

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DIVISIÓN DE QUÍMICA DE MATERIALES

DEPARTAMENTO DE CATÁLISIS

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS A BASE DE
CALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN $M'(MS_2)_x$ COMO
ELECTROCATALIZADORES EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
MEMBRANA POLIMERICA"**

TESIS

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

YADIRA GOCHI PONCE

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 065**

Chihuahua, Chihuahua, MEXICO.

Julio del 2007.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DIVISIÓN DE QUÍMICA DE MATERIALES

DEPARTAMENTO DE CATÁLISIS

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS A BASE DE
CALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN $M'(MS_2)_x$ COMO
ELECTROCATALIZADORES EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
MEMBRANA POLIMERICA"**

TESIS

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

YADIRA GOCHI PONCE

Directores

Dr. Gabriel Alonso-Núñez
CIMAV, México

Profr. Nicolás Alonso-Vante
Univ. De Poitiers, Francia

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ
OFICIAL DE ESTUDIOS 065**

Chihuahua, Chihuahua, MEXICO.

Julio del 2007.

Quien nunca ha cometido un error, nunca ha probado algo nuevo.

A. Einstein.

AGRADECIMIENTOS

Al único ser perfecto: *Dios*, quien diariamente nos manifiesta su existencia, le agradezco su amor, por permitirme vivir y por cada oportunidad que me brinda siempre.

A mis padres, por su gran apoyo incondicional, porque a pesar de la distancia siempre están conmigo, estaré agradecida eternamente.

A mis hermanitos: Beto, Jorge y Rafa, por los buenos deseos y porque los adoro.

Al Dr. Gabriel Alonso-Núñez por ser mi director de tesis, por su apoyo, por sus consejos, pero sobre todo por la confianza y la paciencia que me ha tenido desde que lo conozco.

Al Profesor Nicolás Alonso-Vante por permitirme trabajar en su laboratorio de la Universidad de Poitiers, Francia, por invitarme a colaborar en sus proyectos, por sus consejos y por la admiración profesional hacia su persona, le agradezco la permanencia constante para mi desarrollo en la vida.

A CIMAV, por ser mi centro de partida y progreso, por el apoyo y las oportunidades que me dado y por su conexión directa con CONACYT, cuyo organismo ha sido mi soporte económico y apoyo para la realización de mi proyecto de tesis y las estancias realizadas. En especial al Lic. Stockton por sus consejos, por el apoyo, la estimación y cariño que le tengo. Así también al Dr. Erasmo Orrantia. A Alexis Castillo, a Vivi, Mary y Sandrita, Carlitos, Claudia, Carmen e Ivan Templeton por ser siempre tan amables y muy serviciales.

Al Profesor Allen J. Bard por permitirme realizar una estancia en su laboratorio de la Universidad de Texas en Austin, por sus enseñanzas, por su amabilidad, paciencia y el tiempo que me dedicó, a pesar de tener miles de cosas que hacer, siendo uno de los más grandes y reconocidos científicos a nivel internacional.

A todos los técnicos y amigos que me apoyaron en la caracterización de los materiales y durante el desarrollo de tesis: Carlos Ornelas G., Daniel Lardizabal, Wilber Antúnez, Enrique, Dr. F. Paraguay, Ramón Gómez, Héctor, Dra. Lorena Alvarez, Any Valenzuela y a los candidatos a Drs. Vero Gallegos, Isis Rodríguez, Luis Talamantes y J. A. Brito, al Dr. Sergio Gamboa, Ana Lilia Ocampo, Dr. Luis Gerardo Arriaga, Dr. Ulises Cano, Lizbeth Morales, Romeli Barbosa, Stéphane Pronier, Elizabeth Collney, Sandrine, Eric, Daniela, Eva, Dr. Carlos

Sánchez, Dr. Mario Alpuche, Joaquín Rodríguez, Angelo Albonico y al grupo del Dr. Bard, a Angie Nelson, a Emily Simpson y Lori Williams.

Especialmente estoy muy agradecida con la Familia Ramírez García de la ciudad de Chihuahua, por su amabilidad, su hospitalidad y sobre todo la confianza que me brindaron desde que los conocí, especialmente a Paty Ramírez por su apoyo incondicional en muchos momentos durante mi desarrollo en el doctorado, por ser una persona muy especial para mi, a quien respeto y quiero de corazón, mil gracias!!!

Y finalmente a todas aquellas personas con quienes tuve la gran oportunidad de relacionarme y convivir, muchas gracias por la atención y por todo.

ÍNDICE

Agradecimientos	iii
Índice.....	1
Índice de Tablas.....	4
Índice de Figuras	5
Resumen	8
Abstract	9
1. Introducción.....	10
1.1 Antecedentes de las Celdas de Combustible.....	10
1.2 Categorías de las Celdas de Combustible	11
1.3 Principios básicos de la Celda de Combustible PEM.....	12
1.3.1 El corazón de la celda.....	14
1.3.2. Membrana intercambiadora de protones	15
1.3.3. Difusor de gas.....	16
1.3.4. Placas colectoras de corriente con campos de flujo de gases	17
1.3.5. El electrocatalizador.....	17
1.4. La electrocatálisis en la celda de combustible	18
1.4.1. La reacción de oxidación de hidrógeno.....	19
1.4.2. La reacción de reducción de oxígeno	20
1.4.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)	22
1.4.3.1. Voltamperometría cíclica	23
1.4.3.2. Voltamperometría lineal	24
1.4.4. Microelectrodos en el microscopio electroquímico de barrido (SCEM)	25
1.5. Los metales de transición y la búsqueda de nuevos electrocatalizadores	28
1.5.1. Los calcogenuros y su influencia en la RRO	28
1.5.2. Nanopartículas soportadas	30
1. 6. Las ventajas de la celda de combustible PEM.....	32
1. 7. Las desventajas de la celda de combustible PEM	32

1.8. Alternativas de la celda de combustible PEM	33
Hipótesis	34
Soporte de la hipótesis.....	34
Objetivo General	35
Objetivos Particulares	35
2. Metodología experimental.....	36
2.1. Materiales de nanoestructuras no soportados	37
2.1.1. Síntesis de los precursores.....	37
2.1.2. Síntesis de los nano-electrocatalizadores.	37
2.2. Materiales nanoestructurados soportados	38
2.2.1. Síntesis de los precursores.....	38
2.2.2. Síntesis de los nano-electrocatalizadores	38
2.3. Caracterización de los nanomateriales	39
2.3.1. Caracterización fisicoquímica general	39
2.3.1.1. Análisis termogravimétrico	40
2.3.1.2. Difracción por rayos X.....	40
2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	40
2.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión.....	41
2.3.1.5. Espectroscopía foto electrónica por rayos X (XPS).....	41
2.3.1.6. Determinación del área superficial (BET)	42
2.3.2. Caracterización electroquímica.....	42
2.3.2.1. Preparación de electrodos a partir de materiales de nanoestructuras no soportados	42
2.3.2.2. Preparación de electrodos a partir de nano- electrocatalizadores soportados en carbón.....	43
2.3.2.3. Preparación de microelectrodos en el SCEM	43
2.3.2.4. Preparación de los ensambles en la celda de combustible de membrana polimérica (PEM).....	45
2.3.2.4.1. Activación de la membrana (tratamiento químico).....	45
3. Resultados y Discusión.....	48

3.1. Nano-electrocatalizadores no soportados: CoMoS y CoWS.....	48
3.1.1. Análisis termogravimétrico.....	48
3.1.2. Difracción por rayos X.....	50
3.1.3. Determinación del área superficial (BET).....	51
3.1.4. Microscopía por SEM.....	52
3.1.5. Microscopía por TEM.....	53
3.1.6. Caracterización electroquímica.....	55
3.2. Materiales nanoestructurados soportados.....	59
3.2.1. Difracción por rayos X.....	59
3.2.2. Microscopía por TEM.....	62
3.2.2.1. Análisis de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$ y $Pt_xW_yS_z/C^C$ por HRTEM.....	65
3.2.3. Espectroscopía foto electrónica por rayos X.....	66
3.2.4. Caracterización electroquímica.....	69
3.2.3.1. Corriente-potencial en el electrolito ácido.....	69
3.2.3.1.1. Respuesta de la RRO a 1600 rpm y cinética del electrocatalizador de Pt_xS_y/C	72
3.2.3.1.2. Adsorción de CO en los electrocatalizadores de Pt soportados.....	75
3.2.3.2. Corriente-potencial en el electrolito ácido y en presencia de metanol.....	76
3.2.3.3. Microscopía por SCEM.....	79
3.2.3.4. Desempeño en la celda de combustible.....	80
4. Conclusiones.....	81
5. Bibliografía.....	82

Índice de tablas

Tabla 2.1. Nomenclatura de los materiales no soportados.....	38
Tabla 2.2. Nomenclatura de los materiales soportados.....	39
Tabla 3.1. Composición elemental de los nano-electrocatalizadores no soportados.....	53
Tabla 3.2. Composición elemental de los nano-electrocatalizadores no soportados.....	64
Tabla 3.3. Energías de enlace de diferentes especies relacionadas con Pt, Mo, W, S, C y O presentes en los electrocatalizadores de $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y el Pt_xS_y	68
Tabla 3.3. Comparación de cantidades de platino y AEA obtenidos usando CV.....	72

Índice de Figuras

Figura 1. Científicos en el descubrimiento de la celda de combustible.....	10
Figura 2 a) Principio de operación de la celda de combustible PEM, b) Apilamiento de celdas.....	13
Figura 3. Componentes principales de una celda de combustible PEM.....	14
Figura 4. Magnificación de la catálisis en una celda única.....	14
Figura 5. Representación esquemática de los aglomerados iónicos en la membrana de Nafion® (Ernesto R. González et al., 2003).....	15
Figura 6. Gráfico volcán de valores i_0 para la ROH en función de la energía de enlace M-H (B.E. Conway, 2000).....	19
Figura 7. Esquema de posibilidades para la RRO.....	20
Figura 8. Representación esquemática de las distintas formas de adsorción del O_2 y los respectivos de mecanismos de reacción para la reducción (Ernesto R. González et al., 2003).....	21
Figura 9. Gráfica de energía libre de Gibbs según la reacción de adsorción de O_2 versus el potencial estándar para la RRO (José L. Fernández et al., 2005)...	22
Figura 10. Electrodo de disco rotatorio (Ernesto R. González et al., 2003).....	23
Figura 11. Voltamograma básico del Pt policristalino en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} (Ulla Koponen, 2001).....	23
Figura 12. Voltamogramas obtenidos por el EDR para electrodos de Pt/C depositados por impregnación a $25^\circ C$, 50 mV s^{-1} , 0.5 M HClO_4 , electrolito saturado con O_2 y electrodo de referencia Ag AgCl (R. Benítez et al., 2005)....	25
Figura 13. Esquema del fundamento del SECM. El microelectrodo se desplaza sobre la superficie de la muestra variando su distancia a ésta (Bard et al, 1989).....	26
Figura 14. Esquema del movimiento de los iones de las especies oxidante y reductora, y de la acumulación de iones de la especie reductora cuando el microelectrodo está (a) en el volumen de la disolución, (b) en una situación de realimentación negativa y (c) en una situación de realimentación positiva...	27
Figura 15. Interacción del oxígeno molecular en medio ácido en la interfase clústers de fase Chevrel-electrolito (Lei Zhang et al., 2006).....	29
Figura 16. Esquema experimental del SCEM.....	43
Figura 17. Celda electroquímica utilizada para el SCEM.....	44
Figura 18. Imágenes de microscopio óptico del proceso de fabricación de un microelectrodo.....	45
Figura 19. Esquema de un microelectrodo fabricado.....	45

Figura 20. Equipos utilizados para la determinación de propiedades electroquímicas de los ensambles.....	47
Figura 21. Celda de combustible PEM elaborada.....	47
Figura 22 Curvas termogravimétricas del precursor $(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{MoS}_4)_x$	49
Figura 23 Curvas termogravimétricas del precursor $(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{WS}_4)_x$	50
Figura 24. Difractogramas de los catalizadores CoWS y CoMoS.....	51
Figura 25 a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores CoMoS y CoWS. b) Distribución del tamaño de poro de los electrocatalizadores CoMoS y CoWS.....	52
Figura 26. Micrografías obtenidas por SEM de los electrocatalizadores a) CoMoS y b) CoWS.....	52
Figura 27 Micrografías obtenidas por TEM de los electrocatalizadores a) CoMoS y b) CoWS.....	54
Figura 28 Mapeo elemental obtenido por TEM del electrocatalizador a) CoMoS y b) CoWS.....	54
Figura 29. Voltamperometría cíclica de Pt al 20 % soportado en carbón Vulcan XC-72 en 0.5M H_2SO_4	55
Figura 30. Curva de polarización del Pt al 20% soportado en carbón Vulcan XC-72 en 0.5M H_2SO_4	56
Figura 31. Voltamperometría cíclica del catalizador CoMoS vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (MSE).....	57
Figura 32. Voltamperometrías lineales del catalizador CoMoS vs. NHE, en 0.5M H_2SO_4	57
Figura 33. Voltamperometría cíclica del catalizador CoWS vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (MSE).....	58
Figura 34 Voltamperometrías lineales del catalizador CoWS vs. NHE, en 0.5M H_2SO_4	58
Figura 35. Difractogramas de los precursores $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$, $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{P}}$.	59
Figura 36. Difractogramas de los electrocatalizadores $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$, $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{C}}$	60
Figura 37. Modelo propuesto "Nanoexfoliación decorativa de platino".....	61
Figura 38. Imagen por HRTEM del catalizador $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z$ a mayor magnificación...	62
Figura 39. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$	63
Figura 40. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$	63

Figura 41. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador Pt_xS_y/C^C	64
Figura 42. Imagen por TEM del electrocatalizador $Pt_xMo_yS_z/C^C$	65
Figura 43. Imagen por HRTEM del electrocatalizador $Pt_xW_yS_z/C$ a) muestra el patrón de difracción y b) obtenida usando la transformada de Fourier.....	66
Figura 44. a) Espectro foto electrónico por rayos X general y b) espectro en ventana reducida para el electrocatalizador de $Pt_xMo_yS_z/C^C$	67
Figura 45. a) Espectro foto electrónico por rayos X del electrocatalizador de $Pt_xW_yS_z/C^C$	67
Figura 46. a) Espectro foto electrónico por rayos X para el análisis en la zona del Pt y b) para el análisis en la zona del S del catalizador de Pt_xS_y	68
Figura 47. a) Voltamperometrías obtenidas por CV de los electrocatalizadores soportados correspondientes. b) Voltamperometrías obtenidas por LV a diferentes rpm de los electrocatalizadores soportados correspondientes.....	71
Figura 48. Voltamperometrías obtenidas por LV a 1600 rpm y en medio ácido de los electrocatalizadores al 20% peso de Pt soportados.....	73
Figura 49. Graficas de Koutecky-Levich determinadas de la RRO para los electrocatalizadores de Pt_xS_y/C^C y Pt/C^C con N_2 purgado en electrolito de H_2SO_4 0.5 M a 0.5 y 0.6 V/RHE. La línea punteada se refiere a una transferencia de 4 electrones.	75
Figura 50. Voltamperometrías obtenidas por CV de la oxidación de CO adsorbido en los electrocatalizadores comparados con el Pt/C.....	76
Figura 51. Voltamperometrías obtenidas por CV de los electrocatalizadores comparados con el Pt/C en atmósfera de N_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M.....	77
Figura 52. Voltamperometrías obtenidas por LV de los electrocatalizadores comparados con el Pt/C en atmósfera de O_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M.	78
Figura 53. Gráficas de Tafel para la RRO de los electrocatalizadores (1) Pt/C^C y Pt_xS_y/C^C . Curvas (1) purgadas en O_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M, curvas (2) purgadas en O_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M. La línea punteada sobre la curva (1) del Pt/C^C indica la pendiente de Tafel y la línea punteada en $j = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$, sirve de apoyo óptico para el efecto de polarización causado por el metanol en el electrolito ácido.....	79
Figura 54. Imágenes obtenidas por SECM TG-SC de la actividad de la RRO en la medición de uno de los puntos de tinta electrocatalítica del material $Pt_xW_yS_z/C^C$ colocada en el sustrato de carbón vítreo y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M, distancia punta-sustrato = $30 \mu\text{m}$, corriente de la punta = - 180 nA., velocidad de barrido = $50 \mu\text{m}$ cada 0.2 s, $E_s = 0.4 \text{ V vs RHE}$ (a) y 0.6 V vs RHE (b)..	80
Figura 55. Curvas de corriente-potencial para los ensambles A: ($Pt_xW_yS_z/C^C$) y B: (Pt/C^C) a 80°C y 50 psi de presión.....	81

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS A
BASE DE CALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN
M' (MS₂)_x COMO ELECTROCATALIZADORES EN LA CELDA DE
COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMERICA"**

Yadira Gochi Ponce, CIMAV, S.C., Chihuahua, Chih., MÉXICO

Resumen

En este trabajo de investigación se estudia la síntesis y la caracterización de nanoestructuras electrocatalíticas a base de calcogenuros de metales de transición con aplicación en la celda de combustible tipo PEM. La síntesis de los nanomateriales electrocatalíticos inicia con la preparación de tiosales de Mo y W como son $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ respectivamente, posteriormente a estas tiosales se les adiciona cloruro de cobalto para obtener los precursores bimetalicos. Estos precursores se descomponen térmicamente para generar materiales nanoestructurados no soportados: CoMoS y CoWS. Por otra parte, también se sintetizan nanoestructuras de Pt soportados en carbón vulcan: $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$, $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{C}}$ a partir de los precursores: $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$, $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{P}}$, respectivamente. Estos nano-electrocatalizadores sintetizados se comparan electroquímicamente con el catalizador comercial: Pt/C (20% en peso de Pt).

Los nanomateriales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, área superficial por la técnica BET, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía foto electrónica por rayos X para conocer las propiedades estructurales. Por otra parte, las nanoestructuras se caracterizaron por técnicas electroquímicas: Electrodo de disco rotatorio, voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y microscopía electroquímica de barrido.

El efecto del soporte radica principalmente en la dispersión de las nanopartículas metálicas, lo cual conduce a mejores resultados electroquímicos, cuyo orden de actividad electrocatalítica como cátodos en la reacción de reducción de oxígeno molecular es: $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C} > \text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C} > \text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$ comercial. Finalmente, se observa el desempeño del electrocatalizador $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}$ en la celda de combustible PEM, lo cual ha generado gran interés por su buena respuesta catódica y tolerancia a especies contaminantes como azufre, monóxido de carbono y a la presencia de metanol. Dichas características representan exigencias y desafíos actuales de investigación científica en éste campo.

Palabras clave: Celda de combustible, PEM, caracterización, calcogenuros, nanoestructuras electrocatalíticas, reducción de oxígeno.

**"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
NANOSTRUCTURES BASED ON TRANSITION METAL
CHALCOGENIDES $M'(MS_2)_x$ AS ELECTROCATALYSTS IN
POLYMERIC MEMBRANE FUEL CELL**

Yadira Gochi Ponce, CIMAV, S.C., Chihuahua, Chih., MÉXICO

Abstract

In this work of research, the synthesis and characterization of electrocatalytic nanostructures based on transition metal chalcogenides for PEM fuel cell applications were studied. The synthesis of electrocatalytic nanomaterials begins with the Mo and W thiosalts preparation: $(NH_4)_2MoS_4$ and $(NH_4)_2WS_4$, respectively. After to these thiosalts, cobalt chloride was added to obtain bimetallic precursors. These precursors were thermally treated to generate non-supported nanostructured materials: CoMoS and CoWS. On the other hand, vulcan carbon supported Pt nanostructures were also synthesized: $Pt_xMo_yS_z/C^c$, $Pt_xW_yS_z/C^c$ and Pt_xS_y/C^c . These synthesized nano-electrocatalysts were electrochemically compared with the commercial catalyst: (20% wt Pt) Pt/C.

The nanomaterials were characterized by X Ray Diffraction, Transmission Electronic Microscopy, superficial area by the method Branauer Emmett and Teller, Scanning Electronic Microscopy and X ray Photoelectron Spectroscopy, in order to know the structural properties. The nanostructures were further characterized by electrochemical techniques such as Rotating Disk Electrode, Cyclical Voltammetry, Linear Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy, to determine the electrocatalytic properties.

The support effect generated metallic nanoparticle dispersion, which led to better electrochemical results. The order of electrocatalytic activity for the molecular oxygen reduction reaction was: $Pt_xW_yS_z/C > Pt_xMo_yS_z/C > Pt_xS_y/C > \text{commercial Pt/C}$. Finally, the performance of the $Pt_xW_yS_z/C$ electrocatalyst was tested in the PEM fuel cell arrangement. A good cathodic response and tolerance toward to polluting species like sulfur, carbon monoxide and methanol presence are obtained. These characteristics represent further scientific research challenges in electrocatalysis.

