



**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS Pt/f-NTC Y SU
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA EN LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DE METANOL**

Tesis

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERIA EN METALURGIA Y MATERIALES**

PRESENTA:

ING. CÉSAR FABIÁN MARTÍNEZ TOVAR

Directores: Dr. Jorge Roberto Vargas García

Dr. Arturo Manzo Robledo



MÉXICO D.F. NOVIEMBRE 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 05 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE

para examinar la tesis titulada:

"Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y su evaluación electroquímica en la reacción de oxidación de metanol".

Presentada por el alumno:

MARTÍNEZ

Apellido paterno

TOVAR

Apellido materno

CÉSAR FABIÁN

Nombre(s)

Con registro:

A	1	2	0	4	9	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA


DR. ARTURO MANZO ROBLEDO


DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS


DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO


DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **21** del mes de **Noviembre** del año **2013**, el que suscribe **César Fabián Martínez Tovar** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica**, con número de registro **A120495**, adscrito a la **sección de estudios de posgrado e investigación E.S.I.Q.I.E.**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. J. R. Vargas García** y el **Dr. Arturo Manzo Robledo**, cede los derechos del trabajo titulado **Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y su evaluación electroquímica en la reacción de oxidación de metanol**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **chaingangsoldier cesar@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. César Fabián Martínez Tovar
Nombre y firma del alumno

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, por haberme dado la oportunidad de aprender y formarme como profesionista en esta casa de estudios.

A la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, así como al Programa PIFI del IPN; por su apoyo en estos años, sin el cual no hubiera sido posible realizar esta tesis.

Expreso mis más sinceras gracias y estoy en deuda con el Dr. Arturo Manzo Robledo y al Dr. J. Roberto Vargas García; por estudiar a su lado y otorgarme su paciencia, apoyo, enseñanzas, interés, dedicación y confianza.

También expreso mi aprecio a Sarahí Pacheco, Arturo Ortíz, Daniel Lopeandía, Jesus Soto; en general a todos mis panas; gracias por su ayuda y amistad en estos dos años.

A los profesores:

- Dra. Lucía Tellez Jurado
- Dra. Elsa M. Arce Estrada
- Dr. Héctor J. Dorantes Rosales
- Dra. Elia Palacios Beas

Por su asesoría y grandes aportaciones al presente trabajo.

DEDICATORIA

*Dedico esta tesis a mamá y a mi tía;
a mis abuelos, a mi tío
y demás familia en general;
los cuales siempre me apoyaron incondicionalmente
a lo largo de la maestría*

**“Aunque solo tengas el 1% de probabilidad inténtalo
eso es ser un caballero”**

Saint Seiya

Índice

RESUMEN

ABSTRACT

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1. GENERALIDADES.....	1
1.1. Celdas combustible.....	1
1.1.1. Celda combustible de metanol directo (DMFC).....	2
1.2. Electrocatalizadores.....	3
1.3. Nanotubos de carbono.....	4
1.3.1. Propiedades de los NTC.....	6
1.4 Funcionalización de los nanotubos de carbono.....	7
1.5. Nanoestructuras, Nanoparticulas Metalicas/NTC.....	8
1.6. Metodos de incorporación de nanopartículas metálicas sobre NTC.....	9
1.6.1. Electrolisis.....	10
1.6.2. Co-precipitación.....	10
1.6.3. Intercambio iónico.....	11
1.6.4. Descomposición térmica.....	11
1.7 Tecnicas electroquímicas.....	12
1.7.1. Voltametría cíclica.....	12
1.7.2. Cronoamperometría.....	13
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.....	14
2.1. Electrocatalizadores empleados en la reacción de oxidación de metanol.....	14

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Funcionalización de nanotubos de carbono.....	22
3.2. Síntesis de Nanoestructuras por descomposición térmica.....	23
3.3. Caracterización estructural y morfológica.....	25
3.3.1. Difracción de rayos X (DR-X).....	25
3.3.2. Microscopia Electronica de Barrido (MEB).....	25
3.3.3. FT-IR.....	26
3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos (XPS).....	26
3.3.5. Espectroscopia RAMAN.....	26
3.4. Evaluación electrocatalítica.....	26
3.4.1. Preparación de tinta para electrodo de trabajo.....	26
3.4.2. Sistema para la evaluación electroquímica.....	27
3.4.3. Voltametría cíclica.....	28
3.4.4. Cronoamperometría.....	28
3.4.5. Electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS).....	28
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
4.1. RAMAN.....	30
4.2. Funcionalización.....	31
4.3. Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan.....	32
4.4. Evaluación electrocatalítica.....	36
4.4.1. Reacción de oxidación de Metanol sobre nanoestructuras Pt/C-Vulcan.....	42
4.4.2. Reacción de oxidación de Metanol sobre nanoestructuras Pt/f-NTC.....	44

4.4.3. Reacción de oxidación de Metanol sobre Etek comercial.....	42
4.4.4. Reacción de oxidación de metanol: acoplamiento a la espectroscopia de masas..	50
CONCLUSIONES.....	55
REFERENCIAS.....	56

Resumen

En la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan, así mismo, la evaluación de sus propiedades electrocatalíticas en la reacción de oxidación de metanol (ROM).

La síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan se llevó a cabo mediante el método de descomposición térmica. El método de descomposición térmica consiste en dos etapas. En la primera etapa, una mezcla del precursor de platino (acetil acetato de platino) y el soporte de carbono se calientan a 180 °C durante 10 min. Esta mezcla se colocó dentro del tubo con membrana porosa que a su vez está dentro del reactor a una presión de 3-5 torr. En la segunda etapa, el tubo de cuarzo con membrana porosa, es reubicado dentro del reactor en una zona donde la temperatura es de 400 °C. Se introduce gas argón con un flujo de 100 cm³/min. y el tubo de cuarzo se mantiene ahí por 10 min.

Las nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan se caracterizaron estructural, morfológica y químicamente mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, FT-IR, XPS y Espectroscopia RAMAN.

Las propiedades electroquímicas de las nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan en la ROM se evaluó mediante Voltametría Cíclica, Cronoamperometría y DEMS. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, la cual consta de un electrodo de referencia de Ag/AgCl, una barra de carbón vítreo como contraelectrodo y como electrodo de trabajo el material de estudio (Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan). En el caso del DEMS se empleó una celda convencional típica, un electrodo de hidrogeno (RHE) preparado con un electrolito H₂SO₄ 0.5 M como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. El electrolito empleado para la activación del material de estudio fue una solución H₂SO₄ 0.5M, para la ROM se empleó un electrolito H₂SO₄ 0.5M y diferentes concentraciones de CH₃OH (0.001, 0.01, 0.1 y 1M).

Los resultados indican que las nanoestructuras Pt/f-NTC presentan un mejor carácter catalítico en la ROM que las nanoestructuras Pt/C-Vulcan obtenidas de igual forma por descomposición térmica. Las nanoestructuras Pt/f-NTC exhiben 6 veces mayor actividad catalítica en la ROM que los materiales Pt/C-Vulcan y Etek comercial. El mejor desempeño podría estar asociado a la mayor conductividad eléctrica del soporte y/o a una más favorable interacción metal/soporte para la ROM

Abstract

In the present investigation was carried out the synthesis of Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan nanostructures, likewise, the evaluation of their electrocatalytic properties for the methanol oxidation reaction (MOR).

The synthesis of Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan nanostructures was carried out by the thermal decomposition method. The thermal decomposition method involves two stages: in the first stage, the carbon support (carbon nanotubes, carbon Vulcan) is impregnated with the sublimated vapour of the metalorganic precursor in a reactor under vacuum at 180 °C. In the second stage, the temperature is increased to 400 °C to cause thermal decomposition of the sublimated precursor and promote the formation of nanoparticles over the surface of the carbon support. Acetylacetonate was used as platinum precursor ($C_{10}H_{14}O_4Pt$), Ar as flowing gas and the reaction was carried out in a tubular reactor.

The Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan nanostructures were structural, morphological and chemically characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, FTIR, XPS and Raman spectroscopy.

The electrochemical properties of Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan nanostructures in MOR were evaluated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and DEMS. An electrochemical cell of three electrodes was used, an electrode of Ag/AgCl as reference, a glassy carbon rod as counter electrode and as the working electrode our study material (Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan). In the case of DEMS, a conventional cell was used, a reference hydrogen electrode (RHE) was prepared with 0.5 M H_2SO_4 electrolyte and a platinum wire as counter electrode was used. The electrolyte employed for activation of our study material was a 0.5M H_2SO_4 solution, for MOR an electrolyte of 0.5M H_2SO_4 and CH_3OH with different concentrations (0.001,0.01,0.1 and 1M) was employed.

The results indicate that Pt/f-NTC nanostructures have a better catalytic nature in MOR than Pt/C-Vulcan nanostructures obtained by thermal decomposition. The Pt/f-NTC exhibit a catalytic activity 6 times higher in MOR than Pt/C-Vulcan materials and commercial Etek. The improved performance could be associated with the highest electrical conductivity of the support and/or a more favorable metal/support interaction for MOR.

Lista de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de alcoholes (condiciones estándar)	2
2.1	Materiales utilizados anteriormente como fase activa y soporte	14
2.2	Materiales utilizados actualmente como fase activa y soporte	15
3.1	Relación en peso nominal y estequiometrico de síntesis	24
3.2	Condiciones de depósito de NPMs/Soporte	25
4.1	Tabla de potenciales iniciales, máximos e intensidad de corriente máxima	50

Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Esquema de una celda combustible	1
1.2	Celda de combustible de metanol directo	3
1.3	Nanotubos de carbono	5
1.4	Tipos de quiralidades en un NTC (a) armchair (b) zigzag y (c) chiral	5
1.5	Tipos de funcionalización de nanotubos de carbono	7
1.6	Grupos funcionales que contienen oxígeno, formados en la superficie de nanotubos de carbono mediante tratamiento con ácidos concentrados	8
1.7	Deposición de NPMs sobre la superficie de NTC	9
1.8	Métodos de incorporación de NPMs	10
1.9	Etapas del proceso de descomposición térmica	12
1.10	Barrido de potencial cíclico (a) y la respuesta característica i-E (b) debida a la perturbación aplicada	13
2.1	(a) NTC por método de descarga de arco y (b) NTC impregnados con Pt	16
2.2	A) Pt-Ru/C-Vulcan y B) Pt-Ru/NTC	17
2.3	Cronoamperometría. (1) Pt-Ru-Ni/NTC y (2) Pt-Ru/NT	18
2.4	Voltametría cíclica comparativa de los materiales Pt-Ru/C-Vulcan, Pt-Ru/NTC y Pt-Ru/GNF	19
2.5	Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol de los materiales Pt/NTC y Pt/IrO ₂ /NTC	20
3.1	Diagrama de bloques del desarrollo experimental	22
3.2	A Reactor CVD y B Reactor de cuarzo con membrana porosa	23
3.3	Sistema para la evaluación electroquímica con celda de tres electrodos	27
3.4	Equipo DEMS	29

4.1	Espectro RAMAN de NTC sin funcionalizar y funcionalizados	30
4.2	Patrones de FTIR-AR de NTC en su estado inicial y su consecuente funcionalización	31
4.3	Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt/f-NTC obtenidas por el método de descomposición térmica comparados con NTC en su estado inicial	32
4.4	Imágenes de MEB de A) NTC no funcionalizados y B) NTC funcionalizados, ambos con partículas de Pt	33
4.5	Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan obtenidas por el método de descomposición térmica comparados con C-Vulcan en su estado inicial	34
4.6	Patrones de DR-X de Pt/C-Vulcan (Etek comercial), Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC	35
4.7	Curvas VC para las nanoestructuras Pt/NTC, en H ₂ SO ₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs ⁻¹	36
4.8	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/NTC (sin funcionalizar)	37
4.9	Curvas VC para las nanoestructuras Pt/f-NTC, en H ₂ SO ₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs ⁻¹	38
4.10	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/f-NTC	38
4.11	Curvas VC para las nanoestructuras Pt/C-Vulcan, en H ₂ SO ₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs ⁻¹ .	39
4.12	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/f-NTC	40
4.13	Curvas VC comparativas para las nanoestructuras Pt10/C-Vulcan, Pt10/C-Vulcan (Etek comercial) y Pt10/f-NTC, en H ₂ SO ₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs ⁻¹	41
4.14	Imágenes de MEB comparativas de las nanoestructuras Pt/f-NTC	41
4.15	Voltametrías Cíclicas (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones en las nanoestructuras Pt/f-NTC	43
4.16	Voltametría Cíclica (VC) comparativa de la reacción de oxidación de metanol 1M de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan	44

4.17	Voltametrías Cíclicas (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones en las nanoestructuras Pt/f-NTC	45
4.18	Voltametría Cíclica (VC) comparativa de la reacción de oxidación de metanol 1M de las nanoestructuras Pt/f-NTC	46
4.19	A) Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones del Etek comercial (10% Pt) y B) Comparación con los materiales obtenidos por descomposición térmica (10% Pt)	47
4.20	Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (5% Pt)	48
4.21	Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan comercial, Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (10% Pt)	49
4.22	Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (20% Pt)	49
4.23	Curva VC (DEMS) para la nanoestructura Pt ₂₀ /f-NTC, en H ₂ SO ₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs ⁻¹	51
4.24	A) Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol a 2M de la nanoestructura Pt ₂₀ /f-NTC a 1mV/s ⁻¹ y B) VC con respecto al tiempo	52
4.25	Cronoamperometría de la nanoestructura Pt ₂₀ /f-NTC en metanol a 2M	53
4.26	Espectros de masas correspondiente a la producción de monóxido de carbono (m/z=28, [CO] ⁺) y dióxido de carbono (m/z=44, [CO ₂] ⁺) de la nanoestructura Pt ₂₀ /f-NTC a 1mV/s ⁻¹	54

Introducción

La reacción de oxidación de metanol (ROM) desempeña un papel importante en la ciencia y la electroquímica, ya que interviene en varias aplicaciones de interés científico y tecnológico. Por ejemplo, en la integración de celdas de combustible de metanol.

En la actualidad, con la crisis energética y con los problemas ambientales las pilas de combustible son un importante recurso para obtener energía. Una pila de combustible convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Para ello, es necesario un suministro continuo de combustible y un oxidante que permita, mediante reacciones electroquímicas redox, la transformación de la energía química suministrada por las especies en energía eléctrica.

La reacción básica en la pila de combustible es la combinación de hidrógeno y oxígeno para formar agua y energía eléctrica. Alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol, pueden utilizarse como combustible en las pilas de alcohol (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFCs). El metanol es renovable, tiene alta densidad energética, es fácil de almacenar y transportar.

El uso de materiales nanoestructurados en muchas áreas de la tecnología ha ido en aumento. El análisis de la literatura indica que las aleaciones nanoestructuradas Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Sn, Pt-Ni [1] así como el Pt por sí solo, son los catalizadores que más se han utilizado para la oxidación de metanol en celdas de combustible. La literatura también indica el uso de materiales soporte base carbono, como es el carbón Vulcan [2], el cual es un carbón comercial para aplicaciones de descarga electrostática (ESD). Los materiales soporte ayudan a la dispersión de la fase catalíticamente activa. Entre las propiedades por las que destaca el carbón Vulcan son: alta superficie específica y alta conductividad eléctrica, que permiten su empleo como soporte catalítico. Otros materiales soporte utilizados más recientemente son los nanotubos de carbono (NTC) [3]. Estos nuevos materiales proveen grandes posibilidades a futuro, ya que sus propiedades eléctricas son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas. La conductividad eléctrica de los NTC se incrementa con el depósito de metales nobles en la superficie de éstos [4].

Actualmente se siguen utilizando aleaciones nanoestructuradas de Pt-Ru [5] así como uno nuevo que involucra Pt-Au [6]; el Au es un material que posee alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación, pero su costo es alto, por lo que su uso es limitado. El Pt por sí solo se sigue usando como electrodo de trabajo debido a su alta actividad catalítica [7]. El carbón Vulcan presenta un caso similar al Pt, ya que su comercialización ha ido en aumento, se utiliza como material soporte o de referencia en las investigaciones relacionadas con electrocatalizadores pero tiende a corroerse, lo cual es una desventaja [5, 30].

Los NTC por su parte, siguen siendo estudiados como material soporte [7], aunque su comercialización no es común hoy en día. Para la obtención de éstos, varios son los métodos que existen, siendo los más comunes descarga por arco, electrolisis y CVD. Los NTC se someten comúnmente a un tratamiento de funcionalización, para incrementar su reactividad química y poder incorporar algunas moléculas en la superficie de los nanotubos [14].

Dentro de las técnicas para incorporar partículas metálicas sobre NTC, se encuentra el método de descomposición térmica. Este método ha reportado una alta dispersión de las partículas metálicas y tamaños de partícula menores a 2.5nm [9]. Estas características lo hacen especialmente ventajoso al compararlo con otras técnicas de incorporación de partículas.

Tomando en consideración lo antes expuesto, los objetivos de esta investigación son los siguientes:

- Explorar la técnica de descomposición térmica para sintetizar nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los materiales Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan, así mismo, el Etek comercial, en la reacción de oxidación de metanol.
- Relacionar las características estructurales y morfológicas con su desempeño electroquímico de las nanoestructuras Pt/f-NTC con respecto al Pt/C-Vulcan sintetizado y el Pt/C-Vulcan Etek comercial.

Capítulo 1. Generalidades

1.1. Celdas combustible

La estructura básica de una celda de combustible consiste en dos electrodos porosos separados por un electrolito. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de una celda de combustible con las direcciones relativas de los reactivos, productos e iones del sistema. En una celda típica el combustible se alimenta en el ánodo y el oxidante en el cátodo, ambos en forma continua. Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en los electrodos en forma simultánea, generándose una corriente eléctrica. Las especies iónicas y su dirección de transporte pueden ser diferentes, dependiendo del combustible y el oxidante empleados, influyendo sobre el comportamiento de la celda y sus productos de reacción.

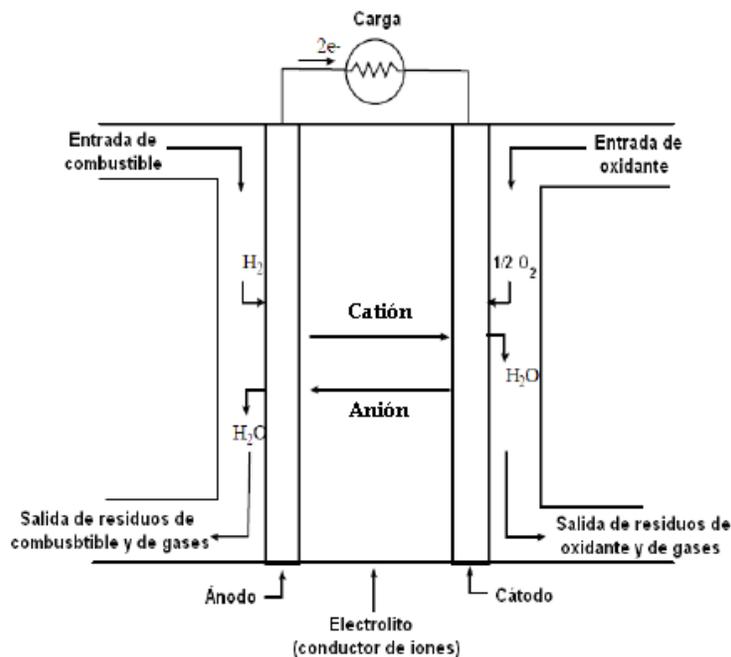


Figura 1.1. Esquema de una celda combustible.

Teóricamente, cualquier sustancia capaz de sufrir una oxidación química puede usarse como combustible en el ánodo y similarmente cualquier sustancia que pueda reducirse a suficiente velocidad puede emplearse como oxidante en el cátodo.

Para la mayoría de las aplicaciones prácticas, el hidrógeno se selecciona como combustible, principalmente por su alta densidad de energía almacenada y su obtención a partir de gas natural o bien por medio de electrólisis del agua usando fuentes naturales de energía, como pueden ser la eólica, solar, hidroeléctrica, etc. El oxidante más común es el oxígeno, el cual se puede obtener del aire y almacenar fácilmente.

1.1.1. Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Los alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol, pueden utilizarse en las pilas de combustible de alcohol (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFCs; Tabla 1.1). El metanol es líquido, renovable, tiene alta densidad energética, fácil de almacenar y transportar.

Tabla 1.1. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de alcoholes (condiciones estándar) [10]

Combustible	ΔG kJ mol ⁻¹	E° V	E_{fem} V	ΔG kJ mol ⁻¹	W_e kWh kg ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ϵ
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.01	-1367.9	0.970
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.3	0.971
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

En estas celdas se usa una membrana de polímero como electrolito. En las celdas DMFC el catalizador del ánodo obtiene el hidrógeno (protón) del metanol líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible. La eficiencia se espera sea de alrededor del 40% en este tipo de celdas de combustible, las cuales típicamente operan a temperatura entre 50-100 °C (Figura 1.2). Este es un intervalo de temperaturas relativamente bajo, lo que hace a este tipo de celda atractiva para aplicaciones desde muy pequeñas hasta tamaños medios, por ejemplo en laptops y teléfonos celulares.

