantiene constante hasta llegar a los 100 ciclos.

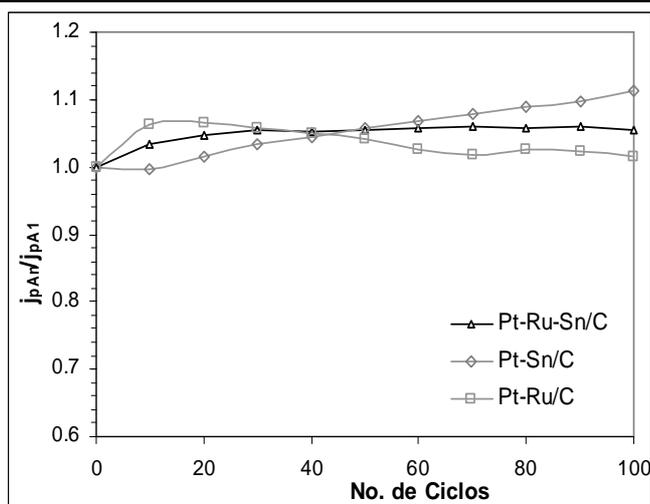
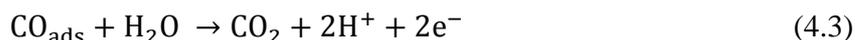


Figura 4.12. Estabilidad mediante la relación de densidad de corriente del pico A_n enésimo (j_{pA_n}) y el primer ciclo (j_{pA_1}).

La durabilidad de los catalizadores en condiciones de reacción de oxidación de alcoholes (etanol), es uno de los mayores requerimientos en una celda de combustible de alcohol directo, en la figura 4.12 puede dar un panorama general de que sistema es mejor.

4.2.2. Adsorción de monóxido de carbono

En la reacción de oxidación de alcoholes de bajo peso molecular, se sabe que una de las especies formadas durante dicha reacción es el monóxido de carbono (CO) que causa el envenenamiento del catalizador por adsorción (principalmente del Pt), dicha especie se forma durante la electrooxidación de etanol, un buen catalizador debe poseer una excelente capacidad de oxidación del CO. La capacidad de los sistemas catalíticos de oxidar al CO adsorbido sobre dichos catalizadores, fueron evaluados en la oxidación de CO en 0.5 M de ácido sulfúrico. En la figura 4.13, se muestran los voltamperogramas obtenidos de los diferentes sistemas, el pico anódico es causado por la oxidación de la mono-capa de CO adsorbido sobre la superficie del catalizador mediante la reacción:



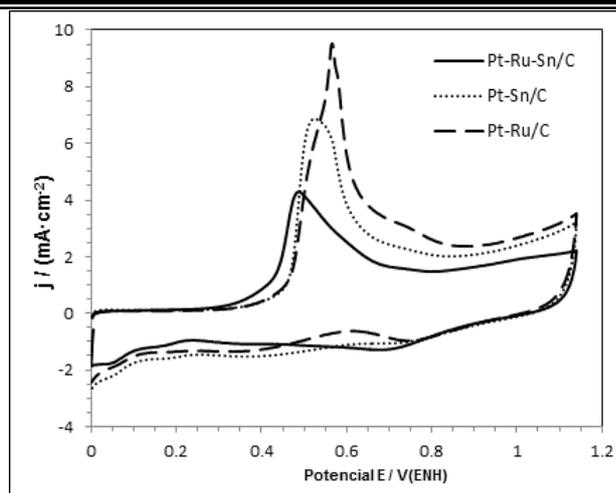


Figura 4.13. Respuesta de la oxidación anódica de CO adsorbido en la superficie de los sistemas estudiados a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En los voltamperogramas de la oxidación de CO, se puede observar que el sistema ternario presenta la mejor tolerancia a la adsorción de CO sobre su superficie, dado que es menor el potencial de inicio de 0.3 V (ENH) y presenta un área menor bajo el pico de oxidación, por lo tanto requiere menor energía para oxidar el CO. En comparación con los sistemas binarios que presentan un potencial de inicio mayor, alrededor de 0.4 V (ENH) . En el mismo sentido, el potencial en donde aparece el pico máximo debido a la cantidad máxima de CO oxidado, el sistema $\text{Pt-Ru-Sn/C} < \text{Pt-Sn/C} < \text{Pt-Ru/C}$, indicando que el sistema trimetálico presentó una mejor capacidad para la oxidación de CO. Por otro parte, la base del pico anódico de la oxidación de CO es amplia en los tres sistemas, y esto es asociado por la superficie catalítica que contiene varios sitios activos para la oxidación de CO ^[22].

4.2.3. Estabilidad mediante cronoamperometría

A los materiales sintetizados también se les evaluó la estabilidad de funcionamiento, mediante la técnica de cronoamperometría (CA), en la reacción de oxidación de etanol, para ésta caracterización se seleccionó el potencial de 0.55 V(ENH) , los resultados se muestra en la figura 4.14. El potencial al cual se evaluaron los tres sistemas en la ROE, se seleccionó por dos razones: (a) obtener densidades de corrientes significativas debido a la oxidación del alcohol, el cual da lugar a la formación de productos de la reacción y (b) ver el efecto que presenta el sistema ternario con respecto a los sistemas binarios.

En las curvas de CA (fig. 4.13) a $E = 0.55$ V (ENH), la densidad de corriente presenta un pico máximo a tiempos muy pequeños debido a la carga de la doble capa, sin embargo, durante el estudio la corriente disminuye rápidamente a tiempos cortos (2 – 200 s), el cual es asociado a la adsorción de intermediarios de la reacción de oxidación del alcohol y después alcanza una estabilidad relativa (a partir de 200 s). Esta respuesta concuerda con el potencial de inicio de reacción (tabla 4.3), debido a que el sistema ternario tiene un potencial de inicio menor, por lo tanto, al potencial mencionado, presenta actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol y, por consiguiente, una mayor corriente debido a dicha reacción.

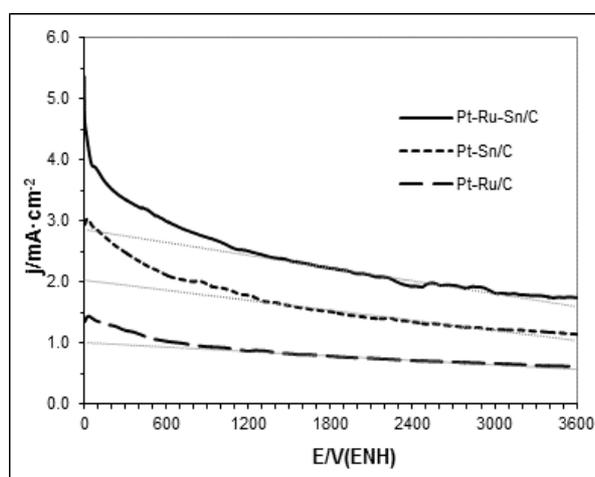


Figura 4.14. Curvas amperométricas de los sistemas sintetizados en la ROE a temperatura ambiente a un potencial de 0.55 V (ENH).