Keywords: PEM fuel cell, characterization, chalcogenides, electrocatalytic nanostructures, oxygen reduction.

1. Introducción

1.1. Antecedentes de las celdas de combustible

El descubrimiento de las celdas de combustible como sistemas de conversión de energía data desde mediados del siglo XIX. Sin embargo, el descubrimiento como un sistema de conversión a energía eléctrica es atribuido a Sir William Grove, aunque el principio fue desarrollado por Christian Friedrich Schönbein, un profesor de la Universidad de Basle de 1829 a 1868, quien estuvo muy cerca de Sir Grove (Ver Figura 1). Las celdas de combustible son una de las primeras tecnologías de conversión a energía eléctrica conocidas por el hombre. Sin embargo, su desarrollo carece de acción durante el primer siglo. Aún así, a principios del siglo XX la conversión de energía química a energía eléctrica comenzó a ser muy importante debido al incremento en el uso de electricidad (L. Carrette, et al., 2001).



Figura 1. Científicos en el descubrimiento de la celda de combustible

La necesidad de desarrollar fuentes de energía eficientes y de bajo impacto ambiental ha incentivado el estudio de las propiedades catalíticas de micro y nanoagregados metálicos dispersos, bien sea sobre superficies bidimensionales de metales u otros tipos de materiales conductores, o en estructuras tridimensionales, tales como matrices porosas, membranas poliméricas o polímeros conductores. El papel que desempeñan las celdas de combustible en la conversión de energía es cada vez más importante. Mientras que en 1995 existían 50 MW de capacidad energética mundial basada en celdas de combustible, la capacidad instalada estimada en el año 2000 fue cercana a los 4000 MW. Se espera que siga creciendo en el futuro previsible. La investigación en este campo es por lo tanto muy activa y actualmente está siendo estimulada fuertemente por entes gubernamentales y privados, sobre todo en lo que se refiere al desarrollo de celdas de combustible de baja temperatura con membranas de intercambio de protones (Vreeke MS, et al., 1998). La introducción de estas fuentes de potencia en dispositivos de amplio consumo requiere de una fuerte reducción de costos, involucrando, entre otras cosas, reducir las cantidades de

electrocatalizador así como su envenenamiento debido a la adsorción de CO proveniente de la oxidación del combustible, en caso de que éste sea un compuesto orgánico.

1.2. Categorías de las celdas de combustible

Más de 150 años de investigación han dividido a las celdas de combustible en cinco categorías principales que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas (T. Schultz, et al., 2001): Alcalinas, de ácido fosfórico, de óxido sólido, de carbonato fundido y de membrana de intercambio protónico. Cada miembro de esa familia de tecnologías tiende a ser apropiado para ciertas aplicaciones.

Las celdas de combustible alcalinas (por sus siglas en inglés AFC) fueron desarrolladas por F. T. Bacon en 1930, usando hidróxido de potasio como electrolito alcalino, las cuales generaban eficiencias de potencia arriba de 70 %. Las AFC fueron ampliamente usadas por la NASA en misiones espaciales en la misión Apollo para proveer electricidad y agua para abastecimiento, por ejemplo. Las temperaturas de operación eran de 150 °C a 200 °C. Sin embargo, fueron muy costosas en aplicaciones comerciales y actualmente muchas compañías examinan diferentes maneras de reducir los costos y mejorar la flexibilidad de operación (Ludvigsson M., 2000).

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (por sus siglas en inglés PAFC) fueron fabricadas en los años 70's, en una etapa de crisis energética. Este dispositivo ha sido la celda comercialmente más desarrollada en un amplio rango de aplicaciones, tales como hospitales, hoteles, oficinas, escuelas, plantas generadoras, terminales de aeropuertos, etc. Generan electricidad con una eficiencia por arriba de 40% y sus temperaturas de operación son alrededor de 160 °C (L. Carrete et al., 2001, Supramaniam Srinivasan et al., 1999).

Otras celdas de combustible altamente prometedoras son las de óxido sólido (por sus siglas en inglés SOFC) usadas para plantas de poder estacionarias. Un sistema de óxido sólido usualmente utiliza un material cerámico en lugar de un electrolito líquido. Esto le permite operar hasta temperaturas de 1100 °C. Las eficiencias de potencia generadas pueden alcanzar niveles de 60% y 85% con cogeneración y una producción por arriba de 100 kW (L. Carrete et al., 2001).

Las celdas de combustible de carbonato fundido (por sus siglas en inglés MCFC) usan una solución líquida de carbonatos de litio y de sodio dentro de una matriz electrolítica. Se logran eficiencias altas de combustible a electricidad normalmente de 60% o de 85% con cogeneración y operación entre 800-1000 °C (Mark C. Williams, 2002, L. Carrete et al., 2001).

Las celdas de combustible de membranas de intercambio protónico PEMFC operan a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 80 °C), tienen alta densidad de potencia, puede variar su producción rápidamente dependiendo de la demanda de potencia y son muy convenientes en aplicaciones portátiles y en automóviles. En los años 60's, se desarrollaron ampliamente por la necesidad de unidades compactas para la producción de electricidad y agua, la NASA desarrolló PEMFCs en su programa especial Gemini (S. Litster y G. Malean, 2004).

Fueron seleccionadas para el programa Apollo y lanzadas en misiones espaciales. Sin embargo, fueron encontradas inferiores a las AFC en términos de desempeño y durabilidad. En los años 80's, las PEMFCs alcanzaron un progreso significativo, al descubrirse membranas con buena estabilidad y desempeño. De acuerdo al Departamento de Energía de U.S., estos dispositivos son "candidatos primarios en vehículos, edificios y potencialmente para muchas aplicaciones pequeñas, tales como repuestos de baterías recargables en video cámaras" Las PEMFCs principalmente incluyen celdas de combustible de hidrógeno y celdas de combustible de alcohol directo (por sus siglas en inglés DAFCs). Otras aplicaciones presentan no solo las aplicaciones comunes como en teléfonos celulares, computadoras laptop y organizadores personales, sino también dispositivos especializados, tales como sistemas microanalíticos para pruebas de campo, aplicaciones clínicas y diagnósticos. Hoy en día, la investigación de sistemas a micro y nano-escala se ha enfocado arduamente en la miniaturización de componentes funcionales fijando estas alternativas de poder como uno de los mayores desafíos (Y. Gochi-Ponce, et al., 2006) y la contribución también en el desarrollo de este proyecto de tesis, está basado en la ciencia de los materiales y la comprensión de reacciones con transferencia de carga multi-electrónica, los cuales son pilares para el desempeño de dispositivos, tanto PEMFC, como DAFC que funcionan en condiciones suaves.

1.3. Principios básicos de la celda de combustible PEM

En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. El gran interés mundial se basa en que las celdas de combustible pueden alcanzar una alta eficiencia, además de que son una tecnología respetuosa del medio ambiente, debido a que producen energía eléctrica teniendo como subproductos únicamente agua y calor, mientras se le provea de combustible. Los combustibles más apropiados para éstos dispositivos son el hidrógeno (almacenado bien sea en tanques o en la forma de hidruros metálicos), o compuestos

orgánicos constituidos por pocos átomos, tales como metano, metanol, ácido fórmico, etanol o gasolina (Supramaniam Srinivasan et al., 1999).

Una celda de combustible consiste de dos electrodos separados por un electrolito. Oxígeno pasa sobre un electrodo e hidrógeno sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón y al ocurrir esto ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el electrodo. El hidrógeno migra hacia el otro electrodo a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil como se observa en la Figura 2a. Para generar cantidades utilizables de corriente, las celdas de combustible son "apiladas" como un emparedado de varias capas, tal como se presenta en la Figura 2b.

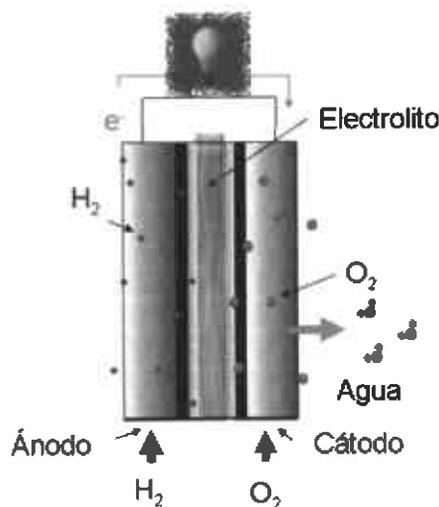


Figura 2a. Principio de operación de la celda de combustible PEM



Figura 2b. Apilamiento de celdas

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Cada miembro de esa familia tiende a ser más apropiada para ciertas aplicaciones. Tal es el caso de las PEMFC que han mostrado ser apropiadas para su aplicación en autos, mientras que las de carbonatos fundidos parecen ser más apropiadas para su uso en turbinas a gas (L. Carrete, et al., 2001).

La Figura 3 ilustra los componentes principales de una celda de combustible: La celda simple contiene los electrodos porosos difusores del gas (ánodo y cátodo). La característica única del PEMFC, con respecto a otros tipos de celdas de combustible (a excepción de la celda de combustible de óxido sólido) es que el electrolito que conduce protones es sólido. La PEMFC funciona a baja temperatura (debajo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y genera una potencia específica (W kg^{-1}) y densidad de potencia (W cm^{-2}) mucho mayor que cualquier otro tipo de celda de combustible. Es por esta razón que la PEMFC ha capturado la atención y es el candidato principal de la celda de

combustible como fuentes de energía para el transporte, la generación de energía en escala reducida y la energía portable. Para alcanzar esta etapa, ha habido varios " saltos cuánticos " en la investigación fundamental de la ciencia y de ingeniería y en el desarrollo de la tecnología de PEMFCs (Paola y Supramaniam, 2001).

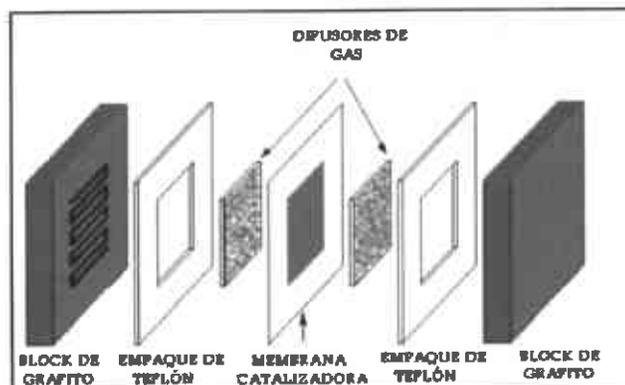


Figura 3. Componentes principales de una celda de combustible PEM (Paola y Supramaniam, 2001).

1.3.1. El corazón de la celda

El corazón de la celda de combustible PEM es la unidad ensamble membrana electrodo (EME), presentado en la Figura 4, en donde se esquematiza a mayor magnificación la catálisis mediante las dos reacciones electroquímicas que ocurren en una celda única. En su forma más simple, el electrodo de este ensamble es una capa delgada de unos 5 a 50mm de espesor, el cual contiene un electrocatalizador, comúnmente de Pt disperso en él (Hyuk Kim, et al., 2003). Esta capa catalizadora está en íntimo contacto con una membrana ionomérica, la cual sirve como electrolito y como separador de los gases reactivos y de los electrodos de la celda (Michael Eikerling, et al., 2005).

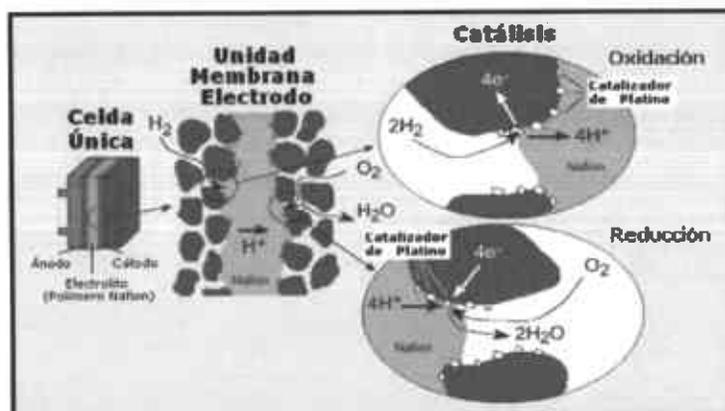


Figura 4. Magnificación de la catálisis en una celda única

Un EME consiste de una membrana ionomérica con capas delgadas de catalizador a cada lado de ella (superficies mayores), con una estructura de una celda electroquímica, electrodo/electrolito/electrodo empacada en la forma de un emparedado de tres capas (Mark Mathias et al., 2003, Ulises Cano et al, 2000).

1.3.2. Membrana intercambiadora de protones

La membrana polimérica conductora de protones es un elemento muy especial en las celdas PEM. Ésta tiene como función el transporte de carga iónica en el circuito de la celda electroquímica formada. Es el equivalente al ácido sulfúrico de las baterías automotrices, con la ventaja de no ser corrosiva, ser sólida y de fácil manejo; además, tiene otras funciones como la separación de los gases combustible y oxidante y aislar eléctricamente a los dos electrodos. Los grupos sulfónicos están fijos en la cadena polimérica y la conductividad está dada por los protones hidratados (Ver Figura 5). El polímero es muy ácido debido a la presencia del flúor (el ácido trifluorometano sulfónico, que podría ser considerado el monómero del Nafion[®], es uno de los ácidos más fuertes que se conocen) y muy estable, debido a la propia estabilidad del enlace C-F. La conductividad del polímero es muy dependiente del contenido de agua (Tatsuhiko Okada, 1999). Con bajos contenidos de agua los canales que transportan los protones hidratados se reducen produciéndose inclusive una separación de cargas lo que dificulta la conductividad (Verbrugge M. W. y Hill R. F., 1990).

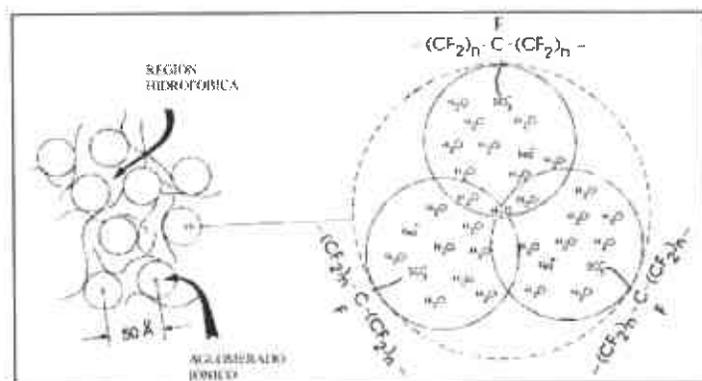


Figura 5. Representación esquemática de los aglomerados iónicos en la membrana de Nafion[®] (Ernesto R. González et al., 2003).

Al inicio debe tratarse químicamente para sulfonar al polímero, ya que son los grupos sulfónicos los encargados de intercambiar los protones dentro de la membrana (Vijay Ramani, et al., 2005).

En los recientes desarrollos tecnológicos de celdas PEM, la membrana utilizada comúnmente está hecha de un ionómero de ácido sulfónico de perfluorocarbono. El material más conocido comercialmente de este tipo de membrana es el Nafion fabricado por DuPont. Esta membrana es de un espesor de entre 50 y 175 μm pero es un material costoso y son pocas las compañías que pueden ofrecer un producto con las características requeridas para este componente (Ernesto R. González, et al., 2003).

Existen grandes esfuerzos por tener la posibilidad de fabricar estas membranas a menores costos o bien mejorar el desempeño de éstas (Paola y Supramaniam, 2001), buscando también operar a temperaturas superiores a los 80 $^{\circ}\text{C}$ sin que las membranas sufran deterioro. Otro aspecto interesante por mejorar es la posibilidad de tener una membrana que no sea permeable al metanol, uno de los combustibles que pueden ser directamente oxidados en el ánodo de una celda PEM y que podría significar la solución para muchos de los retos relacionados con la infraestructura de éstos dispositivos.

1.3.3. Difusor de gas

La capa contigua al electrocatalizador que está en contacto con la membrana es el difusor de gas y está hecha de tejido de carbón o de papel carbón poroso, que es tratada con politetrafluoroetileno (PTFE) para hacerlo hidrofóbico del lado opuesto a la membrana. Esta capa difusora de gas puede llegar a tener espesores del orden de 100 a 300 μm . La función de estos componentes es la de permitir un acceso directo y uniforme de los gases reactivos a la región del catalizador sin que éstos se tengan que difundir a través de capas de agua líquida. El lado hidrofóbico impide el paso de agua líquida desde la membrana hacia el exterior del EME lo cual podría provocar el taponamiento de los accesos del gas entrante (S. Lister y G. Malean, 2004 y C.-Y. Wang, 2003). Otro efecto adicional negativo sería la pérdida excesiva de humedad en la membrana, que requiere estar saturada de agua para tener su máxima conductividad iónica (Verbruge, et al., 1990). El difusor debe además ser un material altamente conductor y de fácil manejo para la fabricación de las celdas. Este componente, junto con los colectores de corriente, se encuentra a los lados de los EME para formar una monocelda. Cuando varias monoceldas se encuentran acopladas en serie (arreglo más común) o paralelo forman una celda de combustible de potencia útil. En la práctica, varias monoceldas son acopladas para obtener el voltaje deseado para cada aplicación, ya que una monocelda genera

únicamente alrededor de 0.7 V y la eficiencia en conversión eléctrica puede llegar ser de 55 %, sin embargo, cuando la energía térmica se recupera las eficiencias pueden llegar al 80% (L. Carrete, et al., 2001).

1.3.4. Placas colectoras de corriente con campos de flujo de gases

Una monocelda estará completa cuando se integren placas colectoras de corriente a un EME. Las placas colectoras de corriente son precisamente quienes reúnen la corriente generada en todos los puntos de reacción a ambos lados de la membrana, es decir, en los electrodos y que es transferida mediante los difusores de gas. Las placas colectoras de corriente son maquinadas para contener canales o campos por donde fluyen los gases que deberán ser efectivamente distribuidos por los difusores de gas. Estas placas, tradicionalmente hechas de grafito de alta densidad embebido en un material resinoso, operan en modo bipolar en monoceldas acopladas en serie en cuyo caso tendrán maquinadas ambas caras. Esta placa tendrá que ser, por lo tanto, impermeable a ambos gases, hidrógeno y oxígeno. Este componente de la celda es generalmente caro por su fabricación e ingeniería. Sin embargo, los materiales empleados para su manufactura no son costosos y su desarrollo puede ser realizado en casa. Así, este componente debe ser altamente conductor, tener buenas propiedades mecánicas ya que es, en gran medida, la estructura soporte de la celda de combustible; pues tanto las membranas como los difusores de gases, son materiales flexibles y no pueden soportar peso ni esfuerzos de un arreglo de varias monoceldas. Además, este componente debe ser fácilmente maquinable para su manufactura y maquinado de campos de flujo de gases, o bien, tener propiedades adecuadas para su vaciado por moldeo. Aspectos relevantes para la producción en masa y comercialización de celdas tipo PEM (Ulises Cano, et al, 2000).

1.3.5. El electrocatalizador

Un componente importante dentro de las celdas de combustible lo constituye el electrocatalizador, el cual es utilizado para proveer un camino energéticamente favorable y llevar a cabo las reacciones, mediante la adsorción y desorción de reactivos e intermediarios de reacción.

Entre algunas de las características que identifican a un buen electrocatalizador se encuentran:

-
- Alta actividad electrocatalítica (Mayor número de sitios activos, área efectiva y tamaño nanométrico de partículas).
 - Conductividad eléctrica.
 - Buena interacción con el ionómero.
 - Accesibilidad del gas reactivo.
 - Estabilidad al contacto con reactivos, productos y electrolito.

Indudablemente el electrocatalizador del cátodo tiene que ser eficiente para acelerar la reducción del oxígeno, mientras que el del ánodo tiene que ser resistente a las impurezas que puedan llegar con el hidrógeno (G. J. K. Acres, et al., 1997).

Se ha demostrado que el platino constituye el mejor electrocatalizador para llevar a cabo ambas reacciones. Sin embargo, su utilización encarece enormemente el costo de fabricación de las celdas de combustible, además de ser extremadamente susceptible al monóxido de carbono (CO), en trazas (algunos ppm), que se encuentra presente en el flujo de hidrógeno generado por reformado. El envenenamiento ocurre cuando el CO se adsorbe sobre la superficie del electrocatalizador, por lo tanto bloquea los sitios activos para llevar a cabo la reacción del H₂. El nivel de tolerancia de CO en las celdas con CH₃OH, CH₄ o gasolina usando Pt-Ru (uno de los electrocatalizadores más estudiado) es >> 50 ppm, sin embargo se requiere una carga alta de metal (>> 2 mg/cm²) y aún es este caso, las pérdidas de sobrepotencial en el ánodo son más altas (>> 50 a 100 mV) que cuando se usa H₂ puro como combustible. Estudios recientes han mostrado que el electrocatalizador de Pt-Mo puede tener altos niveles de tolerancia (Supramaniam Srinivasan et al., 1999).