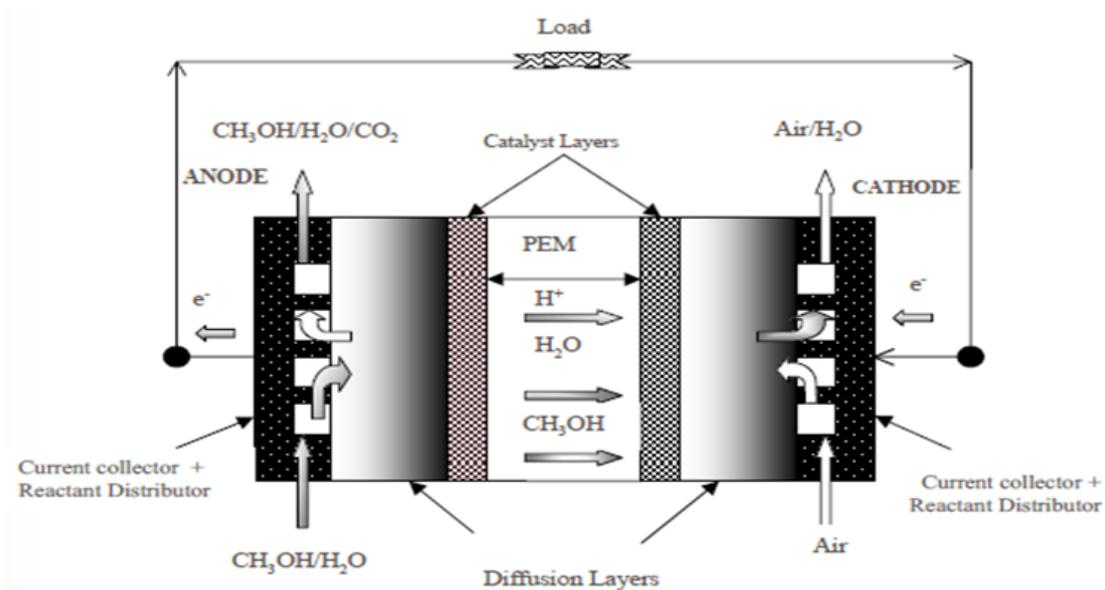
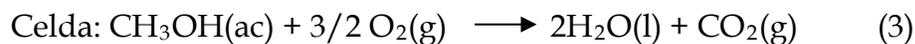
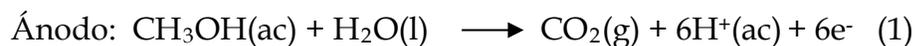


Figura 1.2. Celda de combustible de metanol directo.

Pueden obtenerse mayores eficiencias incrementando la temperatura. Sin embargo, un problema serio, es el permeado del combustible desde el ánodo hacia el cátodo sin generar electricidad.

Las reacciones que se llevan a cabo en dicha celda son las siguientes:



1.2. Electrocatalizadores

La catálisis se ha aplicado en química para designar el aumento o disminución de la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La catálisis en sistemas electroquímicos se llama electrocatálisis.

Esta puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatalisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz

electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). Esto demuestra claramente que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas industrias.

Existen tres parámetros que determinan la eficiencia de un catalizador: la actividad, la selectividad y la estabilidad.

Actividad: Esta determina en cuantos órdenes de magnitud puede un determinado catalizador incrementar la velocidad de una reacción. Se habla de una fase activa que tiene que entrar en contacto con los reactivos. Para que esto ocurra el catalizador debe estar bien disperso para maximizar de esta manera su área de contacto con los reactivos. Usualmente se usa un material de soporte sobre el que se pone el catalizador para obtener una máxima dispersión. A veces aunque un material es suficientemente activo, mejora su actividad en presencia de otra sustancia, llamada promotor.

Selectividad: Esta implica que un catalizador es capaz de llevar a cabo una reacción a productos determinados, ya que normalmente existen otros caminos de reacción que pueden llevar a productos secundarios, por lo que se trata de tener un catalizador selectivo.

Estabilidad: Determina la vida útil de un catalizador en las condiciones de reacción. Las maneras en que un catalizador pierde estabilidad pueden ser diversas, pero las más comunes son el desgaste químico, mecánico o la adsorción de impurezas y venenos que son compuestos que suprimen la actividad catalítica.

1.3. Nanotubos de carbono

El soporte juega un papel importante en el desempeño de un catalizador. Las características que se requieren de un soporte para un electrocatalizador son tipo de estructura y buena conductividad eléctrica.

En cuanto a la estructura de los nanotubos de carbono, estos pueden ser abiertos o cerrados. Los nanotubos también pueden ser de monocapa (SWCNTs) o multipared (MWCNTs) como se muestra en la Figura 1.3.

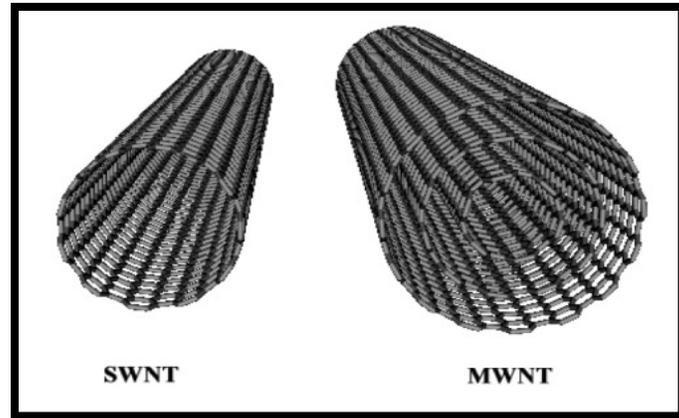


Figura 1.3. Nanotubos de carbono.

Los NTC de multipared están compuestos básicamente por paredes simples concéntricas. La separación entre ellas es casi igual a la que existe entre las capas de grafito natural [11].

En estas estructuras más complejas, los NTC de pared simple forman los NTC de multipared y pueden tener diferentes longitudes y quiralidades (Figura 1.4). La longitud de los NTC de multipared es de decenas de nanómetros.

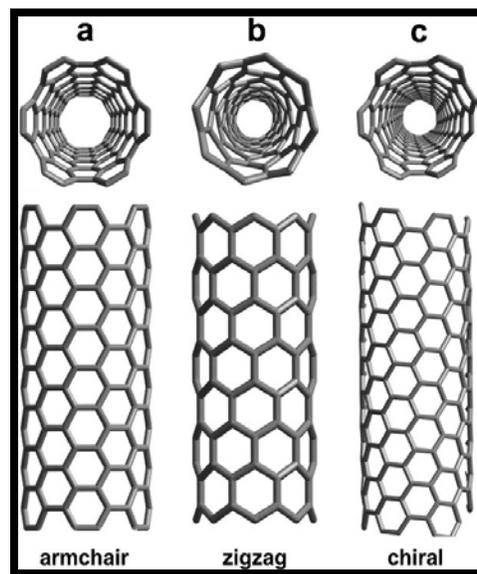


Figura 1.4. Tipos de quiralidades en un NTC (a) armchair (b) zigzag y (c) chiral.

En muchas de las aplicaciones de nanotubos se emplean MWCNTs, debido a que son más fáciles de producir a un precio razonable, respecto a los de pared simple.

1.3.1. Propiedades de los NTC

Las excepcionales propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y ópticas de los nanotubos de carbono permiten utilizarlos en multitud de aplicaciones, por lo que pueden ser la base para la formación de nuevos materiales.

Mecánicas. Los NTC poseen excelentes propiedades mecánicas: alta tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, aunque hay que aplicar grandes esfuerzos para deformarlos. Son además muy ligeros. Los nuevos materiales compuestos que incorporan nanotubos de carbono pueden exhibir una o varias de estas características, siendo así aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales.

Eléctricas. Los NTC son capaces de conducir la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los cables de cobre tradicionales (10^9 A/cm²). Otros NTC son semiconductores por lo que se piensa en ellos como posibles sustitutos del silicio en la electrónica del futuro. Además, los NTC son emisores de campo, tienen propiedades optoelectrónicas, etc.

Los materiales compuestos de NTC se pueden utilizar para construir electrodos utilizando eficazmente la gran área superficial específica (500-1500 m²/g) y elevada conductividad que poseen. Además de otras aplicaciones como pilas, celdas de almacenamiento de energía, sensores, condensadores y diodos emisores de luz.

Ópticas. Los NTC producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja. Estas propiedades se transfieren a los compuestos de los que forman parte pudiendo conseguir en ellos múltiples efectos ópticos.

Químicas. Los NTC son polímeros de carbono puro, y como tales poseen la riqueza de la química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas tanto en sus paredes como en los extremos, lo que provoca un cambio en sus propiedades. En el caso de acoplar estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico éste facilitaría el transporte de electrones entre ellas, lo cual abre un amplio horizonte de posibilidades para nuevas aplicaciones tecnológicas.

Térmicas. Además de ser muy estables a altas temperaturas, presentan una altísima conductividad térmica (superior a la del diamante) en la dirección del eje. Sin embargo, si se les aplica calor en dirección perpendicular al eje, lo reflejan. Así

se pueden desarrollar materiales con alta conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra, según la alineación de los NTC.

1.4. Funcionalización de los nanotubos de carbono

La funcionalización de nanotubos de carbono es un área en crecimiento dentro del campo de la nanotecnología que tiene como objetivo incrementar la afinidad de los tubos y mejorar su reactividad química al incorporar otras moléculas a la estructura de los nanotubos.

Para llevar a cabo lo anterior, se han empleado diversas técnicas las cuales pueden agruparse en dos categorías: funcionalización no-covalente y covalente [12-13] como se ilustra en la Figura 1.5.

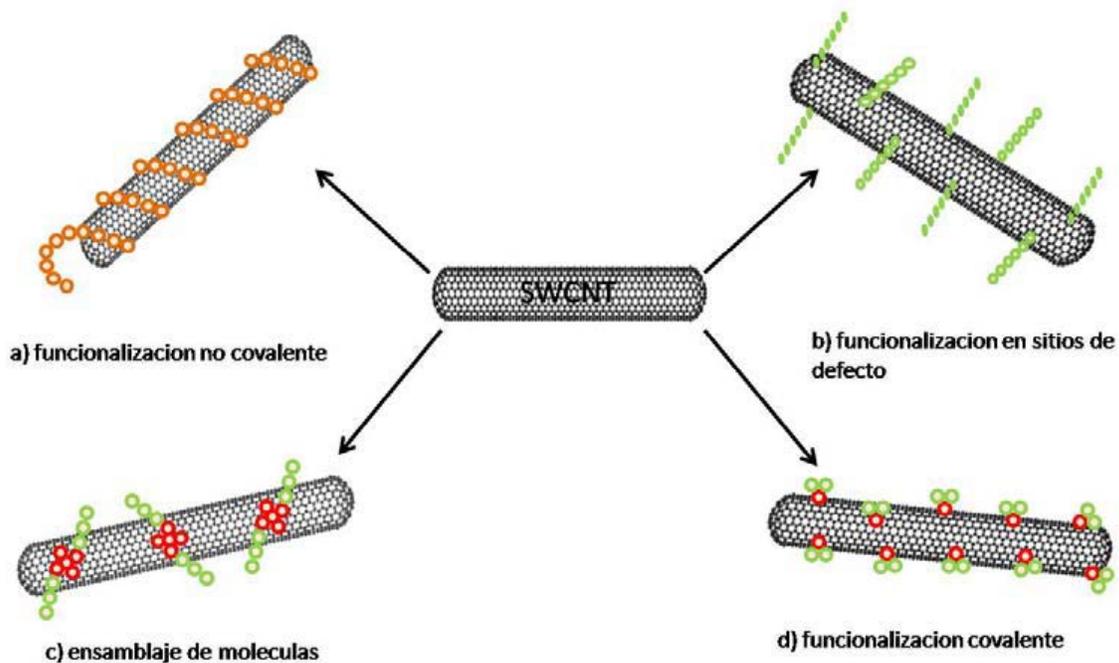


Figura 1.5. Tipos de funcionalización de nanotubos de carbono.

Funcionalización covalente.

La incorporación de grupos funcionales covalentemente unidos a la superficie de los nanotubos de carbono ha permitido incrementar la afinidad de este tipo de nanoestructuras con otros materiales, ya que, una vez incorporado el grupo funcional, es susceptible de ser transformado en otro grupo funcional a través de subsecuentes reacciones químicas (derivación química) [14]. Hasta el momento, ha

sido difícil tener un control adecuado de la cantidad y posición de estos grupos funcionales sobre el nanotubo.

Por otro lado, se ha demostrado que para formar un enlace covalente se requiere la ruptura de enlaces en las paredes de los nanotubos bajo condiciones de reacción drásticas como las empleadas en la purificación mediante ácidos concentrados. Lo anterior puede causar un daño permanente en las paredes del nanotubo y disminuir su desempeño en las aplicaciones en que sean empleados.

La funcionalización covalente de nanotubos de carbono ha permitido formar una variedad de grupos funcionales, a través de reacciones de derivación un grupo funcional de tipo ácido carboxílico (-COOH) puede ser convertido en amida (-CONH), éster (-COOCH) o tiol (-CH-SH). El tratamiento de nanotubos de carbono con especies reactivas derivadas del cloro, flúor y bromo (halogenación) ha mostrado ser un procedimiento útil para la funcionalización covalente de nanotubos de carbono [14] (Figura 1.6).

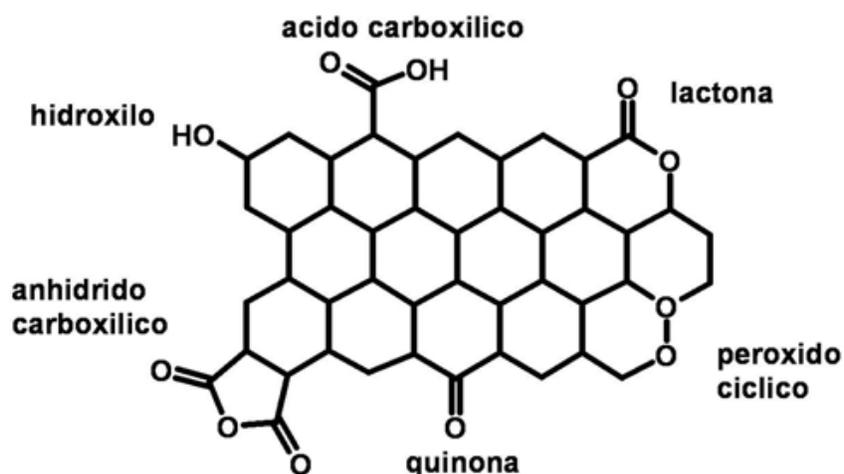


Figura 1.6. Grupos funcionales que contienen oxígeno, formados en la superficie de nanotubos de carbono mediante tratamiento con ácidos concentrados.

1.5. Nanoestructuras, Nanopartículas Metálicas /NTC

Los NTC son materiales versátiles que exhiben diferentes propiedades que dan lugar a respuestas alternativas para diferentes requerimientos, aunado a las excepcionales propiedades que poseen las nanopartículas metálicas (NPMs) hace que la combinación de propiedades de estos materiales nos lleve a un nuevo tipo de material con características específicas aplicables a dispositivos sensoriales, catálisis heterogénea, celdas de combustible y electrocatálisis, almacenamiento de

gases, biosensores, etc. Además estudios realizados [4] han demostrado que la conductividad eléctrica de los NTC se incrementa con la deposición de metales nobles en la superficie de los NTC (Figura 1.7).

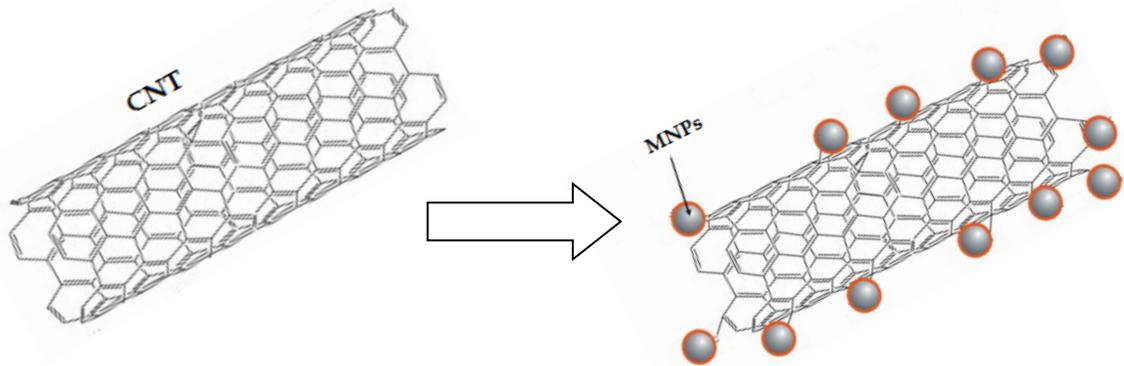


Figura 1.7. Deposición de NPMs sobre la superficie de NTC.

1.6 Métodos de incorporación de nanopartículas metálicas sobre NTC

Numerosos métodos de incorporación de partículas metálicas han sido reportados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras NPMs/NTC. Cada uno de ellos provee de diferentes grados de control en el tamaño y distribución de las NPMs sobre la superficie de los NTC. Estos métodos pueden dividirse en dos categorías: métodos físicos; sputtering, irradiación de electrones, evaporación y métodos químicos; electrólisis, co-precipitación, intercambio iónico e impregnación en fase vapor (IFV) a partir del método CVD (deposición química de vapor) (Figura 1.8).

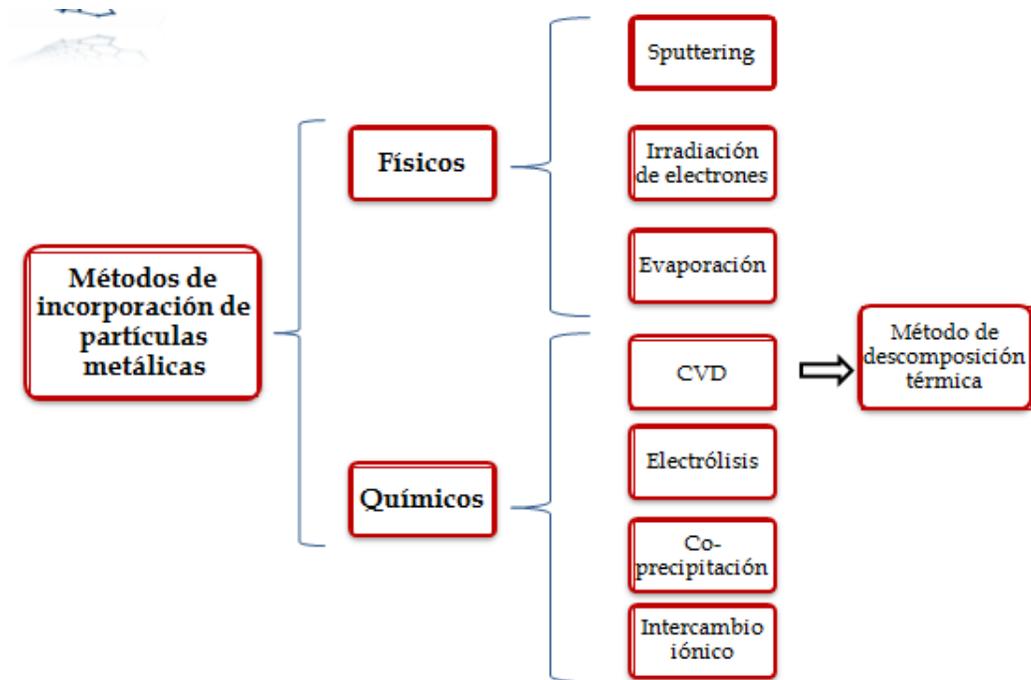


Figura 1.8. Métodos de incorporación de NPMs.

1.6.1. Electrolisis

Este es un proceso de uso limitado debido al hecho de que los iones metálicos pueden ser transformados a nanopartículas metálicas sobre NTC utilizados como soporte solamente cuando el potencial redox de los iones metálicos es más alto que el de los NTC. Debido a lo anterior algunos metales como Cu y Ag no pueden ser depositados sobre NTC por esta técnica.

1.6.2. Co-precipitación

En este procedimiento, las soluciones que contienen la sal metálica se ponen en contacto con una base bajo agitación, con el fin de precipitar en forma de hidróxidos o carbonatos.

La selección de sales y álcalis depende principalmente del costo de los mismos, la solubilidad del solvente (agua) y lo más importante, que la introducción de componentes que causen efectos negativos en el catalizador sea nula.

Los álcalis Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos pueden ser utilizados con agentes precipitadores, sin embargo, hidróxido de amonio es usualmente preferido, debido a la ausencia de cationes de residuo.

Al emplear este método se deben controlar muchas variables como son: la eficiencia de mezclado, orden de adición de las diferentes soluciones a utilizar, la temperatura, el tiempo de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado.

1.6.3. Intercambio iónico

La técnica de intercambio iónico consiste en colocar en contacto el material soporte con una solución del precursor metálico usado normalmente bajo la forma de complejo amino, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado.

El intercambio iónico que resulta del reemplazo de los cationes de compensación, estos cationes se encuentran distribuidos a través de la estructura intercrystalina, produce una mejor dispersión del metal comparada con el método de impregnación, sin embargo, presenta grandes limitaciones en cuanto a la adición del metal, siendo este el parámetro limitante. Las variables más importantes para este método son: Tipo y concentración del metal precursor, pH de la solución acuosa, tipo de soporte, su punto isoelectrico y la evolución del pH en la polarización de la superficie del soporte.

1.6.4. Descomposición térmica

El proceso de descomposición termica consiste básicamente en una modificación de la técnica de CVD, en la cual existen dos etapas principales: en la primera etapa el soporte de carbono (nanotubos de carbono, carbón Vulcan) es impregnado con vapores del precursor metalorgánico sublimado dentro de un reactor en vacío. En la segunda etapa la temperatura es incrementada para provocar la descomposición térmica del precursor sublimado y promover la formación de nano partículas en la superficie del soporte. Este método ha reportado una alta dispersión de las partículas metálicas y tamaños de partícula menores a 2.5nm [9]. Estas características lo hacen especial al compararlo con otras técnicas de incorporación de partículas.

En general, la morfología y estructura del depósito dependen de diferentes variables que ocurren en el proceso de descomposición térmica, como son: las reacciones, velocidad del depósito, transporte de masa, temperatura de depósito y presión dentro del reactor (Figura 1.9).

