



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA CICATA-IPN, UNIDAD ALTAMIRA**

**“REDUCCIÓN DE OXÍGENO Y OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE
NANOPARTÍCULAS DE Pt SOPORTADAS EN DIFERENTES
MATERIALES”**

TESIS

**Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Presenta:

EDER UZZIEL PULIDO BARRAGÁN

Director de Tesis:

Dr. Jorge Roberto Vargas García



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 02 de AGOSTO del 2011

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-ATL en su sesión Ord RCP/012-11 No. 12 celebrada el día 2 del mes de Agosto conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

PULIDO
Apellido paterno

BARRAGÁN
Apellido materno

EDER UZZIEL

Con registro:

Nombre (s)									
B	0	9	1	2	9	4			

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
REDUCCIÓN DE OXÍGENO Y OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Pt SOPORTADAS EN DIFERENTES MATERIALES

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis de nanocatalizadores de Pt por el método de fase de vapor, caracterización estructural y Evaluación electrocatalítica mediante Reducción de Oxígeno y Oxidación de Metanol

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:
Dr. Jorge Roberto Vargas García

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:
Eder Uzziel Pulido Barragán

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director(a) de Tesis

Dr. Jorge Roberto Vargas García

Aspirante

Eder Uzziel Pulido Barragán

Presidente del

Dr. Abelardo Irineo Flores Vela



DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira siendo las 12 horas del día 21 del mes de Abril del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-ALT para examinar la tesis titulada:
REDUCCIÓN DE OXÍGENO Y OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Pt SOPORTADAS EN DIFERENTES MATERIALES

Presentada por el alumno:

PULIDO
Apellido paterno

BARRAGÁN
Apellido materno

EDER UZZIEL
Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	2	9	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

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

Director de tesis

Dr. Jorge Roberto Vargas Garcia

Dr. Jorge Aurelio Lois Correa

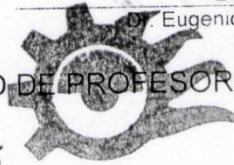
Dr. Arturo López Marure

Dr. Arturo Manzo Robledo

Dr. Abelardo Irineo Flores Vela

Eugenio Rodriguez Gonzalez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. Aide Minerva Torres
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 15 del mes de Abril del año 2014, el (la) que suscribe Eder Uzziel Pulido Barragán alumno(a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B091294, adscrito(a) al CICATA IPN U. ALTAMIRA, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr Jorge Roberto Vargas García y cede los derechos del trabajo titulado “Reducción de oxígeno y oxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt soportadas en diferentes materiales”, 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 (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones eder.pulido@upalt.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eder Uzziel Pulido Barragán
Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por bendecirme, protegerme y proveerme cada día de mi vida.

A todas las personas que directa o indirectamente fueron de ayuda y apoyo a lo largo de toda mi carrera estudiantil, familiares, amigos, compañeros, porque cada uno de ellos ha sido una parte de mi vida y sin ellos no hubiera podido realizar este proyecto.

A las instituciones que ofrecieron apoyo tanto económico, como de equipo o infraestructura. A la ESIQIE (Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, en específico a los laboratorios de CVD, de Electroquímica y de DRX, a la CCA (Coordinación de Cooperación Académica) por las becas y apoyos otorgados, al PIFI (Programa Institucional de Formación de Investigadores) por las becas y la oportunidad de participar en congresos nacional e internacionales, y al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por la beca de manutención otorgada.

A todos los investigadores que en diferente medida fueron partícipes del desarrollo de la investigación y en especiales a los Doctores, Gabriela García Cervantes, Jorge Roberto Vargas García y Arturo Manzo Robledo.

INDICE

INDICE DE TABLAS.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	v
RESUMEN.....	v
ABSTRACT	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 PROCESO CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD).	4
1.1.1 Depósito Químico en Fase de Vapor de Metal-Orgánicos (MOCVD).	8
1.2 ELECTROCATÁLISIS	9
1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO (H ₂).....	11
1.4 ELECTROQUÍMICA	13
1.5 CELDAS DE COMBUSTIBLES.....	14
1.5.1 Tipos de celdas.....	16
1.6 MODELOS CINÉTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	18
1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	19
1.7.1 Voltametría cíclica.	20
1.8 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO).....	22
1.9 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL (ROM).....	23
2. ESTADO DEL ARTE	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
3.1 ELABORACIÓN DE CATALIZADORES DE PT MEDIANTE MÉTODO EN FASE DE VAPOR.	35
3.1.1 Condiciones de depósito.	35
3.1.2 Precursor de Pt.	36

3.1.3 Soportes.....	36
3.1.4 Gas de arrastre.....	36
3.1.5 Método en fase de vapor.....	37
3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	38
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	38
3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	39
3.3.1 Preparación de tintas.....	39
3.3.2 Preparación de los electrodos de Pt sobre Carbón Vítreo.....	40
3.3.3 Voltametría Cíclica.....	41
4 RESULTADOS.....	43
4.1 DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PORCENTAJE DE METAL.....	43
4.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	45
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	46
4.3.1 Difractograma del soporte Nitruro de Boro (BN).....	46
4.3.2 Difractogramas de Pt/BN.....	47
4.3.3 Difractogramas de Pt/NTC.....	48
4.3.4 Difractogramas de Pt/C _{vulcan}	49
4.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	50
4.5 EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA.....	53
4.5.1 Activación.....	53
4.5.2 Reacción de Reducción de Oxígeno.....	56
4.5.3 Reacción de Oxidación de Metanol (ROM).....	60
4.6 CONCLUSIONES.....	65
BIBLIOGRAFÍA.....	66

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y características principales.	17
Tabla 2. Oferta de energía renovable y no renovable en Latinoamérica.....	26
Tabla 3. Análisis de características de electrocatalizadores de Pt.....	28
Tabla 4. Condiciones de depósito.....	35
Tabla 5. Preparación de tintas.....	39
Tabla 6. Condiciones de activación.	41
Tabla 7. Concentración de soluciones.	42
Tabla 8. Peso molecular del Acetilacetonato de Pt.	44
Tabla 9. Condiciones de depósito.....	45
Tabla 10. Tamaño de partícula.....	51
Tabla 11. Tabla comparativa de resultados.....	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de reactor MOCVD y sus componentes.....	6
Figura 2. Principio de operación de una celda de combustible.....	15
Figura 3. Esquema de un potencióstato.....	19
Figura 4. Gráfica de potencial vs tiempo.....	20
Figura 5. Desarrollo experimental, caracterización y evaluación de electrocatalizadores de Pt.	34
Figura 6. Preparación de la tinta catalítica.....	40
Figura 7. Electrodo de trabajo.	40
Figura 8. Diagrama esquemático del sistema de evaluación electrocatalítica.	42
Figura 9. Molécula de Acetilacetato de Platino.....	43
Figura 10. Difractograma del soporte BN.....	46
Figura 11. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/BN.....	47
Figura 12. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/NTC.	48
Figura 13. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/C.....	49
Figura 14. Esquema para obtener el tamaño de partícula.	50
Figura 15. Voltamperograma de los electrocatalizadores Pt/NTC.....	53
Figura 16. Voltamperograma de los electrocatalizadores de Pt/C	54
Figura 17. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizador Pt/NTC 3%	56
Figura 18. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/NTC 5%	56
Figura 19. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/NTC 10%	57
Figura 20. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/C	58
Figura 21. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/C 10%	59
Figura 22. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 3% en diferentes concentraciones...60	
Figura 23. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 5% diferentes concentraciones.60	
Figura 24. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 10% en diferentes concentraciones.61	
Figura 25. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/NTC 5% diferentes concentraciones. ...62	
Figura 26. Perfil voltamétrico de catalizadores Pt/NTC diferentes concentraciones.63	

RESUMEN

En la actualidad los combustibles fósiles siguen siendo el tipo de combustible más usado mundialmente, aunque éstos tienen cada vez un mayor número de inconvenientes, debido a que por su escasez, cada vez se encarece más su producción, aunado a que su combustión representa una de las mayores fuentes de contaminación ambiental, caracterizada por una gran cantidad de COV's (Compuestos Orgánicos Volátiles). Una de las mejores opciones que se tienen para cambiar este tipo de combustible, es la producción de Hidrógeno. Mediante descomposición térmica (un método derivado de CVD), se sintetizaron nanopartículas de Pt, utilizando Nitruro de Boro (BN), Nanotubos de Carbono (NTC) y Carbón vulcan (C) como soportes, los cuales fueron evaluados electrocatalíticamente en la Reacción de Evolución de Hidrógeno y Reacción de Oxidación de Metanol, para la producción de Hidrógeno como combustible, estos catalizadores fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X y Voltametría Cíclica. Tras ser evaluados se distingue el comportamiento de los catalizadores dependiendo de la cantidad de Pt depositada y el tipo de soporte en el que se encuentran. A su vez, mediante la fórmula de *Sherrer*, se determinó un tamaño teórico de partícula de Pt, obteniendo dimensiones por debajo de los 10 nm, tras realizar las evaluaciones catalíticas se puede distinguir como varían los resultados de acuerdo al soporte utilizado y al tamaño de partícula obtenido.

ABSTRACT

Fossil fuel is the most commonly used fuel worldwide. However, the disadvantages of utilizing fossil fuel are increasing as resources become evermore scarce. This results in greater economic expense. Additionally, fossil fuel combustion is among the largest sources of environmental pollution characterized by a wide range of Volatile Organic Compounds (VOC). One of the best alternative to fossil fuels is the production of Hydrogen as a fuel source. By means of thermal breakdown, a derivative method of Chemical Vapor Deposition (CVD), the Platinum (PT) nano-particles are synthesized utilizing Boron Nitrite (BN), carbon nanotubes (CNT) and Vulcan Carbon (C) as supports; then evaluated electrocatalytically in the Hydrogen Evolution Reaction and the Oxidation of Methanol Reaction, resulting in the production of Hydrogen. These catalysts are characterized by X-ray diffraction and Cyclic Voltammetry. The catalyst behavior can be distinguished dependent on the amount of PT deposited and the type of chemical compounds in which they are found. In accordance with the Sherrer formula, the theoretical size of the PT particle is determined by obtaining dimensions under 10 nanometers, and any resulting variation is determined by the catalytic evaluations, the support, and the size of the particle.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, es de todos sabido que existen grandes problemas ambientales, los cuales han surgido desde finales del siglo XX, el calentamiento global y la inminente reducción de fuentes de combustibles fósiles, demandan una investigación más intensa y sostenida sobre nuevas formas de energía.

El hidrógeno es un portador de energía renovable de extrema importancia debido a su abundancia, además que durante su aplicación, es libre de emisiones contaminantes. Pero para que exista una transición exitosa al uso del hidrógeno como una fuente primaria de energía, reemplazando a los combustibles fósiles, se debe primeramente desarrollar la producción del hidrógeno de una manera sustentable y viable. El hidrógeno puede ser producido de diferentes maneras, particularmente, a través del procesamiento de hidrocarburos o mediante la electrólisis del agua, siendo éste segundo método de gran interés en virtud de que el proceso permite obtener H_2 de alta pureza y no produce contaminantes, sin embargo, actualmente no es aún un proceso eficiente, ya que requiere que los materiales del electrodo sean optimizados para poder obtener una mayor eficiencia celdas de combustible [1].

Las celdas de combustible, son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Para ello, es necesario un suministro continuo de combustible y oxidante, que permita, mediante

reacciones electroquímicas (REDOX), la transformación en electricidad de la energía química suministrada por los materiales químicos.

La reacción principal en la celda de combustible es la combinación de hidrógeno y oxígeno para formar agua y energía eléctrica. Sin embargo, la eficiencia de la producción, almacenamiento y transporte del hidrógeno no es fácil de lograr.

Los alcoholes de hasta cuatro carbonos, pueden utilizarse en las pilas de combustible de alcohol (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFCS). El Metanol (CH_3OH) es uno de los alcoholes utilizados en la producción de Hidrógeno, que aunque tiene menos densidad de energía que el Etanol, es más económico que éste.

Para la optimización de las celdas de combustible, es necesario obtener materiales que presenten una alta actividad electrocatalítica para lograr una mayor producción de Hidrógeno.

Los materiales que históricamente han presentado una mayor actividad catalítica, son los metales del grupo Platino (Pt, Pd, Ru, Ir, Os, Rh), todos estos materiales han presentado un buen comportamiento electroquímico en los procesos de Evolución de Hidrógeno, Oxidación de Metanol y Reducción de Oxígeno, entre otros [2].

Se han utilizado una amplia variedad de técnicas para preparar nanopartículas de Pt para su aplicación como electrocatalizador, las cuales incluyen electrólisis, sputtering, impregnación, etc. [3-5]. El tamaño de las partículas obtenidas por estas técnicas ronda entre 1 – 100 nm. A su vez, existen trabajos de investigación, que

mediante la técnica CVD han obtenido nanopartículas de Pt para su aplicación como electrocatalizador, logrando atractivos resultados^[6].

Por tal motivo, en este trabajo de investigación se decidió emplear un método en fase de vapor para producir nanopartículas de Pt soportadas en BN, carbón vulcan y nanotubos de carbono para su evaluación como electrocatalizador en la Reacción de Oxidación de Metanol y la Reacción de Reducción de Oxígeno.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 PROCESO CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD).

El proceso CVD es un método que implica una reacción química en fase gaseosa sobre la superficie de un sustrato para formar un depósito sólido estable. Durante este proceso, se lleva a un reactivo a una temperatura de evaporación, para que mediante un gas de arrastre, el gas formado, se dirija al sustrato, el cual se encuentra a la temperatura de fusión del reactivo principal, y de esta manera obtener un depósito sobre el material que se eligió para usarse como sustrato. Éste es un método que se ha utilizado para la fabricación de materiales nanométricos de utilidad tecnológica como es el caso de los electrocatalizadores [7].

El proceso CVD comenzó su desarrollo a partir del año 1880, tuvo su primera aplicación en la fabricación de lámparas incandescentes [8]. En esa misma década tuvo otras aplicaciones además de desarrollarse algunas patentes [9-10].

El proceso CVD se puede clasificar en varios tipos, esto dependerá de la manera en que se activa el proceso y de las condiciones experimentales bajo las cuales se realiza el depósito. Algunas variantes al proceso CVD son las siguientes.

1. CVD Térmico
2. CVD a presión atmosférica (APCVD)

3. CVD a bajas presiones (LPCVD)
4. CVD a partir de compuestos órgano-metálicos ó metal-orgánicos (MOCVD OMCVD)
5. CVD activado con plasma (PECVD).
6. CVD por inyección de pulsado líquido (Pulsed-CVD)

No existe algún equipo universal CVD. Cada equipo CVD se adapta individualmente con las piezas necesarias dependiendo de las necesidades u objetivos del proceso a utilizar, así como el tipo de reactivos a utilizar.

De manera generalizada, los equipos CVD cuentan con 3 componentes principales

- ❖ Sistema de gases.
- ❖ Reactor.
- ❖ Sistema de extracción de gases.

El sistema CVD utilizado en esta investigación es similar al descrito en la siguiente imagen.