En este mismo sentido, una de las tendencias actuales es la reducción de la carga del metal noble, sin que disminuya la densidad de potencia (voltaje) (Wilkinson, 2001). La manera en que ha sido posible esta reducción de carga, es gracias a la utilización del catalizador en tamaños de partícula nanométricos (~ 3nm), soportado sobre grandes áreas superficiales de carbón (generalmente Vulcan XC-72R).

1.4. La electrocatálisis en la celda de combustible

Debido a la gran cantidad de factores que pueden ser considerados como responsables de la actividad electrocatalítica ha sido difícil hasta el presente obtener generalizaciones válidas, en especial cuando los resultados obtenidos dependen del investigador o bien,

por no existir acuerdo en la presentación de los resultados que facilite su comparación o simplemente por la necesidad de ampliar el número de casos a estudiar. Así por ejemplo, la naturaleza de la síntesis, el concepto de área, la evolución de la estructura en el curso de la polarización, etc., son algunos de estos aspectos. De entre las variables experimentales se encuentran, la composición química, número de sitios activos, método de síntesis, temperatura de recocido, cristalización, defectos estructurales, conductividad, momento magnético, orden de reacción, naturaleza y concentración del electrolito, temperatura de la solución, etc. Si se quisiera seleccionar el mejor electrocatalizador, debiera considerarse la pequeña pendiente de Tafel (Volts/década de densidad de corriente) y elevada densidad de corriente de intercambio. Sin embargo, esto es muy difícil, consecuencia de los distintos métodos de síntesis utilizados por diferentes investigadores (Ernesto R. González, et al., 2002)

1.4.1. La reacción de oxidación de hidrógeno

Un paso importante en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) es la adsorción del hidrógeno en la superficie del electrocatalizador. Esto ha permitido establecer una relación entre la velocidad de oxidación electroquímica y la energía de adsorción del hidrógeno para diferentes materiales, obteniéndose las conocidas curvas tipo volcán (Ver Figura 6). En la región del máximo de esta curva se encuentra el platino, que tiene una energía de adsorción intermedia de aproximadamente 230 kJ mol^{-1} (B.E. Conway, 2000).

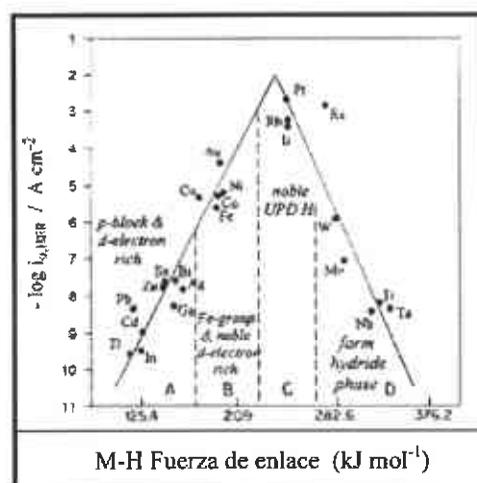


Figura 6. Gráfico volcán de valores i_0 para la ROH en función de la energía de enlace M-H (B.E. Conway, 2000).

1.4.2. La reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno ha sido ampliamente estudiada y aún permanece en un alto grado de complejidad, no controlable a satisfacción y un tema muy interesante de estudiar por su aplicación en celdas de combustible (Bin Wang, 2005). El O_2 puede ser reducido electroquímicamente a H_2O_2 y posteriormente a H_2O . Dos problemas planteados en el proceso rédox del oxígeno son, en primer lugar la conversión directa de O_2 a H_2O por vía electroquímica, obviando el paso intermediario altamente energético de formación de peróxido, por otro lado, la inhibición en el desprendimiento de oxígeno por electrólisis del agua, para ampliar las posibilidades de electrosíntesis en medio acuoso (José L. Fernández et al., 2005).

Los cátodos que reducen oxígeno son importantes no sólo para las celdas de combustible sino también para diversas aplicaciones en electroquímica tecnológica, como las baterías metal-aire, la refinación electrolítica de metales, etc. La transferencia de carga entre la molécula de oxígeno y el electrodo requiere la adsorción previa de la primera, para la cual el material de electrodo desempeña un papel fundamental. Existen diversos modelos que describen esta adsorción, así como diversos mecanismos propuestos para la RRO (Ernesto R. González et al., 2003). El esquema que se muestra en la Figura 7 representa el conjunto de posibilidades para la reacción:

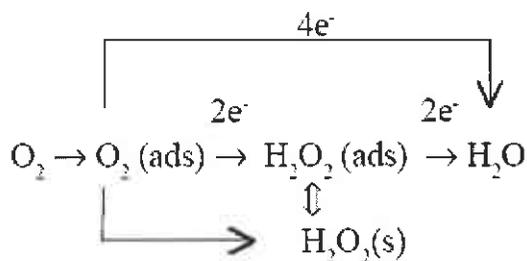


Figura 7. Esquema de posibilidades para la RRO

Las características de adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrocatalizador tienen un papel fundamental en determinar la ruta de la reacción. La Figura 8 muestra las principales formas propuestas para la adsorción del oxígeno.

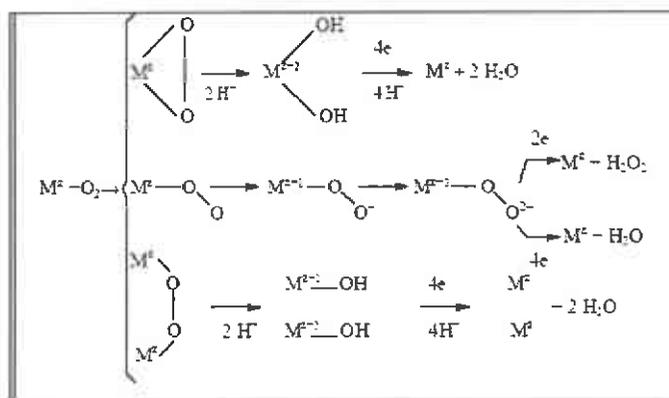


Figura 8. Representación esquemática de las distintas formas de adsorción del O_2 y los respectivos de mecanismos de reacción para la reducción (Ernesto R. González et al., 2003).

La reducción del oxígeno puede involucrar dos electrones, dando como producto H_2O_2 , como se observa típicamente en la adsorción sobre grafito en medio alcalino, así como en aquellas situaciones donde el oxígeno se adsorbe de forma lineal. La reducción puede también involucrar cuatro electrones, dando como producto H_2O , como ocurre típicamente sobre platino en medio ácido y en los casos en que el oxígeno se adsorbe en forma de puente (Ernesto R. González et al., 2003).

Variantes de estas situaciones extremas son la formación de H_2O_2 como intermediario, la difusión de éste hacia la solución y aún la descomposición catalítica del peróxido por reacción química. En celdas de combustible interesa siempre la conversión directa con cuatro electrones. Ésta es deseable no sólo porque aumenta la eficiencia eléctrica (mayor número de electrones intercambiados por molécula de oxígeno) sino también porque se evita la formación de H_2O_2 , que puede atacar químicamente los materiales del electrodo, particularmente al grafito. Este ataque no es severo, pero puede ser suficiente para provocar la pérdida de contacto eléctrico entre las partículas del catalizador y las de grafito (K. Jüttner, 1984).

Aunque el mecanismo detallado para la RRO en medio ácido permanece pobremente entendido, continúa la búsqueda de materiales electrocatalíticos abundantes, menos costosos y eficientes para sustituir los cátodos de oxígeno basados en platino en las celdas de combustible PEM. En base a datos termodinámicos, la Figura 9 provee un punto de inicio para entender cuáles metales presentan la superficie adecuada para llevar a cabo la RRO. Los metales que están en el lado derecho inferior del cuadrante estabilizan el enlace M-O (M=metal), por lo que se requieren potenciales negativos para la reducción de este enlace (M-O). La RRO hacia H_2O es termodinámicamente desfavorable en metales del cuadrante superior izquierdo. Sin embargo, estos metales forman enlaces menos estables M-O, por lo que se propone la unión de un metal M con un segundo metal M' , lo cual es más eficiente, ya que la reducción de

un átomo de oxígeno adsorbido ocurre a potenciales más positivos (José L. Fernández et al., 2005).

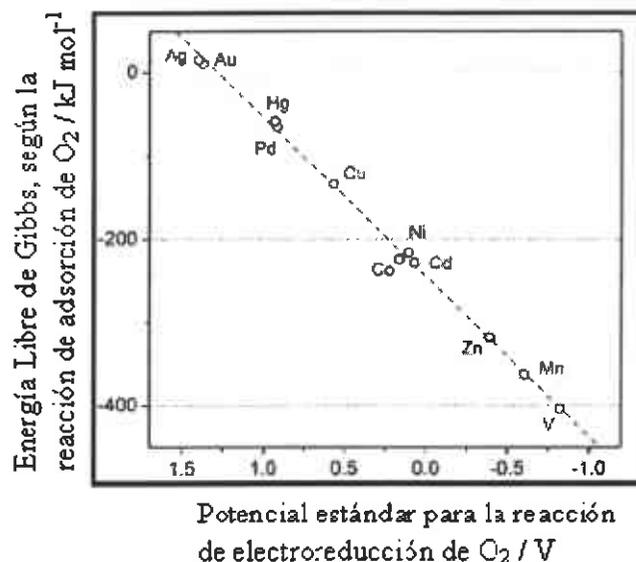


Figura 9. Gráfica de energía libre de Gibbs según la reacción de adsorción de O₂ versus el potencial estándar para la RRO (José L. Fernández et al., 2005).

1.4.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)

La actividad de un electrocatalizador puede ser determinada estudiando el comportamiento del electrodo de difusión de gas. Esto puede hacerse en una celda unitaria o en una semicelda, pero en ambos casos hay que tener en cuenta que la respuesta del sistema puede estar dada por efectos ajenos a la verdadera actividad electrocatalítica. Un método conveniente, introducido recientemente, para el estudio de catalizadores dispersos es el electrodo de disco rotatorio (J. Schmidt et al., 1998, Jingning Shan y Peter G. Pickup, 2000). La Figura 10 muestra un esquema de este electrodo. En un soporte de PTFE adaptado al sistema rotante, se hace una cavidad cilíndrica de 0.5 cm de diámetro en la cual se introduce una barra de grafito de modo que quede 0.01-0.02 cm por encima de la base de PTFE. Esta porción remanente de la cavidad se llena con el electrocatalizador disperso. Este electrodo puede ser utilizado para estudiar la cinética de procesos electródicos con control del transporte de masa de la misma forma que un electrodo rotante convencional. Algunas de las técnicas utilizadas son la voltamperometría cíclica y lineal. Sin embargo, el sistema es capaz de detectar efectos debidos a la difusión del reactivo en el catalizador disperso (Ernesto R. González et al., 2003).

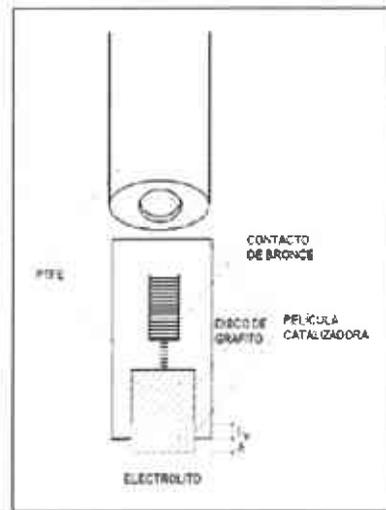


Figura 10 Electrodo de disco rotatorio (Ernesto R. González et al., 2003).

La técnica de RDE ha sido utilizada para analizar el comportamiento de electrocatalizadores bajo condiciones hidrodinámicas en un electrolito líquido (A. J. Bard y L. R. Faulkner, 2001).

1.4.3.1. Voltamperometría cíclica (CV)

En un voltamperograma de Pt policristalino en 0.5 M de H_2SO_4 como se presenta en la Figura 11 es posible identificar diferentes procesos de superficie que ocurren durante el barrido de potencial entre 0.05 y 1.5 V. El desprendimiento de hidrógeno toma lugar a potenciales menores que el valor de 0.05 V (límite de potencial mínimo). De manera similar, el desprendimiento de oxígeno a potenciales mayores de 1.5 V que corresponde al límite de potencial máximo. (R.P.H. Gasser, 1985).

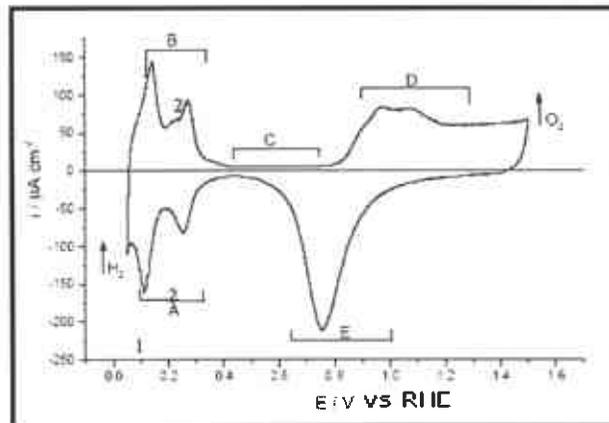
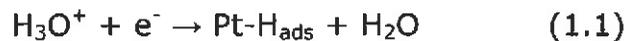


Figura 11. Voltamperograma básico del Pt policristalino en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} (Ulla Koponen, 2001).

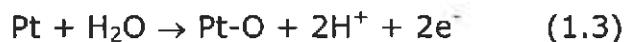
Antes de ocurrir el desprendimiento de hidrógeno hay dos picos característicos para el Pt policristalino, los cuales se observan en la región A de la Fig. 11. Esos picos son debidos a la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del Pt. Los iones de hidrógeno en el electrolito son reducidos de acuerdo con la reacción:



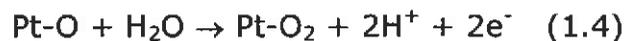
El pico A_1 es atribuido al llamado hidrógeno fuertemente enlazado y de manera similar A_2 al hidrógeno débilmente enlazado. Como ésta es una reacción reversible, aparecen 2 picos simétricamente en el sentido inverso del barrido, el cuál esta marcado como la región B y corresponde a los picos B_1 y B_2 . Esos picos son debido a la desorción del hidrógeno:



Después de la región del hidrógeno, en dirección a potenciales positivos, hay una región entre 0.35 y 0.75 V (región C), donde la corriente farádica es cero. Esta región es llamada región de la doble capa, es aquí donde tienen lugar reacciones de carga y descarga de la doble capa. Cuando cambia el potencial del electrodo de trabajo, durante el barrido, una corriente capacitiva fluye a través del sistema. Cuando el potencial aumenta aún más, comienza la formación de óxido, justo cerca de 0.80 V, el cuál está marcado como la región D en la Figura 11. La reacción de formación del óxido a $E = 0.98$ V en una solución ácida, puede escribirse como:



Esta película de óxido de Pt puede ser más oxidada. Desde el punto de vista termodinámico esto ocurre a 1.045 V.



Después de regresar el barrido a 1.5V, el óxido comienza a reducirse en 1.1V, el cual se indica como la región E de la Figura 11.

1.4.3.2. Voltamperometría lineal (LV)

Por medio de la VL se tienen gráficas como se muestra en la Figura 12 (R. Benítez et al., 2005) en donde se observa un cambio en la densidad de corriente, proporcional a la velocidad de rotación (ω), el rango de velocidad de rotación y la velocidad de barrido se establecen durante la experimentación, a partir de éstas curvas se calculan

parámetros cinéticos mediante el análisis de los procesos de transferencia de electrones y el transporte de masa (ver Figura 12, de izquierda a derecha) que provienen de las tres partes que componen a la respuesta de EDR: la región cinética (zona 1), mixta (zona 2) y difusional (zona 3).

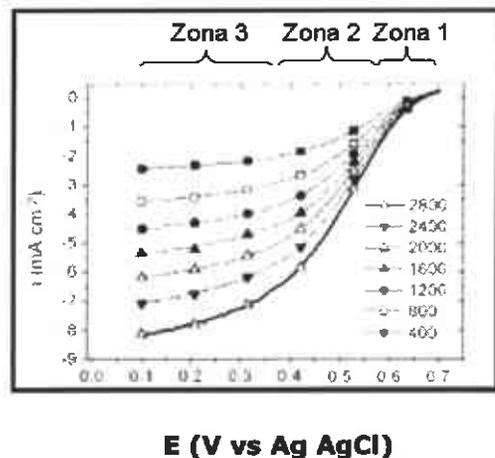


Figura 12. Voltamogramas obtenidos por el EDR para electrodos de Pt/C depositados por impregnación a 25 °C, 50mV s⁻¹, 0.5M HClO₄, electrolito saturado con O₂ y electrodo de referencia Ag AgCl (R. Benítez et al., 2005).

1.4.4. Microelectrodos en el microscopio electroquímico de barrido (SECM)

Desde la aparición de la microscopía de tunelamiento ha surgido una familia de técnicas de microscopías conocidas como microscopías de campo cercano. Dentro de este grupo se encuentra la microscopía electroquímica de barrido (por sus siglas en inglés SECM,) que conserva ciertas analogías con la microscopía túnel de barrido para la examinación de estructuras nanométricas, pero con las ventajas de hacer mediciones cinéticas, aún cuando ocurran reacciones rápidas (Biao Liu y Allen J. Bard, 2002, Darren A. et al., 2006).

El SECM como se conoce actualmente fue introducido en 1989 por Bard y col. (Bard et al, 1989, A. L. Barker et al., 1998, M. Gonsalves et al., 2000). Desde entonces esta técnica ha permitido estudiar y entender la reactividad superficial local de una amplia variedad de interfaces sólido/líquido desde biomateriales, polímeros y minerales hasta metales y semiconductores a través del estudio de la naturaleza de la capa de difusión en una interfase activa electrodo/disolución a lo largo de una dimensión (la dirección normal a la superficie) mediante la medida de la intensidad de corriente que pasa por un pequeño electrodo (microelectrodo) que situado a distintas distancias de la superficie. Esta técnica también ha permitido recientemente el estudio de los procesos de transferencia

de electrones y de iones en interfases líquido/líquido (Chang Wei et al., 1995).

La característica común de las microscopías de campo cercano, a las que pertenece el SECM, es que trabajan barriendo o rastreando con una sonda la superficie de una muestra. En el caso del SECM la sonda es una "punta" electroquímicamente activa que se mueve sobre la superficie de la muestra dentro de una disolución electrolítica. Esta punta, en la mayoría de los casos, es el microelectrodo que está formado por un hilo conductor cubierto por un aislante (vidrio o polímero) salvo en el extremo en el que se encuentra al descubierto una superficie de dimensiones micro- o submicrométricas (entre 10 nm y 50 μm). La distancia típica entre el microelectrodo y la superficie de la muestra en un SECM varía entre las décimas y las unidades de micra (Biao Liu y Allen J. Bard, 2002).

La señal de corriente eléctrica que registra el microelectrodo corresponde a las corrientes farádicas producidas por las reacciones de las especies de la disolución que se dan en su superficie y en la de la muestra. Por lo tanto esta señal depende básicamente de las propiedades electroquímicas locales de la superficie de la muestra y del transporte de masa entre ésta y el microelectrodo (Ver Figura 13).

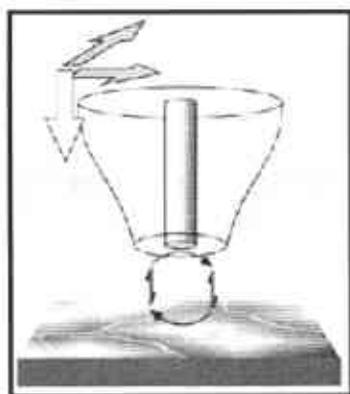


Figura 13: Esquema del fundamento del SECM. El microelectrodo se desliza sobre la superficie de la muestra variando su distancia a ésta (Bard et al, 1989).

Un microelectrodo sumergido en una disolución electrolítica y con un potencial adecuado provoca una reacción de oxidación o reducción en su superficie. Al cabo de un tiempo la corriente de iones que llegan al microelectrodo alcanza un valor estacionario. Esta corriente tiene un valor límite a partir de un potencial determinado, y se conoce como *corriente estacionaria límite* ($I_{T,\infty}$). Para un microelectrodo en forma de disco inmerso en un aislante que esté suficientemente alejado de cualquier superficie el valor de la corriente estacionaria límite viene dado por:



En donde n es el número de electrones intercambiados durante la reacción, F es la constante de Faraday, $[Ox]$ es la concentración de la especie oxidante, D_{Ox} es la constante de difusión de la especie oxidante y a es el radio del microelectrodo. Cuando el microelectrodo se aproxima a una superficie electroquímicamente activa, los iones que han reaccionado con el microelectrodo (los iones de la especie reductora en el caso de la reacción anterior) pueden volver a reaccionar en la superficie. De esta manera se altera la concentración de esta especie (la reductora) en el entorno del microelectrodo y por lo tanto la corriente que registra éste. Existen dos casos límite, que la reacción en la superficie de la muestra sea muy lenta, o que la velocidad de transferencia de electrones en ésta (la superficie de la muestra) sea muy alta, y que por lo tanto las corrientes farádicas estén controladas por la difusión de los iones en la disolución. En estos dos casos la señal del microelectrodo depende únicamente de la distancia de éste a la superficie de la muestra (ver Figuras 14b y 14c) y se conocen como retroalimentación negativa y retroalimentación positiva respectivamente (Allen J. Bard y Michael V. Mirkin, 2001).

