



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA

E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

***“FENÓMENOS REDOX ASOCIADOS A ALCOHOLES Y BASES
NITROGENADAS EN LA INTERFAZ DE NANO-ESTRUCTURAS
BIMETÁLICAS SOPORTADAS EN CARBÓN”***

PRESENTA

M. en C. Jesús Mateos Santiago

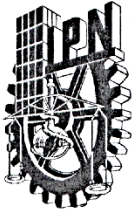
Directores:

Dr. Arturo Manzo Robledo

Dra. Tatiana Timoshina Lukianova



CDMX, México, 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 10:00 horas del día 14 del mes de junio del 2018 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:

“ Fenómenos Redox Asociados a Alcoholes y Bases Nitrogenadas en la Interfaz de Nanoestructuras Bimetálicas Soportadas en Carbón”

Presentada por el alumno:

MATEOS

SANTIAGO

JESÚS

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	4	1	3	9	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

DR. ARTURO MANZO ROBLEDO

DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

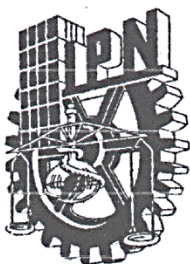
RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DRA. GUADALUPE RAMÍREZ OLIVERA
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 24 del mes junio del año 2018, el (la) que suscribe *Jesús Mateos Santiago* alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B141398, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del *Dr. Arturo Manzo Robledo* y la *Dra. Tatiana Timoshina Lukianova* cede los derechos del trabajo intitulado *Fenómenos Redox Asociados a Alcoholes y Bases Nitrogenadas en la Interfaz de Nano-estructuras Bimetálicas Soportadas en Carbón*, 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 director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jesusjms1988@hotmail.com, amanzor@ipn.mx, tpoznyak@mail.ru. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Jesús Mateos Santiago

Nombre y firma

Agradecimientos

A mis padres por estar siempre a mi lado, por esa dedicación que han puesto en mí vida.

A mis asesores al Dr. Arturo Manzo Robledo y a la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova por su apoyo incondicional. Por su paciencia y asesoramiento en la realización de este trabajo.

Por otro lado, agradezco a la **ESIQIE-IPN** por hacer posible mis estudios de Licenciatura, Maestría y Doctorado.

Al Centro de Nanociencia y Micro y Nanotecnología por la realización de los análisis de Difracción de Rayos X y XPS.

A **CONACyT** y a **BEIFI** por todo el soporte financiero brindado durante la realización de mis estudios de Doctorado.

Jesús Mateos Santiago

ÍNDICE

Lista de figuras.....	vii
Lista de tablas	ix
Abreviaturas	x
Resumen.....	1
Introducción	2
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	5
I.1. Celdas de combustible.....	5
I.1.1. Celdas de combustible DAFC.....	7
I.1.2. Reacciones electroquímicas de la celda de combustible a alcohol directo	8
I.2. Biosensores	12
I.2.1. Biosensores electroquímicos.....	13
I.2.2. Ácido desoxirribonucleico (ADN)	14
I.2.3. Bases nitrogenadas del ADN	17
I.2.4. Sensado de las bases nitrogenadas.....	17
CAPÍTULO II. Desarrollo experimental.....	23
II.1. Síntesis de los catalizadores	23
II.1.1. Síntesis del catalizador Pt/WO₃-C por impregnación-reflujo.....	23
II.1.2. Síntesis del catalizador Ag/C-E por electrodeposición	25
II.1.3. Síntesis del catalizador Ag/C-F por fotodeposición	26
II.1.4. Síntesis del sistema Pt/C por vía carbonilo	27
II.1.5. Síntesis de nanopartículas de plata por impregnación	28
II.2. Caracterización fisicoquímica de materiales sintetizados	30
II.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	31
II.2.2. Microscopía electrónica de barrido	31
II.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	32
II.3. Evaluación electroquímica	32
II.3.1. Voltametría cíclica	33
II.3.2. Electrooxidación de alcoholes.....	33
II.3.3. Electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS)	33
II.3.4. Electroanálisis de las bases nitrogenadas	34
CAPÍTULO III. Resultados y Discusiones	36

III.1. Caracterización fisicoquímica	36
III.1.1. Difracción de rayos X	36
III.1.2. Microscopía electrónica de barrido	41
III.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	43
III.2. Evaluación electroquímica	48
III.2.1. Electrooxidación de alcoholes	48
III.2.2. Características i-E de los materiales en PBS	61
III.2.3. Actividad electrocatalítica para el electroanálisis de bases nitrogenadas.	69
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	81
Productos de investigación derivados de esta tesis	86

Lista de figuras

Figura I.1 Mecanismo de reacción del metanol.....	10
Figura I.2 Esquema general de un biosensor.....	13
Figura I.3 Principio básico de un electro-sensor.....	14
Figura I.4 Almacenamiento del ADN en los cromosomas.....	15
Figura I.5 Enlace fosfodiéster entre nucleótidos.....	15
Figura I.6 Puentes de hidrógeno entre pares de base nitrogenada.....	16
Figura I.7 Estructura del nucleótido.....	16
Figura I.8 Bases nitrogenadas del ADN.....	17
Figura II.1 Diagrama del desarrollo experimental.....	23
Figura II.2 Diagrama de síntesis del catalizador Pt-WO ₃ /C.....	24
Figura II.3 Diagrama del método de electrodeposición para la síntesis del catalizador Ag/C-E.....	26
Figura II.4 Diagrama de síntesis del catalizador Ag/C-F.....	27
Figura II.5 Diagrama de vía carbonilo par la síntesis de nanopartículas de Pt.....	28
Figura II.6 Método de impregnación para la síntesis de las nanopartículas de Ag soportadas.....	29
Figura III. 1 Difractograma de Pt/WO ₃ -C y Carbón Vulcan.....	36
Figura III.2 Difractograma de Ag/NTC y Ag/C sintetizados por fotodeposición.....	37
Figura III.3 Difractograma de Ag/NTC y Ag/C sintetizados por impregnación.....	38
Figura III.4 Difractograma de Pt/NTC y Pt/C sintetizados por vía carbonilo.....	39
Figura III.5 Difractograma de AgPt/NTC y AgPt/C.....	40
Figura III.6 Micrografías de los catalizadores Ag/NTC (a) y Ag/C (b).....	41
Figura III.7 Micrografías de los sistemas bimetálicos de AgPt/NTC (a) y AgPt/C (b).....	42
Figura III.8 Espectro general XPS del material AgPt/NTC.....	43
Figura III.9 Deconvolución de la región 4f del Pt para el material Pt/C.....	45
Figura III. 10 Deconvolución de la región 4f del W para el material Pt/WO ₃ -C.....	46
Figura III.11 Deconvolución de la región 3d de Ag para el material Ag/C.....	47
Figura III. 12 Electrooxidación de metanol 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M Metanol en la interfaz de Pt/WO ₃ -C. Inserto: característica i-E del sistema Pt-WO _x /C en 0.5 M H ₂ SO ₄	49
Figura III. 13 a) Característica i-E durante la polarización en 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M metanol; corriente iónica (señal masa) vs potencial obtenidas usando DEMS para b) metilformato [HCO ₂ CH ₃] ⁺ (m/z=60) y c) dióxido de carbono [CO ₂] ⁺ (m/z=44). Velocidad de barrido de 1 mV/s. La escala de la señal masa está dada por las barras en cada señal detectada.....	51
Figura III.14 Característica i-E de Pt/C en KOH 0.5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	52

Figura III.15 Característica i-E de AgPt/C en KOH 0.5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.	54
Figura III.16 Electrooxidación de metanol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Metanol.	55
Figura III.17 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_P vs $\ln v$, de la electrooxidación de metanol con Pt/C y AgPt/C.....	56
Figura III.18 Electrooxidación de etanol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Etanol.	57
Figura III.19 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_P vs $\ln v$ de la electrooxidación de etanol con Pt/C y AgPt/C.....	58
Figura III.20 Electrooxidación de glicerol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Glicerol.	59
Figura III.21 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_P vs $\ln v$ de la electrooxidación de glicerol con Pt/C y AgPt/C.....	60
Figura III.22 Electrooxidación de metanol, etanol y glicerol con a) Pt/C y b) AgPt/C a 50 mV/s, en 0.5 M KOH + 1 M alcohol.....	61
Figura III.23 Característica i-E para el electrocatalizador Pt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.	61
Figura III.24 Característica i-E del electrocatalizador Ag/C-E, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Característica i-t de la electrodeposición de plata a 0.38 V/ENH.....	63
Figura III.25 Característica i-E de los electrocatalizadores Ag/C-F-M y Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.....	64
Figura III.26 Característica i-E de los electrocatalizadores Ag/C y Ag/C-I-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.....	65
Figura III.27 Característica i-E de Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.....	66
Figura III.28 Característica i-E de Pt/C y Pt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.	67
Figura III.29 Característica i-E de los electrocatalizadores AgPt/C y AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.....	67
Figura III.30 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina y guanina con Ag/C-E, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.	69
Figura III.31 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de la guanina con Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Grafico de relación i_p vs [guanina].	70
Figura III.32 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de la adenina con Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Grafico de i_p vs [adenina].	70

Figura III.33 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con Ag/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.	71
Figura III.34 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con Ag/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: Grafico de i_p vs [base].	72
Figura III.35 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.	73
Figura III.36 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: grafico de i_p vs [base].	74
Figura III.37 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.	75
Figura III.38 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: grafico de i_p vs [base].	75
Figura III.39 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con AgPt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.	76
Figura III.40 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con AgPt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: grafico de i_p vs [base]. ..	77
Figura III.41 Gráfico de i_p vs [base] del electroanálisis de adenina y guanina de los materiales Ag/C, Ag/NTC, AgPt/C y AgPt/NTC.	77

Lista de tablas

Tabla I.1 Descripción de las celdas de combustible.....	6
Tabla II.1 Electrocatalizadores sintetizados.....	30
Tabla III.1 Composición de los catalizadores obtenida por EDS.....	43
Tabla III.2 Composición elemental de los compuestos sintetizados.	44
Tabla III.3 Composición de las especies de platino.....	45
Tabla III.4 Composición de las especies de platino.....	47
Tabla III.5 Composición de las especies de plata.	48

Abreviaturas

Tabla de abreviaturas

WO ₃	Óxido de tungsteno	XPS	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X
RRO	Reacción de reducción de oxígeno	ROM	Reacción de oxidación de metanol
XRD	Difracción de rayos X	ROG	Reacción de oxidación de glicerol
SEM	Microscopía electrónica de barrido	VC	Voltametría cíclica
Pt	Platino	DEMS	Espectroscopia de masas acoplada a la celda electroquímica
PEM	Membrana de intercambio protónico	DMFC	Celda de combustible a metanol directo
AFC	Celdas de combustible alcalinas	EMIRS	Espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo electroquímicamente modulada
PAFC	Celdas de combustible de ácido fosfórico	V	Volt
MCFC	Celdas de combustible de carbonato fundido	Ag	Plata
SOFC	Celdas de combustible de óxido sólido	ENH	Electrodo Normal de hidrógeno
MEA	Ensamble membrana-electrodo	Rpm	Revoluciones por minuto
DAFC	Celda de combustible de alcohol directo	EDVR	Etapas determinante de la velocidad de reacción
m/z	Masa/carga	FTIR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de tungsteno (WO_3) por el método de reflujo, nanopartículas de platino (Pt) por vía carbonilo, y nanopartículas de plata (Ag) por tres diferentes métodos: electrodeposición, fotodeposición e impregnación. Las nanopartículas fueron soportadas en carbón vulcan y/o en nanotubos de carbono multipared (NTC), los materiales obtenidos fueron evaluados en las reacciones de electrooxidación de metanol, etanol y glicerol para aplicaciones en celdas de combustible. Estos materiales también se evaluaron en el electroanálisis de adenina y guanina con el propósito de utilizarse como electro-sensores. La caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), confirman la presencia de nanopartículas en la superficie del soporte. Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) demostraron la presencia de las especies de tungsteno como WO_3 y WO_2 . En el caso de los materiales con Pt se encontró por XPS que estaban en estado de oxidación cero (Pt^0) en un 60% al 70% del total de platino, otras especies se encontraron como óxido de platino (PtO) e intermediarios de síntesis (PtCl_2 y PtCl_4). Las especies de plata que se encontraron fueron Ag^0 (70%), AgO , AgO_2 y AgNO_3 . El sistema obtenido Pt/ WO_3 -C se evaluó en la electrooxidación de metanol en medio ácido, así como también se analizó en DEMS, encontrando que la presencia de óxido de tungsteno modifica la selectividad y la tolerancia de las especies carbonáceas en comparación del Pt/C comercial. Los materiales Pt/C y AgPt/C se evaluaron en la electrooxidación del metanol, etanol y glicerol en medio alcalino, en donde se observa que se tiene una mayor corriente de pico para el metanol, en comparación de los otros alcoholes estudiados, y que para todos los casos a bajas velocidades de barrido predomina la migración y a altas velocidades predomina la difusión. Para el caso del electroanálisis de adenina y guanina, solo los materiales que contenían plata presentaron actividad electrocatalítica, y que se observan las señales separadas que se atribuyen a cada una de las bases, el sistema AgPt/NTC presentó la mejor sensibilidad a bajas concentraciones.

Introducción

La demanda energética ha tenido un incremento sustancial en los últimos doscientos años, esto es debido a la revolución industrial. Los combustibles fósiles, tales como el gas natural, carbón y petróleo han sido la mayor fuente de energía para cubrir los requerimientos energéticos; pero las reservas mundiales de estos se agotarán en algún momento [1], ya que la demanda de energía va en aumento y este combustible no es renovable, lo que generará un impacto en la economía de aquellos países que no hayan desarrollado tecnologías para el almacenamiento y generación de energía. Las diferentes alternativas de fuentes de energía son: la hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica y mareomotriz; sin embargo, tienen limitantes ya que en todas ellas se requiere un sistema continuo y fijo para la distribución de la energía. Otra de las alternativas es la biomasa, la cual, no se limita en este aspecto, ya que ésta puede utilizarse para generar combustibles renovables (biodiésel y bioalcoholes) y sustituir a los combustibles fósiles en las aplicaciones móviles [2-5]. También, se debe considerar el tipo de dispositivo en el cual se emplearán productos de la biomasa, aun cuando existen motores de combustión interna que funcionan a base de alcoholes, se tienen otras opciones como lo son las celdas de combustible; estas transforman la energía química a energía eléctrica, y poseen mayor eficiencia en comparación a los motores de combustión interna, ya que funcionan a bajas temperaturas (60-80 °C) [2].

Por otro lado, también se deben de tomar en cuenta otras áreas de interés, como lo es el biosensado de biomoléculas, para comprender las funciones específicas que realizan estas en los organismos vivos. Dentro de la amplia gama de biomoléculas, las bases nitrogenadas son los componentes principales del ácido desoxirribonucleico (ADN): el cual almacena la información genética de los seres vivos. Por esto, también se propone estudiar el electro-sensado de dos de las bases nitrogenadas (adenina y guanina) presentes en el ADN.

Para satisfacer a ambas aplicaciones, se requieren materiales que sean catalíticamente activos para la oxidación de alcoholes y de bases nitrogenadas en diferentes medios electrolíticos, y así comprender los fenómenos interfaciales presentes en cada caso, esto marcará la pauta para indagar en el diseño de nuevos materiales multifuncionales.

Por todo lo anterior, en este trabajo se estudiaron nanopartículas sintetizadas por diferentes métodos (impregnación, reflujo, vía fotodeposición, electrodeposición y vía carbonilo). Las nanopartículas obtenidas fueron soportadas en carbón y/o NTC. Los materiales obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente, utilizando XRD, XPS y SEM. Asimismo, también se evaluaron sus propiedades electrocatalíticas en la electrooxidación de metanol, etanol y glicerol en medio ácido y alcalino, y en el electroanálisis de adenina y guanina en medio fisiológico, empleando voltametría cíclica, voltametría lineal y DEMS, con el objetivo de estudiar las propiedades estructurales y electrocatalíticas de los materiales en cada caso de estudio, así como también el efecto de la ruta de síntesis de nanopartículas de plata.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

Para realizar un estudio integral de las propiedades electrocatalíticas de los diferentes materiales se deben estudiar sus características morfológicas, estructurales, composición química y respuesta electroquímica. Para mejorar sus propiedades hacia las aplicaciones de interés, tales como la producción de energía a partir de alcoholes y el electroanálisis de biomoléculas. Sin embargo, para generar materiales que puedan realizar más de una función, se debe de tomar en cuenta que las propiedades necesarias para cada aplicación son específicas. Por lo tanto, para diseñar un material que cumpla estas características, primero se debe estudiar el tipo de sistema en el cual se quiere aplicar. En este trabajo se estudian materiales que puedan realizar la reacción de oxidación de alcoholes (metanol, etanol y glicerol) y el electroanálisis de bases nitrogenadas (adenina y guanina). A continuación, se presenta un panorama de cada uno de los casos planteados.

I.1. Celdas de combustible

Uno de los grandes retos económicos para la humanidad es proveer el suministro de energía a precios competitivos, minimizando el impacto al medio ambiente. Las fuentes de energía actuales son en su mayoría de naturaleza fósil tales como; el gas natural, el carbón y el petróleo. Sin embargo, el agotamiento de estas fuentes es inminente [1]. Para mitigar la demanda energética se requiere utilizar diferentes fuentes de energía alternativas, tales como: hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica, mareomotriz y la biomasa. Por lo que, la investigación sobre energías alternas tiene un papel fundamental para satisfacer la futura demanda energética.

En el amplio campo de tecnologías que se han desarrollado, para el aprovechamiento de las fuentes de energías alternas, las celdas de combustible han atraído especial atención, debido a que estos dispositivos son reactores electroquímicos, que transforman la energía química de ciertas reacciones (reacciones redox) directamente

a energía eléctrica, en las cuales se pueden utilizar una amplia gama de combustibles tales como alcoholes y otros compuestos de origen orgánico (carbohidratos, urea, biomoléculas, etc).

La producción de energía de estos dispositivos se mantendrá constante siempre que se suministre un combustible susceptible de oxidarse [2–5]. Las celdas de combustibles han dado un panorama interesante, en el desarrollo de nuevas formas de generación de energía eléctrica. Actualmente, se encuentran en la creación de un cambio revolucionario en el campo de la producción de electricidad para dispositivos móviles [3,4,6].

Es común que las celdas de combustible se clasifiquen de acuerdo con la naturaleza del electrolito utilizado en la celda de combustible [4,6,7]. Las principales características de cada una de ellas se describen en la tabla I.1. Las características de las celdas tipo PEM, hacen que estos dispositivos sean particularmente atractivos para las aplicaciones terrestres de menor escala, como el transporte [8].

Tabla I.1 Descripción de las celdas de combustible [8].

Celda de combustible	Electrolito (Ion móvil)	Temperatura de operación (°C)	Reacciones electroquímicas	Aplicaciones
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Polímero sólido (H ⁺)	60 – 100	<p>Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$</p>	Aplicaciones de transportación y portátiles de baja potencia
Alcalina (AFC)	Solución Acuosa (OH ⁻)	65 – 220	<p>Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$</p>	Transporte espacial: Apollo, Shuttle
Metanol Directo (DMFC)	Polímero sólido (H ⁺)	20 – 90	<p>Ánodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6e^- + 6H^+$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$</p> <p>Global: $CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$</p>	Equipos portátiles de computación y telefonía
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (H ⁺)	205	<p>Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$</p>	Estaciones fijas de 200 Kw
Carbonato Fundido (MCFC)	Solución de Li, Na y K (CO ₃ ²⁻)	650	<p>Ánodo: $H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$</p>	Estaciones fijas con capacidad de potencia MW
Óxido Sólido (SOFC)	Óxidos Refractarios (O ₂)	500 – 1000	<p>Ánodo: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$</p> <p>Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$</p> <p>Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$</p>	Sistemas eléctricos con capacidad de multi-MW

Las ventajas distintivas de éstas son: relativamente baja temperatura de funcionamiento (menos de 80 °C), alta potencia (hasta 10 MW), un sistema compacto sin existencia de partes móviles [9].

La conversión de la energía química en energía eléctrica en una celda de combustible se produce a través de reacciones electroquímicas, en la cual ocurren las reacciones de electrooxidación y electro-reducción simultáneamente. Las celdas de combustibles son versátiles, en cuanto al tipo de combustible que utilizan, ya que los requerimientos de estos son: ser soluble en agua, contener protones en su estructura y ser factibles de oxidarse. Cabe señalar que se pueden emplear mezclas de combustibles, evitando pasos de purificación.

I.1.1. Celdas de combustible DAFC

El desarrollo de membranas de intercambio de protones eficiente propició un incremento en el interés por las celdas de combustible a alcohol directo (DAFC), lo cual ha dado un gran impulso para desarrollar materiales para esta aplicación [10–15]. La fabricación y comercialización de este tipo de celdas de combustible tiene como principal inconveniente el alto costo de la membrana y el catalizador, debido a los materiales requeridos para su fabricación. La membrana evita que se mezcle el combustible en el ánodo y la sustancia a reducir en el cátodo (usualmente oxígeno). Uno de los problemas principales de la membrana, es el cruce del combustible, este efecto envenena los electrocatalizadores presentes en el cátodo desactivándolos, o generando reacciones secundarias, que disminuyen la eficiencia de la celda [12]. Otra limitante de las celdas de combustibles es el electrocatalizador, cuya función es disminuir el sobrepotencial requerido para llevar a cabo una reacción electroquímica, y es una de las partes más importantes de las celdas de combustible. Por naturaleza, el platino es el mejor electrocatalizador para los electrodos de la celda de combustible (ánodo y cátodo). Sin embargo, su desempeño disminuye debido a la adsorción de especies carbonosas (CO_x , $\text{H}_z\text{C}_y\text{O}_x$) producidas durante la reacción, que actúan como especies envenenantes. Esta superficie envenenada tiene como consecuencia, la disminución de la actividad electro-catalítica, que se evidencia con la disminución de la densidad de

corriente total en la celda [16]. Este panorama ha provocado la búsqueda de nuevos materiales, que posean una mayor eficiencia y tolerancia a especies carbonosas, con el objetivo de hacer viable esta tecnología a gran escala.

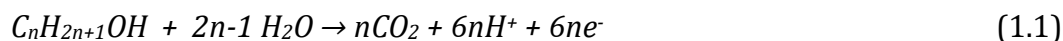
I.I.2. Reacciones electroquímicas de la celda de combustible a alcohol directo

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en una celda de combustible son reacciones reducción-oxidación (redox). Se denomina reacción redox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. En el ánodo se requiere una sustancia que sea susceptible de oxidarse (combustible), y en el cátodo se utiliza un agente oxidante. En teoría se puede utilizar cualquier compuesto que se pueda reducir, aunque generalmente se utiliza oxígeno [15]. Los combustibles más comunes son el hidrógeno y los alcoholes. El hidrógeno aún presenta retos importantes tanto en el manejo como en el almacenamiento, a diferencia de los alcoholes que se pueden manejar con la infraestructura actual.

La reacción en el ánodo de una celda de combustible es la oxidación de una sustancia (combustible), la cual debe contener hidrógeno en su estructura, como es el caso de los alcoholes. Esto no restringe a otras sustancias, siempre que sean susceptibles de oxidarse y contengan hidrógeno (para celdas tipo PEM) en su estructura [2].

Las semirreacciones de un mono-alcohol ($C_nH_{2n+1}OH$) que se oxida completamente a CO_2 en una celda DAFC en medio ácido son [17]:

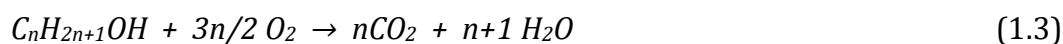
Ánodo:



Cátodo:



Reacción global:



El metanol fue una de las primeras moléculas estudiadas para su uso en celdas de combustible. El funcionamiento de una celda a metanol directo (DMFC) se basa en el empleo del metanol como fuente de protones. Las ecuaciones 1.4-1.6 representan las reacciones de oxidación de metanol a CO₂ en el ánodo en medio ácido y su contraparte en el cátodo [17].

Ánodo:



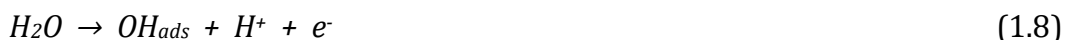
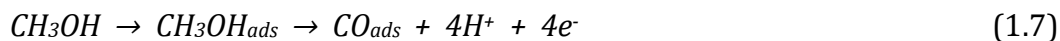
Cátodo:



Reacción global:



Sin embargo, dependiendo del electrocatalizador presente en el ánodo, la formación de monóxido de carbono (CO) es posible (ecuaciones 1.7-1.9) [17].



La ecuación 1.9 ocurre solo si el electrocatalizador es tolerante al CO [18]. Comúnmente el platino es utilizado como electrocatalizador, pero es susceptible de envenenarse por la presencia del CO en la interfaz. Estudios en platino combinado con materiales como Sn [19], Rh [20], Pd [21], Ru [22], Cu [23], Ni [24] y Ag [25], mostraron diferentes perfiles de electrooxidación, indicando rutas alternas de reacción, en comparación a utilizar únicamente platino. También, se han estudiado diferentes soportes tales como carbón vulcan [26], WC [27], NTC [28], WO₃-C [29], CNFs [30,31] y TiO₂-C [21], en los cuales se ha comprobado que el soporte influye en la cinética de la oxidación del metanol y en la tolerancia a CO.

Lamy y col. [17] estudiaron el mecanismo de reacción de la oxidación de metanol por “espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo electroquímicamente modulada” (EMIRS) en un electrodo de platino puro, encontrando que la parte crucial de la oxidación de metanol es la formación del CO. También encontraron que se forman otras especies como intermediarios y como subproductos, en la Figura I.1 se presentan las

secuencias de reacción propuestas. Una gran cantidad de trabajos se han realizado para comprender el mecanismo de reacción de la electrooxidación del metanol que se llevan a cabo en los diferentes materiales analizados. Uno de los trabajos más representativos en esta área es el de **Pan y col.** [32] ya que reportan el estudio de la electrooxidación de metanol en platino y puntos cuánticos de carbón vulcan, los cuales son soportados en carbón vulcan. En el cual se demuestra la influencia intrínseca del soporte y las características de este, para modificar las rutas de reacción, realizando la función de co-catalizador.