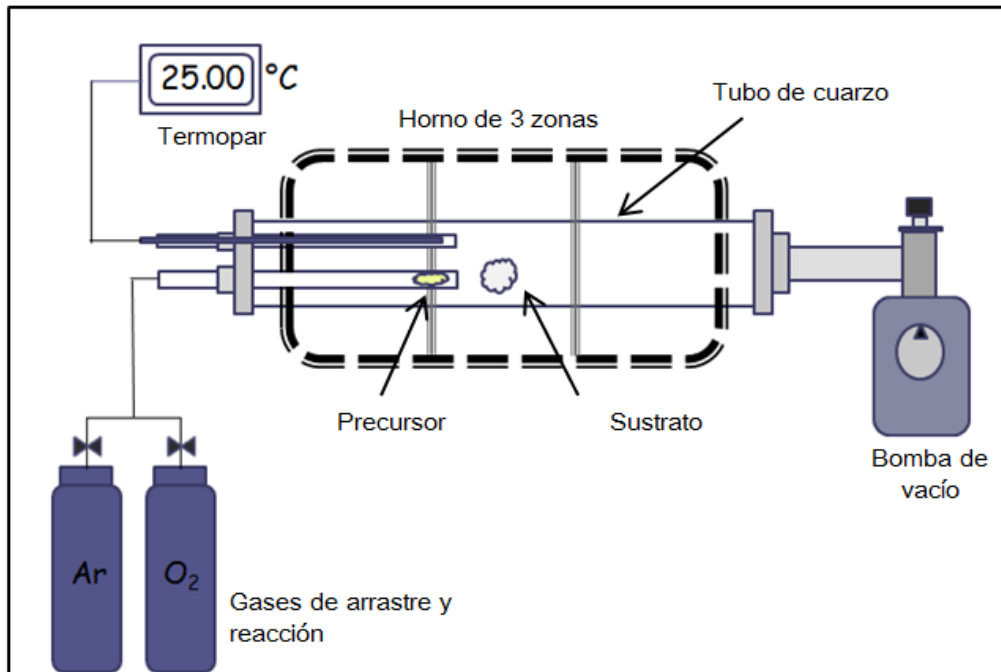


Figura 1. Diagrama esquemático de reactor MOCVD y sus componentes.

Los aspectos más importantes a tomarse en cuenta en este tipo de sistemas CVD son:

- ❖ Naturaleza física y química del sustrato y del precursor.
- ❖ Flujo óptimo y zona de mezcla de gases.
- ❖ Perfil completo de temperatura del reactor.
- ❖ Presión en el sistema.

Usualmente se utilizan hornos de tres zonas, estos son hornos eléctricos a base de resistencias, donde cada una de las zonas cuenta con resistencias independientes, de tal manera que se puede tener un mayor control de la temperatura en cada una de ellas, lo cual ayuda a obtener un perfil de

temperatura y un mayor control en distintos aspectos; como las temperaturas de descomposición y depósito del precursor, la cinética y los mecanismos de crecimiento del depósito, aspectos morfológicos, estructurales, de cristalinidad, entre otros.

Los gases utilizados en éste método se categorizan en gases de arrastre y gases reactivos. En los gases de arrastre se utilizan los gases inertes, también conocidos como gases nobles, tales como Ar, N₂, etc. debido a que no producen ningún tipo de reacción e incrementan la velocidad de transporte de los precursores a la zona de reacción. En los gases reactivos, se utilizan gases como H₂, NH₃, O₂, etc. los cuales son reactivos ya que participan en el depósito actuando como gases oxidantes o reductores.

El uso de precursores volátiles inorgánicos, metal-orgánicos u órgano-metálicos en el proceso CVD reduce las temperaturas necesarias para la formación de depósitos, lo cual representa un ahorro energético en el momento de la síntesis, y mejora la uniformidad del depósito creado.

1.1.1 Depósito Químico en Fase de Vapor de Metal-Orgánicos (MOCVD).

Es una variante del método CVD convencional, y se distingue principalmente por el uso de reactivos Metal-Orgánicos como precursores.

Los compuestos Metal-Orgánicos son aquellos que contienen los átomos del metal enlazados a los radicales orgánicos. Los compuestos que tienen uno o más enlaces covalentes directos de metal-carbono son llamados órgano-metálicos. Para nombrar con mayor precisión cuando en el método CVD se usan éste tipo de precursores, se le da el nombre de OMCVD (OrganoMetalic Chemical Vapor Deposition).

Por lo regular los precursores Metal-Orgánicos tienen un costo mayor en comparación con los halogenuros, hidruros y halohidruros, y tienen una disponibilidad menor comercialmente [11]. Pero se ha demostrado que se han obtenido mejores resultados en evaluaciones electrocatalíticas usando el método MOCVD [6].

1.2 ELECTROCATÁLISIS

La palabra catálisis proviene del griego *katalysis* (disolución) formado de *kata* (abajo) y *lyein* (acción de soltar, aflojar, ayudar o facilitar). Este término agrupa al conjunto de procedimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química. De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible dividir la catálisis en:

- a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. En esta clasificación se incluyen reactivos en fase gaseosa y los catalizadores en fase líquida. Debido a la solubilidad del gas, la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido.
- b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Dentro de la catálisis heterogénea, se encuentra la electrocatálisis, la cual se conoce como la aceleración de una reacción electroquímica por una sustancia la cual no es consumida en la reacción total, o también como el estudio de las reacciones

catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interfase electrolito-catalizador; por lo que una definición concreta de electrocatálisis sería: la determinación de la cinética de una reacción electroquímica en función de sus parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura^[37,38,39]

La electrocatálisis, constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfase del electrodo (catalizador, que aporta sitios para la adsorción de intermediarios/solución electrocatalítica), que tiene la función de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. En la electrocatálisis, se varía la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interfase electrodo/solución que determina junto con otros parámetros, la velocidad de los procesos de transferencia de carga. La cinética del proceso electrocatalítico está determinada en alto grado por la estructura de la doble capa electroquímica.

La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular y la oxidación de alcoholes son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos tales como las pilas de combustibles.

1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO (H₂)

El Hidrógeno es un gas que se emplea en la industria desde hace más de 100 años, en ocasiones como materia prima, como agente reductor o como refrigerante, en industrias tan diversas como la alimenticia, la electrónica, la química, la metalúrgica, la petrolera y en la industria eléctrica. Esto significa que el Hidrógeno es bien conocido por la industria moderna desde la generación del mismo, su almacenamiento y sobre todo su manejo en diferentes aplicaciones.

Sin embargo, el uso del hidrógeno como un combustible sólo se ha dado en algunas aplicaciones prácticas. A mediados del siglo XX, la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de Estados Unidos (NASA) lo comenzó a utilizar en los sistemas de propulsión de sus cohetes espaciales, debido a su gran contenido energético, ya que por cada gramo de su peso posee casi tres veces más energía que los combustibles tradicionales como la gasolina, el diesel, el metano y el propano.

Su gran contenido energético hace del hidrógeno una opción muy atractiva para convertirse en el combustible del futuro no sólo en aplicaciones espaciales, sino también en aplicaciones cotidianas de la vida diaria.

Un atractivo adicional, es que al ser empleado como combustible, ya sea transformándolo para generar electricidad en motores de combustión interna ó en celdas de combustible, éste gas reacciona con el oxígeno y el único subproducto o

emisión que genera es agua 100 % pura. Esto indica que el uso del Hidrógeno en sustitución de la gasolina y otros productos derivados del petróleo, ofrece la posibilidad de construir sistemas energéticos verdaderamente libres de emisiones perjudiciales a la salud y al medio ambiente.

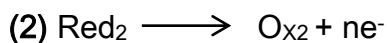
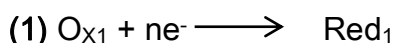
Al igual que la gasolina, el Hidrógeno es una sustancia que no existe libre en la naturaleza y debe ser extraído de otras fuentes que lo contengan. Algunas de ellas son los propios combustibles fósiles, cualquier materia orgánica, el agua, entre otras.

La tendencia tecnológica en la producción de Hidrógeno es evidentemente hacia la forma sustentable, es decir, empleando tanto materia prima renovable como fuentes de energía también renovables.

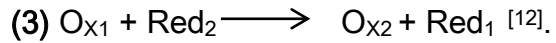
1.4 ELECTROQUÍMICA

La electroquímica se puede definir de dos formas: como el estudio de las reacciones químicas que suceden cuando se produce una perturbación del sistema con corriente eléctrica, y como el estudio de los efectos eléctricos producidos cuando una reacción química se lleva a cabo.

Las reacciones químicas que se producen en sistemas electroquímicos son la reducción y la oxidación, que implican una transferencia de cargas entre una especie y otra. Por lo tanto, la oxidación puede definirse como: ganancia de oxígeno. Mientras que la reducción se define como pérdida de oxígeno, ganancia de hidrógeno, ganancia de electrones e incremento en el número de oxidación. Si un agente en una reacción remueve oxígeno, contribuye con H o con e⁻, se dice que es un agente oxidante, en consecuencia, esta especie se reduce en el proceso. Una reacción electroquímica puede representarse de acuerdo a las reacciones.



Donde “n” es el número de moles de electrones transferidos en el proceso. La reacción (1) muestra la reducción de la especie O_{X1}; mientras que la reacción (2) representa la oxidación de la especie Red₂. Estas ecuaciones son las semireacciones asociadas a cada electrodo (ánodo y cátodo respectivamente). La reacción global, que ocurre en la celda electroquímica queda representada por:



1.5 CELDAS DE COMBUSTIBLES

Las celdas de combustible, también conocidas como pilas de combustible, son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Por ejemplo, pueden generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible.

La manera en que operan es mediante una celda electroquímica consistente en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrólito. El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo y el hidrógeno pasa sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado el ánodo se oxida y pierde un electrón; al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el segundo electrodo llamado cátodo. El hidrógeno lo hará a través del electrólito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo. Al final de su camino ambos se vuelven a reunir en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno gas

para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. Así, este proceso produce agua 100 % pura y corriente eléctrica.^[13].

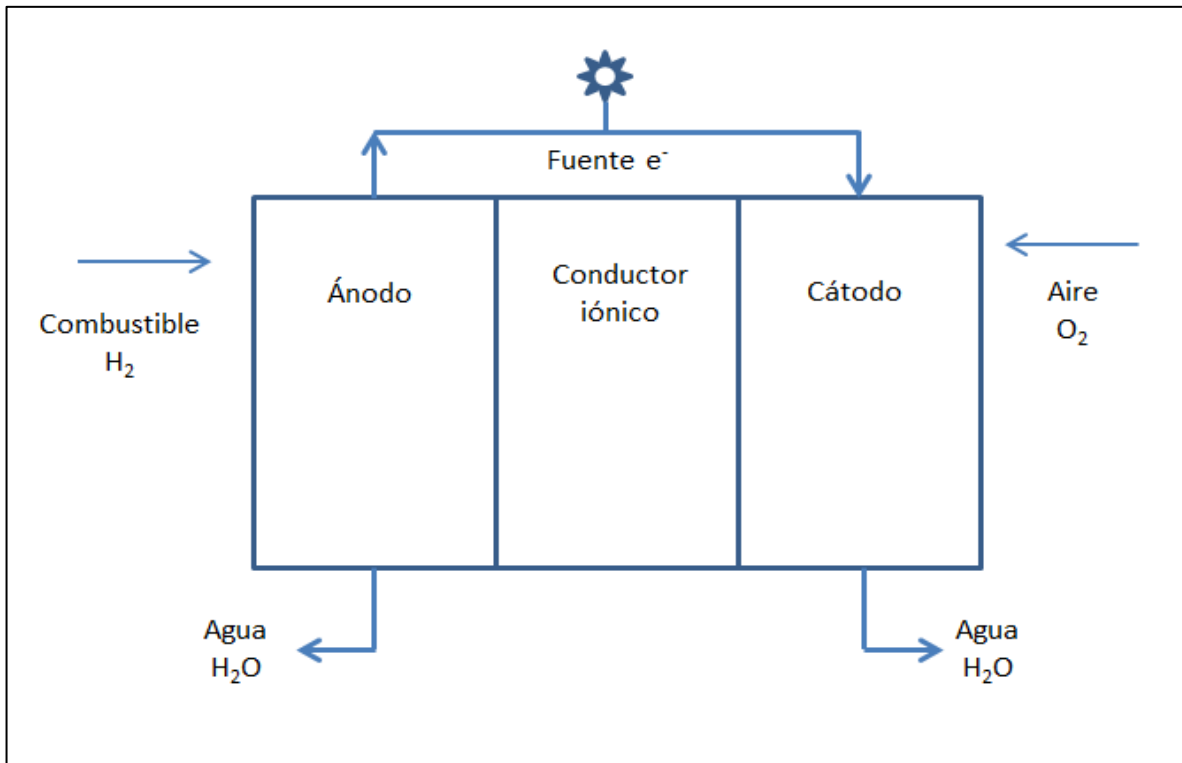
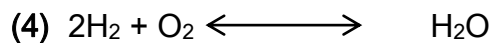


Figura 2. Principio de operación de una celda de combustible.

A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada principalmente por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la cantidad de combustible. La mayor ventaja de las celdas de combustible descansa realmente en el hecho de que no están

limitadas por la temperatura, lo cual les otorga el gran beneficio de alcanzar altas eficiencias.

La reacción que ocurre en las celdas de combustible depende de qué tipo de celda se esté ocupando, pero de manera generalizada se puede mencionar que la reacción que se lleva a cabo es:



1.5.1 Tipos de celdas

Las celdas de combustible son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a más de 200 °C y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar solo hasta los 200 °C. Otra de las diferencias entre los tipos de celdas es la presión a las que operan, pero la característica por la cual se clasifican comúnmente es por el tipo electrolito que utilizan. En la siguiente tabla se muestran las celdas de combustibles típicas de acuerdo al electrolito que utilizan en su sistema electrodo-electrolito.

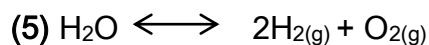
Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y características principales.

Tipo de celda	Electrolito	Aplicación inmediata	(MW)	Eficiencia (cogeneración)	Temp. de operación
Membrana de intercambio protónico PEM	KOH NaOH	Transporte y aplicaciones móviles	Hasta 0.25	> 40 % (> 70 %)	80 °C
Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico PAFC	H ₃ PO ₄	Cogeneración y Transporte.	0.2 - 10	40 % (80 %)	200 °C
Celdas de Combustible Carbonato Fundido MCFC	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Cogeneración y Potencia Central	0.25 - 100	45% (70%)	650 °C
Celdas de Combustible de Carbonato Fundido SOFC	Y ₂ O ₃ ZrO ₂	Potencia Central	1 - 10 50 (y mayor)	> 50% (> 80 %)	1000 °C

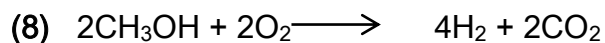
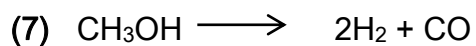
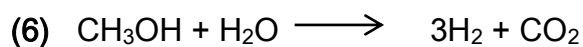
[13-14]

1.6 MODELOS CINÉTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

Una de las reacciones más frecuentemente estudiadas en los procesos electroquímicos para la producción de Hidrógeno es la Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH). Esta reacción se conoce desde el siglo XVIII, por lo que ha sido ampliamente estudiada. Aunque este proceso no es nada económico, provee de Hidrógeno de muy alta pureza y no es contaminante. La reacción total es:



La producción de Hidrógeno a partir de metanol es un proceso más complejo que contempla básicamente la reacción de oxidación del metanol (6), donde además de esta reacción pueden ocurrir de manera adicional, reacciones paralelas como la descomposición del metanol (7) y la oxidación de parcial de metanol (8).



1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Los procesos electroquímicos se encuentran en muchas áreas, tales como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica, la investigación de las baterías, entre otras. Aunque se ha hecho hincapié en aquellas aplicaciones que pueden aportar información analítica, en aquellas mediciones que lleven finalmente ya sea a la magnitud o a la concentración de las especies químicas.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce como Potenciostato. El potenciostato permite imponer a una muestra de un material conductor o semiconductor colocado en un medio líquido y electrolítico, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia [15].