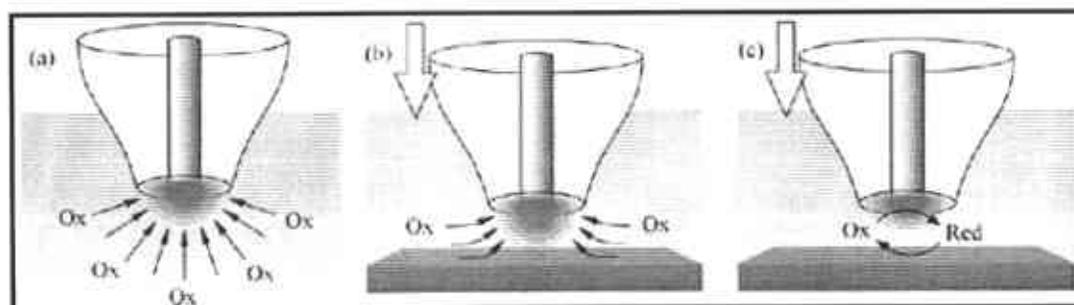


Figura 14: Esquema del movimiento de los iones de las especies oxidante y reductora, y de la acumulación de iones de la especie reductora cuando el microelectrodo está (a) en el volumen de la disolución, (b) en una situación de retroalimentación negativa y (c) en una situación de retroalimentación positiva.

Las características que distinguen al SECM de técnicas similares como el microscopio de tunelamiento o el microscopio de fuerza atómica electroquímica son fundamentalmente dos:

- El SECM proporciona información de la topografía y de la reactividad de la superficie.
- El SECM utiliza los iones o las moléculas de la disolución como señal.

La resolución del SECM está determinada por las dimensiones del microelectrodo.

El valor de la corriente del microelectrodo varía desde decenas de nanoamperios hasta cientos de microamperios, por lo que para evitar el ruido eléctrico en la medida de la señal del microelectrodo ha sido necesario introducir la celda electroquímica dentro de una caja de Faraday (Allen J. Bard y Michael V. Mirkin, 2001).

1.5. Los metales de transición y la búsqueda de nuevos electrocatalizadores

La búsqueda de nuevos electrocatalizadores sobre sistemas altamente dispersos (carbón) que puedan ser utilizados como ánodos y cátodos en celdas de combustible, ha despertado el interés mundial en el desarrollo y comercialización de éstos dispositivos, tanto en las de tipo PEMFC como DAFC, respectivamente, los cuales son considerados como sistemas de producción de energía eléctrica más importantes para la siguiente generación de vehículos y sistemas portátiles (Hironobu Nishimura y Takeo Yamaguchi, 2004).

Los metales más importantes para la electrocatálisis son aquellos de los grupos VIII y IB del sistema periódico (N. Alonso-Vante, 2003). Por otro lado, las fases de Chevrel están basadas en clusters metálicos y constituyen otra clase de materiales los cuales han sido probados en la RRO (N. Alonso-Vante, 2003).

Los metales del grupo del Pt han sido extensamente estudiados por su actividad catalítica (Myoung-ki Min, et al., 2000, H. Meng y P.Kang Shen, 2005, P. V. Samant y J. B. Fernández, 1999). Los aspectos fundamentales (velocidades de nucleación, densidades numéricas de núcleos y tamaños de núcleos críticos) de las etapas iniciales de la nucleación y crecimiento de conglomerados de Pt electrodepositados sobre W han sido descritos en términos de la teoría atomística de nucleación electroquímica. La relación entre la estructura de la superficie electroactiva y su reactividad frente una reacción particular también ha sido objeto de amplio estudio. La elevada densidad de defectos superficiales promueve la adsorción de especies de oxígeno a potenciales menos positivos, facilitando la oxidación de CO. En comparación con otros ánodos de metales nobles, el Pd exhibe una mayor actividad para la electrooxidación de compuestos orgánicos en presencia de electrólitos ácidos y básicos, gracias a su capacidad de adsorción de hidrógeno. Se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de micropartículas de Pd para el desprendimiento de hidrógeno. Por otro lado, se ha estudiado arduamente también, la elaboración de cúmulos metálicos que pueden servir como reservorio de electrones y de esta manera facilitar la transferencia multielectrónica. Tales materiales son a base de calcogenuros de metales de transición (V. Le Rhun y N. Alonso-Vante, 2000, N. Alonso-Vante, 2003,).

1.5.1. Los calcogenuros y su influencia en la RRO.

La tolerancia y la reactividad del catalizador pueden promoverse mediante una ruta química de síntesis al diseñar el precursor « real »

de tal forma de poder generar nuevos materiales, ya sea acomodando metales de transición individuales para formar compuestos a base de calcogenuros.

Los primeros compuestos de calcogenuros ternarios de molibdeno fueron reportados en 1971 por Chevrel, Sergent y Pringent, desde entonces: Fases de Chevrel. $M_xMo_6X_8$ ($M=Fe, Cu, Ag, Co, Pb$, tierras raras, etc. y $X=S, Se$ o Te). El enorme interés es debido a sus propiedades superconductoras con campos magnéticos enormemente críticos. Las fases ternarias están muy relacionadas con la estructura del calcogenuro binario: Mo_6X_8 ($X = S, Se$ y Te), consistiendo de clusters octaédricos de $[Mo_6]$ rodeados por 8 calcógenos arreglados en un cubo distorsionado como se presenta en la Figura 15 (Lei Zhang, et al., 2006). Estos compuestos son térmicamente producidos por reacciones en estado-sólido. La RRO en tales materiales fue reportada por primera vez por N. Alonso-Vante y Tributsch (N. Alonso-Vante y Tributsch, 1986). Las características electroquímicas de materiales con la estructura de la fase de Chevrel y de nuevos compuestos a base de calcogenuros de metales de transición fueron reportadas paralelamente (H. Colell, et al., 1994, N. Alonso-Vante, et al., 1995, N. Alonso-Alonso, et al., 2002, I. V. Malakhov, et al., 2002, N. Alonso-Vante, 2003).

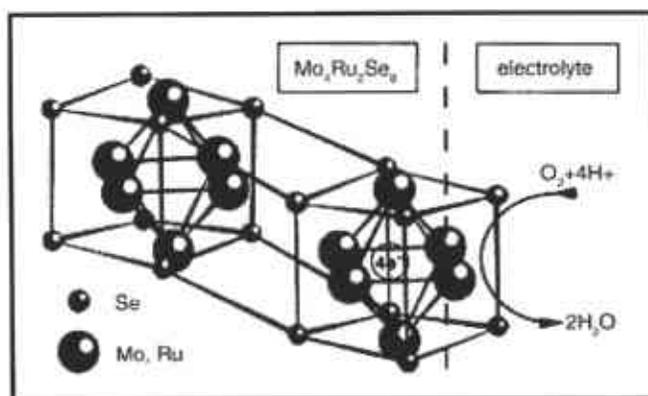


Figura 15. Interacción del oxígeno molecular en medio ácido en la interfase clústers de fase Chevrel-electrolito (Lei Zhang et al., 2006).

Siguiendo esta línea de trabajo, otros laboratorios han desarrollado materiales similares (A. L. Ocampo et al., 2002, M. Bron et al., 2001, V. Trapp et al., 1996). En base a los datos anteriormente expuestos, la propuesta es diseñar nuevas estructuras con calcogenuros utilizando la ruta química mediante precursores químicos (molibdatos, etc.)

Los metales de transición, en particular el Pt y el Pd, catalizan la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas, por lo cual la gran mayoría de electrodos diseñados para ser usados en celdas de combustible están constituidos por dispersiones de micro y nanopartículas de estos metales, en ocasiones modificados con otros

metales no nobles (L. Zhang et al., 2006), bien sea codepositados, aleados o depositados como películas bidimensionales a subpotenciales. Es bien sabido que el Pt es considerado como el mejor electrocatalizador catódico en las celdas combustibles PEM, pero no es inerte al entrecruzamiento del metanol en las DMFCs. Sin embargo, el uso de los calcógenos, específicamente el azufre ha posicionado nuevos materiales basados en Pt y con ello, se abre camino hacia la exploración en la síntesis de electrocatalizadores eficientes para la RRO (Y. Gochi-Ponce et al., 2006). En adición a esto, se han reportado estudios de electrocatalizadores tolerantes al metanol (E. G. Franco et al., 2002, N. Alonso-Vante et al., 2003, Dianxue Cao et al., 2006)

La idea directriz dirigida hacia el uso de compuestos a base de tiosales de Mo y W para generar electrocatalizadores, emerge como una alternativa atractiva dado que el uso de calcogenuros ha demostrado un papel importante en la RRO, reacción lenta que controla el proceso en la celda de combustible.

1.5.2. Nanopartículas soportadas

El electrodo de Pt disperso soportado en carbono es un ejemplo típico en la reacción del cátodo (RRO) por sus respuestas favorables como electrocatalizador que ha sido ampliamente estudiado y caracterizado. Este proceso catódico ha intentando poner en relieve la complejidad de los fenómenos fisicoquímicos que están aún lejos de ser optimizados en el área de la electrocatálisis.

La dispersión de partículas metálicas (Pt, Pd, Rh, Ru, etc.) en matrices poliméricas porosas tiene la ventaja de aumentar considerablemente el área electroactiva inhibiendo la agregación de las partículas, así como mejorar la estabilidad y la vida media del catalizador (Jong-Sung Yu, 2005). El creciente interés en celdas de combustibles PEM ha incentivado aún más la búsqueda de catalizadores en electrodos de difusión de gases.

El soporte de carbón fibroso, que tiene por objeto establecer contacto eléctrico entre las micro/nanopartículas metálicas, presenta el inconveniente de ser impermeable a gases (O_2 , H_2 y vapor de agua) y no ser conductor de protones, con lo cual su efectividad como cátodo disminuye considerablemente (Benjamín R. Scharifker et al., 2003).

Tradicionalmente el carbón Vulcan XC-72, un negro de humo de alta estructura fabricado por Cabot Corporation, ha sido utilizado comúnmente en la celdas PEM y su producción es mediante horneado. El XC-72 es un carbón amorfo, cuya rango granulométrico va desde los 50 Å hasta 3000 Å, además el XC-72 posee una compleja estructura en la que las partículas son unidas en forma

análoga a una cadena. Sin embargo, la estructura exacta es aún discutida (Kinoshita K., 1998).

En estudios recientes se desarrolló en forma nanodividida vía carbonil Pt-Cr (H. Yang et al., 2005) y mostró 85% más tolerancia al metanol que el Pt/C convencional, sin embargo también se han encontrado resultados favorables de tolerancia en aleaciones de Pt, estos materiales han sido obtenidos por diferentes métodos de síntesis recientemente (Y. Gochi-Ponce et al., 2006, Liufeng Xiong y Ting He, 2006)

Por otro lado, el creciente desarrollo de la nanotecnología ha permitido el progreso en las síntesis de materiales nanoestructurados, como los nanotubos de carbón (NTC) (A. Aguilar-Elguezábal et al., 2006, D. H. Galván et al., 2006), los cuales tienen un gran potencial, para diversas aplicaciones en varias áreas de la tecnología. Los NTC presentan propiedades químicas, mecánicas y eléctricas que favorecen la dispersión de nanopartículas de metal como el Pt y por tanto el desarrollo de electrocatalizadores para celdas de combustible (Minghua Wang et al., 2006, Gregory G. Wildgoose et al., 2006). Numerosos estudios han demostrado que las nanopartículas metálicas soportadas en nanotubos de carbón conducen a mejorar la actividad catalítica debido a la alta dispersión (Freemantle, 1996, Xuguang Li y I.-Ming Hsing, 2006). Particularmente los experimentos y cálculos teóricos realizados por Britto et al, muestran los beneficios para la RRO (Britto et al., 1999).

Diversos electrocatalizadores con tamaños nanométricos soportados en nanotubos de carbón ya han sido sintetizados a partir de PtCl_2 (R. Yu et al., 1998 y Z. Liu et al., 2002) y H_2PtCl_6 (He, Z et al., 2004, Tang, H et al., 2005 y B. Rohland et al., 2005) demostrando un mejor desempeño que los catalizadores soportados sobre carbón. Recientemente se han sintetizado catalizadores utilizando como precursor Hexacloroplatinato de Amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) mostrando ser un buen precursor para obtener un catalizador con un tamaño de partícula nanométrico [Ysmael Verde et al., 2004, 2005].

A pesar de varios esfuerzos, aún estamos frente a un gran desafío en el campo de la síntesis de materiales electrocatalíticos para la celda de combustible PEM y un futuro bastante próximo nos espera, el que verá la realización de diversos proyectos energéticos basados en fuentes "limpias, eficientes y baratas", abriendo paso a la iniciativa en el diseño de nuevos materiales para el buen desempeño de éstos dispositivos alternos de la generación de energía en nuestro planeta.

1.6. Las ventajas de la celda de combustible PEM

El aliciente actual es el gran número de beneficios y ventajas que ofrecen las celdas de combustible, lo que sigue ubicándolas como la tecnología que habrá de gobernar en este siglo y en el futuro (Ulises Cano C, et al., 2000, L. Carrete, et al., 2001). Algunas de estas ventajas son:

- Ahorro en combustibles fósiles debido a la alta eficiencia de conversión de energía.
- Bajo nivel de contaminación, no hay emisión de gases tóxicos.
- Producción de agua de calidad potable en sistemas H₂/O₂.
- Bajos niveles de ruido (reemplaza a los motogeneradores).
- Respuesta rápida en demanda de potencia para sistemas de baja temperatura.
- Disponibilidad para utilizar combustibles de bajo costo en sistemas de alta temperatura.
- Tolerancia a CO₂.
- Opera a bajas temperaturas.
- Utiliza un electrolito sólido, seco y no corrosivo.
- Tiene alta densidad voltaje, corriente y potencia.
- Buena tolerancia a las diferencias de presión
- Simple mecanismo de diseño.
- Se utilizan materiales estables para su construcción.

1.7 Las desventajas de la celda de combustible PEM

Existen desventajas en estos productos tradicionales que giran en torno a sus limitaciones prácticas y a su relación con el ambiente (L. Carrete, et al., 2001), tales como:

- Alto costo inicial del sistema (catalizadores, membranas y accesorios).
- Gran peso y volumen de los sistemas de almacenamiento del combustible gaseoso.
- Aproximadamente 30 % de la energía almacenada es necesaria para la licuefacción de hidrógeno.
- Altos precios del hidrógeno puro (actualmente no competitivos) y escasa infraestructura en la actualidad para su distribución.
- Tiempos de vida media, estimados, pero no conocidos con precisión de las celdas.
- Degradación de los electrodos y la necesaria remoción completa del dióxido de carbono en los combustibles de hidrógeno y aire en las versiones actuales de celdas alcalinas.

-
- Sólo toleran alrededor de 50 ppm de CO.
 - Puede tolerar pocas ppm de compuestos sulfurosos, esto depende en gran parte del tipo de electrocatalizador.
 - Utiliza costosos electrocatalizadores de platino.
 - El costo del electrolito encarece significativamente el sistema en general.

1.8. Alternativas de la celda de combustible PEM

Las celdas de combustible basadas en hidrógeno tienen la ventaja de ser ambientalmente inofensivas y de presentar una relación de energía a peso del combustible muy favorable, pero plantean serias dificultades en el almacenamiento y transporte del combustible. La reformación de compuestos orgánicos líquidos constituye una alternativa atractiva para celdas de combustible de electrolitos poliméricos (PEMFC), en términos tanto de almacenamiento de combustible como de una relativamente alta densidad de energía para aplicaciones móviles, pero otra alternativa aún más favorable es la combustión directa de metanol o etanol, este último con la ventaja adicional de ser un biocombustible producto de la fermentación de la biomasa, con productos de oxidación menos tóxicos que los de otros alcoholes, aunque al poseer más de un carbono, demanda de catalizadores más efectivos para el rompimiento del enlace C-C, en comparación con la oxidación de metanol o ácido fórmico (Benjamín R. Scharifker y Jorge Mostany, 2003).

Hipótesis

Las nanoestructuras sintetizadas a base de calcogenuros de metales de transición, presentan propiedades electroquímicamente activas en la celda de combustible tipo PEM en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y presentan tolerancia a contaminantes tales como el monóxido de carbón.

Soporte de la hipótesis

En base a la literatura (N. Alonso-Vante y H. Tributsch, 1986), se sabe que las fases de Chevrel (calcogenuros ternarios de molibdeno) presentan buena electroactividad en la RRO, por lo cual, en este trabajo se estudian nuevos calcogenuros de metales de transición tolerantes al monóxido de carbón con aplicación en la celda de combustible.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevas nanoestructuras a base de calcogenuros de metales de transición con aplicación en procesos electrocatalíticos.

Objetivos Particulares

- Desarrollar nuevos electrocatalizadores nanoestructurados bimetalicos a base de calcogenuros de metales de transición $M'(MS_2)_x$ ($M' = Co, Pt, M=Mo, W$) con aplicación en celdas de combustible PEM FCs.
- Determinar la estructura y morfología tanto de los precursores como de los electrocatalizadores mediante la caracterización por difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía foto electrónica de rayos-X (XPS).
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los nanomateriales obtenidos mediante las técnicas de voltametría cíclica (CV) y voltametría lineal (LV) en el electrodo de disco rotatorio (RDE), así como también microscopía electroquímica de barrido (SCEM) para la RRO.
- Evaluar los catalizadores obtenidos en la semicelda y/o celda de combustible.

2. Metodología experimental

Esta etapa describe la metodología de síntesis de nanoestructuras electrocatalíticas a base de sulfuros de metales de transición a partir de los precursores bimetalicos, así como la descripción de técnicas de caracterización empleadas para el estudio de estos materiales nanoestructurados. Los materiales de nanoestructuras no soportados que se presentan en este trabajo de investigación son: CoMoS y CoWS y los materiales nanoestructurados soportados en carbón vulcan son: $Pt_xMo_yS_z/C^c$, $Pt_xW_yS_z/C^c$ y Pt_xS_y/C^c , estos electrocatalizadores se preparan a partir de sus respectivos precursores como se describe mas adelante. La síntesis para ambos sistemas de nano-electrocatalizadores (soportados y no soportados) es mediante el método de reacción química entre las sales de tiomolibdato de amonio $(NH_4)_2MoS_4$ o tiotungstato de amonio $(NH_4)_2WS_4$ con el $CoCl_2$ o $(NH_4)_2PtCl_6$ a temperatura ambiente y con agitación constante, posteriormente se someten a un tratamiento térmico para generar las nanoestructuras electrocatalíticas. Estos materiales se comparan electroquímicamente con un catalizador comercial: Pt/C (20% en peso de Pt).

Cabe mencionar que se hace mayor énfasis con los materiales nanoestructurados soportados a base de calcogenuros de Pt, ya que durante el desarrollo experimental se presentaron resultados interesantes para la RRO, reacción que controla el proceso global en la celda de combustible y que representa uno de los objetivos particulares de éste proyecto de tesis.

Las propiedades texturales de algunos nanomateriales sintetizados se evaluaron por el método de Branauer Emmett y Teller (BET). Por otra parte también se caracterizaron por termogravimetría (TGA-DTA), XRD, SEM, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y TEM utilizando equipos del CIMAV, S.C., Chihuahua, México y complementando el estudio con equipos de la Universidad de Poitiers, Francia, de la Universidad de Baja California Norte y el CCMC de la UNAM, Ensenada, México.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante las técnicas de CV y LV en el electrodo de disco rotatorio (RDE) en el CIE, en Morelos, México y la Universidad de Poitiers, Francia. El uso del microscopio electroquímico de barrido (SCEM) para la RRO se utilizó en la Universidad de Texas en Austin, U. S. A. Finalmente la preparación, la evaluación y el desempeño del EME con el electrocatalizador de $Pt_xW_yS_z/C^c$ en la celda de combustible se realizaron en el IIE, Morelos, México.

2.1. Materiales de nanoestructuras no soportados

2.1.1. Síntesis de los precursores.

Primeramente se prepararon los precursores electrocatalíticos usando tiotungstato de amonio (TTA) o tiomolibdato de amonio (TMA), a partir de metatungstato de amonio o heptamolibdato de amonio respectivamente en solución amoniacal con un flujo de sulfuro de hidrógeno, siguiendo la metodología reportada por Alonso (G. Alonso et al., 2001). Las reacciones se presentan en las ecuaciones [2.1 y 2.2].

