



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS Pt/f-NTC Y SU
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA EN LA REACCIÓN
DE REDUCCIÓN DE CO₂**

TESIS

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

PRESENTA:

ING. FRANCISCO DANIEL GUERRERO LOPEANDÍA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DR. ARTURO MANZO ROBLEDO

MÉXICO, D. F.

DICIEMBRE 2013





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 15:00 horas del día 05 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
"Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y su evaluación electroquímica en la reacción de reducción de CO₂".

Presentada por el alumno:

GUERRERO
Apellido paterno

LOPEANDÍA
Apellido materno

FRANCISCO DANIEL
Nombre(s)

Con registro:

A	1	2	0	3	8	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DR. ARTURO MANZO ROBLEDO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DRA. ELSA MIRYAM ARCE ESTRADA

DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 21 del mes de Noviembre del año **2013**, el (la) que suscribe **Francisco Daniel Guerrero Lopeandía** alumno(a) del Programa de **Maestría en Ciencias Ingeniería Metalúrgica**, con número de registro **A120380**, adscrito(a) **la sección de estudios de posgrado en investigación E.S.I.Q.I.E.** manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dr. J. R. Vargas y el Dr. Arturo Manzo Robledo** y cede los derechos del trabajo titulado **Síntesis de nanoestructuras Pt/f-NTC y su evaluación electroquímica en la reacción de reducción de CO₂**, 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 la siguiente dirección **danielswarrior@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. **Francisco Daniel Guerrero Lopeandía**
Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

A los profesores:

- Dra. Lucía Tellez Jurado
- Dra. Elsa M. Arce Estrada
- Dr. José Ortiz Landeros
- Dra. Elia Palacios Beas

Por su asesoría y grandes aportaciones al presente trabajo.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres;
a mis abuelos,
y demás familia en general;
los cuales siempre me apoyan incondicionalmente
a lo largo de la vida

“Nada puede superar la curiosidad humana”

Grisha Jaeger

CONTENIDO

Tema	Página
Resumen	1
Abstract	2
Lista de figuras	3
Lista de tablas	5
Introducción	6
Objetivos	8
1. Generalidades	9
1.1 Problemática del incremento de CO ₂	9
1.1.1 Métodos de reducción de CO ₂	11
1.1.2 Método radioquímico	12
1.1.3 Método fotoquímico	13
1.1.4 Método bioquímico	14
1.1.5 Método fotoelectroquímico	14
1.1.6 Método bioelectroquímico	16
1.1.7 Método electroquímico	17
1.2 Electrocatalizadores	18
1.3 Nanotubos de carbono	19
1.3.1 Propiedades de los NTC	21
2. Antecedentes	19
2.1 Métodos de incorporación de nano partículas sobre NTC	22
2.1.1 Intercambio Iónico	23
2.1.2 Co-precipitación	23
2.1.3 Electrólisis	24

2.1.4 Sputtering	25
2.1.5 Depósito por irradiación de electrones	25
2.1.6 Depósito por evaporación	26
2.1.7 Método de descomposición térmica	26
2.2 Materiales utilizados en la reacción de reducción de CO ₂ por vía electroquímica	27
2.3. Funcionalización de nanotubos de carbono	31
2.3.1 Funcionalización covalente	31
3. Desarrollo Experimental	33
3.1 Funcionalización de nanotubos de carbono	34
3.2 Incorporación de partículas de Pt sobre soportes de carbono	34
3.3 Caracterización estructural y morfológica	37
3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)	37
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
3.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	38
3.3.4 Espectroscopía FT-IR	38
3.3.6 Evaluación electroquímica	38
3.3.7 Preparación de la tinta para el electrodo de trabajo	39
3.3.8 Activación del electrodo	39
3.3.9 Voltametría lineal	40
3.3.10 DEMS	40
4. Resultados y discusiones	42
4.1 Funcionalización	42
4.2 Estructura de NTC	43
4.3 Activación del electrodo	44
4.4 MEB NTC	45
4.5 Reacción de reducción de CO ₂ sobre nanoestructuras Pt/NTC no-funcionalizados	46

4.6 Estructura de los nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC)	47
4.7 Activación del electrodo (Pt/f-NTC)	48
4.8 MEB f-NTC	49
4.9 Efecto del tratamiento de funcionalización de NTC	50
4.10 Reacción de reducción de CO ₂ sobre nanoestructuras Pt/f-NTC funcionalizados	51
4.11 Reducción de CO ₂ a partir de la oxidación de alcohol empleando Pt ₂₀ /f-NTC	52
4.12 Estructura de C-Vulcan	53
4.13 Activación del electrodo (Pt/C-Vulcan)	55
4.14 MEB C-Vulcan	56
4.15 Reacción de reducción de CO ₂ sobre nanoestructuras Pt/C-Vulcan	57
4.16 Reducción de CO ₂ a partir de la oxidación de alcohol empleando Pt ₂₀ /C-Vulcan	58
4.17 Comparación de nanoestructuras	60
4.18 Comparación de activación de electrodo de las nanoestructuras	61
4.19 MEB Comparación de nanoestructuras	62
4.20 Reacción de reducción de CO ₂ empleando nanoestructuras Pt/Etek	63
4.21 Comparación electroquímica de materiales utilizados y comercial	64
5. Conclusiones	65
6. Referencias	66

Resumen

En este estudio se investigó la reacción de reducción de CO₂ vía electroquímica utilizando electrocatalizadores conformados por nanotubos de carbono (NTC) y carbón vulcan, impregnados con partículas de Pt, obtenidos mediante el método de descomposición térmica. Este método consiste en la descomposición térmica de un reactivo metalorgánico en la superficie de los soportes de carbono. La descomposición es activada catalíticamente por la presencia de los grupos funcionales. En este trabajo se utilizó como reactivo metalorgánico, el acetilacetato de platino (C₁₀H₁₄O₄Pt).

Los electrocatalizadores son nanoestructuras a las que se les ha denominado: Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan. El término f-NTC se refiere a nanotubos de carbono funcionalizados. Las nanoestructuras se caracterizaron estructural, química y morfológicamente mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia FT-IR, microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en soluciones de ácido sulfúrico 0.5 M y acetato de sodio con metanol 0.5 M como electrolitos para evaluar la influencia del pH y la concentración en la reacción de reducción de CO₂. Fueron empleadas técnicas electroquímicas como voltametría cíclica (VC), voltametría lineal (VL) y DEMS, con el propósito de comprender el comportamiento de los electrocatalizadores Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan en comparación con Pt/Etek comercial la reacción de reducción de CO₂.

Los resultados indican que las partículas de Pt incorporadas sobre NTC funcionalizados constituyen un material para la reducción electroquímica de CO₂. Sin embargo su desempeño es muy cercano al que exhiben los materiales comerciales (Pt₁₀/Etek). El desempeño electroquímico de las nanoestructuras Pt/NTC en la reducción electroquímica de CO₂ está asociado al tamaño pequeño de las partículas de Pt y a su distribución uniforme sobre NTC.

Abstract

In this study the CO₂ reduction reaction was investigated using electrochemical electrocatalyst formed by carbon nanotubes (CNT) and vulcan carbon impregnated with Pt particles, obtained by the thermal decomposition method. The method involves thermal decomposition of a metal organic reagent on the surface of the carbon supports. The decomposition is catalytically activated by the presence of functional groups. This work was used as metalorganic reactive platinum acetylacetonate (C₁₀H₁₄O₄Pt).

The electrocatalysts are nanostructures which have been referred to as Pt/NTC, Pt/f-NTC and Pt/C-Vulcan. The term f-NTC refers to functionalized carbon nanotubes. The nanostructures are structural, chemical and morphologically characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) spectroscopy and X-ray photoelectron (XPS).

The electrochemical evaluation was carried out in solutions of sulfuric acid and 0.5 M sodium acetate with 0.5 M methanol as electrolytes to evaluate the influence of pH and concentration on the CO₂ reduction reaction. Were employed electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), linear voltammetry (LV) and DEMS, in order to understand the behavior of the Pt/CNT, Pt /f-CNT and Pt/C-Vulcan electrocatalyst compared to Pt/Etek trade the CO₂ reduction reaction.

The results indicate that Pt particles are incorporated on functionalized CNT material for electrochemical reduction of CO₂. However its performance is very close to commercial materials exhibiting (Pt₁₀/Etek). The electrochemical performance of the Pt/CNT nanostructures in the electrochemical reduction of CO₂ is linked to the small size of the Pt particles and their distribution over CNT.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Anomalía de la temperatura con el tiempo	8
2	Emisiones de CO ₂ causadas por actividades humanas	10
3	.Consumo de energía eléctrica en el mundo	10
4	Mecanismos de fotoelectroreducción de CO ₂ por semiconductores p-GaAs y p-InP	15
5	Nanotubos de carbono	20
6	Tipos de quiralidades en un NTC	20
7	. Deposición de MNPs sobre la superficie de NTC utilizada para producir NTC	21
8	Métodos de incorporación de nanopartículas	22
9	Diagrama esquemático de la electrólisis utilizada para producir NTC	25
10	Etapas del proceso de descomposición térmica	27
11	Diferentes tipos de funcionalización de nanotubos de carbono	33
12	Grupos funcionales	34
13	Diagrama experimental	35
14	Diagrama del reactor donde se lleva a cabo el método de descomposición térmica	37
15.	Celda electroquímica de tres electrodos	43
16.	Espectros FT-IR de los NTC	45
17	Patrones de DRX de NTC no funcionalizados	46
18	Voltametría cíclica de la activación del electrodo Pt ₅ /NTC, Pt ₁₀ /NTC y Pt ₂₀ /NTC no-funcionalizados	47
19	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt ₅ /NTC, Pt ₁₀ /NTC y Pt ₂₀ /NTC no-funcionalizados	48
20	Reacción de reducción de CO ₂ para Pt ₁₀ /NTC no-funcionalizados	49

21	Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt ₅ /f-NTC, Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₂₀ /f-NTC funcionalizados	50
22	Voltametría cíclica de la activación del electrodo para Pt ₅ /f-NTC, Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₂₀ /f-NTC	51
23	. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt ₅ /f-NTC, Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₂₀ /f-NTC	52
24	Imágenes de MEB a) NTC no funcionalizados, b) NTC funcionalizados	53
25	Reacción de reducción de CO ₂ para Pt ₅ /f-NTC Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₂₀ /f-NTC no-funcionalizados	54
26	Características <i>i-E</i> para los ciclos de Pt ₂₀ /f-NTC	55
27	Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt ₅ /C-Vulcan, Pt ₁₀ / C-Vulcan y Pt ₂₀ / C-Vulcan	57
28	VC de la activación del electrodo para las nanoestructuras Pt ₅ /C-Vulcan, Pt ₁₀ / C-Vulcan y Pt ₂₀ / C-Vulcan	58
29	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt ₅ /C-Vulcan, Pt ₁₀ / C-Vulcan y Pt ₂₀ / C-Vulcan	59
30	Reacción de reducción de CO ₂ para Pt ₅ /C-Vulcan, Pt ₁₀ / C-Vulcan y Pt ₂₀ / C-Vulcan	60
31	Características <i>i-E</i> para los ciclos de Pt ₂₀ /f-NTC	61
32	Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt/Etek, Pt/C-Vulcan, Pt/f-NTC y Pt/f-NTC	63
33	Comparación de activaciones de Pt ₁₀ /NTC, Pt ₁₀ /f-NTC, Pt ₁₀ /C-Vulcan y Pt ₁₀ /Etek	64
34	Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt ₁₀ /NTC, Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₁₀ /C-Vulcan y Pt ₁₀ / Etek	65
35	Reacción de reducción de CO ₂ para Pt ₁₀ /Etek	66
36	VL de reducción de CO ₂ comparativa de Pt ₁₀ /NTC, Pt ₁₀ /f-NTC y Pt ₁₀ /C-Vulcan y Pt ₁₀ /Etek a 20 minutos de burbujeo	67

LISTA DE TABLAS

Figura	Descripción	Página
1	Materiales utilizados para la reducción vía electroquímica de CO ₂	31
2	Condiciones de descomposición térmica	37
3	Nomenclatura y % en peso de las nanoestructuras	37
4	Contenido de elementos en NTC funcionalizados	51
5	Contenido de elementos en NTC no-funcionalizados	51

Introducción

Uno de los aspectos más sobresalientes de la problemática ambiental actual está relacionado con el calentamiento global. Los cambios climáticos que ha estado sufriendo el planeta en años recientes están ligados fuertemente a la emisión de los gases de efecto invernadero, principalmente el CO₂. La contaminación del aire proviene de dos fuentes principales, las naturales y las debidas a las actividades humanas, definidas como fuentes antropogénicas. Hoy se sabe que estas últimas producen la mayor cantidad del CO₂ que se emite a la atmósfera. Según un estudio reciente, las emisiones de CO₂ aumentaron 2.2 % solo en el año 2012, el mundo y alcanzaron un nuevo récord de 35 mil millones de toneladas debido al creciente consumo de carbón. Este dato es significativo cuando se considera que las emisiones de CO₂ en todo el mundo aumentaron 600% de principios del siglo pasado a la actualidad.[1]

Los intentos por remediar la problemática atmosférica han llevado a proponer sistemas que trabajen con mayor eficiencia para reducir las emisiones de CO₂ o sistemas que involucren fuentes de energía renovable que no generen dicho gas. A lo largo de los años también han sido propuestas diversas formas de reducción de CO₂, con el fin de obtener productos de interés comercial [2,3]. El hecho de utilizar CO₂ como posible fuente de carbono para la generación de productos con cierta capacidad energética (combustibles) es un aspecto prometedor [3]. Los métodos para la reducción de CO₂ reportados en la literatura son: radioquímico, fotoquímico, bioquímico, fotoelectroquímico, bioelectroquímico y electroquímico [4-40]. En particular la reacción de reducción de CO₂ vía electroquímica es una alternativa económicamente rentable, además de que los productos posibles van acorde con las tecnologías de almacenamiento de energía renovable. En diversos estudios el platino ha sobresalido por su alta capacidad catalítica en la reducción de CO₂. También se han utilizado como fase activa cobalto, níquel, hierro, Co-tetra-3aminophenilporfirina, estaño, plomo, y como fase soporte carbón Etek, carbón vulcan y estaño [41-46].

El uso de materiales nanoestructurados se ha incrementado actualmente, debido a que las propiedades de estos materiales difieren de manera importante respecto al material masivo. Propiedades tales como tamaño y distribución de partícula brindan a dichas nanoestructuras un carácter catalítico particular para las reacciones electroquímicas. [41].

Recientemente se han utilizado NTC en combinación con las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas metálicas. Estos materiales nanoestructurados han tomado un gran interés para aplicaciones en campos muy específicos de la nanotecnología, tales como sensores moleculares, celdas solares, celdas de combustible, almacenamiento de hidrógeno, sensores de gases, biosensores y aplicaciones electrocatalíticas. [79].

Dentro de las técnicas para incorporar partículas metálicas sobre NTC, se encuentra el método de descomposición térmica. Este método ha reportado alta dispersión de las partículas metálicas y tamaños de partícula menores a 2.5 nm [61]. Estas características lo hacen especial al compararlo con otras técnicas de incorporación de partículas.

Objetivos

Debido a lo anterior en esta investigación se propone lo siguiente:

- I. Explorar el método de descomposición térmica para sintetizar electrocatalizadores Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan.
- II. Evaluar el desempeño electroquímico de los Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan en la reacción de reducción de CO₂.
- III. Relacionar las características estructurales y morfológicas del electrocatalizadores Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan con su desempeño electroquímico.

1. Generalidades

1.1 Problemática del incremento de CO₂ en la atmósfera terrestre

El calentamiento global se refiere al incremento de la temperatura en la atmósfera terrestre y en los océanos. El incremento de la temperatura global se muestra en la Figura 1 [62]. Este ha hecho que el nivel del mar ascienda debido al deshielo de los polos terrestre, y el cambio se ve reflejado en el patrón de las precipitaciones en algunas regiones del planeta. Por otro lado, también las zonas cálidas se han ampliado [63]. Otros eventos ocasionados por este problema han sido los largos periodos de tiempo de intenso calor y sequias prolongadas que se han presentado en los últimos años.

El calentamiento del sistema climático es inequívoco. Los científicos han determinado que el 90% de este fenómeno es causado por la creciente concentración de gases de efecto invernadero producido por las actividades humanas y la deforestación, así como la quema de combustibles fósiles [64-67].

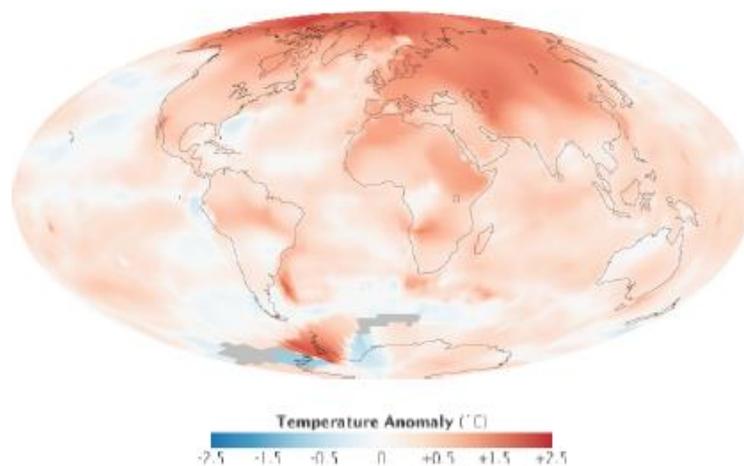


Figura 1. Promedio de 10 años (2000-2009) cambio de la temperatura respecto a la media 1951-1980 [62].

Uno de los principales componentes de los gases de efecto invernadero es el CO₂ y la liberación del mismo a la atmósfera es debida a diversos factores, entre los que destacan el uso del petróleo, carbono y gas natural. La Figura 2 da muestra de las emisiones de CO₂ con respecto al tiempo, destacando que desde principios del siglo pasado se dio un brinco abrupto en las emisiones de este gas contaminante. [1-3]

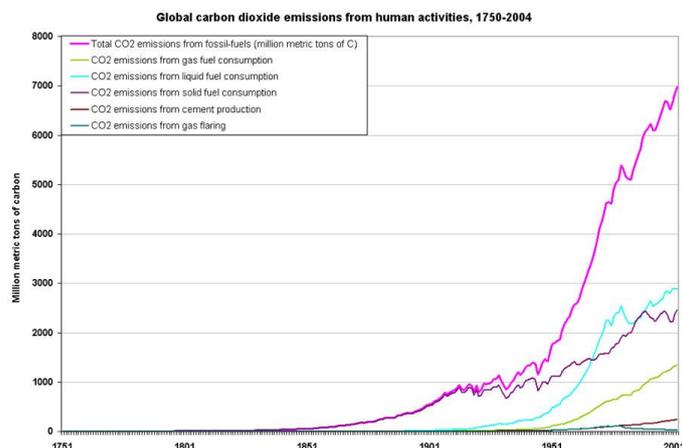


Figura 2. Emisiones de CO₂ causadas por actividades humanas

Debido a las actividades humanas y el desarrollo tecnológico, el consumo energético se ha visto incrementado desde el advenimiento de la revolución industrial, y este ha crecido de forma continua. La Figura 3 muestra el incremento de consumo de electricidad respecto al tiempo. Donde se puede observar los requerimientos energéticos por región, destacando que los países desarrollados tienen un consumo mayor de energía. [1]

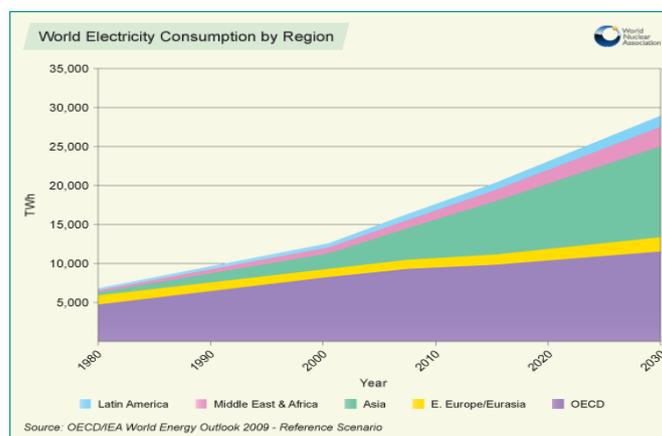


Figura 3. Consumo de energía eléctrica en el mundo

Para resolver la problemática ocasionada por el CO₂, se ha propuesto aumentar la eficiencia de procesos que lo producen, así como la opción de trabajar energías renovables que no emitan CO₂ durante su funcionamiento, como la eólica, hidráulica, solar y nuclear. El problema de las energías alternas surge cuando no son capaces de responder totalmente a la demanda energética en tiempo y espacio requerido. [68]

El CO₂ representa una fuente potencial de materia prima con suficiente carbón para la producción de productos químicos y combustibles [69]. Esto podría ser una de las claves para completar las fuentes de suministro de energía y frenar el calentamiento global, ya que el CO₂ desprendido por la quema de combustibles fósiles puede ser reutilizado de acuerdo al esquema de reacción simplificado en la ecuación (1.1) [70].