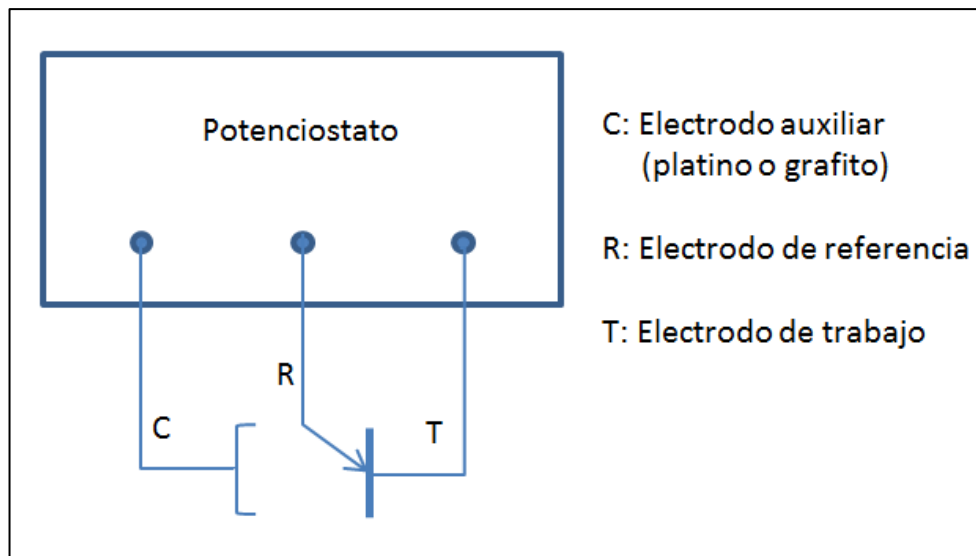


Figura 3. Esquema de un potenciostato.

1.7.1 Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica (VC) es una técnica muy utilizada para iniciar estudios electroquímicos. En esta técnica se realiza un barrido de potencial desde un valor inicial hasta un valor predeterminado donde el sentido del barrido se invierte. La Figura 4 muestra como el potencial varía linealmente con el tiempo en el intervalo de interés y después regresa al punto de partida. Los picos de corriente observados proporcionan información acerca de la naturaleza de los procesos estudiados

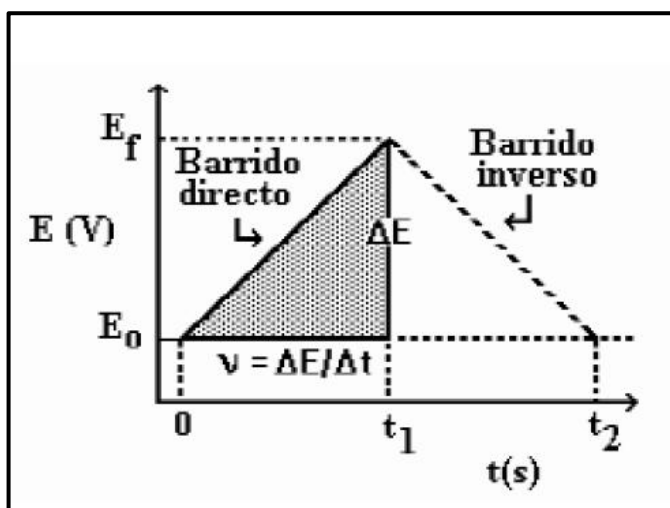


Figura 4. Gráfica de potencial vs tiempo

En el presente trabajo de investigación, la VC se utilizó para activar la superficie de los electrocatalizadores y para analizar los sitios activos en la superficie del electrodo. Como resultado del proceso de activación, existe un aumento de la actividad de los electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno, RRO. Durante la activación con VC existe una modificación de la superficie activa del electrocatalizador, ya que este proceso implica una limpieza electroquímica

eliminando algunos óxidos presentes así como la reducción de oxígeno adsorbido y otras impurezas. Un material no activado con VC presenta respuestas poco estables en experimentos de electrodo de disco rotatorio (EDR). Cuando el material es sometido al proceso de activación, las densidades de corriente obtenidas en el EDR son mayores y más reproducibles.

La mayor parte de los resultados obtenidos en electroquímica se reportan como densidad de corriente, es decir en corriente por unidad de área. El área activa de la superficie de los electrocatalizadores es más grande que el área geométrica y es recomendable determinarla usando VC. Por lo general se considera que en el área activa existen sitios activos, los cuales son lugares específicos de la superficie del catalizador que tienen una mayor capacidad para que se realice la adsorción de manera favorable de la especie activa y se lleve a cabo la reacción electroquímica.

1.8 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO).

Existe una gran variedad de procesos electrocatalíticos de interés tecnológicos que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica, entre ellos, se encuentra la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO, que es una reacción electrocatalítica considerada como una de las más importantes, ya que se ocurre en muchos dispositivos. Esta reacción es un reto para la electroquímica debido a que es una reacción muy lenta en comparación con otras reacciones electrónicas, y su mecanismo de reacción es muy complejo y controversial.

Los estudios sobre la RRO iniciaron a partir de la década de los 60's debido al interés sobre las celdas de combustible. El alto sobrepotencial para la RRO en todo tipo de electrolitos es uno de los grandes retos a vencer, así como producir electrocatalizadores que aumenten la velocidad catódica de la reacción.

1.9 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL (ROM).

Los primeros desarrollos de celdas de combustible de metanol y etanol directo se llevaron a cabo en las décadas de 50's y 60's por Shell Co y por Exxon, en donde se desarrollaron investigaciones en las cuales se reconocía que la clave del éxito para la comercialización de esta tecnología era el desarrollo de catalizadores altamente efectivos para el combustible y el aire. El programa de Exxon fue abandonado al final de la década de los 70's y el de Shell en 1981, ambas decisiones se tomaron esencialmente porque no se veía que se fuera a reducir un alza sustancial de los precios del petróleo en el futuro cercano a la década de 1980 y porque los analistas consideraron que la comercialización de las celdas de combustible de alcohol directo en aplicaciones vehiculares era extremadamente difícil.

En los últimos años, debido a la preocupación creciente por el daño ambiental causado por los motores de combustión interna, se ha retomado el interés por el desarrollo de celdas de combustible y prácticamente todas las grandes empresas productoras de vehículos están en la carrera de desarrollar autos eléctricos movidos mediante estas celdas.

Existen algunos alcoholes que tienen una densidad térmica comparable a la de la gasolina (de 10 a 11 kWh. Kg⁻¹). Además, el voltaje de cada celda en condiciones de equilibrio es muy similar al que se obtiene de una celda de Hidrógeno/Oxígeno bajo las mismas condiciones, pero lo más interesante es que la eficiencia energética de

estas celdas es mucho mayor que la de las celdas de Hidrógeno/Oxígeno, esto hace que los alcoholes sean considerados como una alternativa muy interesante para las aplicaciones en vehículos eléctricos y es una de las motivaciones principales para el desarrollo de investigaciones.

De diversos estudios se ha llegado a la conclusión de que el metanol y el etanol son los combustibles con mejores características para el desarrollo de celdas de combustible.

El mecanismo global para la electro-oxidación de metanol se puede resumir en términos de dos grandes etapas.

1.- Electro adsorción del metanol en el metal catalizador produciendo intermediarios adsorbidos.

2.- Adición de oxígeno al intermediario adsorbido para generar CO_2 .

Sólo algunos metales del grupo Platino, con posibilidades de ser utilizados en electrodos de una celda de combustible, presentan la doble característica de tener capacidad para adsorber metanol en medio ácido y además la actividad catalítica y estabilidad apropiadas.

2. ESTADO DEL ARTE

A nivel mundial, aproximadamente el 86.5% de la energía consumida proviene de fuentes no renovables, por lo que estos recursos fósiles se están agotando aceleradamente y su tasa de disminución es cada vez mayor. Por tal motivo, desde hace algunos años, distintas naciones han incursionado en la búsqueda de fuentes alternas de energía. No obstante a ese esfuerzo de investigación, sólo se ha llegado a producir una energía renovable que constituye aproximadamente, el 10% de la energía total consumida, de tal manera que esta área requiere un mayor apoyo para poder desarrollar tecnologías que sean capaces de sustituir eficientemente a los combustibles fósiles ^[31].

La producción de energía en México está altamente concentrada en los hidrocarburos. Del total de energía producida, la gran mayoría se basa en estos. De tal manera que es de gran importancia el desarrollar fuentes de energía alternativas en este país, así como en Latinoamérica. En la siguiente tabla se puede apreciar la oferta de energía renovable y no renovable de Países importantes de América Latina ^[32].

Tabla 2. Oferta de energía renovable y no renovable en Latinoamérica.

País	Oferta total	No Renovable	Porcentaje	Renovable	Porcentaje
Argentina	476 979.8	439 593.2	92.2 %	37 386.5	7.8 %
Brasil	1 557 176.4	955 163.8	61.3 %	602 012.6	38.7 %
México	1 128 671.2	1 021 460.6	90.5 %	107 210.6	9.5 %

*La oferta se expresa en una cantidad equivalente a miles de barriles de petróleo

Las celdas de combustible son una buena alternativa para la sustitución de combustibles fósiles. Estos son dispositivos convenientes para la generación de energía, ya que tienen la ventaja de reducir los contaminantes del aire.

La reacción principal en una celda de combustible es la combinación de hidrógeno y oxígeno para producir energía eléctrica. Las celdas de combustible convierten el hidrógeno y el oxígeno en agua y, como parte del proceso, producen electricidad [33]. Sin embargo, la eficiencia de éste proceso depende en gran medida del material y el método por el cual están elaborados los electrodos. Uno de los métodos que recientemente ha resaltado en la elaboración de electrodos es la técnica CVD.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en una gran variedad de áreas debido a su versatilidad y velocidad de síntesis para la producción de películas delgadas, depósito de nanopartículas, catalizadores, entre otras. En la actualidad éste método es empleado para la elaboración de materiales dieléctricos, cerámicos refractarios, películas metálicas, semiconductores, celdas de combustible, etc [9, 16].

Debido a las propiedades del grupo Platino, toda esta familia ha sido utilizada en la industria química, como catalizadores para síntesis orgánica, es decir, en la hidrogenación, deshidrogenación, isomeración, telomerización y oligomeración entre otros procesos [2].

Se han desarrollado trabajos en los cuales se han sintetizado electrocatalizadores de Pt mediante la técnica MOCVD, debido a que se utiliza un precursor metal-orgánico como el Acetilacetato de Platino $(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_2\text{Pt}$. [9, 17].

En la siguiente tabla se sintetizan y describen investigaciones que desarrollaron electrocatalizadores de Pt y la técnica electroquímica que se llevó a cabo para su evaluación

Tabla 3. Análisis de características de electrocatalizadores de Pt.

Método de preparación	Tamaño de partícula (nm)	Reacción de prueba	Técnicas electroquímicas	Objetivo del estudio	Referencia
a) Comerciales					
b) Sinterización en 96% H ₃ PO ₄ a 800 mV	a) 3 – 40 b) 2 – 12	RRO	Voltametría Cíclica Tafel	Comportamiento electroquímico de la superficie activa del Pt con diferentes soportes	[18]
Método de preparación	Tamaño de partícula (nm)	Reacción de prueba	Técnicas electroquímicas	Objetivo del estudio	Referencia
Electrodos fabricados con láminas de Pt	5 – 10	REH	Voltametría Cíclica	Comportamiento electroquímico del Pt disuelto, área superficial de Pt y cambios presentados	[19]
Difusión de gas en Teflón	2 – 12	RRO	Tafel	Comportamiento de la actividad catalítica de Pt soportado en carbón	[20]
Impregnación en soluciones H ₂ PtCl ₆	1 – 12	RRO	Quimiabsorción	Comportamiento del porcentaje de Pt, técnicas de adsorción de gas y velocidad de reducción	[21]
Evaporación al vacío	2 – 8	REH	Voltametría Cíclica	Efecto del tamaño de partícula en la oxidación electrocatalítica del	[22]

Técnicas Coloidales	1.4 – 4	RRO	Adsorción de Hidrógeno y monóxido de carbono	Hidrógeno adsorbido Efecto del tamaño de partícula y dispersión de la misma como factor de dependencia para RRO.	[23]
Dispersión	2 – 7	REH	Voltametría Cíclica	Análisis de actividad electroquímica tamaño de partícula y efectos estructurales	[24]
Método de preparación	Tamaño de partícula (nm)	Reacción de prueba	Técnicas electroquímicas	Objetivo del estudio	Referencia
Sputtering	30 - 900	REO	Voltametría Cíclica Tafel	Determinación de la influencia microestructural	[25]
CVD	200	REH	Voltametría Cíclica	Comparación electroquímica de los electrodos de Pt contra los de Pd	[17]
Suspensión Coloidal	10 – 100	REH	Impedancia	Análisis de los parámetros cinéticos de la REH	[26]
Suspensión coloidal Prototech	4	ROM	Polarización Galvanostática	Comportamiento de las celdas combustibles de metanol con ánodos soportados en carbón	[27]
Depósito electroquímico	200	REH	Voltametría Cíclica	Estudio de la actividad catalítica de los electrodos y las	[28]

condiciones de deposito					
Métodos Coloidales	3.5	RRO Y REH	Voltametría Cíclica	Evaluación del Pt con otros materiales	[29]
CVD	16 – 38	REH	Voltametría Cíclica	Comparación de los catalizadores sintetizados con respecto a elaborados con otras técnicas	[6]
Método de preparación	Tamaño de partícula (nm)	Reacción de prueba	Técnicas electroquímicas	Objetivo del estudio	Referencia
Adsorción reducción	3 – 5	ROM	Voltametría Cíclica	Evaluación en la ROM de de los electrocatalizadores de Pt/NTC	[4]
Depósito Electroquímico	18 - 40	ROM	Voltametría Cíclica	Análisis de los catalizadores depositados sobre NTC	[30]

RRO (Reacción de Reducción de Oxígeno)

REH (Reacción de Evolución de Hidrógeno)

REO (Reacción de Evolución de Oxígeno)

ROM (Reacción de Oxidación de Metanol)

NTC (Nanotubos de Carbono)

En la década de los 70's se realizaron estudios de la actividad de partículas pequeñas de Pt en la reducción molecular del oxígeno en una solución de H₂SO₄ 1M [18]. En estos estudios se concluyó que realmente existe un efecto del tamaño de la partícula en el comportamiento de la actividad electrocatalítica en la superficie del Pt. La variación del tamaño de partícula fue de 3 a 40 nm. Adicionalmente, un programa experimental realizado para estudiar el comportamiento de la actividad catalítica de Pt negro y Pt soportado en carbón vítreo para la reducción del oxígeno, reveló que se tenía que controlar el tamaño del cristal ya que esto tenía una gran influencia en la actividad catalítica del Pt [20]. En estos estudios se encontró que a menor tamaño de partícula, alrededor de 2 a 12 nm, la actividad electrocatalítica aumentaba [18, 20].

En otros estudios se observó el comportamiento que tenía el depósito de Pt preparado por medio de impregnación, sobre la quimiadsorción del gas y la velocidad de reducción electrocatalítica del oxígeno. En este caso el tamaño de las partículas de Pt depositadas varió entre 1 – 12 nm [21].

Por otra parte, se confirmó que el tamaño pequeño de las partículas de Pt es bueno para que se tenga una buena evolución del hidrógeno [22].

Tras seguir estudiando el efecto de las partículas, investigadores concluyeron que el desempeño electroquímico de las partículas de Pt es dependiente de la dispersión que tengan en el soporte [23], esto fue estudiado mediante la reducción de oxígeno.