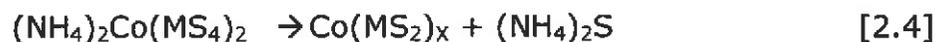


Posteriormente se preparan los precursores bimetálicos mediante la reacción entre las tiosales previamente sintetizadas de TTA o TMA con $CoCl_2$: Se prepara una solución acuosa de la tiosal y se le adiciona el $CoCl_2$ en una proporción estequiométrica 2:1 (TTA o TMA: Co, respectivamente) mediante agitación a temperatura ambiente por 30 minutos. La ecuación química general es la siguiente:



2.1.2. Síntesis de los nano-electrocatalizadores.

Los precursores electrocatalíticos bimetálicos $(NH_4)_2Co(MS_4)_2$ se descomponen en un horno tubular Thermolyne 21100 para generar los nano-catalizadores $Co(MS_2)_x$, los cuales se nombran: CoMoS y CoWS: Se coloca 1 g de precursor en un portamuestras dentro del horno a una temperatura de 450 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y con un flujo de H_2/H_2S por 2 h. de acuerdo al método reportado por Gochi (Y. Gochi, 2004). En la ecuación 2.4 se presenta la ecuación general:



En la tabla 2.1 se presentan la nomenclatura de los nanomateriales sintetizados no soportados tanto de los precursores bimetálicos como de los electrocatalizadores de calcogenuros de metales de transición de acuerdo a la fórmula $Co(MS_2)_x$.

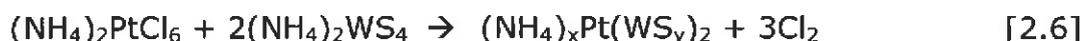
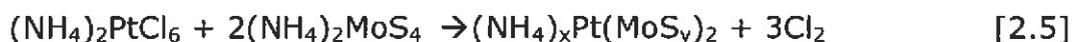
Tabla 2.1. Nomenclatura de los materiales no soportados.

Precursor	Electrocatalizador
$(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{MoS}_4)_x$	CoMoS
$(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{WS}_4)_x$	CoWS

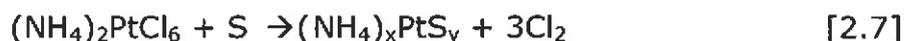
2.2. Materiales nanoestructurados soportados

2.2.1. Síntesis de los precursores

En principio, la síntesis de electrocatalizadores soportados se realizó de manera similar que la síntesis de los materiales no soportados (sección 2.1). Una vez preparadas las tiosales de TMA y TTA como se indican en las ecuaciones [2.1 y 2.2], estas tiosales reaccionan con el hexacloroplatinato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ en una proporción estequiométrica mediante un sistema con agitación constante durante 12 hrs a temperatura ambiente. Las reacciones se muestran en las ecuaciones [2.5 y 2.6]:



La síntesis del precursor $(\text{NH}_4)_x\text{PtS}_y$, es similar a la que se ha descrito anteriormente para los materiales nanoestructurados soportados, a excepción de que no se usaron tiosales, sino azufre molecular para llevar a cabo la reacción química que se presenta mediante la ecuación siguiente:

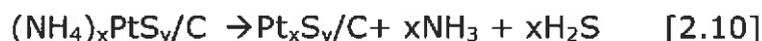


La solución de los precursores bimetálicos $(\text{NH}_4)_x\text{Pt}(\text{MoS}_y)_2$, $(\text{NH}_4)_x\text{Pt}(\text{WS}_y)_2$ o $(\text{NH}_4)_x\text{PtS}_y$ se mezcló con carbón tipo Vulcan (E-TEK) como soporte y se mantuvo en agitación constante durante 24 hrs a temperatura ambiente. Finalmente el precipitado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó durante 12 hrs a temperatura ambiente, estos precursores soportados se nombran: $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$, $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{P}}$.

2.2.2. Síntesis de los nano-electrocatalizadores

Los precursores sintetizados: Pt_xS_y/C^P , $Pt_xW_yS_z/C^P$, $Pt_xMo_yS_z/C^P$ fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos 350, 400 y 450 °C respectivamente en el horno tubular con una rampa de calentamiento de 3 °C/min bajo una atmósfera de N_2/H_2 (75% v/v) durante 2 hrs, para generar los catalizadores correspondientes que se nombran: $Pt_xW_yS_z/C^C$, $Pt_xMo_yS_z/C^C$, Pt_xS_y/C^C .

Cabe mencionar que las temperaturas fueron seleccionadas de acuerdo con el análisis termogravimétrico para evitar formación de partículas grandes. Las reacciones correspondientes que se sugieren durante esta etapa pueden escribirse mediante las siguientes ecuaciones [2.8-2.10]:



En la tabla 2.2 se presenta la nomenclatura utilizada de los nanomateriales soportados tanto precursores como catalizadores.

Tabla 2.2. Nomenclatura de los nanomateriales soportados sintetizados (p=precursor, c=catalizador)

Precursor	Electrocatalizador
	Pt/C^C
$Pt_xW_yS_z/C^P$	$Pt_xW_yS_z/C^C$
$Pt_xMo_yS_z/C^P$	$Pt_xMo_yS_z/C^C$
Pt_xS_y/C^P	Pt_xS_y/C^C

Cabe mencionar que adicionalmente se prepararon los materiales: $Pt_xW_yS_z$ y Pt_xS_y sin soporte (carbón), de manera similar al electrocatalizador $Pt_xW_yS_z/C^C$ y a Pt_xS_y/C^C respectivamente para efectos de estudio estructural.

2.3. Caracterización de los nanomateriales

2.3.1. Caracterización fisicoquímica general

La caracterización fisicoquímica de un material se determina mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización, en este trabajo se destacan: TGA-DTA, XRD, SEM, TEM y XPS y Área superficial mediante la técnica BET.

2.3.1.1. *Análisis termogravimétrico*

En el análisis termogravimétrico se registra en tiempo real, la masa de una muestra colocada bajo una atmósfera controlada en función de la temperatura. La representación de la pérdida de masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura o el tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (análisis TGA-DTA).

La principal limitante del método radica en que los cambios de temperatura pueden ser debidos al cambio de cualquier masa del analito; así pues, los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción (Skoog D. A. y Leary J. J., 1994). En este trabajo, el análisis termogravimétrico de los nanomateriales no soportados se realizó desde temperatura ambiente hasta 800 °C y para los nanomateriales soportados hasta 450 °C.

2.3.1.2. *Difracción por rayos X*

La difracción de rayos X fue utilizada para detectar las fases y confirmar los elementos constituyentes en los nanomateriales. Las mediciones fueron realizadas en dos equipos: Phillips X Pert mpd y D8 Advance (Broker axs) Series 2, en CIMAV, Chihuahua, México y en la Universidad de Poitiers Francia, respectivamente, ambos difractómetros están equipados con un monocromador curvado de grafito, el ángulo de difracción 2θ inicial=5°, ángulo final 80°, el tiempo por paso = 0.1°, longitud de onda de la radiación = 1.54056 Å, corriente = 40 kV, intensidad 30 mA.

2.3.1.3. *Microscopía electrónica de barrido*

Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM5800 IV Scanning electrón, con filamento de tungsteno para estudiar la morfología y el análisis elemental de los nano-catalizadores. La composición elemental del catalizador se obtuvo de manera semicuantitativa y fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), usando el método EDAX CDU Leap Detector, se realizaron dos análisis de zonas diferentes.

2.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

El estudio de la microestructura se realizó en dos microscopios electrónicos de transmisión, uno de CIMAV Philips CM200 y otro de la Universidad de Poitiers Philips CM120, ambos con filamento de LaB₆. Las muestras se prepararon mediante dispersión con isopropanol en un equipo de ultrasonido, posteriormente se colocaron una gota del material en una microrejilla de cobre con membrana de carbón. Una vez formada la imagen de la muestra, por el haz de electrones incidido, se tomaron imágenes a diferentes ampliaciones.

2.3.1.5. Espectroscopía foto electrónica por rayos X (XPS)

El análisis por XPS se realizó en un equipo Physical Electronics del CCMC-UNAM, Ensenada. Marca: PHI 548, Sistema: SAM con XPS y AES, fuente dual de Al y Mg. Calibrado con los picos 2p_{3/2} y 3p del cobre. Las muestras se colocan sobre cinta de carbón (especial para UHV). La fuente utilizada para la toma de los espectros es: Al, energía del fotón de 1486.6 eV. El vacío durante la toma de los espectros es: 10⁻⁹ Torr.

Los datos fueron obtenidos después de excitar la muestra mediante una radiación de Al K_α (1486 eV). Se fijaron dos condiciones diferentes para la obtención de espectros, primeramente un espectro general en una región de 0-1300 eV para detectar todos los picos de interés y posteriormente, un espectro sobre una región de energía específica. Espectros de baja resolución se obtuvieron con energía de paso de 100 eV y paso del espectro de 1 eV. Espectros de Alta resolución se obtuvieron con energía de paso de 50 eV y paso del espectro de 0.1 eV. El espectrómetro fue calibrado usando películas delgadas de plata y cobre, cuyas señales están en 368.26 eV para Ag3d_{5/2} y 932.67 eV para Cu2p_{3/2}.

Los materiales caracterizados por esta técnica fueron los electrocatalizadores soportados, sin embargo el Pt_xS_y/C no fue representativo en el análisis debido a la adsorción y difusión de las nanopartículas de Pt y S en el carbón, por lo cual se analizó el catalizador Pt_xS_y sin soporte de carbón como se mencionó anteriormente y se anexan los resultados obtenidos.

2.3.1.6. Determinación del área superficial (BET)

La medición del área superficial de los electrocatalizadores se determina en un Quantachrome modelo NOVA 1000 series (Fig. 30) por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las muestras son desgasificadas en vacío a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas antes de la adsorción de nitrógeno. Se obtuvo también la distribución y tamaño de poro, mediante el método BJH, así como las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno.

2.3.2. Caracterización electroquímica

2.3.2.1. Preparación de electrodos a partir de materiales de nanoestructuras no soportados

Las características cinéticas del material activo fueron evaluadas mediante el experimento con el RDE para la RRO. El electrodo de trabajo fue elaborado con una tinta catalítica constituida por 1mg de los catalizadores no soportados CoWS y CoMoS, 1mg de carbón Vulcan XC-72 y $10\text{ }\mu\text{l}$ de nafión líquido al 5% en peso y $15\text{ }\mu\text{l}$ de isopropanol. La tinta fue colocada en un baño ultrasónico por 5 min para lograr una mejor homogenización. La tinta fue colocada en un RDE de 3 mm de altura y 1.5 mm de diámetro. Se utiliza una celda electrolítica de tres bocas con el electrodo de trabajo preparado anteriormente, un electrodo de Pt fue utilizado como contra-electrodo y un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (*Mercury/Mercurous Sulfate MSE*) fue utilizado como referencia. Se preparó una solución electrolítica de H₂SO₄ al 0.5M y se burbujea con O₂ durante 15 min., previamente a la caracterización mediante RDE. La temperatura durante todos los experimentos se mantuvo controlada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A fin de comparar las condiciones experimentales y la respuesta cinética de la RRO de los electrocatalizadores sintetizados, se preparó un electrodo utilizando un electrocatalizador comercialmente disponible de Pt soportado sobre carbón al 20% en peso de Pt (Pt/C^C) a las mismas condiciones experimentales mencionadas.

La caracterización electroquímica de los electrocatalizadores se llevó a cabo mediante CV y LV en el RDE para la RRO.

2.3.2.2. Preparación de electrodos a partir de nano-catalizadores soportados en carbón.

Esta etapa comprende la preparación de electrodos con las nanoestructuras catalíticas de Pt/C^C , $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xMo_yS_z/C^C$, y Pt_xS_y/C . El electrodo de trabajo fue elaborado con una tinta catalítica de estas nanoestructuras para evaluar su comportamiento en la RRO. Las tintas catalíticas fueron preparadas mediante dispersiones acuosas con los electrocatalizadores de platino usando agua ultrapura (Millipore MilliQ, $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$) con una concentración de 8 g L^{-1} , la cual fue homogeneizada ultrasónicamente durante 30 min (V. Le Rhun, 2001). Una alícuota de $3\text{ }\mu\text{L}$ de esta dispersión acuosa se depositó sobre discos de carbón vítreo pulidos a espejo 0.3 cm de diámetro y se secaron bajo un flujo de nitrógeno. Posteriormente $2\text{ }\mu\text{L}$ de una mezcla de solución de Nafion® (5% Aldrich) y agua (50:50%) se adicionaron sobre la película electrocatalítica. Finalmente el solvente fue evaporado bajo flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. La caracterización electroquímica de los electrocatalizadores soportados se llevó a cabo mediante CV y LV en el RDE para la RRO.

2.3.2.3. Preparación de microelectrodos en el SCEM

En la figura 16 se presenta el equipo de SCEM que se utiliza para estudiar la actividad electrocatalítica en la RRO del precursor de $Pt_xW_yS_z/C^C$, en el cual se usa un microelectrodo que se describe posteriormente.

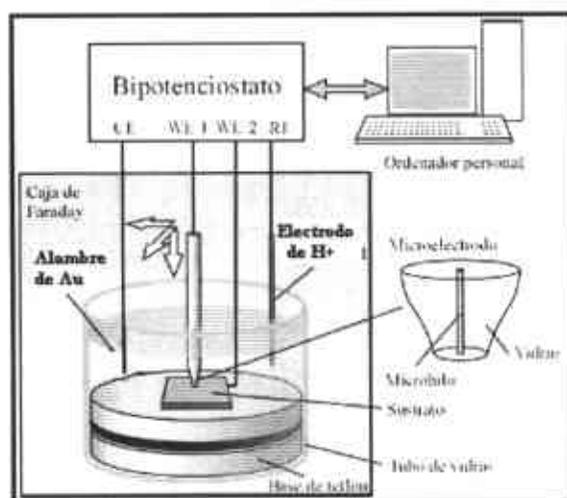


Figura 16. Esquema experimental del SCEM

La posición del microelectrodo sobre la superficie del sustrato se mantiene mediante tres microposicionadores x-y-z controlados

manualmente. Además el sistema de posicionamiento cuenta con un ajuste fino en la dirección z (dirección normal a la superficie del electrodo) controlado por un piezoeléctrico que permite un desplazamiento de $40\ \mu\text{m}$ con una resolución de $0.1\ \mu\text{m}$. Todo el sistema de posicionamiento y la celda electroquímica están fijos a una placa y sobre una mesa antivibratoria. La celda electroquímica se apoya sobre un soporte de teflón de $4\ \text{cm}$ de diámetro y un tubo de vidrio borosilicato unidos mediante una junta. El volumen de la celda es de aproximadamente $25\ \text{cm}^3$.

El $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$ se deposita en el sustrato de carbón mediante una tinta catalítica, la cual se prepara como se describió anteriormente en la preparación de los electrodos a partir de nano-catalizadores soportados en carbón. Se colocan pequeños puntos separados uno del otro para la obtención de imágenes y se usa previamente un microscopio óptico como apoyo para observar que el depósito y la zona de análisis sean los adecuados, ya que el depósito manual de éste tipo en la caracterización con el equipo usado en el SCEM, aún se encuentra en desarrollo tecnológico.

El esquema de un microelectrodo se muestra en la Figura 17. Para la elaboración de dicho dispositivo, se ha establecido un método en el Manual del SCEM editado por Fernández, et al. (J. Fernandez et al., 2003).

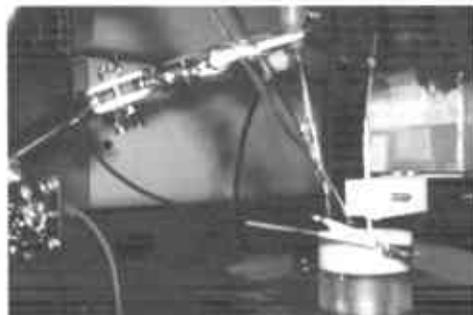


Figura 17. Celda electroquímica utilizada para el SCEM

El potencial del microelectrodo y del sustrato dentro de la disolución se controla mediante un bipotenciostato. Para ello también se utiliza como electrodo de referencia un hilo de Pt y como electrodo auxiliar Au. Las imágenes se obtienen usando una corriente en la punta del microelectrodo de Au entre $150\text{-}180\ \text{nA}$ y mediante el modo TG-SC (por sus siglas en inglés, Generación de Punta-Colección del Sustrato, como ha reportado por Fernández, et al. (J. L. Fernandez, et al. 2005).

Se utiliza agua ultrapura (Millipore MilliQ, $18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$) en la preparación del electrolito que consta de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.5\ \text{M}$. Además, antes de cada experimento se burbujea argón durante 20 minutos aproximadamente para eliminar el oxígeno diluido en la disolución por el contacto con la atmósfera.

En la Figura 18 se muestra la secuencia de fabricación del microelectrodo. Este se inicia con un tubo capilar de borosilicato (vidrio) de 2.0 mm de diámetro exterior y 1.6 mm de diámetro interior, este capilar se estira mientras se calienta en un punto usando un mechero Bunsen como se muestra en la Figura 18a. Uno de los extremos del tubo se cierra con la llama del mechero de manera que queda en forma de gota como se observa en la Figura 18b. A este tubo se le introduce un microhilo de Pt de 1 cm de longitud y 25 μm de diámetro (Figura 18c) y se calienta mientras se hace vacío por el otro extremo del tubo (Figura 18d) sellando con una resina epóxica. Finalmente se pule la punta con un papel de lija, hasta descubrir el hilo de Pt y luego con una microtela (con pasta de alúmina, tamaño de partícula de 0.05 μm), se da un acabado fino como se muestra en la Figura 18e. Un dibujo esquemático del microelectrodo de Pt fabricado se presenta en la Figura 19.

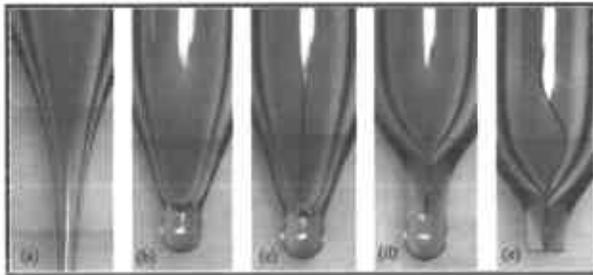


Figura 18. Imágenes de microscopio óptico del proceso de fabricación de un microelectrodo.

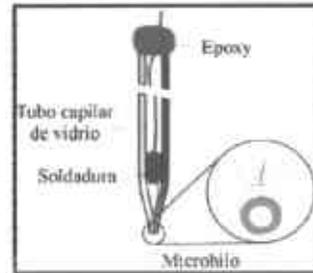


Figura 19. Esquema de un microelectrodo fabricado.

2.3.2.4. Preparación de los ensambles en la celda de combustible de membrana polimérica (PEM).

2.3.2.4.1. Activación de la membrana (tratamiento químico)

Antes de preparar un EME, la membrana (Nafion[®] 115) requiere de un tratamiento químico (H_2O_2 , H_2O y H_2SO_4) para remover las impurezas como minerales, compuestos orgánicos, hidratar y para activación de la superficie de la membrana. Este proceso se lleva a cabo sumergiendo la membrana en diferentes baños de soluciones químicas, como se presenta a continuación:

1. En un cristalizador se calientan 1000 ml de H_2O_2 , cuando empieza a hervir se adiciona la membrana, y permanece durante 1 hr en ebullición.
2. Se calientan 1000 ml de H_2O desionizada a ebullición y se añade la membrana, durante 1 hr.

3. Se procede de la misma manera con 100 ml el H_2SO_4 concentrado para activar (protonar) la superficie.
4. Se coloca nuevamente la membrana en H_2O desionizada en ebullición durante 1hr para eliminar el excedente de ácido sulfúrico sobre la superficie y se deja enfriar en la solución.
5. Finalmente se retira la membrana de la solución y es almacenada en un envase hermético con un poco de H_2O desionizada (para mantenerse hidratada) hasta su uso en los EME como se presenta a continuación:

El estudio del desempeño electroquímico de los nano-catalizadores de $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}_x^c$ y Pt/C^c en la celda de combustible PEM, se realizó mediante la preparación de dos ensambles membrana-electrodo: Ensamble **A** y Ensamble **B** como se describen a continuación por medio de la técnica de "Spray".

Técnica de Spray: Las tintas electrocatalíticas anteriormente descritas (sección 2.3.2.2) fueron depositadas con un aerógrafo sobre la membrana a una distancia de 20 cm. Después de varias impregnaciones se obtuvieron superficies electrocatalíticas secas y homogéneas. La cantidad de los reactivos se calculan de acuerdo al área geométrica de nuestro ensamble, es decir, el área dónde se llevarán a acabo las reacciones de RRO y ROH.