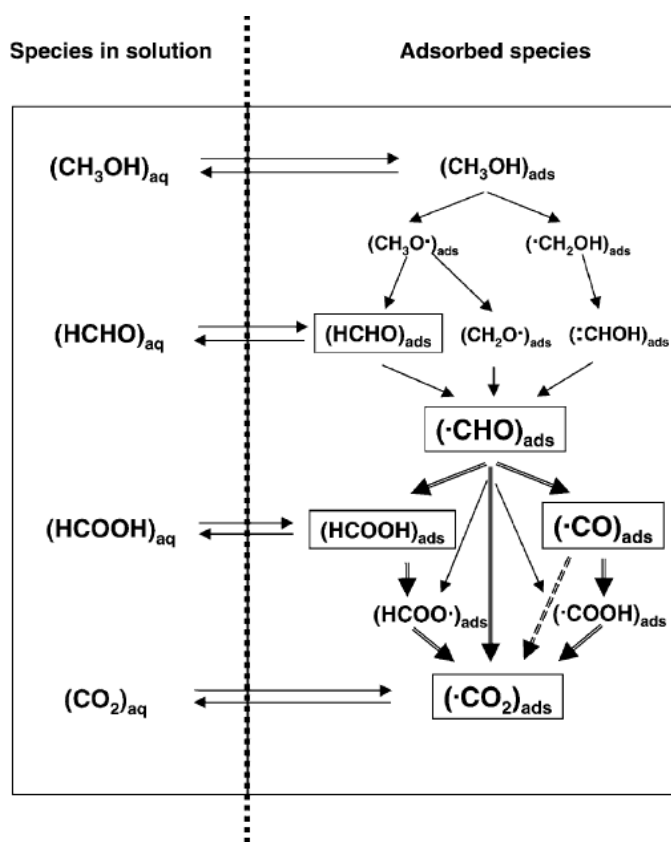
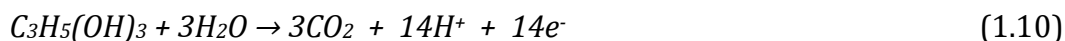


Figura I.1 Mecanismo de reacción del metanol [17].

Por otro lado, el glicerol también se ha considerado para ser utilizado como combustible en las DAFC debido a su alta densidad de energía teórica y a su disponibilidad, así como también, considerando el aumento de la producción como producto secundario en la obtención de biodiesel. Las reacciones redox para la

electrooxidación completa de glicerol a CO₂ en medio ácido, considerando un acoplamiento en celda de combustible son [17]:

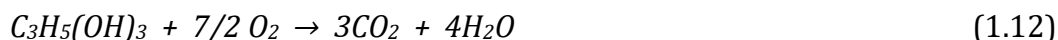
Ánodo:



Cátodo:



Reacción global:



Sin embargo, algunos estudios han comprobado que se generan diversos productos secundarios. **Martins y col.** [33] investigaron la electrooxidación de glicerol sobre platino policristalino en medio ácido, siguieron la respuesta voltamperométrica de Pt utilizando FTIR *in situ*, las técnicas *in situ* son de gran utilidad para estudiar los productos e intermediarios de reacción. En dicho trabajo quedó demostrado que la electrooxidación del glicerol produce CO₂, que depende de la formación de CO, encontrando que esta ruta se acelera a potenciales altos. Además, establecieron que se produce un ácido carboxílico, posiblemente ácido glicérico.

Schnaidt y col. [34] estudiaron en una película de platino (50 nm) la adsorción y oxidación del glicerol, utilizando DEMS/ATR-FTIR acoplados para seguir la señal potencia dinámica, observaron la formación de CO_{ads} en el intervalo de potencial de 0.1 a 0.7/(ENH). También se observó la formación de CO₂ a potenciales mayores a 0.5/(ENH), detectaron la formación de ácido glicérico y gliceraldehído como intermediario para la formación de CO_{ads}.

Por otro lado, se han propuesto estudios para celdas de glicerol en medios alcalinos. **Zhang y col.** [35] estudiaron nanopartículas de Au soportadas en carbón vulcan, para lo cual encontró que en la electrooxidación del glicerol, se demostró que se forman ácido tartárico, mesoxálico y oxálico. El sistema AuAg/C, ha sido estudiado por **Gomes y col.** [29] en la electrooxidación de glicerol por medio de FTIR *in-situ*, por el cual identificaron diferentes productos de reacción tales como ácido mesoxálico, carbonato y ácido oxálico.

De todo lo anterior, se puede decir que se requiere estudiar compuestos binarios y/o ternarios para la electrooxidación de metanol, debido a que se pueden modificar las secuencias de reacción incrementando la eficiencia de la electrooxidación. También es imprescindible, estudiar modificaciones en los soportes para que puedan realizar la función de co-catalizador para este tipo de reacciones.

I.2. Biosensores

En la actualidad se cuenta con una gran gama de técnicas analíticas de laboratorio, para la cuantificación de biomoléculas, la mayoría incluyen una inversión de tiempo y dinero relativamente elevado, debido a la necesidad de realizar pretratamientos de la muestra que son costosos y laboriosos. Una limitante de estas técnicas es realizar la medición continua del parámetro de interés en tiempo real. Los sensores son apropiados para abordar de un modo barato, rápido y confiable este tipo de retos. Los biosensores son un grupo de sensores especialmente atractivos para el reconocimiento y cuantificación de biomoléculas, transforman procesos biológicos en señales eléctricas u ópticas permitiendo la detección y cuantificación de biomoléculas. Los biosensores detectan una gran variedad de biomoléculas clínicamente relevantes en el campo de la ingeniería biomédica y ciencias de laboratorio médico. También son empleadas en el monitoreo en tiempo real de algunas biomoléculas (por ejemplo: glucosa, ácido láctico, urea, etc.). En la Figura I.2 se representa el esquema de las diferentes partes de un biosensor y su funcionamiento básico [36,37]. El receptor es el encargado del reconocimiento específico del analito en una mezcla (muestra), el cual puede ser una biomolécula [38] o partículas (metales u óxidos metálicos). El transductor es el encargado de traducir la interacción química en una señal eléctrica, la parte electrónica procesa la señal eléctrica y muestra los datos.

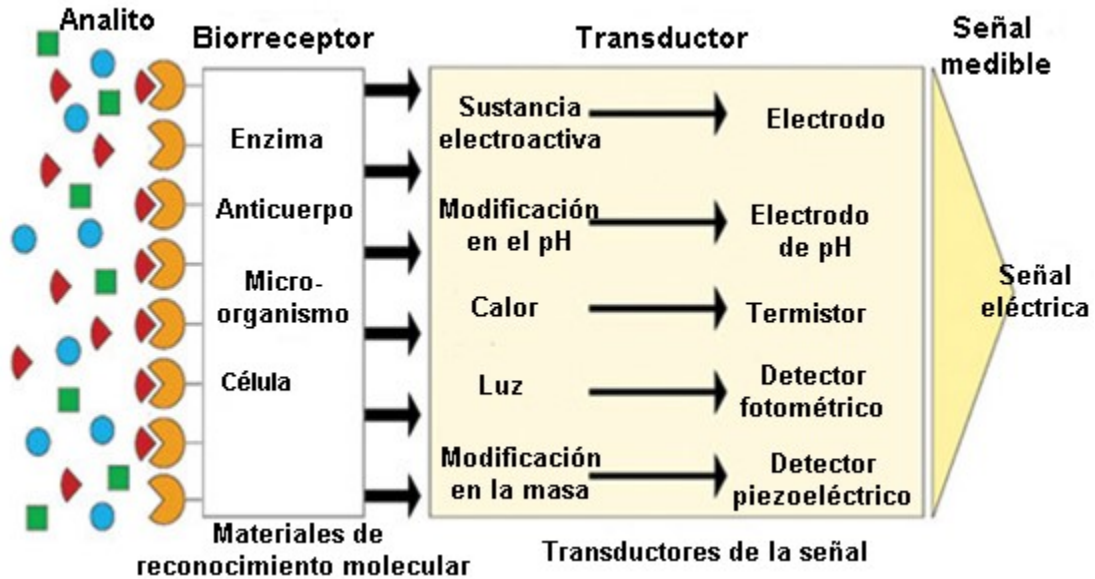


Figura I.2 Esquema general de un biosensor.

I.2.1. Biosensores electroquímicos

Los biosensores electroquímicos combinan la versatilidad de las técnicas electroquímicas, con la selectividad de los procesos de reconocimiento biológico, dando lugar a dispositivos de bajo costo. Cuando el transductor es un electrodo, el sensor será un sensor electroquímico y cuando en el elemento de reconocimiento intervienen especies biológicas se habla de un biosensor. Por lo tanto, al tener las dos características anteriores se obtiene un biosensor electroquímico.

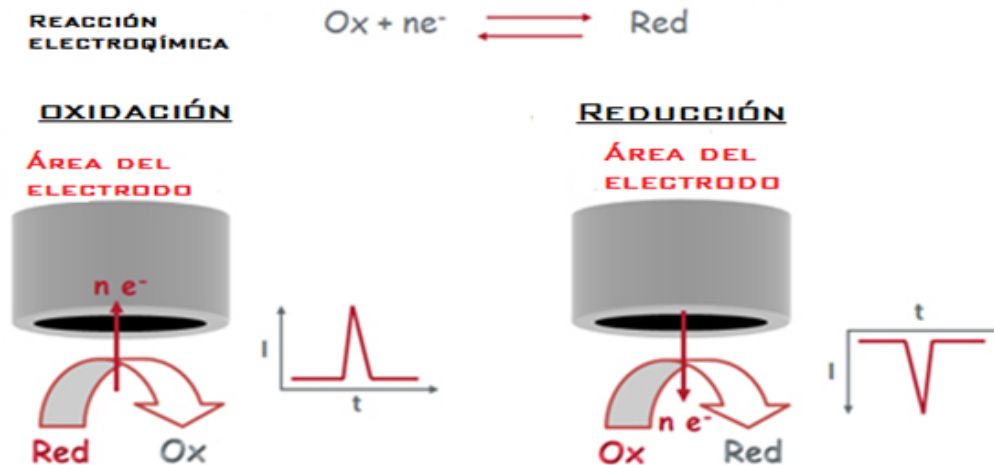


Figura I.3 Principio básico de un electro-sensor.

Los electro-sensores se basan en la oxidación y/o en la reducción del analito. En la Figura I.3 se representan los dos procesos electroquímicos que se pueden llevar a cabo en la interfaz del sensor electroquímico. En la oxidación se tiene una pérdida de electrones, los cuales pueden ser cuantificados y asociados para obtener una respuesta corriente vs concentración. En el caso de la reducción, se suministran electrones al sistema para poder llevar a cabo la reacción electroquímica, análogamente a la oxidación se obtiene una respuesta corriente vs concentración.

El objetivo es producir una señal eléctrica que se relaciona con la concentración de un analito. Para este propósito, un reactivo bioespecífico (proteína, antígeno o nanopartícula) se inmoviliza o se deposita en un electrodo adecuado, que convierte el reconocimiento en una señal amperométrica cuantitativa o respuesta potenciométrica [37,39].

I.2.2. Ácido desoxirribonucleico (ADN)

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es la biomolécula más importante para la vida, ya que almacena la información genética de los seres vivos, el cual está principalmente almacenado en el núcleo de las células, específicamente en los cromosomas. En la Figura I.4 se presenta un esquema de un cromosoma y la forma en cómo se almacena el ADN en estos.

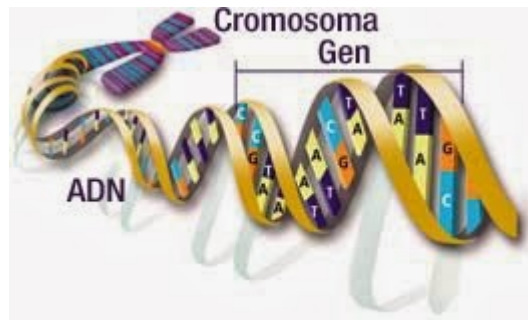


Figura I.4 Almacenamiento del ADN en los cromosomas [40].

En el cromosoma se almacenan todos los genes, los cuales son segmentos de ADN, cada gen está definido por una secuencia determinada de pares de bases nitrogenadas. El ADN es un polímero formado por unidades conocidas como nucleótidos (Figura I.7), los cuales están unidos por enlaces fosfodiéster para poder formar secuencias de nucleótidos (Figura I.5).

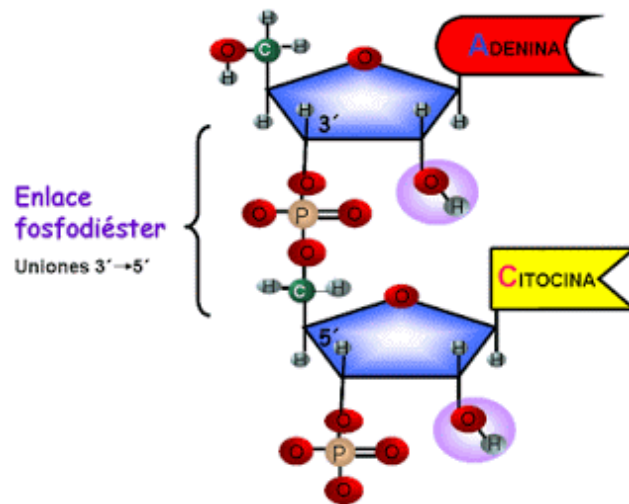


Figura I.5 Enlace fosfodiéster entre nucleótidos [41].

La estructura general del ADN está dada por la unión de dos hebras las cuales dan lugar a una estructura de doble hélice (Figura I.6), en donde la relación entre nucleótidos de diferentes hebras esta habitualmente dada por la relación de $C \equiv G$ y $A = T$ [42].

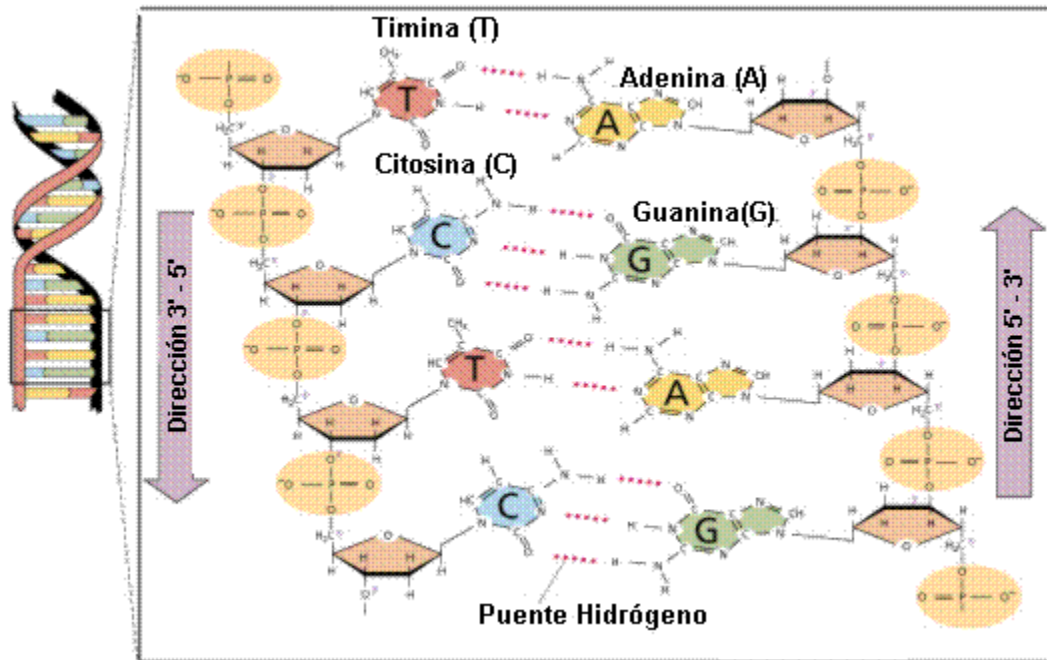


Figura I.6 Puentes de hidrógeno entre pares de base nitrogenada [43].

Las dos hebras que conforman al ADN se unen mediante puentes de hidrógeno, en el caso de los pares de base Adenina-Timina se unen mediante dos puentes de hidrógeno y para el par Guanina-citosina se une por tres puentes de hidrógeno.

Los nucleótidos son moléculas orgánicas formadas por la unión de un monosacárido de cinco carbonos (pentosa), una base nitrogenada y un grupo fosfato (Figura I.7) [42].

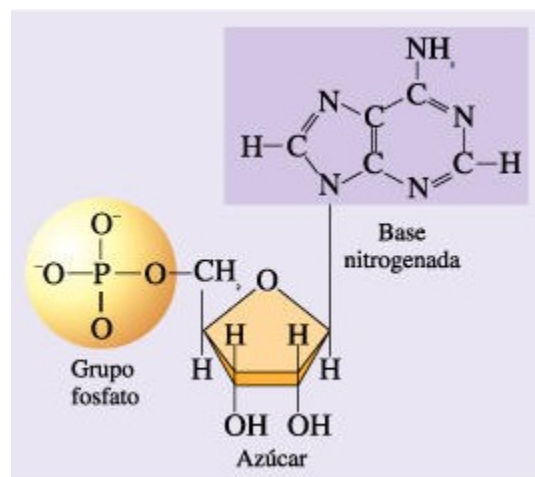


Figura I.7 Estructura del nucleótido [40].

I.2.3. Bases nitrogenadas del ADN

Las bases nitrogenadas se clasifican en dos grupos: las bases púricas o purinas (adenina y guanina), derivadas de la purina y formadas por dos anillos unidos entre sí; y las bases pirimídicas o pirimidinas (citosina y timina), derivadas de la pirimidina [41,42].

Las cuatro bases nitrogenadas que se encuentran en el ADN son: adenina (A), citosina (C), guanina (G) y timina (T) (Figura I.8). Cada una de éstas están unida al armazón de azúcar-fosfato a través del azúcar para formar el nucleótido completo (base-azúcar-fosfato).

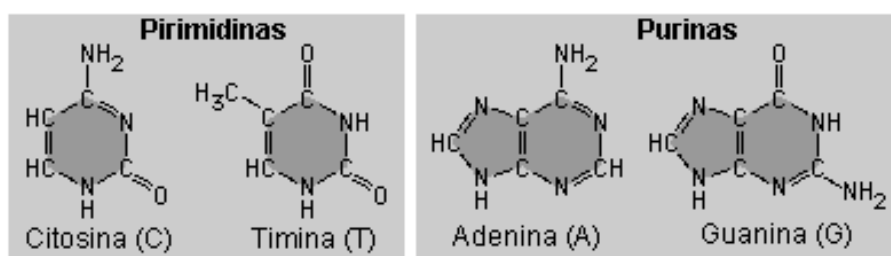


Figura I.8 Bases nitrogenadas del ADN [41].

I.2.4. Sensado de las bases nitrogenadas

La secuencia de nucleótidos es lo que definen al código genético, una variación en esta secuencia origina mutación y/o polimorfismo. Por lo tanto, surge un interés en la determinación de la secuencia de cada gen, y a su vez el estudio de las variaciones en estas secuencias. Las mutaciones y/o polimorfismos en la estructura del ADN se centran en la base nitrogenada, ya que el fosfato y la desoxirribosa son constantes en todos los nucleótidos. Por lo tanto, los estudios se enfocan en la cuantificación de las bases nitrogenadas.

En los últimos años, varios métodos de análisis se han desarrollado para detectar las bases nitrogenadas del ADN, como la electroforesis capilar, quimioluminiscencia de inyección, cromatografía líquida de emparejamiento de iones, detección de fluorescencia inducida por láser y cromatografía electrocinética micelar [44–47]. Aunque estos métodos presentan algunas ventajas, involucran ciertas limitantes tales

como instrumentos caros, operaciones complicadas, el pretratamiento de muestras requieren mucho tiempo y son de alto costo.

Otra de las alternativas de análisis son biosensores electroquímicos, los cuales son prometedores para la cuantificación de las bases nitrogenadas del ADN, debido a su rapidez, bajo costo y facilidad de miniaturización para muestras de volumen pequeño. Pocos trabajos se han realizado para la cuantificación de las bases nitrogenadas en mezclas usando biosensores o sensores electroquímicos. En el estudio de **Shahrokhian y col.** [48] depositaron partículas de Fe_3O_4 en nanotubos de carbono de pared múltiple ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$) y lo utilizaron como biosensor electroquímico para la detección simultánea de adenina (A) y guanina (G) en el intervalo de concentración de 0.04-10 μM y 0.02-40 μM , respectivamente. Con límites de detección de 1 μM y 5 μM para la adenina y guanina, respectivamente. En el trabajo de **Shahrokhian y col.** se puede observar que, el límite de detección es mayor al que se reporta, ya que en concentraciones menores de 1 μM no se distingue una clara diferencia entre los picos de oxidación. Hay que resaltar que la sensibilidad es relativamente alta en comparación de otros trabajos [49], pero no es claro si se pueda aplicar directamente a una muestra de ADN, ya que no se presenta la electrooxidación de las bases restantes (citosina y timina), ya que estas también están presentes en el ADN.

Huang y col. [50] sintetizaron nanopartículas de plata en grafeno funcionalizado con polidopamina (Ag-PDOP/Gr) para ser utilizado como biosensor de guanina y adenina. La medición se realizó mediante la electrooxidación de las bases, utilizando la técnica de voltametría de pulsos diferenciales. La caracterización fisicoquímica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. El Ag-PDOP/Gr presentó intervalos lineales de 0.04 a 50 μM y 0.02 a 40 μM con límites de detección de 4 nM y 2 nM para la guanina y la adenina, respectivamente. Este trabajo presenta un material con una excelente sensibilidad comparativamente con el trabajo de **Shahrokhian**.

Otro trabajo sobre cuantificación de adenina y guanina es el de **Svorc y col.** [51] en el cual se utilizó diamante dopado con boro para un sensor de adenina y guanina. La medición se realizó midiendo la electrooxidación de las bases usando la técnica de

voltametría de pulsos diferenciales en una solución buffer Britton-Robinson a pH=6. Realizaron el sensado individual y en mezcla. Los límites de detección para guanina y adenina fueron 158 y 67 nM, respectivamente, para las determinaciones simultáneas en mezclas [51]. En este trabajo, el material utilizado posee relativamente buena sensibilidad en comparación de otros materiales [48], pero por debajo del Ag-PDOP/Gr [50]. En este estudio, del diamante dopado con boro no fue evaluado para la mezcla completa de bases nitrogenadas. Por lo tanto, no se puede afirmar que sea aplicable a muestras reales.

En los trabajos realizados para el sensado de la adenina y la guanina emplean diversos materiales desde óxidos, metales y polímeros conductores. Pero en la gran mayoría el soporte es una forma alotrópica del carbón (grafeno, nanotubos de carbón, diamante, etc.). **Ensafi y col.** [52] estudiaron una aleación de Pt-Pd soportada en silicio, utilizaron este material para el sensado de adenina y guanina en el intervalo de concentración de 1 a 10 μM . Aunque las señales se definen bien, la sensibilidad es menor en comparación a otros trabajos [48,49,53].

Deng y col. [53] investigó nanotubos dopados con boro (BCNTs) para el desarrollo de un electro-sensor para la detección de las cuatro bases nitrogenadas (adenina, guanina, timina y citosina). En este trabajo se detectaron las bases nitrogenadas en un intervalo de 0.3 a 100 μM . Esta sensibilidad fue posible ya que se utilizó la técnica de DPV.

Anu y col. [49] estudió el material PANI/MnO₂ para la detección simultánea de las cuatro bases nitrogenadas del ADN (guanina, adenina, timina, y citosina). Se identificaron las cuatro bases en una mezcla en un intervalo de concentraciones de 10 a 100 μM . El sensor presentó sensibilidad de 1.6, 1.9, 1.5, 2.4 μM y límite de detección de 4.8, 2.9, 1.3 y 1.3 μM para guanina, adenina, timina y citosina, respectivamente. En este trabajo realizaron la identificación de las cuatro bases presentes en el ADN, pero se tiene la problemática de la sensibilidad ya que es menor en comparación con otros trabajos. Aunque hay que resaltar que es de los pocos trabajos en donde se realiza la cuantificación en una mezcla de las bases, lo cual implica un gran avance.

En los trabajos que han estudiado la identificación de las bases nitrogenadas, no se presentan estudios que correlacionen las propiedades estructurales y morfológicas con la actividad electrocatalítica de los materiales empleados.

Con base a lo anterior, en este trabajo se estudiaron diferentes materiales para su aplicación en el electro-sensado de las bases nitrogenadas y la electrooxidación de alcoholes, con el objetivo de obtener materiales que puedan realizar ambas funciones. Los materiales estudiados fueron seleccionados por su estabilidad en medio ácido, básico y neutro, ya que son los medios en los cuales se realiza el estudio electroquímico. Para el caso de las celdas de combustibles, el platino ha sido evaluado ampliamente junto con otros metales y otros compuestos, ya que posee actividad catalítica para la electrooxidación de alcoholes, por lo tanto, se utilizó platino como base, la modificación con WO_3 se debe a que este óxido forma especies WO_x-OH_{ads} las cuales son activas para las reacciones de oxidación. La plata se utilizó ya que en la literatura se han reportado algunos trabajos en los cuales se ha realizado el electro-sensado de la purina (compuesto orgánico similar a las bases nitrogenadas) [54]. Las nanopartículas de WO_3 y platino fueron sintetizadas por impregnación y vía carbonilo, respectivamente. Para el caso de las nanopartículas de plata usaron los métodos de electrodeposición, fotodeposición e impregnación con el propósito de incrementar la sensibilidad de este material en el electroanálisis de la adenina y guanina. Los soportes empleados en este trabajo son dos alótropos del carbón; el carbón vulcan y nanotubos de carbono multipared, con áreas específicas de 250 y 220 m^2/g , respectivamente. La diferencia de estos soportes es la hibridación, ya que para el carbón vulcan predomina el enlace C-C y para los nanotubos de carbono es la hibridación sp^2 , así como también el ordenamiento a largo alcance de los nanotubos de carbono y el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan. Debido a las diferentes hibridaciones y también al ordenamiento a corto o largo alcance, las propiedades de estos materiales promueven diferentes tipos de fenómenos interfaciales, durante la síntesis de las nanopartículas de plata y platino, modificando la dispersión de estas en la superficie del soporte. Por este motivo en este trabajo se estudiaron ambos soportes.