Uno de los aspectos más prometedores de la electro reducción de CO₂ es la obtención de combustibles (C₂H₄ y CH₄) debido a que actualmente se cuenta con la infraestructura energética de almacenamiento y esto proporciona una ventaja significativa al competir con otros métodos de producción de energéticos [71].

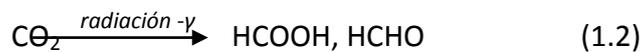
1.1.1 Métodos de reducción de CO₂

A lo largo de los años se han propuesto diversas formas de reducción de CO₂, con el fin de obtener productos de interés comercial [2,3]. pensando en que dicho compuesto pueda ser utilizado como posible fuente de carbono para la generación de productos con cierta capacidad energética [3]. Los métodos para la reducción de CO₂ reportados en la literatura se describen brevemente en las siguientes secciones.

1.1.2 Método radioquímico

La radioquímica utiliza técnicas basadas en la radioactividad donde por medio de isotopos radioactivos se determina el mecanismo de las reacciones químicas estudiando el gradiente de decaimiento de los reactivos, productos o intermediarios en una reacción. Las radiaciones que son ocupadas en esta técnica son alfa, beta y gamma. El orden de penetración dentro de los materiales es $\alpha < \beta < \gamma$. Sin embargo, su poder ionizante es inverso a la penetración de las mismas.

Diversas investigaciones se han dirigido hacia el análisis de este método. Boyd et al. [4] han discutido los aspectos generales de la excitación de la radiación química del CO_2 . Getoff et al. [5] realizaron el primer reporte de radioquímica de reducción de CO_2 en medio acuoso, usando radiación- γ (frecuencias cercanas a 10^{19} Hz y cerca de 100 KeV [6]), la reacción se encuentra expresada en la ecuación (1.2).



Voss et al., [7,8] discuten en sus resultados el futuro rol de la energía nuclear y sus fuentes alternativas con respecto al cambio climático y la problemática del CO_2 . Kamissaro et al., [9] calculan el estado estacionario de concentración de los productos en radiólisis de CO_2 por fragmentos de fisión nuclear.

Investigaciones recientes se han llevado a cabo por Norihiko Fujita et al., sobre la reducción de CO_2 y están relacionados con el uso de ^{20}Co (rayos gamma) en presencia de soluciones que contienen iones ferrosos y polvo de hierro con el fin de obtener combustibles. Los parámetros que se han medido para la reducción de CO_2 son la tasa de dosis de radiación, radiación total y cantidad de polvo e ion ferroso en la solución [10].

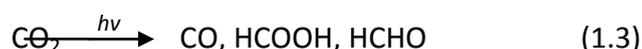
1.1.3 Método fotoquímico

Los estudios fotoquímicos permiten el análisis por medio de la absorción de energía en los átomos o moléculas involucrados dentro de las reacciones, abarcando cierta parte del espectro electromagnético. La luz proveniente del sol es un tipo de radiación electromagnética estudiada dentro del intervalo que abarca este método. La ley en la cual se basa el estudio fotoquímico es la ley de Grotthus-Draper, en la que se afirma que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que una reacción fotoquímica tenga lugar. Por cada fotón de luz absorbido en un sistema, no más de una molécula se activará para una reacción fotoquímica; a esto se le define como rendimiento cuántico.

Todas las reacciones químicas se llevan a cabo cuando se proporciona la “energía de activación” necesaria, siguiendo el principio anterior, la luz solar es una fuente para proporcionar energía [11].

La fotoquímica se basa en el estudio de algunas regiones claves del espectro electromagnético. Por lo regular para estos estudios se utilizan la región de luz visible (400-700 nm), ultravioleta (100-400 nm), infrarrojo cercano (700-1000 nm) e infrarrojo lejano (15-1000 μm) [12].

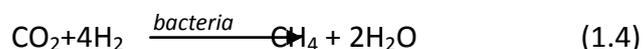
Para el caso de la reducción de CO_2 los productos que se muestran en la ecuación (1.3) son posibles en un medio acuoso [13,14].



Existen métodos más recientes que están siendo analizados por varios expertos sobre este tema. Cho-ching Lo et al., [15] han realizado experimentos generando hidrógeno mediante catalizadores de TiO_2 y ZrO_2 . Posteriormente se hidrogena al CO_2 por una reacción fotoquímica en presencia de luz ultravioleta obteniendo hasta CH_4 como producto.

1.1.3 Método bioquímico

Los procesos bioquímicos estudian diferentes sistemas que involucran mecanismos vivos y los procesos de la vida, pero no limitado a la materia viva. El hecho de controlar los procesos biológicos y el flujo químico de energía da a esta ciencia una importante complejidad. En el caso de la reducción de CO₂ se utiliza la bacteria *Methanobacterium thermoautotrophicum*, la cual puede ser inmovilizada sobre un lecho o dentro de fibras huecas. Para este tipo de reacción (1.4) la alimentación estequiométrica de la misma alcanza un rendimiento del 80% con respecto al teórico [16,17].



Se obtiene como resultado 3-phosphoglycerate (3-PGA), que sirve de alimento para algunas algas y plantas, este compuesto es obtenido por reacciones bioenzimáticas que involucran al CO₂ [18].

1.1.5 Método fotoelectroquímico

La fotoelectroquímica es un subcampo de estudio de la fisicoquímica relacionada con la interacción de la luz en sistemas electroquímicos. En este caso la luz está involucrada en el suministro de energía siendo la principal causante de las reacciones redox.

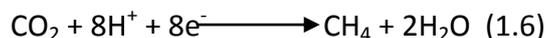
Los semiconductores forman parte fundamental de los sistemas del método fotoquímico y generalmente tienen conductividad eléctrica entre la de un metal y la de un aislante. Este tipo de materiales tienen una banda de nivel de energía donde no existen estados electrónicos porque esta banda separa a la de valencia y a la de conducción. A la banda estrecha de separación donde los estados electrónicos están ausentes se le conoce como banda de semiconducción y proporciona la propiedad de absorción óptica en la cual la energía proporcionada por la luz es absorbida.

1.1.6 Método bioelectroquímico

Los sistemas bioelectroquímicos (BES) se han investigado recientemente como una propuesta de tecnología sostenible para la generación de energía a partir de residuos. En estos sistemas las bacterias interactúan con los electrodos de estado sólido mediante el intercambio de electrones, ya sea directamente o a través de medidores redox [23-25]. El sistema más ampliamente investigado es la celda de combustible microbiana (MFC), en las que los microorganismos oxidan la materia orgánica de las aguas residuales mediante un ánodo de estado sólido como terminal acceptor de electrones. Los electrones fluyen del ánodo al cátodo a través de un cable conductor externo generando corriente, mientras que los protones (también producidos por la oxidación de materia orgánica) se difunden al cátodo por medio de una membrana de intercambio protónico. En el compartimiento del cátodo, electrones y protones reaccionan con el oxígeno del aire para formar agua. El potencial anódico de este tipo de celdas depende fuertemente de la energía libre del sustrato y el metabolismo bacteriano implicado en la oxidación del sustrato orgánico. Al eliminar el oxígeno del compartimiento catódico, los electrones liberados por las bacterias pueden combinarse con los protones para generar gas hidrógeno. Esta modificación de MFC se denomina celda de electrolisis microbiana (MEC) y necesita un pequeño voltaje externo de 0.114 V para hacer la reacción termodinámicamente posible [26-29].

Actualmente, uno de los principales inconvenientes de BES y MEC en particular, es el requerimiento de materiales costosos. La elección de platino en el MEC se debe a su excelente actividad electrocatalítica hacia la evolución de hidrogeno, a pesar de que su rendimiento se ve afectado de forma negativa por diversos componentes, a menudo presentes en los flujos de residuos. La necesidad de cátodos económicos y más sostenibles, que se emplean para la generación de bioenergía en el BES, ha impulsado la investigación en el desarrollo de catalizadores de cátodos alternativos, tales como biocátodos microbianos [22].

Recientemente, biocátodos microbianos se están explorando también para otras aplicaciones, tales como la reducción biológica de nitrato en gas nitrógeno [30]. Otra posible aplicación de estos cátodos podría ser la reducción electroquímica del CO₂ a CH₄ [31] de acuerdo con la reacción 1.6

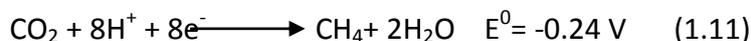
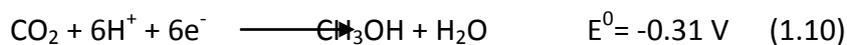
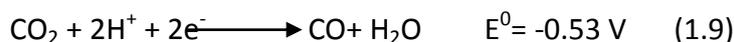


Como se ha visto, estos métodos están relacionados únicamente con temas como la celda de transporte electrón-protón, el potencial que existe en la membrana celular y las reacciones enzimáticas redox de los electrodos [32]. Otro posible sistema para la reducción de CO₂ se propone en la ecuación 1.7 dando como producto ácido isocítrico por medio del uso de una enzima.



1.1.7 Método electroquímico

Algunas reacciones de reducción de CO₂ posibles por esta vía han sido reportadas en la literatura según las ecuaciones (1.8-1.11)



La reducción electroquímica se ha propuesto como un proceso simple para la conversión del CO₂ [33-36]. Recientemente, varios investigadores han estudiado esta reacción de reducción usando diferentes electrodos metálicos y solventes orgánicos apróticos, debido a que disuelven mucho mejor el CO₂ que el agua [37-39].

A pesar de que se han propuesto muchas posibilidades para reducir el CO₂ en diferentes sectores energéticos, la vía electroquímica muestra una mejor opción ya que los productos obtenidos son compatibles con la infraestructura existente y tiene una alta densidad de energía positiva [40]. Así mismo, la técnica electroquímica permite llevar a cabo procesos sencillos y económicos comparada con otros métodos.

1.2 Electrocatalizadores

La catálisis se ha aplicado en química para designar el aumento o disminución de la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La catálisis puede resultar de aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, por lo que se hace la distinción entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. El uso de este concepto se extendió a los sistemas que conforman una interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos sea denominada electrocatálisis.

Este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros como potencial aplicado al electrodo, concentración, convección forzada, temperatura y la naturaleza del catalizador en turno, entre otros. Bajo este contexto, la electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). Esto demuestra claramente que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas reacciones a nivel industrial. Existen tres parámetros que determinan la eficiencia de un catalizador: la actividad, la selectividad y la estabilidad.

La actividad determina en cuántos órdenes de magnitud puede un catalizador incrementar la velocidad de una reacción. Se habla de una fase activa que entra en contacto con los reactivos. Para que esto ocurra el catalizador debe estar altamente

disperso para maximizar el área de contacto con los reactivos. Usualmente se usa un material de soporte para el catalizador para obtener una máxima dispersión. Aunque un material es suficientemente activo, su actividad es mejorada en presencia de otra sustancia, llamada promotor.

La selectividad implica que un catalizador es capaz de llevar a cabo una reacción a productos determinados, ya que normalmente existen otros mecanismos de reacción que pueden llevar a productos secundarios. El catalizador puede beneficiar una determinada ruta en dicho mecanismo: catalizador selectivo. La estabilidad determina la vida útil de un catalizador en las condiciones de reacción. Las maneras en que un catalizador pierde actividad pueden ser diversas, pero las más comunes son el desgaste químico-mecánico (corrosión) o la adsorción de impurezas y venenos que son compuestos que suprimen la actividad catalítica.

1.3. Nanotubos de carbono (NTC)

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

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito [72].

Los nanotubos de carbono pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser de monocapa (SWCNTs) o multipared (MWCNTs), como se muestra en la Figura 5.

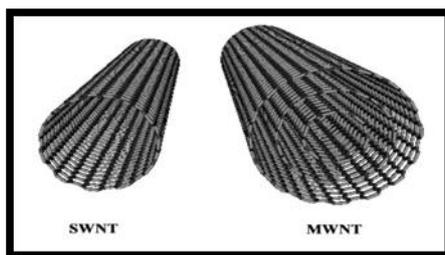


Figura 5. Nanotubos de carbono [72]

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

En estas estructuras más complejas, los NTC de pared simple forman los NTC de multipared y pueden tener diferentes longitudes y quiralidades (Figura 6). La longitud de los NTC de multipared es de decenas de nanómetros.

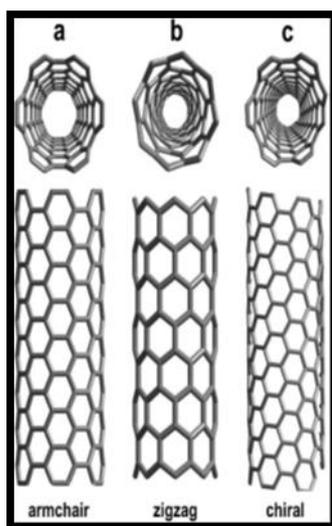


Figura 6. Tipos de quiralidades en un NTC (a) armchair (b) zigzag y (c) chiral [72]

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

1.3.1. Propiedades de los NTC

Las peculiares propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono (NTC) son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas. La conductividad eléctrica de los NTC es destacable, y se estima en 10^9 A/cm². La conductividad eléctrica de los NTC se incrementa con la deposición de metales nobles en la superficie de los mismos, así como también su alta área superficial [73].

1.4. Incorporación de nanopartículas sobre la superficie de los NTC

Los NTC es un material versátil que exhiben diferentes propiedades que dan lugar a respuestas alternativas para diferentes requerimientos [74], aunado a las excepcionales propiedades únicas que poseen las nanopartículas metálicas (NPMs) hace que la combinación de propiedades de estos compuestos lleve a un nuevo tipo de material con características específicas aplicables a dispositivos sensoriales, catálisis heterogénea, celdas de combustible y electrocatálisis, almacenamiento de gases, biosensores, etc. (Figura 7).

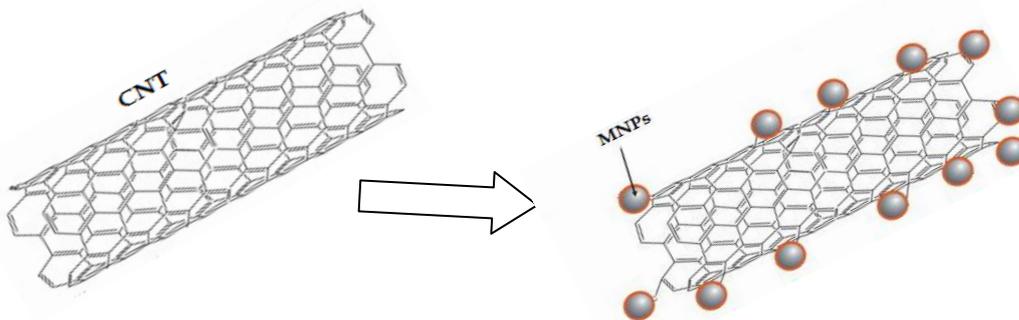


Figura 7. Incorporación de MNPs sobre la superficie de NTC

2. Antecedentes

2.1 Métodos de incorporación de nano partículas sobre NTC

Numerosos métodos de síntesis han sido desarrollados para la incorporación de nanopartículas sobre NTC, cada uno de ellos provee de diferentes grados de control en el tamaño y distribución de las MNPs sobre la superficie de los NTC. Estos métodos pueden dividirse en dos categorías: método químicos; intercambio iónico, co-precipitación, electrólisis, deposición química de vapor (CVD) dentro de este se encuentra una innovación llamada método de descomposición térmica, y métodos físicos; sputtering, depósito por irradiación de electrones, depósito por evaporación y el método de descomposición térmica (Figura 8)

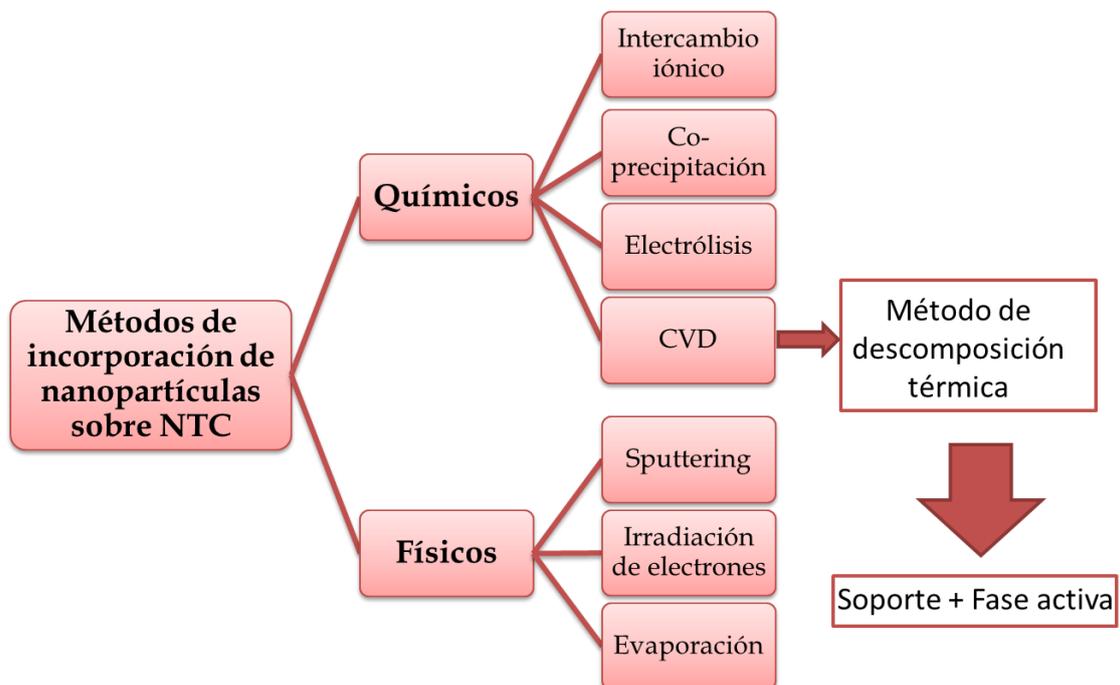


Figura 8. Métodos de incorporación de nanopartículas

2.1.1 Intercambio Iónico

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

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

2.1.2 Co-precipitación

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

La naturaleza de sales y/o álcalis dependen principalmente de costos, la solubilidad del solvente (agua) y lo más importante, la imposibilidad de introducción de componentes que causen efectos negativos en el catalizador.

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

Al usar este método deben ser controladas muchas variables como son: el mezclado eficiente, el procedimiento y el orden para agregar las diferentes soluciones, la temperatura, el tiempo de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado.

2.1.3 Electrólisis

Por inmersión de electrodos de grafito en cloruro de litio fundido en atmósfera de Ar y aplicando un voltaje entre los electrodos, se pueden obtener MWCNTs con rendimientos de 20-40%. Después de la electrólisis el equipo se enfría y los materiales carbonáceos se separan disolviendo la sal iónica en agua destilada. Después de filtrar, en los sólidos se encuentran los NTC y otras nanoestructuras. A pesar de que es una técnica no costosa, no es muy utilizada debido a la dificultad para controlar el rendimiento y las dimensiones de los nanotubos (Figura 9). Además, por este método no es posible obtener SWCNTs.

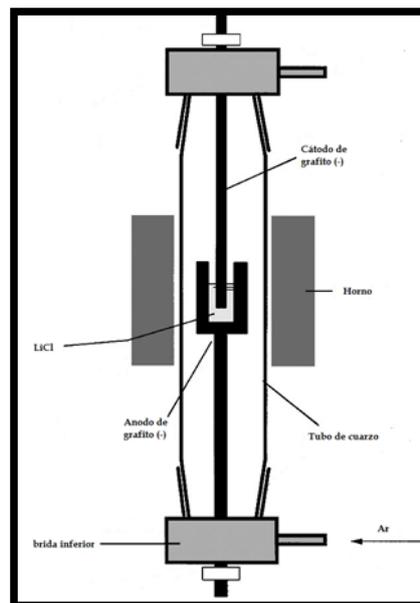


Figura 9. Diagrama esquemático de la electrólisis utilizada para producir NTC

2.1.4 Sputtering

La deposición por Sputtering es un método eficiente para la impregnación de nanopartículas sobre NTC, usando este método, nanopartículas metálicas de tamaño uniforme pueden ser convenientemente depositadas sobre la superficie de las paredes externas de los NTC haciendo una selección adecuada de los cátodos metálicos, controlando la corriente y el tiempo de exposición de la muestra. Uno de los trabajos representativos es el de Roy et. al., en el cual fueron depositadas NPs de Pt con un tamaño entre 3-5 nm de manera uniforme sobre la superficie de NTC verticalmente alineados por el método de sputtering.