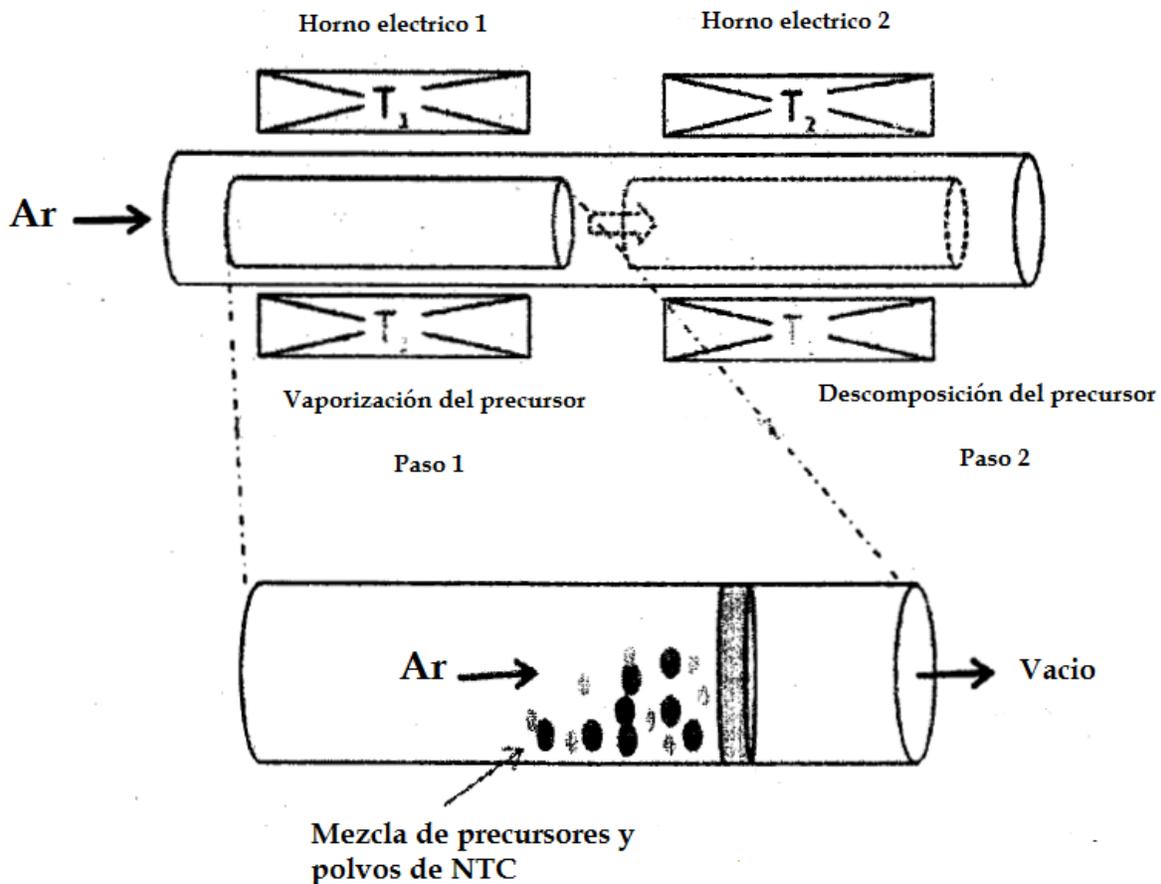


Figura 1.9. Etapas del proceso de descomposición térmica.

1.7. Técnicas electroquímicas

1.7.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es la técnica electro-analítica más eficiente y versátil para el estudio de mecanismos de reacción en la interfaz electrodo-electrolito, y suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico.

Constituye una extensión lógica de la voltametría lineal, realizándose una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo se aplica al electrodo una señal de excitación triangular, en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial E_i hasta alcanzar un valor E_λ potencial de inversión, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f [21-22].

Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo (E_f), este puede continuarse realizando ciclos sucesivos, lo que justifica que se le llame como "Voltametría cíclica".

En los barridos de potencial se fijan dos valores de potencial (E_1 y E_2) a una velocidad constante como lo muestra la Figura 1.10, en contraste con la voltimetría lineal, cuando el potencial alcanza a E_2 , el barrido se invierte a E_1 .

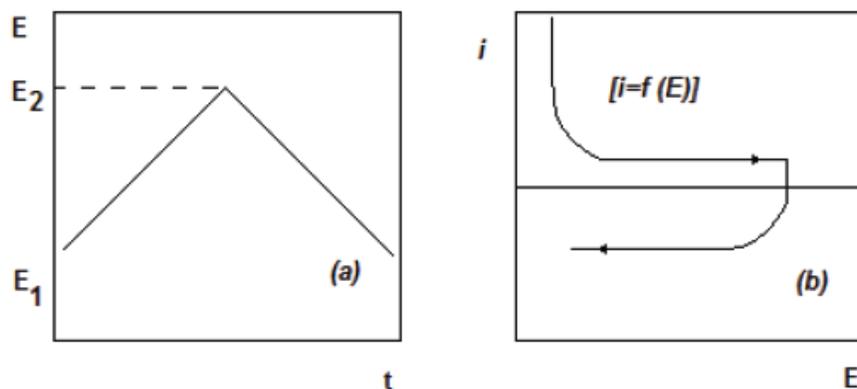


Figura 1.10. Barrido de potencial cíclico (a) y la respuesta característica i - E (b) debida a la perturbación aplicada.

1.7.2. Cronoamperometría

Mediante esta técnica se registra la variación de la corriente en función del tiempo durante la perturbación del sistema con un salto de potencial. Básicamente el experimento comienza de un potencial inicial donde no circula corriente en el sistema y se pasa instantáneamente a otro potencial donde la corriente corresponde al límite difusional y obedece la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5)$$

obteniéndose una corriente proporcional a la inversa de $t^{1/2}$.

Se observa que en el primer instante de aplicación del salto potencioestático, la concentración superficial de la especie reactiva se hace cero, produciéndose a partir de ese momento una variación del perfil de concentración en función del tiempo y en función de la distancia al electrodo [21-22].

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Electrocatalizadores empleados en la reacción de oxidación de metanol

El análisis de la literatura indica que las aleaciones nanoestructuradas Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Sn, Pt -Ni [1] así como el Pt por sí solo, son los catalizadores que más se han utilizado para la oxidación del metanol con pequeñas trazas de CO (derivado del metanol), en celdas de combustible. La literatura también indica el uso de materiales soporte base carbono, como es el carbón Vulcan [2], el cual es un carbón comercial para aplicaciones de descarga electrostática (ESD). Entre las propiedades por las que destaca son: alta superficie específica y alta conductividad eléctrica. Otro material soporte utilizado más recientemente son los nanotubos de carbono (NTC) [3]. Estos nuevos materiales proveen grandes posibilidades a futuro, ya que sus propiedades eléctricas son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas. La conductividad eléctrica de los NTC se incrementa con la deposición de metales nobles en la superficie de estos.

Tabla 2.1. Materiales utilizados anteriormente como fase activa y soporte.

Fase Activa	Soporte	Referencia
Pt	Carbón Vulcan	[1], [2]
Pt-Ru	NTC	[2], [3], [44], [45]
Pt-Rh		[3], [19]
Pt-Sn		[20], [30]
Pt-Ni		[25]
Pt-Co		[46]

Actualmente se siguen utilizando las aleaciones nanoestructuradas de Pt-Ru [5] así como uno nuevo que involucra Pt-Au [6], el Au es un material que posee alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación, pero su costo es alto, por lo que su uso es limitado. El Pt por sí solo se sigue usando como electrodo de trabajo o de referencia debido a su alta actividad [7]. El carbón Vulcan presenta un caso

similar al Pt, ya que su comercialización ha ido en aumento, se utiliza como material soporte o de referencia en las investigaciones relacionadas con electrocatalizadores [5].

Los NTC por su parte, siguen siendo estudiados como material soporte [7], ya que su comercialización no es común aun hoy en día, varios son los métodos que existen para la obtención de estos, siendo los más comunes descarga por arco, electrolisis y CVD. El uso de partículas de TiO₂ como material de incorporación sobre materiales base carbón es nuevo, ya que este es un material semiconductor y presenta buena estabilidad química [8].

Tabla 2.2. Materiales utilizados actualmente como fase activa y soporte.

Fase Activa	Soporte	Referencia
Pt-Au	TiO ₂ -C Vulcan	[5]
Pt-Ru	Carbón Vulcan	[6], [49]
Pt-IrO ₂	NTC-TiO ₂	[7], [37]
Pt-Ni	NTC	[8], [48]
Pt	NAC	[47]

Seol-Ah Lee y col. emplearon aleaciones base Pt (Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-W y Pt-Ni) como ánodo en la electrocatalisis de una celda de combustible base metanol. El método de obtención de dichas aleaciones fue mediante impregnación y coloidal, posteriormente se llevó a cabo un tratamiento térmico (recocido) y demás procedimientos complejos para obtener tamaños de partícula alrededor de 3-5nm. Este material presento alta densidad energética a bajas cargas de trabajo en comparación a un material soportado con carbón en la celda de combustible base metanol [1].

Wenzhen Li y col. estudiaron NTC como material de soporte y su aplicación en celdas combustible base metanol. El método que emplearon fue el de descarga de arco para la obtención de NTC y el uso de un polyol (Ethylen Glicol) para la impregnación de las partículas (Pt), obteniendo así Pt/NTC (Figura 2.1) y como referencia utilizaron carbón comercial Vulcan con partículas de platino (Pt/XC-72). Las pruebas que llevaron a cabo demuestran que los NTC resultan ser mejor

material soporte que el carbón convencional, ya que presentan características estructurales y químicas únicas, además de no presentar como es el caso del carbón Vulcan [2].

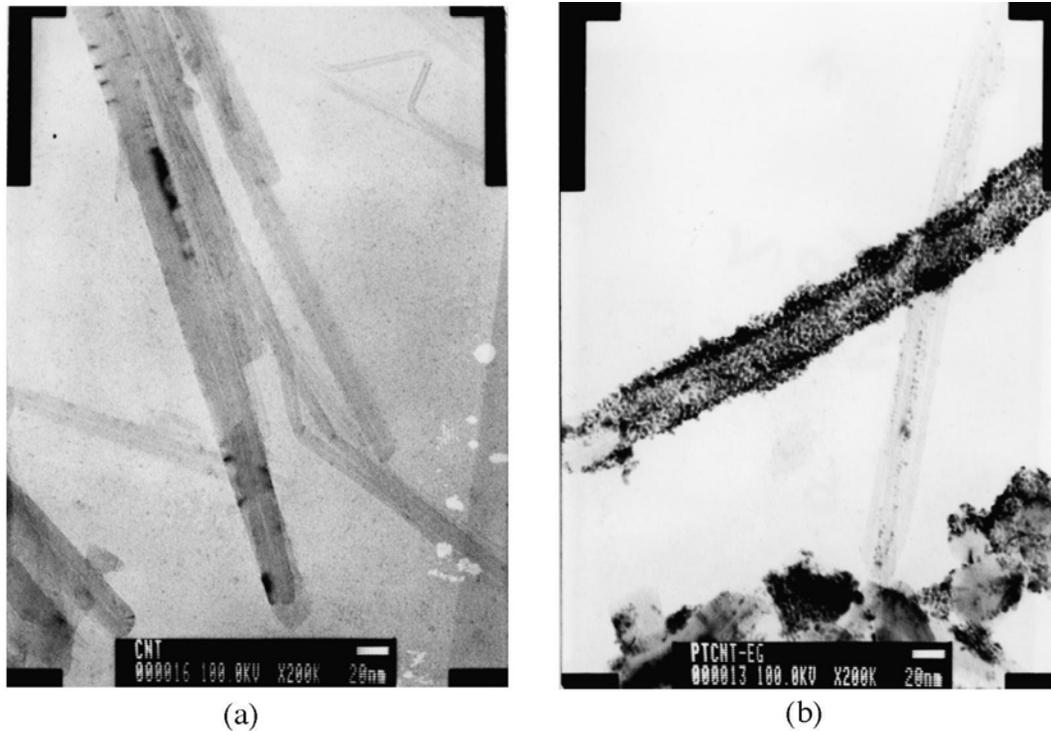


Figura 2.1. (a) NTC por método de descarga de arco y (b) NTC impregnados con Pt.

En un estudio posterior de Wenzhen Li y col. analizaron nanotubos de carbono de pared doble (DWCNTs), empleando de nueva cuenta un polyol para la impregnación de partículas metálicas (Pt-Ru), el cual demostró tener una alta actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol en pruebas de disco rotatorio y como ánodo en la celda de metanol. Se obtuvieron tamaños de partícula alrededor de 2-3nm [24].

J. Prabhuram y col. compararon el desempeño de Pt-Ru/NTC contra carbón comercial Vulcan XC-72. El método convencional para impregnar las partículas es mediante el polyol (NaBH_4), pero no se llega a una dispersión uniforme como en otros casos (Figura 2.2) [25].

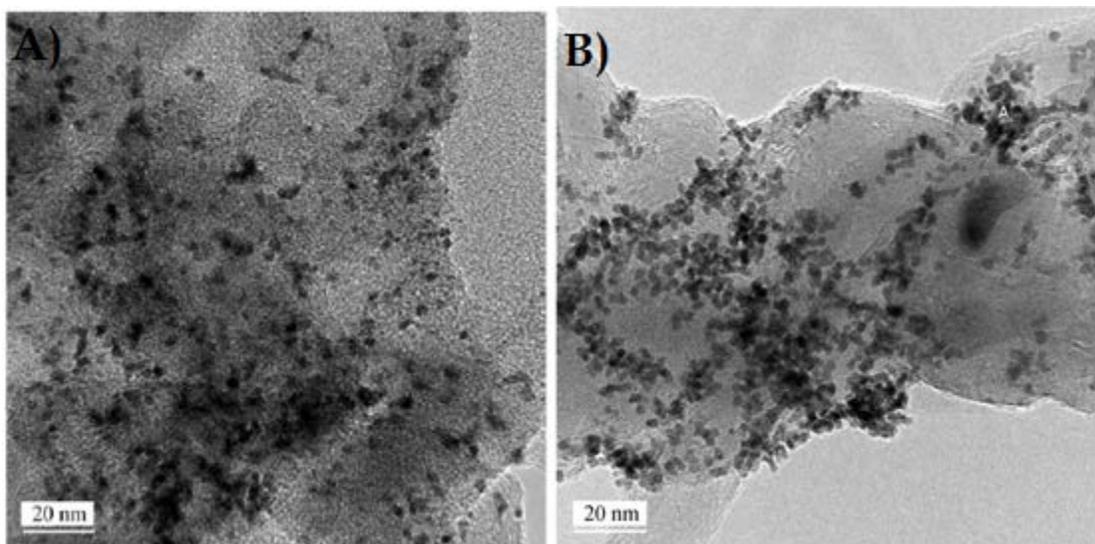


Figura 2.2. A) Pt-Ru/C-Vulcan y B) Pt-Ru/NTC

K. I. Hana y col. también estudiaron NTC como material de soporte. Los NTC usados son comerciales (Iljin Inc.), estos NTC primero fueron funcionalizados y después se impregnaron las partículas metálicas mediante el uso de un polyol (Ethylen Glicol), además de otros procesos complejos. El tamaño de partícula promedio obtenido es de 3nm, el estudio demuestra la importancia de los NTC funcionalizados, ya que con esto se obtiene un mayor área superficial para el deposito de partículas metálicas, pero este posteriormente decae debido al efecto negativo de la conductividad eléctrica [3].

Fei Ye y col. emplearon nanopartículas de Pt-Ru y además de la adición de Ni a esta material comúnmente usado, Pt-Ru-Ni, usando como soporte NTC, estos materiales fueron preparados mediante reducción química con NaBH_4 a temperatura ambiente. Obteniendo tamaños de partícula promedio de 4.8nm, empleando técnicas electroquímicas tales como impedancia, voltametría y cronoamperometría para su estudio (Figura 2.3). Estas pruebas demostraron que el material Pt-Ru-Ni/NTC tiene mejores propiedades que el Pt-Ru/NTC, esto se debió al Ni, el cual mejoró las propiedades de dicho material, siendo estas la estabilidad y actividad catalítica [26].

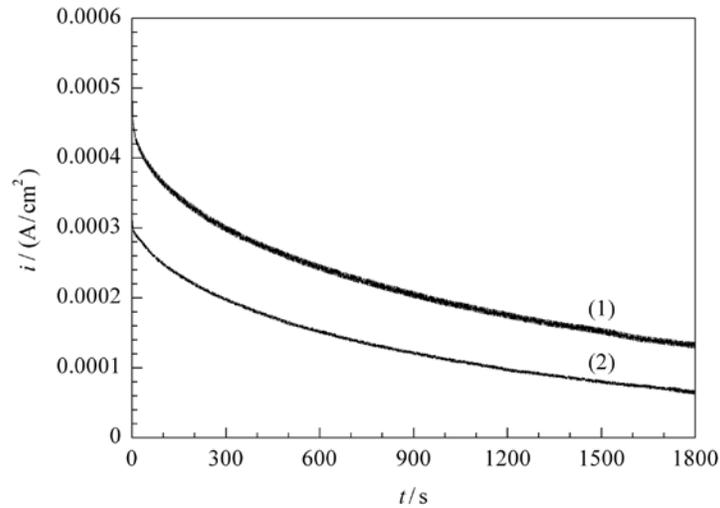


Figura 2.3. Cronoamperometría. (1) Pt-Ru-Ni/NTC y (2) Pt-Ru/NTC.

Alonso-Vante y col. realizaron un estudio comparativo entre Pt-Sn_{syn} soportado sobre carbón Vulcan y el material comercial Pt₃Sn Etek. La oxidación de metanol y adsorción de CO se llevó a cabo en medio ácido (H₂SO₄) para probar el desempeño de estos materiales de estudio. Empleando además electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS). Este estudio demuestra que bajo las mismas condiciones experimentales, el material sintetizado Pt-Sn_{syn} es menos sensitivo al envenenamiento por CO. Corroborando esto durante la oxidación de metanol mediante DEMS

S. Rojas y col. estudiaron el efecto de la adición de Co sobre la estructura Pt/NTC en la ROM mediante DEMS. Observaron que la eficiencia en la producción de CO₂ incrementa en el material Pt-Co/NTC comparado a su contraparte homogénea Pt/NTC, especialmente a potenciales por debajo de 0.55V. Sin embargo la corriente alcanzada durante la reacción de oxidación de metanol por el material bimetalico es menor al material monometalico. Esto se debe a que la adición de Co dificulta que haya suficientes espacios de Pt para la des hidrogenación de metanol [46].

Actualmente, Annuka Santasalo-Aarnio y col. han reportado como fase activa Pt-Ru y como material soporte diferentes compuestos base carbón como Vulcan, nanofibras de grafito y NTC, evaluando su desempeño en la oxidación de metanol de una celda electroquímica. Este estudio demuestra que las nanofibras de grafito (GNF) y los NTC son mejores soportes que el carbón Vulcan, teniendo como característica mayor densidad de corriente y mejor estabilidad química (Figura 2.4) [5].

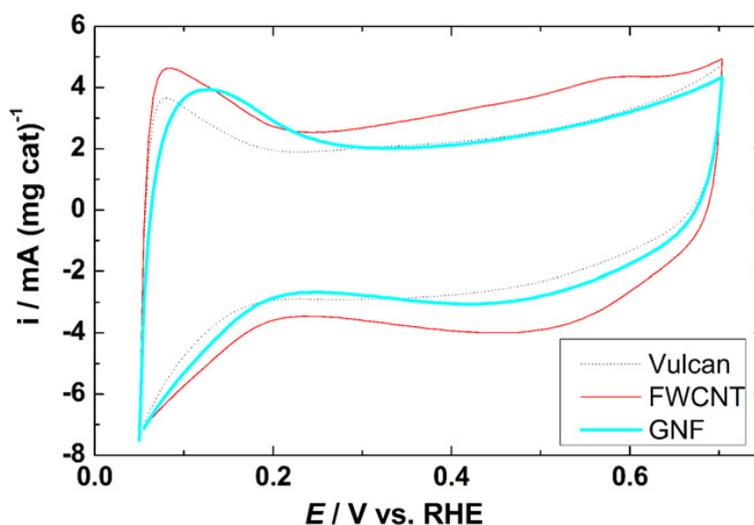


Figura 2.4. Voltametría cíclica comparativa de los materiales Pt-Ru/C-Vulcan, Pt-Ru/NTC y Pt-Ru/GNF

Chengxu Zhang y col. usaron como fase activa Pt y como materiales soporte NTC y nanofibras de carbono alineadas verticalmente (VACNF), se obtuvieron por medio de deposición química de vapor asistido por plasma. El método de impregnación de partículas fue mediante Sputtering. Las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica y cronoamperometría muestran que el material Pt/NTC tiene una mejor actividad catalítica que el material con nanofibras de carbono. Ya que la estructura de los NTC permite un transporte más rápido de electrones, el cual mejora la actividad electrocatalítica del material [7].

Qing Lv y col. mezclaron TiO_2 con materiales base carbono, carbón Vulcan y NTC, para posteriormente usar esta mezcla como material soporte e impregnarle partículas de Pt. Emplean voltametría cíclica y cronoamperometría para la evaluación electroquímica, mostrando que la adición de TiO_2 inhibe la aglomeración y corrosión de las partículas de Pt, además de facilitar la eliminación de CO [8].

Hongjuan Wang y col. emplearon como material soporte NTC funcionalizados y como fases activas Pt e IrO_2 formando un ánodo Pt/ IrO_2 /NTC el cual fue sintetizado a partir de un método de reducción de ethylen glycol evaluando su desempeño en catálisis en una celda combustible de metanol, empleando como material de referencia Pt/NTC, el cual también fue sintetizado por reducción de ethylen glycol. Las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica, CO-stripping y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) muestran que el material Pt/ IrO_2 /NTC exhibe una mayor actividad catalítica en la oxidación de metanol y una mejor tolerancia de CO a comparación del material de referencia Pt/NTC (Figura 2.5). Atribuyen el mejor rendimiento al material Pt/ IrO_2 /NTC por la adición de IrO_2 , ya que este mejora la dispersión de nanopartículas de Pt y disminuye la resistencia a la transferencia de carga en la oxidación de metanol [37].