Las propiedades estructurales y morfológicas se estudiaron usando XRD, SEM y XPS. Para el estudio de las propiedades electrocatalíticas de los materiales sintetizados en la

electrooxidación de metanol, etanol y glicerol y en el electroanálisis de la adenina y guanina, se empleó la técnica de voltametría cíclica y voltametría lineal. La técnica DEMS con el propósito de estudiar las rutas de reacción mediante los productos generados durante la electrooxidación de metanol en medio ácido.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental se presenta de una forma generalizada en el diagrama de la Figura II.1, posteriormente se describen cada uno de los bloques.

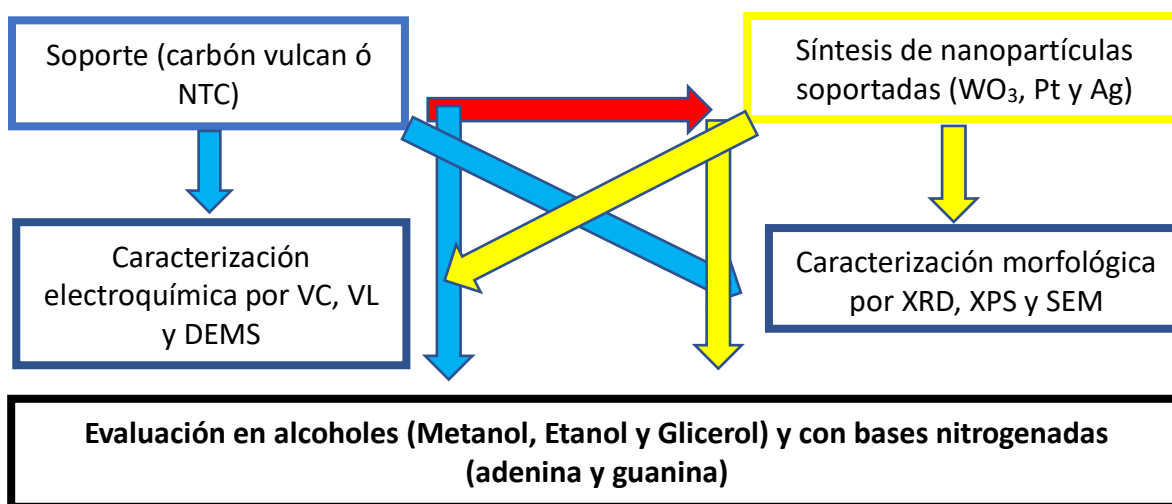


Figura II.1 Diagrama del desarrollo experimental.

II.1. Síntesis de los catalizadores

Los materiales estudiados fueron sintetizados por diversos métodos de síntesis, variando el soporte y condiciones de síntesis, los cuales se describen a continuación.

II.1.1. Síntesis del catalizador Pt/WO₃-C por impregnación-reflujo

El sistema de Pt/WO₃-C se sintetizó por el método de impregnación-reflujo, empleando carbón Vulcan XC-72R como soporte, el cual tiene un área específica de 250 m²/g y una conductividad eléctrica de 2.77 S/cm [55], el diagrama general de la síntesis se presenta en la Figura II.2. Como precursor de platino se utilizó ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆·H₂O). Se preparó una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico y una suspensión de carbón Vulcan XC-72R en alcohol etílico, en relación de 1 g C/100 mL, para dispersar el soporte y evitar aglomerados.

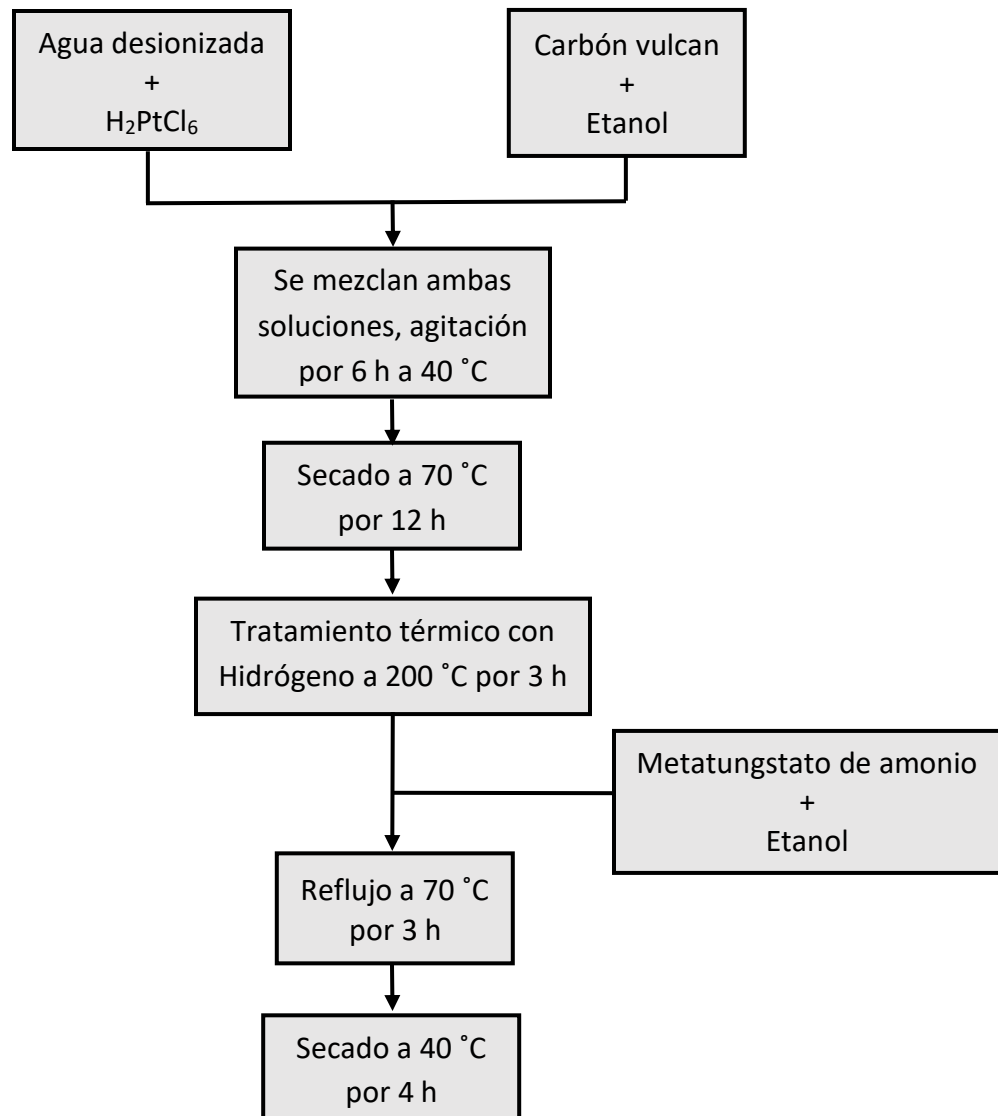


Figura II.2 Diagrama de síntesis del catalizador Pt-WO₃/C.

La solución de ácido hexacloroplatínico se mezcló con la suspensión de carbón, la mezcla se mantuvo en agitación a 40 °C por 6 horas a una velocidad de 220 rpm, se mantiene a esta temperatura para una evaporación lenta de los solventes, evitando el crecimiento de las partículas de platino. El polvo obtenido se secó a 70 °C por 12 horas, para eliminar el etanol fisisorbido, y se le realizó un tratamiento térmico en una atmosfera de hidrógeno, para reducir el platino. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, se mantuvo a 95 °C por 1 h posteriormente se llevó a 200 °C en donde se mantuvo por 3 horas. Para depositar el WO₃, se preparó una solución de

metatungstato de amonio con alcohol etílico y se mezcló con el catalizador Pt/C, previamente sintetizado. Manteniéndolo en reflujo por 3 horas a 70 °C, para promover partículas de óxido de tungsteno del orden de 1 a 2 nm. Por último, se secó a una temperatura de 40 °C por 4 h.

II.1.2. Síntesis del catalizador Ag/C-E por electrodeposición

En la síntesis de las nanopartículas de plata (NPs-Ag) obtenidas por electrodeposición, se usó una celda de tres electrodos, un electrodo de carbón vítreo (electrodo de trabajo, 0.0707 cm²) pulido a espejo con alúmina 0.5 µm, un electrodo normal de hidrógeno (ENH) como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo. Se preparó una solución acuosa con 50 mL de agua desionizada, 849.9 mg de NaNO₃ (como electrolito soporte), 2941.0 mg de citrato de sodio (funciona como surfactante) y 424.7 mg de AgNO₃ (precursor de plata). Posteriormente, se depositan 20 µg en el electrodo de trabajo, generando una película de aproximadamente 0.2 µm. Para obtener la película se preparó una suspensión con carbón vulcan, isopropanol, agua desionizada y Nafion®, el cual funciona como aglomerante y permite adherencia de la película al carbón vítreo. Para este caso, en un vial de borosilicato de 5 mL, se pesó 4 mg de carbón vulcan, y se mezcló con 2 mL de solución (20 % volumen de isopropanol, 79.98 % volumen de agua desionizada y 0.02 % volumen de Nafion®), se homogeniza por 30 min en ultrasonido y se depositan 10 µL de la suspensión en el electrodo de trabajo. El depósito se seca a temperatura ambiente y en atmosfera de argón [56,57].

Obtenida la película de carbón vulcan, se utilizó una cronoamperometría a un potencial de 0.38 V/ENH durante 35 s, para inducir la reducción de los iones de plata (Ag⁺) a nanopartículas de plata metálica (Ag⁰). Posteriormente, se hacen 20 barridos a una velocidad de 100 mV/s, en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V/ENH, utilizando una solución amortiguadora de fosfatos (137 mM de NaCl, 2.7 mM de KCl, 10 mM de Na₂HPO₄, 2 mM de KH₂PO₄, pH=7.4, PBS), para estabilizar el electrodeposición de las nanopartículas de plata. El diagrama general de este método de síntesis se presenta en la Figura II.3.

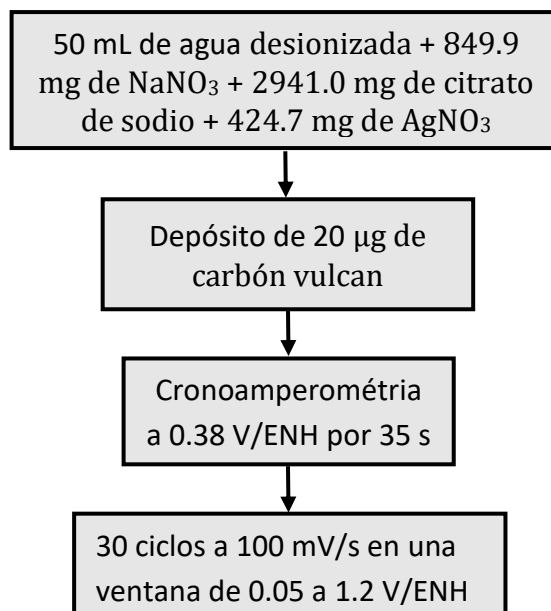


Figura II.3 Diagrama del método de electrodeposición para la síntesis del catalizador Ag/C-E.

II.1.3. Síntesis del catalizador Ag/C-F por fotodeposición

Se utilizó el método de fotodeposición para sintetizar el catalizador Ag/C-F, empleando carbón vulcan como soporte. El precursor usado para las nanopartículas de Ag fue nitrato de plata. Se preparó una solución de 50 mL de solvente (agua o metanol) que contiene 39.4 mg de nitrato de plata (AgNO_3), 6.8 mg de citrato de sodio, el cual tiene la función de ser el surfactante, y una suspensión de 50 mL de solvente con 225 mg de carbón vulcan. La suspensión se homogeniza en ultrasonido por 5 min.

La solución de AgNO_3 y citrato de sodio se mezcló con la suspensión del soporte (previamente homogenizada). La mezcla se mantuvo iluminada con una lámpara UV ($\lambda=254$ nm, 1.5 W) a 25 °C por 3 horas, y en agitación a una velocidad de 200 rpm. Se utilizó un sistema de refrigeración para evita que la temperatura aumente debido a la radiación de la lampara. Posteriormente, la suspensión se filtró y se lavó cinco veces con el solvente empleado en la síntesis, para eliminar los residuos de la síntesis y el precursor sin reaccionar. Por último, se secó a 70 °C por 6 h, para eliminar el agua y

alcohol e impedir que las nanopartículas se oxiden [54]. El diagrama general de síntesis se presenta en la Figura II.4.

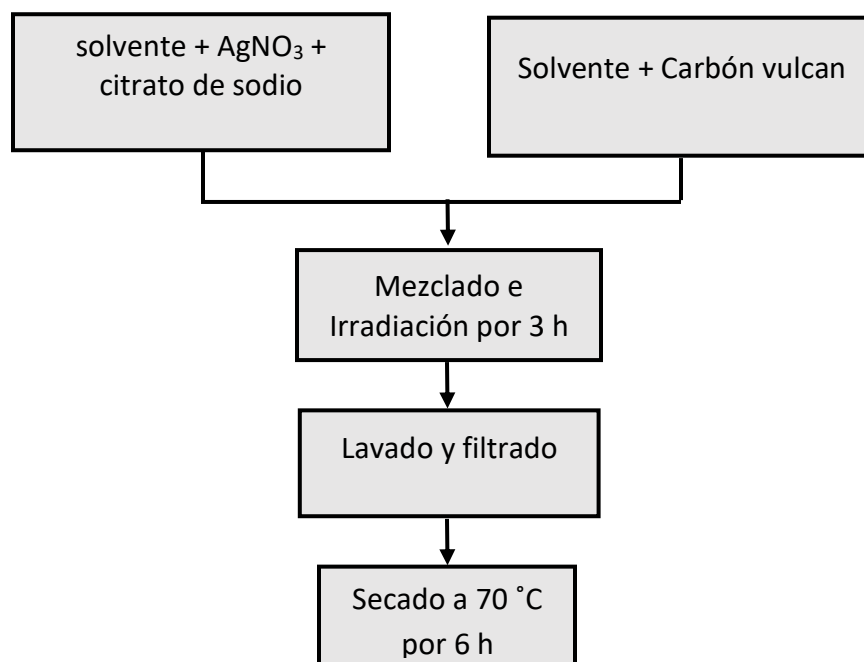


Figura II.4 Diagrama de síntesis del catalizador Ag/C-F.

II.1.4. Síntesis del sistema Pt/C por vía carbonilo

El método de vía carbonilo se usó para la sintetizar nanopartículas de platino soportadas en carbón vulcan XC-72R® o nanotubos de carbón multipared (Sigma-Aldrich: 659258). El precursor empleado para las nanopartículas de Pt fue hexacloroplatinato de sodio hexahidratado ($\text{NaPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Se preparó una solución de 25 mL de metanol que contiene 144.01 mg de $\text{NaPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 126.2 mg de acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La mezcla se mantuvo en una atmosfera de CO, el cual es el agente reductor, a 54 °C por 6 h, en agitación constante, para formar el complejo carbonilo $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_6^{-2}$ que posee una coloración verde olivo [58,59]. Posteriormente, de la formación del complejo carbonilo el soporte se adiciona a la mezcla y se mantiene en agitación a 25 °C en una atmosfera de argón por 6 h, con el propósito de que se formen las nanopartículas de platino. El solvente se remueve a 80

°C con un flujo de Ar, después la muestra fue lavada y filtrada cinco veces con agua, para eliminar los residuos de la síntesis y el precursor excedente. Por último, se seca a 70 °C por 12 h, para eliminar el agua del catalizador y evitar que se oxide la superficie. El diagrama general de síntesis se presenta en la Figura II.5.

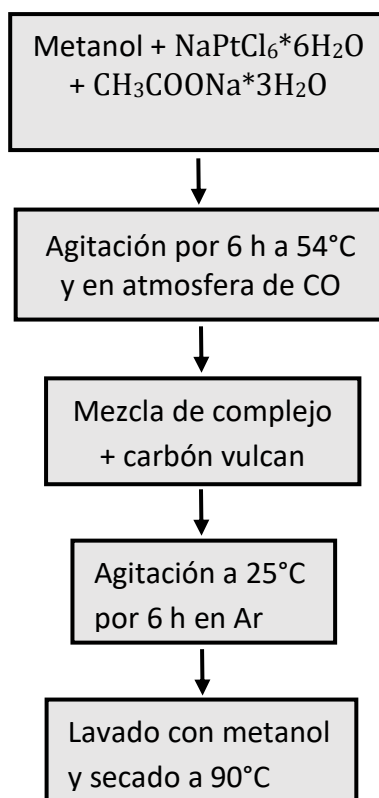


Figura II.5 Diagrama de vía carbonilo par la síntesis de nanopartículas de Pt.

II.1.5. Síntesis de nanopartículas de plata por impregnación

Las nanopartículas de plata sintetizadas por impregnación se soportaron en carbón vulcan XC-72R® o nanotubos de carbón multipared (Sigma-Aldrich: 659258). El precursor empleado para las nanopartículas de Ag fue nitrato de plata. Para tal fin, se utilizó una solución de 50 mL de solvente (agua o metanol) con 39.4 mg de nitrato de plata (AgNO₃), 8.8 mg de borohidruro de sodio (NaBH₄), como agente reductor, y 6.8 mg de citrato de sodio, como surfactante, y una suspensión de 50 mL de solvente con

225 mg del soporte (carbón vulcan o NTC). La suspensión se homogenizó en ultrasonido por 5 min, para dispersar el soporte y evitar aglomerados, y se mezcló con la solución de AgNO_3 , NaBH_4 y citrato de sodio, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas con agitación a una velocidad de 200 rpm, para que se formen las nanopartículas de plata. Posteriormente, la suspensión obtenida se filtró y se lavó cinco veces con el solvente empleado en la síntesis, para retirar el reactivo sin reaccionar y productos intermedarios. Por último, se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, eliminando el agua y alcohol para que las nanopartículas se mantengan sin cambios. El diagrama general de síntesis se presenta en la Figura II.6.



Figura II.6 Método de impregnación para la síntesis de las nanopartículas de Ag soportadas.

Los materiales sintetizados se muestran en la Tabla III.1. Las composiciones son nominales.

Tabla II.1 Electrocatalizadores sintetizados.

Catalizador	Composiciones					Método de síntesis
	% wt de WO ₃	% wt de Pt	% wt de Ag	% wt de C	% wt de NTC	
Pt/WO ₃ -C	5	10		C		Impregnación-reflujo
Ag/C-E			10	90		Electrodeposición
Ag/C-F-A			10	90		Fotodeposición
Ag/C-F-M			10	90		
Ag/C-I-A			10	90		Impregnación
Ag/C			10	90		
Ag/NTC			10		90	
Pt/C			10	90		Vía carbonilo
Pt/NTC			10		90	
AgPt/C		5	5	90		Vía carbonilo- Impregnación
AgPt/NTC		5	5		90	

II.2. Caracterización fisicoquímica de materiales sintetizados

Para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales electrocatalíticos se usarán las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (XRD)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

A continuación, se describe cada una de las técnicas y la información que proporcionan.

II.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Las características de las estructuras cristalinas de los catalizadores fueron determinadas utilizando un difractómetro PANalytical modelo X Pert PRO, que emplea radiación K_{α} de Cu. En las mediciones se utilizó un espejo para hacer los haces paralelos y aumentar la radiación por unidad de área en la muestra, además se utilizó un detector PiXcel para mediciones rápidas. Mediante esta técnica se obtuvieron los difractogramas de los catalizadores y la identificación de su estructura cristalina se llevó a cabo mediante la comparación de los difractogramas de cada muestra con las tarjetas JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*). La ecuación de Scherrer (ecuación 2.1) se utilizó para el cálculo del tamaño promedio del nanocrystal de las NPs-Ag y NPs-Pt.

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM(s) * \cos\theta} \quad (2.1)$$

Donde k es el factor de deformación, λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de difracción y $FWHM(s)$ es el ancho de pico a la mitad de la altura del pico.

II.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (SEM-FEG Nova 200 FEI Company) equipado con un espectrómetro de dispersión de energía con una resolución de 2 nm, fue operado a 5 kV. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona información sobre la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersados generan una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Muestra un análisis semi-cuantitativo de la composición química detectada. En nuestro análisis se utilizó el detector de electrones

secundarios para obtener imágenes de la morfología de los materiales y el microanálisis químico semicuantitativo se llevó a cabo mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS).

II.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El fundamento de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico. Un haz de fotones de rayos X con energía conocida incide sobre el material excitando los electrones de los niveles más profundos. La energía incidente excede a la energía de enlace y los electrones salen liberados con una energía cinética que es detectada y convertida en una señal digital (espectro). Así, a través de la relación: $E_B = hv - KE$, donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, hv es la energía de la fuente de rayos X ($Al\ K\alpha = 1486.7\ eV$), y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS, cuantificando la energía de enlace de las especies presentes en el material. La caracterización de las estructuras presentes en la superficie de los materiales se efectuó empleando un equipo K-Alpha de Thermo Scientific, el cual cuenta con una fuente de $Al\ K\alpha$ y un monocromador. Los espectros generales se obtuvieron empleando un tamaño de paso de 160 eV y de 60 eV para los espectros de alta resolución. También se utilizó un sistema de compensación de carga, que disminuye los desplazamientos de las energías de enlace debido a la carga generada por la radiación.

II.3. Evaluación electroquímica

Las mediciones se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Versa 3). Se usó carbón vítreo ($0.0707\ cm^2$) como electrodo de trabajo, como contra electrodo un alambre de platino y un electrodo normal de hidrógeno como electrodo de referencia. Para la evaluación de los materiales se usan las técnicas descritas en las secciones siguientes.

II.3.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un barrido de potencial a velocidad constante en un intervalo de potencial, obteniéndose una señal de corriente en función del potencial aplicado, con la cual se puede analizar procesos redox reversibles e irreversibles. Se realizó un depósito del catalizador en el electrodo de trabajo. La voltametría cíclica (VC) se utilizó para obtener la característica óxido-reducción y activación del catalizador. Para el depósito se preparó una suspensión con el catalizador, isopropanol, agua desionizada ($<18 \text{ M}\Omega\text{-cm}^{-1}$) y Nafion®. En un vial de borosilicato de 5 mL, se pesaron 4 mg del catalizador, y se mezclan con 2 mL de solución (79.98 % volumen de isopropanol, 20 % volumen de agua desionizada y 0.02 % volumen de Nafion®). La suspensión obtenida se homogeniza por 30 min en ultrasonido y una alícuota de 10 μL fue depositada en el electrodo de trabajo. El depósito obtenido se secó en una atmósfera de argón. La VC se llevó a cabo en PBS, y se realizaron 30 ciclos a una velocidad de 100 mV/s en un intervalo de -0.4 a 1.5 V/ENH.

II.3.2. Electrooxidación de alcoholes

La electrooxidación de alcoholes se realizó en medio básico utilizando el mismo sistema que se emplea en la VC, en una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V/ENH. El análisis electroquímico consiste en la oxidación de metanol, etanol y glicerol. En todos los casos la concentración fue de 1 M del alcohol en turno y 0.5 M de hidróxido de potasio como electrolito soporte.

II.3.3. Electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS)

La técnica DEMS permite la detección en tiempo real de las especies (gaseosas y/o volátiles) generadas en la interfaz electrodo-electrolito vía relación masa/carga (m/z). Para este estudio, se empleará una celda DEMS convencional con un arreglo típico de tres electrodos: un electrodo de hidrógeno (ENH) como electrodo de referencia, y un alambre de platino como contraelectrodo. Para el electrodo de trabajo se depositaron

10 μL de tinta del catalizador [56,57] para formar una película uniforme sobre un electrodo de carbón vítreo (0.0707 cm^2). La interfaz entre la celda y el sistema de vacío consiste en una membrana porosa de Teflón ($60\text{ }\mu\text{m}$ espesor, $0.2\text{ }\mu\text{m}$ diámetro de poro) [19]. La celda está conectada a un espectrómetro de masas PFEIFFER. Entre la celda y el detector se cuenta con dos bombas de alto vacío. La primera bomba se encuentra a presión de 1×10^{-3} mbar y la segunda bomba a 7×10^{-5} mbar. El vacío generado en la primera bomba provoca que las especies gaseosas y volátiles se remuevan del electrolito hacia la precámara, pasando por la membrana. Los gases son removidos hasta el detector por diferencia de presión existente entre la precámara y la cámara principal.

II.3.4. Electroanálisis de las bases nitrogenadas

El análisis electroquímico de las bases nitrogenadas se realizó en una solución de PBS, empleando la misma celda que en la VC, se utilizó una concentración de $3000\text{ }\mu\text{M}$ de adenina o guanina para estudiar el comportamiento de los materiales. Para analizar la sensibilidad de los materiales se utilizó un intervalo de 0 a $75\text{ }\mu\text{M}$ de las bases nitrogenadas (adenina y guanina).

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CAPÍTULO III. Resultados y Discusiones

III.1. Caracterización fisicoquímica

III.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura III.1 se presentan los resultados de difracción por rayos X del material Pt/WO₃-C y del carbón vulcan, en donde se puede observar que las señales que se tienen de 18° a 30° y de 40° a 47° se asocian con el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan; las señales en 39.7°, 46.2° y 67.5° se atribuyen al platino en fase metálica y de estructura cristalina FCC (PDF: 4-0803), como podemos observar la señal del platino a 39.7° y 46.2°, presentan traslape con el carbón vulcan, esto es inherente en los sistemas que contienen carbón vulcan, debido al ordenamiento a corto alcance que presentan, el cual ha sido evidenciado por Hernández [60]. Se calculo el tamaño de nanocrystal del platino utilizando el pico de 39.5°, ya que es el de mayor intensidad, obteniéndose 8.5 nm de acuerdo con la ecuación de Sherrer.