La densidad de corriente obtenida por los sistemas (fig. 4.14) presentó el siguiente orden: Pt-Ru-Sn/C > Pt-Sn/C > Pt-Ru/C, lo cual se puede entender que hay un efecto favorable en el desempeño electroquímico hacia la oxidación del etanol en presencia de los tres metales, debido al mecanismo bifuncional de los metales Sn y Ru que coadyuvan en el comportamiento catalítico del Pt. Por otro lado, a partir de las curvas de la figura 4.13, se puede obtener el decaimiento lineal de la densidad de corriente, a un tiempo mayor de 500 segundos puede ser caracterizado por la velocidad de envenenamiento a largo plazo (δ)^[23-24]:

$$\delta(\% \cdot s^{-1}) = \frac{100}{j_0} * \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t>500 s} \quad (4.4)$$

donde $(dI/dt)_{t>500}$ es la pendiente de la porción lineal de la caída de corriente y, j_0 es la corriente al inicio de la polarización extrapolada a partir de la caída lineal de la corriente. Las líneas del ajuste

a los datos de la caída de corriente con un tiempo mayor a 500 s, se muestran como líneas discontinuas (color gris) en la figura 4.14. En la tabla 4.4, se muestra el porcentaje de envenenamiento para los sistemas estudiados.

Tabla 4.4. Porcentaje de envenenamiento después de 500s de la electrooxidación de 1 M de etanol sobre los sistemas estudiados.

Material	$(dI/dt)_{t>500}$	j_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	δ ($\%\cdot\text{s}^{-1}$)
Pt-Sn/C	0.00030	2.11	0.014
Pt-Ru/C	0.00012	1.03	0.012
Pt-Ru-Sn/C	0.00038	2.96	0.013

A partir de los datos de la tabla previa se puede observar que en general los sistemas presentan una resistencia al envenenamiento similar, debido a que presentan una caída de densidad de corriente lenta con el tiempo, implicando que los tres sistemas presentan una buena capacidad de anti-envenenamiento. La densidad de corriente inicial del sistema ternario es mucho mayor que la de los sistemas bimetálicos, lo que significa un mayor número de sitios activos disponibles en la superficie del catalizador Pt-Ru-Sn/C.

4.2.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Por otra parte, los sistemas fueron caracterizados mediante la técnica EIE, que es una herramienta muy útil para el estudio de interfaces, los sistemas se evaluaron en la ROE 1M en un sistema a tres electrodos. Los espectros de impedancia para la ROE sobre los sistemas Pt-Sn/C, Pt-Ru/C y Pt-Ru-Sn/C a diferentes potenciales respecto al ENH, los espectros obtenidos se muestran en figura 4.15.

En la figura 4.15a, se observa la respuesta obtenida de los tres sistemas estudiados, aplicando un potencial de 0.30 V, se puede observar que son líneas curvas, lo cual es esperado, debido a que dicho potencial está por debajo del inicio de reacción. En la figura 4.15b, se observan las líneas con forma de semicírculos al potencial de 0.55V, para los tres sistemas, en dicha figura ya se nota una marcada diferencia entre los semicírculos formados, que ordenados de menor a mayor se tienen que: Pt-Ru-Sn/C < Pt-Ru/C < Pt-Sn/C, en otras palabras el sistema ternario presenta una menor transferencia de carga, favoreciendo la ROE. En la figura 4.15c, se observa el espectro de impedancia de los mismos sistemas a un potencial aplicado de 0.65 V, en donde se observa más definidos los bucles, pues a dicho potencial ya se está favoreciendo la ROE, en donde el sistema ternario presenta el menor diámetro del semicírculo formado, lo cual presenta

una mejor actividad catalítica en la ROE en comparación de los sistemas bimetálicos. Está reportado que el diámetro de los bucles representa la resistencia a las reacciones electroquímicas en función de la transferencia de carga ^[25-27], donde se puede observar que la ROE presenta un comportamiento diferente en su impedancia, dependiendo del valor de potencial aplicado. El sistema Pt-Ru-Sn/C, muestra una resistencia menor a la trasferencia de carga, comparando con los sistemas binarios, a los tres potenciales evaluados.

Los resultados obtenidos por impedancia electroquímica se evaluaron mediante un circuito equivalente (figura 4.16), obtenido a través del programa Zview versión 3.0a de Scribner Associates, Inc. El circuito equivalente ^[28-30] que se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente, está formado por tres elementos los cuales son asociados a: la resistencia de la solución, en serie con una combinación de un elemento de fase constante (EFC) en paralelo con una resistencia asociada a la transferencia de carga como se muestra en dicha figura.

En la tabla 4.5 se muestran los valores estimados de la resistencia del electrolito (R_e), la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) en ohms (Ω) y la corriente de intercambio I_0 en amperes.

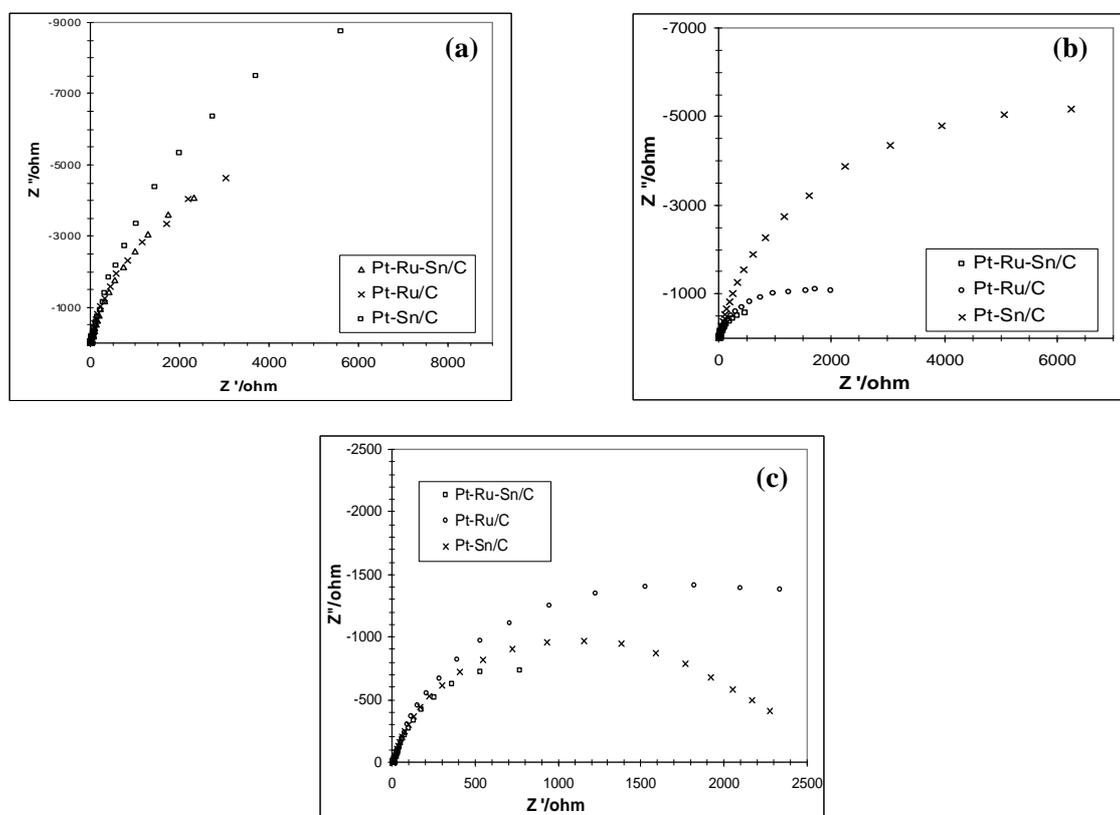


Figura 4.15. Graficas de Nyquist de la impedancia electroquímica de los sistemas sintetizados, (a) 0.30 V, (b) 0.55V y (c) 0.65V todos respecto al ENH.