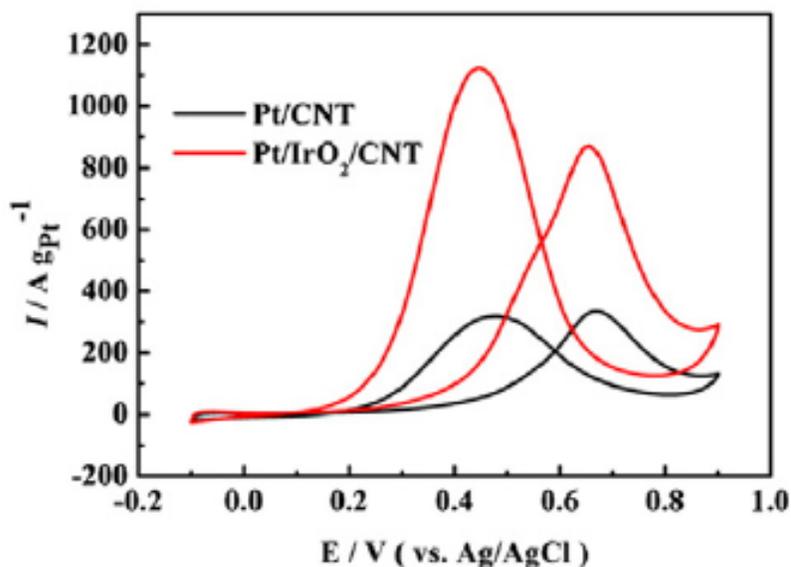


Figura 2.5. Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol de los materiales Pt/NTC y Pt/ IrO_2 /NTC.

Mingli Xu y col. emplearon nanotubos de carbón multipared (MWCNT) como material soporte y nanopartículas de Pt como fase activa, las cuales fueron sintetizadas por el método de irradiación ultravioleta, formando composites Pt/f₁-MWCNT. Al emplear la técnica de microscopia por infrarrojo revelan que los nanotubos de carbón multipared se encuentran funcionalizados. Las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica y cronoamperometría muestran que el material compuesto Pt/f₁-MWCNT presenta una alta actividad catalítica y una mejor estabilidad comparada contra un material comercial de Pt/C, en la electrocatálisis anódica de una celda combustible base metanol [38].

Mohamed Mohamedi sintetizo un electrodo a nano escala CNT/Pt₇₅Sn₂₅/SnO₂ para disminuir el potencial de oxidación de etanol. Los NTC fueron obtenidos por técnica CVD, el SnO₂ y el Pt₇₅Sn₂₅ fueron sintetizados por deposición laser por pulsos y deposición laser entrecruzado respectivamente. Descubriendo que la adición de SnO₂ al material Pt₇₅Sn₂₅ promueve significativamente la oxidación de etanol [39].

M. J. Lazaro y col. emplearon nanoalambres de carbono como material soporte y como fase activa Pt y Pt-Ru, contra su contraparte comercial Pt/C y Pt-Ru/C Etek. Analizando dichos materiales con la técnica DEMS. Este estudio muestra que al elegir el método adecuado de síntesis, mejores comportamientos electrocatalíticos pueden ser obtenidos hacia CO y oxidación de metanol al emplear nanoalambres de carbono como material soporte [47].

Michael Bron y col. utilizaron NTC funcionalizados como material soporte y como fase activa Pt-Ni. Obteniendo un tamaño de partícula dispersa alrededor de 2-3 nm, comparando con el material comercial Pt/C Etek, se muestra que los catalizadores sintetizados por método de polyol (Ethylen glycol como solvente) tienen una alta actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de metanol. Posteriormente llevaron un tratamiento de calentamiento al compuesto bimetálico (400° C), mostraron una superficie enriquecida de Pt y exhibió una baja actividad catalítica para la ROM, presentando una estabilidad en voltametría cíclica por 200 ciclos [48].

Johansson y col. empleando la Deposición Química de Películas como método de síntesis para el depósito disperso de nanopartículas Ru-Pt sobre NTC, variando los ciclos de depósito de las películas (5, 10 y 20). Este estudio demuestra como la técnica Deposición Química de Películas puede ser una promisorio técnica de síntesis para catalizadores [49].

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

La experimentación realizada para este proyecto de investigación puede verse esquematizada en el siguiente diagrama de bloques (Figura 3.1).

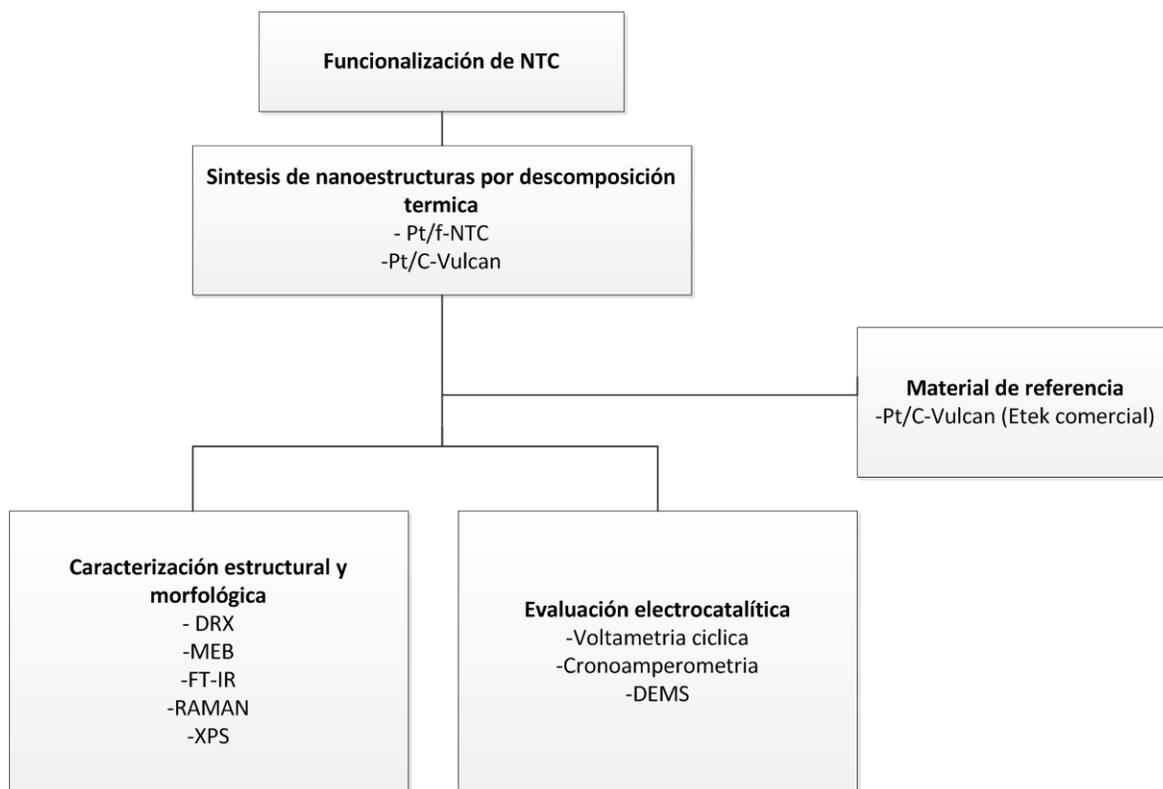


Figura 3.1. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

3.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

El proceso de funcionalización se llevó a cabo en una solución acida, H_2SO_4 1M y HNO_3 0.5M en 500mL de agua destilada, agregando 100 mg de nanotubos de carbono en la misma. La solución se dejó por 90min. bajo el efecto de ultrasonido, después se procedió a filtrar la solución con ayuda de un papel filtro. Una vez filtrada la solución se lavó el sedimento (NTC) con agua destilada en 4 ocasiones. Terminado el lavado se extendió el filtro con NTC y se procedió a su secado con ayuda de una bombilla de resistencia de tungsteno (100W). Terminado el secado, se desprendió la oblea de los NTC del papel filtro, posterior a esto se muele la oblea de NTC en un mortero hasta obtener un polvo.

3.2. Síntesis de Nanoestructuras por descomposición térmica

La síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan se llevó a cabo por el método de descomposición térmica. El método consiste en la descomposición térmica de un reactivo metalorgánico sobre la superficie de los soportes de carbono. La descomposición es activada catalíticamente por la presencia de grupos funcionales. En este estudio se utilizó como precursor metalorganico acetyl acetato de platino ($C_{10}H_{14}O_4Pt$). La incorporación de Pt se llevó a cabo en un reactor de cuarzo con membrana porosa (Figura 3.2).

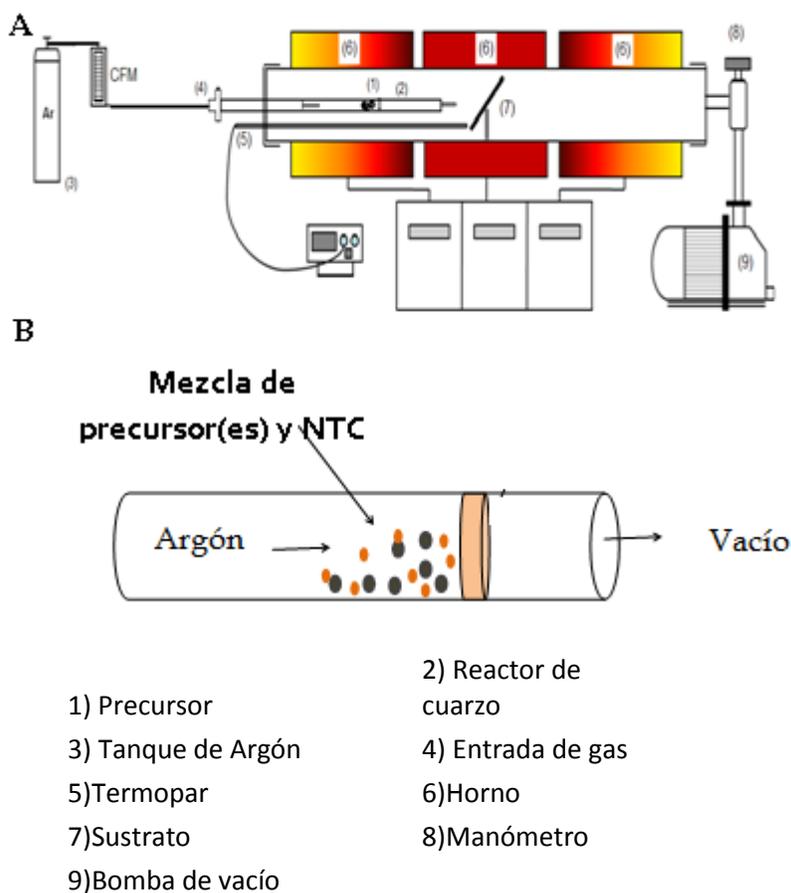


Figura 3.2. A Reactor CVD y B Reactor de cuarzo con membrana porosa.

Previo a la incorporación de las partículas de Pt, se realiza una mezcla mecánica del precursor de acetyl acetato de Pt (AcAcPt) y el soporte de carbono (NTC, C-Vulcan). La relación en peso de ambos componentes se varió en las proporciones indicadas por la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Relación en peso nominal y estequiometrico de síntesis.

Nanoestructura	Pt (%W)	Acetil acetonato de Pt (mg)	Soporte de carbon (%W)	Soporte de carbon (mg)
Pt ₅ /f-NTC	5	10.07	95	95
Pt ₁₀ /f-NTC	10	20.1	90	90
Pt ₂₀ /f-NTC	20	41.5	80	80
Pt ₅ /C-Vulcan	5	10.07	95	95
Pt ₁₀ /C-Vulcan	10	20.1	95	90
Pt ₂₀ /C-Vulcan	20	41.5	80	80

La cantidad del precursor utilizado en cada caso se calculó de la siguiente manera:

Peso_{Soporte}: 90 mg

Peso_{Pt}: 10mg

Peso molecular_{AcAcPt}: 0.3933mg

Peso molecular_{Pt}: 0.1951mg

$$10\text{mg Pt} (0.3933 \text{ mg AcAcPt} / 0.1951 \text{ mg Pt}) = 20.1 \text{ mg AcAcPt}$$

La base de cálculo fue para 100 mg de peso total para cada nanoestructura.

El método de descomposición térmica consiste en dos etapas. En la primera etapa, una mezcla del precursor de platino (acetil acetonato de platino) y el soporte de carbono se calientan a 180 °C durante 10 min. Esta mezcla se colocó dentro del tubo con membrana porosa que a su vez está dentro del reactor a una presión de 3-5 torr. En la segunda etapa, el tubo de cuarzo con membrana porosa, es reubicado dentro del reactor CVD a una temperatura de 400 °C, donde se introduce gas argón con un flujo de 100 cm³/min., permaneciendo así por otros 10 min. La siguiente tabla muestra las condiciones experimentales para cada una de las etapas:

Tabla 3.2. Condiciones de depósito de NPMs/Soporte.

1° Etapa	Condiciones
Temperatura de evaporación del precursor/ T_{evap}	180 °C
Tiempo/ t	10 min
Presión total/ P_{tot}	3-5 Torr
2° Etapa	Condiciones
Temperatura de descomposición del precursor/ T_{desc}	400 °C
Tiempo/ t	10 min
Flujo de Argón/ F_{Ar}	100 cm ³ /min
Presión/ P	3-5 Torr

3.3. Caracterización estructural y morfológica

3.3.1 Difracción de Rayos X (DR-X)

Se lleva a cabo para conocer la estructura cristalina de las nanoestructuras obtenidas por descomposición térmica. Se empleó un difractómetro marca Bruker D-8 Focus con una fuente de Cu K α monocromada, utilizando las siguientes condiciones: voltaje de 35kV e intensidad de 25 mA, velocidad de barrido de 8°/min. en un intervalo de $2\theta = 20^\circ$ a 100° .

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para la determinación de la morfología superficial de las nanoestructuras obtenidas por descomposición térmica se empleó la técnica MEB. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, Field Emission SEM-6701F.

3.3.3. FTIR

Para investigar la naturaleza de los grupos funcionales generados en la superficie de los nanotubos de carbono se utilizó la técnica de FTIR-ATR. Estas mediciones se realizaron en un equipo Fourier Sistema 2000 marca Perkin Elmer. Los espectros se obtuvieron en la región media con el ATR (accesorio de reflectancia totalmente atenuada) con 16 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El método de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se emplea para obtener información sobre los estados de oxidación de las partículas de Pt, así como los grupos funcionales en la superficie de los NTC. Se utilizó un equipo Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer con un monocromador Al-K α X-ray (1478 eV).

3.3.5. Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia RAMAN se utiliza para obtener información sobre los nanotubos de carbono, tales como grado de cristalinidad, orden estructural, presencia de impurezas y simetría. Se usó un espectrometro Jobin Yvon Horiba, equipado con microscopia confocal (Olimpus BX41) con láser iónico de Ar, operando a 514.5nm y 10mW. El espectrómetro está equipado con un detector CCD. Se emplearon 20mg de muestra para realizar el análisis, en una celda Inkam (1mm de espesor) adaptada directamente al microscopio del instrumento.

3.4. Evaluación electrocatalítica

3.4.1. Preparación de tinta para electrodo de trabajo

Para formar el electrodo de trabajo se prepara una tinta utilizando 2 mg de las nanoestructuras obtenidas por descomposición térmica (Pt/f-NTC, Pt/C-Vulcan) o el material de referencia (Etek comercial) y un 1mL de una solución preparada que consta de 20mL de isopropanol, 79.6mL de agua desionizada y 0.4mL de Nafión (5%wt, Aldrich) a un aforo de 100mL [50]. La tinta se homogeniza en un equipo de ultrasonido por 30 min. Posteriormente, 9 μ L de esta tinta es cuidadosamente depositada para formar una película uniforme sobre un electrodo de carbón vítreo (diámetro 4mm).

3.4.2. Sistema para la evaluación electroquímica

Para la evaluación electroquímica se utilizó una celda convencional de tres electrodos. Un electrodo estándar de plata-cloruro de plata se empleó como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra-electrodo. El potencial es controlado a partir de un Potenciostato/Galvanostato (Autolab 30-2). La ventana de potencial i - E empleada va de -0.25V a 1.0V en medio ácido (H_2SO_4 0.5M). A una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} durante 50 ciclos para la activación de la superficie del electrodo y a 20mVs^{-1} durante un ciclo para la evaluación de la reacción de oxidación de metanol (ROM). Un esquema del sistema se muestra en la Figura 3.3.

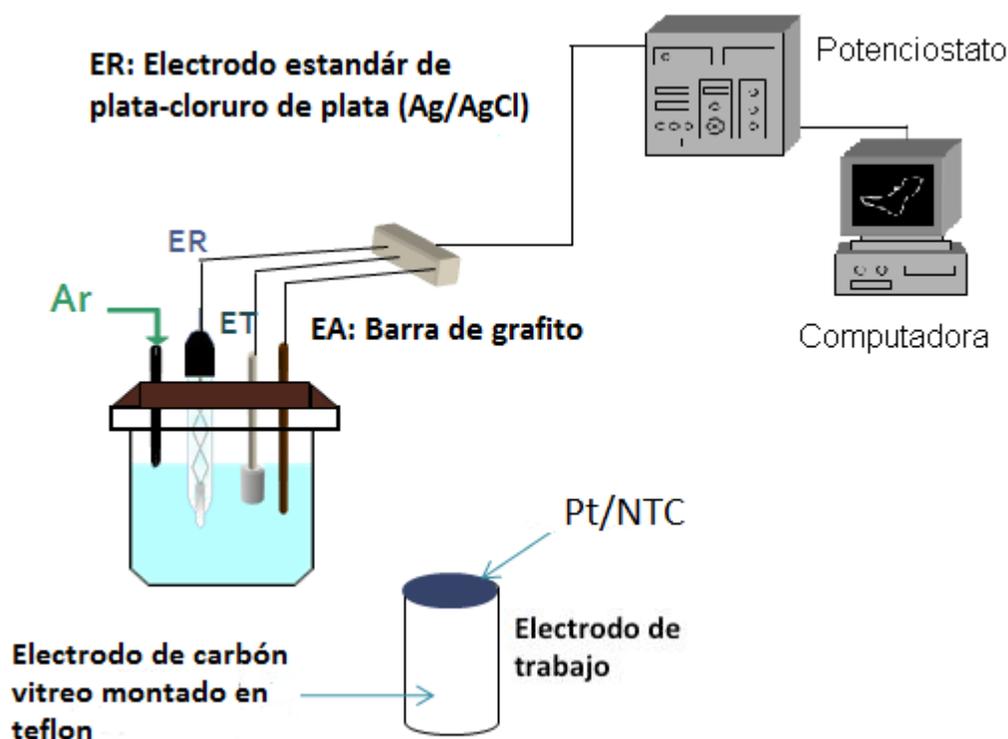


Figura 3.3. Sistema para la evaluación electroquímica con celda de tres electrodos.

Activación de la superficie del electrodo de trabajo

Previo a las mediciones de la reacción de oxidación de metanol se lleva a cabo una etapa de limpieza de superficie y activación de los centros catalíticos de la superficie del electrodo, a través de perturbaciones sucesivas con voltametrías cíclicas. Este proceso de reducción-oxidación de la superficie elimina capas de óxidos, oxígeno molecular y otras especies electroactivas adsorbidas en la

superficie del electrodo, además de que existe una reestructuración a escala atómica que estabiliza la superficie. Esta etapa de limpieza/activación del electrodo se llevó a cabo en una ventana de potencial i-E típica del Pt en medio ácido [40-41]. Se utiliza una solución de H_2SO_4 0.5M (la cual fue desoxigenada con Argón durante 15 min) a una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} durante 50 ciclos, hasta que las características (i-E) permanecieran sin cambio. El potencial de inicio fue a potencial a circuito abierto (E_{CA}) específico de cada material. Las mediciones se realizan en dirección anódica.

3.4.3. Voltametría cíclica

Para evaluar el comportamiento de los materiales sintetizados (Pt/f-NTC, Pt/C-Vulcan) y Etek comercial, se utiliza la técnica de voltametría cíclica con la ayuda de un potenciostato/galvanostato. Todas las mediciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente en una solución de H_2SO_4 0.5M y CH_3OH (.001M, .01M, .1M y 1M).

3.4.4. Cronoamperometría

En esta técnica se aplicó un pulso de potencial constante al electrodo de trabajo, siendo la señal de respuesta una curva intensidad-tiempo. La señal de respuesta depende del tipo de transferencia de carga (reversible o irreversible), del valor del potencial aplicado (altos o bajos sobrevoltajes) y del tipo de difusión (hacia un electrodo plano, esférico, cilíndrico, etc.).

3.4.5. Electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS)

La técnica DEMS permite la detección en tiempo real de las especies (volátiles y gaseosas) generadas en la interfaz electrodo-electrolito vía pesos moleculares (m/z) en la reacción de oxidación de metanol. Existen diferentes diseños de DEMS, para este estudio, se empleó una celda DEMS convencional con un arreglo típico de tres electrodos, un electrodo de hidrogeno (RHE) preparado con un electrolito H_2SO_4 0.5 M como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. Para el electrodo de trabajo se depositaron $6\mu\text{L}$ de tinta del catalizador cuidadosamente para formar una película uniforme sobre un electrodo de carbón vítreo (diámetro 3mm). La interface entre la celda y el sistema de vacío consiste en una membrana porosa de Teflón (Scimat, $60\mu\text{m}$ espesor, $0.2\mu\text{m}$ diámetro de poro, 50% porosidad) [30].

La celda fue conectada a un espectrómetro de masas PFEIFFER a través de una valvula automática, que permite el aislamiento de la fuente de iones provenientes de la celda electroquímica, teniendo así una pequeña precámara. Una bomba rotatoria evacua esta precámara, donde el vacío de la cámara contenedora del detector es obtenido a partir de una bomba turbomolecular. La cantidad alcanzada de especies por el detector puede ser controlada con una valvula dosificadora localizada entre la celda y la precámara (Figura 3.4).