Se continuaron realizando investigaciones, y fue hasta la década de los 90's que se tuvo un gran auge en explorar el efecto que tenían las partículas pequeñas de Pt en electrocatalizadores tanto para la reducción de oxígeno como para la reacción de evolución de hidrógeno. En estas investigaciones se realizaron electrocatalizadores por varios métodos, obteniendo tamaños de partícula menores a 50 nm [40].

Tras el desarrollo de nuevas investigaciones, se reafirmó que a menor tamaño de partícula es mejor la eficiencia del electrocatalizador. Además se probó nafión recubierto con Pt para caracterizarlo electroquímicamente y microscópicamente [25, 40].

Otra de las variables que se han investigado han sido los parámetros cinéticos que conlleva la reacción de evolución de Hidrógeno. Se realizó la evaluación electroquímica por medio de la técnica de Tafel de las propiedades específicas de transferencia y/o los sitios activos equivalentes de adsorción para el hidrógeno adsorbido con un tamaño de partícula de 10 a 100 nm [26].

En una investigación realizada en el año 2000 se estudió el comportamiento de ánodos de Pt-Ru con un diámetro de partícula del orden de 3.5 nm en las celdas combustibles de metanol, donde por medio de rayos X se encontró que estas partículas estaban orientadas hacia el plano (220) y estos ánodos presentaban una buena actividad catalítica [27].

A pesar de que se han podido obtener tamaños de partícula que rondan entre 1 – 3 nm no se tiene evidencia clara de que sean los mejores tamaños para una buena evolución de hidrógeno. Aunque en los últimos años se demuestra que la tendencia es de un tamaño de partícula mayor, esto tampoco es una evidencia de que los electrocatalizadores con tamaños mayores sean los mejores para esta reacción. Por lo que no se puede llegar a una conclusión con la información que existe en la literatura.

El departamento de Metalurgia de la ESIQIE ha desarrollado investigaciones en las cuales se han preparado nanopartículas de Pt sintetizadas por el método Chemical Vapor Deposition (CVD). Uno de los estudios que se han realizado sobre estas partículas es su desempeño electroquímico en la REH. Los resultados indican una muy atractiva actividad electrocatalítica de las partículas de Pt – CVD.

Adicionalmente, la técnica CVD podría estar generando partículas de Pt con planos cristalográficos expuestos a la solución electrocatalítica diferentes a los que exponen las partículas de Pt generadas por algún método diferente. La técnica de Voltametría Cíclica da información sobre la naturaleza de estos planos cristalográficos, que relaciona con la forma, número y tamaño de los picos en el barrido de potencial [19].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento a seguir para la síntesis, caracterización y análisis de los electrocatalizadores de Pt, es el descrito en la siguiente imagen.

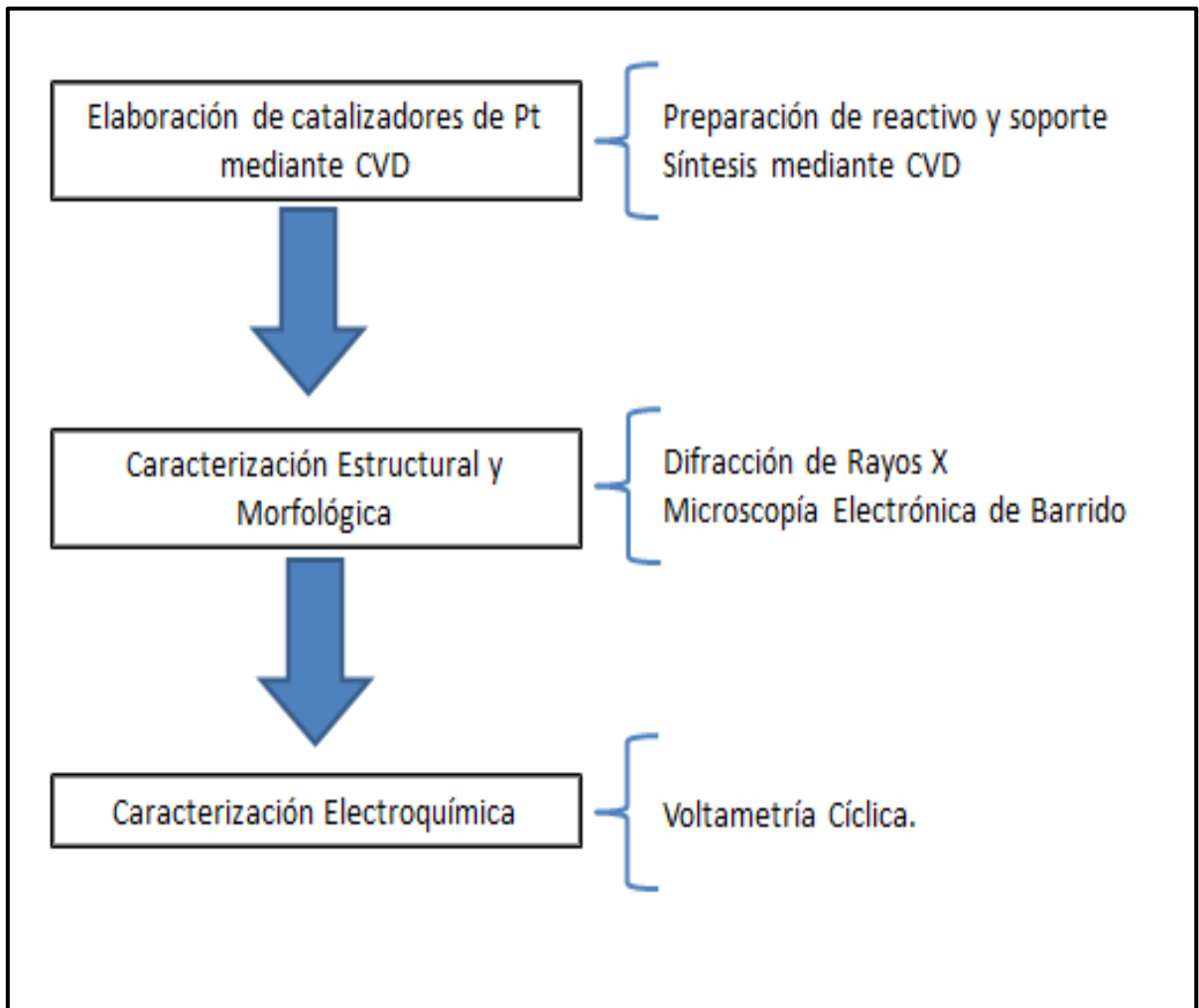


Figura 5. Desarrollo experimental, caracterización y evaluación de electrocatalizadores de Pt.

3.1 ELABORACIÓN DE CATALIZADORES DE PT MEDIANTE MÉTODO EN FASE DE VAPOR.

Para la elaboración de electrocatalizadores mediante el método en fase de vapor existen algunas variables que se deben de controlar para optimizar los resultados, tales como: la temperatura del precursor (reactivo), la temperatura de depósito (soporte), la presión del reactor, el gas de arrastre y el flujo del mismo [7].

3.1.1 Condiciones de depósito.

Las condiciones mediante las cuales se elaboraron los electrocatalizadores de Pt, están dadas en la siguiente tabla.

Tabla 4. Condiciones de depósito.

Temperatura de depósito	400 °C
Temperatura del precursor	180 °C
Presión total	6.4 – 8.0 torr
Flujo de Gas de arrastre.	180 cm ² * min ⁻¹

3.1.2 Precursor de Pt..

Se utilizó un precursor metal-orgánico, el Acetilacetato de platino ($(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_2 \text{Pt}$), este precursor combina una volatilidad con una baja temperatura de descomposición, lo cual lo hace atractivo para el proceso CVD, ya que no requiere altas temperatura para llevar el precursor a su punto de fusión.

3.1.3 Soportes.

Los soportes que se utilizaron fueron: NanoTubos de Carbono (NTC) y Nitruro de Boro (BN). En la literatura se ha encontrado que los NTC han demostrado un excelente rendimiento como soporte para los electrocatalizadores [4, 30]. Mientras que el BN no se ha utilizado para reacciones electrocatalíticas, sino que ha tenido un uso en oxidaciones totales de COV's (Compuestos orgánicos volátiles) [34, 35], pero se propuso en esta investigación por ser un semiconductor, debido a que un gran número de semiconductores han tenido un uso como soporte en la electrocatalisis.

3.1.4 Gas de arrastre.

El gas de arrastre que se utilizó fue el Argón (Ar). Esto es, para transportar el $\text{Pt}(\text{acac})_2$ dentro del reactor CVD, debido a que es un gas inerte y no provoca ninguna reacción no contaminación durante el depósito.

3.1.5 Método en fase de vapor.

Tradicionalmente durante la síntesis de catalizadores mediante el proceso CVD, se colocan en distintas posiciones el precursor y el soporte, debido a que ambos se deben de encontrar a diferentes temperaturas para que el depósito se lleve a cabo y mediante el gas de arrastre es como logra realizar el depósito. Lo que ocasionaba una baja eficiencia debido a que una parte del precursor se quedaba depositado sobre las paredes del reactor.

Para tratar de mejorar la eficiencia de este proceso se realizó la siguiente modificación, la cual consiste en unir desde un principio el precursor (Pt) con el soporte (NTC y BN), se vierten ambos en un mortero y se revuelven mecánicamente, de manera que esté perfectamente distribuido el Pt en el soporte utilizado. Después de haber realizado la mezcla del precursor con el soporte, ésta se coloca dentro del reactor CVD a la temperatura del precursor durante 10 minutos, después de transcurrido este tiempo, se mueve la mezcla hasta la temperatura de depósito durante otros 10 minutos. Después de haber realizado éste proceso el catalizador se encuentra listo, por lo tanto se retira del reactor y se coloca en un bial.

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.2.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de Rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia entre haces de Rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

Los electrocatalizadores fueron analizados en un difractómetro marca SIEMENS D5000. Utilizando una radiación $K_{\alpha}Cu$, a una velocidad de barrido de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ y un rango de ángulo 2θ de 20 a 100 grados.

3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA..

Para realizar la caracterización electroquímica, se deben de preparar tintas de los electrocatalizadores, las cuales se depositan en electrodos rotativos de carbón vítreo y después se lleva a cabo la evaluación.

3.3.1 Preparación de tintas.

Se elaboraron tintas de cada uno de los catalizadores sintetizados, las proporciones y elementos utilizados para la elaboración de las tintas, están dadas en la siguiente tabla^[36].

Tabla 5. Preparación de tintas.

Catalizador de Pt	Agua destilada	Nafion
10 mg.	1.25 mL	0.25 mL

Después de haber sido elaboradas las tintas, se sometieron a un baño ultrasónico, en un equipo marca BRANSON modelo 1510, durante 30 minutos, para obtener una dispersión uniforme de la mezcla.



Figura 6. Preparación de la tinta catalítica.

3.3.2 Preparación de los electrodos de Pt sobre Carbón Vítreo.

Se depositaron 8 μL de cada una de las tintas de los catalizadores sobre un electrodo rotatorio de carbón vítreo, con un diámetro de 4 mm (área = $0.12 \times 10^{-4} \text{ m}^2$). Después se lleva a un secado bajo una atmosfera de Argón hasta que se evapore todo el líquido y quede una película delgada sobre el electrodo.



Figura 7. Electrodo de trabajo.

3.3.3 Voltametría Cíclica.

Se realizaron las pruebas de Voltametría Cíclica a cada uno de los electrodos en los cuales se depositaron las tintas de los catalizadores, las condiciones a las cuales se llevó a cabo la activación, son las siguientes:

Tabla 6. Condiciones de activación.

Especificaciones	
Solución	H ₂ SO ₄ 0.5M
Contraelectrodo	Grafito
Velocidad de barrido	50 mV * S ⁻¹
Burbujeo	Argón
Número de ciclos	20
Potencial	-0.24 hasta 1.0 V

Previo a cada una de las mediciones electroquímicas se burbujeó O₂ durante 20 min., con el propósito de eliminar el oxígeno presente. Todos los voltagramas en los que se llevaron a cabo la activación, son obtenidos al 20vo. ciclo de barrido, lo cual fue hecho con el propósito de limpiar y activar la superficie para obtener respuestas estables.

Una vez obtenidas las activaciones de cada uno de los electrocatalizadores, se realizaron las evaluaciones de oxidación del metanol $\text{CH}_3\text{-OH}$. Estas evaluaciones fueron hechas en 4 diferentes soluciones, las cuales tenían las siguientes concentraciones:

Tabla 7. Concentración de soluciones.

Solución	H_2SO_4	$\text{CH}_3\text{-OH}$
Solución 1	0.5 M	1 M
Solución 2	0.5 M	0.1 M
Solución 3	0.5 M	0.01 M
Solución 4	0.5 M	0.001 M

La siguiente figura muestra esquemáticamente el sistema para la evaluación electrocatalítica.

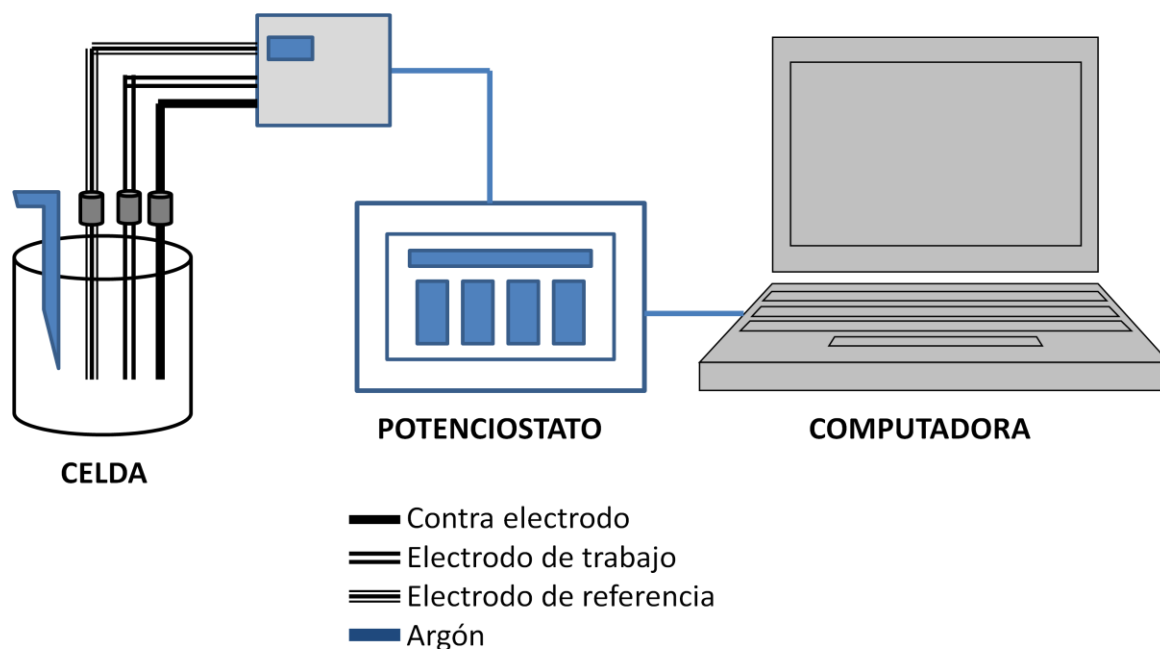


Figura 8. Diagrama esquemático del sistema de evaluación electrocatalítica.