2.1.5 Depósito por irradiación de electrones

Comparando con los métodos químicos, este método tiene la ventaja de permitir una reducción y nucleación homogénea, lo cual permite la dispersión de pequeñas MNPs de tamaños de entre 2.5 y 4 nm, esto fue reportado por Wang et. al., donde la superficie de NTC fueron impregnadas sucesivamente por el método de irradiación γ , se obtuvieron nanomateriales MNPs/NTC con nanopartículas de Pt que mostraron buenas propiedades electrocatalíticas como material catódico en una membrana de intercambio en una celda de combustible. Por otra parte, nanopartículas de Pd fueron dispersadas uniformemente sobre la superficie de NTC por irradiación de electrones en un rango de 1-3 nm, obteniéndose nanohíbridos con buenas propiedades electrocatalíticas.

2.1.6 Depósito por evaporación

Entre estos métodos se incluye la deposición por evaporación térmica y la deposición por evaporación de haz de electrones. Estos métodos tienen las ventajas de controlar el tamaño de las nanopartículas metálicas sobre la superficie de los NTC variando la temperatura de evaporación y el tiempo de deposición. Uno de los trabajos más representativos de la deposición por evaporación realizado por Gingery et. al., muestra la fabricación de un nanomaterial MNPs/NTC con Au en donde el tamaño de las partículas de Au puede ser ajustado fácilmente en el rango de 4 a 150 nm.

2.1.7 Método de descomposición térmica

El método consiste en la descomposición térmica de un reactivo metalorgánico en la superficie de los soportes de carbono. La descomposición es activada catalíticamente por la presencia de los grupos funcionales. En este trabajo se utilizó como reactivo metalorgánico, el acetilacetonato de platino ($C_{10}H_{14}O_4Pt$). El método de descomposición térmica a diferencia de la técnica convencional de CVD es que durante el proceso el equipo tiene una membrana de vidrio porosa (Figura 10).

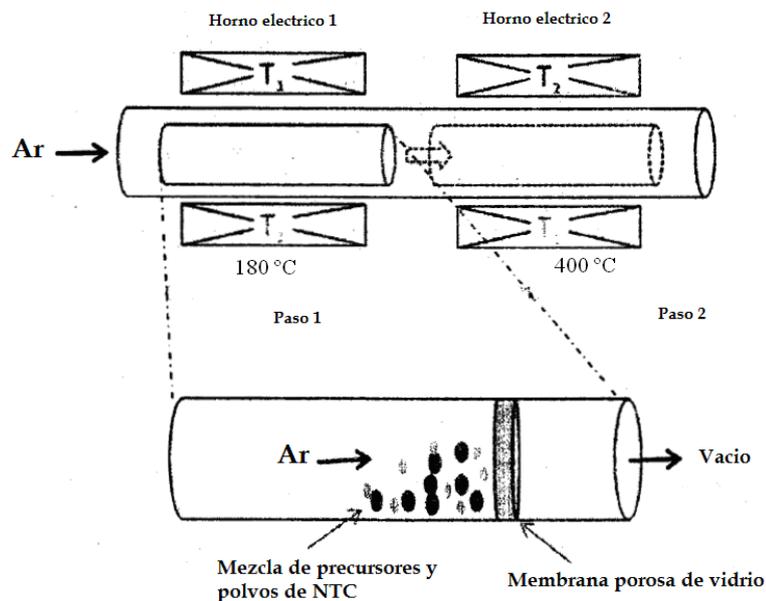


Figura 10. Etapas del método de descomposición térmica

En general, la morfología y estructura del depósito dependen de diferentes variables que ocurren en el proceso IFV, como son: las reacciones, velocidad del depósito, transporte de masa, temperatura de depósito y presión.

2.2 Materiales utilizados en la reacción de reducción de CO₂ por vía electroquímica

Actualmente se ha utilizado una diversidad de materiales para la reducción electroquímica de CO₂, aunque predomina el uso del carbono (como soporte) debido a su resistencia química y como fase activa materiales metálicos por su alta conductividad eléctrica y actividad catalítica.

La reducción electroquímica de CO₂ se ha reportado sobre electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas basadas en Pt (Pt 10%wt., Pt 40%wt. Etek y Pt-Cu 13% wt.)[41]. Soluciones de acetato de sodio y alcoholes (metanol y etanol) fueron utilizadas como electrolito. Los resultados obtenidos muestran que la reducción de CO₂ se lleva a cabo en un potencial de -0.7 V/SCE durante el barrido catódico. Además la HER (Hydrogen Evolution Reaction) tiene lugar a potenciales más negativos. La reacción de oxidación de alcoholes comprueba la electroreducción de CO₂.

Ramírez, G. et. al. emplearon un electrodo de carbón vítreo modificado con cobalto(II)-tetrabenzoporfirina como capas adsorbidas [42]. Sobre esta superficie, una primera capa de porfirinas fue anclada por piridina. El electrodo modificado con capas adsorbidas físicamente de porfirinas no muestra reacción catalítica hacia la electrorreducción de CO₂. Sin embargo, el electrodo supramolecular es muy estable y muestra una respuesta catalítica alta.

En otra investigación se empleó un reactor de lecho fijo para la reducción electroquímica del CO₂ con electrodos con gránulos de estaño a alta presión. Obteniendo como resultado ácido fórmico al final de la electroreducción. La máxima eficiencia Faradaica del producto se encontró del 91% en -1,9 V/SCE (electrodo de calomel saturado). [43]

MacHunda, R.L. et. al. Utilizaron electrodos de difusión de gas electrolíticamente modificados en la superficie con plomo para producir principalmente ácido fórmico como resultado de la reacción [44]. Esto viene acompañado de cambios morfológicos y cristalinos del catalizador, estos cambios se aprecian por las técnicas de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Por otra parte M. Isaacs et. al. Evaluaron la reducción electroquímica de CO₂, empleando electrodos de carbono vítreo modificados con polímeros o bien M-tetrakis aminophthalocianines (M = Co, Ni, Fe) o con una ligadura libre de polímero, en un electrólito acuoso [45]. Los productos de reacción dependen del ion central: para el co-polímero, el producto de reacción únicamente fue ácido fórmico; para níquel fue ácido fórmico y formaldehído, mientras que por hierro se detectaron H₂ y formaldehído. Los experimentos arrojaron, que en el caso de co-polímero, el Co (I) es el sitio activo de la electrocatálisis pero el centro de cobalto y la ligadura, no son suficientes para promover la reducción del dióxido de carbono y es necesario un sobre potencial extra. En el caso del polímero de níquel, la reacción tiene lugar al mismo potencial y no es necesario aplicar más potencial. Los experimentos mostraron que el centro metálico afecta a la cinética de polimerización y la morfología del polímero. Por otro lado, la naturaleza química del centro metálico del catalizador es el factor más importante en la reducción electroquímica de CO₂ y los productos implicados

Riquelme, M.A. et. al. evaluaron la reducción electrocatalítica CO₂ en medios acuosos sobre electrodos de carbono vítreo recubiertos con polímero Co-tetra-3-aminofenylporfyrina [46]. El electrodo con el complejo polimérico modificado cataliza la reducción de dióxido de carbono a monóxido de carbono y ácido fórmico. El sistema monomérico no cataliza la reducción probablemente debido a que no es estable. El polímero, en cambio, presenta una mayor actividad a potenciales menores y pierde su actividad sólo después de más de cuatro horas de electrólisis a potencial constante. El par redox responsable de la catálisis es Co (II) / Co (I).

Existen estudios donde utilizan enzimas (CODH) como lo explican Hene A. Hasen et. al. [47] donde evalúan sus propiedades y comportamiento en la reducción electroquímica de CO₂ a CO comparándolas con metales elementales de baja actividad catalítica en solución acuosa y explicando por qué Cu, Ag y Au tienen mejor desempeño electroquímico. También el comportamiento de la enzima CODH y concluyen que esta funciona considerablemente mejor.

Montoya. J.H et. al. [48] Presentan un electrodo de Cu con un acoplamiento carbono-carbono en su superficie determinado las barreras cinéticas a la formación de un enlace CC entre adsorbatos derivados de CO. Y con sus resultados explican cómo cobre puede catalizar la producción de hidrocarburos y compuestos oxigenados en el entorno electroquímico. A pesar de producir productos de carbono un solo átomo en la catálisis en fase gaseosa, y cómo los enlaces C-C se pueden formar a temperatura ambiente en el entorno electroquímico.

Un estudio plantea una electro reducción de CO₂ directa como lo plantean Reis Machado A.S. [49] se centran en estudios de voltametría utilizando electrodos funcionalizados para la conversión electroquímica de CO₂. Utilizan electrodos de Ni modificados con electrodeósitos de rutenio/cobre. Los experimentos de voltametría indican que electroreducción CO₂ sigue un mecanismo de tipo níquel en el que ésta reacción electroquímica se produce de forma simultánea y en competencia con la evolución de hidrógeno.

Estudios recientes de Hua-Zhang Zhao et. al. [50] manejan el uso de NTC químico porfirina de hierro, esta fue adsorbida en los nanotubos de carbono de pared múltiple. El material fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia ultravioleta y visible. Utilizando las técnicas de voltametría cíclica y electrólisis de CO₂. Los electrodos mostraron un potencial catódico menos negativa y mayor velocidad de reacción que los electrodos modificados sólo con porfirina de hierro o nano-tubos de carbono.

La Tabla 1 resume los materiales utilizados en la electroreducción de CO₂. Los metales que más se han usado como fase activa son: Cobalto, Níquel, Hierro, Estaño, Plomo, Platino y Platino-Cobre; y como material soporte: Carbón vítreo, Estaño, Carbón Vulcan y Carbón Etek [41-50].

Tabla 1. Materiales utilizados para la reducción vía electroquímica de CO₂.

Materiales soporte	Fase activa	Referencia
Vulcan Etek Vulcan	Pt (10%) Pt (40%) Pt-Cu (13%)	[41] tesis licenciatura ESQIE – IPN 2012
Carbon vitreo	Co, Ni, Fe, Polimero Co-tetra-3- aminophenilporfirina	[42,45,46] Department of Chemistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756, South Korea Chan Kang
Estaño	Sn	[43] Mersin University, Department of Chemistry, 33342 Mersin, Turkey
Electrodos de difusión de gas	Pb	[44] Electrochemical Reaction and Technology Laboratory (ERTL), Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Wangju 500-712, South Korea
Ni-Fe	Cu, Ag, Au y CODH	[47] Centre for interface Science and catalysis, Department of chemical engineering Stanford University, Stanford, California, United States .
Cu	Acoplamiento C-C	[48] SUNCAT Center for Interface Science and Catalysis, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, United States
Ni	Ru-Cu	[49] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Fuel Cells and Hydrogen Unit Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal
NTC	Porfirina de Hierro	[50] Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Por lo cual en el presente trabajo se plantea el uso de NTC y Pt a distintos contenidos nominales ya que en la literatura no se han utilizado estos materiales en conjunto, y

resultan bueno en otras reacciones electroquímicas de alta importancia como la reacción de reducción de nitratos y reducción de oxígeno [79]

2.3. Funcionalización de nanotubos de carbono

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

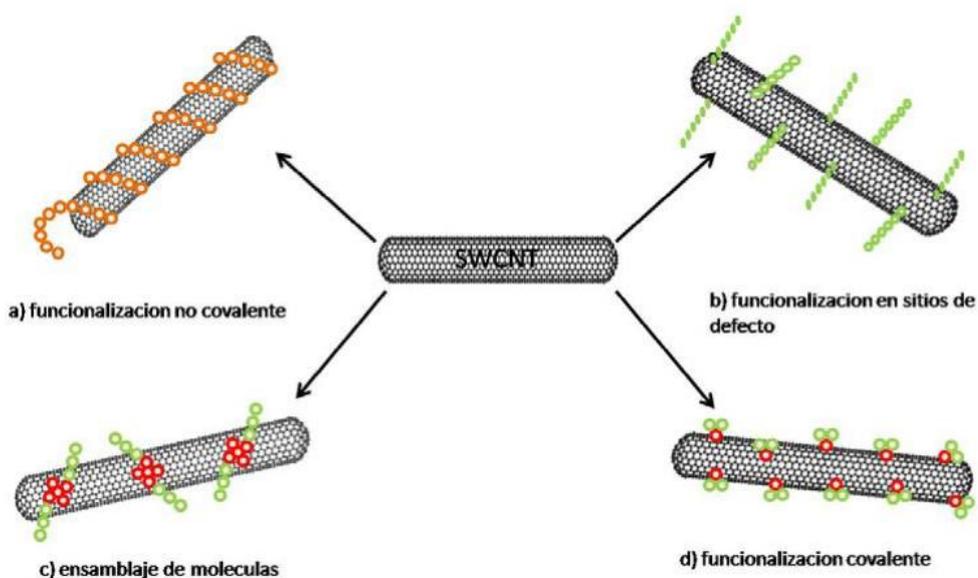


Figura 11. Diferentes tipos de funcionalización de nanotubos de carbono

Para llevar a cabo lo anterior, se han empleado diversas técnicas las cuales pueden agruparse en dos categorías: funcionalización no-covalente y covalente (Tsang, 1997; Dai, 2002; Hirsch, 2005) como se ilustra en la Figura 11.

2.3.1 Funcionalización covalente

La incorporación de grupos funcionales covalentemente unidos a la superficie de los nanotubos de carbono ha permitido incrementar la afinidad de este tipo de nanoestructuras con otros materiales, ya que, una vez incorporado el grupo funcional, es susceptible de ser transformado en otro grupo funcional a través de subsecuentes reacciones químicas (derivación química) (Sun, 2002). Hasta el momento, ha sido difícil

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

Por otro lado, se ha demostrado que para formar un enlace covalente se requiere la ruptura de enlaces en las paredes de los nanotubos bajo condiciones de reacción drásticas como las empleadas en la purificación mediante ácidos concentrados.

Lo anterior puede causar un daño permanente en las paredes del nanotubo y disminuir su desempeño en las aplicaciones en que sean empleados. La funcionalización covalente de nanotubos de carbono ha permitido formar una variedad de grupos funcionales, a través de reacciones de derivación un grupo funcional de tipo ácido carboxílico (-COOH) puede ser convertido en amida (-CO-NH), éster (-COOCH) o tior (-CH-SH) estos grupos funcionales se pueden observar en la Figura 12. El tratamiento de nanotubos de carbono con especies reactivas derivadas del cloro, flúor y bromo (halogenación) ha mostrado ser un procedimiento útil para la funcionalización covalente de nanotubos de carbono (Sun, 2002).

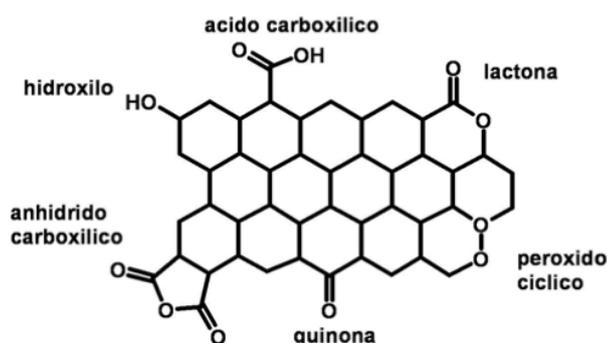


Figura 12. Grupos funcionales que contienen oxígeno, formados en la superficie de nanotubos de carbono mediante tratamiento con ácidos concentrados.

3. Desarrollo Experimental

La Figura 13 muestra un diagrama del procedimiento experimental seguido en este trabajo.

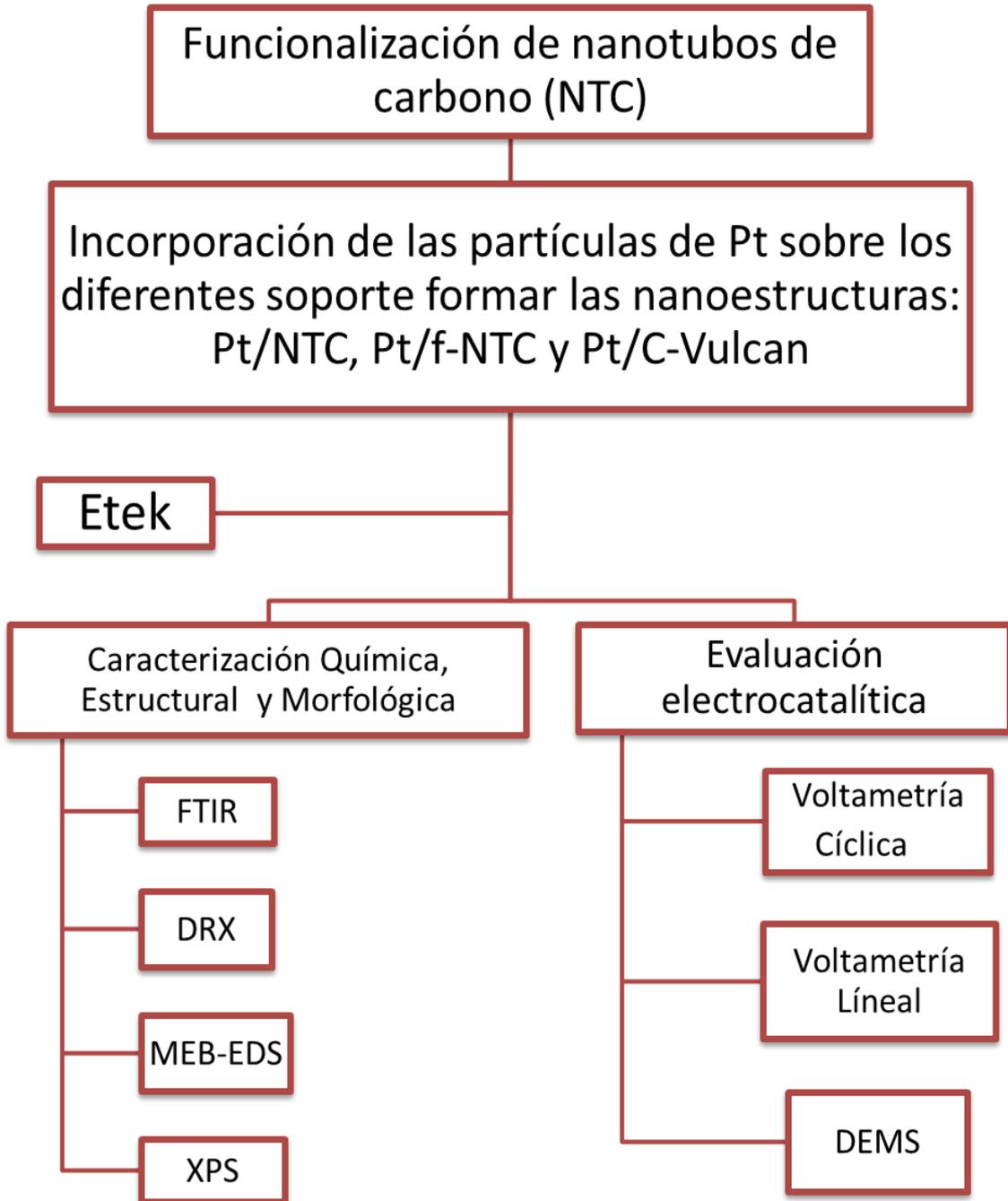


Figura 13. Diagrama de procedimiento experimental.

3.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización se llevó a cabo en una solución ácida bajo el efecto de ultrasonido. Este proceso consistió en agregar 100 mg de nanotubos de carbono en una solución 1 M H_2SO_4 y 0.5 M HNO_3 en 500 ml. Una vez realizado esto, la solución se pone en contacto con un baño sónico durante 20 min para dispersar los nanotubos de carbono. Después de esto se procede a filtrar la solución ácida con la ayuda de un papel filtro. Ya filtrada la solución se lava el sedimento (NTC) con agua destilada en 4 ocasiones. Terminado el lavado se secan los NTC extendiendo el filtro y colocando bajo un foco (bombilla de resistencia de tungsteno de 100W). Ya seca la oblea se desprende del papel filtro, posterior a esto se muele la oblea de NTC en un mortero hasta obtener un polvo [56-57].

3.2 Incorporación de partículas de Pt sobre los soportes de carbono

La incorporación de las partículas de Pt sobre diferentes soportes de carbono (NTC y carbón vulcan) se llevó a cabo mediante el método de descomposición térmica. El método consiste en la descomposición térmica de un reactivo metalorgánico en la superficie de los soportes de carbono. La descomposición es activada catalíticamente por la presencia de los grupos funcionales. En este trabajo se utilizó como reactivo metalorgánico, el acetilacetonato de platino ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$). La incorporación de Pt se llevó a cabo en un horno tubular como se muestra en la Figura 14.