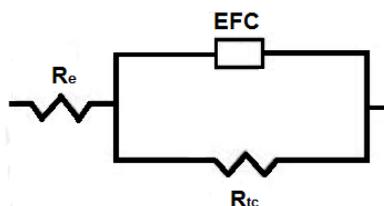


Figura 4.16. Circuito equivalente para modelar los datos obtenidos de impedancia electroquímica de la oxidación de etanol.

De los datos (tabla 4.5) obtenidos mediante el ajuste de impedancia, se observa que la (R_e) es constante para los tres sistemas en el intervalo de potencial aplicado, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) a potencial de 0.3V se obtienen valores grandes debido a que se está por debajo del potencial de inicio de la ROE, a potencial de 0.55V disminuye el valor de R_{tc} debido a que ya se está por encima de inicio de dicha reacción y, para el potencial de 0.65V se incrementa el valor de R_{tc} esto indica que hay formación de especies intermedias por la oxidación del alcohol, que son quimisorbidas fuertemente sobre el catalizador ^[31], estas especies interfieren en la adsorción y des-hidrogenación del etanol.

En los tres sistemas la resistencia a la transferencia de carga disminuye al aumentar el potencial de 0.30 V a 0.55 V, el cual es un comportamiento esperado, debido a que es favorecida la reacción.

Tabla 4.5. Valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente empleado que ajustan a los datos de impedancia.

E/V(ENH)	Pt-Ru-Sn/C			Pt-Ru/C			Pt-Sn/C		
	R_e / Ω	R_{tc} / Ω	I_0 / A (n=12)	R_e / Ω	R_{tc} / Ω	I_0 / A (n=12)	R_e / Ω	R_{tc} / Ω	I_0 / A (n=12)
0.30	9.44	18305	--	9.34	11274	--	10.75	18688	--
0.55	9.41	1782	1.21E-6	9.30	2407	8.95E-7	10.71	10289	2.09E-7
0.65	9.53	2148	1.00E-6	9.31	3135	6.87E-7	10.73	2143	1.01E-6

Para el parámetro de corriente de intercambio (I_0) se determinó para los tres catalizadores a partir de la relación ^[28,32-33].

$$I_o = \frac{RT}{nFR_{tc}} \quad (4.5)$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T, la temperatura a la que se realizaron los experimentos (300 K); n, el número de electrones involucrados en la ROE (12 para la oxidación completa); F, la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), la corriente de intercambio (I_o) es una medida indirecta de la velocidad de reacción y valores altos se asocian a una mayor eficiencia de la reacción ^[34]. Los valores de I_o (tabla 4.5), se puede observar que el sistema con menor eficiencia para la ROE es el sistema Pt-Ru/C al presentar un valor de I_o más pequeño, el sistema Pt-Sn/C muestra una mejora con respecto al sistema anterior y el sistema ternario es el que presenta mayor valor de I_o , el cual se puede considerar como el mejor sistema para la ROE (Pt-Ru-Sn/C>Pt-Sn/C>Pt-Ru/C), basados en evaluación en la técnica de impedancia.

4.2.5. Evaluación en celda experimental

El ensamble electrodo/membrana/electrodo cuya preparación se describió previamente, se caracterizó en una estación de prueba de celdas de combustible de la marca ElectroChem, Inc. ECL 150. Se efectuó la prueba de funcionamiento del catalizador en una celda de combustible de etanol directo experimental (figura 4.17), empleando una carga del catalizador de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, en el ánodo el sistema ternario y en el cátodo el sistema Pt-Ru/C (al 20% en peso respecto al carbón), se empleó este sistema en el cátodo con base a la respuesta de la evaluación en la RRO (apéndice A). Se realizaron pruebas variando el porcentaje del catalizador respecto al material soporte (Pt-Ru-Sn/C al 20% y 30% en peso respecto al carbón), se evaluó la respuesta de densidad de corriente vs voltaje (j-V), las mediciones se llevaron a cabo en condiciones de ambiente a 24°C , para determinar la potencia de la celda de combustible.

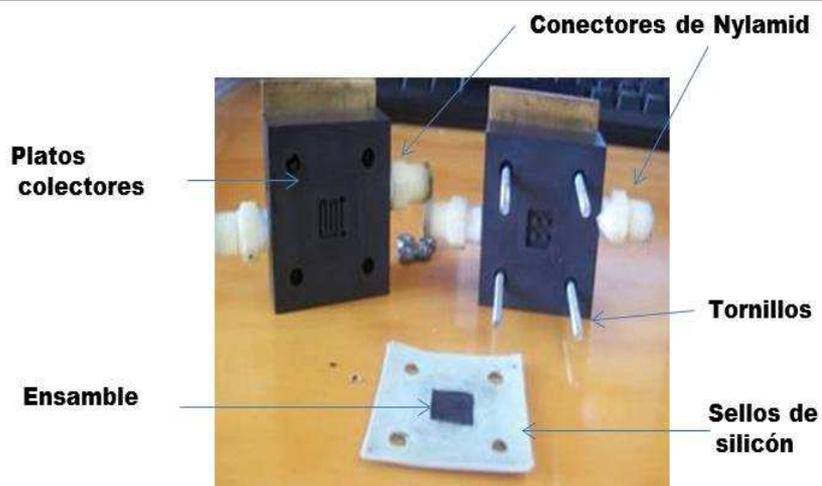


Figura 4.17. Componentes de la Celda de combustible experimental de etanol directo con un área de reacción de 1 cm^2 .

Previo a realizar las pruebas con etanol, se evaluó al sistema ternario empleando como combustible $\text{H}_2(\text{g})$ y como oxidante $\text{O}_2(\text{g})$, con el fin de verificar el adecuado armado de la celda, sellado y buen contacto de los electrodos con los platos colectores de corriente, los datos obtenidos de las pruebas del desempeño de los catalizadores en celda se muestran en la tabla 4.6. tales como, el voltaje a circuito abierto, la densidad de corriente y la potencia de la celda. Los valores de voltaje a circuito abierto obtenidos son característicos para catalizadores basados en platino.