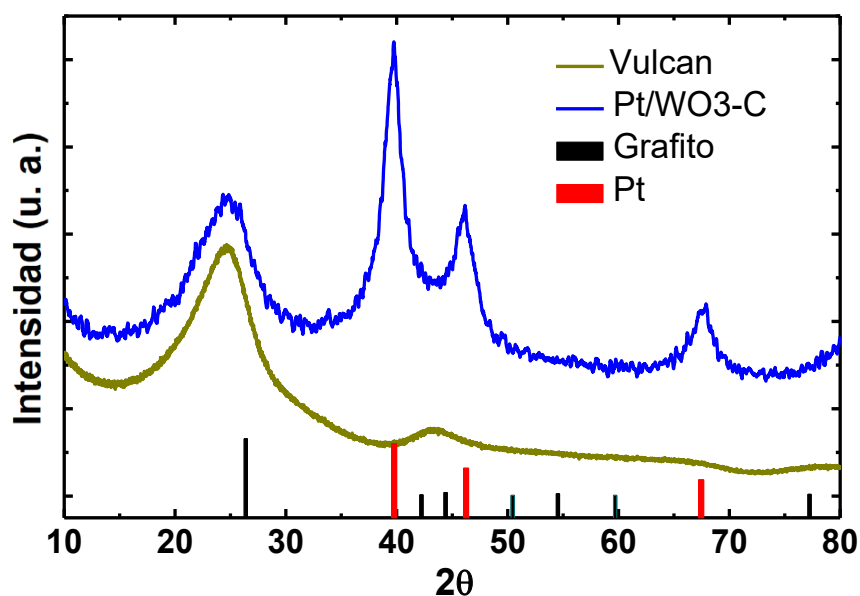


Figura III. 1 Difractograma de Pt/WO₃-C y Carbón Vulcan.

En la Figura III.1 las señales correspondientes al tungsteno no se observan, esto se debe a la superposición que presenta el carbón vulcan con el óxido de tungsteno en el intervalo de 18° a 30° , ya que el WO_3 monoclinico (PDF: 83-0951) presenta señales en el intervalo de 23° a 24.5° , y al tamaño de las nanopartículas de óxido de tungsteno obtenidas por el método de síntesis empleado [60].

Los difractogramas de los materiales obtenidos por fotodeposición de plata se presentan en la Figura III.2. Para esta síntesis se utilizó agua o metanol como solvente. En ambos casos se obtienen señales en 38.1° , 44.2° , 64.4° y 77.5° correspondientes a una estructura cristalina FCC (PDF: 4-0783) característica de la plata. El incremento de la intensidad del pico se asocia a una mayor cantidad de partículas de plata obtenidas durante la síntesis cuando se utiliza agua como solvente, ya que el $AgNO_3$ se disocia completamente en el agua, promoviendo una mayor cantidad de Ag^+ que se reducen con la radiación.

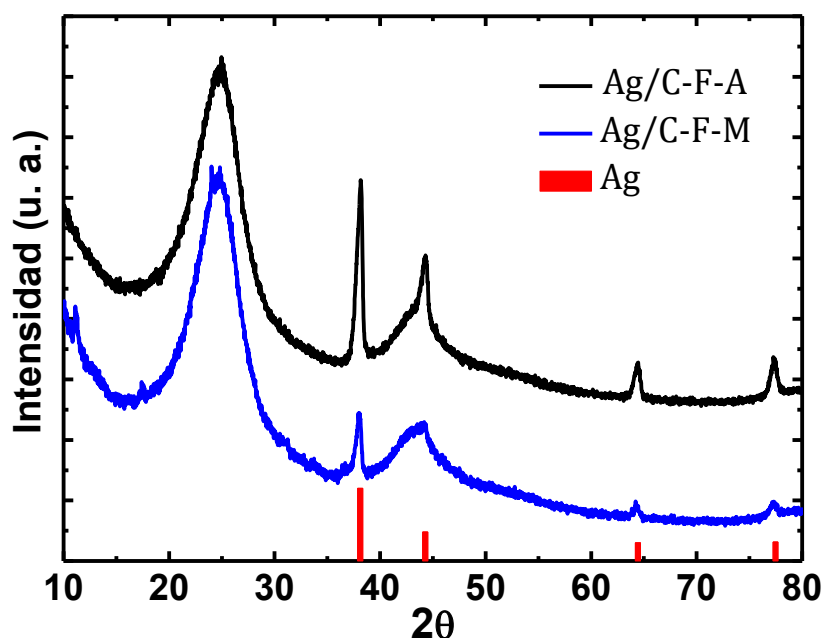


Figura III.2 Difractograma de Ag/NTC y Ag/C sintetizados por fotodeposición.

La señal que se tiene de 18° a 30° se asocia al ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan. En el caso de la señal en 44.3° existe un traslape con la señal del carbón vulcan presente en el intervalo de 40° a 47° . Para el cálculo del tamaño de cristal de plata se utilizó la señal en 38.1° de 2θ , el valor obtenido es de 121 nm que se encuentran en el

orden de micropartícula. En este trabajo se planteó utilizar estructuras de orden nanométrico, ya que se obtienen una mayor cantidad de partículas, si estas son nanopartículas. Sin embargo, los materiales obtenidos por fotodeposición se evaluaron en el electroanálisis de adenina y guanina, para analizar su respuesta electroquímica. Con el objetivo de verificar el efecto del método de síntesis en el tamaño de nanocrystal, también se empleó el método de impregnación. Para este caso se utilizó carbón vulcan y nanotubos de carbón (NTC) como soporte. En la Figura III.3 se presentan los difractogramas de los materiales Ag/NTC y Ag/C, en los cuales se observan los picos característicos de la estructura cristalina FCC de la plata; al igual que en el método por fotodeposición.

Para el caso del sistema Ag/C, la señal que se tiene de 18° a 30° se asocia con el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan; en el caso de la señal en 44.3° existe un traslape con la señal del carbón vulcan presente en el intervalo de 40° a 47° . El grafito posee estructura cristalina hexagonal, la cual es similar a los nanotubos de carbono, por lo tanto, las señales presentes en 26° , 42.5° y 54.6° en el sistema Ag/NTC son características de los nanotubos de carbón utilizados, estas señales indican un ordenamiento a largo alcance de la estructura de los NTC.

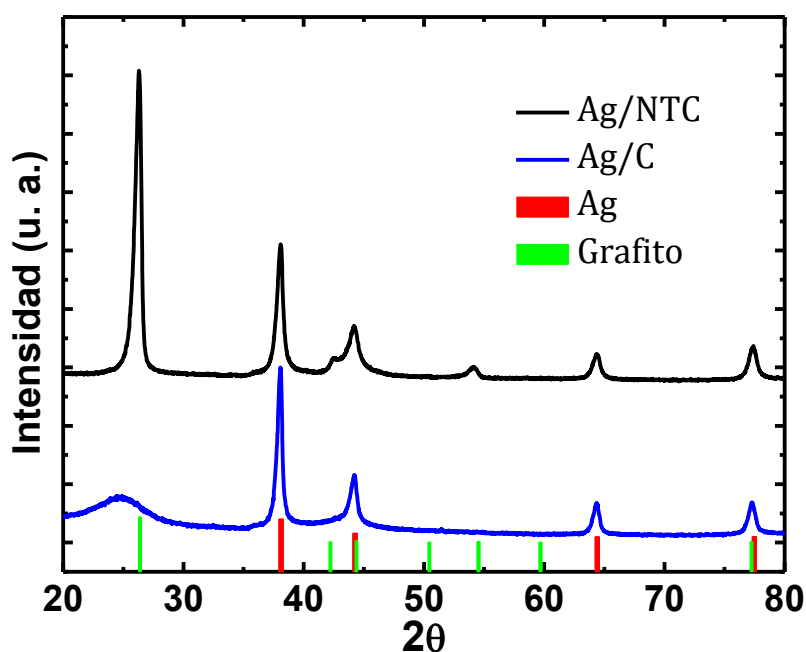


Figura III.3 Difractograma de Ag/NTC y Ag/C sintetizados por impregnación.

Las señales presentes en 38.1° , 44.5° , 64.5° y 77.5° de 2θ se asocian directamente con las NPs-Ag. El tamaño del nanocrystal de plata obteniendo fue de 14 y 16.7 nm para Ag/NTC y Ag/C, respectivamente. El mayor tamaño de nanocrystal en el carbón vulcan, se debe a la naturaleza amorfa (ordenamiento a corto alcance) del carbón vulcan, la cual promueve sitios de crecimiento en la síntesis de las nanopartículas.

Los difractogramas de los catalizadores monometálicos de platino sintetizados por vía carbonilo, se presentan en la Figura III.4. Las señales en 39.7° , 46.3° y 67.5° grados se asocian a nanopartículas de platino metálico (NPs-Pt), ya que corresponde con los valores que se reportan en la tarjeta PDF 4-0802, para una estructura cristalina FCC del platino. Las señales que se tienen en el sistema Pt/C de 18° a 30° y 40° a 47° se asocia con el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan, y las señales presentes en 26° , 42.5° y 54.6° en el sistema Pt/NTC son características de los nanotubos de carbón. El tamaño de nanocrystal de platino para ambos materiales fue de 3.5 nm. En este caso el soporte no promovió cambios en el tamaño de nanocrystal del platino, ya que la ruta de síntesis empleada (vía carbonilo), no requiere de sitios de crecimiento. Por vía carbonilo el tamaño de nanocrystal está dado por la formación del complejo $[\text{Pt}(\text{CO})_6]^{-2}$, el cual se mantiene en solución y se deposita en el soporte cuando el complejo se reduce.

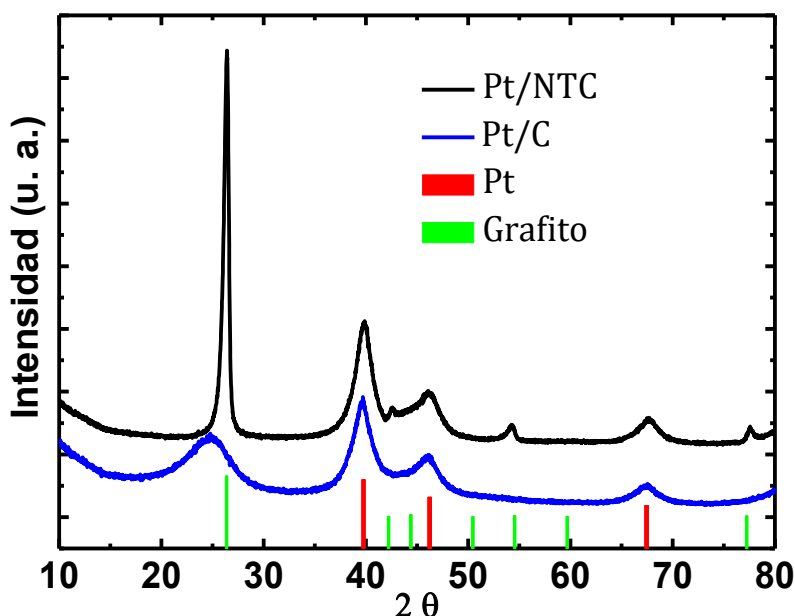


Figura III.4 Difractograma de Pt/NTC y Pt/C sintetizados por vía carbonilo.

Los difractogramas de los materiales AgPt/C y AgPt/NTC se presentan en la Figura III.5. Los materiales bimetálicos muestran las señales correspondientes tanto para las NPs-Ag y NPs-Pt soportadas en carbón vulcan y en NTC. Las señales que se tienen en el sistema AgPt/C de 18° a 30° y 40° a 47° se asocia con el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan, y las señales presentes en 26°, 42.5° y 54.6° en el sistema AgPt/NTC son características de los nanotubos de carbón. Para el caso de la plata, el tamaño de nanocrystal fue de 16 y 13.8 nm en AgPt/C y AgPt/NTC, respectivamente. Para el caso del platino, es de 4 nm para ambos materiales. De acuerdo con estos resultados, el soporte no tiene efecto significativo en el tamaño de las nanopartículas de platino, esto se debe al método de síntesis ya que por vía carbonilo el tamaño de nanocrystal está dado por la formación del complejo $[Pt(CO)_6]^{-2}$, el cual se mantiene en solución y se deposita en el soporte cuando el complejo se reduce [59]. Sin embargo, por impregnación deben de existir sitios de crecimiento en el soporte para la formación de las partículas; por lo tanto, las características del soporte tienen un impacto importante en el tamaño de nanocrystal obtenido que se corroboró con el incremento de tamaño de las partículas de plata, cuando se utiliza carbón vulcan. Como podemos observar no se tienen corrimientos de las señales tanto de las partículas de plata como de platino indicando que estas no presentan influencia en la cristalinidad cristalina de ambos metales.

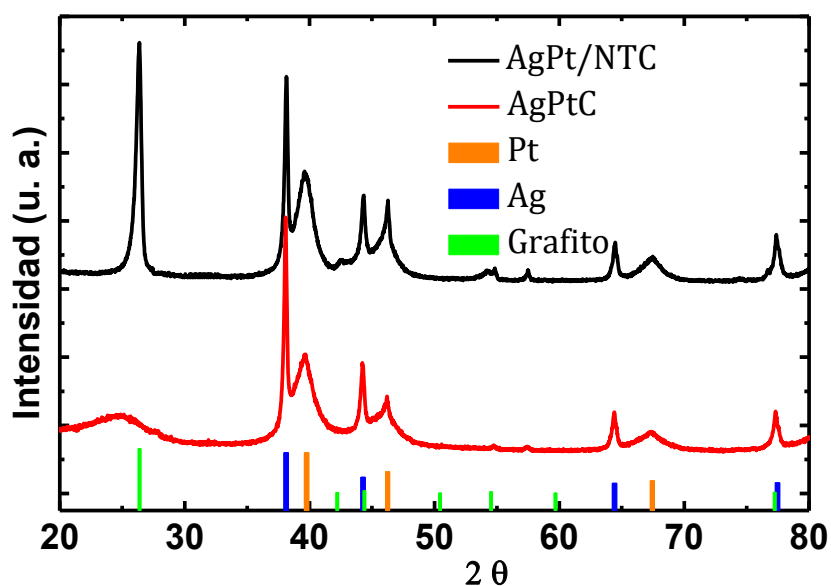


Figura III.5 Difractograma de AgPt/NTC y AgPt/C.

En estos resultados de difracción de rayos X, se demuestra la obtención de partículas a escala nanométrica, tanto para el platino y la plata. En el caso de la plata tanto por impregnación y por fotodeposición el crecimiento de las nanopartículas es influenciada por el soporte empleado. Sin embargo, para el caso del platino, el soporte empleado (carbón vulcan y nanotubos de carbón), no tiene efecto en el tamaño de nanocrystal sintetizado.

III.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Para comprender los procesos interfaciales es necesario conocer la morfología de los materiales y la dispersión de las partículas en el soporte. Por lo tanto, con este propósito se obtuvieron micrográficas mediante microscopía electrónica de barrido de los catalizadores Ag/C, Ag/NTC, AgPt/C y AgPt/NTC. Las micrográficas de los materiales monometálicos Ag/NTC y Ag/C se muestran en la Figura III.6.

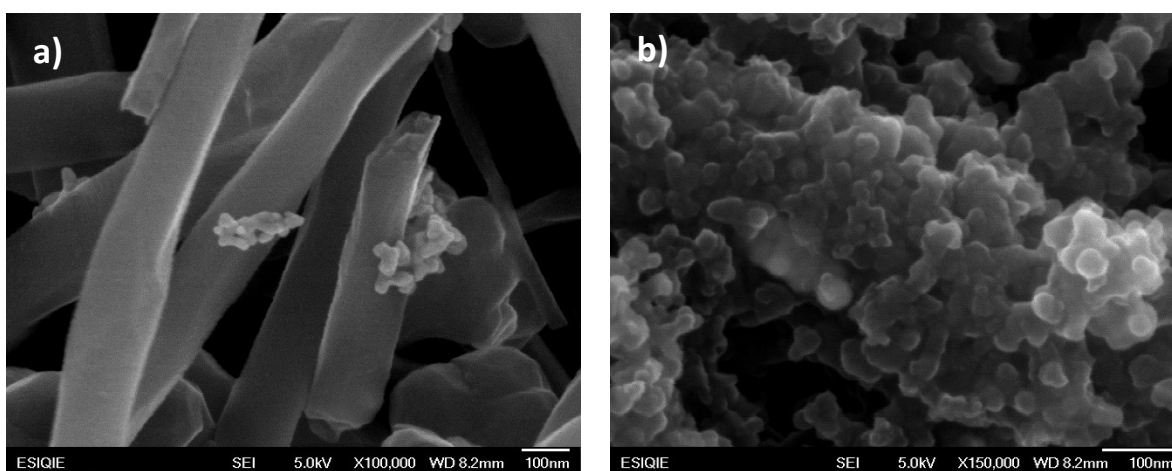


Figura III.6 Micrográficas de los catalizadores Ag/NTC (a) y Ag/C (b).

En las imágenes obtenidas para ambos catalizadores se observan nanopartículas depositadas sobre los soportes utilizados. En los NTC las partículas de plata se encuentran aglomeradas. Estos aglomerados se explican por la falta de sitios de crecimiento en los nanotubos de carbono, los cuales son hibridaciones C-C que están presentes en las zonas amorfas, en el caso del carbón vulcan la dispersión de las

nanopartículas de plata es mayor, propiciando menor cantidad de aglomerados. Como podemos observar para ambos casos se tienen nanopartículas en un intervalo de 15 a 20 nm, lo cual, es consistente con el tamaño de nanocristales de plata obtenidos por XRD.

En los materiales bimetálicos AgPt/NTC y AgPt/C (Figura III.7). también se observan partículas depositadas en los soportes y la morfología es muy similar a la observada en los materiales mono-metálicos.

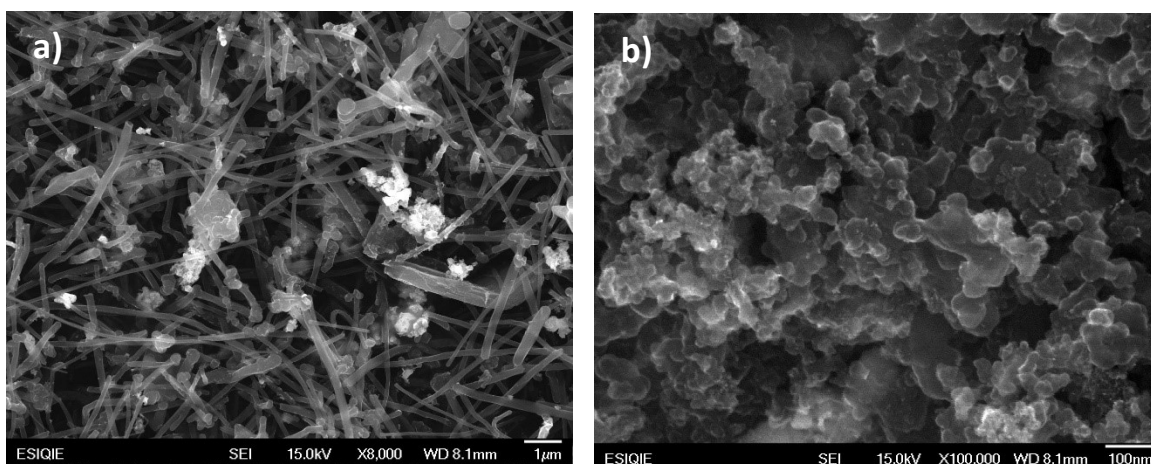


Figura III.7 Micrografías de los sistemas bimetálicos de AgPt/NTC (a) y AgPt/C (b).

Por otra parte, los resultados del análisis EDS, para los sistemas sintetizados se presentan en la Tabla III.1 (los valores presentados son el promedio de tres regiones analizadas a 5,000 ampliaciones). Por esta técnica se cuantifican los elementos sin considerar su procedencia química; el carbono (C) proviene del soporte usado (carbón vulcan o NTC), el oxígeno (O) de las posibles especies de CO y CO₂ fisisorbidos del ambiente u óxidos de platino y plata que se pudieron generar en el material, el cloro (Cl) solo está presente en los bimetálicos, el precursor de síntesis (hexacloroplatinato de sodio hexahidratado, NaPtCl₆*6H₂O) esto explica la presencia de este elemento en los materiales con bimetálicos. La diferencia en las composiciones de la plata se debe a que por el método de impregnación se requieren sitios de crecimiento en el soporte, generando menor eficiencia en el caso de los NTC.

Tabla III.1 Composición de los catalizadores obtenida por EDS.

Elemento	AgPt/NTC	AgPt/C	Ag/C	Ag/NTC
	% wt	% wt	% wt	% wt
C	87.1	88.4	88.1	90.9
O	7.1	4.1	9.4	7.2
Cl	0.4	0.4	0.0	0.0
Ag	2.5	4.0	2.5	1.9
Pt	2.9	2.9	0.0	0.0

III.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis XPS fueron realizados previo a ser evaluados electroquímicamente, el análisis XPS se realizó para los materiales Pt/WO₃-C Ag/C, Ag/NTC, Pt/C, Pt/NTC, AgPt/C y AgPt/NTC. En la Figura III.8 se muestra el espectro general del material AgPt/NTC.

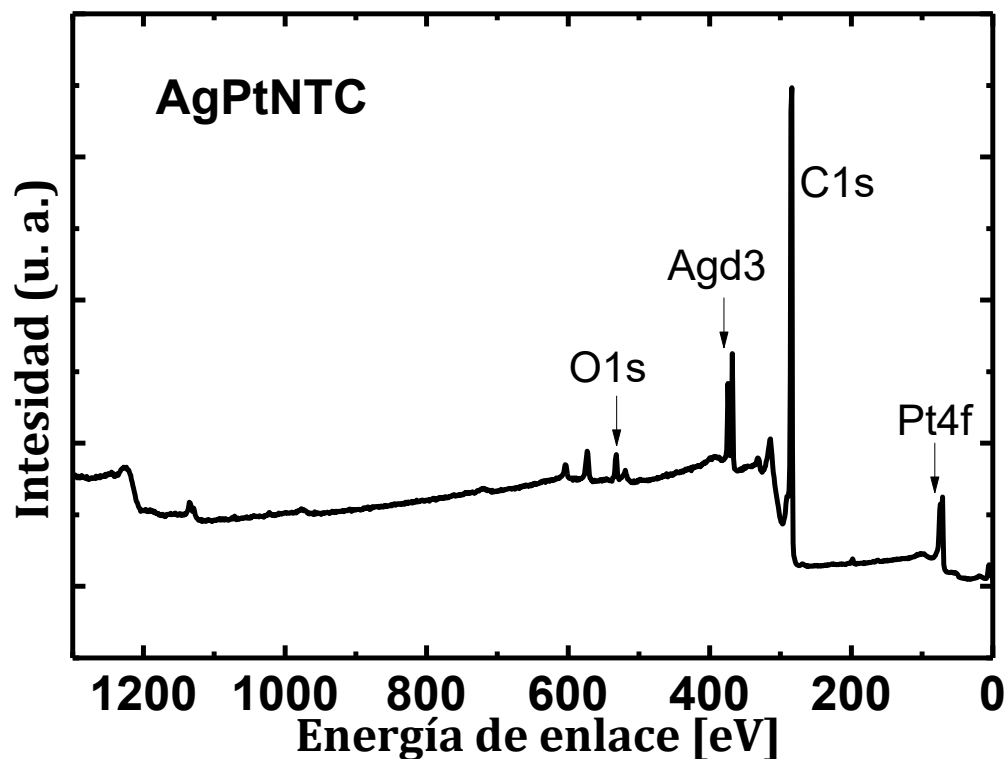


Figura III.8 Espectro general XPS del material AgPt/NTC.

Las composiciones de los catalizadores obtenidos por XPS se presentan en la Tabla III.2; en donde es posible apreciar la concordancia con lo obtenido por EDS. Las diferencias se deben, por el principio de las técnicas, ya que XPS es una técnica de análisis de superficie y EDS tiene la capacidad de analizar el material con una mayor profundidad. La técnica XPS tiene un límite de detección de 0.1 % wt, el cual es mayor en comparación a el 1 % wt de la microscopía electrónica de barrido. Por lo tanto, por XPS se pueden cuantificar elementos que por SEM no fueron detectados. El caso del sistema Pt/WO₃-C el tungsteno presente fue detectado por XPS, evidenciando la presencia de este elemento en el catalizador.

Tabla III.2 Composición elemental de los compuestos sintetizados.

Especie	Ag/C	Ag/NTC	AgPt/C	AgPt/NTC	Pt/NTC	Pt/C	Pt/WO ₃ -C
	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt
C1s	92.7	94.0	85.3	89.7	92.8	92.1	78.0
O1s	3.1	2.4	5.8	2.5	1.8	2.5	6.5
Ag3d	3.2	3.3	3.6	4.1	0.0	0.0	0.0
Pt4f	0	0	3.4	3.2	4.3	3.7	9.5
W4f	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7
S2p	0.4	0.2	0.8	0.2	0.3	0.5	0.2
Na1s	0.6	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2
Cl2p	0	0	0.9	0.8	0.7	1.1	0.9

La presencia de sodio y cloro se debe a los precursores de síntesis (acetato de sodio y Hexacloroplatinato de sodio), mientras que el azufre proviene del soporte. Para cuantificar las especies presentes en la superficie de los materiales se realizaron espectros de alta resolución, basados en los espectros generales, cabe mencionar que, tanto los espectros generales y los espectros de altaresolución fueron el promedio de tres zonas analizadas.

En la Figura III.9 se presenta la deconvolución de Pt4f para el material Pt/C, en donde se observa que se tienen diferentes componentes tales como Pt⁰ (metálico), PtCl₂, PtCl₄,

y PtO, provenientes de los intermediarios generados durante la síntesis y de procesos de oxidación.