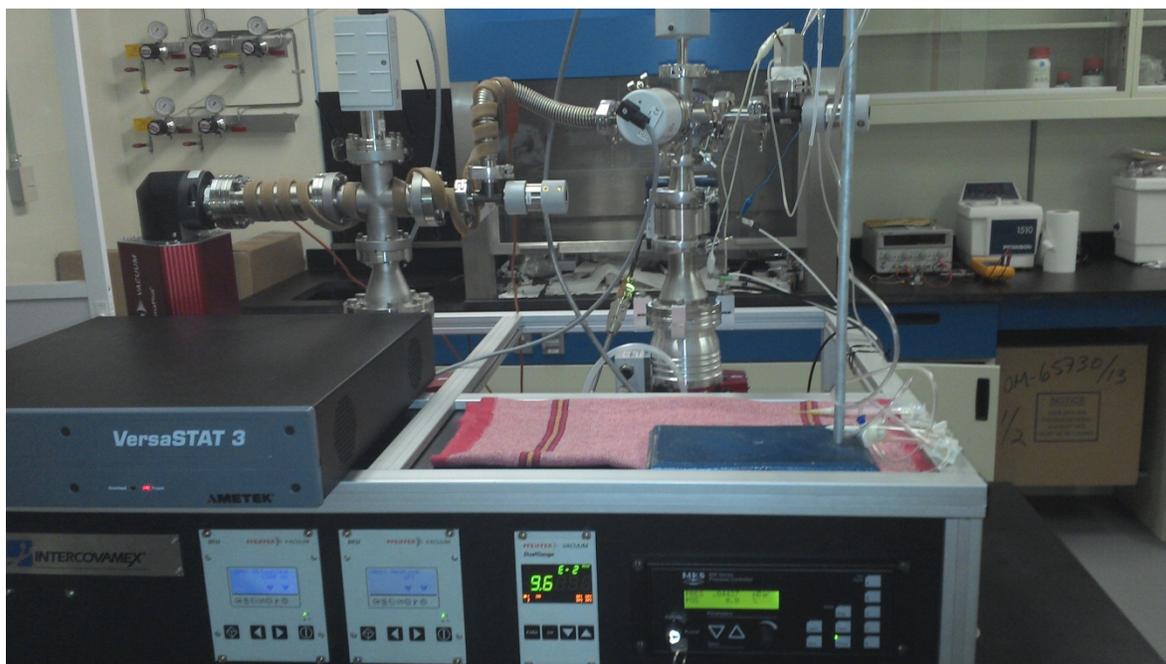


Figura 3.4. Equipo DEMS.

Capítulo 4. Resultados y discusión.

4.1 RAMAN

La espectroscopia RAMAN realizada a los NTC no funcionalizados y funcionalizados revela la presencia de las bandas principales de NTC.

La banda D localizada en 1333.5 cm^{-1} indica la presencia de carbón amorfo, impurezas y defectos en los NTC. La banda G en 1583 cm^{-1} está asociada al grado de grafitización. Finalmente, la banda G' que se encuentra en 2661.5 cm^{-1} indica la presencia de una estructura de NTC (Figura 4.1).

El espectro RAMAN también deja ver que los NTC son mayoritariamente de pared múltiple (MWCNTs), ya que no se observa la banda RBM característica de los NTC de pared simple (SWCNTs) que se encuentra por debajo de 200 cm^{-1} .

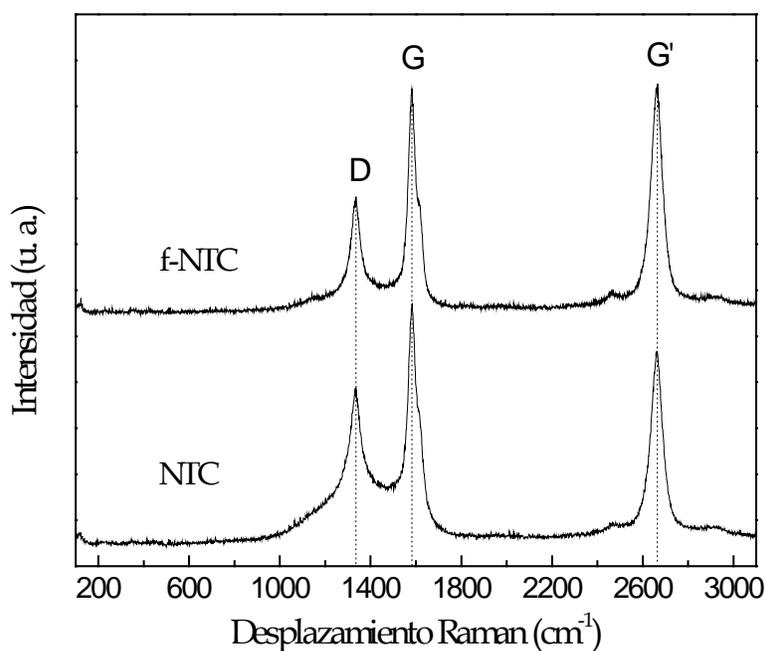


Figura 4.1. Espectro RAMAN de NTC sin funcionalizar y funcionalizados.

4.2 Funcionalización.

Para poder observar el efecto de la funcionalización en los NTC se empleó la técnica de FTIR-AR, con la cual se obtuvieron los siguientes espectros (Figura 4.2)

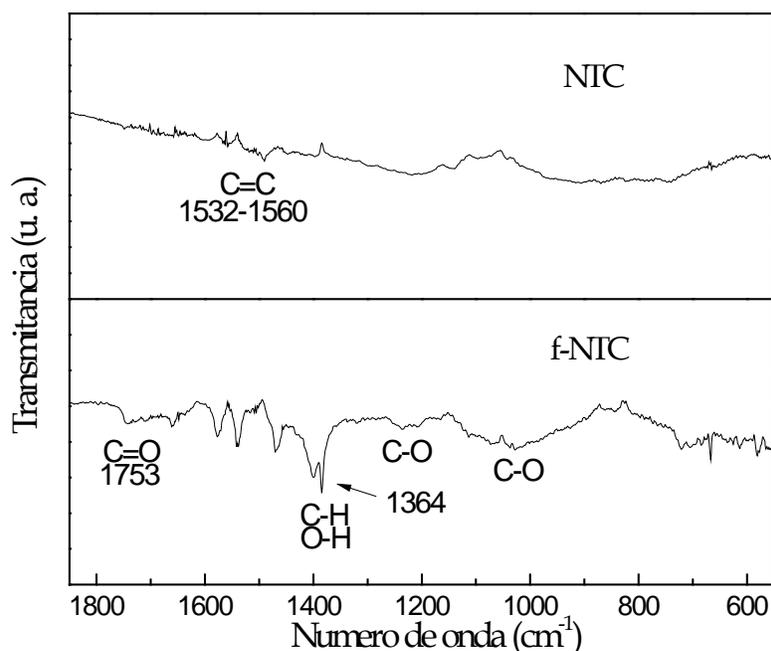


Figura 4.2. Patrones de FTIR-AR de NTC en su estado inicial y su consecuente funcionalización.

El espectro FTIR de los NTC en estado inicial no muestra bandas de absorción atribuidas a grupos funcionales, solo muestra las bandas carbono-carbono características del soporte. El espectro FTIR de los nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC) muestra las bandas de absorción de los grupos carbonilo e hidroxilo en las posiciones 1753cm⁻¹ y 1364 cm⁻¹ respectivamente. Lo cual indica que el método de funcionalización realizada en los NTC por 90min. logro la formación de grupos funcionales.

4.3 Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan.

Estructura

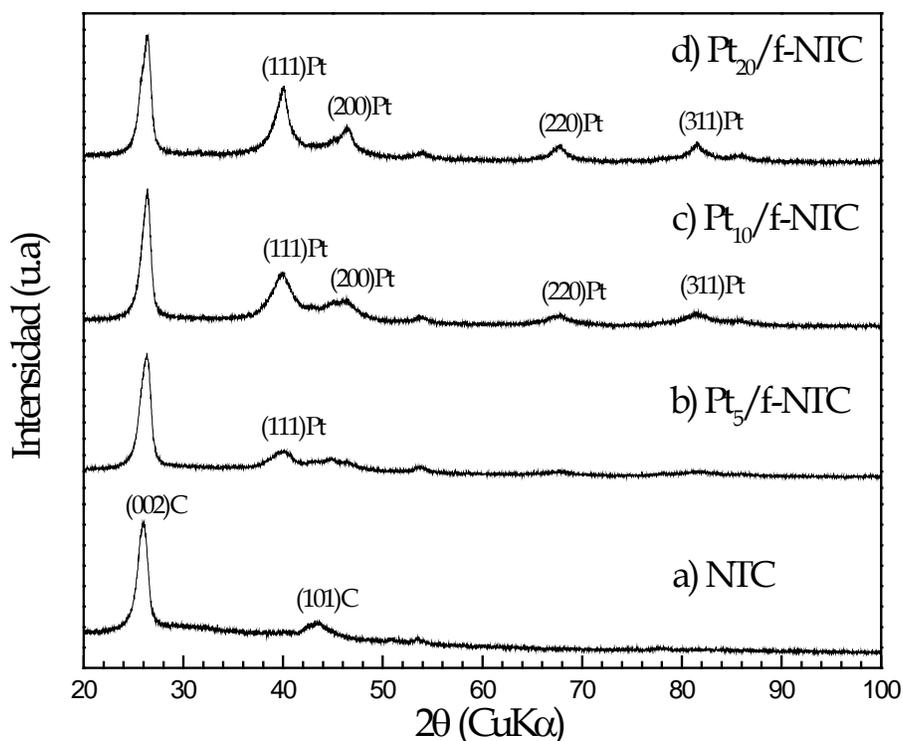


Figura 4.3. Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt/f-NTC obtenidas por el método de descomposición térmica comparados con NTC en su estado inicial.

En la Figura 4.3 se muestra el patrón de DR-X de los nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC) en su estado inicial (inciso a) y el patrón de DR-X de los f-NTC después de emplear el método de descomposición térmica (Pt/f-NTC inciso b-d). Las reflexiones en $2\theta = 26$ y 45° corresponden a los planos (002) y (101) del grafito hexagonal [42-43]. Ahora bien, se puede observar que el patrón de DR-X de la nanoestructura Pt/f-NTC correspondientes a 5%Pt (b) presenta el pico asociado con el grafito hexagonal (002) además del pico correspondiente al plano (111) del Pt.

En cuanto al patrón de DR-X de la nanoestructuras correspondiente a 10% Pt (c) y 20%Pt (d) presentan el pico asociado con el grafito hexagonal (002) ligeramente desplazado a la izquierda además de los picos correspondientes a (111), (200), (220) y (311) de la estructura FCC del Pt, acorde con la carta JCP 04-0802.

En la Figura 4.4 se pueden observar imágenes de MEB obtenidas de nanotubos de carbono no funcionalizados (A) y funcionalizados (B) impregnados con partículas de Pt. Se observa en la Figura 4.4A la aglomeración de partículas de Pt además de una ligera distribución de la misma. En la Figura 4.4B se observa que los NTC funcionalizados se encuentran impregnados homogéneamente de partículas de Pt.

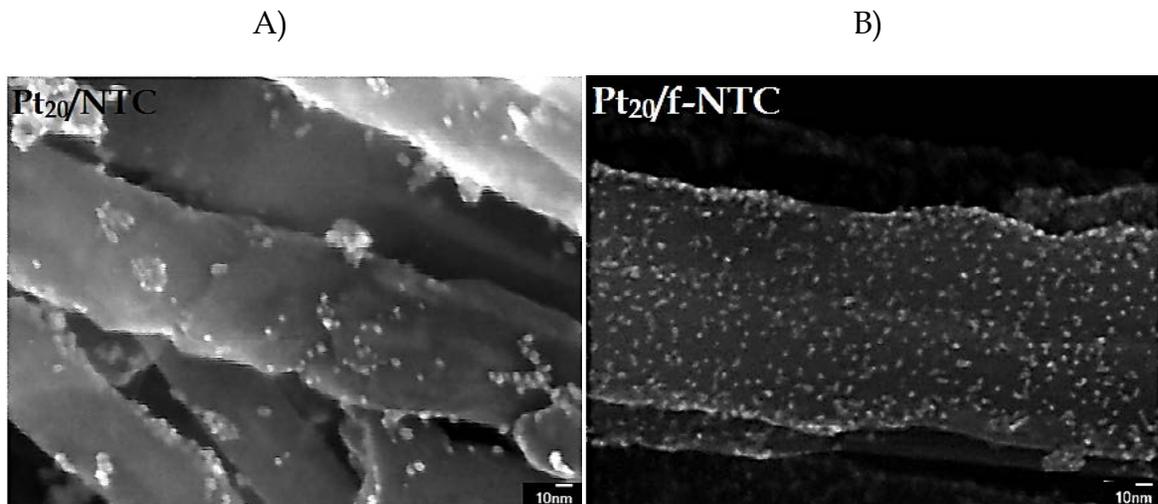


Figura 4.4. Imágenes de MEB de A) NTC no funcionalizados y B) NTC funcionalizados, ambos con partículas de Pt.

Resultados recientes del mismo grupo de trabajo [51-52] indican que los grupos funcionales carboxilo ($-\text{COOH}$) en la superficie de los nanotubos de carbono son esenciales para promover la descomposición térmica del acetyl acetato de Pt. Los grupos funcionales actúan como sitios activos para la descomposición del precursor y dan como resultado una distribución uniforme de partículas pequeñas (nanométricas) de Pt sobre los nanotubos.

En la Figura 4.5 se muestra el patrón de DR-X del carbón Vulcan (C-Vulcan) en su estado inicial (inciso a) y el patrón de DR-X del C-Vulcan después de emplear el método de descomposición térmica (Pt/C-Vulcan inciso b-d). En el C-Vulcan en su estado inicial (a), se muestran las reflexiones en $2\theta = 26$ y 45° correspondientes a los planos (002) y (101) del grafito hexagonal. Ahora bien, se puede observar que el patrones de DR-X de la nanoestructura Pt/C-Vulcan correspondientes a 5%Pt (b) presenta el pico asociado con el grafito hexagonal (002) además del pico correspondiente al plano (111) del Pt. En cuanto al patrón de DR-X de la nanoestructuras correspondiente a 10% Pt (c) y 20%Pt (d) presentan el pico asociado con el grafito hexagonal (002), disminuyendo su intensidad en 20% Pt, además de los picos correspondientes a (111), (200), (220) y (311) de la estructura FCC del Pt, acorde con la carta JCP 04-0802.

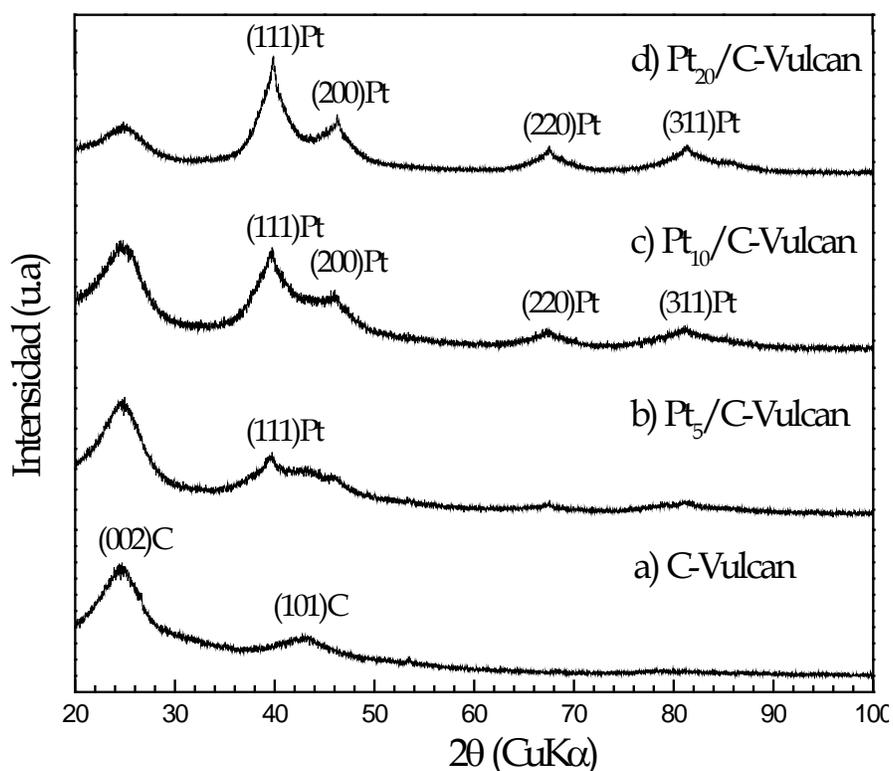


Figura 4.5. Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan obtenidas por el método de descomposición térmica comparados con C-Vulcan en su estado inicial.

En la Figura 4.6 se muestra a manera de comparación el patrón de DR-X de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC obtenidas por descomposición térmica, tomando como referencia el patrón del Etek comercial. En el Etek comercial, se muestran las reflexiones en $2\theta = 26^\circ$ correspondientes al plano (002) del grafito hexagonal y picos correspondientes a (111), (220) y (311) de la estructura FCC del Pt. Ahora bien, se puede observar que los patrones de DR-X de las nanoestructuras obtenidas por el método descomposición térmica Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₁₀/f-NTC además de mostrar los planos presentes del Etek comercial, se suma a ellos el plano (200) del Pt acorde con la carta JCP 04-0802. Lo cual sugiere una mejor dispersión e impregnación de la fase metálica de Pt por el método de descomposición térmica.

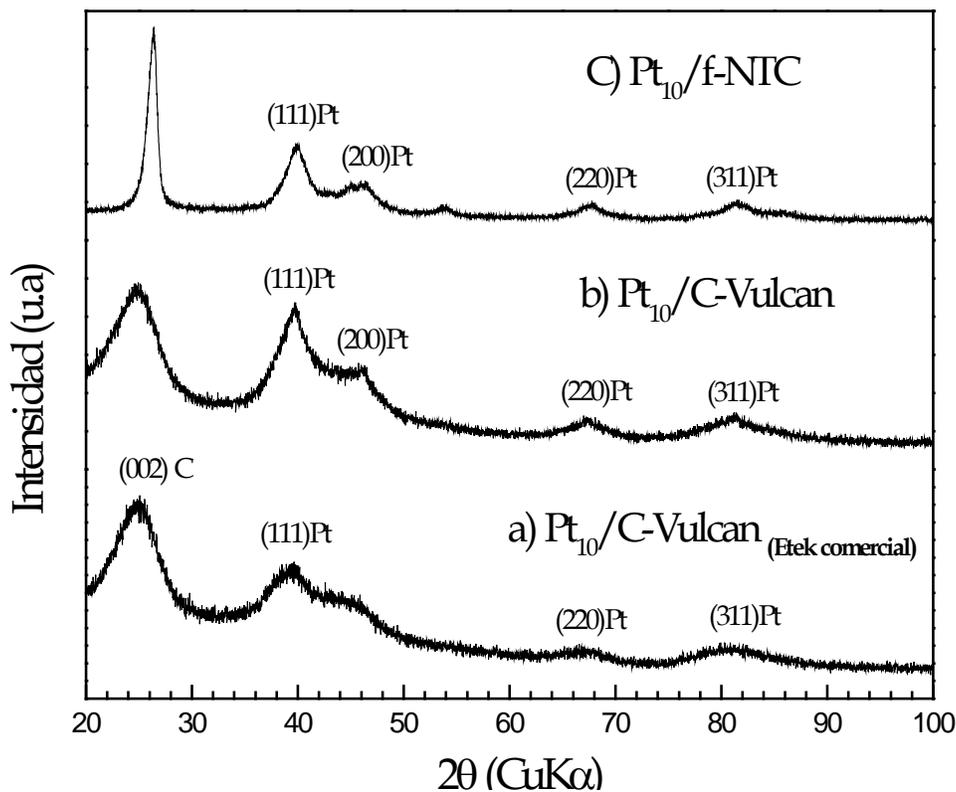


Figura 4.6. Patrones de DR-X de Pt/C-Vulcan (Etek comercial), Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC.

4.4 Evaluación electrocatalítica

Efecto de la funcionalización en la activación de la superficie

Previo a las mediciones de la reacción de oxidación de metanol se llevó a cabo una etapa de limpieza de superficie y activación de los centros catalíticos de la superficie del electrodo, a través de perturbaciones sucesivas, esto es la voltametría cíclica (VC). La Figura 4.7 muestra las curvas de Voltametría Cíclica (VC) para los electrodos con las nanoestructuras de Pt/NTC (NTC sin funcionalizar), en una solución de H_2SO_4 0.5M en el intervalo de 1.0 a -0.25 V/SCE a 100mVs^{-1} . Las curvas VC muestran que las intensidades de los procesos de óxido-reducción sobre los NTC son mayores en función del contenido de Pt.

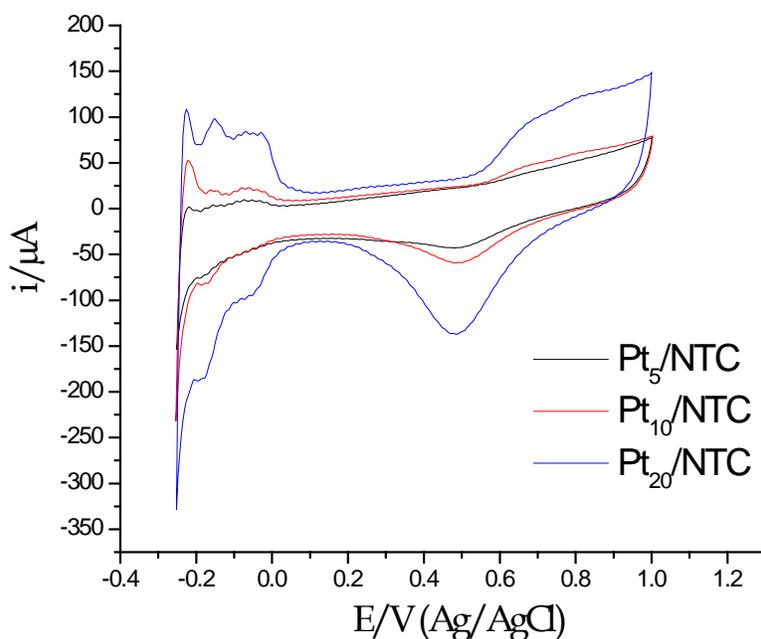


Figura 4.7. Curvas VC para las nanoestructuras Pt/NTC, en H_2SO_4 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} .