Tabla 4.6. Parámetros eléctricos de los ensambles fabricados empleando como catalizador anódico al sistema Pt-Ru-Sn/C.

Sistema	Voltaje a circuito abierto (mV)		Densidad de corriente a corto circuito ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)		Densidad de potencia máxima ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	
	H_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	H_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	H_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Pt-Ru-Sn/C 20%	820	400	26.00	2.43	3.25	0.19
Pt-Ru-Sn/C 30%	950	430	47.50	1.92	10.22	0.14

Con relación a la oxidación de hidrógeno, para el sistema ternario al 30%, se obtuvo un voltaje de celda más alto que el sistema con carga catalítica del 20%, sin embargo, la respuesta de ambos materiales representan valores experimentales adecuados de voltaje, puesto que es

conocido que para un sistema catalítico base Pt se espera un voltaje de celda a circuito abierto a temperatura ambiente aproximado a 1 V.

Con respecto a las pruebas con etanol, los datos obtenidos se presentan en la figura 4.18, en donde se muestra el desempeño de la celda de combustible de etanol directo. En las curvas de polarización se muestra la respuesta de densidad de corriente/voltaje de celda/densidad de potencia, la evaluación se realizó a 20, 40 y 60 minutos, para el sistema catalítico ternario como catalizador anódico al 20 y 30 % de carga metálica a una temperatura 24°C.

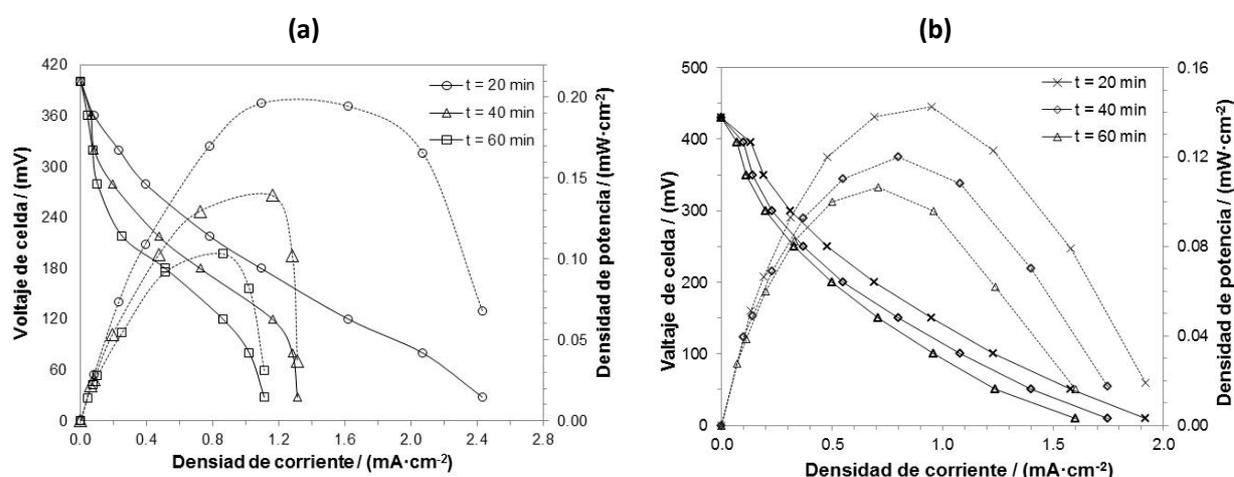


Figura 4.18. Respuesta voltaje-densidad de corriente-densidad de potencia de la celda experimental con un área geométrica activa de 1cm^2 a temperatura ambiente alimentada con etanol 1 M. (a) Pt-Ru-Sn/C al 20% sobre carbón y (b) Pt-Ru-Sn/C al 30% sobre carbón, ambos porcentajes en peso.

Las pruebas realizadas en la celda experimental alimentada con etanol 1 M, se observa la respuesta obtenida en la figura 4.18a correspondiente al material con el 20% en peso y la figura (4.18b) al 30% en peso en relación al área geométrica de $0.4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ de los metales. En dichas figuras se observan las curvas voltaje de celda vs densidad de corriente (líneas continuas) y las curvas densidad de corriente vs densidad de potencia (línea punteada). El voltaje inicial de celda obtenido fue de 0.40 V (fig. 4.18a) y 0.43 V (fig. 4.18b), que es bajo con respecto a lo reportado por L. Frolova y colaboradores ^[22] que empleó como catalizador el sistema Pt/SnO₂SbO_xRuO₂, ellos reportan un voltaje de inicio de celda de 0.8 V alimentada con etanol 1 M a temperatura de 25°C y una carga de Pt de $0.5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En relación a la oxidación de etanol 1 M sobre el sistema ternario con diferente porcentaje en peso respecto al material soporte, se obtuvo un voltaje de celda mayor para el sistema al 30%, pero su densidad de corriente a corto circuito fue menor y, por consiguiente, una densidad de potencia menor en comparación con la muestra al 20%. Sin embargo, la muestra al 30% presenta una menor caída en la densidad de corriente (menor al 9%, $t = 40$ min y menor al 17%, $t = 60$ min), la muestra al 20% presenta una caída en la densidad de corriente mayor al 45%, disminuyendo considerablemente su actividad, lo cual se puede asociar al cruce del alcohol del ánodo al cátodo. Está reportado que la respuesta de voltaje/corriente/potencia de una celda experimental es afectada por factores tales como, dispersión del material catalítico, la distribución homogénea de los combustibles, el cruce del alcohol del compartimento anódico al catódico, y esto se ve reflejado en la forma de las curvas presentadas en la fig. (4.18), en la cual se observa una pequeña diferencia en la forma y en la caída de la densidad de corriente entre las mediciones realizadas a tres tiempos a partir de que se suministra el combustible.

Es evidente que el desempeño catalítico de los materiales hacia la electro-oxidación del etanol es más eficiente en catalizadores multicompuestos, en comparación con el Pt puro, debido a que la sinergia catalítica de los elementos como el Ru y Sn con el platino, aportan al material la capacidad de oxidar al etanol manteniendo su actividad por el efecto bifuncional en el mecanismo de reacción que coadyuvan en la oxidación completa con la transferencia de 12 electrones.