Ensamble de la celda de combustible: Ensamble **A:** Nafion[®] 115, Pt/C^c , electrochem (20 % en peso de Pt) para el cátodo y para el ánodo. Ensamble **B:** Nafion[®]115, para el cátodo $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^c$ y para el ánodo Pt/C^c , electrochem (20 % en peso de Pt). La carga del electrocatalizador para ambos ensambles fue $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Para que la capa de tinta electrocatalítica tenga buena adherencia a la membrana, se somete a un proceso de sinterizado mediante el prensado caliente. Se utiliza una prensa hidráulica semiautomática Carver[®], modelo 3889-1D0A00; para el caso de la membrana que se aplica para intercambio iónico, es configurado el equipo a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 minuto y bajo presión de 5 toneladas, debido a su resistencia y durabilidad aproximada para funcionar en temperaturas hasta $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (especificado por su fabricante DuPont).

El ensamble es colocado en medio de dos placas de acero inoxidable pulidas con apariencia casi de espejo para ser introducido a la prensa.

Se utiliza un bipotenciostato que tiene un máximo de 2 Amperios de capacidad, presentado en la Figura 20. Sin embargo, este se conecta el Solartron (Analytical power booster 4290) para trabajar con corrientes hasta de 20 Amperios, éstos controlan la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia.

Se configura desde 0 hasta 2.5 volts dependiendo del área de la celda. Las pruebas experimentales se realizaron mediante el software

Se configura desde 0 hasta 2.5 volts dependiendo del área de la celda. Las pruebas experimentales se realizaron mediante el software (CorrWare) para Windows, el cual se encarga del control del experimento y del desglose de las curvas E vs I.

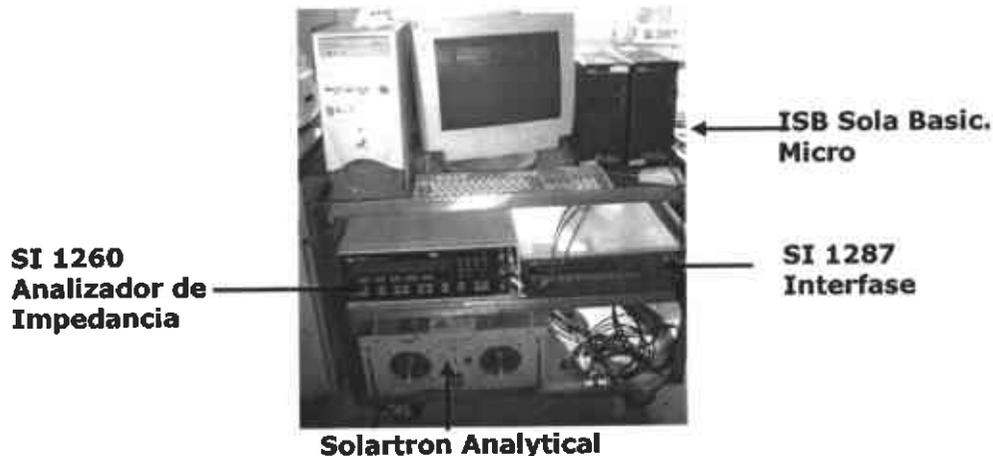


Figura 20. Equipos utilizados para la determinación de propiedades electroquímicas de los ensambles

En la Figura 21, se presenta la celda de combustible que se preparó de acuerdo al desarrollo experimental anteriormente descrito.



Figura 21. Celda de combustible PEM elaborada

3. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados y la discusión sobre la síntesis y caracterización de los nanomateriales no soportados: CoMoS y CoWS, así como los electrocatalizadores nanoestructurados soportados $Pt_xMo_yS_z/C^c$, $Pt_xW_yS_z/C^c$, Pt_xS_y/C^c y el Pt/C^c comercial para efecto de comparación.

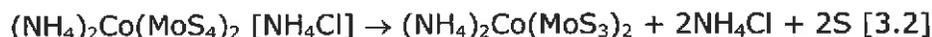
Se hace mayor énfasis en los electrocatalizadores soportados, ya que presentan los mejores resultados electroquímicos para la RRO en medio ácido. Por lo cual se logró realizar el estudio de desempeño catódico del $Pt_xW_yS_z/C^c$ en la celda de combustible PEM.

3.1. Nano-electrocatalizadores no soportados: CoMoS y CoWS

3.1.1. Análisis termogravimétrico

De acuerdo con la metodología experimental en el capítulo 2 (sección 2.1) para determinar la temperatura de descomposición de los precursores, en la Figura 22 y 23 se presentan las curvas termogravimétricas TGA-DTA obtenidas de los precursores $(NH_4)_xCo(MoS_4)_x$ y $(NH_4)_xCo(WS_4)_x$ respectivamente.

En la Figura 22 se presenta el análisis TGA-DTA que corresponde a la descomposición de $(NH_4)_xCo(MoS_4)_x$. Se presenta una pérdida de 2.5% en peso alrededor de 140 °C, atribuida a la eliminación de agua o impurezas. La descomposición térmica de este precursor comprende dos etapas: La primera etapa presenta una pérdida de 26.7 % en peso (25.3 % en peso teórico) que se asigna a la eliminación de $2NH_4Cl$ y $2S$, la reacción propuesta se presenta en la ecuación 3.2



En la segunda etapa presenta una pérdida de 17.13 % en peso (14.2 % teórico) con un pico exotérmico aproximadamente a 390 °C, esta pérdida se le atribuye a la eliminación del sulfuro de amonio de acuerdo a la reacción que se presenta en la ecuación 3.3:



Finalmente se tiene un residuo de 53.57 % (55.8 % teórico) que corresponde a las fases de MoS_2 y $CoMoS_3$.

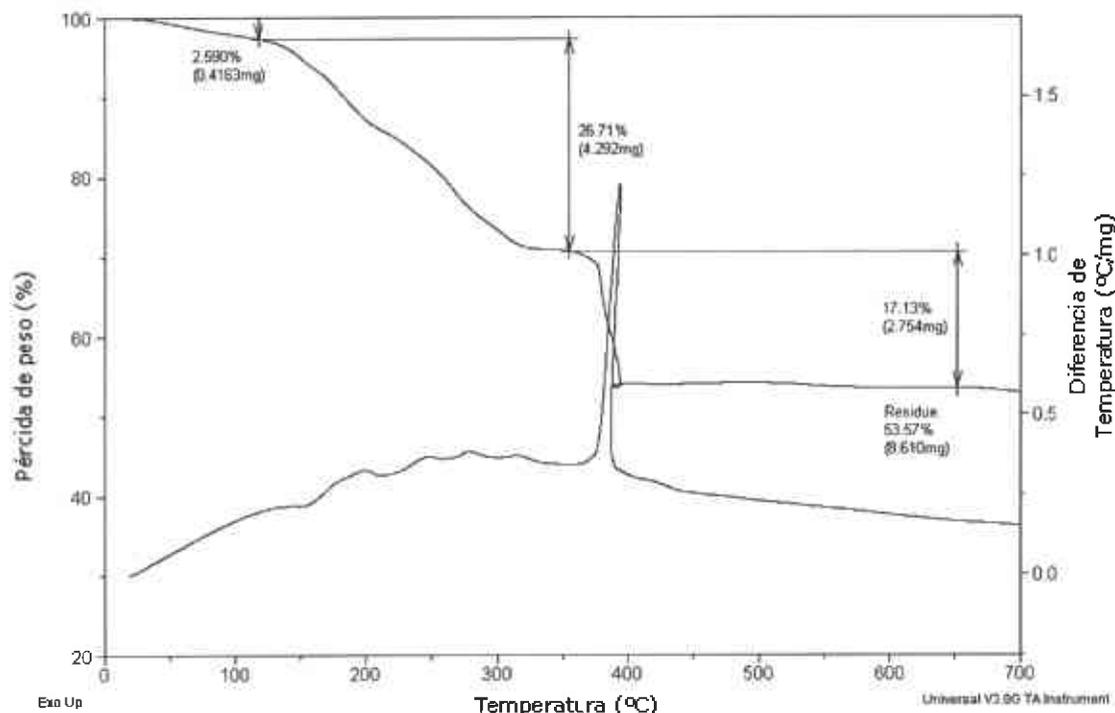
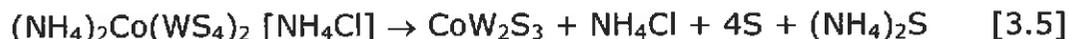


Figura 22 Curvas termogravimétricas del precursor $(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{MoS}_4)_x$

En la Figura 23 se presenta el análisis de TGA-DTA correspondiente al precursor $(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{WS}_4)_x$. Se observan dos pequeñas pérdidas de 2.16% y 4.537% peso a temperaturas de 80 y 120 °C respectivamente, estas pérdidas se atribuyen a la eliminación de agua e impurezas. La descomposición térmica de este precursor consta de dos etapas. En la primera etapa se presenta una pérdida de 29.9 % en peso (30.2 % teórico) con dos picos exotérmicos a 230 y 290 C, esta pérdida se asigna a la eliminación de NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y S como se indica en la ecuación 3.5.



La segunda etapa ocurre entre 310-800 °C con una pérdida de peso de 4.4 % (teórico 4.1 %) asignado a la eliminación de azufre, de acuerdo con la ecuación [3.6]:



Finalmente se obtiene un residuo de 58.76% en peso (65.19% teórico) que se asigna a CoW_2S_2 .

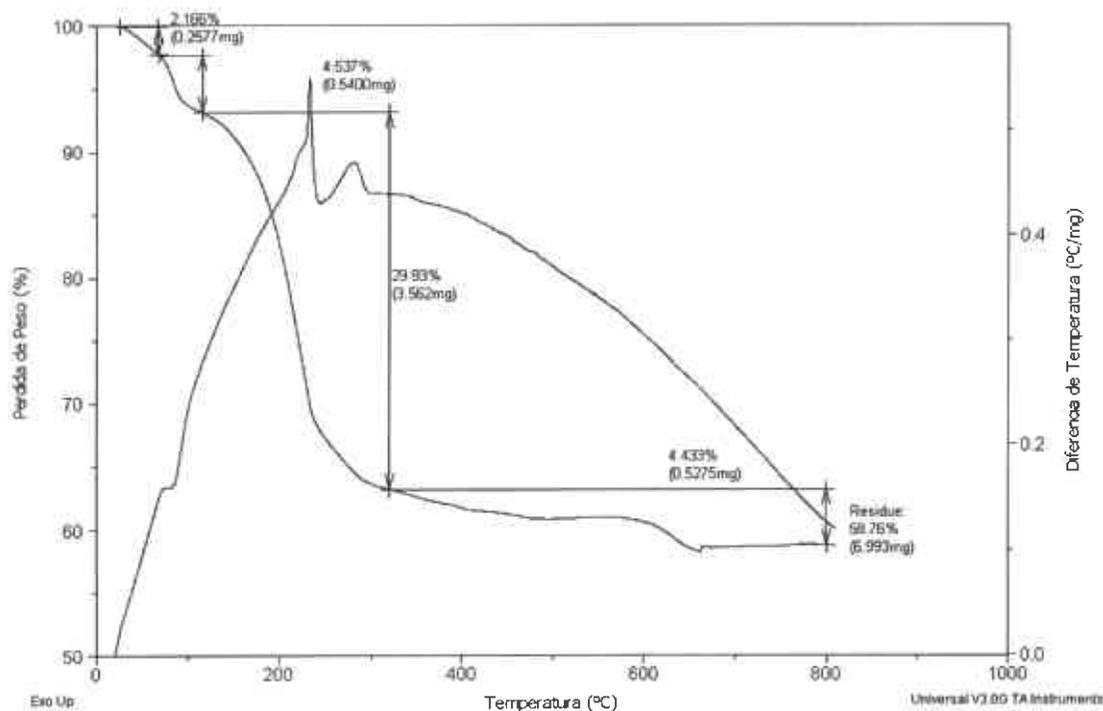


Figura 23. Curvas termogravimétricas del precursor $(\text{NH}_4)_x\text{Co}(\text{WS}_4)_x$

3.1.2. Difracción por rayos X

La Figura 24, presenta los difractogramas de XRD de los electrocatalizadores CoWS y CoMoS. Ambos catalizadores presentan alta intensidad del pico a 14.3 de 2θ en la dirección (002) esto es debido a un mayor ordenamiento de las capas en dicha dirección, correspondiente a la fase WS_2 y MoS_2 respectivamente. Sin embargo la señal en la dirección "c" del catalizador CoMoS es ligeramente menos intensa que la que presenta el electrocatalizador CoWS. Se ha reportado que existe una mejor organización cristalina en sistemas WS_2 comparado con el MoS_2 (R. Frety et al., 1984 y M. del Valle et al., 1996). Las diferencias se observarán más adelante en las micrografías por TEM mediante la distribución de las capas de ambas fases de sulfuros (WS_2 y MoS_2). Sin embargo, aún cuando el catalizador CoWS contiene Co, solo presenta señales correspondientes a la fase del WS_2 , indicando que el Co se encuentra altamente disperso en la matriz del WS_2 probablemente interaccionando en los bordes de esta fase. Por otra parte, el difractograma del catalizador CoMoS presenta una fase Co_4S_3 indicando una segregación del Co. Esta segregación puede repercutir en la electroactividad ya que no todo el Co se encuentra disperso completamente en la matriz del MoS_2 .

Se sabe que el Co al estar homogéneamente distribuido pudiera estar interaccionando fácilmente con las fase de MoS₂ o WS₂, de esta forma los catalizadores bimetalicos presentan mayor densidad electrónica y por tanto mayor adsorción de especies como H₂ o azufre en la superficie, aumentando así la actividad catalítica como lo ha reportado recientemente Chianelli (R. Chianelli et al., 2006)

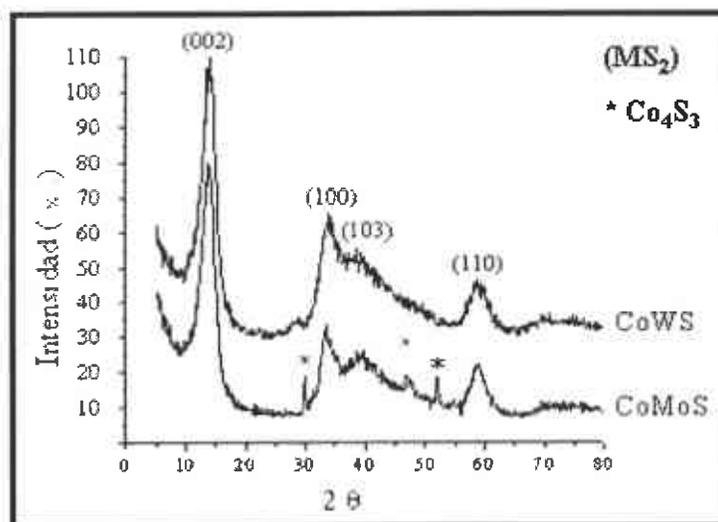


Figura 24. Difractogramas de los catalizadores CoWS y CoMoS

3.1.3. Determinación del área superficial (BET)

La Figura 25 a) presenta las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores CoMoS y CoWS por el método BET. Las isothermas obtenidas son del tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos (20-500 Å) e indicativas de materiales adsorbentes (Paul A. Webb y Clyde Orr, 1997). Además son semejantes a los materiales bimetalicos reportados por Alvarez et al (L. Alvarez et. al. 2004). En general, la condensación capilar tiene lugar a valores intermedios de presiones relativas (P/P₀) entre 0.1-0.9, además de que con este tipo de isoterma se facilita mucho la determinación del área superficial. La forma de la histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno está relacionada con la forma de los poros del catalizador, es decir, que el camino seguido por la adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que el camino de desorción corresponderá al diámetro de entrada al poro (Paul A. Webb and Clyde Orr, 1997). El catalizador CoWS muestra organizaciones con porosidad muy baja, de hecho los valores de N₂ adsorbido son muy bajos, mientras que el CoMoS muestra una histéresis desarrollada y valores de N₂ adsorbido relativamente altos.

En la Figura 25 b) es evidente el tamaño estrecho de la distribución de poro en ambos materiales nanoestructurados, éstos presentan un diámetro de poro definido alrededor de 35 Å. Por otra parte, El área específica determinada mediante BET para el electrocatalizador CoMoS es de 33.67 m²/g mientras que para el electrocatalizador CoWS es 7.03 m²/g.

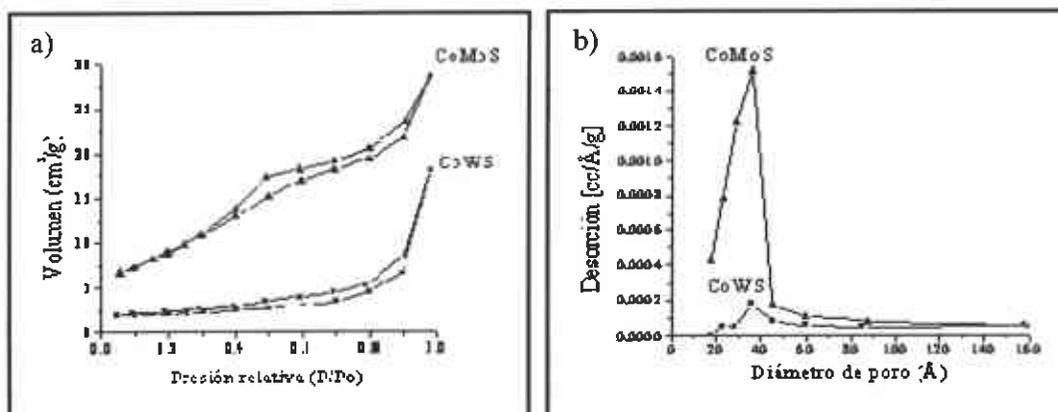


Figura 25. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores CoMoS y CoWS. b) Distribución del tamaño de poro de los electrocatalizadores CoMoS y CoWS

3.1.4. Microscopía por SEM

En la Figura 26 se observa la morfología de los electrocatalizadores a) CoMoS y b) CoWS. Ambos presentan agregados de partículas irregulares tipo esponja. Sin embargo, el catalizador b) CoWS muestra una morfología más compacta y un tamaño de partícula más pequeño que el catalizador a) CoMoS esto pudiera deberse a que el molibdeno es menos refractario que el tungsteno y tiende a generar mayor número de poros, ya que el catalizador CoMoS presenta mayor área superficial (33.6 m²/g) que el CoWS (7.0 m²/g) sin embargo esto no presenta una relación directa con la electroactividad de ambos materiales como se discute más adelante.

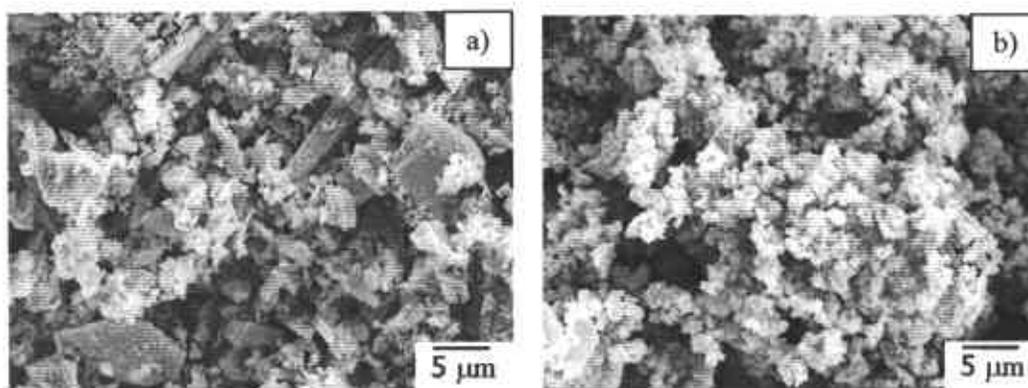


Figura 26. Micrografías obtenidas por SEM de los electrocatalizadores a) CoMoS y b) CoWS

En la Tabla 3.1., se presenta la composición elemental de los nano-electrocatalizadores no soportados determinada por EDS. Las relaciones atómicas obtenidas son cercanas a las teóricas esperadas ($\text{Co}/\text{M} \approx 2$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) de acuerdo a las reacciones propuestas en las ecuaciones [2.3 y 2.4], lo cual sugiere que en general existe una buena dispersión elemental que se observará más adelante en mapeos obtenidos por TEM.