Este incremento de la fase metálica de Pt es acorde a las imágenes de MEB obtenidas (Figura 4.8). Sin embargo, se puede apreciar que la superficie de NTC sin funcionalizar se encuentran ligeramente impregnados por la fase metálica de Pt en forma de cúmulos, sin alcanzar una dispersión homogénea.

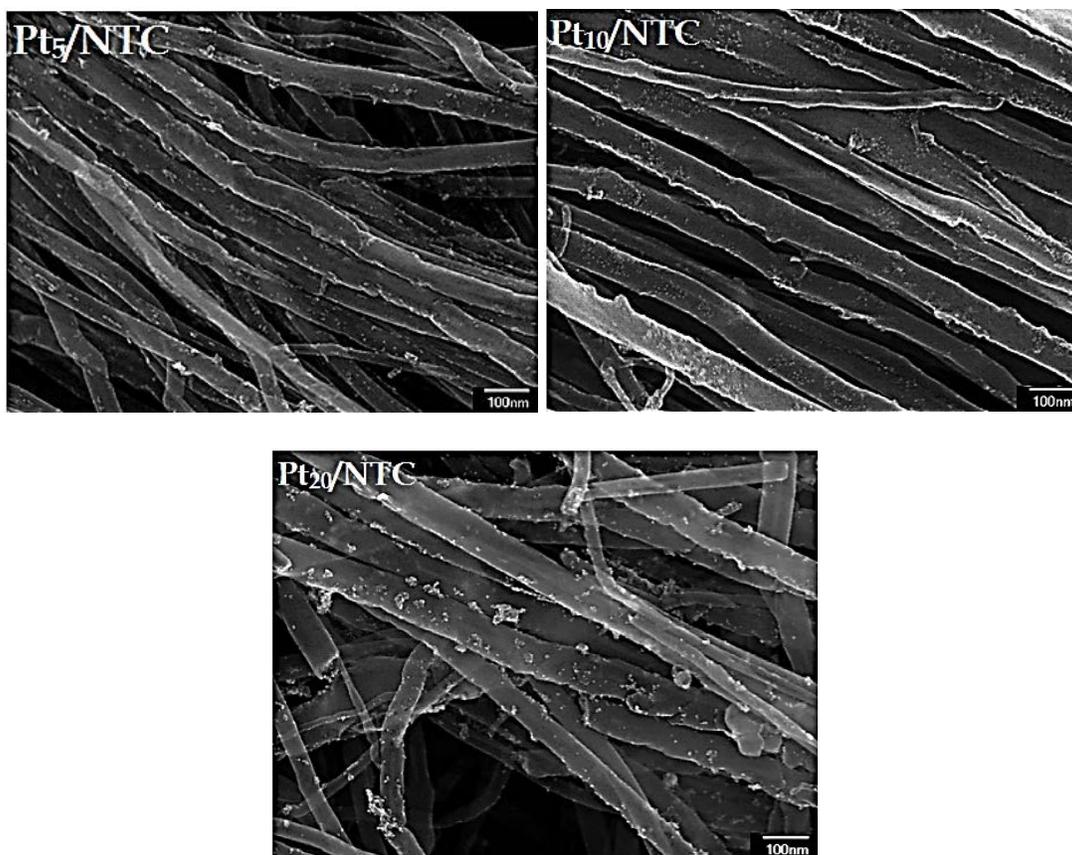


Figura 4.8. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/NTC (sin funcionalizar).

La Figura 4.9 muestra las curvas de Voltametría Cíclica (VC) para los electrodos con la nanoestructura de Pt/f-NTC, en una solución de H_2SO_4 0.5M en el intervalo de 1.0 a -0.25 V/SCE a 100mVs^{-1} . Las curvas VC muestran que la intensidad de corriente de los procesos de óxido-reducción sobre los NTC funcionalizados es mayor en función del contenido de Pt, además de presentar un aumento en la corriente a comparación de los materiales sin funcionalizar, esto es atribuido a la dispersión homogénea del Pt.

Con respecto a la morfología superficial de estas nanoestructuras. La Figura 4.10 muestra las imágenes obtenidas por MEB, en las cuales se puede apreciar que las nanoestructuras de Pt/f-NTC (5, 10 Y 20% Pt) se encuentran impregnadas de "puntos blancos" de manera homogénea, estos puntos se atribuyen a la fase metálica de Pt, la cual va en aumento de acuerdo al porcentaje nominal.

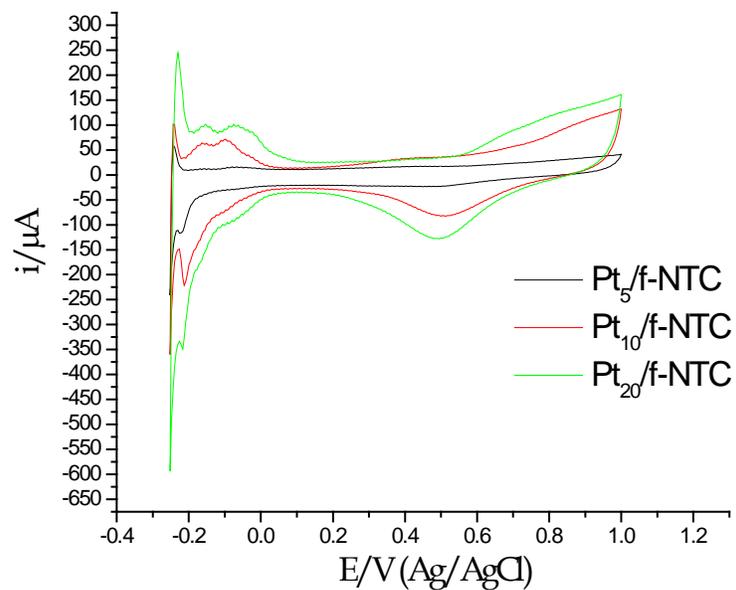


Figura 4.9. Curvas VC para las nanoestructuras Pt/f-NTC, en H_2SO_4 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} .

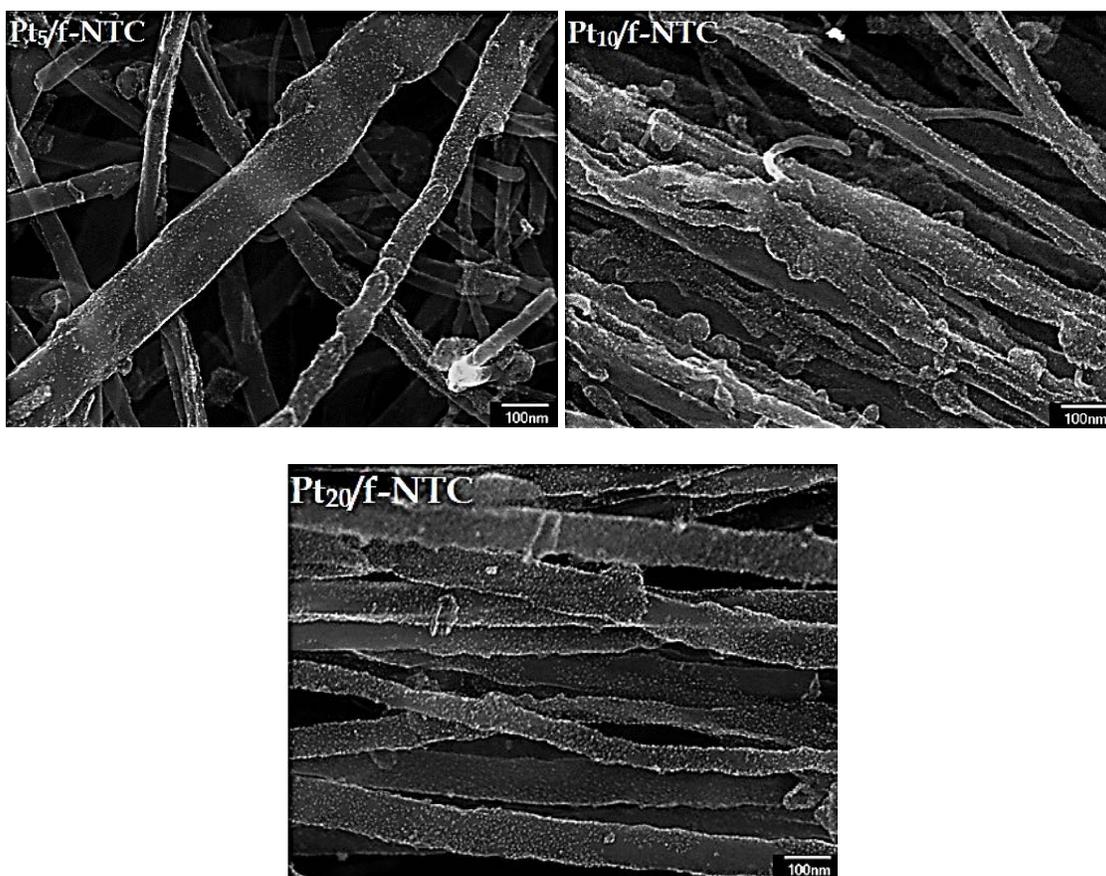


Figura 4.10. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/f-NTC.

La Figura 4.11 muestra las curvas de Voltametría Cíclica (VC) para los electrodos con las nanoestructura de Pt/C-Vulcan por descomposición térmica en una solución H_2SO_4 0.5M en el intervalo de 1.0 a -0.25 V/SCE a 100mVs^{-1} . Las curvas VC muestran que la intensidad de corriente de los procesos de óxido-reducción aumentan conforme al contenido de Pt. Sin embargo, presentan una intensidad de corriente menor a comparación de los materiales sin funcionalizar y funcionalizados.

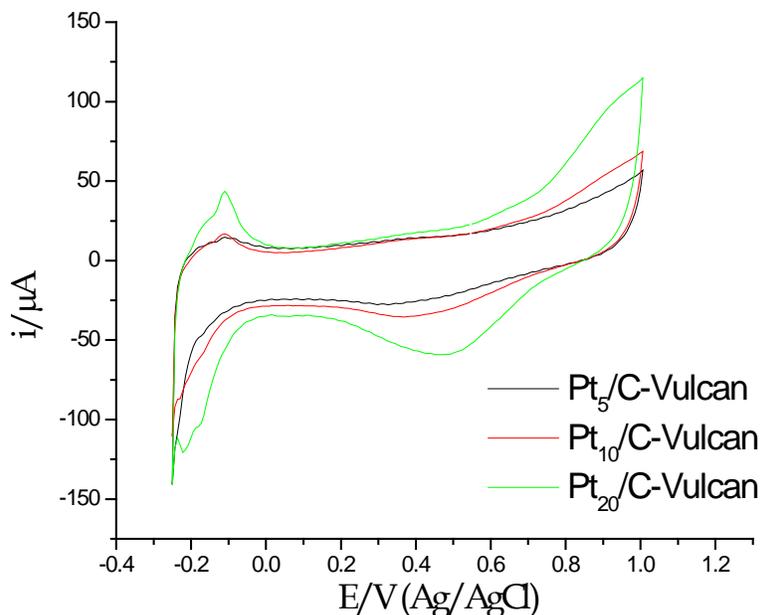


Figura 4.11. Curvas VC para las nanoestructuras Pt/C-Vulcan, en H_2SO_4 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs^{-1} .

La Figura 4.12 muestra las imágenes obtenidas por MEB, en las cuales se puede apreciar que las nanoestructuras de Pt/C-Vulcan (5, 10 y 20% Pt) se encuentran impregnadas por puntos blancos de la fase metálica de Pt y estos aumentan conforme al porcentaje nominal de platino.

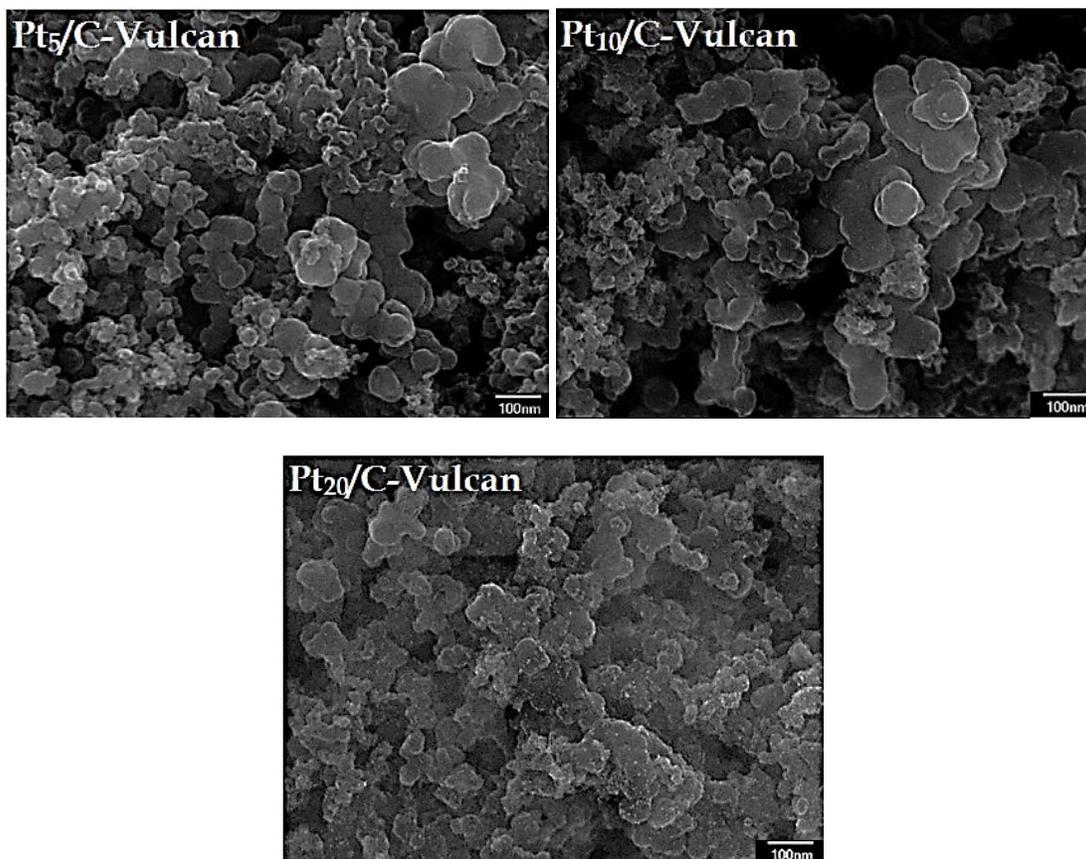


Figura 4.12. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt/f-NTC.

La Figura 4.13 muestra la comparación entre curvas de Voltametría Cíclica (VC) para los electrodos con las nanoestructura obtenidas por descomposición termica $Pt_{10}/C-Vulcan$ (IFV) y $Pt_{10}/f-NTC$ con respecto al material Etek comercial, en una solución H_2SO_4 0.5M en el intervalo de 1.0 a -0.25 V/SCE a $100mVs^{-1}$. Las curvas VC muestran que la intensidad de corriente de los procesos de óxido-reducción presentan un comportamiento variado aunque tengan la misma cantidad nominal de Pt, siendo el $Pt_{10}/f-NTC$ la nanoestructura que presenta la adsorción-desorción de hidrógeno en mayor intensidad de corriente. Así mismo las imagenes de MEB (Figura 4.14) a manera de comparación muestran que el Etek comercial tiene una dispersión de la fase metálica de Pt similar al $Pt_{10}/C-Vulcan$ obtenido por el método de descomposición termica y el $Pt_{10}/f-NTC$ siendo el que cuenta con mayor presencia de la fase metálica de Pt y una mejor dispersión de la misma.

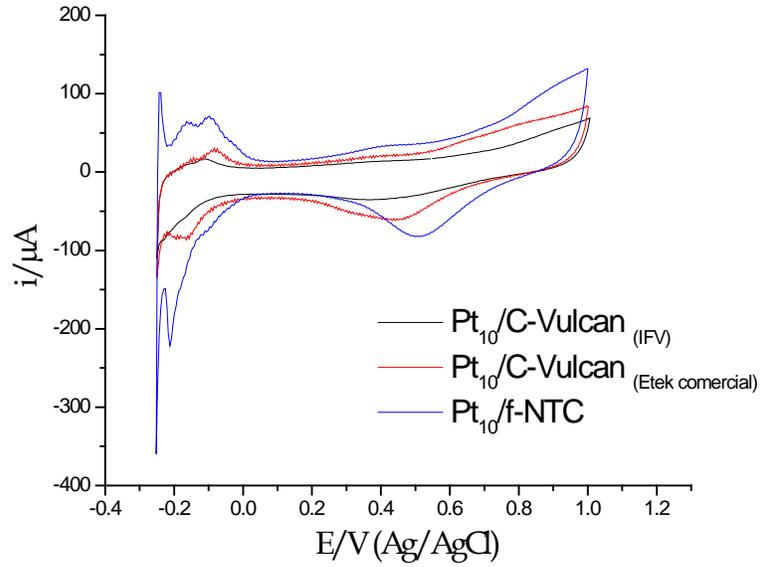


Figura 4.13. Curvas VC comparativas para las nanoestructuras Pt₁₀/C-Vulcan, Pt₁₀/C-Vulcan (Etek comercial) y Pt₁₀/f-NTC, en H₂SO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs⁻¹.

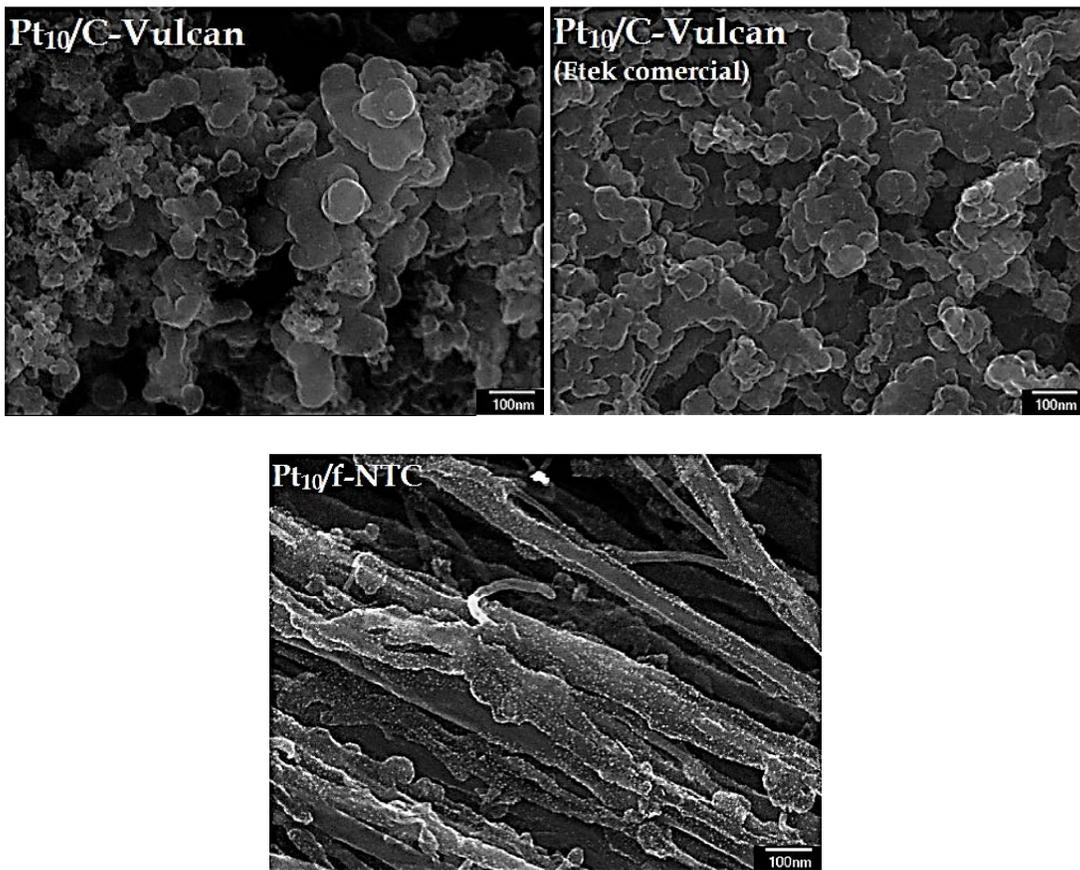
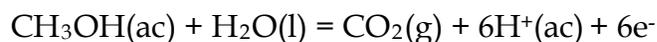


Figura 4.14. Imágenes de MEB comparativas de las nanoestructuras Pt/f-NTC.

4.4.1 Reacción de oxidación de Metanol sobre nanoestructuras Pt/C-Vulcan

La reacción de oxidación de metanol es una reacción con cinética lenta que requiere de sitios activos para la adsorción de metanol y sitios que puedan nuclear especies OH_{ad} por la oxidación de los residuos de metanol. La literatura indica que la oxidación de metanol produce la formación de CO_2 . La reacción anódica como tal es la siguiente:



Por lo tanto, con el fin de elucidar el carácter catalítico de las nanoestructuras en estudio versus la oxidación de metanol, la técnica de voltametría cíclica es empleada, tomando interés en el barrido anódico para este estudio. El electrolito soporte para la activación es H_2SO_4 0.5M a diferentes concentraciones de metanol (0.001M, 0.01M, 0.1M y 1M) a una velocidad de barrido de 20mVs^{-1} .

La Figura 4.15 muestra las características i-E correspondientes a las nanoestructuras Pt/C-Vulcan (5, 10 y 20%Pt). En el perfil i-E correspondiente a la nanoestructura $\text{Pt}_5/\text{C-Vulcan}$, a 0.1M ocurre un desplazamiento a la izquierda en el cual, el proceso de oxidación de metanol inicia en alrededor de 0.31Vvs.Ag/AgCl , alcanzando un máximo de corriente en 0.56Vvs.Ag/AgCl . En cuanto a las reacciones correspondientes a las concentraciones CH_3OH 0.001, 0.01 y 1M, presentan un potencial de inicio alrededor de 0.36Vvs.Ag/AgCl , la mayor intensidad de corriente se alcanza en CH_3OH a 1M en un potencial alrededor de 0.62Vvs.Ag/AgCl . Estos perfiles presentan cierta corriente capacitiva debido a la resistencia del catalizador y la baja cantidad de Pt en el mismo.