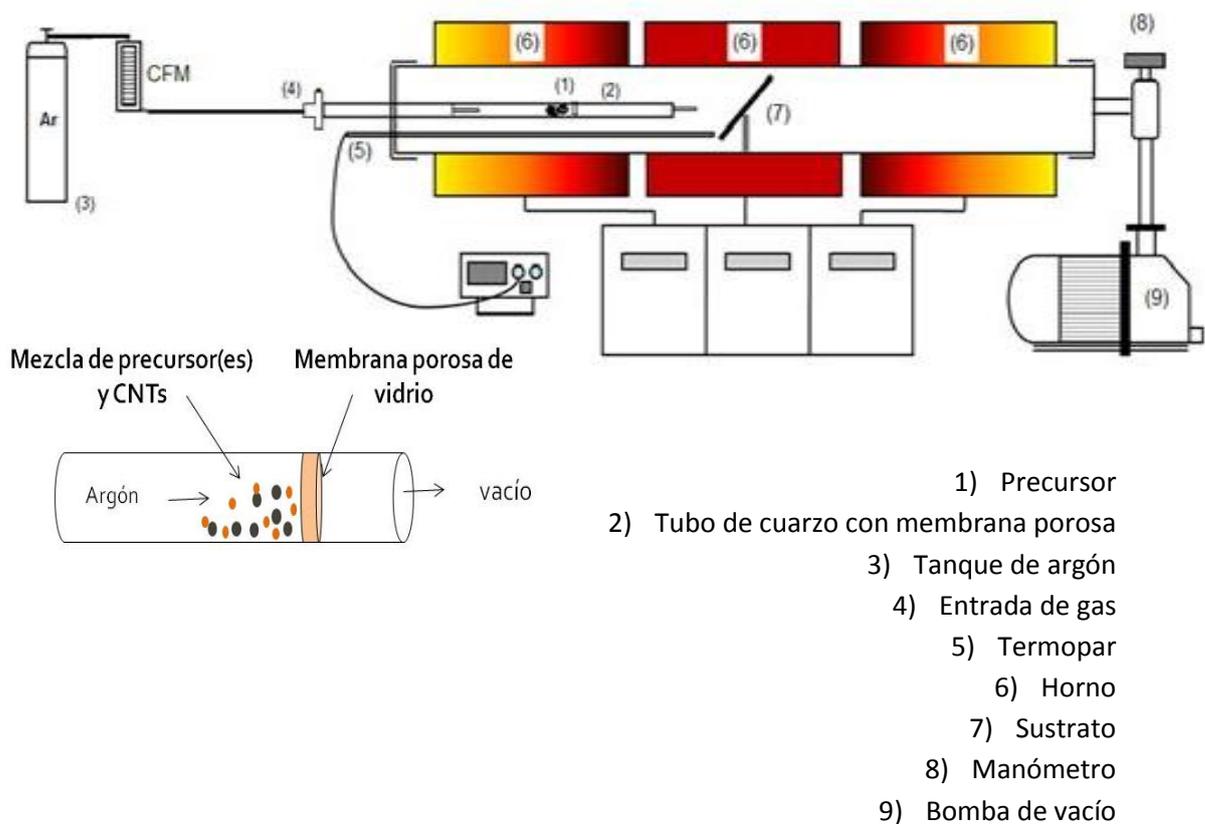


Figura 14. Diagrama del reactor donde se lleva a cabo el método de descomposición térmica

El método de descomposición térmica consiste en dos etapas. En la primera etapa, una mezcla del precursor de platino (acetil acetato de platino) y el soporte de carbono se calientan a 180 °C durante 10 min. Esta mezcla se colocó dentro del tubo con membrana porosa que a su vez está dentro del reactor a una presión de 3-5 torr. En la segunda etapa, el tubo de cuarzo con membrana porosa, es reubicado dentro del reactor en una zona donde la temperatura es de 400 °C. El tubo de cuarzo se mantiene ahí por 10 min. En esta segunda etapa se introduce gas argón con un flujo de 100 cm³/min. Las condiciones para la síntesis de las nanopartículas de Pt se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2 Condiciones de descomposición térmica

1° Etapa	
Temperatura	180 °C
Tiempo/ t	10 min
Presión total/ P _{tot}	3-5 Torr
2° Etapa	
Temperatura	400 °C
Tiempo/ t	10 min
Flujo de Argón/F _{Ar}	100 cm ³ /min
Presión/ P	3-5 Torr

Las condiciones del método de descomposición térmica Pt fueron tomadas de trabajos previos del mismo grupo de investigación.

Previo a la incorporación de las partículas de Pt se prepara la mezcla mecánica del precursor acetilacetato de Pt y el soporte de carbono. La relación en peso de ambos componentes se varió en las proporciones que se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Nomenclatura y % en peso de las nanoestructuras

Nanoestructura	%Pt	Cantidad Acetilacetato de Pt (g)	%Peso	Cantidad de soporte (g)
Pt ₅ /NTC	5	0.01007	95	0.095
Pt ₁₀ /NTC	10	0.0201	90	0.09
Pt ₂₀ /NTC	20	0.0415	80	0.08
Pt ₅ /f-NTC	5	0.01007	95	0.095
Pt ₁₀ /f-NTC	10	0.0201	90	0.09
Pt ₂₀ /f-NTC	20	0.0415	80	0.08
Pt ₅ /C-Vulcan	5	0.01007	95	0.095

Pt ₁₀ /C-Vulcan	10	0.0201	90	0.09
Pt ₂₀ /C-Vulcan	20	0.0415	80	0.08

La cantidad de precursor en cada caso (acetilacetato de Pt) se calculó de la siguiente manera:

Peso_{NTC}: 0.09 g

Peso Molecular_{AcAcPt}: 393.2 g

Peso_{Pt}: 0.01 g

Peso Molecular_{Pt}: 195.1g

$$0.01\text{g Pt} (393.3 \text{ g AcAcPt} / 195.1 \text{ g Pt}) = 0.0201 \text{ g AcAc Pt}$$

La base de calculo fue para 0.1 g de peso total para cada material.

3.3 Caracterización estructural y morfológica

3.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Para conocer la estructura cristalina de los nanotubos de carbono y de las partículas de Pt se utilizó la técnica DRX. Las mediciones se llevaron a cabo en un Difractómetro D8 Focus marca Bruker utilizando radiación K α de Cu, operado a un voltaje de 35 Kv y una intensidad de 25 mA. El intervalo de medición fue de 20 a 100° en 2 θ .

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología y la presencia de la fase metálica sobre los soportes de carbono fueron investigadas con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM-6701-f de emisión de campo) acoplado con un detector para microanálisis EDS (Energy Dispersive Spectroscopy por sus siglas en inglés). El voltaje utilizado fue de 20 kV.

3.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) fue utilizada para obtener información sobre los estados de oxidación de las partículas Pt así como los grupos funcionales en la superficie de los NTC. Los análisis XPS se realizaron en un equipo Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer con un monocromador Al-K α X-ray (1487 eV).

3.3.4 Espectroscopía FT-IR

La caracterización FT-IR fue por medio del equipo espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier Sistema 2000 marca Perkin Elmer. Los espectros se obtuvieron en la región media: por la técnica de las pastilla KBr (grado espectroscópico) con 8 barridos a una resolución de 4 cm⁻¹. Esto con el fin de conocer los grupos funcionales en los NTC.

3.3.5 Evaluación electroquímica.

La actividad electrocatalítica de las nanoestructuras Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan fue evaluada en la reacción de reducción de CO₂. Dicha evaluación electroquímica se realizó en una celda convencional de tres electrodos (Figura 15) empleando las técnicas de voltametría cíclica y voltametría lineal, acopladas a un potenciostato. Cabe señalar que el efecto electrolito soporte (C₂H₃NaO₂ + metanol 0.5 M) fue estudiado con el fin de conocer la influencia de la concentración y pH durante la reacción de reducción de CO₂ [58].

DESCRIBIR EL BURBUJEO DE CO₂

3.3.7 Preparación de la tinta para el electrodo de trabajo

Para integrar el electrodo de trabajo se preparó una solución empleando 2 mg del material (Pt/NTC, Pt/C-Vulcan y Pt/Etek como referencia) agregando 0.4 ml de nafión (5%wt, Aldrich), 79.6 ml de agua destilada y 20 ml de isopropanol [80]. Dicha solución (tinta) fue homogenizada en un equipo de ultrasonido durante 30 minutos. Después de esto, con la ayuda de una micropipeta se tomaron 9 μ l de la tinta y se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo (5 mm de diámetro) para formar una película uniforme en la superficie y se dejó secar para su posterior activación y evaluación electroquímica.

3.3.8 Activación del electrodo

Previo a la reacción de reducción de CO₂ se llevó a cabo una etapa importante de activación y limpieza de la superficie con el catalizador (Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan) en el electrodo, esto mediante perturbaciones sucesivas de (VC). Este procedimiento de oxidación-reducción de la superficie del electrodo elimina capas de posibles óxidos, oxígeno molecular y algunas otras especies electroactivas adsorbidas en la superficie del electrodo, aunado a esto existe un reordenamiento a escala atómica que estabiliza la superficie. Dicha limpieza y/o activación del electrodo se llevó a cabo en una ventana de potencial i -E -0.25 v a 1.0 v típica del Pt en medio ácido [59,60]. Una barra de carbón vítreo fue utilizada como electrodo auxiliar y un electrodo (Ag/AgCl) se emplea como electrodo de referencia.

Para la activación del electrodo se emplea una solución 0.5 M de H₂SO₄ la cual previamente fue desoxigenada durante 10 minutos con gas argón; con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ durante 50 ciclos, hasta que las características (i-E) permanecieron sin cambio. El potencial de inicial fue el fijado a circuito abierto (E_{ca}) específico de cada material. Las mediciones se realizaron en dirección anódica.

3.3.9 Voltametría lineal

Se utilizó Voltametría lineal (VL) para evaluar la reducción de CO_2 en función del contenido de CO_2 en la solución. En las mediciones de VL también se utilizó una barra de carbón vítreo como electrodo auxiliar mientras que un electrodo (Ag/AgCl) como electrodo de referencia. El potencial fue controlado a partir de un potenciostato/galvanostato (autolab 30-2), en una ventana de potencial de 0 a -1.0 V (Ag/AgCl) con una velocidad de 5 mVs^{-1} durante un solo barrido, en una solución $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ + metanol 0.5 M.

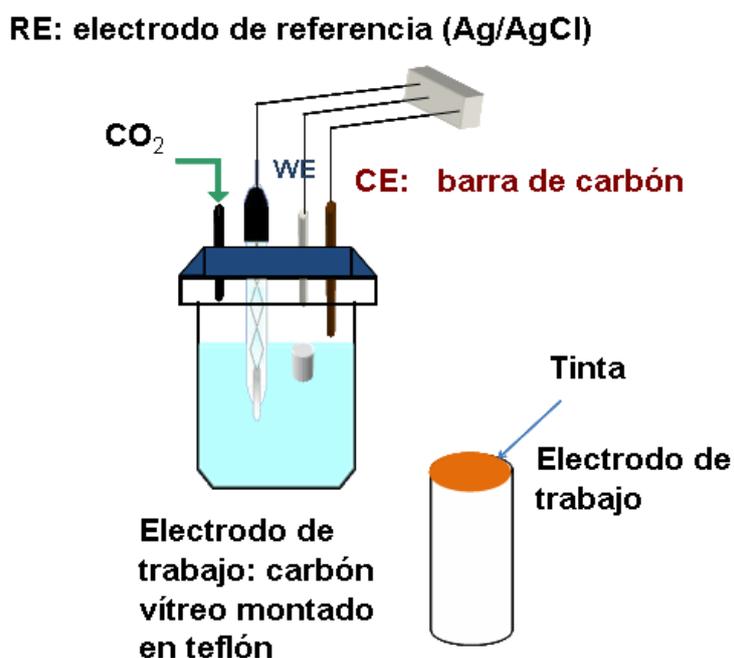
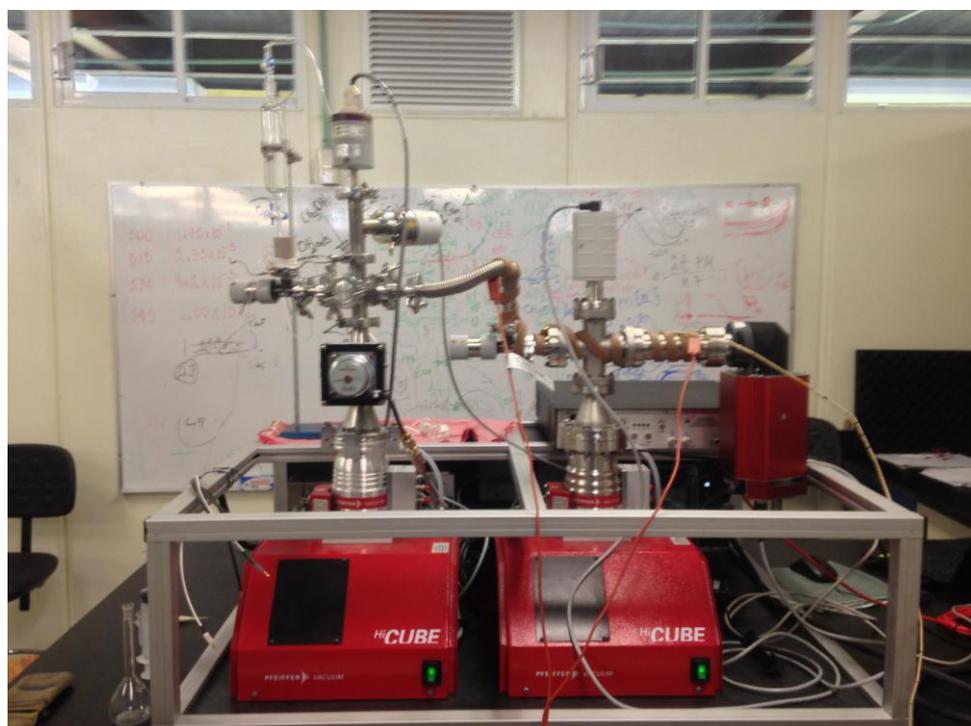


Figura 15. Celda electroquímica de tres electrodos

3.3.10. Electroquímica acoplada a espectrometría de masas (DEMS).

La técnica DEMS se empleó para la detección in situ de las especies generadas en la interfase electrodo-electrolito, vía pesos moleculares, en la reacción de reducción de CO_2 . Se empleó una celda DEMS convencional con un arreglo típico de tres electrodos, un electrodo de hidrógeno (RHE) preparado con un electrolito H_2SO_4 0.5 M, como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. Para el electrodo de trabajo se depositaron $6\mu\text{L}$ de tinta del catalizador para formar una película uniforme sobre un electrodo de carbón vitreo (diámetro 3mm). La interfase entre la celda y el vacío consiste en una membrana porosa de Teflon (Scimat, $60\mu\text{m}$ espesor, $0.2\mu\text{m}$ diámetro de poro, 50% porosidad).



Equipo de electroquímica acoplado a espectroscopía de masas (DEMS)

4. Resultados y Discusiones

4.1 Funcionalización.

La Figura 16 muestra los espectros FT-IR de los NTC en su estado inicial y después de la funcionalización en función del tiempo. Las pequeñas bandas se observan en 3430, 1630, 1410, y 1050 cm^{-1} y pertenecen a los grupos O-H, C=O, C-OH y C-O respectivamente [81]. Esto implica que el tratamiento de funcionalización fue efectivo para formar grupos funcionales en la superficie de los nanotubos. Sin embargo hay que señalar que la baja intensidad de las bandas sugiere que la cantidad de grupos funcionales es muy baja. Para aumentar la cantidad de grupos funcionales se incrementó el tiempo de funcionalización a 90 min. Los espectros de FT-IR de esta última funcionalización indican que efectivamente la cantidad de grupos funcionales aumentó.

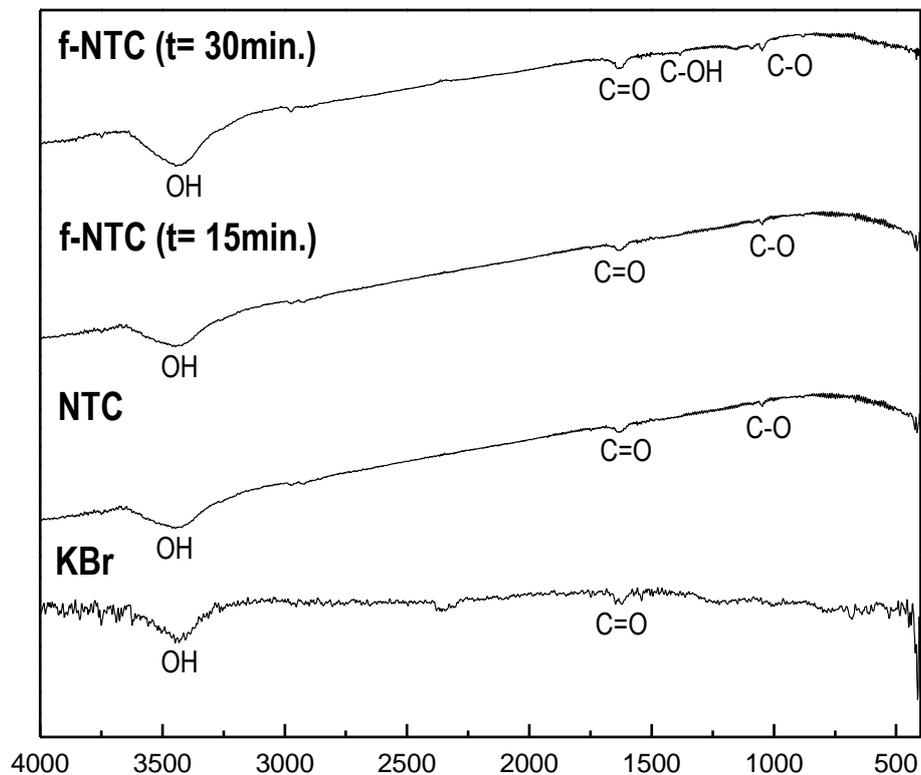


Figura 16. Espectros FT-IR de los NTC en su estado inicial y después de la funcionalización con respecto al tiempo.

4.2 Estructura de los nanotubos de carbono no funcionalizados (NTC)

La Figura 17 muestra los patrones de DRX de los nanotubos de carbono no funcionalizados (a) de las nanoestructuras Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC sintetizadas mediante el proceso de descomposición térmica. La reflexión en $2\theta = 26.38^\circ$ (a) ha sido asignada usualmente al plano (002) de la estructura tipo-grafito de los nanotubos de carbono multipared (MWCNTs, de sus siglas en inglés) [78, 79]. Las reflexiones en $2\theta = 39.9^\circ, 46.3^\circ, 67.5^\circ, 81.4^\circ$, (d) corresponden apropiadamente a los planos (111), (200), (220), (311), de la estructura fcc del Pt de acuerdo a la carta PDF 04-0802. Esto confirma la presencia de la fase metálica en contacto con los nanotubos de carbono no funcionalizados. La intensidad de las reflexiones de Pt disminuye conforme el contenido de este disminuye (b y c). El ensanchamiento de las reflexiones de Pt sugiere un tamaño de partícula pequeño.