4.3. Referencias

- 1.-Caroline B. Barreto, Renato L.T. Parreira, Rogéria R. Goncalves, Dayse C. de Acevedo y Fritz Huguenin, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 6.
- 2.-Lujua Jiang, Gongquan Sun, Zhenhua Zhou, Weijiang Zhou y Qin Xin, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 665.
- 3.-J. W. Guo, T. S. Zhao, J. Prabhuram y C. W. Wong, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1973.
- 4.-S. Singh y J. Datta, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3030.
- 5.-Malika Ammam, Laura E. Prest, Allen D. Pauric y E. Bradly Easton, *Journal of Electrochemical Society* 159 (2) (2012) B195.
- 6.-Xiuling Yang, Junpeng Zheng, Mingming Zhen, Xiangyue Meng, Feng Jiang, Taishan Wang, Chunying Shu, Li Jiang y Chunru Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 121-122 (2012) 57.
- 7.-Keliang Wang, Hui Wang, Sivakumar Pasupathi, Vladimir Linkov, Shan Ji y Ronfang Wang, *Electrochimica Acta* 70 (2012) 394.
- 8.-Nassira Chakroune, Guillaume Viau, Souad Ammar, Laurence Poul, Delphine Veautier, Mohamed M. Chehimi, Claire Mangeney, Françoise Villan y Fernad Fiévet, *Langmuir* 21 (2005) 6788.
- 9.-Qin Yang, Jie Zhang, Lei Zhang, Haiyan Fu, Xueli Zheng, Maolin Yuan, Hua Chen y Ruixiang Li, *Catalysis Communications* 40 (2013) 37.
- 10.-Shuge Peng, Xinjie Fan, Jun Zhang y Fuyuan Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 115.
- 11.-Amel Tabet-Aoul, y Mohamed Mohanmedi, *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013) 113.
- 12.-Fei Han, Xiaomin Wang, Jie Lian y Yongzhen Wang, *Carbon* 50 (2012) 5498.
- 13.-Xizhang Wang, Hua Xue, Lijun Yang, Huakai Wang, Pengyuan Zang, Xintai Qin, Yangnian Wang, Yan wen Ma, Qiang Wu y Zheng Hu, *Nanotechnology* 22 (2011) 395401.
- 14.-H. Razmi, Es. Habibi y H. Heidari, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8178.
- 15.-M. Y. Wang, J. H. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. H. Deng, D. L. He e Y. F. Kuang, *Carbon* 42 (2004) 3251.
- 16.-Zanzan Zhu, Jianlog Wang, Ahsan Munir y H. Susan Zhou, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8517.

-
- 17.-Fei Xiao, Faqiong Zhao, Junjie Zeng y Baizhao Zeng, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1550.
- 18.-Esmail Habibi y Habibi Razmi, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5442.
- 19.-Dao-Jun Guo, Xin-Ping Qiu, Li-Quan Chen y Wen-Tao Zhu, *Carbon* 47 (2009) 1680.
- 20.-H.L. Pang, J.P. Lu, J.H. Chen, C.T. Huang, B. Liu y X.H. Zhang, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2610.
- 21.-Ermete Antolini, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 1.
- 22.-L. Fravola, N. Lyskov e Yu Dobrovolsky, *Solid State Ionics* 225 (2012) 92.
- 23.-J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco y N. Ruiz, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5649.
- 24.-Junhua Jiang y Anthony Kucernak, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543 (2003) 187.
- 25.-F. Wang, Y. Zheng e Y. Guo, *Fuel Cells* 10 (2010) 1100.
- 26.-J.E. Thomas, A.R. Bonesi, M.S. Moreno, A. Visintin, A.M. Castro Luna y W.E. Triaca, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11681.
- 27.-S. Sen Gupta, S. Singh y J. Datta, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 682.
- 28.-Sagar Sen Gupta y Jayati Datta, *Journal of Chemical Sciences* 117-4 (2005) 337.
- 29.-Yuxia Bai, Jinfeng Li, Xinping Qiu, Jianjun Wu, Jianshe Wang, Jingyu Xi, Wentao Zhu y Liquan Chen, *Journal of Materials Sciences* 42 (2007) 4508.
- 30.-Patrícia dos Santos Correa, Elen Leal da Silva, Renato Figueira da Silva, Cláudio Radtke, Berta Moreno, Eva Chinarro y Célia de Fraga Malfatti, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9314.
- 31.-Le Quynh Hoa, Mun´delanji C. Vestergaard, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito y Eiichi Tamiya, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 746.
- 32.-S. Sen Gupta, N. R. Bandyopadhyay y J. Datta, *Materials and Manufacturing Processes* 21 (2006) 703.
- 33.-Joyeeta Bagchi y Swapan Kumar Bhattacharya, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 661.
- 34.-Ana Lilia Ocampo F. Tesis de Doctorado, “Desarrollo y caracterización de catalizadores sintetizados a partir de compuestos carbonílicos y su estudio en la electrooxidación de metanol para aplicaciones de celdas de combustible”. CIE-UNAM, Temixco, Morelos. 2006.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de investigación, mostraron que es posible la síntesis de nanopartículas metálicas, empleando un disolvente cuyas propiedades cumplió dos funciones (la preparación líquida de los precursores metálicos y actuar como agente reductor), en el presente trabajo no se utilizó un agente estabilizador de las partículas metálicas formadas, siendo que, la metodología utilizada permitió obtener un tamaño de partícula menor a los 10 nm en los tres sistemas catalíticos.

Se desarrollaron los sistemas Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn, mediante la síntesis de alcohol-reducción asistida por microondas, en donde el disolvente actuó como agente reductor, posteriormente los sistemas se soportaron en Carbón Vulcan.

Los resultados obtenidos por la caracterización estructural como la difracción de rayos-X de los sistemas basados en Pt; mostró los picos característicos del Pt, así como de los componentes de Ru y Sn, para cada sistema sintetizado tales como, Pt-Ru, Pt-Sn y Pt-Ru-Sn. Sin embargo, la intensidad de los picos de difracción del Ru revelaron un desfase en el barrido de 2θ , principalmente en el material bimetalico. El análisis de TEM demostró una buena distribución de las partículas, y un tamaño menor a 5 nm en los tres sistemas. Mediante XPS se identificó la composición de la superficie de los electrodos, el análisis mostró que las partículas metálicas tienen un estado de oxidación cero, asimismo, se identificó la presencia de oxígeno, lo cual sugiere la formación de algún óxido metálico durante la síntesis de los catalizadores. El óxido formado es asociado al estaño, debido a que mediante XRD se observó la presencia de dióxido de estaño en los sistemas que contienen dicho elemento (Pt-Sn y Pt-Ru-Sn).

Mediante la caracterización electroquímica se observó que el sistema ternario exhibe una mayor actividad con respecto a los sistemas binarios, tanto en la oxidación de monóxido de carbono (CO), así como, en la oxidación de etanol. En la oxidación de CO sobre el sistema ternario presentó el menor potencial de inicio de reacción que los sistemas binario, así como, una menor área bajo la curva lo cual se puede entender como una menor afinidad del catalizador hacia el dióxido de carbono. En el caso de la oxidación de etanol, se observó que el sistema trimetalico

inicia a potenciales más bajos en dicha reacción, mediante cronoamperometría se observó una mayor intensidad de corriente y mediante impedancia electroquímica fue el que menor resistencia presenta a la transferencia de carga en la ROE, por lo tanto, el orden de actividad catalítica con base a las pruebas realizadas es (Pt-Ru-Sn/C > Pt-Sn/C > Pt-Ru/C), siendo un resultado esperado.