En el perfil i-E correspondiente a la nanoestructura $\text{Pt}_{10}/\text{C-Vulcan}$, en las concentración 0.01M y 0.1M ocurre un desplazamiento durante el cual el proceso de oxidación de metanol da inicio alrededor en 0.27Vvs.Ag/AgCl . Pero a 1M se presenta un inicio de reacción a un potencial alrededor de 0.31Vvs.Ag/AgCl , obteniendo un máximo potencial de corriente en 0.60Vvs.Ag/AgCl .

En cuanto al perfil i-E correspondiente a la nanoestructura $\text{Pt}_{20}/\text{C-Vulcan}$, ocurre el proceso de oxidación de metanol a un potencial de 0.33Vvs.Ag/AgCl en las concentraciones de metanol 0.001-0.1M. En particular, a 1M se presenta un inicio de reacción a un potencial alrededor de 0.28Vvs.Ag/AgCl , obteniendo un máximo potencial de corriente en 0.61Vvs.Ag/AgCl .

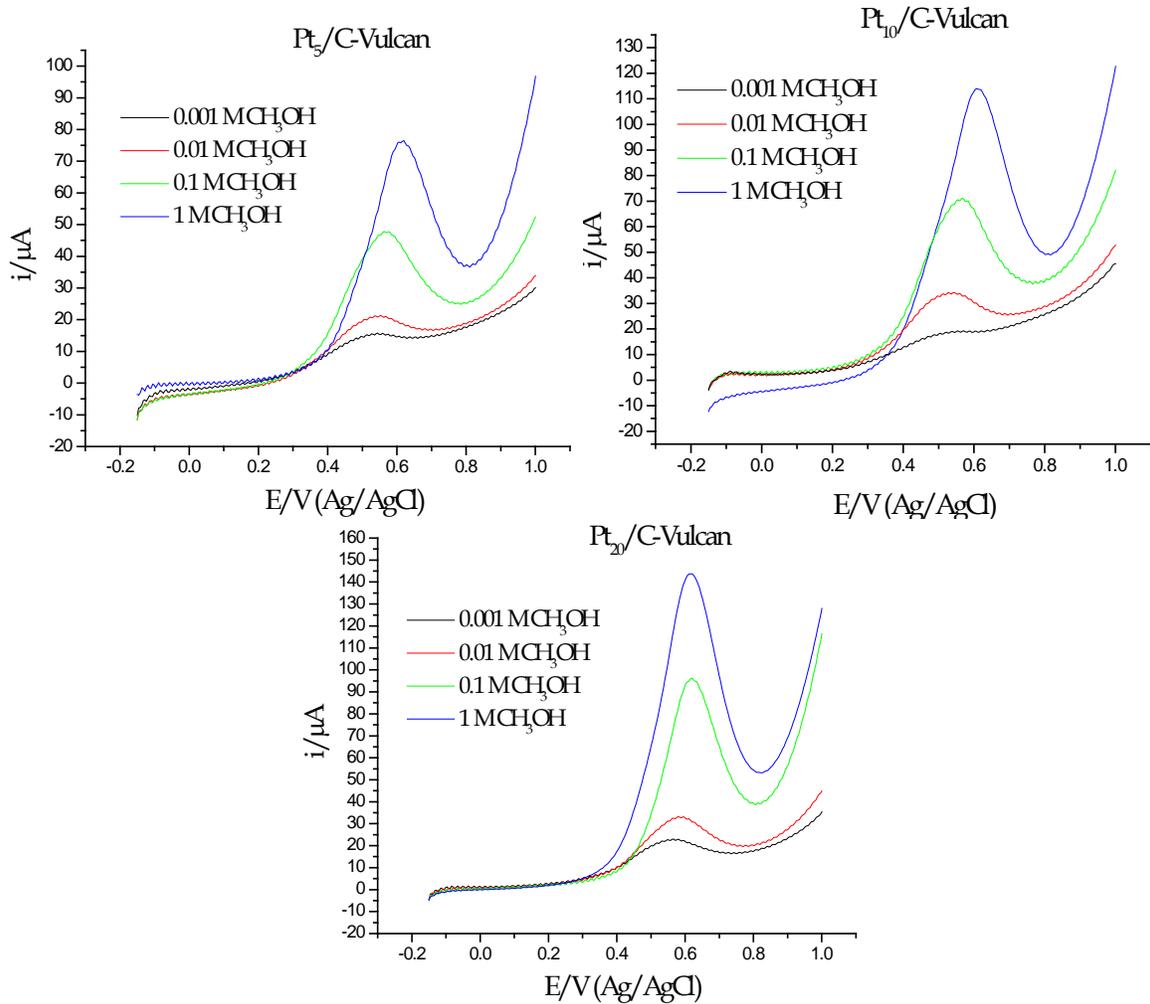


Figura 4.15. Voltametrías Cíclicas (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones en las nanoestructuras Pt/f-NTC.

La Figura 4.16 muestra las características i - E en CH_3OH a 1M para comparar el efecto del contenido de Pt en las nanoestructuras Pt/C-Vulcan. En el perfil i - E correspondiente a Pt₂₀/C-Vulcan, el proceso de oxidación de metanol inicia a 0.28V vs. Ag/AgCl, seguido de Pt₁₀/C-Vulcan, es decir, a un porcentaje nominal de 20% Pt la ROM se lleva a cabo antes, además de alcanzar una mayor intensidad de corriente.

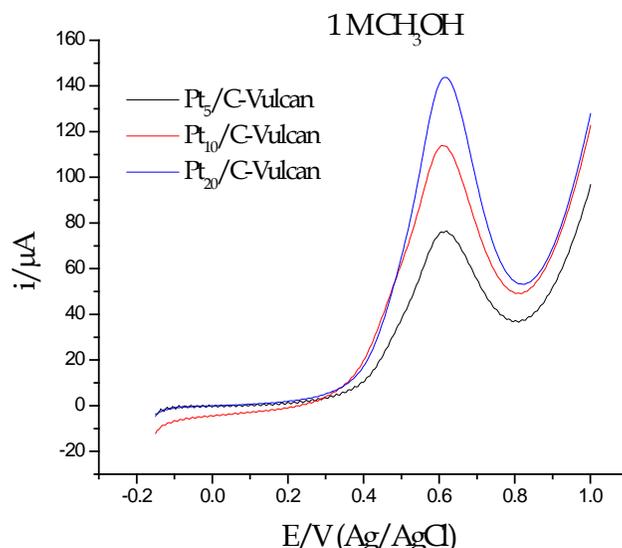


Figura 4.16. Voltametría Cíclica (VC) comparativa de la reacción de oxidación de metanol 1M de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan.

4.4.2 Reacción de oxidación de Metanol sobre nanoestructuras Pt/f-NTC

La Figura 4.17 muestra las características i - E correspondientes a las nanoestructuras Pt/f-NTC (5, 10 y 20% Pt). En el perfil i - E correspondiente a la nanoestructura Pt₅/f-NTC, ocurre el proceso de oxidación de metanol en alrededor 0.33Vvs.Ag/AgCl en todas las concentraciones presentes de metanol. La mayor intensidad de corriente se alcanza en CH₃OH 1M a un potencial alrededor de 0.65Vvs.Ag/AgCl. Estos perfiles presentan cierta corriente capacitiva debido a la resistencia del catalizador y a la baja cantidad de Pt en el mismo.

En el perfil i - E correspondiente a la nanoestructura Pt₁₀/f-NTC, ocurre el proceso de oxidación de metanol alrededor de 0.23Vvs.Ag/AgCl en las concentraciones de metanol de 0.001-0.1M. Particularmente a 1M se presenta un inicio de reacción a un potencial alrededor de 0.12Vvs.Ag/AgCl, obteniendo un máximo de corriente en alrededor 0.60Vvs.Ag/AgCl.

En cuanto al perfil i - E correspondiente a la nanoestructura Pt₂₀/f-NTC, ocurre el proceso de oxidación de metanol en alrededor 0.22Vvs.Ag/AgCl con respecto a las concentraciones de metanol 0.001-0.1M. Así mismo, en 1M se presenta un inicio de reacción a un potencial alrededor de 0.17Vvs.Ag/AgCl, obteniendo un máximo potencial de corriente alrededor en 0.62Vvs.Ag/AgCl.

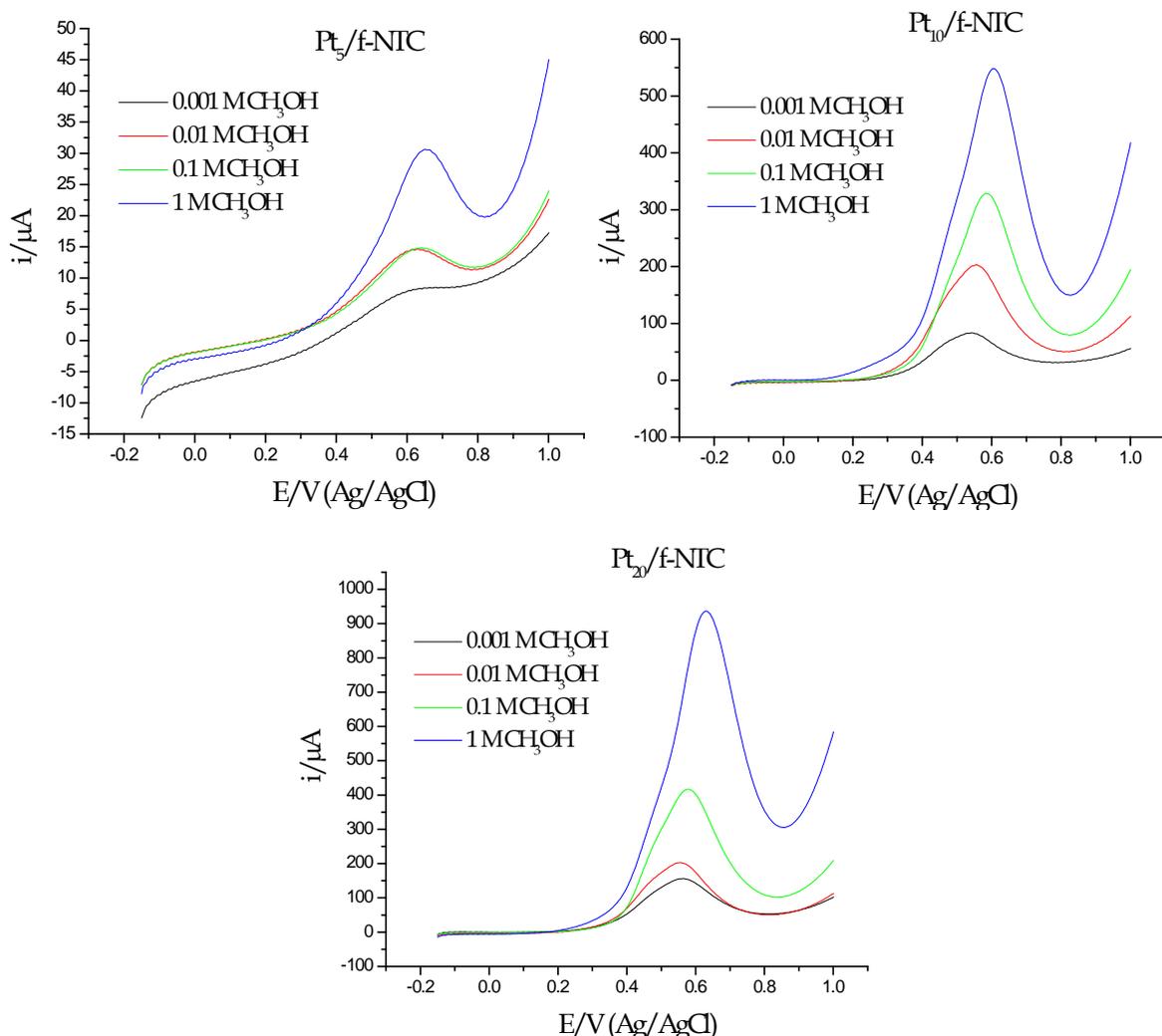


Figura 4.17. Voltametrías Cíclicas (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones en las nanoestructuras Pt/f-NIC.

A modo comparativo con respecto a la cantidad de Pt, la Figura 4.18 muestra las características i - E de CH_3OH 1M de las nanoestructuras Pt/f-NIC. En el perfil i - E correspondiente a Pt₁₀/f-NIC, se presenta un desplazamiento a la izquierda, por consiguiente, el proceso de oxidación de metanol inicia a 0.12Vvs.Ag/AgCl, como se mencionó anteriormente, a un porcentaje nominal de 10% Pt la ROM se lleva a cabo antes, pero su contraparte a un porcentaje nominal de 20% Pt alcanza una mayor intensidad de corriente a 0.62Vvs.Ag/AgCl.

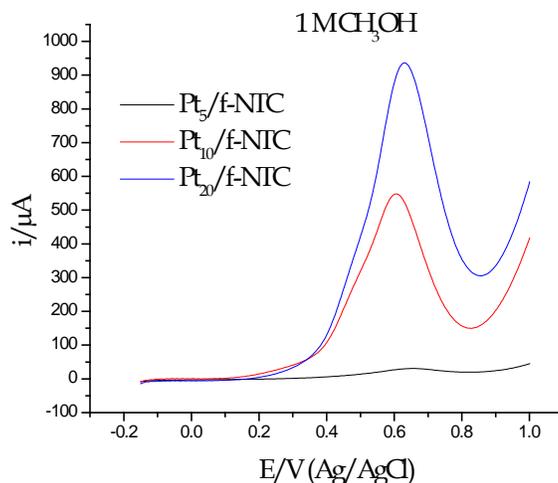


Figura 4.18. Voltametría Cíclica (VC) comparativa de la reacción de oxidación de metanol 1M de las nanoestructuras Pt/f-NIC.

4.4.3 Reacción de oxidación de Metanol sobre Etek comercial

Ya evaluados los materiales obtenidos por descomposición térmica, se procedió a la evaluación del material comercial. La Figura 4.19 muestra las características i - E correspondientes al material comercial Pt₁₀/C-Vulcan (Etek). En el perfil i - E A) se observa que el proceso de oxidación de metanol inicia en alrededor de 0.21Vvs.Ag/AgCl en todas las concentraciones, alcanzando un máximo de corriente en 0.6Vvs.Ag/AgCl a 1M de metanol. En cuanto a B) se muestran las características i - E CH₃OH 1M a modo comparativo de las nanoestructuras por descomposición térmica Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₁₀/f-NIC con respecto al Etek comercial. En el perfil i - E correspondiente a Pt₁₀/f-NIC, el proceso de oxidación de metanol inicia a 0.12Vvs.Ag/AgCl, seguido de Pt₁₀/C-Vulcan (Eteck comercial) a 0.21Vvs.Ag/AgCl y por ultimo Pt₁₀/C-Vulcan a 0.3112Vvs.Ag/AgCl, presentando el Pt₁₀/C-Vulcan comercial un máximo de corriente ligeramente mayor al del Pt₁₀/C-Vulcan sintetizado, siendo ambos opacados por la nanoestructura Pt₁₀/f-NIC, esto demuestra la importancia del material soporte y la dispersión de la fase metálica activa.

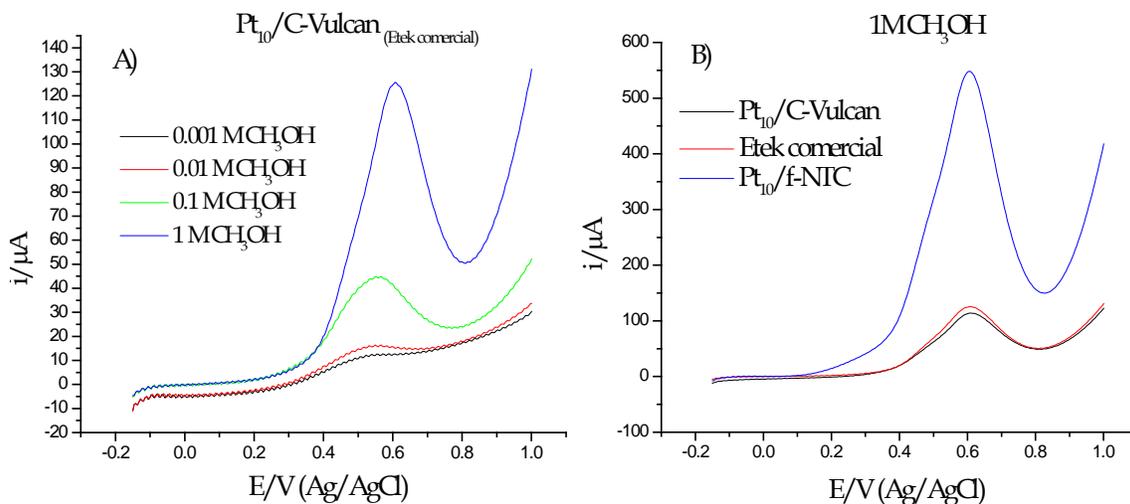


Figura 4.19. A) Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol a diferentes concentraciones del Etek comercial (10% Pt) y B) Comparacion con los materiales obtenidos por descomposición térmica (10% Pt).

Comparación entre materiales sintetizados y comercial

Ahora bien, a modo comparativo entre las nanoestructuras obtenidas por descomposición térmica así como el material comercial, se graficó la corriente versus la concentración de metanol. En la Figura 4.20 se puede observar que en el caso del Pt₅/C-Vulcan, la intensidad de corriente va en aumento conforme aumenta la concentración de metanol, alcanzando un máximo de 75.84 $i/\mu\text{A}$. En cuanto a Pt₅/f-NTC este aumenta en la concentración 0.01M y se mantiene ligeramente igual en 0.1M, volviendo a aumentar en 1M hasta un máximo de 30.65 $i/\mu\text{A}$. Al analizar esto, se observa que el Pt₅/C-Vulcan presenta un mejor carácter catalítico en la ROM a diferencia del Pt₅/f-NTC, ambos teniendo el mismo porcentaje nominal de Pt.

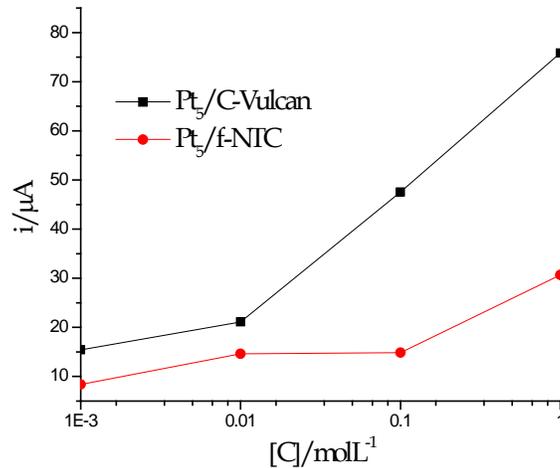


Figura 4.20. Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (5% Pt).

En cuanto a las nanoestructuras con 10%Pt nominal sintetizadas y comercial. Se observa en la Figura 4.21 que en el caso del Pt₁₀/C-Vulcan comercial, la intensidad de corriente va en aumento conforme aumenta la concentración de metanol, alcanzando un máximo de 125.64 i/μA. De igual manera, la intensidad de corriente del Pt₁₀/C-Vulcan sintetizado aumenta en función de la concentración de metanol, alcanzando un máximo de corriente de 114.05 i/μA. Por último, en el Pt₁₀/f-NTC, como en los casos anteriores, la corriente va en aumento conforme aumenta la concentración de metanol, alcanzando un máximo de 548.05 i/μA. Con esto se observa que el material Pt₁₀/f-NTC presenta una mejora electro-catalítica (4 veces mayor) en la ROM comparado con Pt₁₀/C-Vulcan sintetizado y comercial, poniendo en evidencia la importancia del material soporte, ya que los tres presentan el mismo porcentaje nominal de Pt.

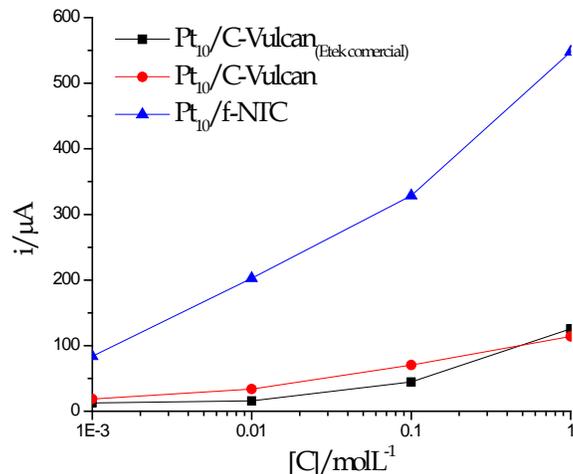


Figura 4.21. Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan comercial, Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (10% Pt).

Finalmente con respecto a las nanoestructuras con 20%Pt nominal sintetizadas, en la Figura 4.22 se puede observar que en el caso del Pt₂₀/C-Vulcan, la intensidad de corriente va en aumento conforme aumenta la concentración de metanol, alcanzando un máximo de 144 i/μA. En cuanto a Pt₂₀/f-NTC la intensidad de corriente de igual manera va en aumento conforme aumenta la concentración de metanol, alcanzando una corriente máxima de 936.22 i/μA. Sin embargo, es notoria la diferencia entre ambas nanoestructuras que poseen el mismo porcentaje nominal de Pt, siendo el Pt₂₀/f-NTC con el mejor carácter catalítico (9 veces mayor) en la ROM.