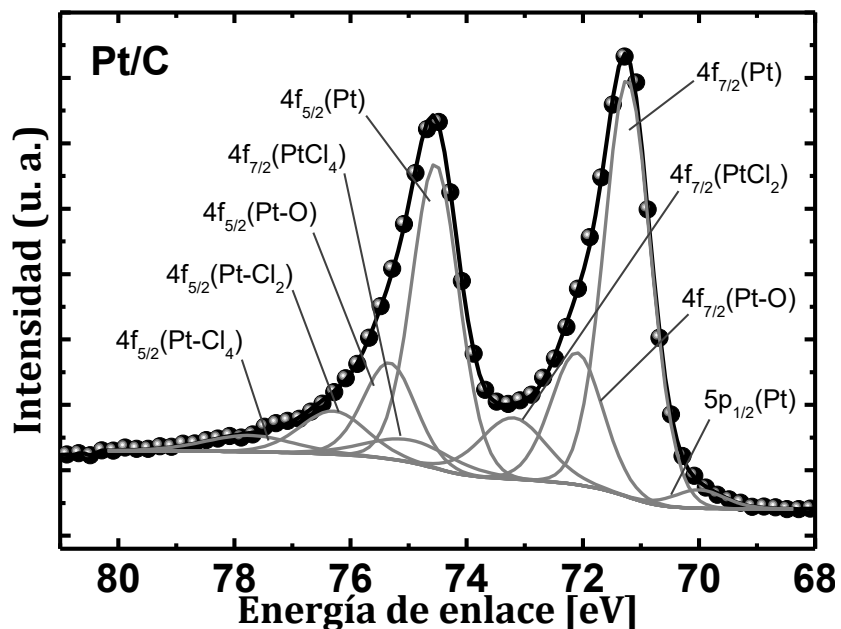


Figura III.9 Deconvolución de la región 4f del Pt para el material Pt/C.

En la Tabla III.3 se presentan las composiciones de los materiales que contienen platino, en donde se observaron que las especies de platino son las mismas en todos los materiales sintetizados. Estas composiciones se obtuvieron a partir de la deconvolución de forma similar a lo que se muestra en la Figura III.9.

Tabla III.3 Composición de las especies de platino.

Especie	Pt/NTC	AgPt/NTC	AgPt/C	Pt/C	Pt/WO ₃ -C
	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt
Pt (Met)	2.6	2	2.1	2.3	6.1
Pt-O	0.9	0.7	0.7	0.8	1.9
PtCl ₂	0.5	0.4	0.4	0.5	1.2
PtCl ₄	0.3	0.2	0.2	0.3	0.7

La diferencia de composición se debe a la homogeneidad del material y el tipo de hibridación predominante en los soportes.

Para el caso del sistema Pt/WO₃-C se realizó la deconvolución de W4f. En la literatura se encuentra que el WO₃ puro presenta señales de energía de enlace en 38.5 eV (4f_{5/2}) y 36.4 eV (4f_{7/2}) asignado al estado de oxidación W(VI), correspondiente a WO₃; sin embargo, el espectro de la región W4f del Pt/WO₃-C presenta desplazamiento hacia bajas energías, así como también se observa asimetría en las señales, indicando la presencia de especies reducidas. Los resultados de la deconvolución de los espectros de alta-resolución muestran la presencia de señales en 36.7 eV (4f_{5/2}) para WO₂ y 37.9 (4f_{5/2}) para WO₃, así como 35.7 eV (4f_{7/2}) para WO₃ y 34.0 eV (4f_{7/2}) para WO₂, y 41.2 eV (5p_{3/2}) de WO₃, estas señales están asociadas con la formación de W(IV) y W(VI) [61,62]. El espectro con la respectiva deconvolución se presenta en la Figura III.10.

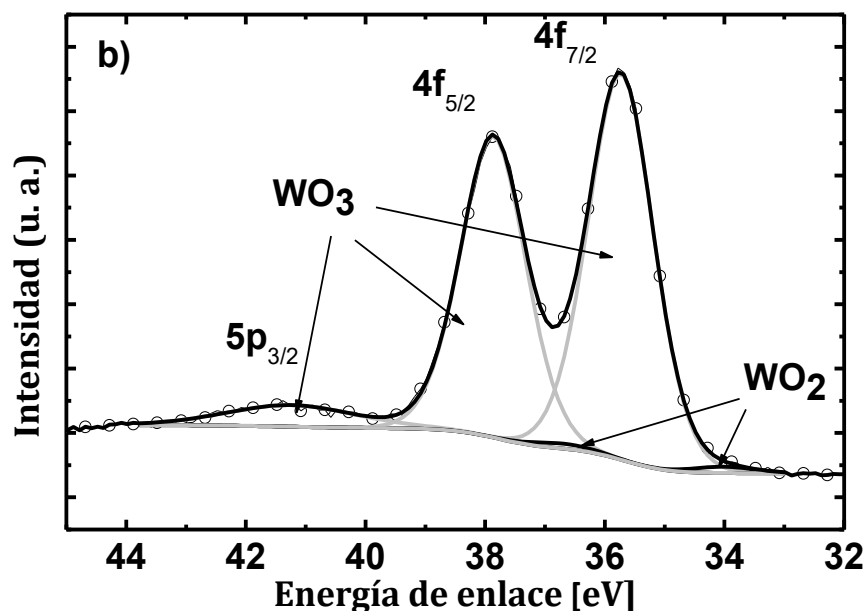


Figura III. 10 Deconvolución de la región 4f del W para el material Pt/WO₃-C.

Los resultados de la cuantificación de las especies de tungsteno se presentan en la Tabla III.4. Se ha reportado que la relación WO₃/WO₂ se considera como un mediador para la adsorción de especies CO en la electrooxidación de metanol. También, se ha reportado que esta relación influye en la formación de sitios bronce (H_xWO_y, 0 < x < 1, 2 < y < 3) [61,63].

Tabla III.4 Composición de las especies de tungsteno.

Especie	Pt/WO ₃ -C
	% wt
WO ₃	6.1
WO ₂	1.9

Como se puede observar en la Figura III.11 se presenta la deconvolución de la región Ag 3d del material Ag/C. Las especies presentes son Ag (metálico), Ag₂O, AgO, AgNO₃ y Ag⁺³_{sat}.

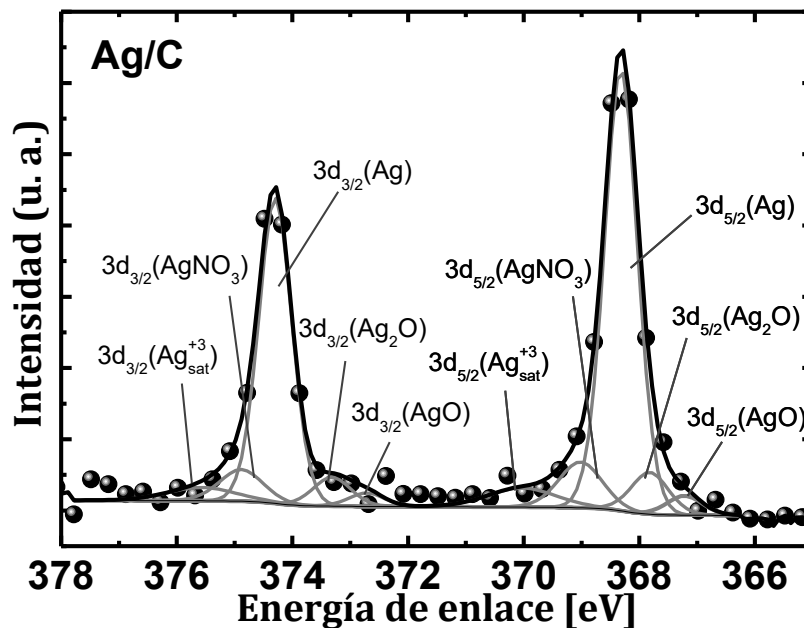


Figura III.11 Deconvolución de la región 3d de Ag para el material Ag/C.

Las composiciones de los materiales que contiene plata se presentan en la Tabla III.5. En este caso las especies presentes son Ag (met), AgNO₃, Ag₂O y AgO.

Tabla III.5 Composición de las especies de plata.

Especie	Ag/C	AgPt/C	Ag/NTC	AgPt/NTC
	% wt	% wt	% wt	% wt
Ag (met)	3.10	2.92	3.01	3.14
AgNO ₃	0.42	0.61	0.51	0.44
Ag ₂ O	0.33	0.32	0.29	0.31
AgO	0.15	0.15	0.19	0.10

La composición de la plata metálica es la que predomina, también se tiene trazas del precursor de la plata (AgNO₃). Los óxidos presentes se generan cuando el catalizador está en contacto con el ambiente. Los análisis anteriores plantean la formación de nanopartículas cristalinas (Ag y Pt) y óxidos subestequiométricos (WO_x). Así como las especies oxidadas de los metales (Ag y Pt) presentes en la superficie, el método de síntesis utilizado en cada caso influye en la dispersión de las partículas depositadas dependiendo del soporte.

III.2. Evaluación electroquímica

Para poner en evidenciar la actividad electroquímica de un material se requiere su evaluación electroquímica en condiciones en las que puede ser importante o para verificar su estabilidad. Con este propósito se realizó el estudio utilizando: voltametría cíclica en la electrooxidación de metanol, etanol y glicerol y se evaluaron en el electroanálisis de adenina y guanina.

III.2.1. Electrooxidación de alcoholes

III.2.1.1. Electrooxidación de metanol en medio ácido

La naturaleza de los alcoholes los hace ser candidatos como combustibles para las celdas electroquímicas a alcohol directo (DAFC), los estudios que se han realizado

indican que operativamente se recomienda celdas en medio ácido, ya que se cuenta con las membranas de intercambio protónico (PEM), como electrolito sólido. Por lo tanto, se realiza el estudio de sistema Pt/WO₃-C en medio ácido.

La característica i-E del material se presenta en el inserto de la Figura III.12, en la cual las señales presentes se asocian al platino policristalino [64]. Para este caso, la presencia de tungsteno promueve un proceso en un potencial de ca. 0.35 V/ENH, el cual está asociado a la presencia de sitios bronce (H_x-WO₃), de acuerdo a la ecuación 3.1 representa la formación de los sitios bronce en presencia de platino.



Mientras que la ecuación 3.2 representa el perfil i-E correspondiente a la reacción que se lleva a cabo en el potencial de 0.35 V/ENH



Además, en la Figura III.12 se presenta la oxidación de metanol en el electrocatalizador Pt/WO₃-C, que es similar a aquel obtenido durante la polarización en platino policristalino.

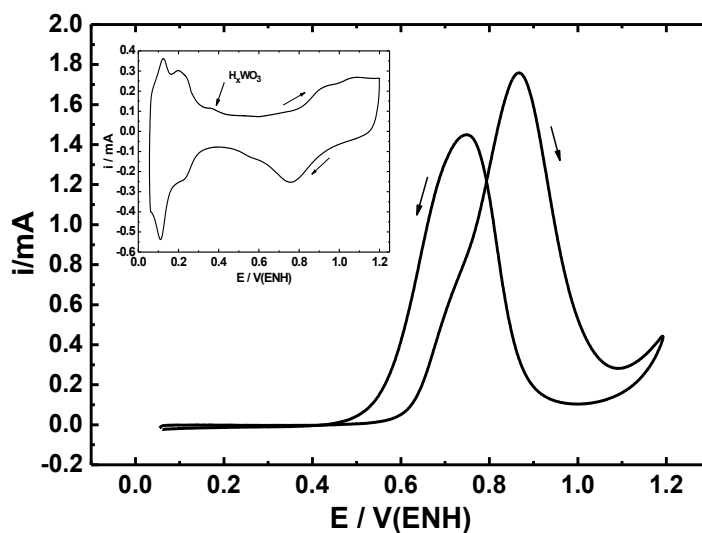


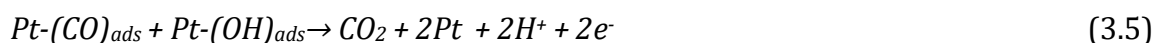
Figura III. 12 Electrooxidación de metanol 0.5 M H₂SO₄ + 1 M Metanol en la interfaz de Pt/WO₃-C. Inserto: característica i-E del sistema Pt-WO_x/C en 0.5 M H₂SO₄.

Por otro lado, el cociente entre la corriente de pico del barrido anódico (I_f) y la corriente de pico del barrido anódico (I_b), relaciona la tolerancia a la acumulación de especies

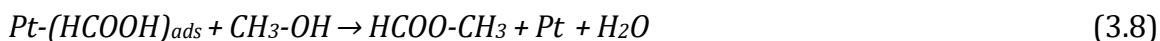
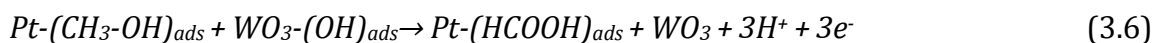
carbonáceas en la interfaz del electrodo [65]. Para el caso de catalizadores comerciales de Pt/C y Pt-Ru/C el valor del cociente obtenido es de 1.0 [66] y 1.88 [65], respectivamente. En el caso de este material la relación (I_f/I_b) calculada es de 1.2, indicando una mayor tolerancia de especies carbonáceas que el monometálico comercial. Las diferencias están asociadas directamente con la selectividad de cada material. La presencia de tungsteno aumenta la deshidrogenación del alcohol [67], ver siguiente sección.

III.2.1.2. Electrooxidación in situ de metanol en medio ácido usando DEMS

Para entender los procesos interfaciales se pueden utilizar técnicas in situ, para este caso, la electrooxidación de metanol se estudió en medio ácido usando DEMS. Con esta técnica los productos gaseosos y volátiles fueron monitoreados en una solución de 1 M CH₃OH y 0.5 M H₂SO₄, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. En la Figura III.13a se muestra la señal farádica obtenida de este experimento. La electrooxidación de metanol en platino se puede describir con las ecuaciones 3.4 y 3.5 [19,67].



En contraste, la electrooxidación de metanol en el Pt/WO₃-C presenta comportamiento diferente, debido a la presencia de óxido de tungsteno, modificando la selectividad y conversión de la reacción. Las señales de masa observadas usando DEMS fueron dióxido de carbono (Figura III.13c) y metilformato (Figura III.13b). El metilformato no es un producto directamente de la reacción de la electrooxidación, ya que se sabe que el ácido fórmico reacciona químicamente con el metanol presente. Por lo tanto, el metilformato detectado se asocia directamente a la formación de ácido fórmico en la reacción interfacial (ecuación 3.8). La presencia de WO₃ puede modificar la interacción de las especies (OH_{ads}) en los sitios de Pt, debido a que los OH_{ads} pueden formar especies WO₃-(OH)_{ads} (ecuaciones 3.6 y 3.7), modificando la interacción entre estas especies y el metanol.



La modificación de los procesos interfaciales induce los cambios en la relación I_f/I_b del Pt comercial, en comparación al sistema Pt/ WO_3 -C. Los productos de reacción también son modificados, induciendo un incrementando en la corriente farádica [67].

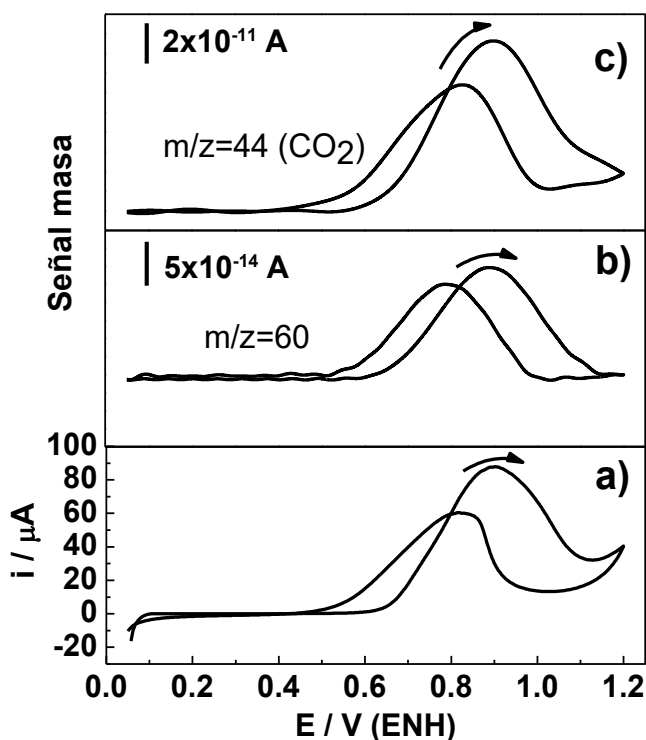


Figura III. 13 a) Característica i - E durante la polarización en 0.5 M H_2SO_4 + 1 M metanol; corriente iónica (señal masa) vs potencial obtenidas usando DEMS para b) metilformato $[HCO_2CH_3]^+$ ($m/z=60$) y c) dióxido de carbono $[CO_2]^+$ ($m/z=44$). Velocidad de barrido de 1 mV/s. La escala de la señal masa está dada por las barras en cada señal detectada.

III.2.1.3. Electrooxidación de metanol, etanol y glicerol en medio alcalino

Las celdas de combustible alcalinas también son una opción importante ya que en comparación a las celdas ácidas poseen una menor sobretensión [68].

Para este caso, la característica i-E del catalizador Pt/C se muestra en la Figura III.14, la cual se llevó a cabo en una solución de hidróxido de potación 0.5 M, y una ventana de potencial de 0.05 a 1.4 V/ENH. Los perfiles de Pt/C dados por voltametría muestran tres regiones relacionadas con distintos procesos electroquímicos. En correspondencia con las características reportadas para Pt policristalino [57,69], la zona de adsorción-desorción de hidrógeno (H_{ads}) en el intervalo de 0.05 a 0.4 V/ENH. Estos procesos pueden representarse de acuerdo con las ecuaciones 3.9 y 3.10.

Barrido catódico:



Barrido anódico:

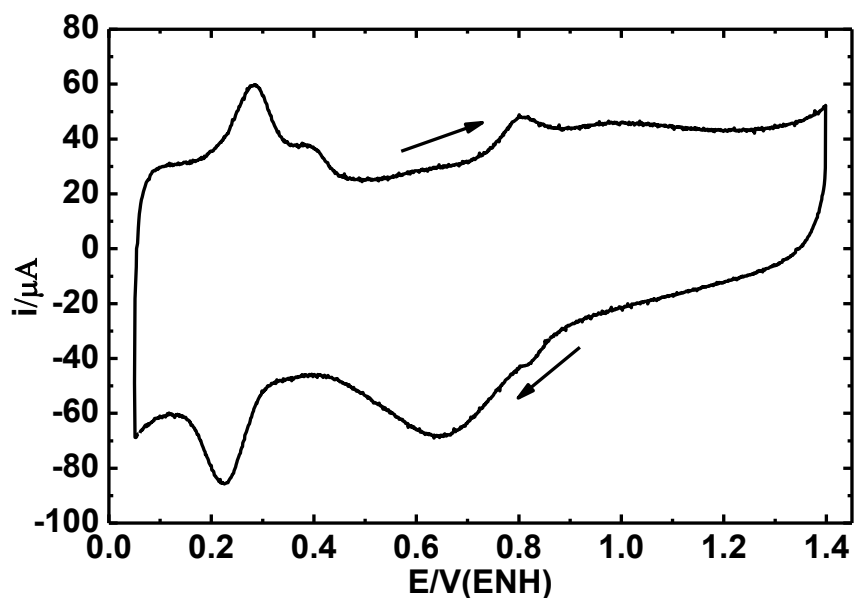
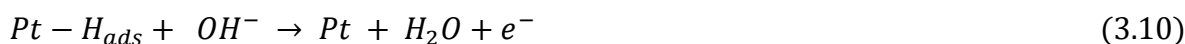


Figura III.14 Característica i-E de Pt/C en KOH 0.5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Como es evidente, en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno se tienen dos señales en el barrido catódico en los potenciales 0.4 y 0.05 V/ENH. Ambas señales se asocian al proceso representado con la ecuación 3.9. Se generan dos señales debido a la orientación cristalina de las partículas de platino. En el barrido anódico de la zona de adsorción-desorción de protones se presentan dos señales en los potenciales de 0.05 y 0.5 V/ENH. Estos procesos se representan con la ecuación 3.10. Por otro lado, en el intervalo de potencial de 0.7 a 1.4 V/ENH se tiene la zona de óxido-reducción de especies OH_{ads} (Figura III.14). Estos procesos redox se representan en las ecuaciones 3.11 y 3.12.

Barrido anódico:



Barrido catódico:



Cada una de las semi-reacciones que se llevan a cabo en la interfaz del catalizador influyen en los mecanismos que resultan cuando se evalúa el material con una molécula de prueba, para el caso de la electrooxidación de metanol se requiere que se formen especies $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ en la interfaz.

Por otro lado, la característica *i*-*E* del catalizador AgPt/C se muestra en la Figura III.15, la cual se llevó a cabo en una solución de hidróxido de potación 0.5 M, y una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V/ENH, al igual que en el sistema Pt/C se presenta la zona de adsorción-desorción de hidrógeno (H_{ads}) en el intervalo de 0.05 a 0.4 V/ENH. Estos procesos pueden representarse de acuerdo con las ecuaciones 3.9 y 3.10. En el intervalo de potencial de 0.7 a 1.2 V/ENH se tiene la zona de óxido-reducción de especies OH_{ads} (Figura III.15). Estos procesos redox se representan en las ecuaciones 3.11 y 3.12. Además de estos procesos también se tiene la generación de especies $\text{Ag-OH}_{\text{ads}}$ los cuales se asocian a señal en 1.3 V/ENH y la señal en 1.05 V/ENH a la reducción de $\text{Ag-OH}_{\text{ads}}$. Promoviendo una cantidad mayor de especies M-OH_{ads} ($\text{M}=\text{Pt,Ag}$). Modificando los mecanismos de la electrooxidación de metanol en la interfaz de AgPt/C .

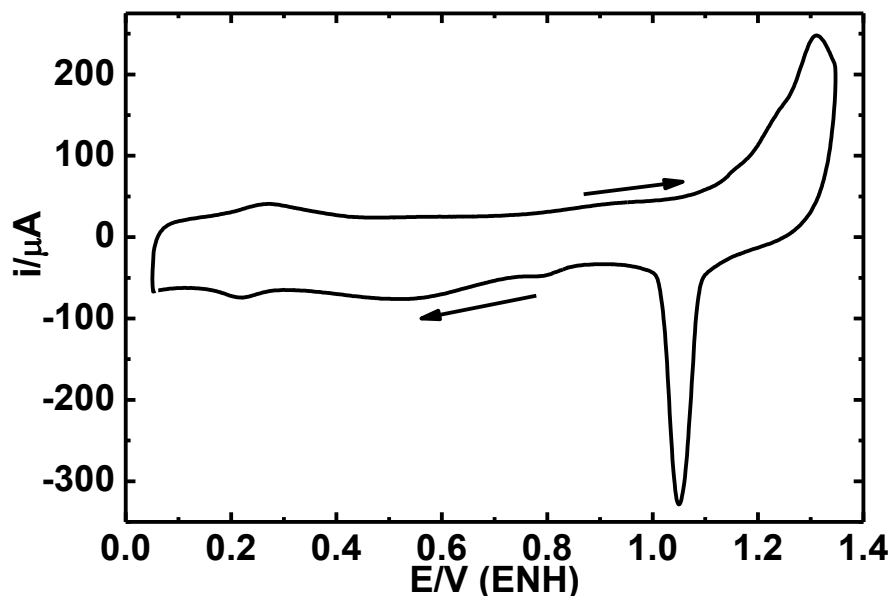
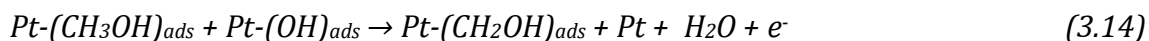


Figura III.15 Característica i-E de AgPt/C en KOH 0.5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

La electrooxidación de metanol en medio alcalino empleando Pt/C y AgPt/C se llevó a cabo en 0.5 M de KOH y 1 M de Metanol, la característica obtenida se presenta en la Figura III.16. Las reacciones iniciales de la electrooxidación del metanol se presentan con las ecuaciones 3.13 y 3.14



Tomando como base que la reacción continúe hasta llegar a $Pt-(CO)_{ads}$ el último paso para la oxidación se describiría con la ecuación 3.15.



Para el caso del catalizador AgPt/C, la presencia de especies $Ag-OH_{ads}$ inhibe la electrooxidación de metanol, ya que la corriente que se obtiene es menor, como se puede observar en la Figura III.16b.

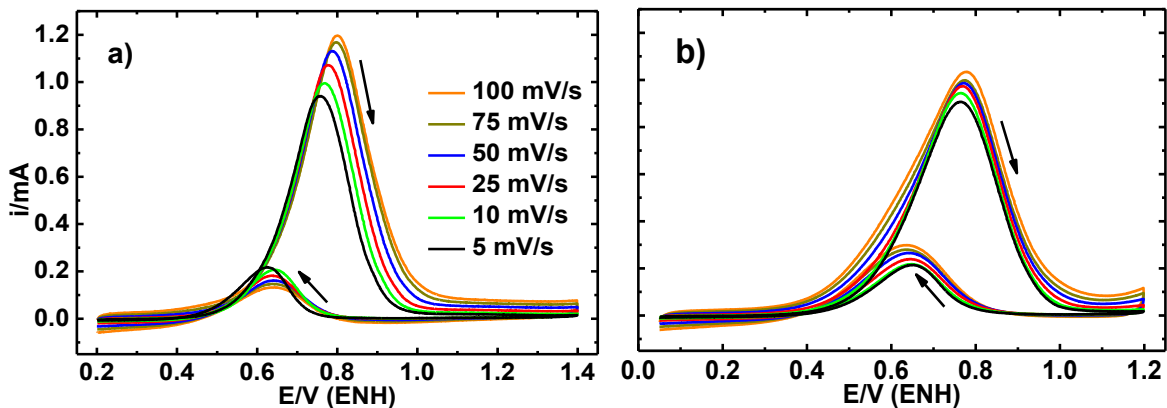


Figura III.16 Electrooxidación de metanol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Metanol.