La actividad del electrocatalizador se probó en una celda de combustible experimental (alimentada con etanol), con el catalizador anódico con mejor rendimiento cinético, esto es, el sistema trimetálico, en el cual mostró un comportamiento muy similar en las dos muestras evaluadas del catalizador al 20y 30% en peso, el voltaje de celda fue en promedio de 0.41 V y las densidades de corriente alrededor de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la mejor respuesta obtenida fue del sistema al 30% en peso, debido a que presenta una caída de corriente menor por efectos de la resistencia óhmica, asociada a la resistencia de las conexiones de los componentes eléctricos.

Trabajo a Futuro

Como trabajo a desarrollar se propone hacer un estudio complementario:

- La caracterización cuantitativa de la presencia de óxidos metálicos formados en los sistemas catalíticos.
- Realizar pruebas en celda empleando como catalizador catódico Pt/C sintetizado mediante la misma técnica.
- Emplear como combustible bioetanol en lugar de (etanol grado reactivo), sugiriendo emplear el primer destilado que por lo general es desechado.

Apéndice A

Reacción de reducción de Oxígeno

Para que una celda de combustible tipo PEM (por sus siglas en inglés) opere correctamente, es necesario catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo (ver figura 1.1). Damjanovic y colaboradores propusieron un modelo para celdas de electrolito ácido en que la reacción se lleva a cabo como se puede ver en la figura A1, en donde se muestran los mecanismos mediante los cuales se puede lograr la RRO a agua.

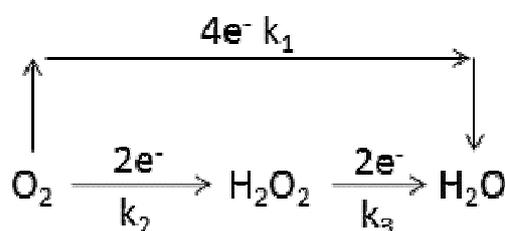
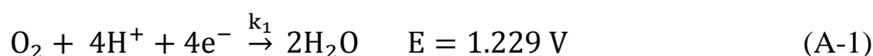
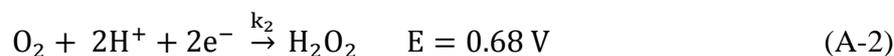


Figura A1. Mecanismos propuestos para la RRO sobre el cátodo

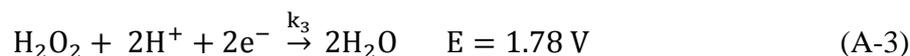
El primer mecanismo es el camino directo de reducción de oxígeno a agua, mediante la transferencia de 4 electrones, determinado por la constante de velocidad k_1 , en donde ocurre la siguiente reacción:



El segundo mecanismo consta de 2 pasos: el primero es la formación de peróxido de hidrógeno mediante la transferencia de 2 electrones, determinado por la constante de velocidad k_2 ; el segundo, su posterior reducción a agua, debido igual a la transferencia de 2 electrones en un proceso fijado por la constante de velocidad k_3 . En este caso, se tienen las siguientes reacciones:



y,



Si la reacción de reducción de oxígeno no se catalizara, dicha reacción mostrada en la ecuación A-1, no se llevaría a cabo. Por el contrario, se tendrá la formación de peróxido de

hidrógeno, es esta una de las razones por las que se hace necesario encontrar materiales que logren acelerar la reacción hasta un punto tal, que se tenga como resultado la formación de agua, debido a que se logró la transferencia directa de 4 electrones ^[1].

Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre los sistemas Pt-Ru/C y Pt-Sn/C.

La reacción de reducción de Oxígeno (RRO), es la reacción más importante en los procesos de la vida como la respiración biológica, así como la conversión de energía en sistemas, tales como: las celdas de combustible.

La RRO en soluciones acuosas ocurre principalmente por dos caminos: vía directa a 4 electrones de O₂ a H₂O y vía 2 electrones de O₂ a peróxido de hidrógeno (H₂O₂). En celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (CC-MIP), incluyendo las de alcohol directo (CCAD), la RRO es la reacción que ocurre en el cátodo. Normalmente, la cinética de la RRO es muy baja, con el fin de aumentar la cinética de la RRO que permita alcanzar un nivel de uso práctico, necesita ser catalizada. En la etapa actual de la tecnología, los materiales basados en Pt son los catalizadores más empleados ^[2].

La evaluación catalítica en la RRO de los tres sistemas se realizó mediante la técnica de voltamperometría lineal (VL), a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹, obtenidas en 0.5 M de H₂SO₄ a temperatura de 25°C con un electrodo de disco rotatorio (EDR), conteniendo las partículas metálicas dispersas en carbón vulcan XC72R y soportadas en una red polimérica de Nafion. La figura A1 muestra las curvas de densidad de corriente-potencial de la RRO del sistema Pt-Sn/C (a); sistema Pt-Ru/C (b) y (c) correspondiente al sistema Pt-Ru-Sn/C, realizadas a diferentes velocidades de rotación.

En las reacciones electroquímicas la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante, dependiendo de su lentitud relativa. En las curvas de polarización en estado estacionario de la figura A1, se pueden distinguir tres zonas ^[3], una a potenciales entre 0.90 a 0.78 V(ENH), en donde la transferencia de electrones es lenta en relación al transporte de masa y por la tanto, ésta etapa es la determinante del proceso global; una segunda zona a potenciales entre 0.55 a 0.30 V(ENH), se observa una variación de la densidad de corriente de saturación o límite con respecto a la velocidad de rotación, en ésta zona la transferencia de electrones es la etapa más rápida y el

proceso es controlado por el transporte de oxígeno vía difusión a la superficie del electrodo y, entre los potenciales 0.78 a 0.55 V(ENH), se presenta el proceso de control mixto.