Tabla 3.1. Composición elemental de los nano-electrocatalizadores no soportados

Nano-electrocatalizador	Relaciones atómicas
CoWS	$\text{CoW}_{2.2}\text{S}_{4.3}$
CoMoS	$\text{CoMo}_{1.8}\text{S}_{3.6}$

3.1.5. Microscopía por TEM

La Figura 27 presenta las micrografías obtenidas por TEM de los electrocatalizadores a) CoWS y b) CoMoS, se observa el apilamiento de las capas en la dirección (002) de las fases WS_2 y MoS_2 características de este tipo de materiales, cuyo espaciado entre capas es de aproximadamente 0.6 nm (S. Prasad, J. Zabinski, 1997 y Gloria A. Camacho, 2005). El catalizador CoWS muestra las capas en la dirección (002) con una longitud mayor que en el caso del catalizador CoMoS, el cual presenta una distribución de capas en todas direcciones, lo cual confirma que una de las diferencias más marcadas entre estos dos sistemas catalíticos (WS_2 y MoS_2), es la mejor organización cristalina que presenta el WS_2 comparado con el MoS_2 (R. Frety et al., 1984 y M. del Valle et al., 1996), esto esta de acuerdo con nuestros resultados de rayos-X de la Figura 24. La micrografía del catalizador a) CoWS, en la cual se observa el apilamiento de WS_2 , muestra un número de capas aproximado de 18 en algunas zonas, mientras que en el catalizador b) CoMoS hay apilamientos menores. La longitud de las capas es muy variada y este efecto podría causar que los patrones de difracción de rayos-X muestren estructuras desordenadas (o pobremente cristalinas). A estas magnificaciones no se observa la presencia de fases de sulfuro de cobalto como se presenta en el patrón de difracción correspondiente al catalizador CoMoS, como se mencionó anteriormente, el Co pudiera estar también en forma de nanopartículas entre los planos hexagonales del MoS_2 o WS_2 como se ha reportado recientemente (R. Chianelli et al., 2006).

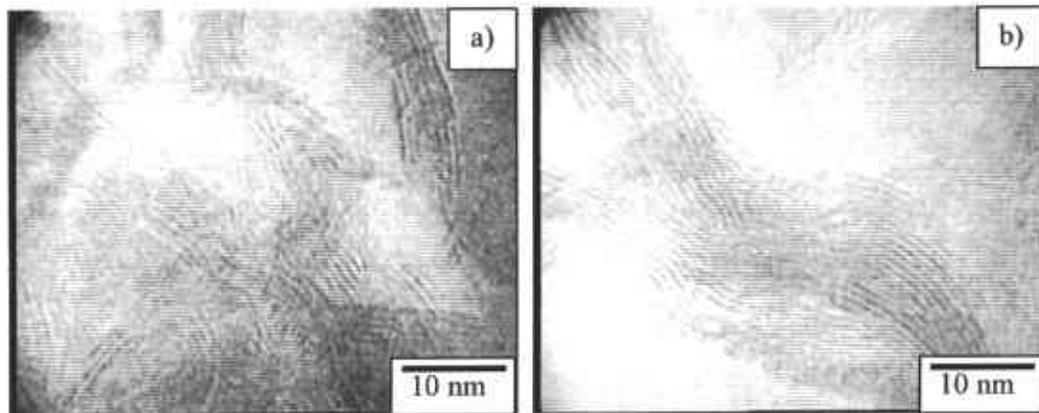


Figura 27. Micrografías obtenidas por TEM de los electrocatalizadores a) CoMoS y b) CoWS

En la Figura 28 se muestran las zonas de los mapeos elementales de los materiales nanoestructurados a 30 mil aumentos. En general tanto para el catalizador a) CoMoS y b) CoWS se observa una buena dispersión de los elementos (Co, W, Mo, S) que constituyen las fases nanocatalíticas. Esto está de acuerdo con las imágenes de TEM y los patrones de difracción de rayos-X anteriormente discutidos.

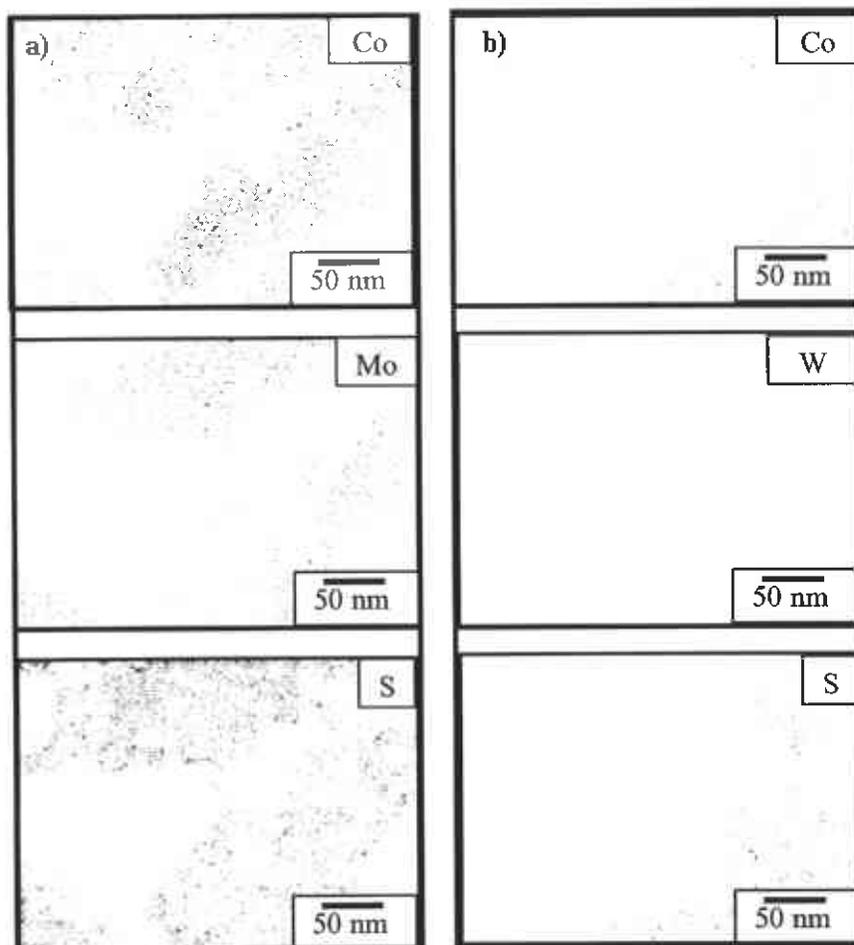


Figura 28. Mapeo elemental obtenido por TEM del electrocatalizador a) CoMoS y b) CoWS

3.1.6. Caracterización electroquímica

Con el propósito de comparar las actividades electrocatalíticas de los nanomateriales, se realizó primeramente un estudio tomando como referencia un electrodo comercial: Pt/C de ETEK (20% en peso de Pt). En la Figura 29 se muestran los CV del Pt/C comercial con respecto al potencial del electrodo de referencia de mercurio Hg/Hg₂SO₄ (MSE) utilizando una velocidad de barrido de 30 mV/s y 30 ciclos de experimentación. Se puede observar la respuesta electroquímica característica del Pt como se describe en la sección 1.4.3.1. La Figura 30 muestra VL donde se observa la respuesta cinética de la RRO mediante la técnica de RDE para el Pt/C. En estas graficas se observa cambios en la densidad de corriente proporcionales a las velocidades de rotación (ω), el rango de velocidad de rotación fue de 400 a 1800 rpm y la velocidad de barrido fue de 2 mV/s. Las tres partes que componen a la respuesta de RDE se identifican fácilmente en este sistema y pueden establecerse en base al electrodo de referencia de hidrógeno (NHE): La región cinética de activación ($0.88 \leq \text{Potencial } V/(\text{NHE}) \leq 0.95$), mixta ($0.78 \leq \text{Potencial } V/(\text{NHE}) \leq 0.88$) y difusional ($0.15 \leq \text{Potencial } V/(\text{NHE}) \leq 0.78$). Sin embargo, se observan ligeros desplazamientos en las curvas obtenidas, según la escala de potencial, específicamente en la región cinética. Esto sugiere perfeccionar aun más la metodología experimental previamente a la obtención de curvas voltamperométricas.

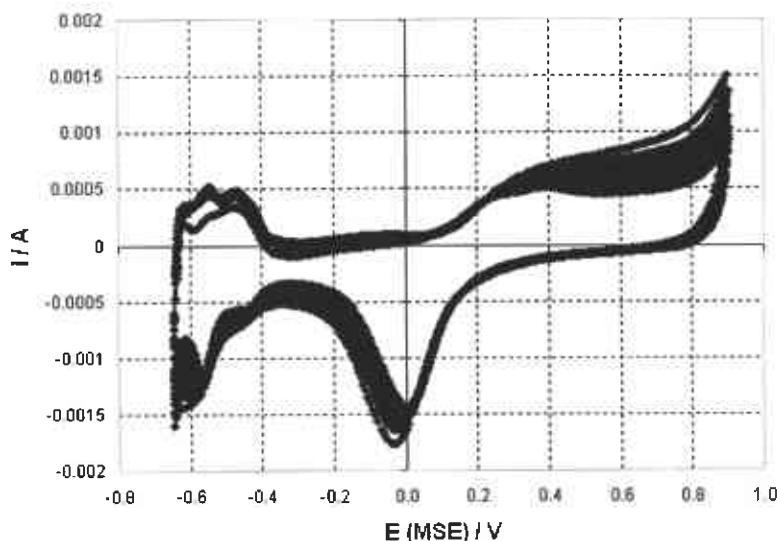


Figura 29. Voltamperometría cíclica de Pt al 20 % soportado en carbón Vulcan XC-72 en 0.5M H₂SO₄.

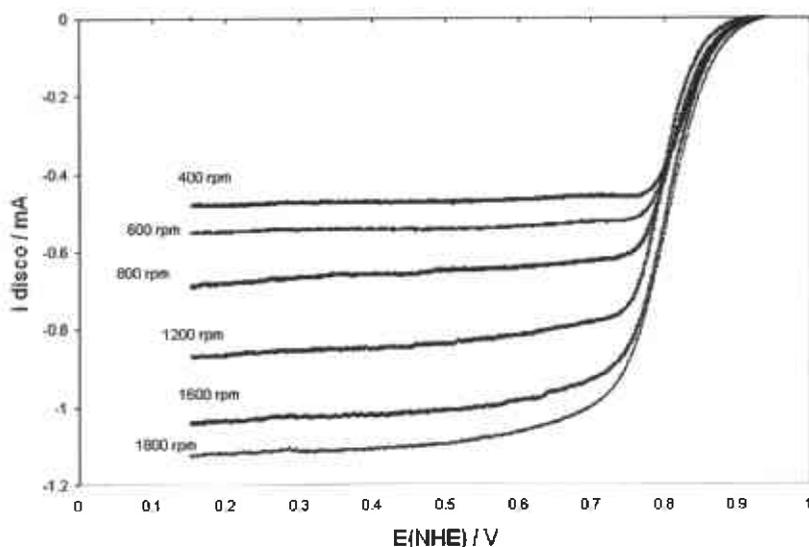


Figura 30. Curva de polarización del Pt al 20% soportado en carbón Vulcan XC-72 en 0.5M H₂SO₄.

En la Figura 31 se muestran los CV para el electrocatalizador de CoMoS durante 30 ciclos de experimentación, utilizando una velocidad de barrido de 30 mV/s. En la gráfica aparentemente no se observa una respuesta para el proceso RRO, ni algún pico asociado con la ROH que se pueda identificar fácilmente. Sin embargo existe un pico de reducción aproximadamente a -0.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄, que se atribuye a la reducción de Co, por lo que el mecanismo de la RRO no es factible analizarlo separadamente de este proceso a potenciales cercanos a -0.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Por lo que se intentó tomar la parte más electropositiva de la región catódica en donde el mecanismo de la RRO se lleva a cabo sin embargo esta respuesta es más evidente con la LV que se presenta en la Figura 32 a los potenciales entre $0 \leq \text{Potencial V}/(\text{NHE}) \leq 0.65$. La respuesta del sistema mediante el RDE muestra una independencia debido a la velocidad de rotación y transporte de masa, lo que indica que el sistema presenta una respuesta cinética lenta para la RRO y esta controlada por las reacciones de superficie (oxidación/reducción) de los átomos del material.

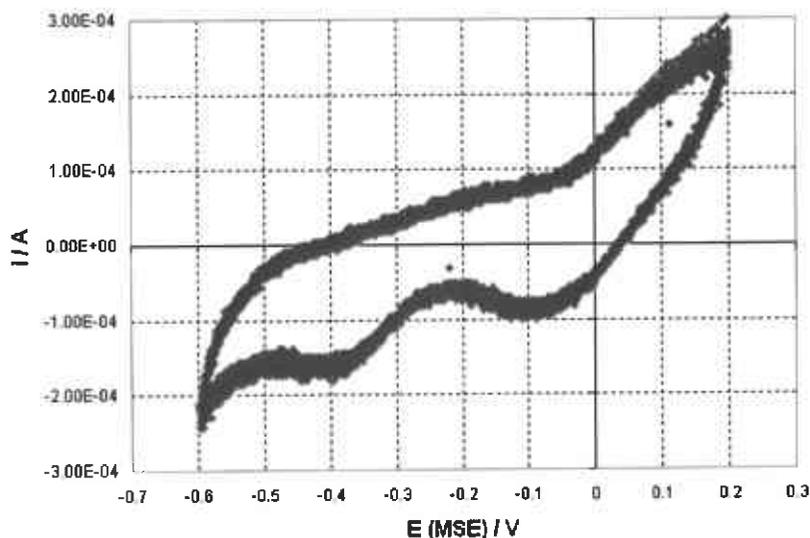


Figura 31. Voltamperometría cíclica del catalizador CoMoS vs. Hg/Hg₂SO₄ (MSE)

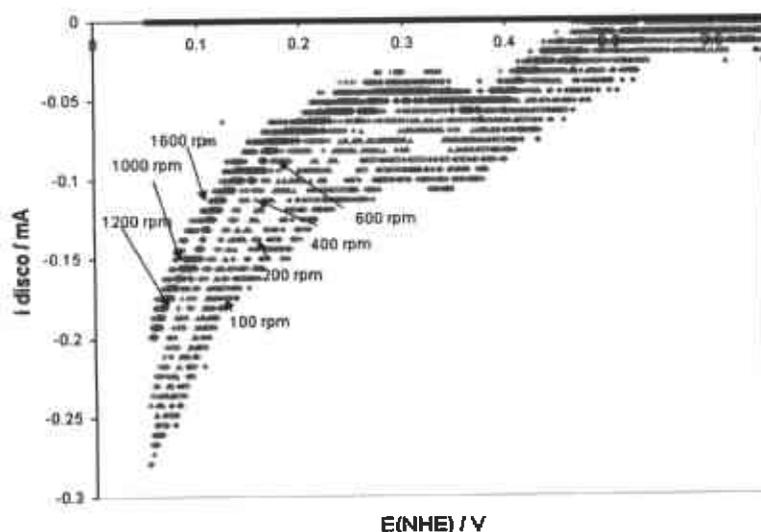


Figura 32. Voltamperometrías lineales del catalizador CoMoS vs. NHE, en 0.5M H₂SO₄

La Figura 33 muestra los voltaamperogramas cíclicos resultantes de la actividad del catalizador CoWS durante 30 ciclos. La ventana electroquímica contiene la condición de potencial a circuito abierto del sistema, para este caso el potencial a circuito abierto medido fue de 0.11 V vs. MSE. Podemos observar un pico ancho dentro la región de hidruros, en donde se lleva a cabo la reacción de la oxidación del H₂. Este resultado nos permite proponer al CoWS como un buen candidato como catalizador anódico en celdas de combustibles tipo PEM. La Figura 34 muestra la respuesta mediante RDE para el CoWS. En esta grafica podemos observar que no existe una diferencia significativa para la RRO dependiente de la velocidad de rotación, esto implica que las condiciones cinéticas del CoWS pueden estar

controladas por una baja respuesta cinética. Posiblemente debida al exceso de azufre contenida en el material. Es posible mejorar la relación estequiométrica entre el Co:W:S para mejorar la respuesta del sistema.

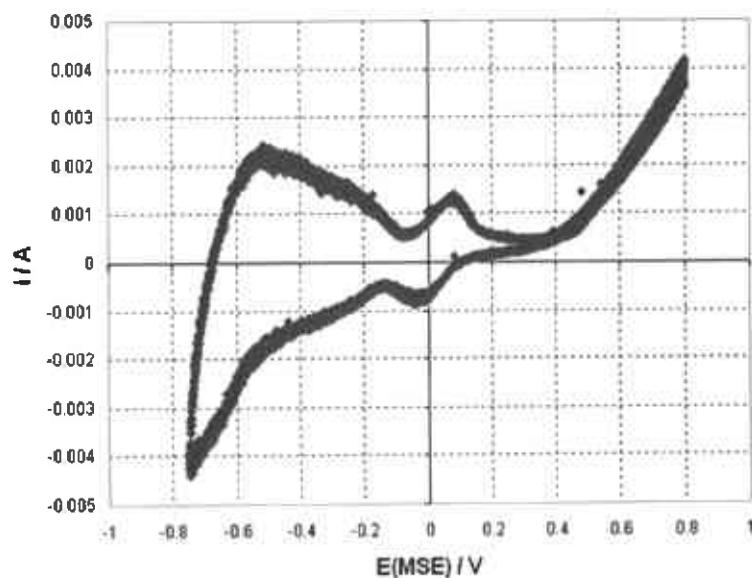


Figura 33. Voltamperometría cíclica del catalizador CoWS vs. Hg/Hg₂SO₄ (MSE)

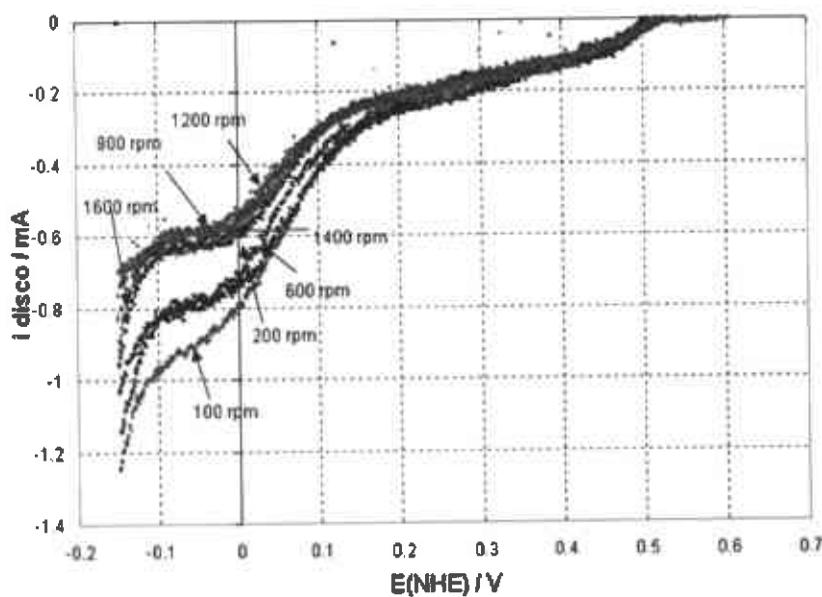


Figura 34. Voltamperometrías lineales del catalizador CoMoS vs. NHE, en 0.5M H₂SO₄

3.2. Materiales nanoestructurados soportados

3.2.1. Difracción por rayos X

En la Figura 35 se presentan los difractogramas de los precursores nano-electrocatalíticos $Pt_xMo_yS_z/C^P$, $Pt_xW_yS_z/C^P$ y Pt_xS_y/C^P , también se anexa un patrón de difracción de Pt/C (20% en peso de Pt) como referencia. Para interpretar estos resultados, se sugiere que durante la agitación de la mezcla entre $(NH_4)_2PtCl_6$ y $(NH_4)_2MS_4$ (M=Mo, W) para la preparación de $Pt_xMo_yS_z/C^P$, $Pt_xW_yS_z/C^P$ o para el caso de la preparación de Pt_xS_y/C^P entre $(NH_4)_2PtCl_6$ y el azufre molecular, se llevan a cabo las reacciones químicas como se menciona en las ecuaciones [2.5-2.7], por lo que podría estar ocurriendo una descomposición parcial de las tiosales para dar lugar a la formación de complejos de amonio (*) que no son posibles de identificar con la literatura.

Se observa una señal correspondiente al carbón Vulcan (soporte) a 24.41 grados en 2θ para los tres materiales, sin embargo este pico pudiera también estar traslapado con otras señales correspondientes a fases no identificadas debido a la anchura de este pico. Por otra parte, los patrones de los precursores bimetalicos generan mayor cantidad de señales que el patrón correspondiente al Pt_xS_y/C^P .

La influencia que presentan las especies de W, Mo y S sobre la superficie del Pt, se describe más adelante en los resultados de la caracterización electroquímica.