Durante el barrido anódico (I_f), se observa un pico atribuido a la oxidación del metanol, formando CO_2 e intermediarios carbonosos ($\text{H}_x\text{C}_y\text{O}_z$). Por otro lado, el pico de oxidación durante el barrido negativo (I_b) puede ser atribuido a la oxidación de metanol y a especies carbonáceas adsorbidas. Se calcula la relación del barrido anódico y el barrido catódico para evidenciar la tolerancia del catalizador a las especies generadas en el barrido anódico. Para este caso, la relación I_f/I_b es de 7.04 (calculado a 50 mV/s). Este valor puede ser debido a la formación de especies carbonáceas como el CO, en la interfaz. También se calculó I_f/I_b para el sistema AgPt/C dando como valor 3.72, el valor es menor comparado con el 7.04 del Pt/C, indicando que el sistema bimetálico es menos tolerante a las especies carbonáceas formadas en la interfaz. Lo cual explicaría la menor actividad electrocatalítica.

Las ecuaciones 3.16 y 3.17 representan la hidrólisis del CO_2 en medio alcalino. Los productos de la hidrólisis no interfieren en la electrooxidación del metanol, durante el barrido catódico.



Por otro lado, debido a la hidrólisis del CO_2 en el medio alcalino, la detección en DEMS no es posible, ya que el bicarbonato y carbonato no son volátiles. Una alternativa viable para detectar los productos de la reacción es acoplar la celda electroquímica a un cromatógrafo iónico, para detectar los carbonatos generados durante la electrooxidación del alcohol.

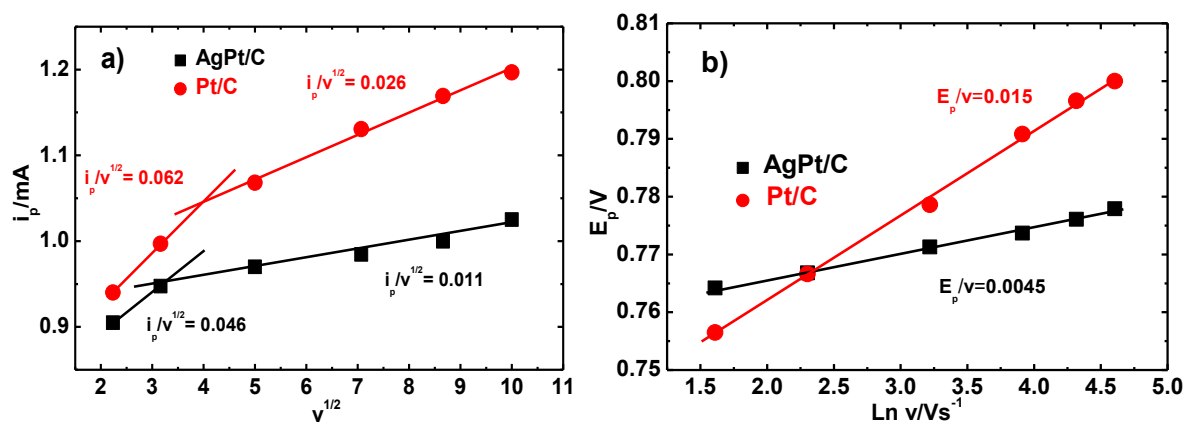


Figura III.17 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_p vs $\ln v$, de la electrooxidación de metanol con Pt/C y AgPt/C

En la figura III.17a se muestra el diagrama i_f vs $v^{1/2}$ obtenido aplicando la ecuación de Randles-Sevcik. De acuerdo con estos resultados se puede decir que la reacción está controlada por procesos de difusión a velocidades altas. Sin embargo, a bajas velocidades el proceso que predomina es la migración. Las pendientes obtenidas para el sistema bimetalico son menores tanto para control difusional como migración, entre mayor sea la pendiente la dependencia de la corriente obtenida estará dominada por los fenómenos de transferencia de masa (migración o difusión). Por lo tanto, la presencia de la plata también influye en la transferencia de masa, disminuyendo la dependencia de la corriente. Además, los perfiles cuasilineales de E_p vs $\ln v$ (Figura III.16b), indican que los procesos electroquímicos son irreversibles [24].

Para el caso de la electrooxidación de etanol en Pt/C y AgPt/C en 0.5 M de KOH. Las características obtenidas a diferentes velocidades de barrido son mostradas en la Figura III.17. Se puede observar que la corriente obtenida en la interfaz del material bimetalico es mayor en comparación del monometalicos, debido a la presencia de la

plata que forma especies $\text{Ag-OH}_{\text{ads}}$ en la interfaz, estos resultados confirman que la actividad catalítica depende de la naturaleza del catalizador y de la estructura de la molécula de prueba.

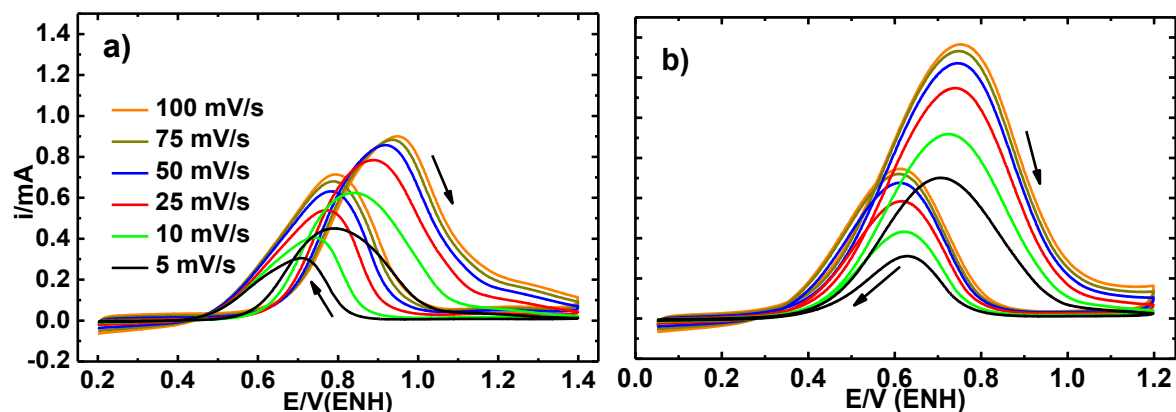
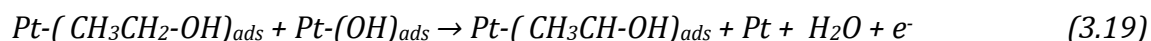


Figura III.18 Electrooxidación de etanol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Etanol.

Al igual que en metanol para la electrooxidación del etanol se requiere de $(\text{OH})_{\text{ads}}$, ya que son promotores de la desprotonación del alcohol. Las reacciones iniciales de la electrooxidación del etanol se presentan con las ecuaciones 3.18 y 3.19



La diferencia entre el metanol y del etanol es que la desprotonación puede iniciar en el primer carbón o el segundo. Esto dependerá del tipo de catalizador, para el caso del platino se ha reportado que inicia en el primer carbón.

Considerando que la reacción procede a $\text{Pt-(CO)}_{\text{ads}}$ el último paso para la oxidación sería de acuerdo a la ecuación 3.15, tal como sucede con el metanol. Sin embargo, se sabe que se puede producir productos intermedios tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos de uno o dos carbonos. Por lo que, la relación I_f/I_b es de 1.36, mucho menor en comparación al metanol en el mismo soporte electrolítico y con el mismo catalizador (Pt/C). También se calculó I_f/I_b para el AgPt/C obteniéndose 1.89, en este caso es mayor

al valor obtenido con el monometálico indicando una mayor tolerancia a las especies carbonáceas generadas durante el barrido completo.

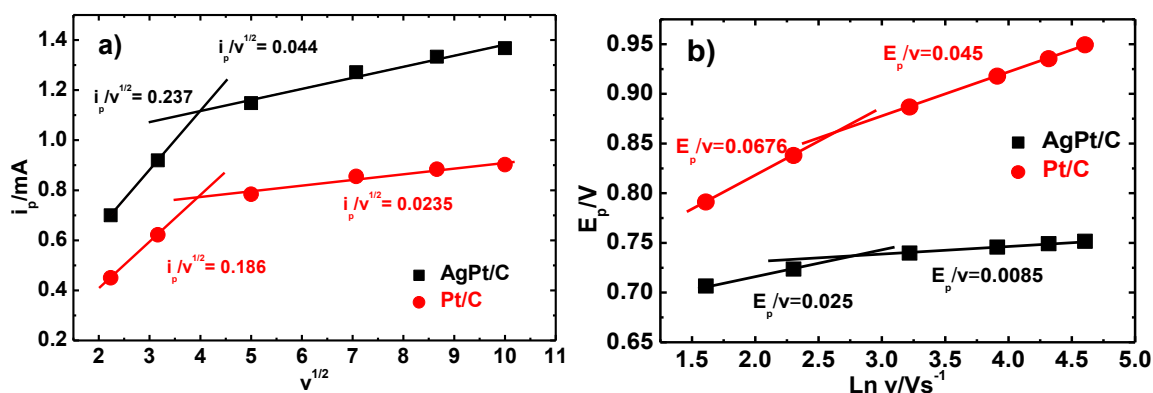


Figura III.19 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_p vs $\ln v$ de la electrooxidación de etanol con Pt/C y AgPt/C

Por otra parte, en la Figura III.19 los diagramas i_f vs $v^{1/2}$ y E_p vs $\ln v$ tienen un comportamiento similar en comparación a los diagramas obtenidos para el caso del metanol (Figura III.17). En el diagrama E_p vs $\ln v$ la naturaleza lineal de las características indican un proceso electroquímico no reversible. Sin embargo, el cambio de pendiente sugiere que algún o algunos de los productos se reducen. Por otro lado, en el diagrama i_f vs $v^{1/2}$ se tienen dos pendientes, en el caso del etanol en comparación con el metanol la pendiente es mayor a baja velocidad, indicando una alta velocidad de reacción. Sin embargo, a altas velocidades la pendiente es menor en comparación a la del metanol, debido posiblemente a la saturación de la interfaz por la producción de subproductos e intermediarios de la reacción [24].

Siguiendo con este análisis, la electrooxidación de glicerol se llevó a cabo a condiciones similares. Los perfiles obtenidos se presentan en la Figura III.20. Estos resultados indican un incremento de la actividad electrocatalítica en presencia de plata, ya que produce una mayor corriente en la electrooxidación de glicerol.

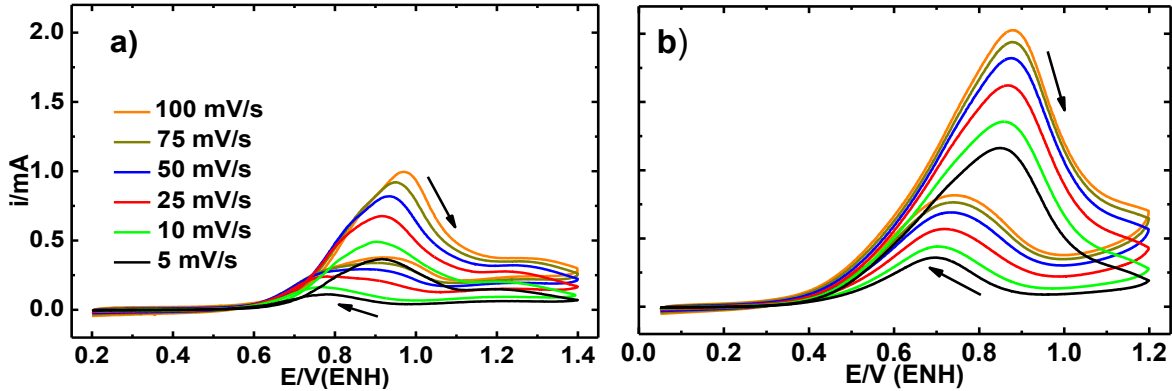
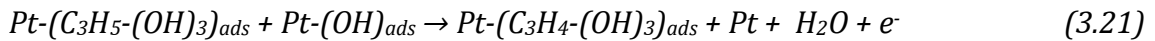


Figura III.20 Electrooxidación de glicerol con a) Pt/C y b) AgPt/C a diferentes velocidades de barrido, en 0.5 M KOH + 1 M Glicerol.

Para este caso, la relación I_f/I_b es de 2.79 y 2.62 para Pt/C y AgPt/C, respectivamente. Ambos son mucho menores en comparación al metanol con el mismo catalizador. De forma análoga que metanol y etanol, para el glicerol también se requiere de $(OH)_{ads}$. Las secuencias iniciales de la reacción de la electrooxidación del glicerol se representan con las ecuaciones 3.20 y 3.21



Los perfiles obtenidos son similares a los del etanol, indicando una mezcla de los productos de reacción, entre ellos se encuentra el ácido glicérico. Sin embargo, cabe mencionar que se requiere estudios con otras técnicas para conocer y verificar los productos generados en el intervalo de potencial aplicado.

También se obtuvieron los diagramas i_f vs $v^{1/2}$ y E_P vs $\ln v$ (Figura III.21), de los cuales se observa que predomina la migración a bajas velocidades y la difusión a altas velocidades, al igual que en metanol y etanol. Sin embargo, para el caso del Pt/C el perfil E_P vs $\ln v$, no muestra una naturaleza lineal posiblemente debido a la mayor viscosidad del glicerol y a la señal que se presenta entre 0.5 y 0.6 V, la cual se asocia a la oxidación de subproductos.

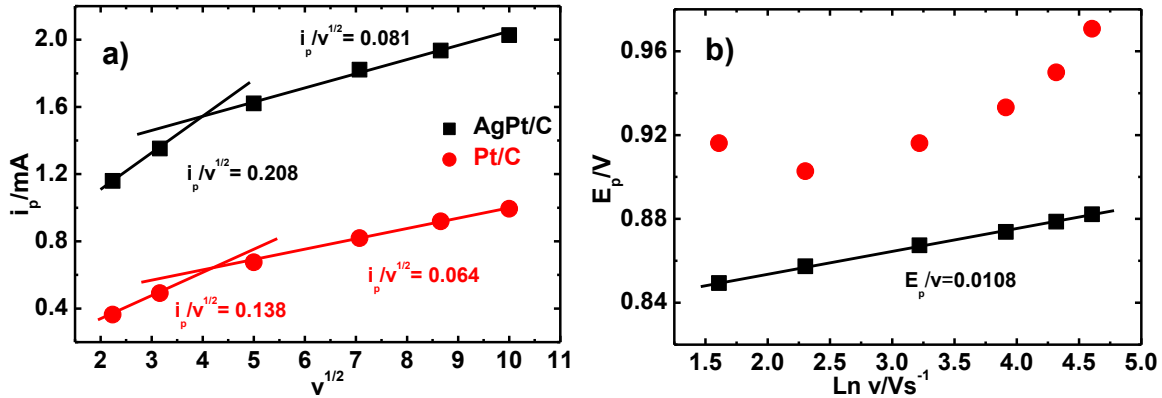


Figura III.21 a) i_f vs $v^{1/2}$ y b) E_p vs $\ln v$ de la electrooxidación de glicerol con Pt/C y AgPt/C

En la Figura III.22 se presenta los perfiles de la oxidación de metanol, etanol y glicerol a 50 mV/s. Para estos casos, el desplazamiento de los picos asociado a cada alcohol se debe a la estructura molecular y a las propiedades termodinámicas de las moléculas y a la interacción con el medio electrolítico (KOH 0.5 M). Por ejemplo, la disociación que presentan en medio alcalino, se podrían obtener alcóxidos en solución debido a que son ácidos débiles. Todos estos factores modifican las rutas de reacción generando diferentes productos de reacción. Como ya se ha mencionado antes, el cociente I_f/I_b es un indicador de la tolerancia del catalizador a las especies carbonáceas. Sin embargo, en función de la molécula de prueba el cociente indica que la cantidad de subproductos es menor. Por lo tanto, entre el metanol y el etanol, el alcohol de menor peso molecular genera menos subproductos. Sin embargo, para el caso del glicerol una señal entre 0.5 a 0.6 V, es observada indicando procesos de oxidación que no están ligados a los procesos que contribuyen a la relación I_f/I_b calculada en los picos máximos.

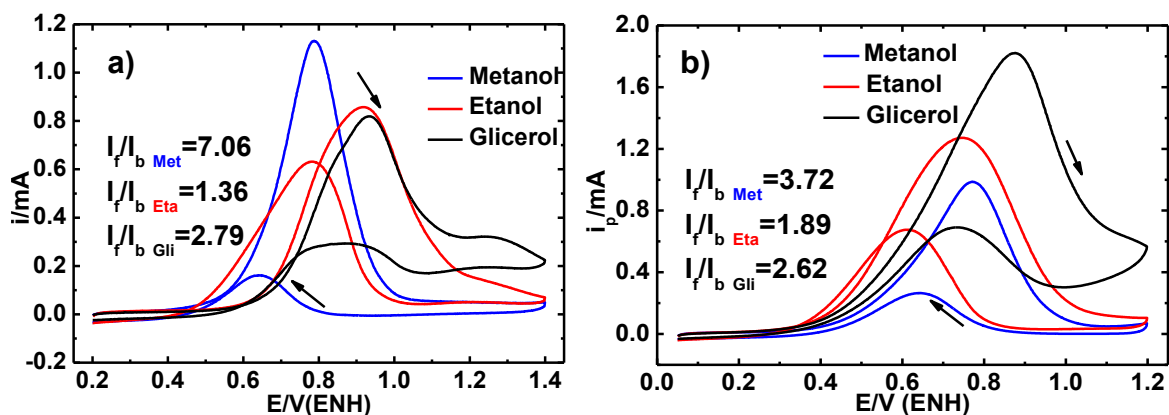


Figura III.22 Electrooxidación de metanol, etanol y glicerol con a) Pt/C y b) AgPt/C a 50 mv/s, en 0.5 M KOH + 1 M alcohol.

III.2.2. Características i - E de los materiales en PBS

Las características i - E del material Pt/C también fueron obtenidas en PBS. Para este caso la ventana de potencial empleada fue entre -0.65 a 1.2 V/ENH, Figura III.23.

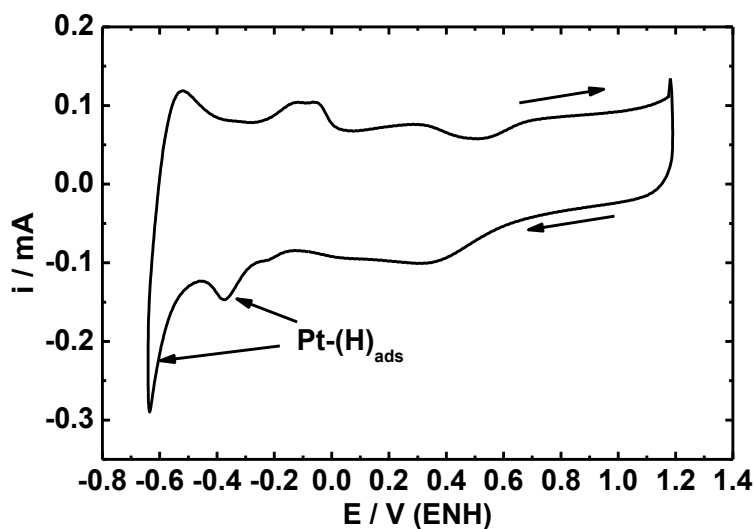


Figura III.23 Característica i - E para el electrocatalizador Pt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

Al igual que en medio alcalino, el perfil de Pt/C obtenido en PBS muestran tres regiones relacionadas con distintos procesos electroquímicos. Una de estas zonas esta designada

para la adsorción-desorción de hidrógeno (H_{ads}) en un intervalo de -0.65 a 0.05 V/ENH, procesos que están representados en las ecuaciones 3.22 y 3.23.

Barrido catódico:



Barrido anódico:



En la zona de adsorción-desorción de hidrógeno se tienen dos señales en el barrido catódico en los potenciales -0.4 y -0.65 v/ENH. Ambas señales se asocian al proceso representado con la ecuación 3.22.

En el barrido anódico de la zona de adsorción-desorción de protones se presentan dos señales en los potenciales de -0.5 y -0.1 V/ENH. Estos procesos redox se llevan a cabo según la ecuación 3.23. En el intervalo de potencial de 0.2 a 1.2 V/ENH la zona redox de especies OH_{ads} es observado. Estos procesos redox se representan en las ecuaciones 3.24 y 3.25.

Barrido anódico:



Barrido catódico:



Por otro lado, para el catalizador Ag/C-E se obtuvo la característica $i-E$ a las mismas condiciones. Estos análisis se realizaron posterior a la electrodeposición de las NPs-Ag. En la Figura III.24 se presenta la característica $i-E$ del electrocatalizador Ag/C-E.

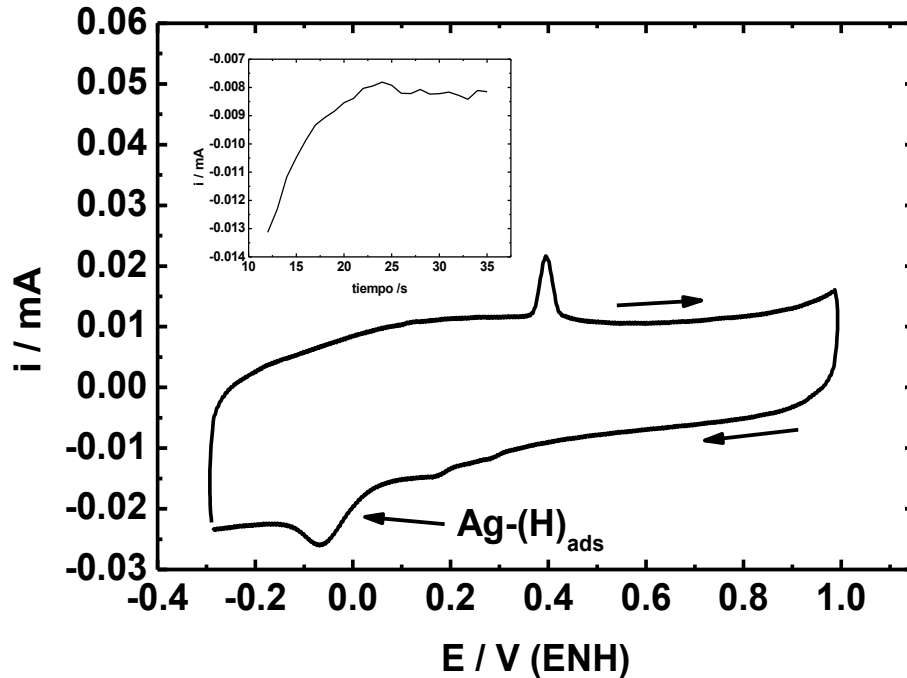
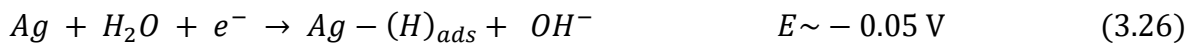


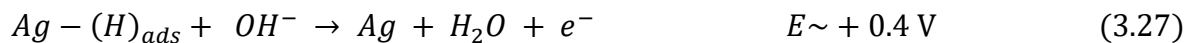
Figura III.24 Característica i-E del electrocatalizador Ag/C-E, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Característica i-t de la electrodeposición de plata a 0.38 V/ENH.

En este perfil, los procesos redox asociados con la plata pueden explicarse a partir de las reacciones 3.26 y 3.27.

Barrido catódico:



Barrido anódico:



Mientras que el inserto de la Figura III.25 el perfil i-E dado por cronoamperometría, corresponde a la electrodeposición de plata.

Con el fin de hacer una comparación catalítica, las NPs-Ag también se sintetizaron por el método de fotodeposito. El parámetro modificado fue el solvente utilizado (agua o metanol), para los materiales Ag/C-F-M y Ag/C-F-A. La característica i-E de los

catalizadores Ag/C-F-M y Ag/C-F-A se presenta en la Figura III.24 Los procesos redox para la plata se pueden explicar de acuerdo con las ecuaciones 3.26 y 3.27.

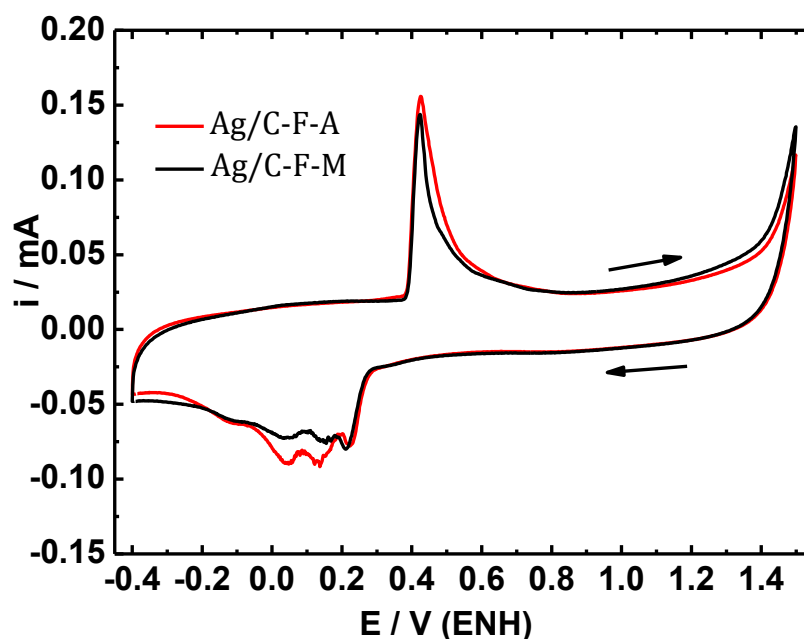


Figura III.25 Característica i - E de los electrocatalizadores Ag/C-F-M y Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

Como se puede observar los dos materiales presentan señales muy similares en comparación con Ag/C-E. La diferencia principal es la magnitud de las corrientes asociadas a los procesos redox de la plata. En comparación del método de electrodeposición, en el método de fotodeposición se pueden generar diferentes orientaciones cristalinas de plata. Esta situación está ligada con las señales que se presentan en los potenciales a ca. 0.05, 0.13 y 0.22 V/ENH (Figura III.25). La señal que se presenta en el intervalo de 1.2 a 1.5 V/ENH esta asocia con la evolución de oxígeno. De acuerdo con las características i - E obtenidas en los materiales Ag/C-F-M y Ag/C-F-A existe un incremento en los procesos redox de la plata para el material sintetizado con agua (Ag/C-F-A).