4 RESULTADOS

4.1 DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL PORCENTAJE DE METAL.

Para poder realizar la síntesis mediante CVD, en primer lugar se debe establecer una proporción de Precursor-Soporte, de tal manera que se pueda estimar que tanto porcentaje del material catalíticamente activo, en este caso Pt. Lo cual se hace de la siguiente manera:

- Analizar estequiométricamente la molécula del precursor, Acetilacetato de Platino.

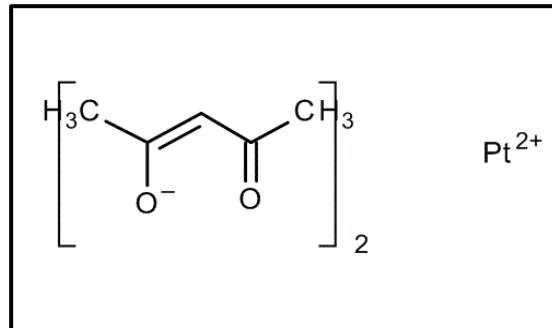


Figura 9. Molécula de Acetilacetato de Platino.

Tras el análisis de la molécula se determina la siguiente fórmula, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, la cual nos indica cuales elementos tenemos, y el número de átomos que tenemos de cada uno de ellos.

- Determinar el peso molecular del Acetilacetato de Platino.

Para ello es necesario conocer el peso atómico de cada uno de los elementos que componen la molécula del Acetilacetato de Platino.

Tabla 8. Peso molecular del Acetilacetato de Pt.

Elemento	Peso atómico
Pt	195.09
O	15.99
C	12.01
H	1

Una vez que se tienen los pesos atómicos de cada uno de los elementos que componen la molécula de Acetilacetato de Pt, se suman cada uno de los pesos, obteniendo un peso molecular de 393.15.

- Una vez que se obtuvo el peso molecular, mediante una regla de tres determinamos el porcentaje de metal (Pt) que tiene una molécula de Acetilacetato de Pt, el cual es 49.62%.

Tomando estos datos en cuenta se determinaron las proporciones a usar de Acetilacetato de Platino, estableciendo un porcentaje de metal teórico con respecto a los soportes utilizados, Nitruro de Boro, NanoTubos de Carbono y Carbono vulcan.

4.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

Las condiciones bajo las cuales se elaboraron los electrocatalizadores son las siguientes

Tabla 9. Condiciones de depósito.

Catalizador	% Pt	% soporte	Peso Pt	Peso soporte	Temperatura de precursor	Temperatura de depósito	Presión
Pt/BN	3 %	97 %	0.018 gr	0.281gr	180 °C	400 °C	8.0 Torr
Pt/BN	5 %	95 %	0.030 gr	0.269 gr	180 °C	400 °C	8.9 Torr
Pt/BN	10%	90 %	0.060 gr	0.239gr	180 °C	400 °C	7.1 Torr
Pt/C _{vulcan}	3 %	97 %	0.018 gr	0.281gr	180 °C	400 °C	6.6 Torr
Pt/C _{vulcan}	5 %	95 %	0.030 gr	0.269 gr	180 °C	400 °C	6.4 Torr
Pt/C _{vulcan}	10 %	90 %	0.060 gr	0.239gr	180 °C	400 °C	6.4 Torr
Pt/NTC	3 %	97 %	0.018 gr	0.281gr	180 °C	400 °C	5.0 Torr
Pt/NTC	5 %	95 %	0.030 gr	0.269 gr	180 °C	400 °C	4.7 Torr
Pt/NTC	10 %	90 %	0.060 gr	0.239gr	180 °C	400 °C	4.7 Torr

La relación precursor soporte está dada por el porcentaje de masa de cada uno de estos. La presión dentro del reactor se mantuvo en un intervalo entre 4 y 9 Torr, en donde para cada experimento la presión fue constante, la variación de presión que se reporta fue de un experimento a otro, pero se ha comprobado que una variación de ésta magnitud no representa una diferencia significativa ni morfológica ni catalíticamente.

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

4.3.1 Difractograma del soporte Nitruro de Boro (BN).

Debido a que el soporte Nitruro de Boro (BN) es relativamente nuevo en la investigación de electrocatálisis, se realizó un difractograma al soporte puro, para verificar las reflexiones características de éste, y así después de haberle realizado los depósitos de Platino (Pt), distinguir las diferentes reflexiones de ellos.

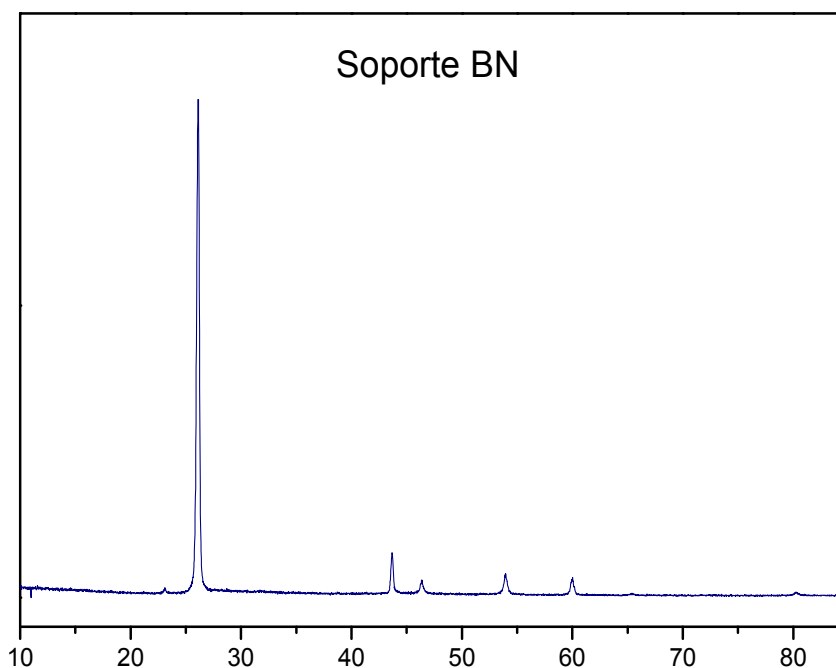


Figura 10. Difractograma del soporte BN.

El difractograma mostró las reflexiones características a los 26° , 43° , 46° , 54° y 60° , a partir de estos datos se podrá distinguir cuando aparezcan reflexiones del Platino depositado.

4.3.2 Difractogramas de Pt/BN

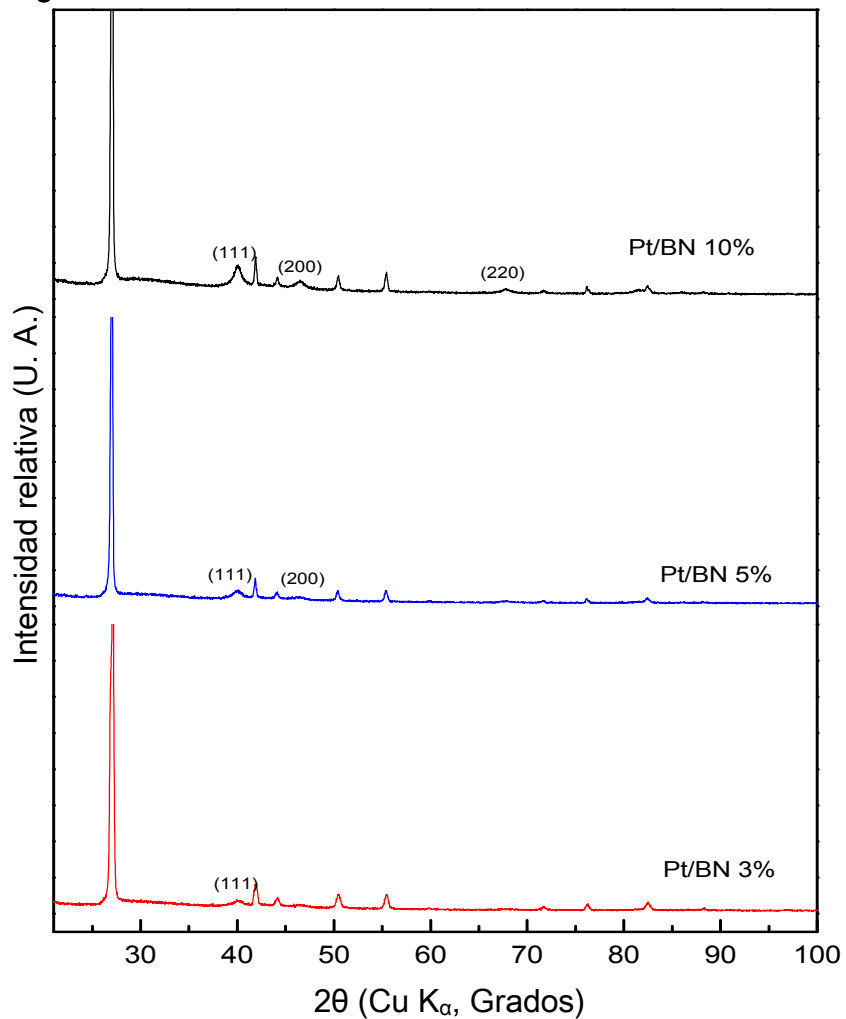


Figura 11. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/BN.

Como se puede apreciar, mediante el difractograma se puede apreciar las reflexiones de Pt, que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de la carta de difracción

JCPDS N° 040802. Esto indica que existen depósitos policristalinos con orientación leatoria. También se puede apreciar que conforme aumenta el porcentaje de Pt se detectan más reflexiones.

4.3.3 Difractogramas de Pt/NTC.

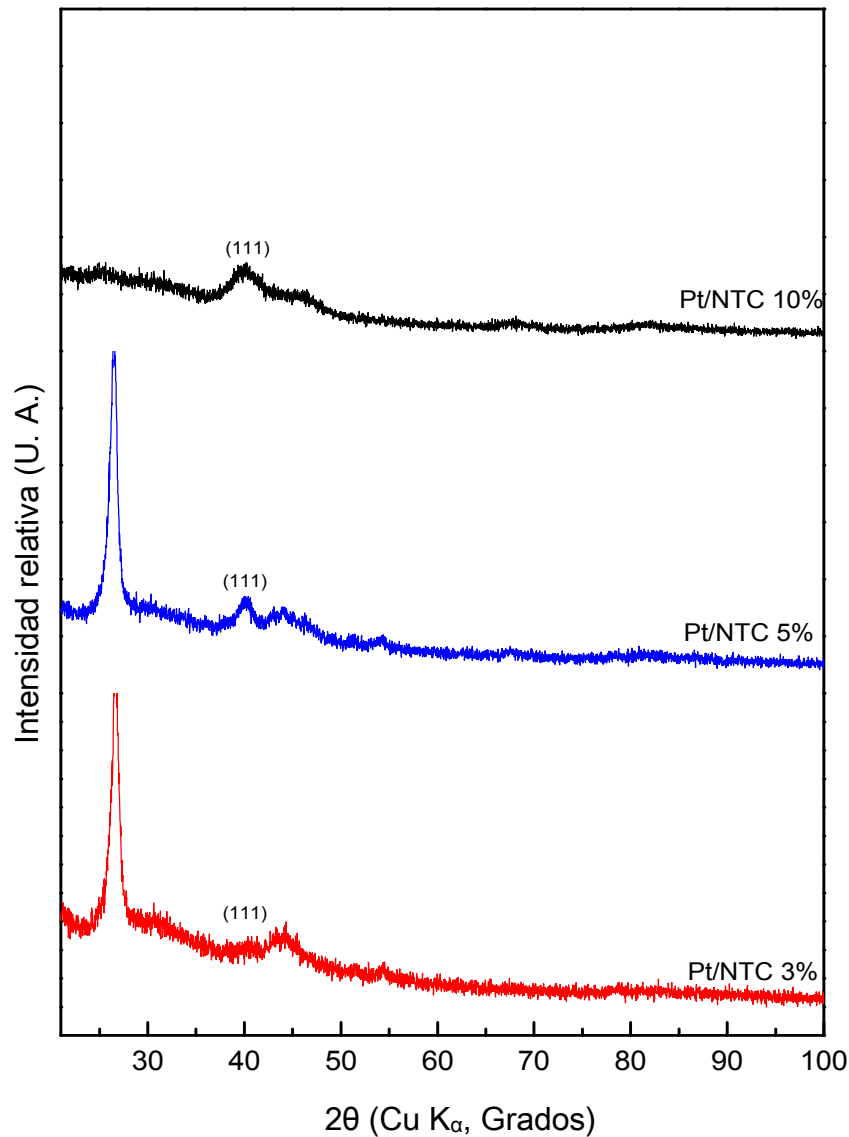


Figura 12. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/NTC.

El difracto de los electrocatalizadores de Pt/NTC nos indica que la muestra con 3 % de Pt no alcanza a mostrar una reflexión característica, a diferencia de los otros dos que poseen una cantidad mayor de Pt, en la que se distingue la reflexión en plano (111), lo que indica que en este soporte los depósitos crecen con una orientación preferencial en la dirección [111].

4.3.4 Difractogramas de Pt/C_{vulcan.}

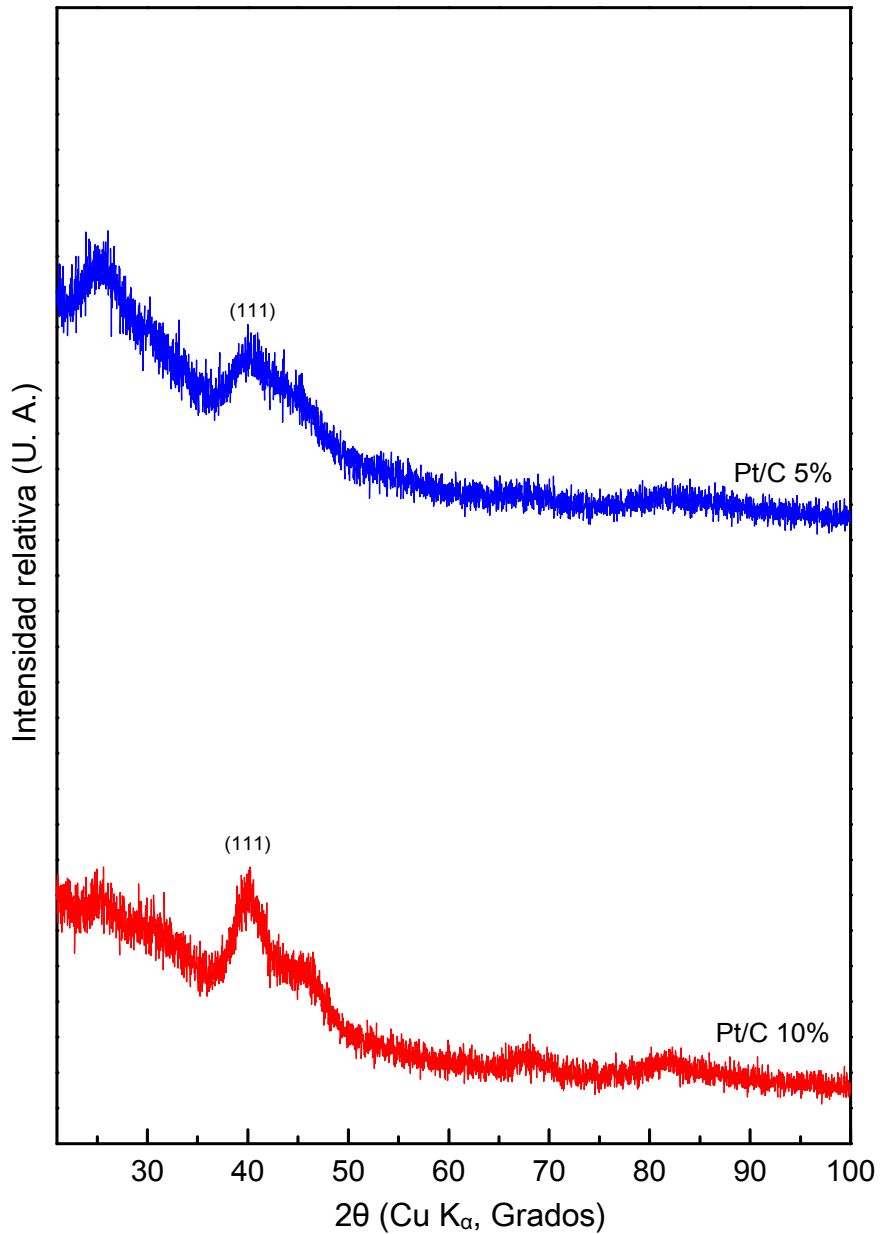


Figura 13. Patrones de Difracción de los catalizadores de Pt/C

Al igual que en el difractograma de los catalizadores de Pt/NTC, estos muestran una orientación preferencial en el plano (111), y mientras aumenta la cantidad de Pt, la reflexión característica es mayor.