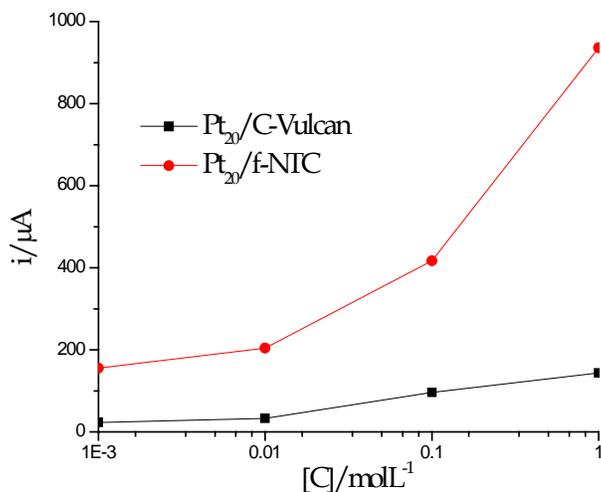


Figura 4.22. Comportamiento de la corriente en función de la concentración de metanol de las nanoestructuras Pt/C-Vulcan y Pt/f-NTC (20% Pt).

En contraste, con lo anterior obtenido, las nanoestructuras Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC a una concentración CH₃OH 1M exhiben potenciales de inicio e intensidades de corriente muy superiores a las que muestran los materiales Pt/C-Vulcan con las mismas cantidades nominales de Pt (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Tabla de potenciales iniciales, máximos e intensidad de corriente máxima.

Nanoestructura	E _{Inicial} (V)	E _{Maximo} (V)	i _{Maxima} (μA)
Pt ₅ /C-Vulcan	0.36	0.62	75.84
Pt ₅ /f-NTC	0.33	0.65	30.65
Pt ₁₀ /C-Vulcan	0.31	0.6	114.05
Pt ₁₀ /C-Vulcan (Etek)	0.21	0.6	125.64
Pt ₁₀ /f-NTC	0.12	0.6	548.05
Pt ₂₀ /C-Vulcan	0.28	0.61	144
Pt ₂₀ /f-NTC	0.17	0.62	936.22

4.4.4 Reacción de oxidación de metanol: acoplamiento a la espectroscopia de masas

El mecanismo para la reacción de oxidación de metanol en equipo DEMS fue llevado a cabo mediante una solución CH₃OH 2M preparada en H₂SO₄ 0.5M, obteniendo las señales de masa de CO₂ (m/z = 44). Así mismo, se eligió la nanoestructura Pt/f-NTC con el mayor porcentaje nominal de Pt (20%Pt) debido a que reporto el mejor carácter catalítico en la ROM.

Por lo tanto, en orden de estudiar el comportamiento catalítico de la nanoestructura Pt₂₀/f-NTC se realizó primero la activación de la misma en una ventana de potencial de 0.05-1.20V a un barrido de 100mV/s⁻¹ en 0.5M H₂SO₄ (Figura 4.23).

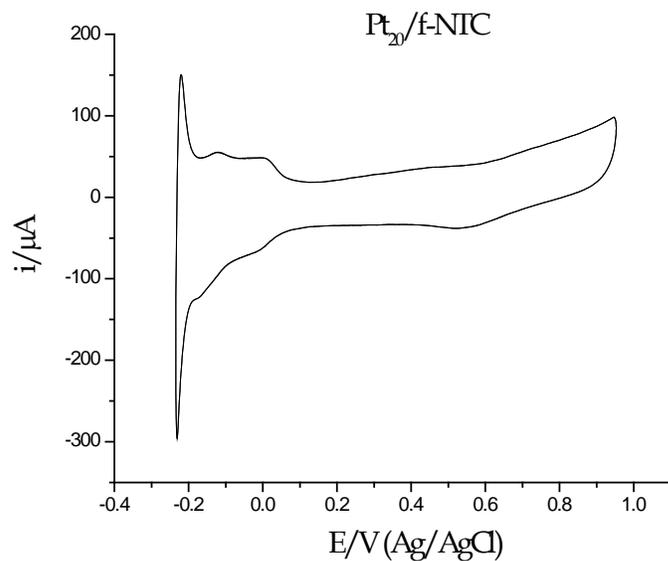


Figura 4.23. Curva VC (DEMS) para la nanoestructura Pt₂₀/f-NiC, en H₂SO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs⁻¹.

Ya activado el material de estudio, se llevó a cabo la ROM en una ventana de potencial de 0.05-1.20V a un barrido de 1mV/s⁻¹ (Figura 4.24A). La ROM inicia a un potencial de 0.42Vvs.NHE durante el barrido anódico, teniendo un máximo de corriente en 0.68VvsAg/AgCl.

De forma paralela en lo que se llevó a cabo la ROM se obtuvo la señal de la misma con respecto al tiempo (Figura 4.24B). En alrededor de 500s (8min. aprox.) se inició el proceso de oxidación de metanol, alcanzando un máximo en 872.55s (14.5min. aprox.) durante el barrido anódico de la reacción

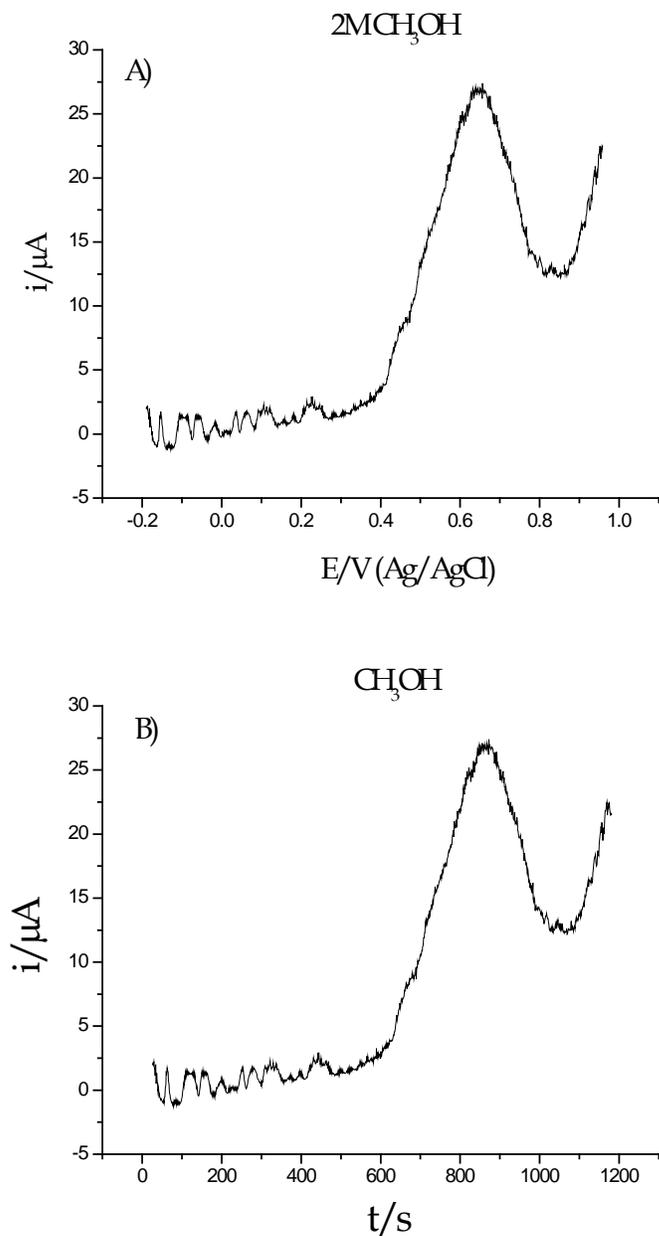


Figura 4.24. A) Voltametría Cíclica (VC) de la reacción de oxidación de metanol a 2M de la nanoestructura Pt₂₀/f-NTC a 1mV/s⁻¹ y B) VC con respecto al tiempo.

La estabilidad en la reacción de oxidación de metanol de la nanoestructura Pt/f-NTC fue evaluada mediante cronoamperometría, aplicando diferentes pulsos de potencial (Figura 4.25). Se puede observar que al aplicar un potencial de 0.6V, la señal de CO₂ no sufre cambio alguno, se mantiene constante hasta que se aplica un

potencial de 0.7V, en la cual la señal de CO₂ comienza a aumentar con respecto al tiempo.

Este incremento en la señal de CO₂ es más remarcable al aplicar un potencial de 0.83V, esto es coherente con respecto a lo obtenido a la voltametría cíclica en la ROM, ya que se obtiene un máximo de corriente en 0.88V (Figura 4.24A).

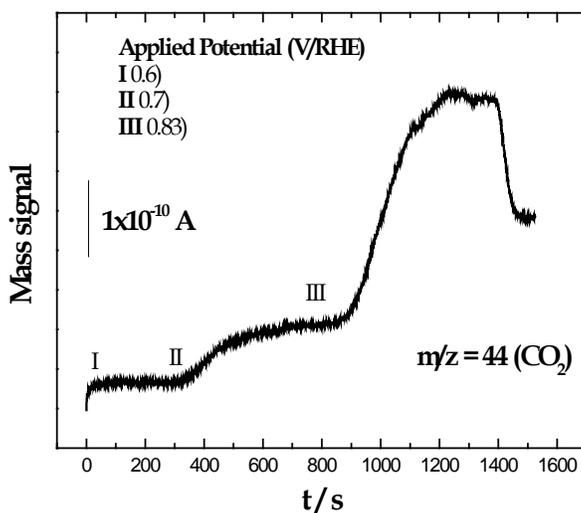


Figura 4.25. Cronoamperometría de la nanoestructura Pt₂₀/f-NTC en metanol a 2M.

Como se mencionó anteriormente, la técnica DEMS permite la detección *in-situ* de las especies generadas durante la reacción, obteniendo así un espectro de masas. En el espectro de la Figura 4.26A, correspondiente a la señal de CO, se puede observar que no hay un aumento de la misma en el espectro, esto indica que no se forma CO durante la ROM. En contraste, con respecto a la señal de CO₂, en la Figura 4.26B se puede observar que en 400s (7min. aprox.), empieza a aumentar la señal de CO₂ llegando a un máximo en 718.4s (12min. aprox.), durante el barrido anódico. Esto confirma que la oxidación de metanol produce CO₂. Sin embargo, existe un retraso en la detección de la señal 100s (1.6min. aprox.). Los resultados anteriores indican claramente la producción de CO₂ durante la reacción de oxidación de metanol.

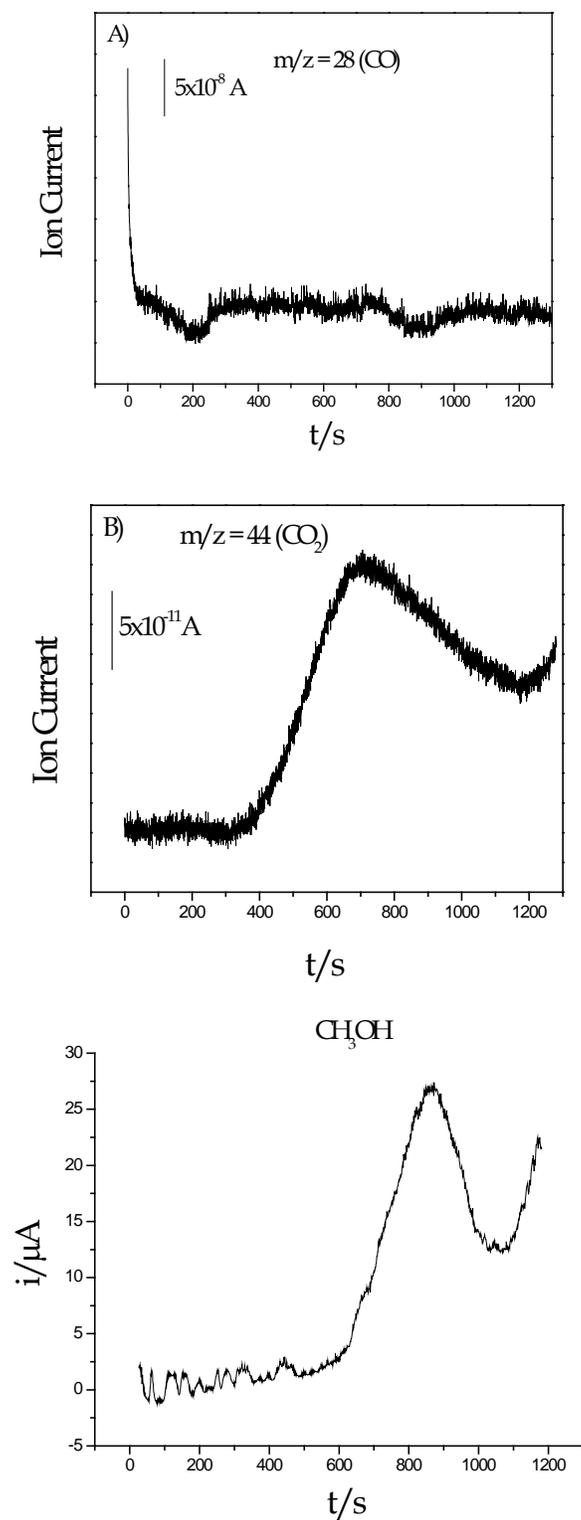


Figura 4.26. Espectros de masas correspondiente a la producción de monóxido de carbono ($m/z=28$, $[\text{CO}]^+$) y dióxido de carbono ($m/z=44$, $[\text{CO}_2]^+$) de la nanoestructura $\text{Pt}_{20}/\text{f-NTC}$ a $1\text{mV}/\text{s}^{-1}$.

Conclusiones

Después de haber realizado la síntesis de las nanoestructuras Pt/f-NTC empleando el método de descomposición térmica y su evaluación electroquímica en la reacción de oxidación de metanol, así como el Pt/C-Vulcan sintetizado y Pt/C-Vulcan comercial, se concluye:

- La técnica de descomposición térmica es un método efectivo para incorporar partículas de platino altamente dispersas sobre NTC, siempre que los NTC tengan grupos funcionales carbonilo/carboxilo sobre su superficie.
- El mejor desempeño electroquímico en la ROM lo exhiben las partículas de Pt incorporadas sobre los NTC funcionalizados con una intensidad de corriente de oxidación de metanol cuatro veces mayor que su contraparte comercial.
- El mejor desempeño electroquímico de las nanoestructuras Pt/f-NTC puede ser asociado a una mayor conductividad eléctrica del soporte y/o a una más favorable interacción metal/soporte para la ROM.

Referencias

1. Seol-Ah Lee, Kyung-Won Park, Jong-Ho Choi, Boo-Kil Kwon, Yung-Eun Sung, Journal of The Electrochemical Society 149-10 (2002) A1299-A1304
2. Wenzhen Li, Xin Wang, Zhongwei Chen, Mahesh Waje, Yushan Yan, J. Phys. Chem. B-110 (2006) 15353-15358
3. K.I. Hana, J.S. Leea, S.O. Parka, S.W. Leeb, W. Parkb, Hasuck Kima, Electrochimica Acta 50 (2004) 791-794
4. R. Paul, A. Maity, A. Mitra, P. Kumbhakar and A. Krishna Mitra. "Synthesis and study of optical and electrical characteristics of a hybrid structure of single wall carbon nanotubes and silver nanoparticles". Journal Nanoparticle Research, (2011), 13: 5749-5757.
5. Annukka Santasalo-Aarnio, Maryam Borghei , Ilya V. Anoshkin, Albert G. Nasibulin, Esko I. Kauppinen, Virginia Ruiz, Tanja Kallio, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 3415-3424
6. Chengxu Zhang, Jue Hu, Xiangke Wang, Xiaodong Zhang, Hirotaka Toyoda, Masaaki Nagatsu, Yuedong Meng, CARBON 50 (2012) 3731-3738
7. WanG Xiuyu, Zhang Jingchang, Zhu Hong, Chin. J. Catal 32 (2011) 74-79
8. Qing Lv, Min Yin, Xiao Zhao, Chenyang Li, Changpeng Liu, Wei Xing, Journal of Power Sources 218 (2012) 93-99
9. C. Encarnación Gómez, J. R. Vargas García, J. A. Toledo Antonio, M. A. Cortes Jacome, C. Ángeles Chávez. "Pt nanoparticles on titania nanotubes prepared by vapor-phase impregnation-decomposition method". Journal of Alloys and Compounds, 495 (2010), 458-461.
10. Bibian Hoyos. El mecanismo de la electro-oxidación de metanol y etanol, 69 (2002), 9-22.
11. Antolini E, Salgado JR, Dos Santos AM, Gonzalez ER Electrochem Solid-State 8 (2005) A226.
12. A. Hirsch and O. Vostrowsky. "Functionalization of Carbon Nanotubes". Top. Curr. Chem. 245, (2005), 193-237.
13. Cruz-Delgado, V.J., C. A. Ávila-Orta, O. Pérez-Camacho, M. García-Zamora, V.E. Comparán-Padilla y F.J. Medellín-Rodríguez. "Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos", CONACYTEG, 6:72, (2011), 675-692.
14. P. Xu, D. Cui, B. Pan, F. Gao, R. He, Q. Li, T. Huang. "A facile strategy for covalent binding of nanoparticles onto carbon nanotubes". Applied Surface Science, 254 (2008), 5236-5240.
15. C. de Almeida Filho; A. J. G. Zarbin, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17, 6 (2006).

16. Dan Li and Younan Xia, *Nano Letters*, 2003 vol. 3, No. 4 555-560.
17. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, c. k. Chan, *J. Catal.* 192 (2000)185
18. P. Hoyer, *Adv. Mater.* 8 (1996) 857.
19. S. J. Limmer, S. Seraji, J. Forbess, Y. Wu, P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1269.
20. S. R. Mukai, H. Nishihara, S. Shichi, H. Tamon, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4987.
21. Arturo Manzo Robledo, "Réduction, Electrichimie de Composés Azotés á l'interface Diamant Dopé au Bore (DDB) - électrolyte : couplage avec la spectrométrie de masse». Tesis de Doctorado, Université de Poitiers, Francia 2004.
22. Pingarrón Carrazón J.M Sánchez Batanero P. «Química Electroanalítica Fundamentos y Aplicación», 1999, Síntesis, p.260-267.
23. J. Nikolic, E. Expósito, J. Iniesta, J. González-García, and V. Montiel "Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode" *J. of Chemical Education* Vol. 9 September 2000, pp. 77.
24. Wenzhen Li, Qin Xin, Yushan Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2530-2538.
25. J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. K. Tang, R. Chen, Z. X. Liang, *J. Phys. Chem. B* - 110 (2006) 5245-5252
26. Fei Ye, Shengzhou Chen, Xinfu Dong, Weiming Lin *J. Natural Gas Chemistry* 16-2 (2007) 162-166
27. Jong-Ho Choi, Kyung-Won Park, In-Su Park, Woo-Hyun Nam, Yung-Eun Sung, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 787-790
28. G. Girishkumar, Timothy D. Hall, K. Vinodgopal, Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*-110 (2006) 107-114
29. King-Tsai Jeng, Chun-Ching Chien, Ning-Yih Hsub, Shi-Chern Yen, Shean-Du Chiou, Su-Hsine Lin, Wan-Min Huang, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 97-104
30. Manzo-Robledo, A., Boucher, A.-C., Pastor, E. and Alonso-Vante, *Fuel Cells* 2 (2002) 109-116
31. Huanqiao Song, Xiping Qiu, Fushen Li, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3708-3713
32. Elzbieta Frackowiak, Grzegorz Lota, Thomas Cacciaguerra, Francois Be´guin, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 129-132
33. "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiencia vía electroquímica" Ulises Cano Castillo, *Aplicaciones Tecnológicas Boletín iie*, Septiembre/Octubre de 1999. pag 208-215.
34. "Celdas de combustible" Juan José Domínguez Sánchez. *Anales de Mecánica y electricidad*. Mayo-Junio 2005. pag 22-27.

35. Larminie James, Dicks Andrew. "Fuel Cell systems explained". Editorial Wiley.
36. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 364 (1991) 56.
37. Hongjuan Wang, Jiadao Zheng, Feng Peng, Hao Yu, *Catalysis Communications*, 33 (2013) 34-37.
38. Mingli Xu, Guotao Yang, Xikun Yang, *J. Power Sources*, 222 (2013) 340-343
39. Mohamed Mohamedi, Amel Tabet-Aoul, *J. Alloys and Compounds*, 553 (2013) 113-118.
40. E. Frackowiak, G. Lota, T. Cacciaguerra, F. Béguin, *Electro. Communications*, 8 (2006) 129-132.
41. Z. Liu, L. Gan, L. Hong, W. Chen, J. Y. Lee, *J. Power Sources*, 139 (2005) 73-78.
42. Liang Xu, Fenglei Li, Shaojun Dong, *Journal of Electroanal. Chem*, 383 (1995) 133.
43. Srinja Repalle, Jiuhua Chen, Vadym Drozd, Wonbong Choi, *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 71 (2010) 1150-1153.
44. Honseng Wang, Laif R. Alden, F. J. DiSalvo, Hector D. Abruña, *American Chemical Society*, 25 (2009) 7725-7735.
45. Gonzalo García, Jonathan Florez-Montaña, Alberto Hernandez-Creus, Elena Pastor, Gabriel A. Planes, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2979-2986.
46. P. Hernandez-Fernandez, M. Montiel, P. Ocón, J. L. G. Fierro, H. Wang, H. D. Abruña, S. Rojas, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7959-7967.
47. V. Celorrio, L. Calvillo, R. Moliner, E. Pastor, M.J. Lázaro, *J. Power Sources*, 239 (2013) 72-80.
48. Abu Bakr Ahmed Amine Nassr, Ilya Sinev, Wolfgang Grünert, Michael Bron, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 849-860.
49. A.-C. Johansson, R.B. Yang, K.B. Haugshøj, J.V. Larsen, L. H. Christensen, E.V. Thomsen, *International J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 11406-11414.
50. Yannick Garsany, Olga A. Baturina, Karen E. Swider-Lyons, Shyam S. Kocha, *Analytical Chemistry*, 82 (2010) 6321-6328.
51. Cecilia Mercado Zuñiga, "Nanopartículas metálicas soportadas en nanotubos de carbono: síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades". Tesis de doctorado, ESIQIE-IPN, México 2013.
52. Alan Balcazar Lopez, "Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt sobre nanotubos de carbono", Tesis de ingeniería, ESIQIE-IPN, México 2013.
53. Angel Cuesta, María Escudero, Barbora Lanova, Helmut Baltruschat, *American Chemical Society*, 25 (2009) 6500-6507.