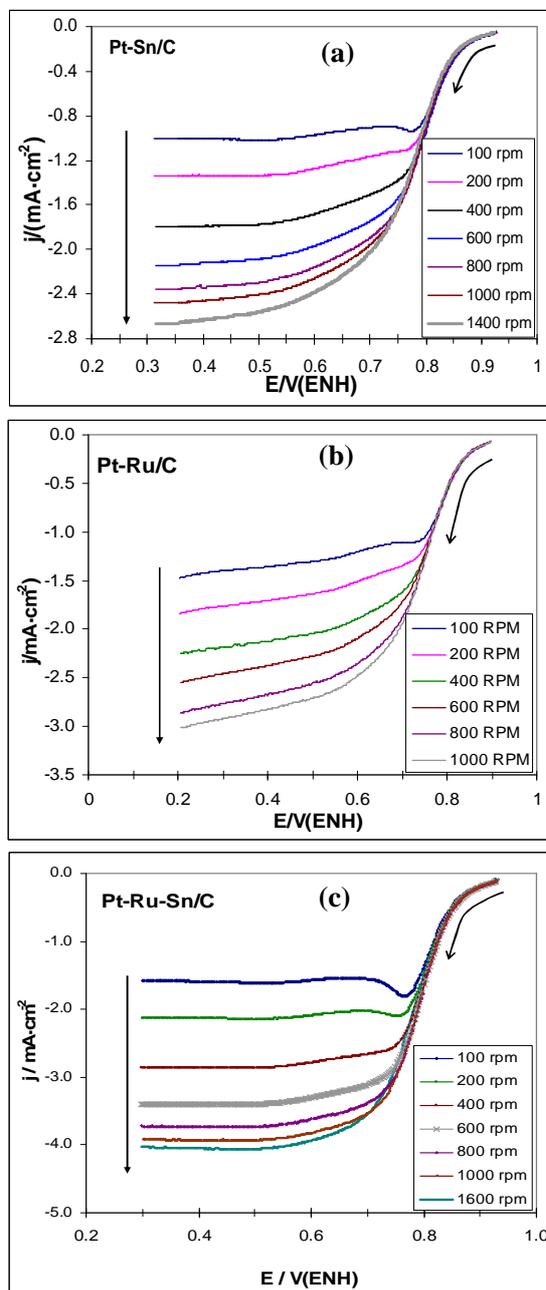


Figura A2. Familia de curvas de polarización, a diferentes velocidades de rotación, para la reacción de reducción de Oxígeno sobre los sistemas sintetizados.

La densidad de corriente obtenida es relacionada a la velocidad de rotación, de acuerdo a la relación de Koutecky-Levich ^[4]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{\left(0.2nFC_{O_2}(D_{O_2})^{\frac{2}{3}}v^{\frac{1}{6}}\right)\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A-4})$$

donde ω es la velocidad de rotación en rpm; i_k , es la densidad de corriente cinética y B es la pendiente de Levich, ésta pendiente es relacionada con la densidad de corriente límite por difusión; n , es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 ; F , es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); C_{O_2} , es la concentración de O_2 en la solución ($1.03 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$); D_{O_2} , es el coeficiente de difusión de O_2 ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); v , es la viscosidad cinemática de la solución ($0.0107 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), la constante 0.2 es usada cuando ω es expresada en rpm.

En la figura A1, se observa que el umbral de potencial de inicio de la RRO es alrededor de 0.90 V(ENH) para los tres sistemas catalíticos y, los tres sistemas presentan actividad catalítica para dicha reacción. El sistema ternario fue el que dio una densidad de corriente mayor de $4.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a una velocidad de rotación de 1600 rpm, seguido del sistema Pt-Ru/C con $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a una velocidad de rotación de 1000 rpm y el sistema Pt-Sn/C se obtuvo una densidad de corriente de $2.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a una velocidad de rotación de 1400 rpm. A velocidades de rotación mayores a las indicadas en la figura para cada sistema, no se observó un incremento en la densidad de corriente.

La determinación de los parámetros cinéticos, se efectuó realizando la corrección a la densidad de corriente total por la aportación de la transferencia de masa. En la figura 10, se muestra el comportamiento corregido de la densidad de corriente cinética-potencial, obtenida de los datos de las curvas de la figura A2, empleando la ecuación (1) para la obtención de la corriente promedio.

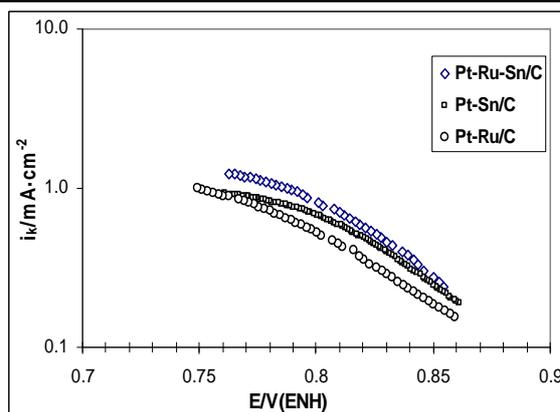


Figura A3. Diagramas de Tafel de la reacción de reducción de O_2 , de los datos de la figura A2.

Un comportamiento casi lineal es observado (fig. A2) entre 0.85 V a 0.75 V(ENH), denominado como comportamiento de Tafel, y el cual tiene un comportamiento según la ecuación:

$$\eta = E - E^\circ = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log i_o - \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log i = a - b \log i \quad (A-5)$$

en donde η es el sobrepotencial, el cual está definido con respecto a una reacción específica; α , el coeficiente de transferencia de carga; i_o , la corriente de intercambio; n , el número de electrones transferidos por molécula de O_2 ; R , es la constante de los gases; T , la temperatura absoluta de reacción y F la constante de Faraday. Los parámetros: b , α e i_o de la ecuación anterior son deducidos a partir de las pendientes de Tafel, de la figura A3.

Los resultados de la tabla A1, muestran el intervalo de potencial en donde se determinó la pendiente de Tafel; ($-b$) el valor de la pendiente de Tafel; (α) el coeficiente de transferencia de carga; (E_{pca}) potencial a circuito abierto; (i_o) es la densidad corriente de intercambio y (η) es el sobre-potencial.

Tabla A1. Parámetros cinéticos determinados para la reducción de O_2 en H_2SO_4 0.5M a 25°C de los sistemas estudiados.

Muestra	Intervalo (V/ENH)	$-b(mV \cdot Dec^{-1})$	α	$E_{pca}(V/ENH)$	$I_o(mA \cdot cm^{-2})$	η/V
Pt/C ^[1]	-	122.00	-	-	2.80×10^{-4}	-
Pt-Sn/C	0.76-0.86	106.46	0.55	0.87	5.68×10^{-5}	0.36
Pt-Ru/C	0.73-0.86	123.37	0.47	0.86	1.56×10^{-4}	0.37
Pt-Ru-Sn/C	0.76-0.86	98.88	0.59	0.86	7.22×10^{-5}	0.37

Los resultados de la tabla A1, se muestran los potenciales a circuito abierto (E_{pca}), pendientes de Tafel ($-b$) y coeficientes de transferencia de carga (i_0) semejantes entre los diferentes sistemas, sin embargo, la corriente de intercambio para el sistema Pt-Sn/C y Pt-Ru-Sn/C son menores. La pendiente de Tafel proporciona información de la cinética de la reacción y un valor alrededor de $-120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, corresponde a una cinética con la transferencia del primer electrón del catalizador a la molécula de Oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo ^[4-5], en otras palabras es la velocidad determinante en la reacción global de reducción de oxígeno. Para el sistema Pt-Ru/C se obtuvo una i_0 dos veces mayor que el sistema ternario y binario Pt-Sn/C, el incremento en la i_0 se asocia a que se tiene mayor sitios activos para la reacción de reducción de Oxígeno.

Referencias

- 1.-Francisco Javier Rodriguez Varela, “*Desarrollo de Materiales Electrocatalíticos para Celdas de Combustible*”, Tesis de Maestría, CIE-UNAM. **1998**.
- 2.-Jiujun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*, Springer, **2008**, p 89.
- 3.-A. Ezeta, E.M. Arce, O. Solorza, R.G. González y H. Dorantes, *Journal Alloys and Compounds* 483 (**2009**) 429.
- 4.-O. Solorza-Feria, S. Citalán-Cigarroa, R. Rivera-Noriega y S.M. Fernández-Valverde, *Electrochemistry Communications* 1 (**1999**) 585-589.
- 5.-C.F. Zinola, A.M. Castro, W.E. Triaca, A.J. Arvia, *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (**1994**) 531.