Otro de los métodos empleado para preparar NPs-Ag fue por impregnación. Al igual que en el método de fotodeposición se usaron dos solventes (agua y metanol). En la Figura III.26 se presentan las características i - E de los materiales Ag/C y Ag/C-I-A.

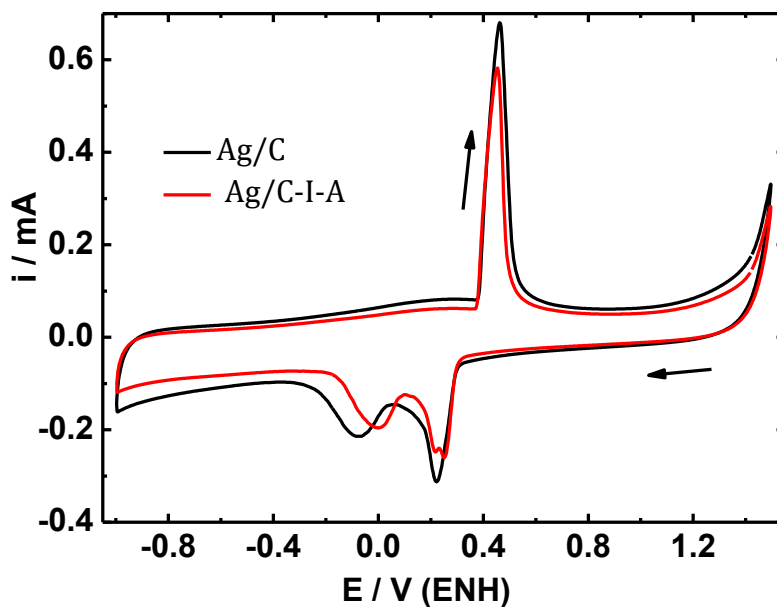


Figura III.26 Característica i - E de los electrocatalizadores Ag/C y Ag/C-I-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

Los procesos asociados a la señal en el potencial de ca. 0.4 V/ENH se pueden explicar de acuerdo con la reacción 3.27. Por otro lado, los picos de corriente que se presentan en los potenciales entre -0.1 y 0.2 V/ENH están asociados al proceso redox de la ecuación 3.26. Comparando las corrientes de cada electrocatalizador sintetizado por impregnación, los procesos redox al utilizar metanol durante la síntesis son más intensos. Bajo este contexto, la síntesis de NPs-Ag en el catalizador Ag/NTC se realizó utilizando las condiciones de síntesis empleadas en el material Ag/C.

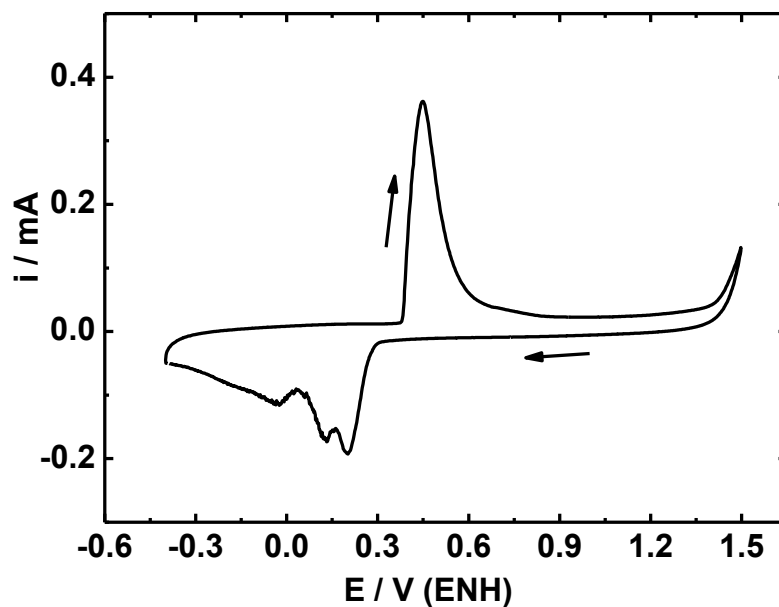


Figura III.27 Característica i - E de Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

Como es evidente, la característica i - E que presenta el catalizador Ag/NTC (Figura III.27), es muy similar a los otros materiales que contienen NPs-Ag. Sin embargo, la disminución de la zona capacitiva es importante; debido posiblemente a la mayor conductividad de los nanotubos de carbón (NTC).

En el caso de los materiales monometálicos basados en platino, tanto el tamaño de nanocrystal y la composición química son similares. En la Figura III.28 se muestra que la respuesta electroquímica también es muy similar. La diferencia observada en corriente puede ser debida a la capacitancia de los nanotubos de carbono. Los procesos redox que presenta este material son los mismos que el catalizador Pt/C, las ecuaciones 3.22 - 3.25 explican estos procesos. Sin embargo, las señales observadas en Pt/C son menos anchas, lo cual indica que las partículas obtenidas tienden a ser uniformes [70].

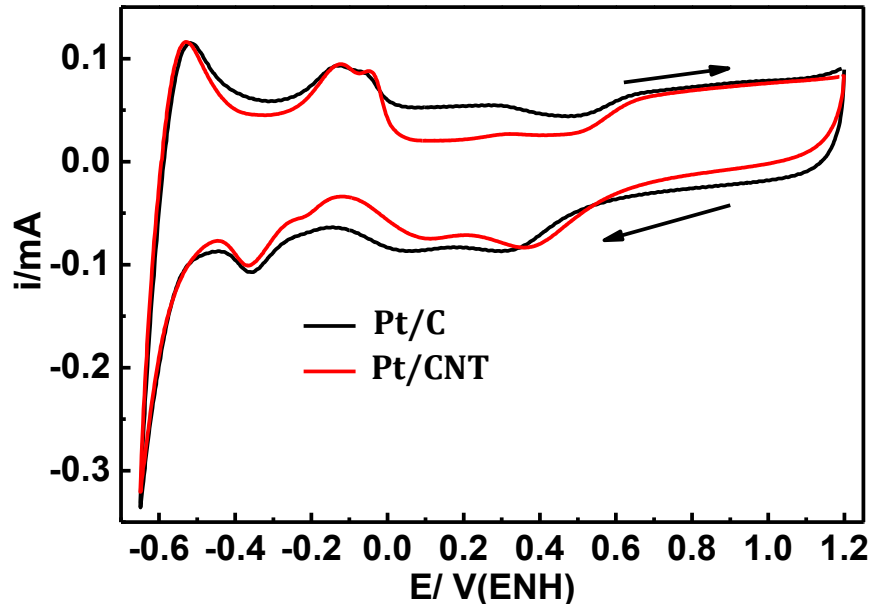


Figura III.28 Característica i-E de Pt/C y Pt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

El catalizador bimetalico obtenido AgPt/C, también se evaluó a las mismas condiciones experimentales que los materiales mono-metálicos.

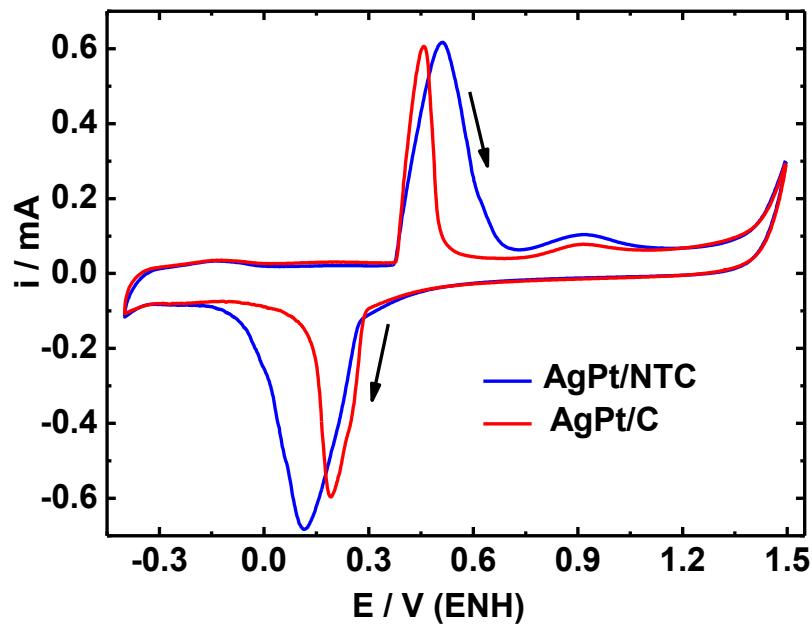
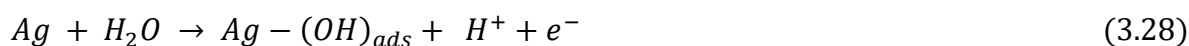


Figura III.29 Característica i-E de los electrocatalizadores AgPt/C y AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

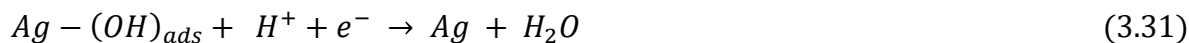
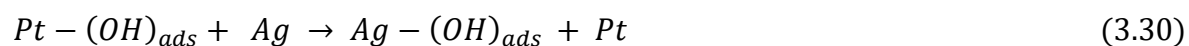
La característica i - E se presenta en la Figura III.29, en donde se pueden apreciar procesos redox relacionados a la plata. Los picos característicos del platino no son apreciables ya que las corrientes generadas están en el orden de 30 μ A. Sin embargo, los procesos están presentes en los mismos potenciales en donde se llevan a cabo los procesos redox del platino (Figura III.28).

Comparando las magnitudes de corriente obtenidas del material monometálico (Ag) y el bimetalico (AgPt), existe un incremento considerable de los procesos asociados a la plata. El incremento de corriente podría ser explicado por la presencia del platino. Se proponen las ecuaciones 3.28 a 3.31 para explicar las interacciones entre las especies formadas en los procesos redox [71].

Barrido anódico:



Barrido catódico:



De acuerdo con esta secuencia de reacción, es posible explicar el incremento de corriente en presencia de platino; actuando como aceptor de OH_{ads} .

III.2.3. Actividad electrocatalítica para el electroanálisis de bases nitrogenadas.

Se realizaron evaluaciones de electroanálisis de las bases nitrogenadas (adenina y guanina) en presencia de los materiales sintetizados y en soluciones de PBS.

El catalizador Ag/C-E se evaluó para la detección de adenina (A) y guanina (G) a una concentración de 100 μM para cada base nitrogenada. En la Figura III.30 se muestra la característica i -E obtenida del electroanálisis, en donde claramente se observó que es posible identificar y cuantificar las bases nitrogenadas evaluadas.

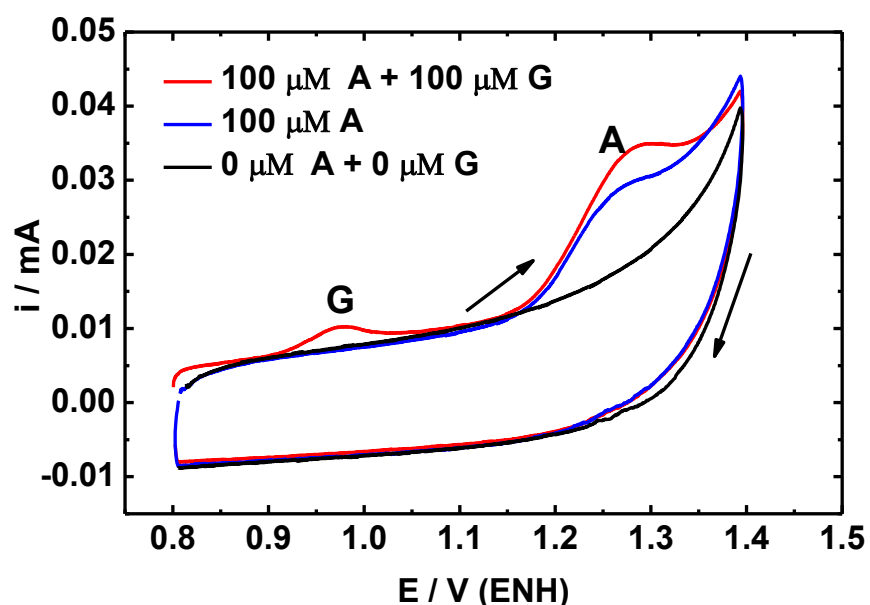


Figura III.30 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina y guanina con Ag/C-E, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS.

Como se puede observar las señales están asociadas a una base nitrogenada específica, sin que presenten traslapamiento. Tomando como base el análisis de las características i -E de los catalizadores sintetizados por fotodeposición, se evaluó el material Ag/C-F-A para el electroanálisis de guanina y adenina.

En la Figura III.31 se pudo observar la relación entre la corriente obtenida de la electrooxidación en función de la concentración de guanina; mientras que en el inserto se muestra la dependencia de la corriente de pico en función de la concentración.

Además, es posible verificar que la sensibilidad del sistema es mayor en comparación con el material Ag/C-E.

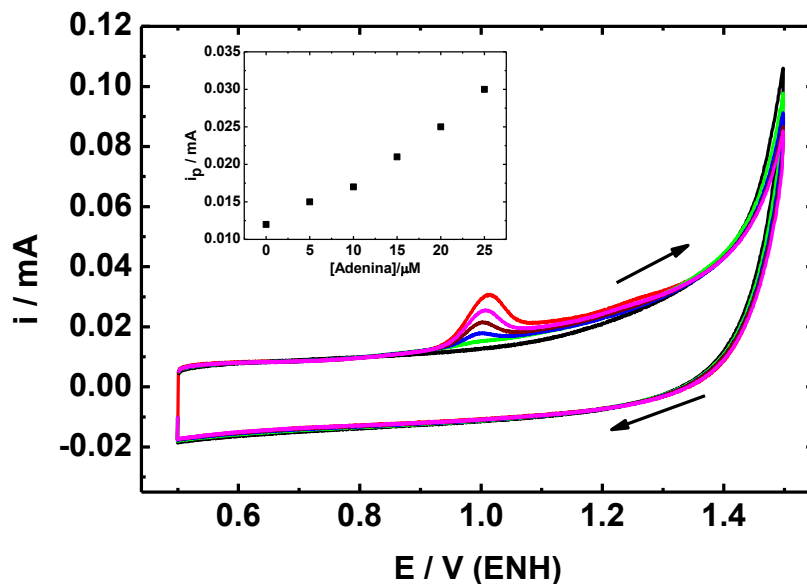


Figura III.31 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de la guanina con Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Grafico de relación i_p vs [guanina].

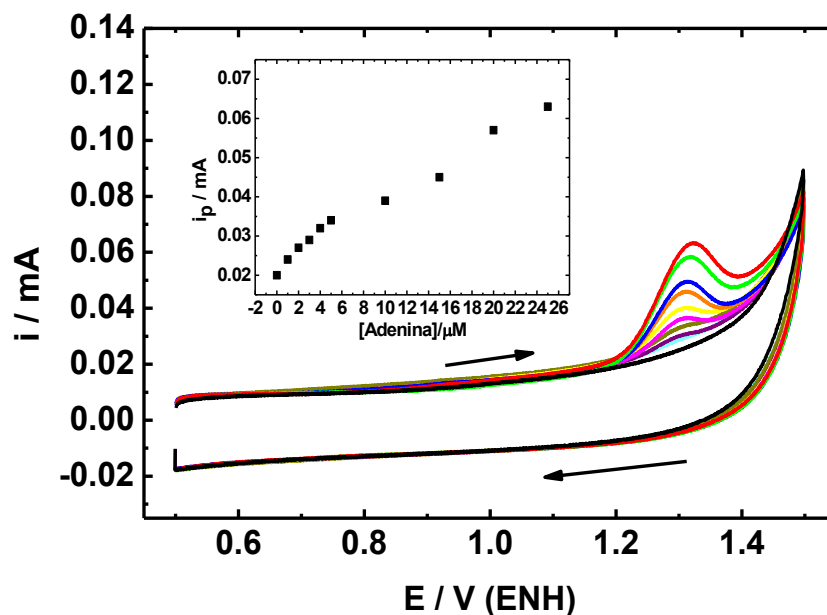


Figura III.32 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de la adenina con Ag/C-F-A, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en PBS. Inserto: Grafico de i_p vs [adenina].

Siguiendo con el análisis, en la Figura III.32 se presentan las características i-E para el electroanálisis de adenina en el sistema Ag/C-F-A. Estos perfiles demuestran claramente una mayor sensibilidad con respecto a Ag/C-E, y una dependencia de la corriente de pico (inserto Figura III.31) con respecto a Ag/C-E, ya que el perfil está bien definido a concentraciones tan bajas como $10 \mu\text{M}$.

Con el propósito de estudiar las propiedades electrocatalíticas de los materiales sintetizados por el método de impregnación para el electroanálisis de la adenina y guanina, se caracterizaron usando una solución de PBS, en un intervalo de concentración de 0 a $75 \mu\text{M}$ de las bases nitrogenadas.

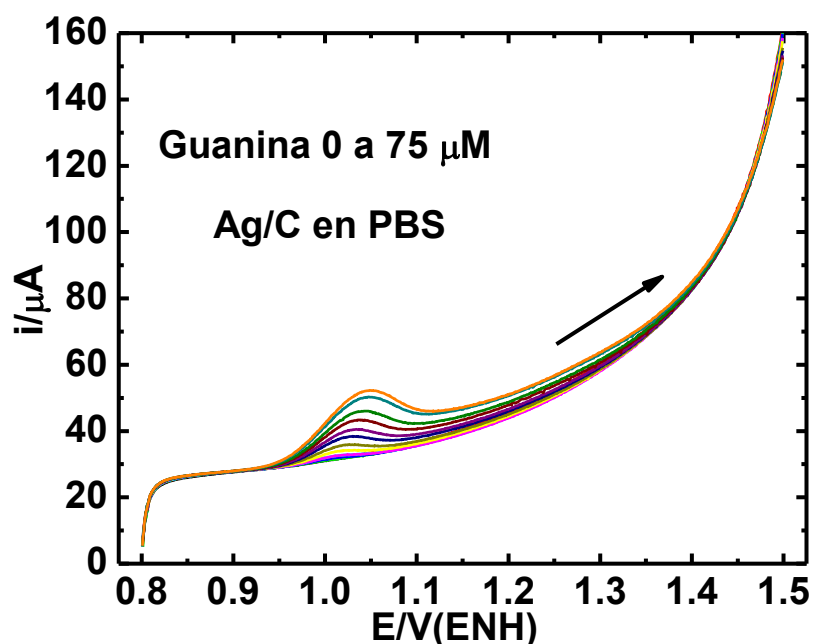


Figura III.33 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con Ag/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s .

En la Figura III.33 se presentan los perfiles del electroanálisis de la guanina empleando Ag/C, en la cual se puede observar que son muy similares a los que se obtuvieron con los materiales sintetizados por fotodeposición (ver Figura III.31). Sin embargo, la sensibilidad es mayor en comparación a los materiales previamente evaluados.

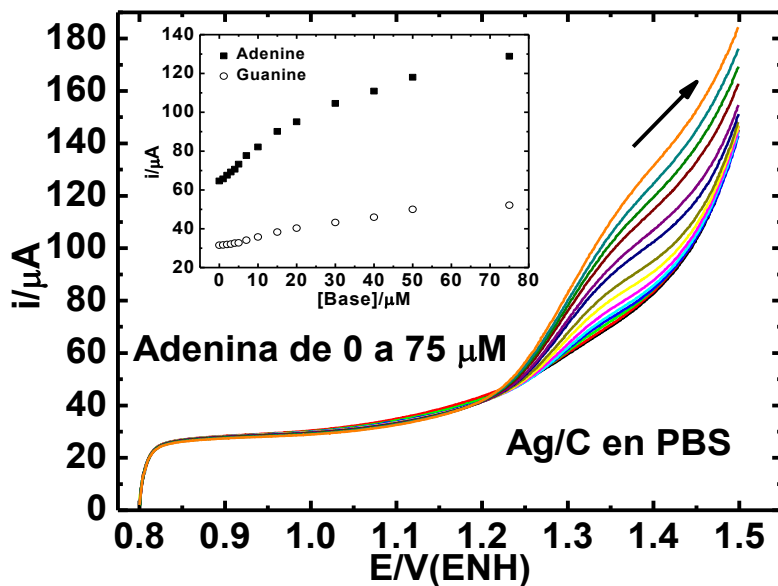


Figura III.34 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con Ag/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inseto: Grafico de i_p vs [base].

La evaluación del Ag/C también se realizó con adenina en un intervalo de concentración de 0 a 75 μM , los perfiles obtenidos se presentan en la Figura III.34, en la cual se puede observar la dependencia de la corriente en función de la concentración de adenina. Aun cuando la reacción de evolución de oxígeno empieza en 1.1 V/ENH, la señal presente en el intervalo de 1.25 a 1.45 se asocia directamente a la presencia de adenina.

En el inserto de la Figura III.34 se muestra la relación de la corriente de pico con la concentración para la adenina y guanina. Es evidente que con la adenina se tiene corriente de mayor magnitud. En los perfiles se puede observar que a bajas concentraciones ($<20 \mu\text{M}$) se tiene mayor pendiente, así como también que al incrementar la concentración tienen un comportamiento asintótico, indicando una saturación en la interfaz a concentraciones altas.

El material Ag/NTC se avaluó a las mismas condiciones que el catalizador Ag/C, en el caso de los perfiles obtenidos de la evaluación del electrodo Ag/NTC en guanina se presentan en la Figura III.35. A diferencia del Ag/C, en este caso el intervalo de la señal del electroanálisis es de 0.6 V (de 0.8 a 1.4 V/ENH), lo cual indica un traslape con la

reacción de evolución de oxígeno. También una superposición con la señal de electroanálisis de adenina en el intervalo de potencial de 1.2 a 1.5 V/ENH.

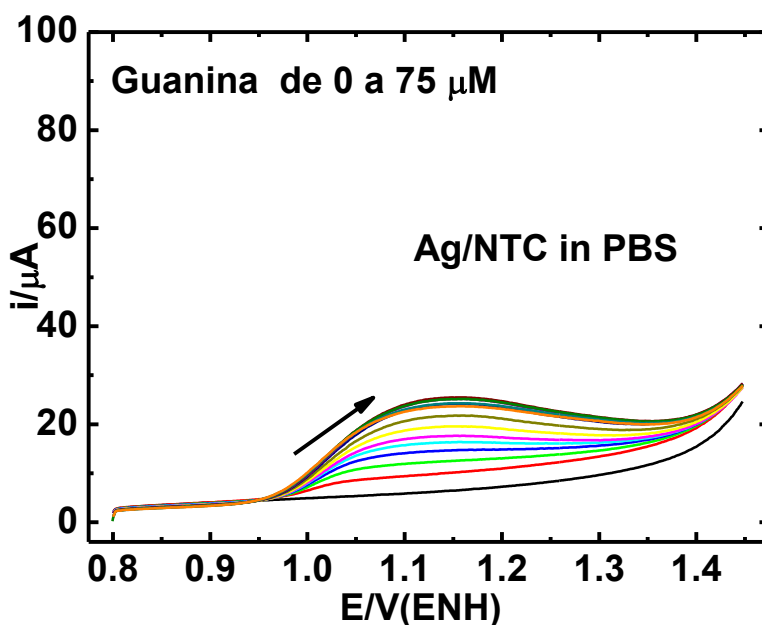


Figura III.35 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Las señales obtenidas en el análisis de la adenina empleando Ag/NTC se presentan en la Figura III.36, son claros los perfiles que se asocian a la presencia de adenina. En el inserto de la Figura III.36 se presentan las corrientes de pico del electroanálisis de adenina y guanina utilizando Ag/NTC. Es evidente que a bajas concentraciones ($<20 \mu\text{M}$) tanto de adenina y de guanina la sensibilidad es mayor. Sin embargo, a concentraciones mayores de guanina se tiene que la corriente disminuye en función de la concentración de la base nitrogenada.

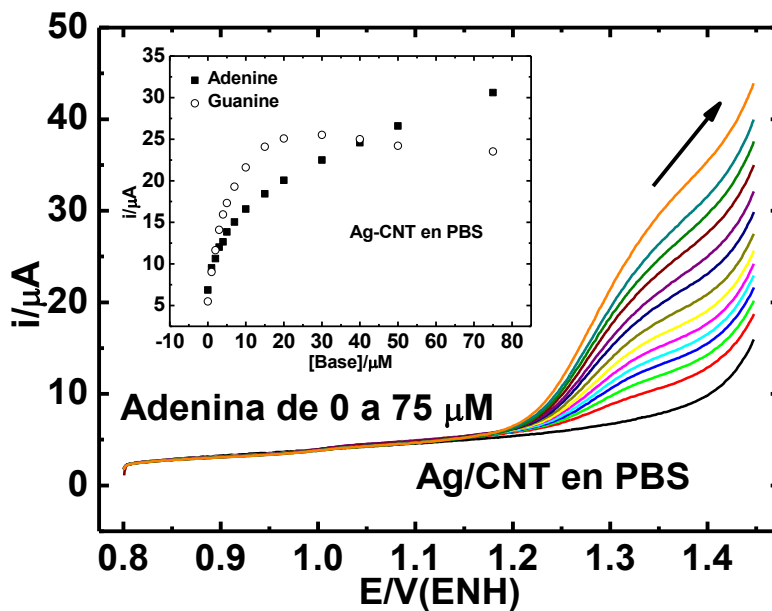


Figura III.36 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con Ag/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: grafico de i_p vs [base].