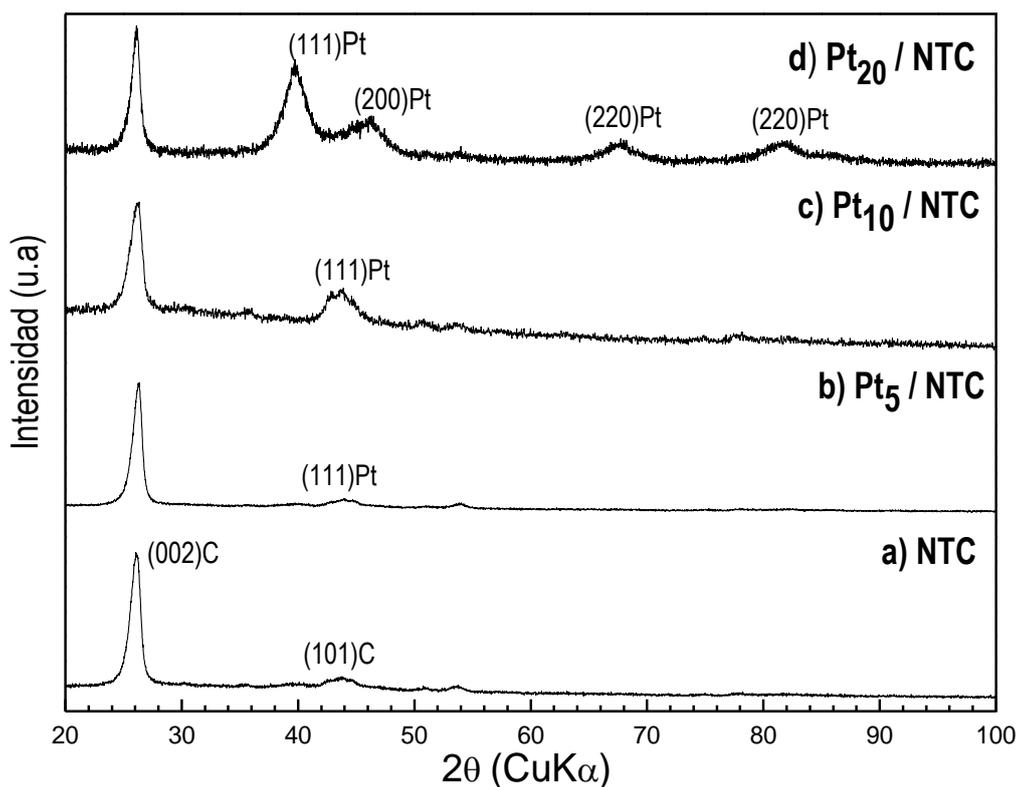


Figura 17. Patrones de DRX de NTC no funcionalizados Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC

4.3 Activación del electrodo (Pt/NTC no-funcionalizados)

La Figura 18 muestra las curvas de (VC) para los materiales Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC no-funcionalizados, en una solución de H₂SO₄ 0.5M en el intervalo de -0.25 a 1.0 V/(Ag/AgCl) a 100 mVs⁻¹ durante 50 ciclos para cada muestra. El potencial inicial (pi) fue fijado en el potencial a circuito abierto (c.a. V/(Ag/AgCl)) en dirección catódica. El mayor valor de corriente (ip) asociado a la reducción de Pt lo presenta la nanoestructura Pt₂₀/NTC, sugiriendo que el incremento de la corriente está en función del contenido de Pt en la nanoestructura. Esto indica que la intensidad de los procesos de óxido-reducción varía en función del contenido de Pt en la nanoestructura. Además se observa otro pico de corriente como resultado de la evolución de hidrogeno (H⁺) en el intervalo de potencial (0 a -0.25).

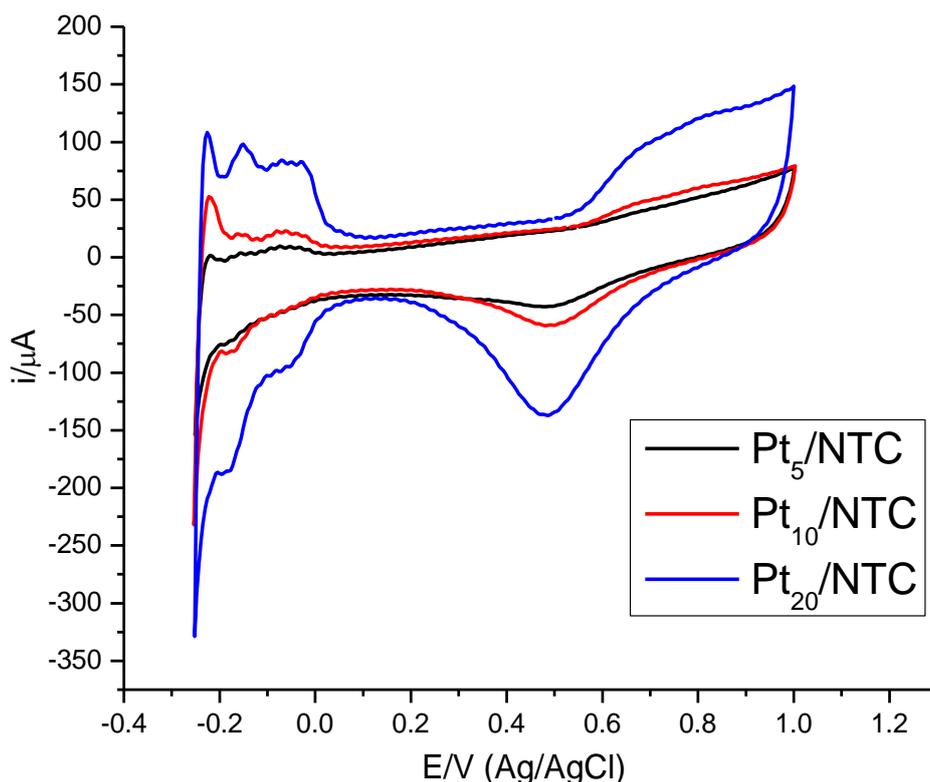


Figura 18. Voltametría cíclica de la activación del electrodo para Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC no-funcionalizados en una solución de H₂SO₄ 0.5M.

4.4 MEB NTC

La Figura 19 muestra las imágenes de MEB de alta resolución de las nanoestructuras Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC no-funcionalizados. Las Figuras revelan escasas partículas metálicas en la superficie de los NTC. Se aprecia que las partículas son relativamente grandes y que pudieran ser cúmulos de partículas más pequeñas. En las nanoestructuras Pt₅/NTC y Pt₁₀/NTC particularmente no se observan las partículas. Esto indica que las partículas de Pt no están homogéneamente distribuidas en la superficie de los nanotubos de carbono. Esto lleva a que una extensión de los mismos permanece sin presencia de Pt cuando los nanotubos de carbono no son funcionalizados.

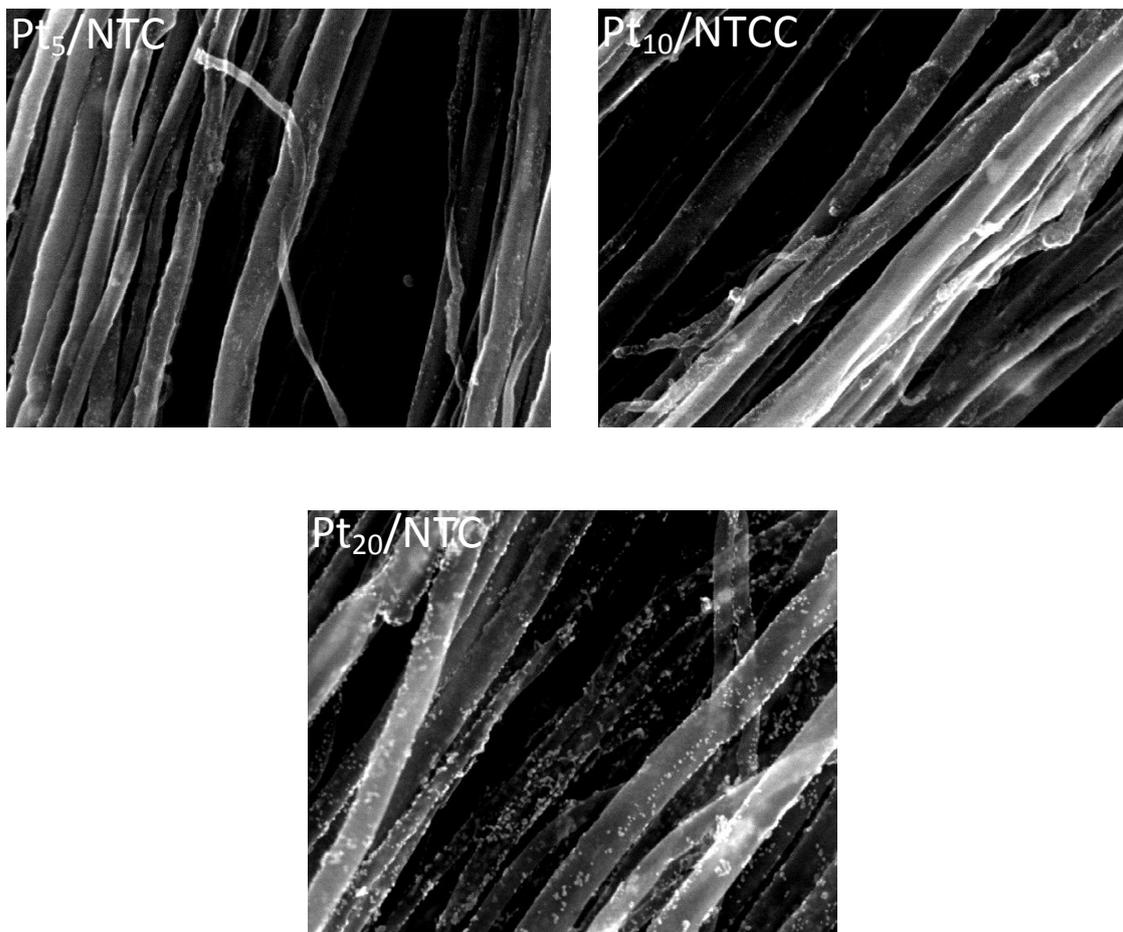


Figura 19. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt₅/NTC, Pt₁₀/NTC y Pt₂₀/NTC no-funcionalizados

4.5 Reacción de reducción de CO₂ sobre nanoestructuras Pt/NTC no-funcionalizados

La Figura 20 muestra el efecto de la concentración de CO₂ y del contenido de Pt en la voltametría lineal para el material Pt₁₀/NTC no-funcionalizado en una solución CH₃COONa-MeOH 0.5M a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ durante un ciclo. El pico de reducción en -0.6 v se asoció a la reducción de CO₂, ya que la solución libre de CO₂ no exhibe tal pico. El mayor valor de la corriente se encontró en la mayor concentración de CO₂, y este es de -110 μA aproximadamente, con un desplazamiento a valores más positivos.

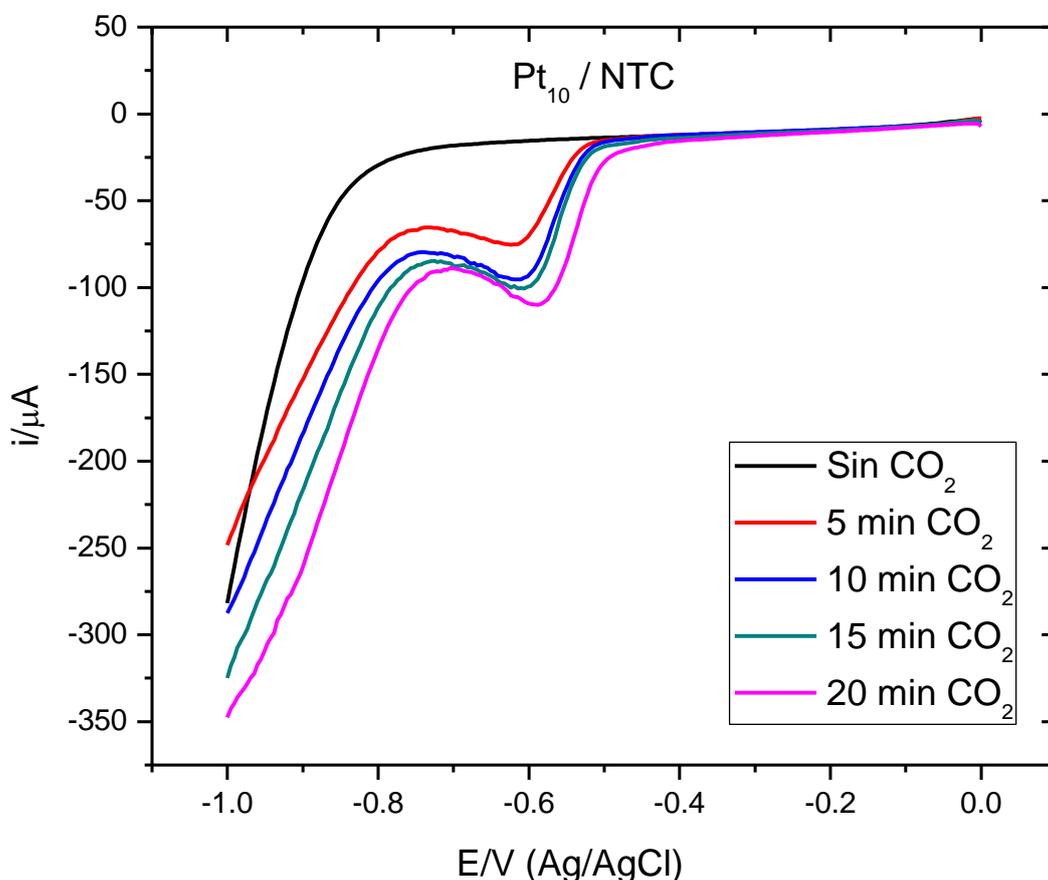


Figura 20. Reacción de reducción de CO₂ electroquímicamente en CH₃COONa-MeOH 0.5M a distintos tiempos de burbujeo de CO₂ para Pt₁₀/NTC no-funcionalizados

4.6 Estructura de los nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC)

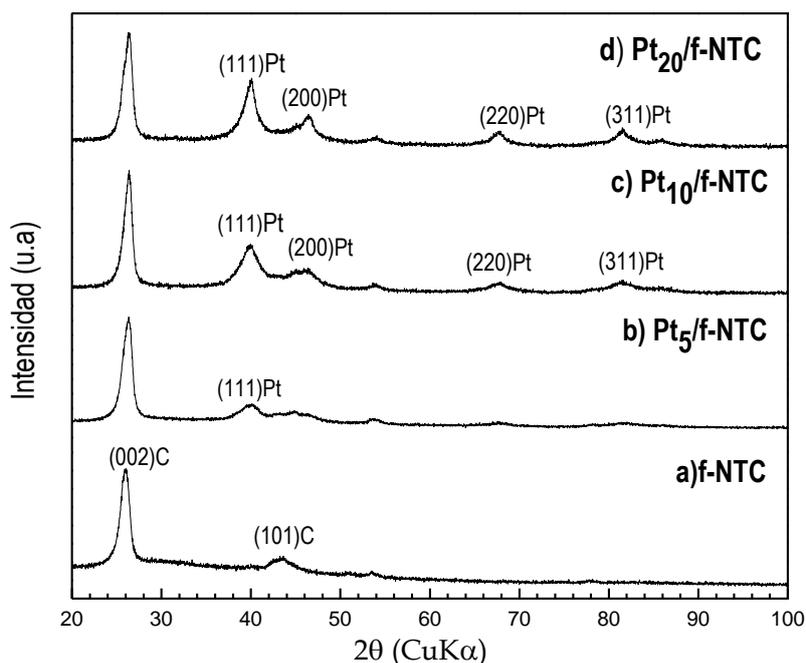


Figura 21. Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC

La Figura 21 muestra el patrón de DR-X de los nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC) en su estado inicial (a) así como los patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC (b-d). Las reflexiones en $2\theta = 26$ y 45° corresponden a los planos (002) y (101) del grafito hexagonal. En especial la presencia del plano (002) en el patrón de DR-X sugiere que los f-NTC son multipared (MWCNTs) [78, 79]. Se puede observar que el patrón de DR-X de la nanoestructura correspondiente a Pt₅/f-NTC (b) presenta la reflexión asociada con el grafito hexagonal (002) y una reflexión pequeña correspondiente al plano (111) del Pt. Conforme se aumenta el contenido de Pt sus reflexiones aumentan en intensidades. Las reflexiones de la fase metálica se observan mas definidas al compararlas con las mismas reflexiones en nanotubos no funcionalizados (Figura 17).

4.7 Activación del electrodo (Pt/f-NTC)

La Figura 22 muestra las curvas de (VC) para los materiales Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC funcionalizados, en una solución de H₂SO₄ 0.5M en el intervalo de -0.25 a 1.0 V/(Ag/AgCl) a 100 mVs⁻¹ durante 50 ciclos para cada nanoestructura. Estas curvas de voltametría cíclica muestran los procesos de óxido-reducción del Pt. Por otro lado la Figura 23 muestra las imágenes obtenidas por MEB, en las cuales se puede apreciar las nanoestructuras de Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC y estas están impregnadas de puntos blancos de manera uniforme, estos puntos son atribuidos a la fase metálica de Pt. Por lo cual, las curvas VC (Figura 22) muestran que la intensidad de corriente de los procesos de óxido-reducción sobre los NTC está en función del contenido de Pt, además de presentar una corriente mayor en comparación de las nanoestructuras con NTC no-funcionalizados (Figura 18); lo anterior puede ser atribuido a la dispersión homogénea del Pt.

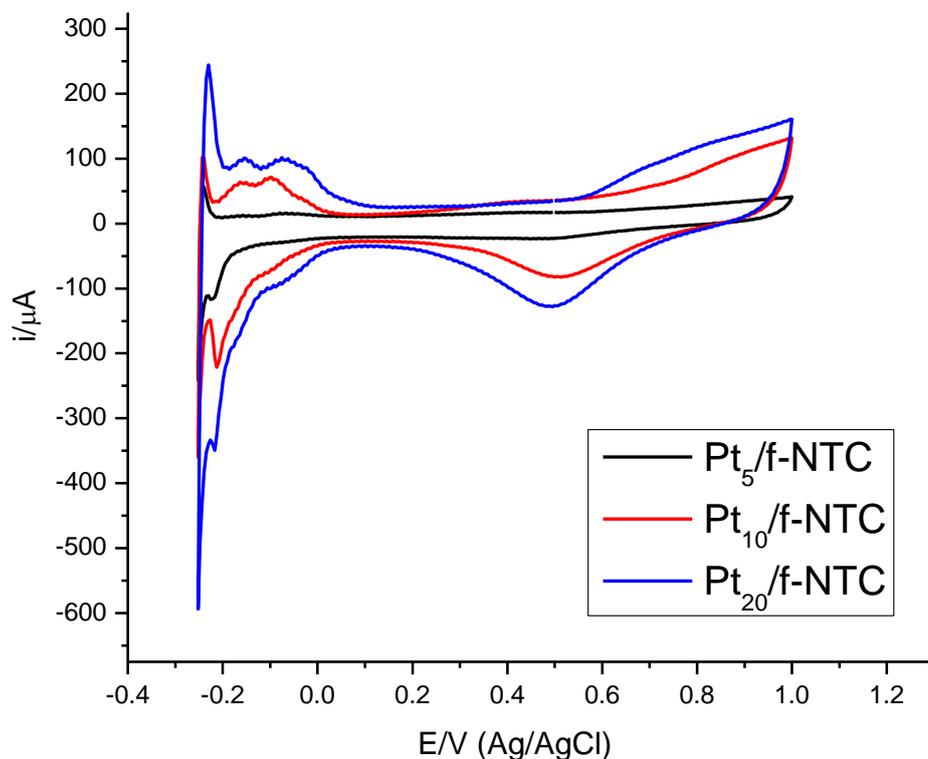


Figura 22. Voltametría cíclica de la activación del electrodo para Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC en una solución de H₂SO₄ 0.5M.

4.4 MEB f-NTC

La Figura 23 muestra las imágenes de MEB de nanoestructuras Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC. Las Figuras revelan una gran cantidad de partículas metálicas en la superficie de los NTC funcionalizados. Se aprecia las partículas son más pequeñas en comparación con las de los NTC no-funcionalizados (Figura 19). En las nanoestructuras Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC particularmente se observa un número mayor de partículas, variando la cantidad de las mismas en relación al contenido nominal de la nanoestructura. Esto indica que las partículas están homogéneamente distribuidas en la superficie de los f-NTC.

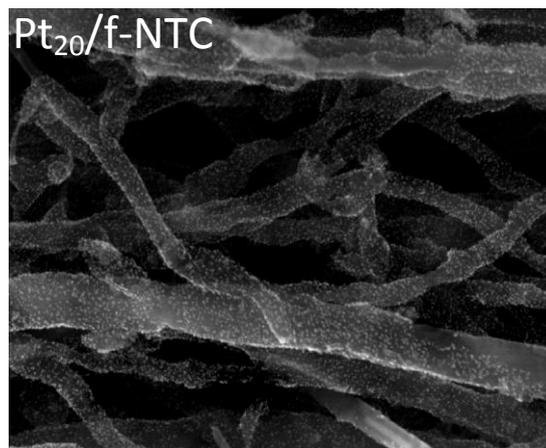
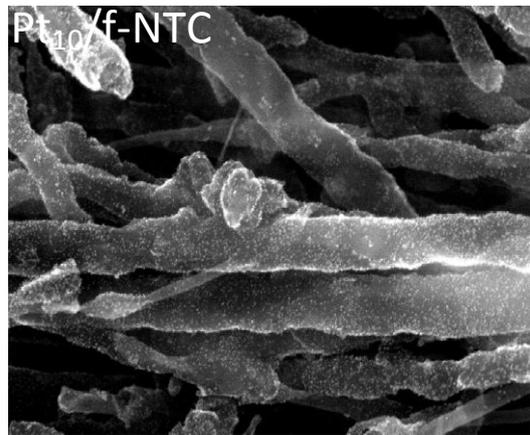
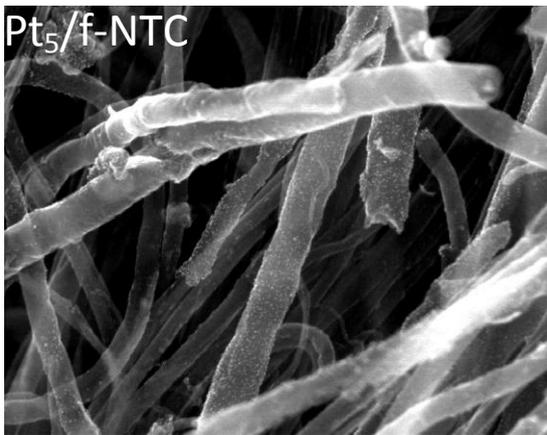


Figura 23. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt₅/f-NTC, Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/f-NTC funcionalizados

4.9 Efecto del tratamiento de funcionalización de NTC

La Figura 24 a) muestra una imagen de los nanotubos de carbono sin funcionalizar, y b) nanotubos de carbono ya funcionalizados. En la Figura 24 a) muestra nanotubos de carbono en su estado inicial con algunas partículas ajenas a la estructura de los nanotubos de carbono. La Figura 24 b) se observa un grupo de nanotubos de carbonos orientados y limpios, sin alguna partícula en su superficie. En la tabla 4 y 5 se muestran los contenidos de NTC no-funcionalizados y funcionalizados respectivamente, observando que el contenido de Fe después de la funcionalización es menor por la limpieza que este proceso les brinda a los NTC.