4.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

A partir de los difractogramas realizados de los catalizadores de Pt/BN, Pt/NTC y Pt/C_{vulcan}, se determina el tamaño de las partículas de Pt depositadas, mediante la fórmula de Sherrer.

$$(9) \quad t = \frac{k \times \lambda}{\theta_B \times \cos B}$$

Dónde:

t = Tamaño de partícula

k = constante de Sherrer (0.9)

λ = longitud de onda de radiación

θ_B = suma del punto inicial más el punto final de la reflexión, dividida entre dos.

B = la anchura de la reflexión expresada en radianes.

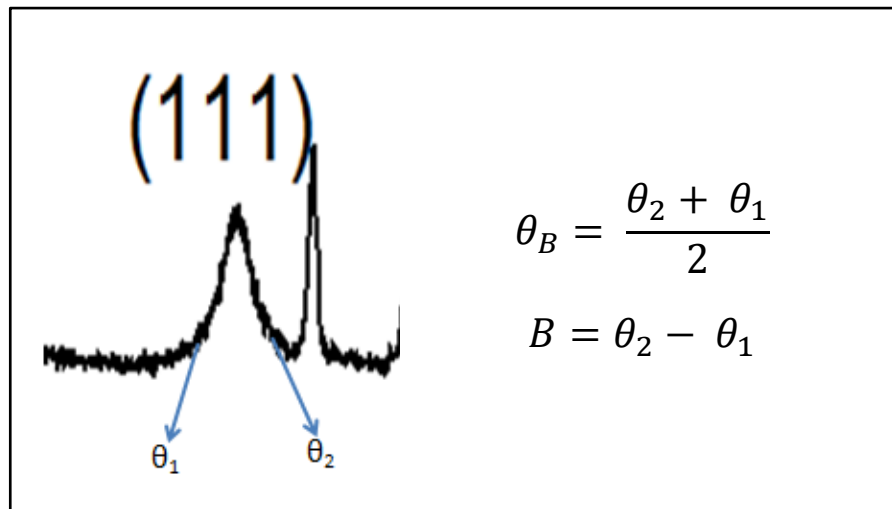


Figura 14. Esquema para obtener el tamaño de partícula.

Para obtener una mayor precisión al momento de calcular el diámetro de partícula, se determinó un criterio para medir el diámetro de las reflexiones de los difractogramas, en el cual, mediante el programa OriginPro 8, se determinó el punto medio de la altura de la reflexión, y a partir de ese punto, se obtenía la distancia entre la reflexión inicial y final.

A partir de la fórmula de Sherrer se realizaron los cálculos para determinar el tamaño de partícula, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 10. Tamaño de partícula.

Catalizador	% Pt	Presión	Tamaño de Partícula
Pt/BN	3 %	8.0 Torr	8 nm
Pt/BN	5 %	8.9 Torr	9 nm
Pt/BN	10 %	7.1 Torr	7 nm
Pt/NTC	3 %	5.0 Torr	7 nm
Pt/NTC	5 %	4.7 Torr	7 nm
Pt/NTC	10 %	4.7 Torr	6 nm
Pt/C _{VULCAN}	5 %	6.4 Torr	4 nm
Pt/C _{VULCAN}	10 %	6.4 Torr	3 nm

Mediante esta fórmula se determinó un tamaño de partícula que oscila entre los 3 nm y 9 nm, y se pueden deducir los siguientes hechos:

- El tamaño de partícula varía dependiendo del soporte utilizado, obteniendo un tamaño de partícula promedio de 8 nm para los catalizadores de Pt/BN,

6.6 nm para los catalizadores de Pt/NTC, y para los de Pt/C_{VULCAN} un tamaño promedio de 3.5 nm.

- Mientras menor sea la presión, se obtiene una partícula de menores dimensiones, cuando se tiene una presión igual la variación en el tamaño de partícula es de menos de 0.5 nm.

No se pudo determinar el tamaño de partícula del catalizador de Pt/NTC 3 %, debido a que en su difractograma no se alcanza a distinguir la reflexión característica en el plano (111) y esta es necesaria para obtener la dimensión.

4.5 EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA.

4.5.1 Activación.

La primera parte de la evaluación de los materiales electrocatalíticos sintetizados, es la activación mediante un proceso de ciclado de potencial. Esta activación se lleva a cabo para eliminar impurezas presentes, así como para reestructurar su superficie a escala atómica, logrando su estabilidad e incremento de sus propiedades electrocatalíticas.

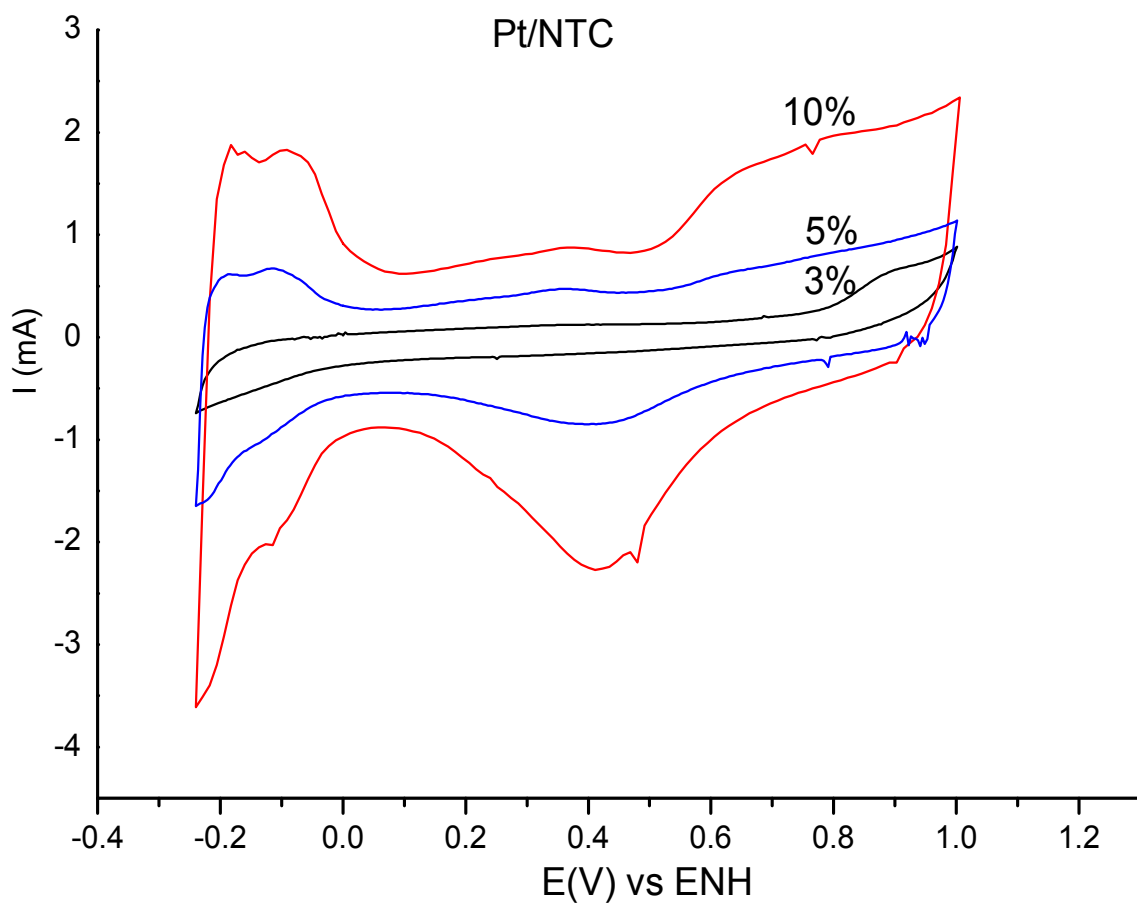


Figura 15. Voltamperograma de los electrocatalizadores Pt/NTC

Los picos que se presentan en el voltamperograma anterior, representan los procesos de adsorción-desorción de Hidrógeno, la parte donde la gráfica se hace delgada es llamada doble capa y la punta que se encuentra a la orilla derecha, representa el área de la Reacción de Evolución de Oxígeno.

Es notable como mientras aumenta la cantidad de Pt en los electrocatalizadores, aumenta el tamaño de la zona activa, lo que representa una mayor actividad electrocatalítica.

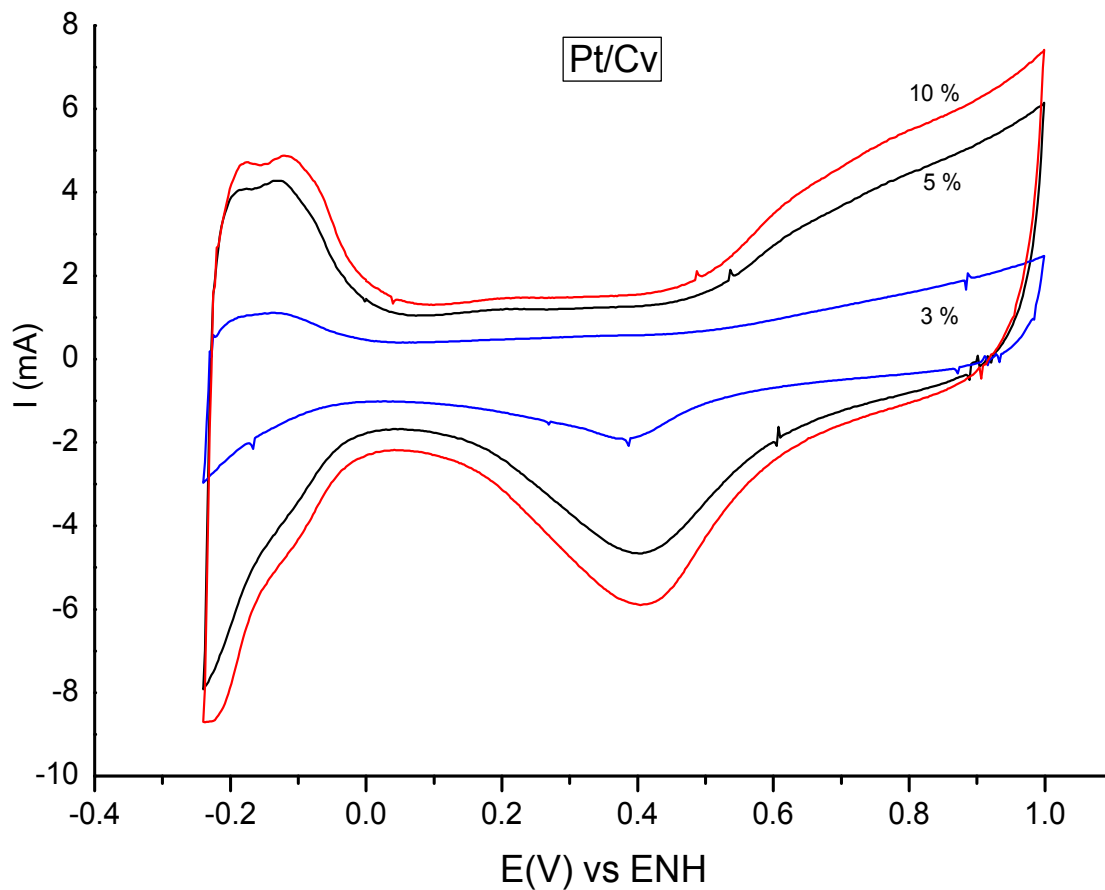


Figura 16. Voltamperograma de los electrocatalizadores de Pt/C

Nuevamente se puede apreciar las áreas activas de adsorción-desorción de Hidrógeno, la doble capa y la zona REO, pero a diferencia del anterior, estos catalizadores muestran una actividad desde el que tiene la menor cantidad de Pt (3 %), lo que nos indica que tienen una mayor eficiencia los electrocatalizadores de Pt/C_{VULCAN}, que los soportados sobre NTC.

Los catalizadores de Pt/BN no presentaron actividad electrocatalítica mediante Voltametría Cíclica.