Apéndice B

Componentes de la celda tipo PEM

La PEM-FC (por sus siglas en inglés), también llamada celda de combustible de polímero sólido, fue desarrollada por primera vez por General Electric, en Estados Unidos en los años 60s para emplearse en naves espaciales de la NASA. Este tipo de celda está constituida básicamente por 2 electrodos y un electrolito, un combustible rico en hidrógeno (H_2) es alimentado en el ánodo que es distribuido sobre el electrodo a través de los canales de los platos bipolares, cuando el H_2 hace contacto con superficie del catalizador, es oxidado, generando electrones (e^-) y protones (H^+). Los protones son transportados por la membrana polimérica, mientras que los electrones viajan por un circuito externo en donde se utilizan para producir trabajo. En el cátodo ocurre el proceso de reducción, los protones, electrones y el oxígeno (O_2) reaccionan en la superficie del catalizador para formar H_2O pura.

Los componentes principales que determinan el adecuado funcionamiento de la celda de combustible tipo PEM son los platos bipolares, el electrolito (membrana de intercambio de protones) y el catalizador (figura B1), a continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

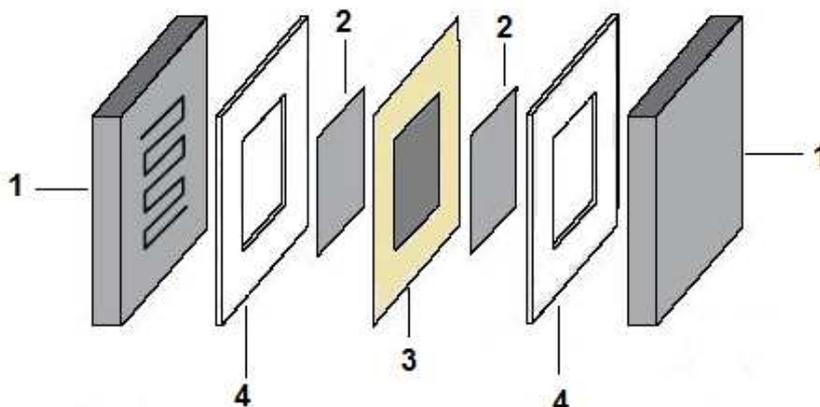


Figura B1. Componentes básicos de una celda de combustible con membrana de conducción de protones. (1), platos bipolares (o colectores de corriente); (2), difusores de los gases; (3), ensamblaje membrana-electrocatalizador y (4) sellos de silicón.

- **Platos bipolares para una PEM-FC.** Los platos bipolares son los encargados de conducir y distribuir los reactantes en los electrodos, además de proporcionar resistencia mecánica a la celda y sirven como contacto eléctrico entre el ensamblaje

(electrodo/membrana/electrodo) y el circuito externo. Los criterios para realizar una adecuada selección de los materiales en la fabricación de los platos bipolares son ^[1]: alta conductividad electrónica, velocidad de corrosión baja, permeabilidad de los gases baja, bajo peso, resistencia a la compresión y buena conductividad térmica.

- **Membrana de intercambio de protones.** La membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) es el componente principal de la celda de combustible, las funciones principales de la PEM son la de transporta los iones de hidrógeno (H^+) del ánodo al cátodo, separar los reactantes e aislar eléctricamente al ánodo y el cátodo de la celda. Las principales características que se asocian al adecuado funcionamiento de la PEM son ^[2]: alta conductividad protónica, tener propiedades de aislante eléctrico, debe ser impermeable para evitar de los reactantes y debe tener una adecuada estabilidad mecánica y química.
- **El catalizador.** Una de las limitantes para comercializar las PEM-FC es el costo de los metales empleados como electrocatalizadores, dado que son base Pt. La investigación que se ha desarrollado en el campo de la síntesis y optimización de los catalizadores en este tipo de celdas ha permitido la disminución del contenido de Pt para su uso en dichas celdas. Se ha disminuido la cantidad de Pt empleado desde $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta los $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ que actualmente se emplea sin afectar el desempeño de la celda. El Pt es el metal más empleado como catalizador en una PEM-FC, por su alta actividad catalítica. En la PEM-FC los electrodos se fabrican principalmente de partículas metálicas base Pt, carbón y Nafion líquido, el objetivo es que tanto la oxidación del combustible y la reducción del oxígeno ocurran en la interfase del catalizador/nafion/carbón, los electrones viajen por el carbón, los protones a través del electrolito y, si falta uno de estos tres elementos el proceso queda incompleto.

Referencias

- 1.-R. L. Borun and N. E., Vanderborgh, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 393 (1995) 151.
- 2.-Edgar E. Valenzuela M., *Tesis de Doctorado*, "Estudio de la interfase electrodo/electrolito de una celda de combustible tipo PEM mediante espectroscopía de impedancia". (2006). CIE-UNAM.

Productos generados del trabajo desarrollado

Artículos

- **F. Ginez-C.**, M. Miranda, S. A. Gamboa* and M. A. García: “Study of ethanol electro-oxidation reaction on Pt-Ru-Sn/C based catalysts for Direct Alcohol Fuel Cell applications”.
- **F. Ginez-C.**, M.A. García-L., y S.A. Gamboa, “*Síntesis de Pt-Sn/C y Pt-Ru/C y su respuesta de electro-oxidación de etanol para aplicaciones en CCAD*”. Química Hoy Chemistry Sciences 2 (2012) 24.

Participación en congresos

- XXII International Materials Research Congress, Renewable Energy and Sustainable Development Symposium del 11 al 15 de Agosto del **2013**. Cancun, Q. Roo, México. **Francisco Ginez Carbajal**, María Adriana García López, Sergio Alberto Gamboa Sánchez y Laura Elena Vereá Valladares, “Activity Pt-Ru-Sn/C nanoparticles: Carbon monoxide and ethanol electrooxidation for direct etanol fuel cells”.
- XXI International Materials Research Congress, Renewable Energy and Sustainable Development Symposium del 12 al 17 de Agosto del **2012**, Cancún, Q. Roo, México. **F. Ginez**, S. A. Gamboa, M. A. García, A. Sánchez-Juárez, "Synthesis and characterization of Pt-Ru and Pt-SnO₂ systems for ethanol electro-oxidation reaction in Direct Alcohol Fuel Cells".
- »XX International Materials Research Congress, Renewable Energy and Sustainable Development Symposium, del 14 al 19 de Agosto del **2011**. Cancún, Quintana Roo, México. S.A: Gamboa, **F. Ginez**, “Synthesis of nanocatalysts based in low Pt content metal oxides to perform redox reactions in novel direct bio-ethanol fuel cell”.