Por otro lado, los perfiles de la evaluación del material AgPt/C en guanina de presenta en la Figura III.37. Para este caso los perfiles son muy similares con respecto al material Ag/C. A concentraciones mayores de 40 μM ya no se tiene incremento de la corriente

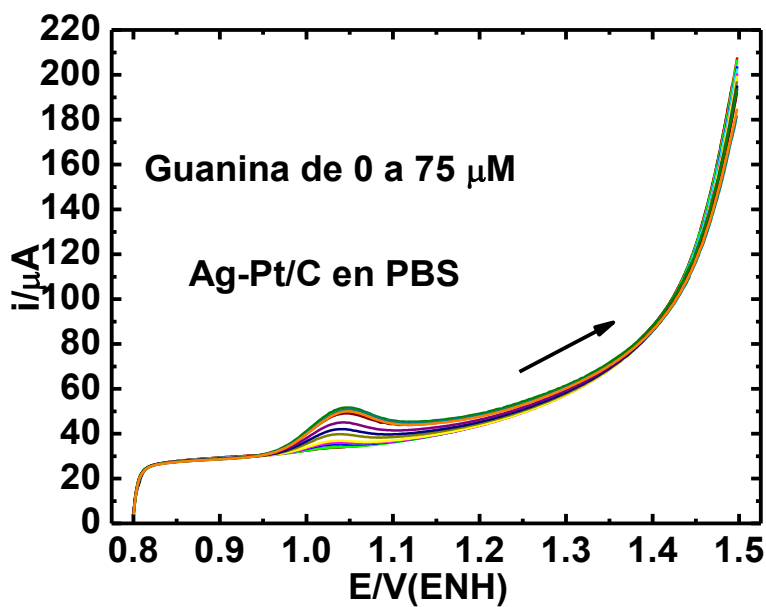


Figura III.37 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

En la Figura III.38 se presentan las señales obtenidas de la evaluación de AgPt/C en adenina, los perfiles son comparables con los dos materiales usados anteriormente. En el inserto de la Figura III.38 es evidente que, en el caso de la guanina, ya no se tiene un incremento de corriente a concentraciones altas. Esto puede ser debido a la difusión de masa en la interfaz del electrodo.

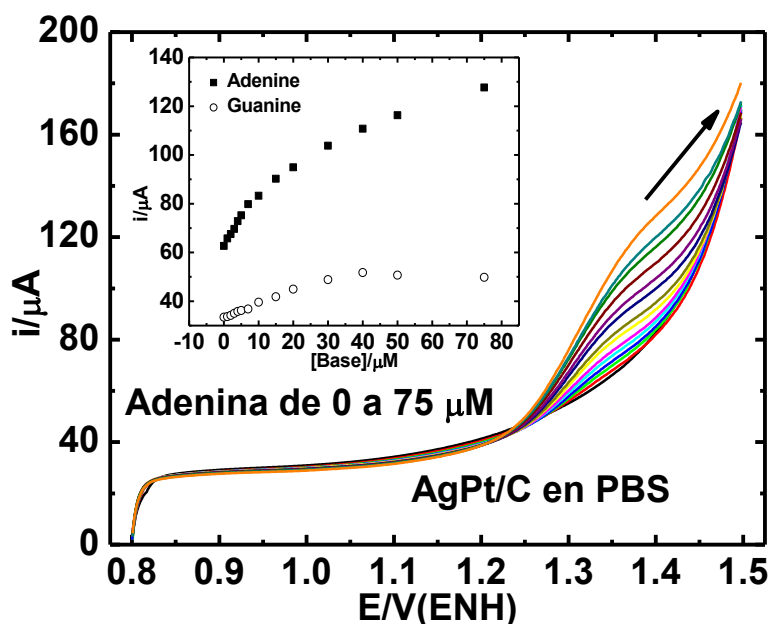


Figura III.38 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con AgPt/C, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inserto: gráfico de i_p vs [base].

El material bimetalico AgPt/NTC también fue evaluado en la electro-detección de la adenina y guanina en las mismas condiciones que los catalizadores anteriores. En la Figura III.39 se muestran los perfiles obtenidos de la evaluación con guanina. Como se puede observar, en 1.05 V/ENH se tiene el máximo de corriente. Sin embargo, la señal está en el intervalo de 0.95 a 1.35 V/ENH. Este comportamiento es similar al que presenta el electrocatalizador Ag/NTC. A diferencia de su contraparte monometálica se puede decir que el perfil que se obtiene de los máximos de pico, para el caso de la

adenina, mantienen una relación de incremento de la corriente con respecto a la concentración (inserto de la Figura III.39)

En el electroanálisis de la adenina (Figura III.40) el perfil obtenido es muy similar al que se obtiene con el AgPt/C, esto se debe a la presencia del platino.

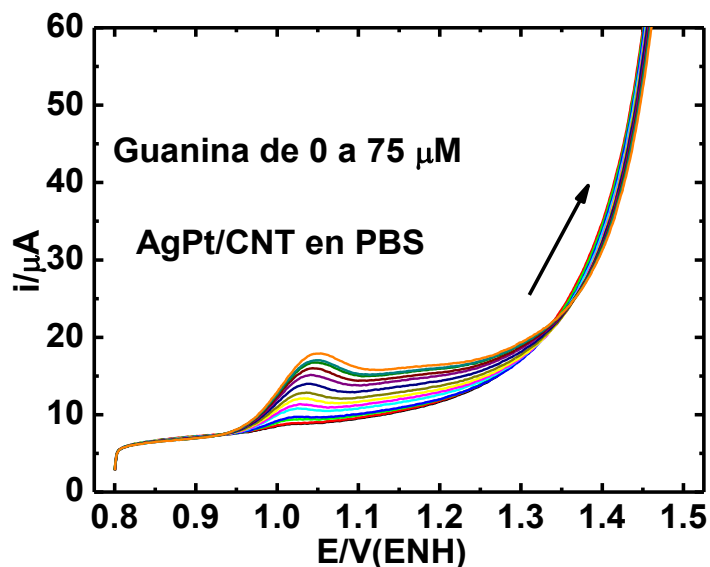


Figura III.39 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de guanina con AgPt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Al analizar las corrientes de pico que se presentan en el inserto de la Figura III.36, al igual que los materiales anteriores a baja concentración el catalizador es más sensible, pero al incrementar la concentración se puede observar que la pendiente disminuye, por lo tanto, la sensibilidad es menor a concentraciones mayores de 20 μM .

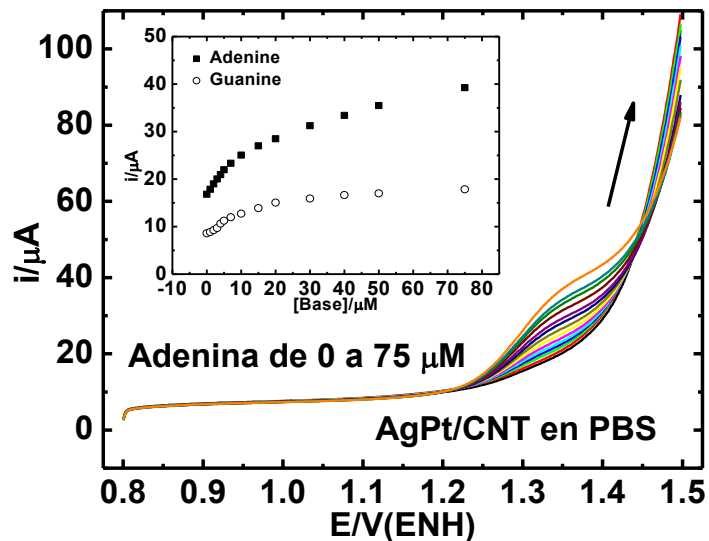


Figura III.40 Curvas corriente-potencial para el electroanálisis de adenina con AgPt/NTC, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Inseto: gráfico de i_p vs [base].

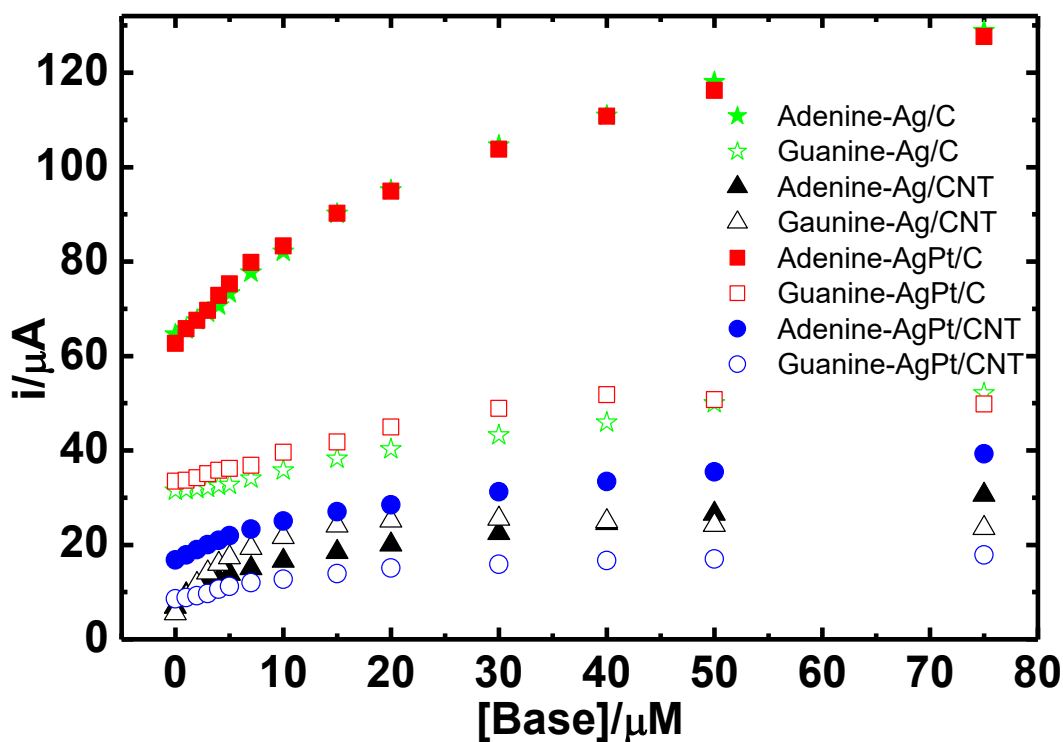


Figura III.41 Gráfico de i_p vs [base] del electroanálisis de adenina y guanina de los materiales Ag/C, Ag/NTC, AgPt/C y AgPt/NTC.

En la Figura III.41 se muestra todas las corrientes de pico en función de la concentración de los materiales con plata y platino sintetizados por impregnación. Como se puede observar en la electro-detección de adenina se obtienen mayores corrientes. Sin embargo, en todos los casos la sensibilidad es mayor a bajas concentraciones. Esto se puede deber a que la migración de las moléculas de adenina y guanina es lenta ya que están parcialmente dissociadas. La corriente farádica de oxidación está dada por la cantidad de moléculas presentes en la interfaz, naturaleza de los sitios activos, cantidad de sitios activos y por el número de electrones que se generan en la reacción electroquímica.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados obtenidos se encontraron las siguientes conclusiones:

- Se logró sintetizar catalizadores de nanopartículas de platino, óxido de tungsteno y plata empleando, por diferentes métodos de síntesis. De acuerdo con las técnicas de XRD-SEM-XPS se confirmó la presencia de platino, plata y óxido de tungsteno bien disperso sobre la superficie del soporte con tamaños de partícula que varía de 2 a 16 nm. Así mismo se encontró que el Pt y el óxido de tungsteno no están vinculados químicamente y por XPS se observó que el platino y el tungsteno se encuentran accesibles para los reactantes en la superficie del catalizador. En los materiales bimetalicos de plata-platino los metales se encuentran separados.
- También se encontró por XPS que el tungsteno se encuentra como un óxido subestequiométrico (WO_x). Estos compuestos generan Bronces de tungsteno, cuya presencia se confirmó por VC, y se observó que se mejoran las propiedades conductoras de la superficie del catalizador. La presencia de los sitios Bronces causa que los sobrepotenciales disminuyan originando un incremento de la actividad electrocatalítica.
- La electrooxidación de metanol se mejora cuando se tiene la presencia de tungsteno, obteniendo mayores corrientes farádicas para esta oxidación. En medio alcalino el sistema plata-platino mostró una mayor actividad electrocatalítica en el glicerol que con el etanol y metanol, indicando que la presencia de plata modifica los mecanismos de reacción, así como los fenómenos de transferencia de masa durante la electrooxidación de los alcoholes.
- La presencia del óxido modifica la selectividad de la electrooxidación del metanol y glicerol, ya que la formación de CO no se presenta en presencia de tungsteno, mejorando la selectividad hacia la producción directa a CO_2 , como fue demostrado usando la técnica DEMS.

- Por otro lado, los materiales con nanopartículas de plata muestran señales de electrooxidación bien definidas correspondientes a adenina y guanina, en especial aquellas obtenidas por el método de impregnación.

REFERENCIAS

- [1] C. Riba Romeva, Recursos energéticos y crisis. El fin de 200 años irrepetibles, (2013) 266.
- [2] F. Barbir, Fuel cell technology: reaching towards commercialization, 1st ed., 2006.
- [3] S. Edition, W. Schmickler, S. Elizabeth, Interfacial Electrochemistry, 2nd ed., 2010.
- [4] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 2nd ed., 2001.
- [5] X. Yuan, H. Wang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, 1st ed., 2008.
- [6] B. Andreaus, M. Eikerling, Device and Materials Modeling in PEM Fuel cells, 1st ed., 2009.
- [7] A.J. Bard J., L. Faulkner R., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd ed., 2001.
- [8] O.S. Feria, Celdas de combustible.
- [9] U. Cano, Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, Boletín IIE. (1999) 208–215.
- [10] A. Biyiko, A. Biyikoglu, Review of proton exchange membrane fuel cell models, Int. J. Hydrogen Energy. 30 (2005) 1181–1212.
- [11] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts , mechanisms , and mitigation, 165 (2007) 739–756.
- [12] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Elsevier Ltd, 2010.
- [13] K. Scott, A.K. Shukla, Polymer electrolyte membrane fuel cells : Principles and advances, (2004) 273–280.
- [14] J. Wu, X. Zi, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies, 184 (2008) 104–119.
- [15] H.R. Corti, E.R. Gonzalez, Direct Alcohol Fuel Cells: material, performance, durability and applications, 1st ed., 2014.
- [16] The oxidation of small organic molecules A survey of recent fuel cell related research,
- [17] C. Lamy, A. Lima, Véronique Lerhun, F. Deline, C. Coutanceau, J.-M. Léger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), J. Power Sources. 105 (2002) 283–296.
- [18] H. Chun, D.B. Kim, D. Lim, W. Lee, H. Lee, A synthesis of CO-tolerant Nb₂O₅ -promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell; its physical and electrochemical characterization, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 6399–6408.
- [19] A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, Electro-oxidation of Carbon

Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt-Sn Nanoparticles : a DEMS Study, Fuel Cells. 2 (2002) 109–116.

- [20] D.C. Papageorgopoulos, F. Liu, O. Conrad, A study of Rh_xS_y/C and $RuSex/C$ as methanol-tolerant oxygen reduction catalysts for mixed-reactant fuel cell applications, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4982–4986.
- [21] L. Estudillo-Wong, a. M. Vargas-Gómez, E.M. Arce-Estrada, a. Manzo-Robledo, TiO_2/C composite as a support for Pd-nanoparticles toward the electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 164–170.
- [22] T.R. Vidako, S.L. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Đurović, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3607–3614.
- [23] Y. Liu, Y. Huang, Y. Xie, Z. Yang, H. Huang, Q. Zhou, Preparation of highly dispersed CuPt nanoparticles on ionic-liquid-assisted graphene sheets for direct methanol fuel cell, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 80–87.
- [24] L.P.A. Guerrero-Ortega, A. Manzo-Robledo, E. Ramírez-Meneses, J. Mateos-Santiago, L. Lartundo-Rojas, V. Garibay-Febles, Methanol electro-oxidation reaction at the interface of (bi)-metallic (PtNi) synthesized nanoparticles supported on carbon Vulcan, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 6117–6130.
- [25] J. Li, H. Rong, X. Tong, P. Wang, T. Chen, Z. Wang, Platinum–silver alloyed octahedral nanocrystals as electrocatalyst for methanol oxidation reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 251–257.
- [26] H. Liu, J. Zhang, D.P. Wilkinson, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 155 (2006) 95–110.
- [27] Z. Fu, Q.M.M. Huang, X.D.D. Xiang, Y.L.L. Lin, W. Wu, S.J.J. Hu, W.S.S. Li, Mesoporous tungsten carbide-supported platinum as carbon monoxide-tolerant electrocatalyst for methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy.*
- [28] D.S. Yang, K.S. Sim, H.D. Kwen, S.H. Choi, One-step preparation of Pt-M@FP-MWNT catalysts (M=Ru, Ni, Co, Sn, and Au) by X-ray irradiation and their catalytic efficiency for CO and MeOH, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 538–545.
- [29] S. State, S.C. Unit, S. Lucia, B. Building, G. Britain, Methanol electrooxidation on carbon-supported $Pt-WO_3 \cdot x$ electrodes in sulphuric acid electrolyte, 25 (1995) 528–532.
- [30] D. Sebastián, J.C. Calderón, J. a. González-Expósito, E. Pastor, M.V. Martínez-Huerta, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, J.A. Gonza, Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9934–9942.
- [31] D. Sebastián, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, V. Baglio, a. Stassi, a. S. Aricò, The influence of carbon nanofiber support properties on the oxygen reduction behavior in proton conducting electrolyte-based direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 6253–6260.

- [32] D. Pan, X. Li, A. Zhang, Platinum assisted by carbon quantum dots for methanol electro-oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 715–723.
- [33] C. a. Martins, M.J. Giz, G. a. Camara, Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4549–4553.
- [34] J. Schnaidt, M. Heinen, D. Denot, Z. Jusys, R. Jürgen Behm, Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 250–264.
- [35] Z. Zhang, L. Xin, W. Li, Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC), *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9393–9401.
- [36] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 2nd ed., 2000.
- [37] S. Li, J. Wu, Y. Jiang, *Nanoscale Sensors*, 1st ed., 2013.
- [38] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 345–359.
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*, 2nd ed., 2001.
- [40] LEHNINGER, *Principios de Bioquímica*, 4th ed., 2005.
- [41] B. Alberts, A. Johnson, P. Walter, J. Lewis, M. Raff, *Molecular Biology of the cell*, 1st ed., 2008.
- [42] A.L. Lehninger, M.M. Cox, *Principios de Bioquímica*, 4th ed., 2006.
- [43] L.W. Browder, R.S.Q.U.A. Trano, J.T. Bagnara, R.A. Raff, A.W. Blackler, *Developmental Biology*, 2005.
- [44] J. Wang, G. Chen, A. Fujishima, Microchip capillary electrophoresis with a boron-doped diamond electrode for rapid separation and detection of purines, *J. Chromatogr. A.* 1022 (2004) 207–212.
- [45] G. Chen, X. Han, L. Zhang, J. Ye, Determination of purine and pyrimidine bases in DNA by micellar electrokinetic capillary chromatography with electrochemical detection, 954 (2002) 267–276.
- [46] A.M. Oliveira-Brett, V. Diculescu, J.A.P. Piedade, Electrochemical oxidation mechanism of guanine and adenine using a glassy carbon microelectrode, 55 (2002) 61–62.
- [47] T.G. Drummond, M.G. Hill, J.K. Barton, Electrochemical DNA sensor, *Nat. Biotechnol.* 21 (2003) 1192–1199.
- [48] S. Shahrokhian, S. Rastgar, M. Adeli, M.K. Amini, M. Adeli, M.K. Amini, M. Adeli, Fabrication of a modified electrode based on Fe₃O₄NPs/MWCNT nanocomposite: Application to simultaneous determination of guanine and adenine in DNA, *Bioelectrochemistry.* 86 (2012) 78–86.
- [49] M.U.A. Prathap, R. Srivastava, B. Satpati, Simultaneous detection of guanine, adenine,

- thymine, and cytosine at polyaniline/MnO₂ modified electrode, *Electrochim. Acta.* 114 (2013) 285–295.
- [50] K. Huang, L. Wang, Y. Liu, Electrochemical biosensor based on silver nanoparticles–polydopamine–graphene nanocomposite for sensitive determination of adenine and guanine, *Talanta.* 114 (2013) 43–48.
- [51] L. Svorc, K. Kalcher, Modification-free electrochemical approach for sensitive monitoring of purine DNA bases: Simultaneous determination of guanine and adenine in biological samples using boron-doped diamond electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 194 (2014) 332–342.
- [52] A.A. Ensafi, B. Rezaei, A.R. Allafchian, M.M. Abarghoui, B. Rezaei, A new electrochemical sensor based on porous silicon supported Pt–Pd nanoalloy for simultaneous determination of adenine and guanine, *Sensors Actuators B. Chem.* 204 (2013) 634–642.
- [53] C. Deng, Y. Xia, C. Xiao, Z. Nie, M. Yang, S. Si, Electrochemical oxidation of purine and pyrimidine bases based on the boron-doped nanotubes modified electrode, *Biosens. Bioelectron.* 31 (2012) 469–474.
- [54] M.T. Alula, J. Yang, Photochemical decoration of silver nanoparticles on magnetic microspheres as substrates for the detection of adenine by surface-enhanced Raman scattering, *Anal. Chim. Acta.* 812 (2014) 114–120.
- [55] T. Shuihua, S. Gongquan, X. Qin, Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells, *Chinese J. Catal.* 31 (2010) 12–17.
- [56] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 396–406.
- [57] Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha, Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction., *Anal. Chem.* 82 (2010) 6321–8.
- [58] G. Longoni, P. Chini, Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = ~10,6,5,4,3,2,1). A New Series of Inorganic Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7225–7231.
- [59] N. Alonso-Vante, Carbonyl tailored electrocatalysts, *Fuel Cells.* 6 (2006) 182–189.
- [60] M.L. Hernández-Pichardo, P. Del Angel, L. Lartundo, The role of the WO₃ nanostructures in the oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance on WO₃-Pt/C electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 17371–17379
- [61] P.J. Kulesza, R. Faulkner, Electrocatalytic properties of bifunctional Pt/W(VI, V) oxide microstructures electrodeposited on carbon substrates, *J. Electroanal. Chem.* 259 (1989) 81–98.
- [62] Z.B. Wang, P. Jian Zuo, G.P. Yin, Effect of W on activity of Pt-Ru/C catalyst for methanol electrooxidation in acidic medium, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 395–400.
- [63] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, Electrocatalysis at a novel electrode coating of nonstoichiometric

tungsten(VI,V) oxide aggregates, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4905–4913.

- [64] J. Zhao, J.P. Meyers, Development and Understanding of Pd-Based Nanoalloys As Cathode Electrocatalysts for, 2010.
- [65] T. Maiyalagan, T.O. Alaje, K. Scott, Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2630–2638.
- [66] T. Maiyalagan, X. Dong, P. Chen, X. Wang, Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5286.
- [67] J. Mateos-Santiago, M.L. Hernández-Pichardo, L. Lartundo-Rojas, A. Manzo-Robledo, A. Manzo-Robledo¹, M. L. Hernández-Pichardo, L. Lartundo-Rojas, A. Manzo-Robledo, Methanol electro-oxidation on Pt-carbon vulcan catalyst modified with WO_x nanostructures: An approach to the reaction sequence using DEMS, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 161–167.
- [68] M. Patil, S. Bhagat, R. Sapkal, V. Sapkal, A Review on the Fuel Cells Development, *Sci. Rev. Chem. Commun.* 1 (2011) 25–41.
- [69] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, A. Elektrochemie, D.B. Forschungszentrum, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration 1., *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354–2358.
- [70] N.Y. Suzuki, P.V.B. Santiago, T.S. Galhardo, W.A. Carvalho, J. Souza-garcia, C.A. Angelucci, Insights of glycerol electrooxidation on polycrystalline silver electrode, *JEAC* 780 (2016) 391–395.
- [71] J. V. Medina-Flores, E.M. Arce-Estrada, M. Corrales-Luna, A. Romero-Hernández, A. Manzo-Robledo, Photoelectrochemical and spectroscopical surface analysis of TiO₂ nanorods/Ag nanoparticles toward organic carboxylic acids oxidation, *J. Solid State Electrochem.* (2017).

Productos de investigación derivados de esta tesis

PUBLICACIONES

- Mateos-Santiago J., Hernández-Pichardo M. L., Lartundo-Rojas L., and Manzo-Robledo A. Methanol Electro-Oxidation on Pt–Carbon Vulcan Catalyst Modified with WO_x Nanostructures: An Approach to the Reaction Sequence Using DEMS, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 161–167.

CONGRESOS Y SIMPOSIOS

- Mateos-Santiago J., Hernández-Pichardo M. L., Manzo-Robledo A., Electrooxidación de metanol en medio ácido sobre nanopartículas de Pt soportadas en C y C-WO_x: acoplamiento DEMS. XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Boca del Rio, Veracruz, México, **2015**.
- Mateos Santiago J., Guerrero Ortega L.P.A., Poznyak T., Manzo Robledo A., Electrooxidación de Adenina en PBS sobre nanopartículas de WO₃ soportadas en Carbón Vulcan, SIMPOQUIMIA 2016, Ciudad de México, México, **2016**.
- Mateos Santiago J., L.P.A. Guerrero Ortega, T. Poznyak, M. L. Hernández Pichardo, A. Manzo-Robledo Electro oxidación de Glicerol en nanopartículas de Pt y WO₃ soportadas en carbón Vulcan, XXXVIII Encuentro Nacional AMIDIQ, Ixtapa Zihuatanejo, Guerrero, México, **2017**.
- J. Mateos-Santiago, V. Silva-Castro, L. P. A. Guerrero-Ortega, J. Soto-Hernández, T. Poznyak, A. Manzo-Robledo, Electro-detección de Adenina y Guanina en nanopartículas de Ag soportadas en carbón Vulcan, XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Guanajuato, Guanajuato, México, **2017**.

- J. Mateos Santiago, V. Silva Castro, L.P. A. Guerrero Ortega, J. Soto Hernández, C. R. Santiago Ramírez, T. Poznyak, A. Manzo-Robledo, ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL EN NANOPARTICULAS DE PLATA Y PLATINO EN MEDIO ALCALINO, XXXVIII Encuentro Nacional AMIDIQ, Los cabos san lucas, Baja California, México, **2018**.
- J. Mateos-Santiago, Fenómenos redox durante la electrooxidación de glicerol en catalizadores bimetalicos AgPt/C, 1° SIMPOSIO *Procesos de ozonación y electroquímica para la remediación del medio ambiente*, Ciudad de México, México, **2018**.