4.5.2 Reacción de Reducción de Oxígeno.

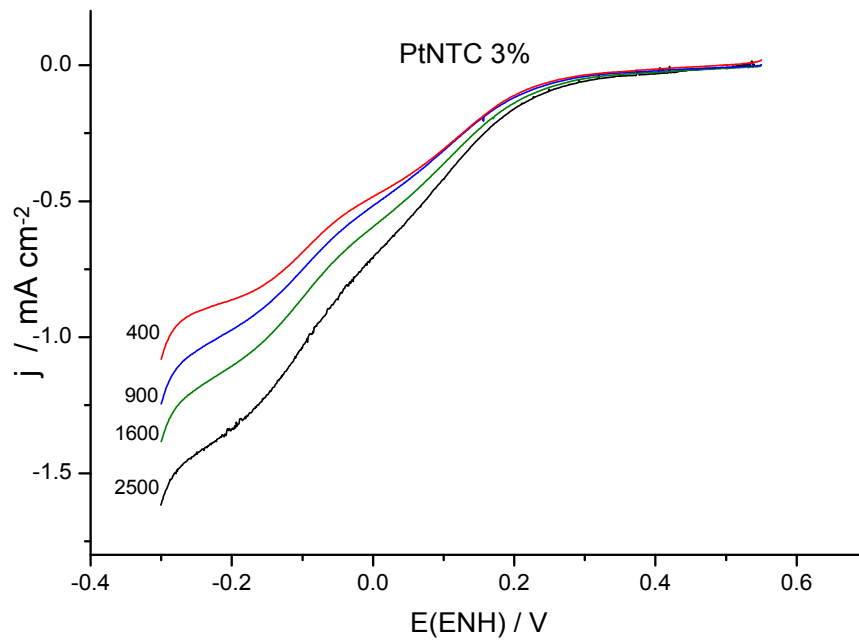


Figura 17. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizador Pt/NTC 3%

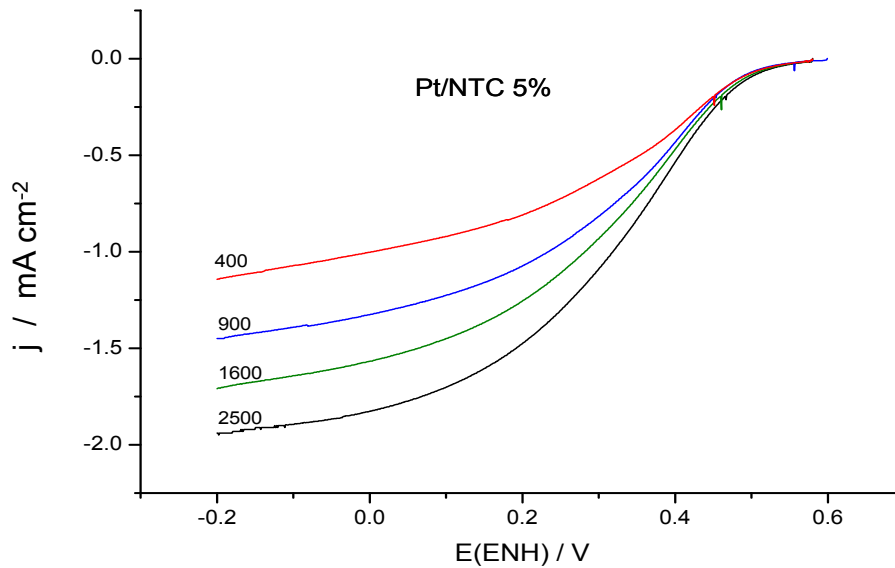


Figura 18. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/NTC 5%

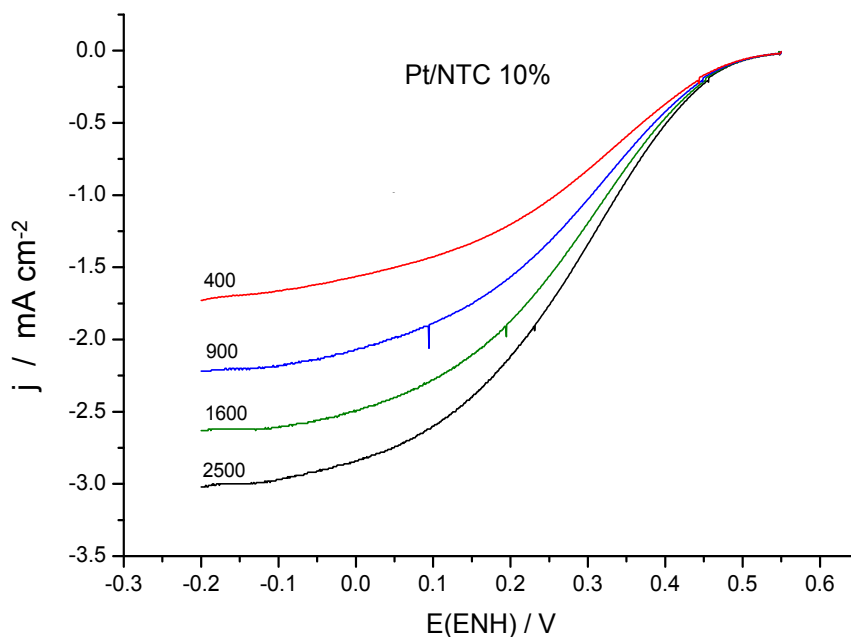


Figura 19. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/NTC 10%

Las figuras 14, 15 y 16, muestran las curvas de polarización de la Reacción de Reducción de Oxígeno de los electrocatalizadores a diferentes concentraciones. Se puede distinguir en la figura 14, que el catalizador con 3 % de Pt, muestra una actividad casi nula en esta reacción, lo que es congruente con la figura 12, en donde se muestra que es el que tuvo la menor activación. En los catalizadores con 5 % y 10 % de Pt, se pueden distinguir las tres zonas características de la respuesta de EDR (Electrodo de Disco Rotatorio). La zona de transferencia de carga abarca un rango de potencial de 0.55 V hasta 0.45 v, en esta zona la respuesta de la corriente es independiente de la velocidad de rotación. En la zona de control difusional o transporte de masa, la corriente depende de la velocidad de rotación del electrodo y se puede observar en el rango de potencial de 0.1 V hasta -0.2 V. Por último la zona

mixta donde ambos fenómenos están presentes, transporte de masa y transferencia de carga, se observa entre los potenciales 0.45 V y 0.1 V.

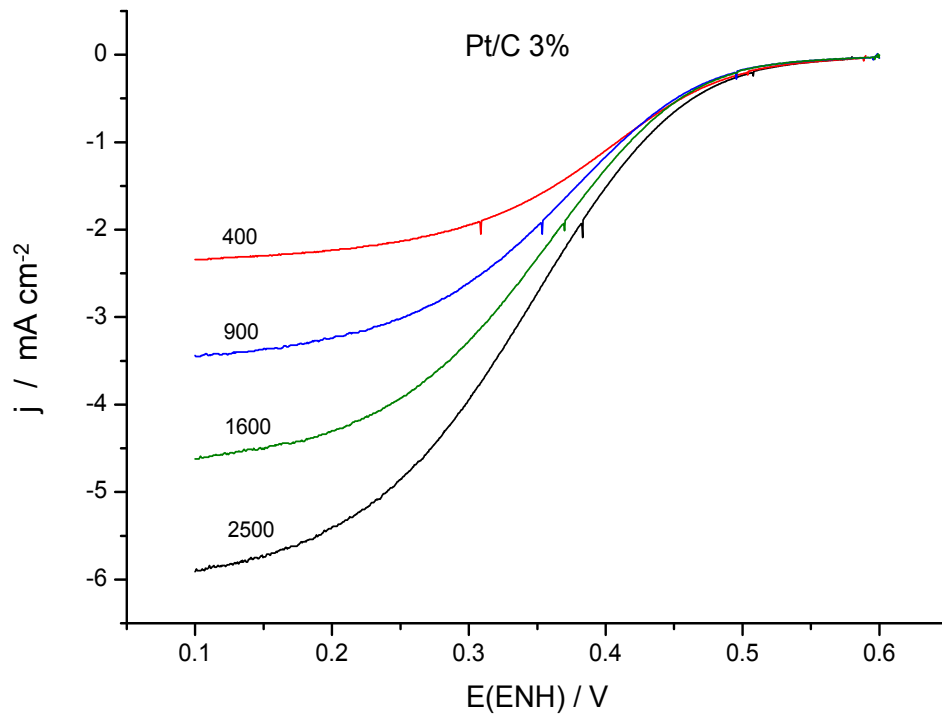


Figura 20. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/C 3%

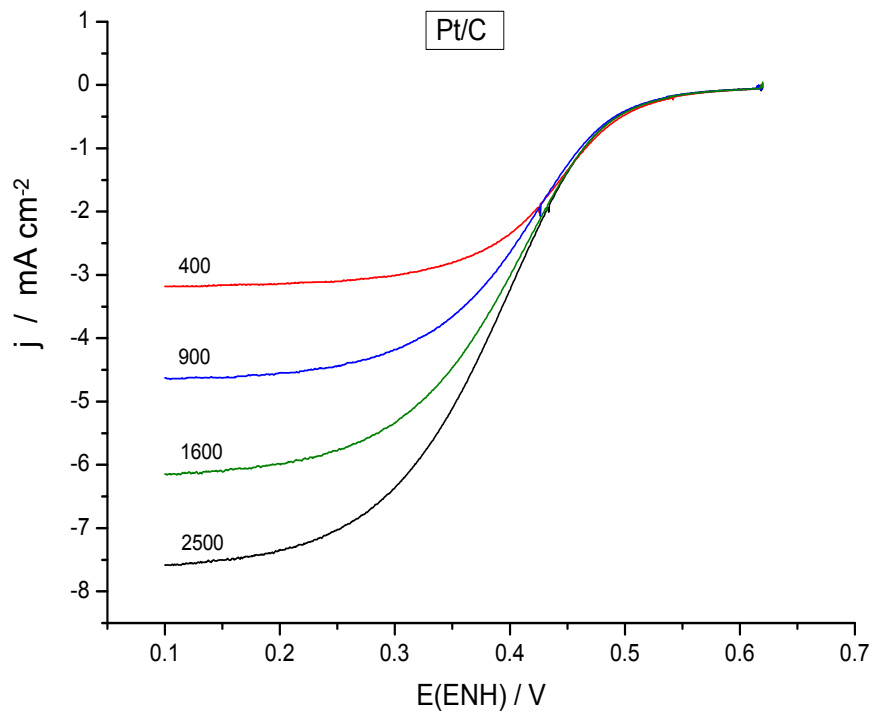


Figura 21. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/C 5%

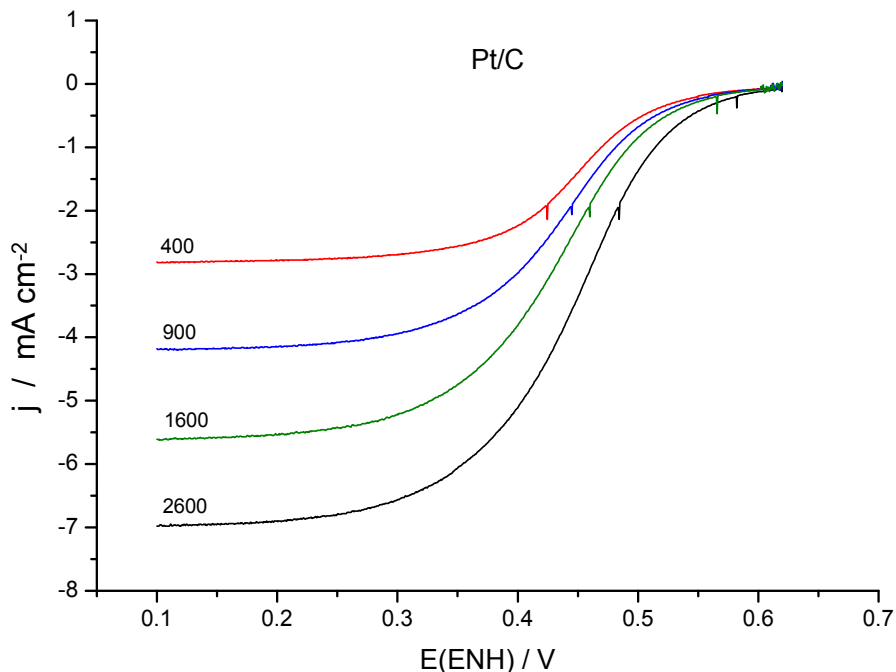


Figura 22. Curvas de polarización de RRO de electrocatalizadores de Pt/C 10%

En las figuras 20, 21 y 22, se observan las curvas de polarización de los electrocatalizadores de Pt/C_{Vulcan}, en estos catalizadores se puede observar una buena reacción desde el catalizador que tiene menos porcentaje de metal (3 %), los tres presentan una buena Reacción de Reducción de Oxígeno, siendo el mejor de los 3 el que cuenta con 5% Pt y cuenta con un tamaño de partícula de 3.62 nm.

De igual manera en los 3 catalizadores se pueden distinguir las tres zonas características de la respuesta de EDR (Electrodo de Disco Rotatorio). La zona de transferencia de Carga, la zona de transporte de masa y la zona mixta.

Los catalizadores de Pt/BN no presentaron actividad en la Reacción de Reducción de Oxígeno.

4.5.3 Reacción de Oxidación de Metanol (ROM).

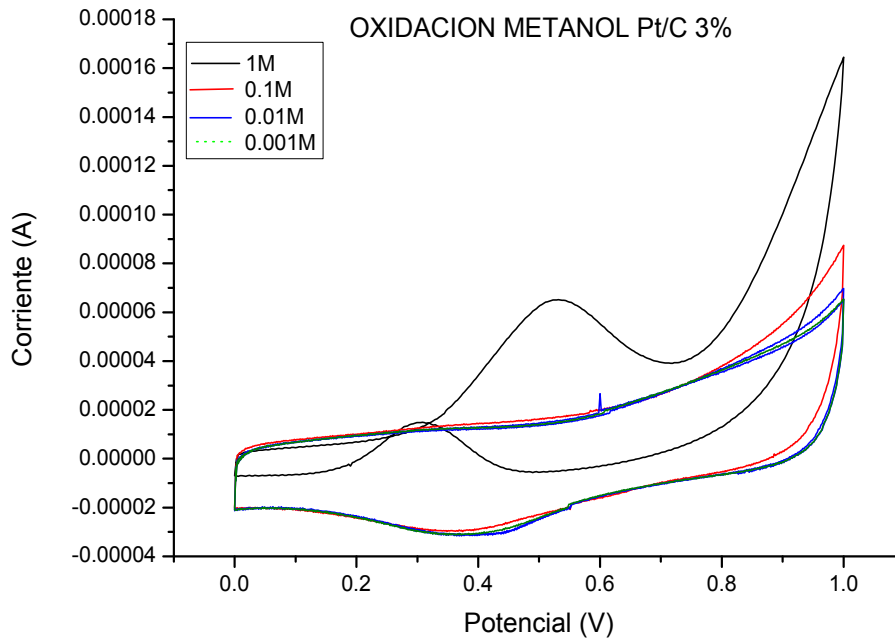


Figura 23. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 3% en diferentes concentraciones.

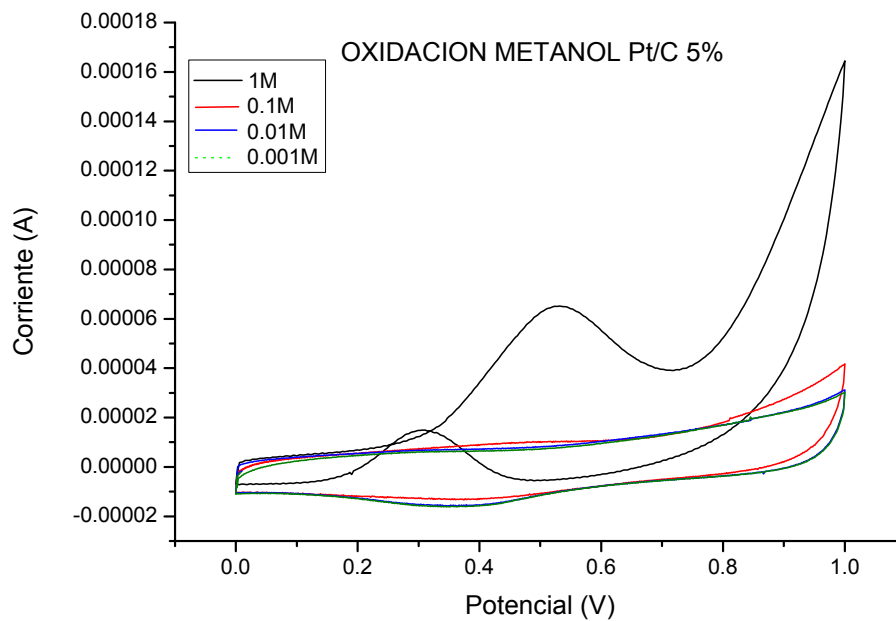


Figura 24. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 5% diferentes concentraciones.

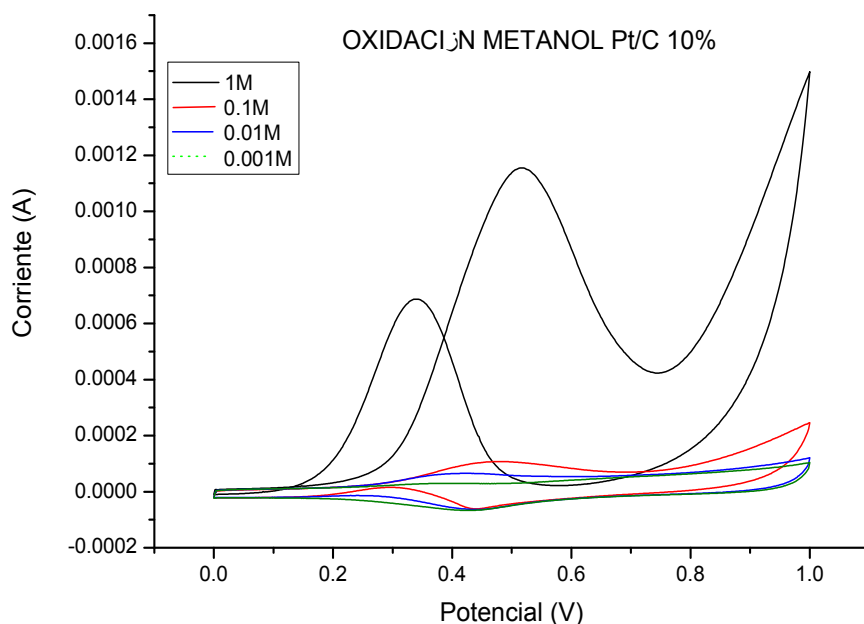


Figura 25. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/C 10% en diferentes concentraciones.