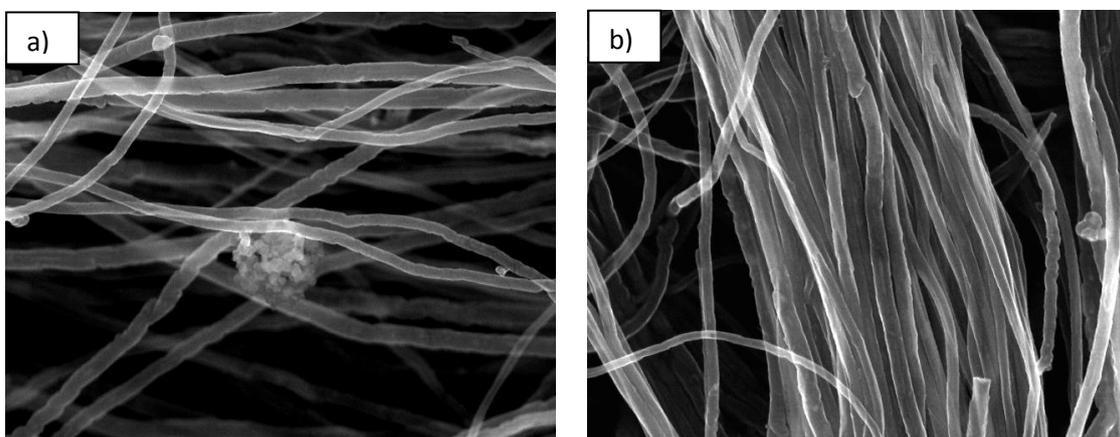


Figura 24. Imágenes de MEB a) NTC no funcionalizados, b) NTC funcionalizados

Tabla 4. Contenido de elementos en NTC funcionalizados

Elemento	% Peso
C	97.27
Fe	2.73
Total	100

Tabla 5. Contenido de elementos en NTC sin funcionalizar

Elemento	% Peso
C	99.41
Fe	0.59
Total	100

4.10 Reacción de reducción de CO₂ sobre nanoestructuras Pt/f-NTC

Con el fin de estudiar el efecto de la concentración de CO₂ y de la corriente de Pt, se empleó voltametría lineal en una solución CH₃COONa-MeOH 0.5M a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ durante un ciclo y tiempos de saturación de 5, 10, 15 y 20 minutos. La Figura 25 muestra la característica i-E de los materiales Pt₅, Pt₁₀ y Pt₂₀/f-NTC. Fenómenos atribuidos a la reducción de CO₂ comienzan a un potencial de ca. -0.55 V/(Ag/AgCl) presentando un pico de intensidad máxima a -0.65 V/(Ag/AgCl) aproximadamente. Es importante remarcar que la corriente de reducción aumenta en función del tiempo de concentración de CO₂ (tiempo de saturación). A potenciales mas negativos la reacción de evolución de hidrogeno es evidente.

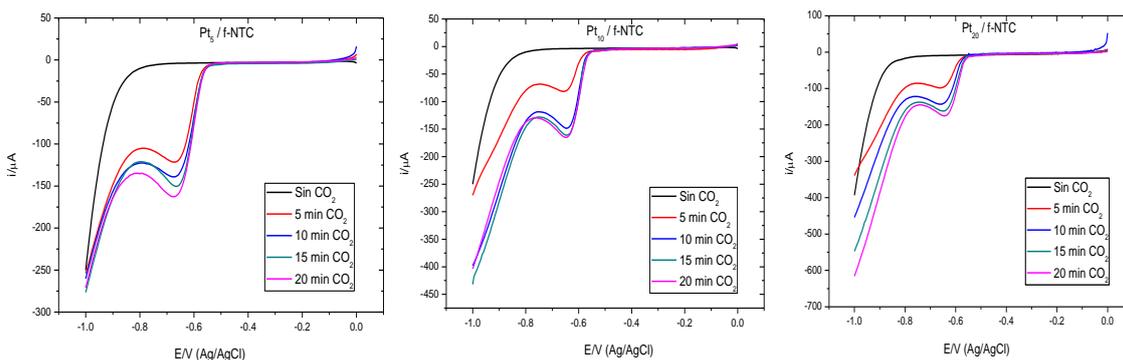


Figura 25. Reacción de reducción de CO₂ electroquímicamente en CH₃COONa-MeOH 0.5M a distintos tiempos de burbujeo de CO₂ para Pt₅, Pt₁₀ y Pt₂₀/f-NTC.

El máximo valor de corriente de pico atribuido a la reducción de CO₂ se encontró a 20 minutos de burbujeo para Pt₅, Pt₁₀ y Pt₂₀/f-NTC, y estos fueron de -162 μA, -165 μA y -174 μA respectivamente. Resaltando que el catalizador con un mayor contenido de Pt induce corrientes mayores.

4.11 Reducción de CO₂ a partir de la oxidación de alcohol empleando Pt₂₀/f-NTC

El proceso de oxidación de compuestos orgánicos puede dar como resultado especies gaseosas como CO₂, CO y HCOOCH₃. La oxidación de alcoholes vía electroquímica ha sido estudiada por varios grupos [66, 74-86]. Para verificar la reducción de CO₂, se empleó una solución de acetato de sodio y metanol 0.5 M. Con el propósito de oxidar el alcohol y producir CO₂ en la solución. La ventana de potencial fue establecida en un intervalo de potencial de -1.0 V/(Ag/AgCl) a 0.8 V/(Ag/AgCl) y el potencial a circuito abierto como potencial inicial (ca. 0.0 V/(Ag/AgCl)) hacia dirección catódica. Los resultados de voltametría cíclica utilizando Pt₂₀/f-NTC sintetizado por el proceso de descomposición termica son mostrados en la Figura 26, donde se exponen las características i-E durante 2 ciclos

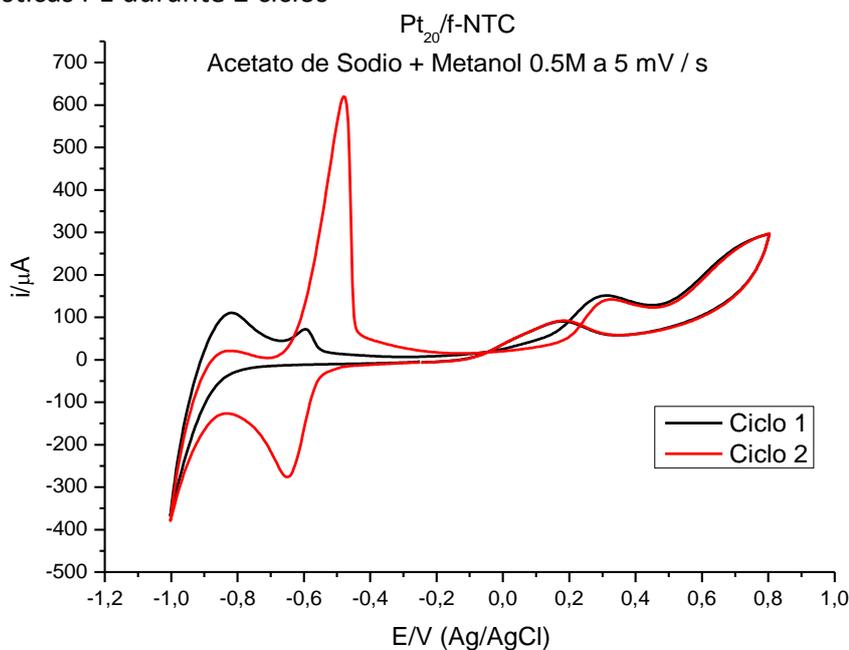


Figura 26. Características *i-E* para los ciclos de Pt₂₀/f-NTC en acetato de Sodio 0.5M a 5 mV s⁻¹

El primer ciclo en dirección catódica no presenta picos de reducción solo la reacción de evolución de hidrógeno que inicia a potenciales ca. -0.8 V/(Ag/AgCl). Durante el barrido anódico de este ciclo se observa un pico referido a la oxidación del metanol a 0.35 V/(Ag/AgCl) y otro a la reacción de evolución de oxígeno (OER) a 0.8 V/(Ag/AgCl). Durante el barrido catódico otro pico de oxidación a 0.15 V/(Ag/AgCl) es evidente y corresponde a una segunda etapa en la oxidación del metanol.

Durante el segundo ciclo, el sistema presenta un pico de reducción en un potencial ca. $-0.65 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$. Este pico se atribuye a la reducción de CO_2 . El cual es producto de la oxidación de metanol, la aparición de este pico confirma la reducción de CO_2 observada en soluciones saturadas intencionalmente con CO_2 (Figura 25). Seguido a esto se encuentra el pico referido de nuevo a la reacción de evolución de hidrogeno (HER). El uso de $\text{Pt}_{20}/\text{f-NTC}$ para oxidación de metanol muestra intensidades máximas con un valor de $150 \mu\text{A}$ y para la reducción de CO_2 de $-275 \mu\text{A}$.

4.12 Estructura de C-Vulcan

La Figura 27 muestra los patrones de DRX de carbón Vulcan (C-Vulcan) en su estado inicial (inciso a) y el patrón de DR-X del C-Vulcan después de haber impregnado Pt (Pt/C-Vulcan inciso b-d). En el material en su estado inicial (a), se muestran las reflexiones en $2\theta = 26$ y 45° correspondientes a los planos (002) y (101) del grafito hexagonal. Respecto al patrón de difracción correspondiente a la nanoestructura Pt₅/C-Vulcan presenta el pico asociado con el grafito hexagonal (002) además del pico correspondiente al plano (111) del Pt. Los patrones restantes c y d corresponden a Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₂₀/C-Vulcan respectivamente; y presentan el pico asociado con el grafito hexagonal (002), disminuyendo su intensidad en 20% Pt, además de los picos correspondientes a (111), (200), (220) y (311) de la estructura FCC del Pt, acorde con la carta JCP 04-0802.

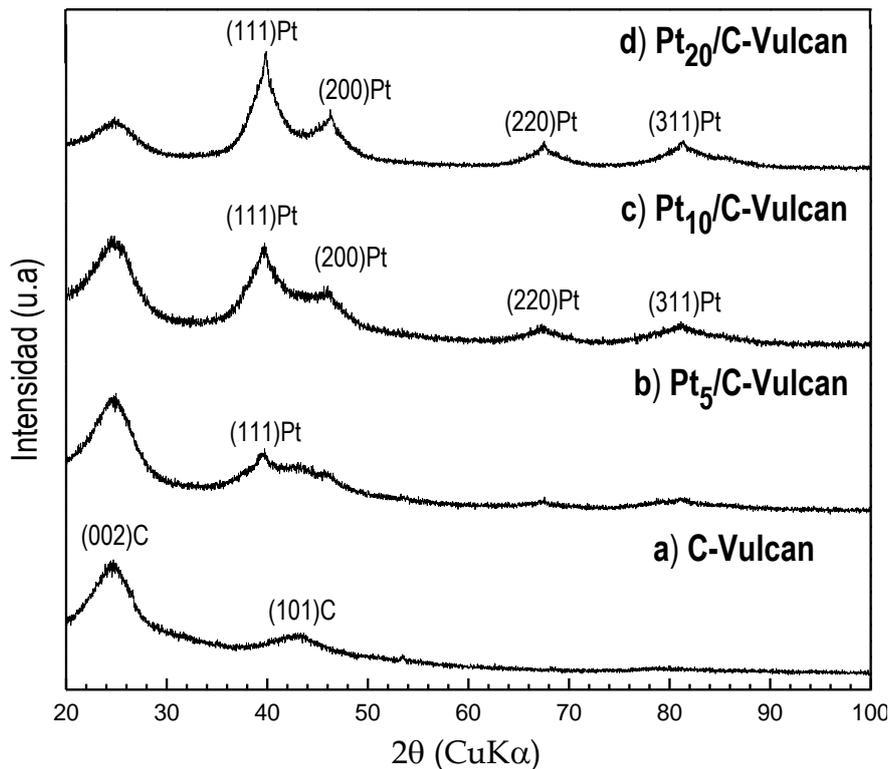


Figura 27. Patrones de DR-X de las nanoestructuras Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/ C-Vulcan y Pt₂₀/ C-Vulcan

4.13 Activación del electrodo (Pt/C-Vulcan)

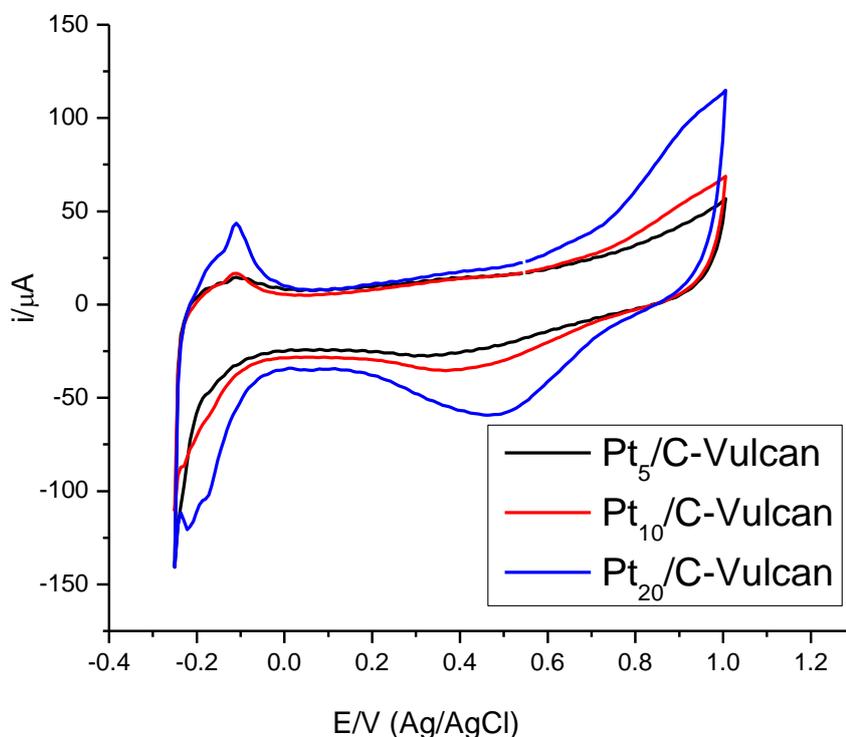


Figura 28 VC de la activación del electrodo para las nanoestructuras Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₂₀/C-Vulcan, en H₂SO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100mVs⁻¹

La Figura 28 muestra las curvas de Voltametría Cíclica (VC) para las nanoestructuras Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₂₀/C-Vulcan en una solución de H₂SO₄ 0.5M en una ventana de potencial de 1.0 a -0.25 V/SCE a una velocidad de barrido de 100mVs⁻¹ después de 50 ciclos. Resalta que el incremento de la corriente está en función del contenido de Pt en la nanoestructura. Esto es confirmado por la información arrojada por los patrones de DRX (Figura 27), donde se aprecia el aumento de la fase metálica atribuida al Pt y ésta se ve reflejada en el incremento de la corriente en los procesos oxido-reducción durante la activación de la superficie del electrodo.

4.14 MEB C-Vulcan

La Figura 29 muestra las imágenes de MEB de nanoestructuras Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₂₀/C-Vulcan. Se puede observar que la morfología es completamente distinta a la de los NTC. Al igual que f-NTC donde se impregnó Pt (Figura 19). El carbón vulcan presenta partículas pequeñas en la superficie. En las nanoestructuras Pt₁₀/f-NTC y Pt₂₀/NTC particularmente se observa un número mayor de partículas, variando la cantidad de las mismas en relación al contenido nominal de la nanoestructura y con una buena dispersión y distribución que son atribuidos a la fase metálica de Pt.

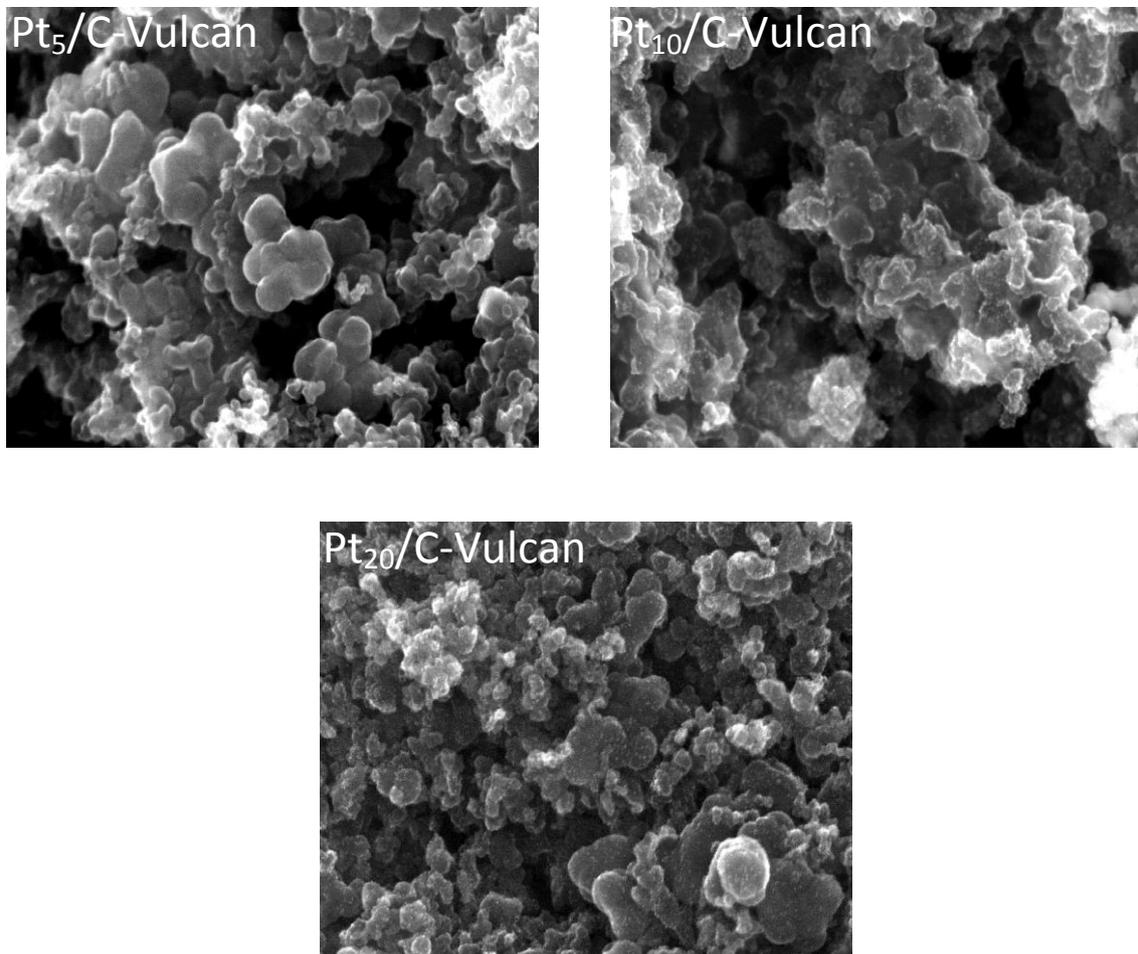


Figura 29. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₂₀/C-Vulcan

4.15 Reacción de reducción de CO₂ sobre nanoestructuras Pt/C-Vulcan

Por su parte en las nanoestructuras Pt/C-Vulcan también fue estudiado el efecto en la saturación de CO₂ y de la corriente de Pt, en la voltametría lineal en una solución CH₃COONa-MeOH 0.5M a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ durante un ciclo y tiempos de saturación de 5, 10, 15 y 20 minutos. La Figura 30 muestra la característica *i-E* de los materiales Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/ C-Vulcan y Pt₂₀/ C-Vulcan. Fenómenos atribuidos a la reducción de CO₂ comienzan a un potencial de ca. -0.55 V/(Ag/AgCl) presentando un pico de intensidad máxima a -0.65 V/(Ag/AgCl) aproximadamente. Es importante remarcar que la corriente de reducción aumenta en función del tiempo de concentración de CO₂. A potenciales más negativos la reacción de evolución de hidrógeno es evidente.