En las imágenes anteriores se muestran las evaluaciones de los catalizadores de Pt/C en 3, 5 y 10% de metal, en la oxidación de Metanol de diferentes concentraciones. En donde se puede apreciar que existen corrientes de oxidación de metanol significativas a potenciales alrededor de 0.5 V, además que el perfil de adsorción-desorción de Hidrógeno es claramente visible en la región de potencial por debajo de 0.35 V.

Es fácil distinguir como en todos los electrocatalizadores se presenta una notablemente mayor oxidación de Metanol y adsorción-reducción de Hidrógeno en las concentraciones 1 Molar, y como conforme va reduciendo la Molaridad de la concentración de Metanol, la eficiencia va reduciendo

Los catalizadores de Pt/C 10% presentaron una considerablemente mayor oxidación de Metanol, a comparación de los catalizadores de 3 y 5%, mostrando una eficiencia 6 veces mayor, tanto en oxidación de Metanol como en adsorción-desorción de Hidrógeno. Notablemente es el mejor catalizador de los 3 aquí mostrados, puesto que éste presentó una buena actividad incluso en la concentración 0.1 M, siendo incluso mayor a la actividad que mostraron los catalizadores de 3 y 5%, en la concentración 1 M.

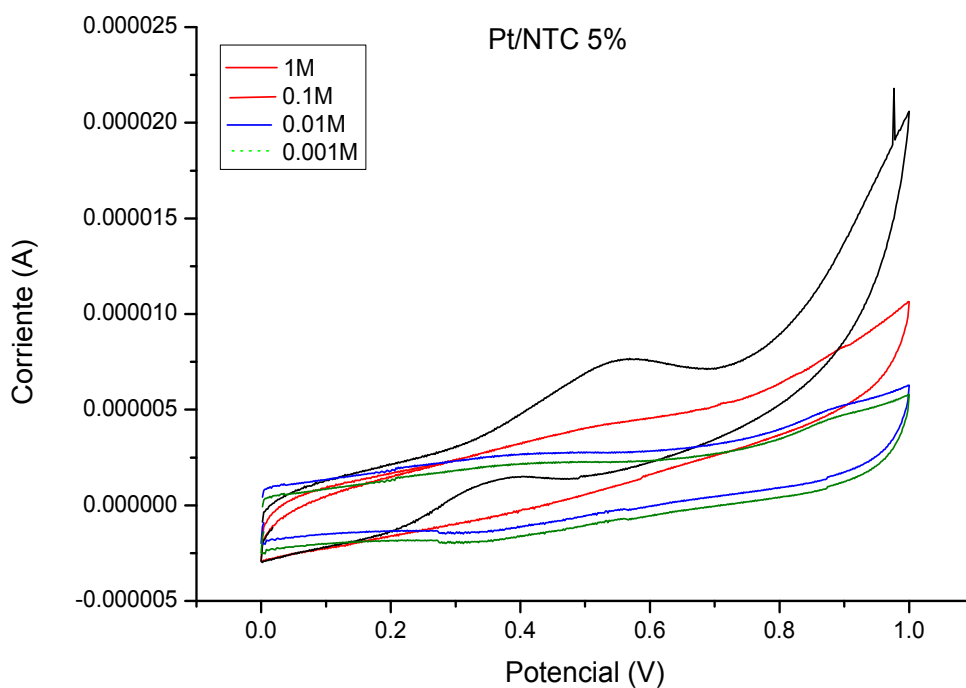


Figura 26. Perfil voltamétrico de catalizadores de Pt/NTC 5% diferentes concentraciones.

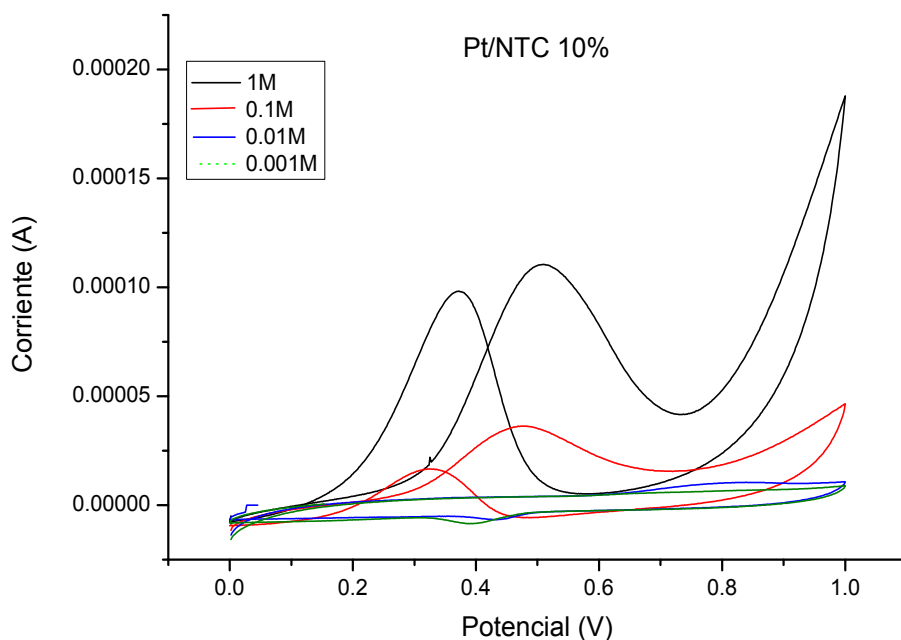


Figura 27. Perfil voltamétrico de catalizadores Pt/NTC diferentes concentraciones.

Las figuras 23 y 24 presentan la Reacción de Oxidación de Metanol producida por los catalizadores de Pt/NTC 5 y 10%, en donde se puede apreciar la misma tendencia que ocurrió con los catalizadores soportados en Cvolcan, en donde conforme la concentración Molar se reduce, también la oxidación, y que mientras el porcentaje de metal del catalizador aumenta, su eficiencia se incrementa notablemente.

Los catalizadores Pt/NTC 3% y Pt/BN 3, 5 y 10%, no presentaron actividad en esta reacción.

Tabla 11. Tabla comparativa de resultados.

Catalizador	% Pt	Presión	Tamaño Partícula	DRX	Activación	RRO	ROM
Pt/BN	3 %	8.0 Torr	7.97 nm	Detecta	No	No	No
Pt/BN	5 %	8.9 Torr	8.63 nm	Detecta	No	No	No
Pt/BN	10 %	7.1 Torr	7.28 nm	Detecta	No	No	No
Pt/NTC	3 %	5.0 Torr	6.89 nm	Detecta	Sí	Deficiente	No
Pt/NTC	5 %	4.7 Torr	6.63 nm	Detecta	Sí	Buena	Mínima
Pt/NTC	10 %	4.7 Torr	6.34 nm	Detecta	Sí	Óptima	Óptima
Pt/C _{VULCAN}	3%	6.6 Torr	N. D.	N. D	Sí	Buena	Mínima
Pt/C _{VULCAN}	5 %	6.4 Torr	3.62 nm	Detecta	Sí	Óptima	Mínima
Pt/C _{VULCAN}	10 %	6.4 Torr	3.16 nm	Detecta	Sí	Óptima	Óptima

En la tabla anterior se compilan los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de Pt, la cual expresa en orden progresivo de las columnas; el soporte utilizado, el porcentaje de metal que contiene el catalizador, la presión a la que fue sintetizado, el tamaño de partícula determinada mediante la fórmula de Sherrer, la detección de Pt mediante Difracción de Rayos X, la activación electrocatalítica, y la evaluaciones en la Reacción de Reducción de Oxígeno y Reacción de Oxidación de Metanol.

4.6 CONCLUSIONES.

- El método en fase de vapor, es un método efectivo que permite obtener electrocatalizadores nanométricos de Pt/BN, Pt/NTC y Pt/C_{VULCAN} obteniendo un tamaño de partícula en el orden de 3 a 8 nm.
- La presión generada por la bomba de vacío durante el método en fase de vapor, es una variable que influye de manera trascendental para obtener un tamaño de partícula específico, a menor presión durante la síntesis, se alcanza un tamaño de partícula menor.
- Bajo las condiciones en las cuales se realizaron las activaciones y evaluaciones catalíticas, las nanopartículas de Pt depositadas en BN no presentan actividad en ninguna de las reacciones evaluadas.
- Conforme aumenta el porcentaje de metal en los electrocatalizadores de Pt soportados en NTC o en C_{VULCAN}, se obtienen mejores rendimientos en la Reacción de Reducción de Oxígeno y en la Reacción de Oxidación de Metanol.
- Analizando las evaluaciones de RRO y ROM, los mejores electrocatalizadores obtenidos son Pt/C_{VULCAN} 10%, Pt/NTC 10%, Pt/C_{VULCAN} 5% y Pt/C_{VULCAN} 3%.

BIBLIOGRAFÍA.

1. S. L. Olvera Vazquez, E. M. Arce Estrada, C. Ramírez Rodríguez. "Reacción de Evolución de Hidrógeno sobre Al-In-Pt obtenido por molienda mecánica: efecto del contenido de In y Pt" XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México D. F. 2010, pp 20 – 28.
2. R. D. Lanam, E. D. Zysk, "Platinum Group Metals" Encyclopedia of Chemical Technology vol 18, 1982, pp 228 – 277.
3. B. Habibi, R. Gahramanzadeh. "Fabrication and characterization of non-platinum electrocatalyst for metanol oxidation in alkaline medium: Nickel nanoparticles modified carbon-ceramic electrode" International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2011, pp 1913 – 1923.
4. Z. H. Zhou, W. S. Li, Z. Fu, X. D. Xiang. "Carbon nanotube-supported Pt-H_xMoO₃ as electrocatalyst for metanol oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2010, pp 936 – 941.
5. C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Second Edition. New Jersey. 2006.
6. I. M. Montaña, "Electrocatalizadores de Pt preparados por CVD para la Reacción de Evolución de Hidrógeno". Tesis de Maestría. México D. F. 2005.
7. E. Huipe, M. Cisneros y O. Mendoza, XVI Encuentro de Investigación Metalúrgica y Congreso de Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo., 1994.
8. C. F. Powell, "Chemical Vapor Deposition" Ed. John Wiley and Sons, USA, 1966 pp. 249 – 276.
9. Y. Pauleau, A. Bouteville, "Chemical Vapor Deposition of Aluminum Nitride Films in the Aluminum Bromide-Ammonia-Hydrogen System", Bull Soc. Chem., 127, 1980.
10. W.E. Sawyer and A. Man U:S: Pat. 229335 (June 29, 1980) on pyrolytic carbon; Mand L. U:S: Pat (455230 (June 30, 1981) on nickel deposition.
11. S. B. Brachetti, "Síntesis y caracterización de películas de ZnO-MgO-CeO₂ en diferentes sustratos utilizando la técnica MOCVD" Tesis de Maestría. Altamira Tamaulipas. 2009.

12. B. Hurtado. "Evolución de oxígeno y oxidación de Etanol vía electrocatalítica utilizando nanoestructuras basadas en Platino". Tesis de licenciatura. ESIQIE IPN. México D.F. 2009
13. U. Cano, "Las veldas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica" Instituto de Investigaciones Eléctricas. Septiembre 1999.
14. A. Hamnet, "Handbook of Fuel Cell" Tomo 1, Ed. JoHn Wiley & Son Ltd, USA, 2003, pp 36 – 43.
15. J. Nicolás, "Principios de electroquímica experimental y teórica" M. Dole. Madrid, España. 1952.
16. K. L. Choy, "Chemical Vapour Deposition of Coatings" Progress in Materials Science 48 (2003) 57 – 170.
17. M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 24, 1999, pp 839 – 844.
18. J. Bett, J. Lundquist, E. Whashington and P. Stonehart, Electrochemical Acta, vol. 18, 1973, pp. 343 – 348.
19. K. Kinoshita, J. T. Lundquist. P. Stonehart, Elechtroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, vol 48, 1973, pp 157 – 166.
20. L. j. Bregoli, Electrochemical Acta, vol. 23, 1978, pp. 489 – 492.
21. M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla, M. Boudart, Journal Electrochemical Society, vol. 133, 1986, pp 944 – 947.
22. Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, Y. Iwanaga, Y. Matsuda, Electrochemical Acta, vol. 34, 1989, pp 453 – 458.
23. M. Watanabe, H. Sei and P. Stonehard, Journal Electroanalytical Chemistry, vol. 261, 1989. Pp. 375 – 387.
24. S. Mukerjee, Journal Applied Electrochemistry, vol. 20, 1989, pp 537 – 548.
25. J. A. Poirier, G. E. Stoner, Journal Electrochemical Society- vol 142, 1994 pp 425 – 430.
26. M. Grzesscsuk, P. Poks, Electrochemica Acta, vol. 45, 2000, pp 4171 – 4177.
27. A. S. Arico, P. Creti, E. Modica, G. Monforte, V. Blagio, A. Antonucci, Electrochemica Acta, vol. 45, 2000, pp 4319 – 4328.

28. G. Kokkinnidis, A. Papoutsis, D. Stoychev, A. Michelv, *Journal of Electrochemical Chemistry*, vol. 486, 2000, pp 48 – 55.
29. P. Stonehard, *Electrochemica Acta*, vol 15, 1970, pp 1853 – 1864.
30. Y. P. Gan, H. Huang, W. K. Zhang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol 17, 2007, pp 214 – 219.
31. L. A. Becerra, “La industria del etanol en México” *ECONOMÍAUnam* vol 6, Num 16, 2009, pp 82 – 98.
32. Anuario Estadístico de América Latina y El Caribe 2006.
33. K. Bergamaski, E. R. Gonzalez, F. C. Nart, “Ethanol oxidation on carbón supported” *Electrochemical Acta*, vol 53, 2008, pp 4396 – 4406.
34. C. S. Jeffrey, “Novel BN supported bi.metal catalyst for oxydehydrogenation of propane” *Chemical Engineerin Journal* 140, 2008, pp 391 – 397.
35. C. S. Jeffrey, “Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂” *Chemical Engineering Journal*, 148, 2009, pp 539 – 5345.
36. E. Wong, L. A. Alonso-Vante, N. Manzo-Robledo, “Electro-reduction of Nitrate and Nitride Ion son Carbon-Sippoorted Pt Nanoparticles” *The Electrochemical Society ECS Transactions*, 15, 2008, pp 385 – 393.
37. J. O´M Bockris, S. Srinvansan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*. Ed. McGraw Hill. N.Y. USA. (1969).
38. A. J. Appleby, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Vol 7. Ed Plenum Press. N.Y. USA. (1983)
39. N. Alonso Vante, *Electroquímica y Electrocatálisis*. e-libro,net, Vol. 1a. Buenos Aires. Argentina (2002).
40. S. A. Sheppard, S. A. Campbell, J. R. Smith, G. W. Lloyd, T. R. Ralph and F. C. Walsh, *The Analyst*, vol 123, 1998, pp. 1923 – 1929.