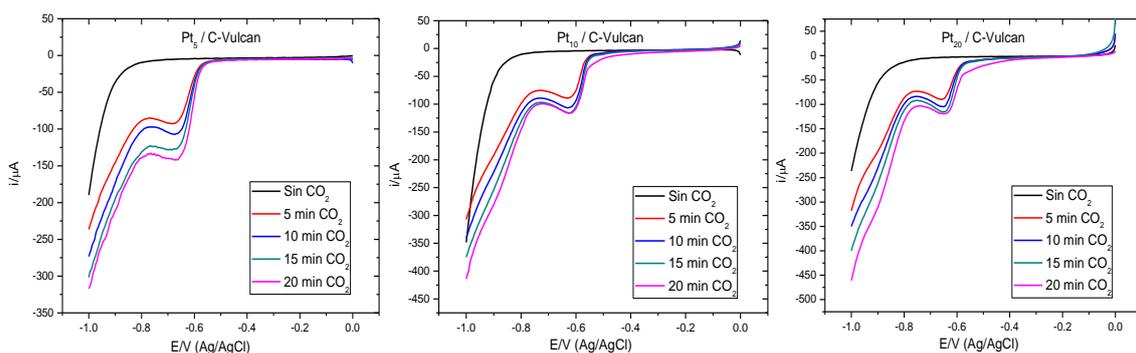


Figura 30. Reacción de reducción de CO₂ electroquímicamente en CH₃COONa-MeOH 0.5M a distintos tiempos de burbujeo de CO₂ para Pt₅/C-Vulcan, Pt₁₀/ C-Vulcan y Pt₂₀/ C-Vulcan

El máximo valor de corriente de pico atribuido a la reducción de CO₂ se encontró a 20 minutos de burbujeo para Pt₅, Pt₁₀ y Pt₂₀/C-Vulcan, y estos fueron de -141 μA, -115 μA y -119 μA respectivamente.

4.16 Reducción de CO₂ partir de la oxidación de alcohol empleando Pt₂₀/C-Vulcan

De igual manera que con la nanoestructura Pt₂₀/f-NTC (Figura 26), el Pt₂₀/C-Vulcan fue evaluado electroquímicamente en la oxidación de metanol. Empleando una solución de acetato de sodio y metanol 0.5 M. y estableciendo una ventana de potencial en el intervalo de -1.0 V/(Ag/AgCl) a 0.8 V/(Ag/AgCl). Así mismo, el potencial inicial fue establecido en base al potencial a circuito abierto (ca. 0.0 V/(Ag/AgCl)) en dirección catódica en dos ciclos a una velocidad de de 5 mVs⁻¹. Los resultados arrojados de estas voltametrías cíclicas puede observarse en la Figura 31 durante dos ciclos.

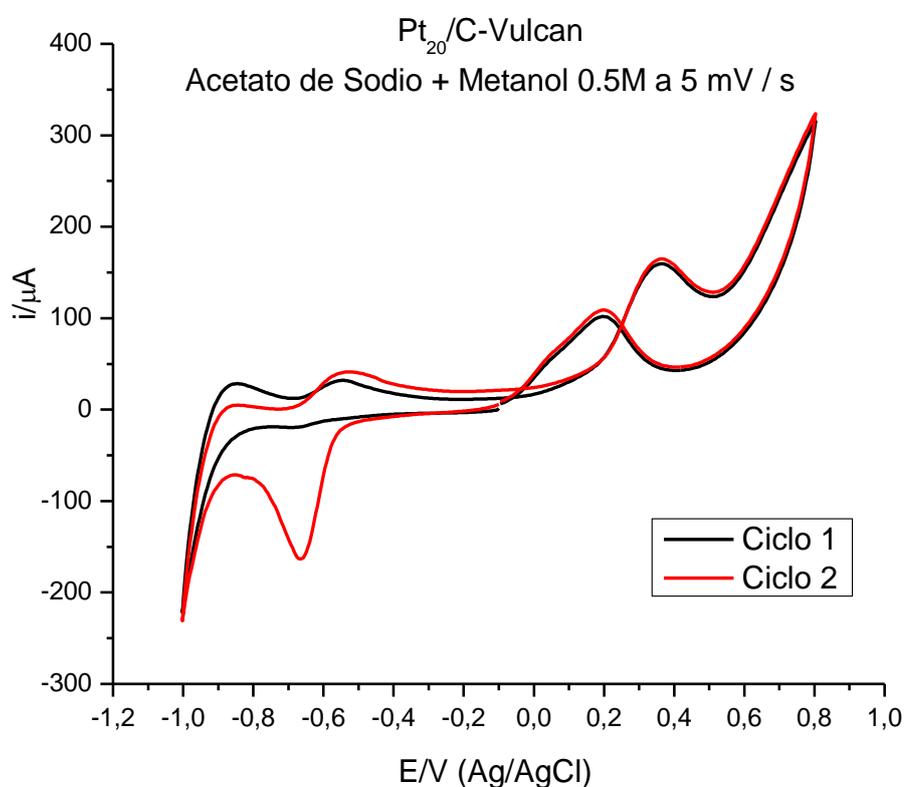


Figura 31. Características i - E para los ciclos de Pt₂₀/f-NTC en acetato de Sodio 0.5M a 5 mV s⁻¹

El primer ciclo en dirección anódica no presenta picos de reducción solo la reacción de evolución de hidrógeno que inicia a potenciales ca. -0.8 V/(Ag/AgCl). Durante el barrido anódico de este ciclo se observa un pico referido a la oxidación del metanol a 0.3 V/(Ag/AgCl) y otro a la reacción de evolución de oxígeno (OER) a 0.8 V/(Ag/AgCl). Durante el barrido catódico otro pico de oxidación a 0.2 V/(Ag/AgCl) es evidente y corresponde a una segunda etapa en la oxidación del metanol.

Durante el segundo ciclo, el sistema presenta un pico de reducción en un potencial ca. $-0.66 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$. Este pico se atribuye a la reducción de CO_2 , el cual es producto de la oxidación de metanol, la aparición de este pico confirma la reducción de CO_2 observada en soluciones que saturadas con CO_2 (Figura 25 y 29). Seguido a esto se encuentra el pico referido a la reacción de evolución de hidrogeno (HER). El uso de $\text{Pt}_{20}/\text{f-NTC}$ para oxidación de metanol muestra intensidades máximas con un valor de $165 \mu\text{A}$ y para la reducción de CO_2 de $-160 \mu\text{A}$.

4.17 Comparación de nanoestructuras

En la Figura 32 se muestra una comparación el patrón de DR-X del Pt₁₀/ Etek comercial, Pt₁₀/C-Vulcan, Pt₁₀/f-NTC y Pt₁₀/f-NTC. En el Etek comercial, se muestran las reflexiones en $2\theta = 26^\circ$ correspondientes al plano (002) del grafito hexagonal y picos correspondientes a (111), (220) y (311) de la estructura FCC del Pt. También se puede observar que los patrones de DR-X de las nanoestructuras obtenidas por el método IFV Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₁₀/f-NTC además de mostrar los planos presentes del Etek, se suma a ellos el plano (200) del Pt acorde con la carta JCP 04-0802. Cabe mencionar que en el patrón de difracción de Pt₁₀/NTC (inciso c) solo se observa el pico (111) atribuido al Pt y puede ser debido a la baja dispersión y distribución de la fase metálica del Pt en la superficie de los NTC, ya que esto fue observado en MEB (Figura 19). Con lo cual se demuestra como la funcionalización influye en la distribución homogénea de las partículas metálicas de Pt.

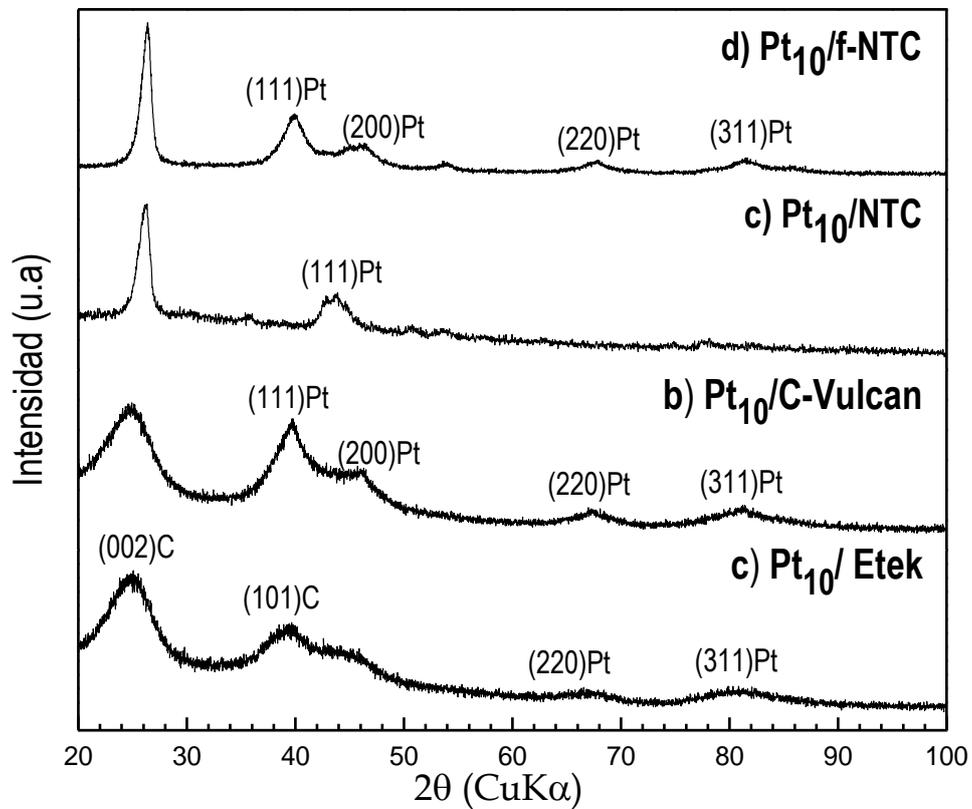


Figura 32. Patrones de DR-X de Pt/C-Vulcan (Etek comercial), Pt/C-Vulcan, Pt/f-NTC y Pt/f-NTC.

4.18 Comparación de activación de electrodo de las nanoestructuras

La Figura 33 muestra la comparación de las activaciones (VC) de las nanoestructuras Etek comercial, Pt/C-Vulcan (IFV), Pt/f-NTC y Pt₁₀/f-NTC. En una solución H₂SO₄ 0.5M en una ventana de potencial de 1.0 a -0.25 V/SCE a 100mVs⁻¹. Las voltametrías cíclicas muestran que la intensidad de corriente de los procesos de óxido-reducción presentan un comportamiento variado, pese a que las nanoestructuras tienen la misma cantidad nominal de Pt, siendo el Pt₁₀/f-NTC el material que presenta una mayor adsorción-desorción de hidrógeno.

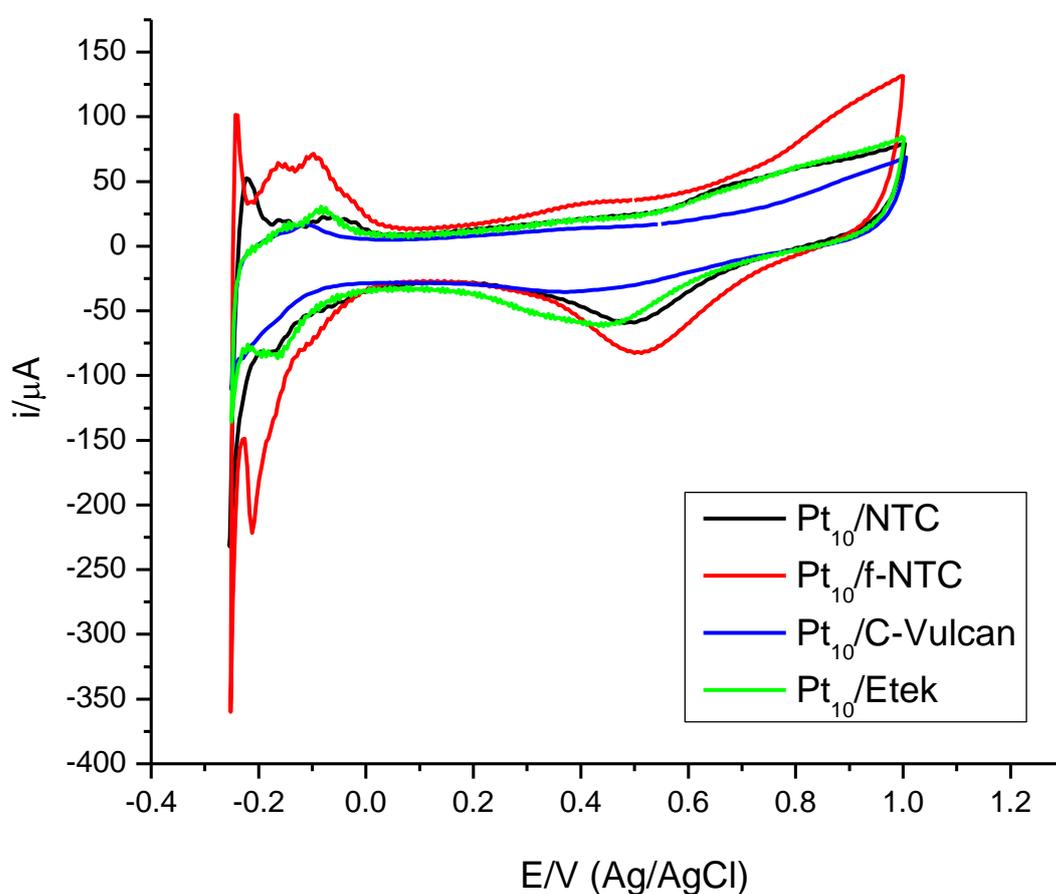


Figura 33. Comparación de activaciones de Pt₁₀/NTC, Pt₁₀/f-NTC, Pt₁₀/C-Vulcan y Pt₁₀/Etek comercial en H₂SO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹

4.19 MEB Comparación de nanoestructuras

Así mismo, la Figura 34 muestra la comparación de las imágenes obtenidas por MEB de las nanoestructuras sintetizadas por el método de descomposición térmica (Pt_{10}/NTC , $Pt_{10}/f-NTC$ y $Pt_{10}/C-Vulcan$) y de $Pt_{10}/Etek$ (comercial). Observando que las morfologías son similares entre NTC y f-NTC, pero diferentes que C-Vulcan y Etek comercial (estas últimas similares entre sí). En las cuatro nanoestructuras se puede observar pequeños puntos blancos atribuidos a la fase metálica del Pt, confirmado por los patrones de difracción de rayos x correspondientes. Resaltando que los $Pt_{10}/f-NTC$, tienen una dispersión homogénea de partículas. Debido a esto muestra una mayor corriente en los procesos de óxido-reducción del Pt (Figura 33).

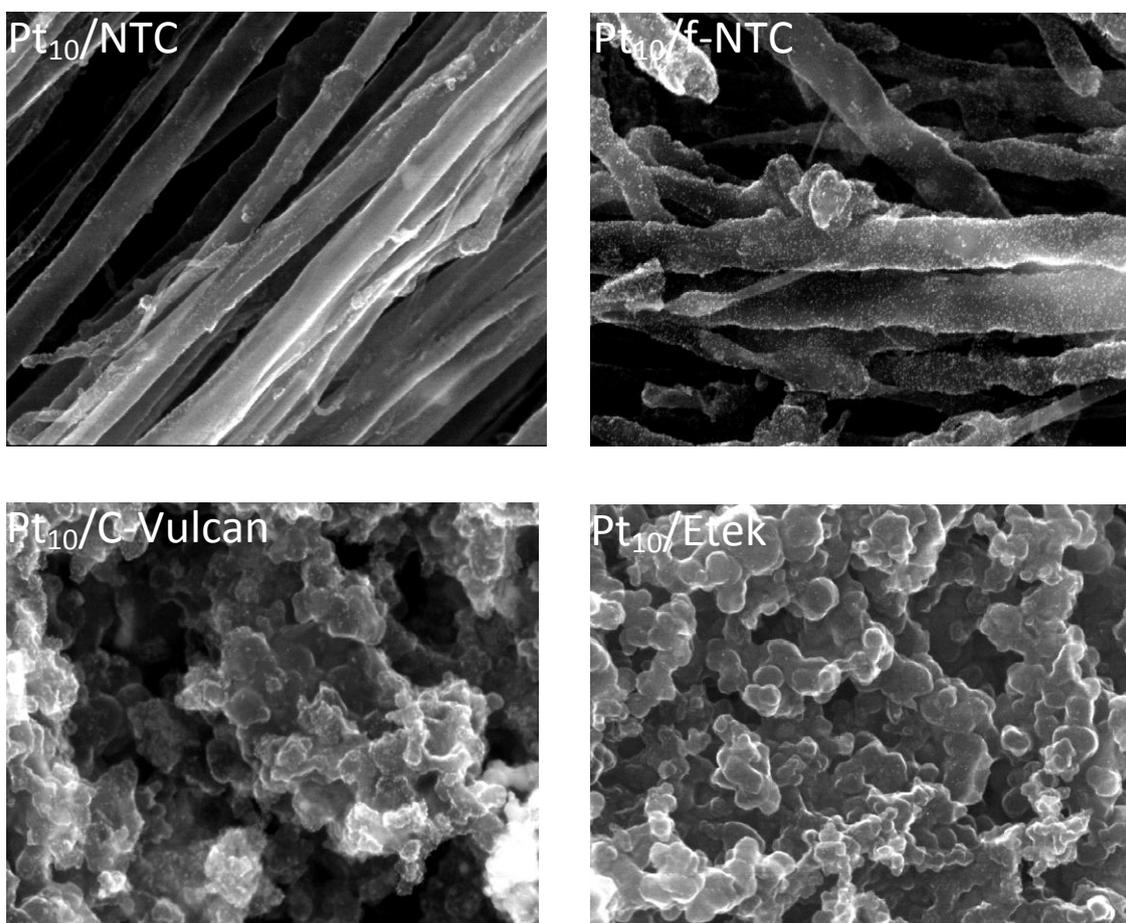


Figura 34. Imágenes de MEB de las nanoestructuras Pt_{10}/NTC , $Pt_{10}/f-NTC$ y $Pt_{10}/C-Vulcan$ y $Pt_{10}/Etek$ (comercial)

4.20 Reacción de reducción de CO₂ empleando nanoestructuras Pt/Etek

Así como las nanoestructuras obtenidas mediante el proceso de descomposición térmica (Pt/NTC, Pt/f-NTC y Pt/C-Vulcan), también la nanoestructura Pt₁₀/Etek fue evaluada en la reacción de reducción de CO₂. Se utilizó VL en una solución CH₃COONa-MeOH 0.5M a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ durante un ciclo y tiempos de saturación de 5, 10, 15 y 20 minutos. La Figura 35 muestra la característica *i-E* del material Pt₁₀/Etek. Fenómenos atribuidos a la reducción de CO₂ comienzan a un potencial de ca. -0.58 V/(Ag/AgCl) presentando un pico de intensidad máxima a -0.65 V/(Ag/AgCl) aproximadamente. Es importante remarcar que la corriente de reducción aumenta en función del tiempo de concentración de CO₂. A potenciales más negativos la reacción de evolución de hidrógeno es evidente.

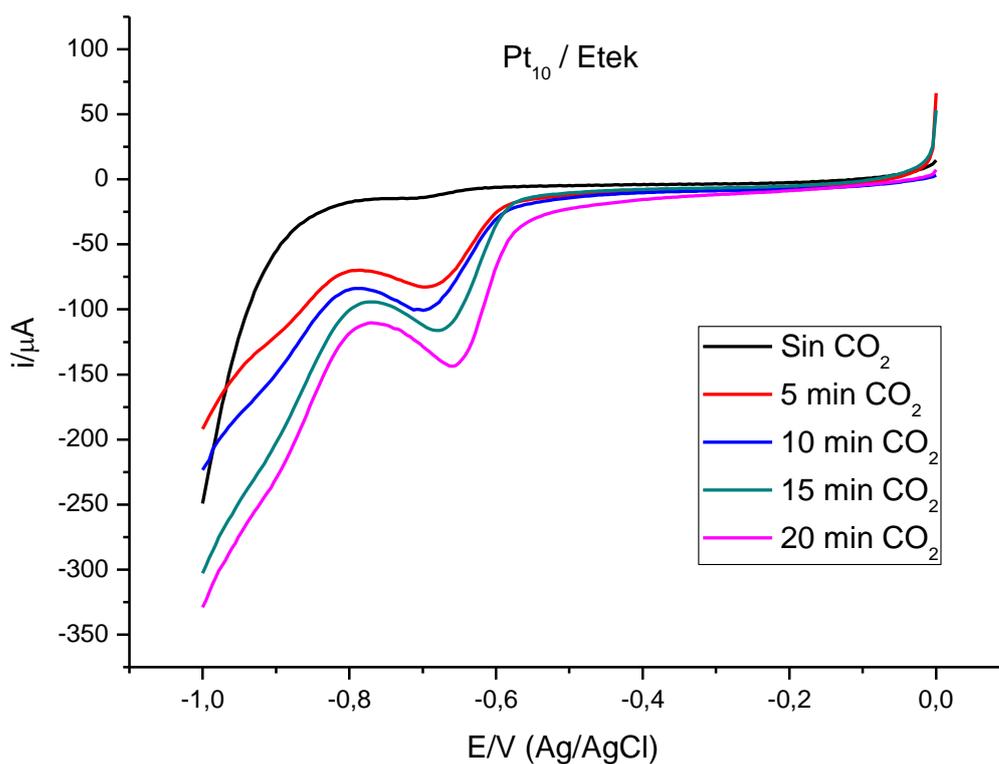


Figura 35. Reacción de reducción de CO₂ electroquímicamente en CH₃COONa-MeOH 0.5M a distintos tiempos de burbujeo de CO₂ para Pt₁₀/Etek comercial

El máximo valor de corriente de pico atribuido a la reducción de CO₂ se encontró a 20 minutos de burbujeo, y éste fue de -143 a un potencial de -0.65 V/(Ag/AgCl).

4.21 Comparación electroquímica de materiales utilizados y comercial

Con el fin de estudiar el efecto de la concentración de CO_2 y de la corriente de Pt, se empleó voltametría lineal en una solución $\text{CH}_3\text{COONa-MeOH}$ 0.5M a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} durante un ciclo y tiempo de saturación 20 minutos. La Figura 36 muestra la comparación de la característica i - E de los materiales entre las nanoestructuras obtenidas mediante el método de descomposición térmica ($\text{Pt}_{10}/\text{NTC}$, $\text{Pt}_{10}/\text{f-NTC}$ y $\text{Pt}_{10}/\text{C-Vulcan}$) y el material comercial $\text{Pt}_{10}/\text{Etek}$.

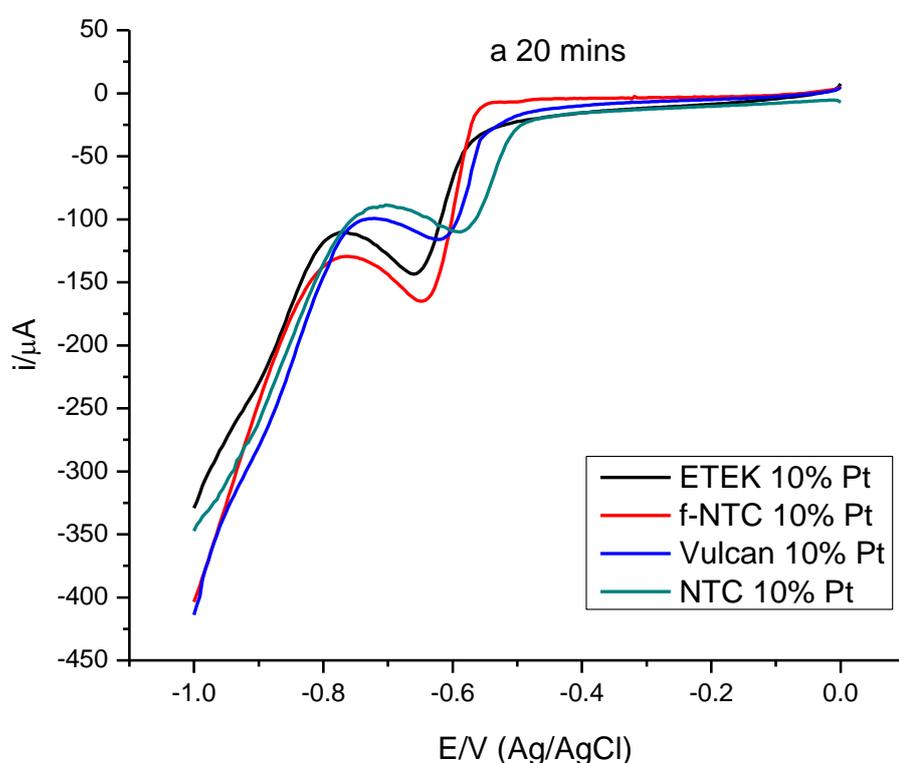


Figura 36. VL de reducción de CO_2 comparativa de los materiales $\text{Pt}_{10}/\text{NTC}$, $\text{Pt}_{10}/\text{f-NTC}$ y $\text{Pt}_{10}/\text{C-Vulcan}$ y $\text{Pt}_{10}/\text{Etek}$ comercial a 20 minutos de burbujeo

En la Figura se observa el valor máximo de corriente del pico atribuido a la reducción de CO_2 a 20 minutos de burbujeo para Pt/NTC , $\text{Pt}/\text{f-NTC}$ y $\text{Pt}/\text{C-Vulcan}$ y Etek. Los valores son $-110 \mu\text{A}$, $-174 \mu\text{A}$, $-119 \mu\text{A}$ y $-143 \mu\text{A}$ respectivamente. Denotando que los f-NTC tienen un valor de corriente mayor respecto, esto puede ser atribuido a la

influencia que tiene la funcionalización en la distribución y dispersión de las partículas de Pt.

Los fenómenos descritos en la Figura 36 (en donde la solución fue saturada directamente con CO₂ durante 20 min) pueden ser mejor explicados a partir de los perfiles mostrados en la Figura 37. Estas características están representadas en graficas de Tafel (log i versus E).

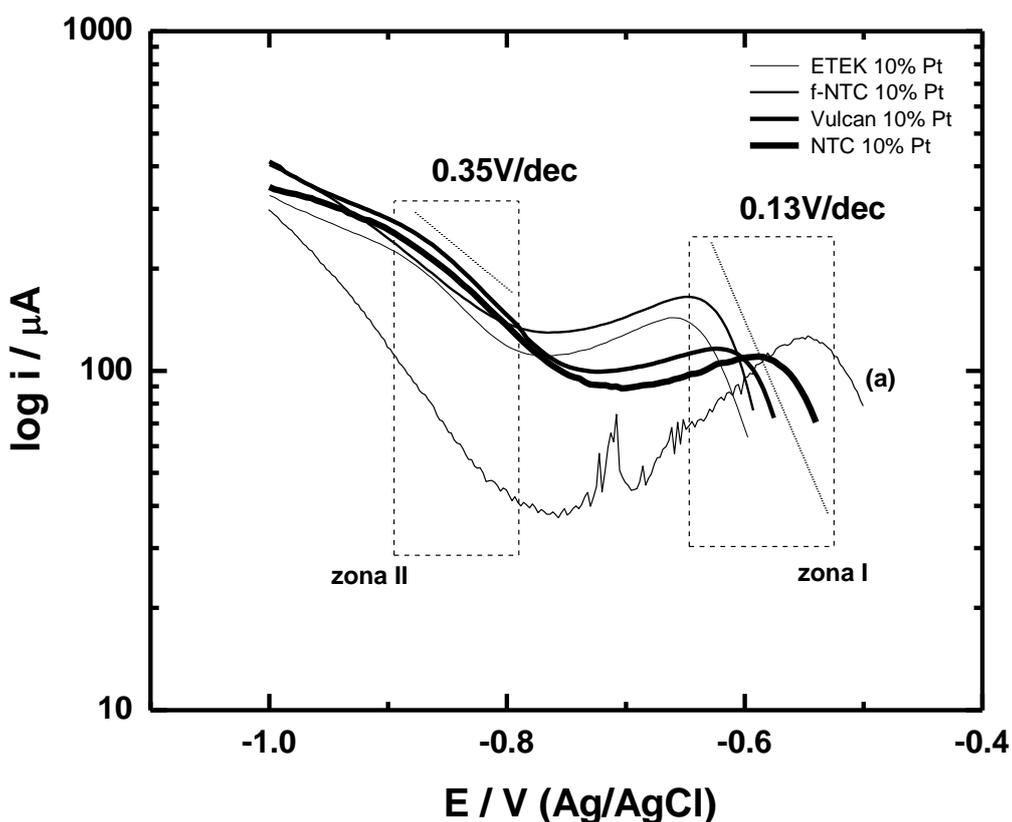


Figura 37. Tafel plots...

Dos zonas principales pueden observarse I) proceso atribuidos a la interacción de CO₂ adsorbido en la interfaz del catalizador en turno, en un potencial comprendido ente -0.5 a -0.65 y II) zona II, entre -0.8 a -0.9 V/SCE, donde la reacción de evolución de hidrogeno tiene lugar. Un análisis más detallado en estas zonas indica que las pendientes correspondientes a la interacción CO₂-catalizador son, dentro del error experimental, muy similares entre los materiales comparados (ca. 0.13 V/dec), con un desplazamiento hacia potenciales más positivos en función del material. Sin embargo, un cambio importante de valor en la pendiente de Tafel se observa en la zona II (0.35V/dec) respecto a la zona I; indicio de que los mecanismos de reacción

interfaciales son diferentes a medida que el potencial aplicado (a una velocidad de barrido de 5 mV/s) desplaza o modifica las cinéticas de reacción y la transferencia de masa hacia o desde la interfaz del electrodo. Además, en reducción in-situ de CO_2 durante la oxidación de metanol (curva (a) en la Figura XX), similares procesos, aunque con un desplazamiento hacia potenciales más positivos, pueden observarse. Estos desplazamientos pueden estar ligados a cambios de pH locales (interfaz electrodo-electrolito) que son muy difíciles de medir en las condiciones experimentales actuales. Sin embargo, en este reporte la técnica DEMS permitió determinar que la producción de CO_2 es posible en el electrolito soporte empleado (acetato de sodio) a una concentración de 2M de metanol, Figura XXX. Dichos cambios de pH, por lo tanto, están presentes y dependen de la forma en que la molécula de prueba (en este caso CO_2) interacciona en la superficie catalítica (directamente) o indirectamente en la solución electrolítica (inducción in-situ o saturación ex-situ).

5. Conclusiones

- La funcionalización de NTC es una etapa importante en el método de descomposición térmica para lograr alta dispersión de partículas de Pt sobre NTC.
- Las partículas de Pt incorporadas sobre NTC funcionalizados constituyen un material efectivo para la reducción electroquímica de CO₂. Sin embargo su desempeño es muy cercano al que exhiben los materiales comerciales (Pt₁₀/Etek).
- El desempeño electroquímico de las nanoestructuras Pt/NTC en la reducción electroquímica de CO₂ está asociado al tamaño pequeño de las partículas de Pt y a su distribución uniforme sobre NTC.

6. Referencias

- [1] America's Climate Choices. Washington, D.C.: The National Academies Press. 2013. p. 15.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change. Retrieved 15 October 2010.
- [3] E. Claussen, V. A. Cochran, and D. P. Davis, *Climate Change: Science, Strategies, & Solutions*, University of Michigan, 2001. p. 373.
- [4] A.W. Boyd and C. Willeis, *Int. Radiat Phys.Chem.* 8(1---2) (1976) 71.
- [5] N. Getoff, G. Scholes and J. Weiss *Tetrahedron Lett.* (1960) 17.
- [6] Aharonian F.; Akhperjanian A. et al., *the Astrophysical Journal* 546 (2001) 898.
- [7] A. Voss *Brennst, ---Waerme--- Kraft* 42(10) (1990) 579.
- [8] T. T. Kobler, P. Schaumann an A. Voss *atom Wirsth Atomtech* 35(10) (1990) 484.
- [9] V. S. Kamissararo, V. F. Krasnoshtanov and V.L. – B. Khodulev, *Vapri Atom Naukii Tekhn Atom – Vodород Energy Moskvu* 2(1997) 48.
- [10] Norihiko Fujita, Chihiro Matsuura, *Radiation Physics and Chemistry* 43 (1994)205---213.
- [11] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006)
- [12] Mehta, Akul. "Introduction to the Electromagnetic Spectrum and Spectroscopy". *Pharmaxchange.info*. Retrieved 2011---11---08.
- [13] J. M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Aca. Sci., U.S.A.* 79 (1982) 701.
- [14] N. Getoff *Z., Natureforsch, B* 17 (1962) 87.
- [15] Cho---Ching Lo, Chung---Hsuang Hung, Chung---Shin Yuana, Jen---Fong Wu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91(2007) 1765–1774.
- [16] H.S. Jee, N. nishio and S. Nagai, *J. Ferment Technol.* 66 (1988) 235.
- [17] H.S.Jee, N. nishio and S. Nagai, *Biotechnol. Lett.* 10 (1988) 243.
- [18] Haruyuki Atomi, *Journal of Bioscience and bioengineering* 94(2002) 497---505.
- [19] Yu, Peter Y.; Cardona, Manuel (2004). *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Springer.
- [20] Schubert, E. F. (2005). *Doping in III---V Semiconductors*. pp. 241–243.
- [21] M. Ulman, B. Aurian – Blejni and Halmann, *CHEMTECH* 235 (1984).
- [22] Rozendal, R.A., Jeremiasse, A.W., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., *Environ. Sci. Technol.* 42(2008) 629–634.
- [23] Rabaey, K., Boon, N., Hofte, M., Verstraete, W., *Environ. Sci. Technol.* 39(2005) 3401–3408.
- [24] Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L.L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Nealson, K.H., *Isme J.* 1(2007) 9–18.
- [25] Thrash, J.C., Coates, J.D., *Sci. Technol.* 42(2008) 3921–3931.
- [26] Cheng, S., Logan, B.E.,. *Natl. Acad. Sci. USA* 104(2007) 18871–18873.
- [27] Logan, B.E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H.V.M., Sleutels, T.H.J.A., Jeremiasse, A.W., Rozendal, R.A, *Environ. Sci. Technol.* 42(2008), 8630–8640.
- [28] Rozendal, R., Hamelers, H.V.M., Molenkamp, R.J., Buisman, C.J.N, *Water Res.* 41(2007), 1984– 1994.
- [29] Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Euverink, G.J.W., Metz, S.J., Buisman, C.J.N., *Int. J. Hydrogen Energy* 31(2006) 1632–1640.
- [30] Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., de Schamphelaire, L., Pham, T.H., Boeckx, P.,Boon, N., Verstraete, W., *Environ. Sci. Technol.* 41(2007), 3354–3360.
- [31] Marianna Villano,Federico Aulenta, Costanza Ciucci, Tommaso Ferri, Antonio Giuliano, Mauro Majone, *Bioresource Technology* 101(2010) 3085–309.
- [32] K. Sigimura, S. Kuwabata and H. Yoneyama, *J Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2361.
- [33] Faulkner, Allen J. Bard and Larry R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, 2001.

- [34] M.M. Halmann, M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1999.
- [35] M.A. Scibioh, B. Viswanathan, in: S. Kaneco (Ed.), *Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel*, Research Signpost, Kerala, 2002, pp. 1–46.
- [36] G.R. Dey, K.Kishore, in: S. Kaneco (Ed.), *Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel*, Research Signpost, Kerala, 2005, pp. 357–388.
- [37] C. Amatore, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5021.
- [38] K. Ito, S. Ikeda, T. Iida, A. Nomura, *Denki Kagaku* 50 (1982) 63.
- [39] K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida, T. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jp n.* 58 (1985) 3027.
- [40] M. Gattrell *, N. Gupta, A. Co, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 1255–1265
- [41]. Enrique Estrada Padilla. Tesis de licenciatura. ESIQIE-IPN (2012)
- [42]. *J.Coord Chem.*, Vol 57, No 3, 15 (2004), pp 249-255
- [43] [Fresenius Environmental Bulletin](#) Volume 12, Issue 10, (2003), pp 1202-1206
- [44]. [Surface and Interface Analysis](#) Volume 42, Issue 6-7, (2010), Pages 564-567
- [45]. [Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume 229, Issues 1–2](#), (2005), Pages 249–257
- [46]. *J. Chil. Chem. Soc.*, 48, N 2 (2003)
- [47] Centre for interface Science and catalysis, Department of chemical engineering Stanford University, Stanford, California, United States.
- [48] SUNCAT Center for Interface Science and Catalysis, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025, United States
- [49] Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Fuel Cells and Hydrogen Unit Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal
- [50] Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China, *J solid State Electrochem* DOI 10.1007/s10008-013-2027-1
- [51]. Department of Energy, National Energy Technology, Morgantown, WV, United States, (2009).
- [52] State Key Lab. of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, China (2009)
- [53] [TMS Annual Meeting](#) Energy Technology: Conservation, Greenhouse Gas Reduction and Management, Alternative Energy Source, (2010) pp 59-67.
- [54] [Carbon](#) Volume 45, (2007), pp 717-721.
- [55] C. de Almeida Filho; A. J. G. Zarbin, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 6 (2006).
- [56] Department of Chemistry and centre for nanoscale science and technology Texas 77005
- [57] Institute for Materials Physics, University of Vienna, Strudlhofgasse 4, A-1090 Vienna, Austria *Synthetic Metals* 141 (2004) 113–122
- [58] Dan Li and Younan Xia, *Nano Letters*, 2003 vol. 3, No. 4 555-560
- [59] Guo Dao-Jun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 573 (2004) 197.
- [60] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann; *Vibrational Spectroscopy*; 45, 2, (2007) 71-8
- [61] C. Encarnación Gómez, J.R. Vargas Gacía. “Pt nanoparticles on titania nanotubes prepared by vapor-phase impregnation-descomposition method”. *Journal of Alloys and compounds*, 495 (2010), 458-461.
- [62] Voiland, A. (2010, January 21). 2009: Second Warmest Year on Record; End of Warmest Decade. NASA Goddard Institute for Space Studies. Accessed February 10, 2012.
- [63] Lu, Jian; Vecchi, Gabriel A.; Reichler, Thomas, *Geophysical Research Letters* 34 (2007).
- [64] IPCC, Synthesis Report, Section 1.1: Observations of climate change, in IPCC AR4 SYR 2007.
- [65] IPCC, Synthesis Report, Treatment of Uncertainty, in IPCC AR4 SYR 2007.
- [66] PCC, Synthesis Report, Section 2.4: Attribution of climate change, in IPCC AR4 SYR 2007.
- [67] America's Climate Choices: Panel on Advancing the Science of Climate Change; National Research Council (2010).

- [68] M. Gattrell , N. Gupta, A. Co, Energy Conversion and Management 48 (2007) 1255–1265.
- [69] Satoshi Kaneco, Yousuke Ueno, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta, Chemical Engineering Journal 119 (2006) 107–112.
- [70] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, J. Electroanal. Chem. 594 (2006) 1.
- [71] Satoshi Kaneco, Yousuke Ueno, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta, Chemical Engineering Journal 119 (2006) 107–112.
- [72] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 364 (1991) 56.
- [73] R. Paul, A. Maity, A. Mitra, P. Kumbhakar and A. Krishna Mitra. “Synthesis and study of optical and electrical characteristics of a hybrid structure of single wall carbon nanotubes and silver nanoparticles”. Journal Nanoparticle Research, (2011), 13: 5749-5757.
- [74]. R. H. Ritchie. “Surface plasmons and the image force in metals”. Physics Letters A, 38:3, (1972), 198-190
- [75]. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, c. k. Chan, J. Catal. 192 (2000)185
- [76]. P. Hoyer, Adv. Mater. 8 (1996) 857.
- [77]. S. J. Limmer, S. Seraji, J. Forbess, Y. Wu, P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, Adv. Mater. 13 (2001) 1269
- [78]. S. R. Mukai, H. Nishihara, S. Shichi, H. Tamon, Chem. Mater. 16 (2004) 4987.
- [79]. Esther Torres Santillan, Tesis Doctorad, ESQIE-IPN (2012).
- [80]. Yannick Grasany, Olga Baturina, Analytical Chemistry, Vol 82 , numero 15 (2010).
- [81]. Aldo Arrais, Eliano Diana, Carbon 44 (2006) 587-610.