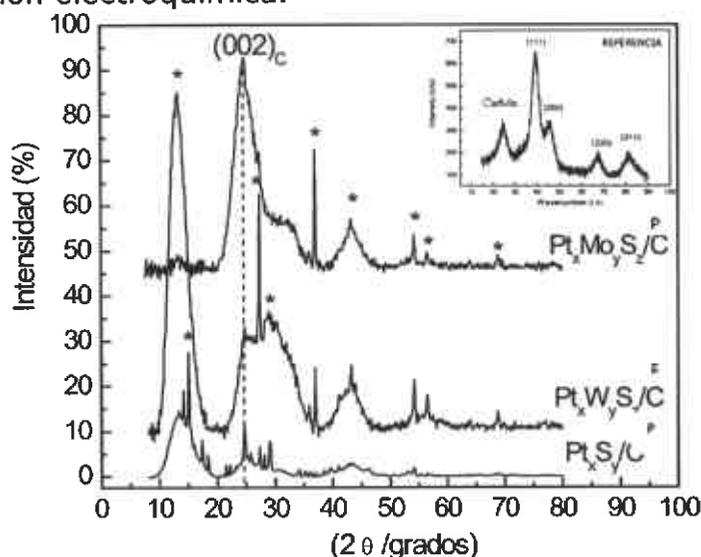


Figura 35. Difractogramas de los precursores $Pt_xMo_yS_z/C^P$, $Pt_xW_yS_z/C^P$ y Pt_xS_y/C^P

En la Figura 36 se muestran los difractogramas de los nano-electrocatalizadores de $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y/C^C . El tratamiento térmico provoca la descomposición de los precursores para dar lugar a un ordenamiento de Pt nanocristalino, el cual se observa claramente en los patrones, las reflexiones correspondientes

a la fase de Pt son 39.43, 45.85, 66.86 y 80.49 en 2θ . Es interesante hacer notar que los patrones correspondientes a los catalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ no presentan la señal característica de la familia de planos (002) del MoS_2 y WS_2 , estas fases provienen de las tiosales de Mo y W al someterse a tratamientos térmicos (G. Alonso et al., 2004). La ausencia de las señales puede explicarse si consideramos que también se están generando nanopartículas desordenadas y altamente exfoliadas de MoS_2 y WS_2 ya que estos materiales presentan estructura hexagonal de capas S-M-S (M=Mo, W) (Russell R. Chianelli et al., 2006) con reflexiones características (002) y (110). Sin embargo, en el electrocatalizador de $Pt_xMo_yS_z/C^C$ se presentan pequeñas señales correspondientes a los planos (100) y (103) que coinciden con la fase de MoS_2 . La presencia de estas fases, tanto de MoS_2 como WS_2 se pueden confirmar por TEM a alta resolución (HRTEM) ya que la estequiometría obtenida con los análisis por EDS $S/M \approx 2$ (M=Mo,W) corrobora las fases de MS_2 , de acuerdo a estos resultados se sugiere un modelo llamado "Nanoexfoliación decorativa de platino" como se presenta en la Figura 37, en este modelo se señala que las nanopartículas exfoliadas de MoS_2 y WS_2 recubren o rodean a las nanopartículas de Pt para formar coordinación entre los 3 elementos Pt-S-M (M=Mo, W) y así el Pt queda protegido a la adsorción de CO por las monocapas MoS_2 y WS_2 tolerantes al azufre y al CO. Este modelo podría estar apoyando la alta actividad como electrocatalizador y tolerante al metanol en las reacciones de la RRO, de manera similar como ha reportado D. Cao, et al (D. Cao et al., 2006) con el calcogenuro Ru_xSe_y .

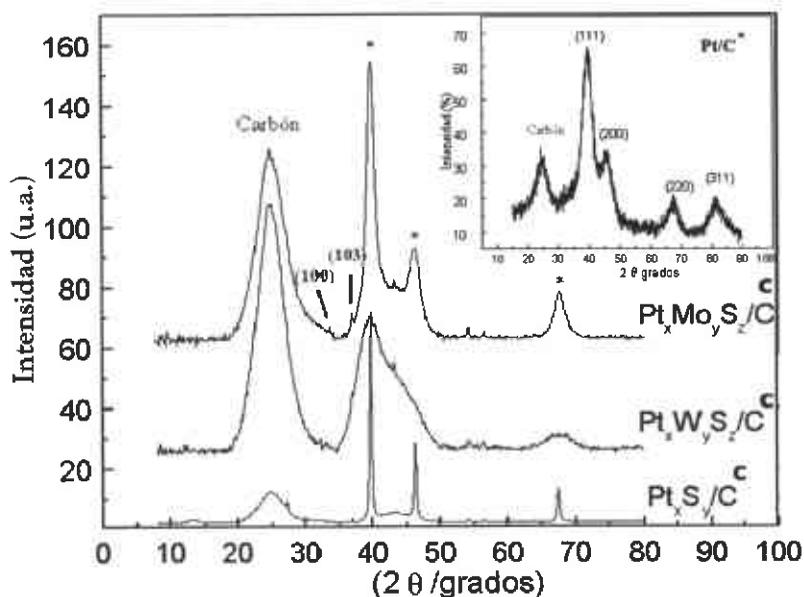


Figura 36. Difractogramas de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y/C^C

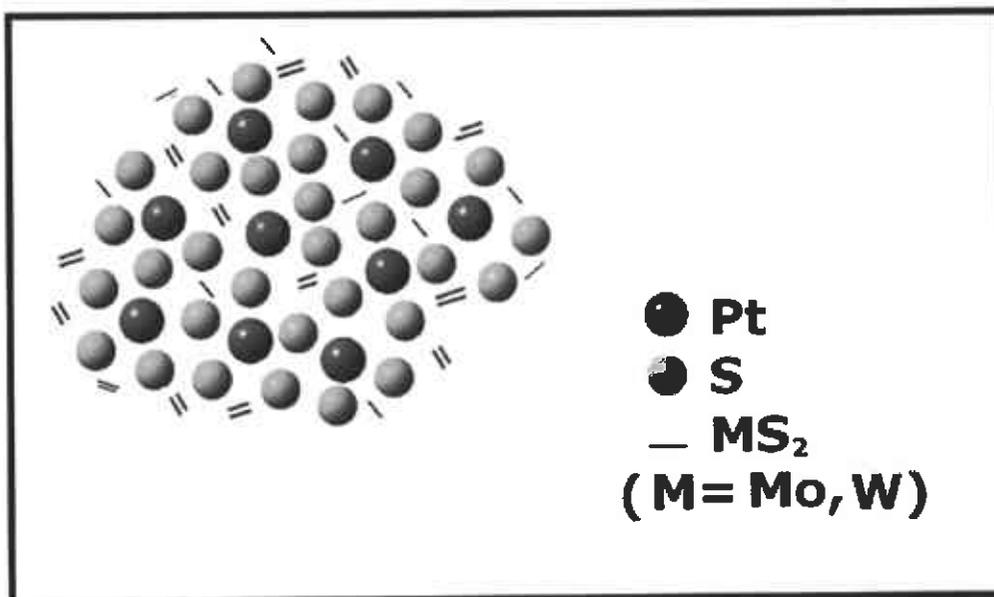


Figura 37. Modelo propuesto de "Nanoexfoliación decorativa de platino"

Con la finalidad de confirmar el modelo "Nanoexfoliación decorativa de platino", se realizó un análisis por HRTEM del $Pt_xW_yS_z$ no soportado para observar las nanoestructuras con mejor detalle, cabe mencionar que estas nanopartículas al ser sintetizadas sin soporte, presentan una distribución de mayor tamaño con respecto a las partículas soportadas. En la Figura 38 se presenta esta micrografía. De acuerdo al modelo propuesto, se observan partículas de Pt inmersas en una nube de nanocapas de WS_2 , de esta manera la superficie de Pt queda protegida. Esta observación es más clara a mayor magnificación de la misma figura, en donde se puede determinar la distancia interplanar de las nanocapas de WS_2 , cuyo valor $d= 0.6$ nm (R. Frety et al., 1984 y M. del Valle et al., 1996). De acuerdo con estas imágenes, se demuestra la formación de una superficie electrocatalítica de Pt menos sensible a la presencia de CO y MetOH, cuyo comportamiento se detallará más adelante.

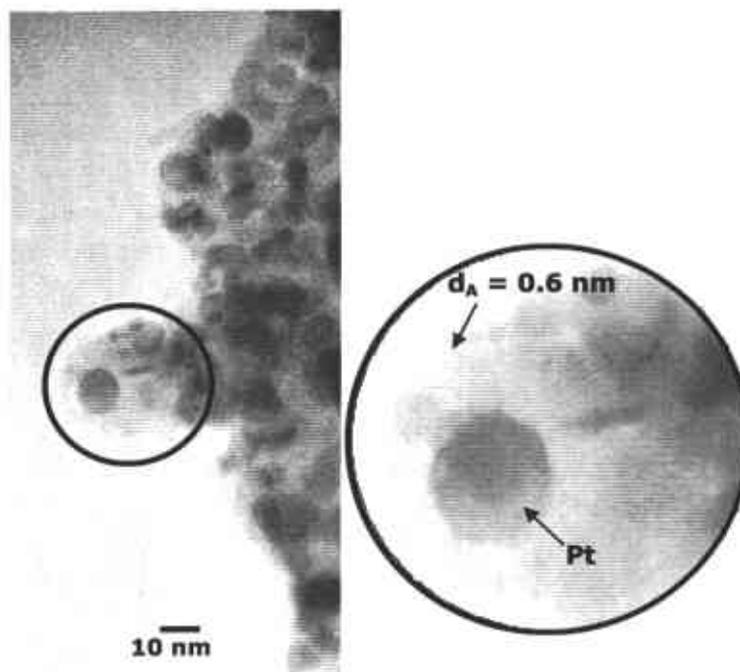


Figura 38. Imagen por HRTEM del catalizador $Pt_xW_yS_z$ a mayor magnificación.

3.2.2. Microscopía por TEM

Las Figuras 39-41 presentan las micrografías por TEM de las nanopartículas electrocatalíticas soportadas en carbón con sus respectivos histogramas. En la Figura 39 se presenta la micrografía correspondiente al $Pt_xMo_yS_z/C^C$, en esta micrografía se observan los tamaños de las nanopartículas de aproximadamente 2 nm. El histograma correspondiente a la micrografía se realizó analizando 200 nanopartículas para generar una distribución del tamaño nanométrico promedio de 1.97 ± 0.82 nm.

En la Figura 40 se presenta una micrografía de las nanopartículas del $Pt_xW_yS_z/C^C$, en este caso, se realizó un análisis de 500 nanopartículas para generar el histograma de distribución correspondiente, el tamaño promedio es de 2.27 ± 0.88 nm, un poco más grandes que en el caso de las nanopartículas del $Pt_xMo_yS_z/C^C$. La Figura 41 presenta una imagen e histograma de distribución del tamaño de partículas del electrocatalizador de Pt_xS_y/C^C , el análisis de la distribución del tamaño de partículas indica un promedio de 1.95 ± 0.74 nm, basado en un conteo de 200 nanopartículas.

Es importante señalar que el tamaño diferente de partícula de un catalizador a otro podría presentar influencia en la actividad electrocatalítica ya sea por problemas de difusión o adsorción superficial, sin embargo en este estudio no es el caso, ya que en los tres nano-electrocatalizadores se observa una buena distribución de tamaño de partícula con un máximo en 2 nm y por lo tanto el tamaño de partícula influye de igual manera en la electroactividad para fines

comparativos. Cabe señalar que el tamaño aproximado de partícula del catalizador comercial Pt/C^C es de 2.2 nm (referencia ETEK-INC).

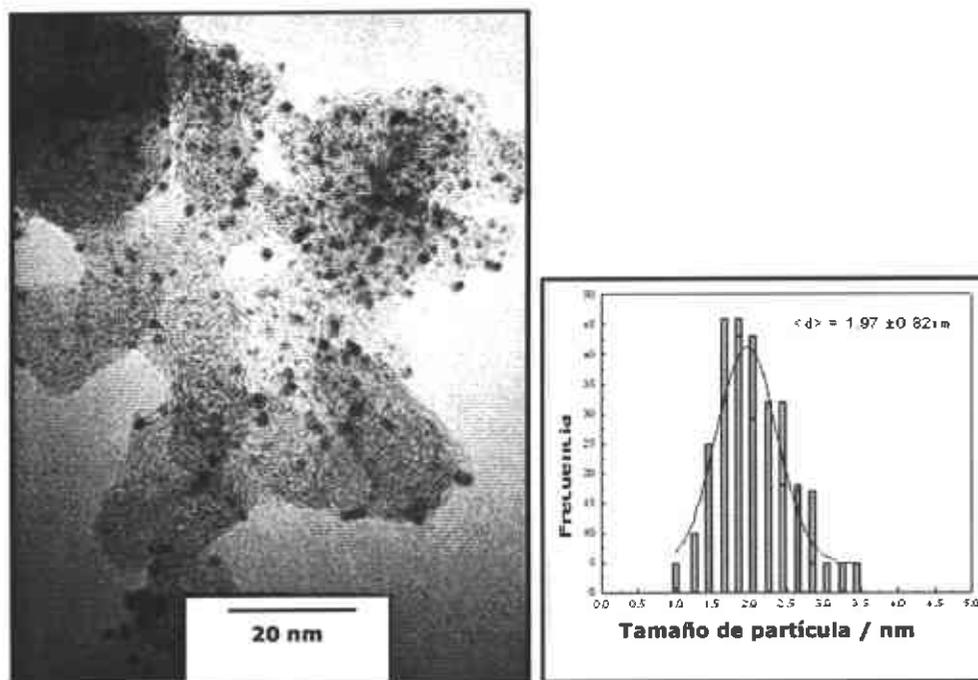


Figura 39. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador Pt_xMo_yS_z/C^C

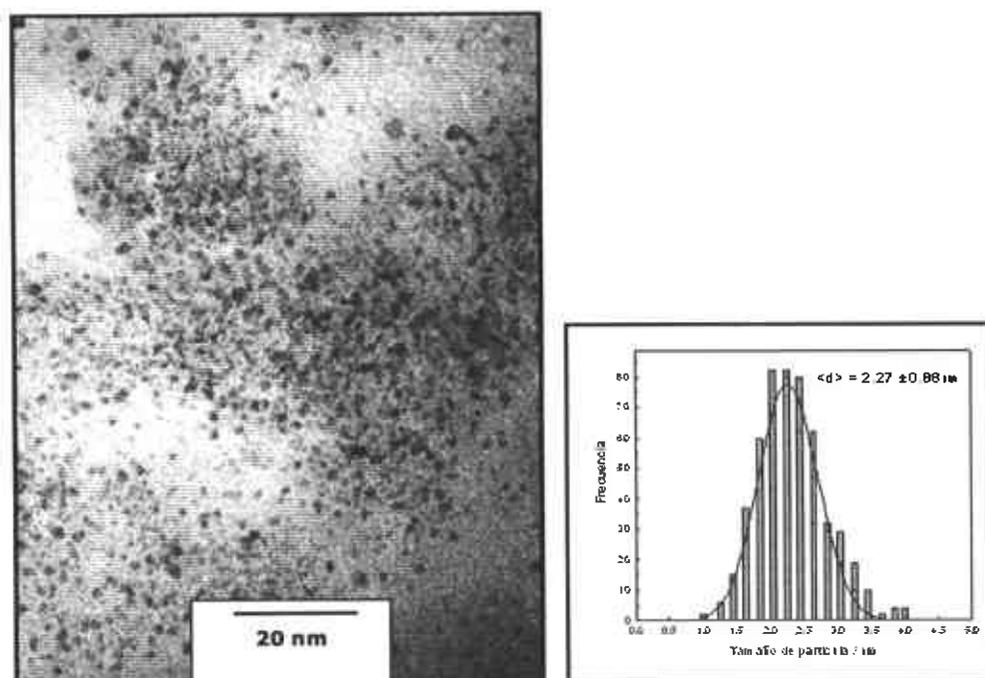


Figura 40. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador Pt_xW_yS_z/C^C

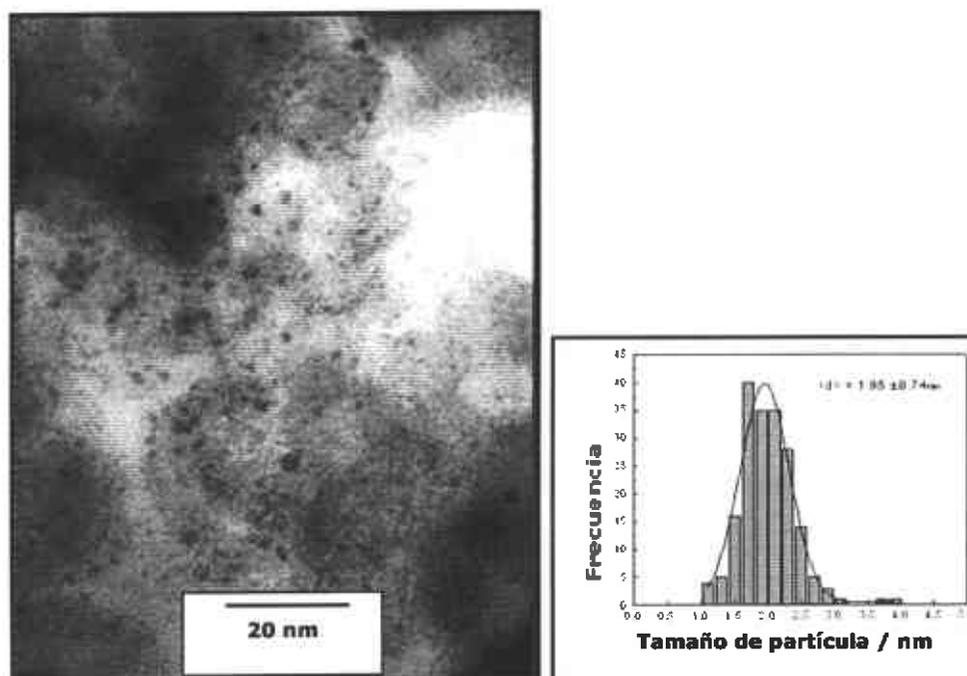


Figura 41. Imagen por TEM e histograma de la distribución del tamaño de partícula del electrocatalizador Pt_xS_y/C^C

En la Tabla 3.2., se presenta la composición elemental de las nanoestructuras determinada por EDS en TEM. A pesar de que este método de análisis, es semicuantitativo y la cantidad de material analizado es muy pequeña, las relaciones atómicas de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$ y $Pt_xW_yS_z/C^C$ son cercanas a las teóricas esperadas de $PtMo_2S_4$ y PtW_2S_4 respectivamente. Por otra parte, es notable que el Pt_xS_y/C^C presenta mayor contenido de azufre y se atribuye al método de síntesis en el cual se usa azufre molecular en lugar de las tiosales para generar $Pt_xMo_yS_z/C^C$ y $Pt_xW_yS_z/C^C$. Cabe señalar que la cantidad de azufre encontrada por EDS ($S/Pt = 6.3$) en el catalizador Pt_xS_y/C^C indica un exceso de azufre, el cual se encuentra en forma molecular adsorbido en el carbón.

Tabla 3.2. Composición elemental de los nano-electrocatalizadores no soportados

Nano-electrocatalizador	Relaciones atómicas
$Pt_xMo_yS_z/C^C$	$Pt_{1.0}Mo_{1.5}S_{4.3}$
$Pt_xW_yS_z/C^C$	$Pt_{1.0}W_{1.8}S_{4.5}$
Pt_xS_y/C^C	$Pt_{1.0}S_{6.3}$

De acuerdo a la estequiometría encontrada para los catalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$ y $Pt_xW_yS_z/C^C$ de $Pt_{1.0}Mo_{1.5}S_{4.3}$ y $Pt_{1.0}W_{1.8}S_{4.5}$ respectivamente, se puede sugerir la presencia de MoS_2 , WS_2 , Pt y S molecular como se discutió anteriormente en modelo propuesto.

3.2.2.1. Análisis de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$ y $Pt_xW_yS_z/C^C$ por HRTEM

En la Figura 42 se presenta la micrografía por HRTEM del electrocatalizador $Pt_xMo_yS_z/C^C$. El análisis de las nanopartículas confirma un tamaño promedio entre 1-2 nm. En la imagen se observa una distribución homogénea de nanopartículas de platino dispersas en una nube de carbón. Se observaron algunas nanocapas cuyo valor interplanar es de 0.62 nm que corresponden a la fase MoS_2 como se mencionó anteriormente.



Figura 42. Imagen por TEM del electrocatalizador $Pt_xMo_yS_z/C^C$

En la Figura 43 se presenta la micrografía de HRTEM (a) y su correspondiente Transformada de Fourier (b) del electrocatalizador soportado $Pt_xW_yS_z/C^C$. El análisis de las nanopartículas se confirmó mediante el procesamiento de la imagen (a) usando el software Gatan Digital Micrograph, con el cual se obtiene el patrón de difracción (anexado). En la imagen se observan varios nanocristales de Pt orientados aleatoriamente, por lo que el patrón de difracción de anillos concéntricos corresponde a una muestra policristalina. El espaciado interplanar de los nanocristalitos es de 0.23 nm, este valor coincide con la dirección (111) de la fase del Pt (Chen, J. et al, 2004). Por otra parte, en esta misma imagen se señala mediante un recuadro otra fase con una distancia interplanar de 0.62 nm correspondiente al WS_2 . La Figura 43b se generó de la Transformada de Fourier con el propósito de distinguir mejor la dispersión de capas de WS_2 en la dirección (002).

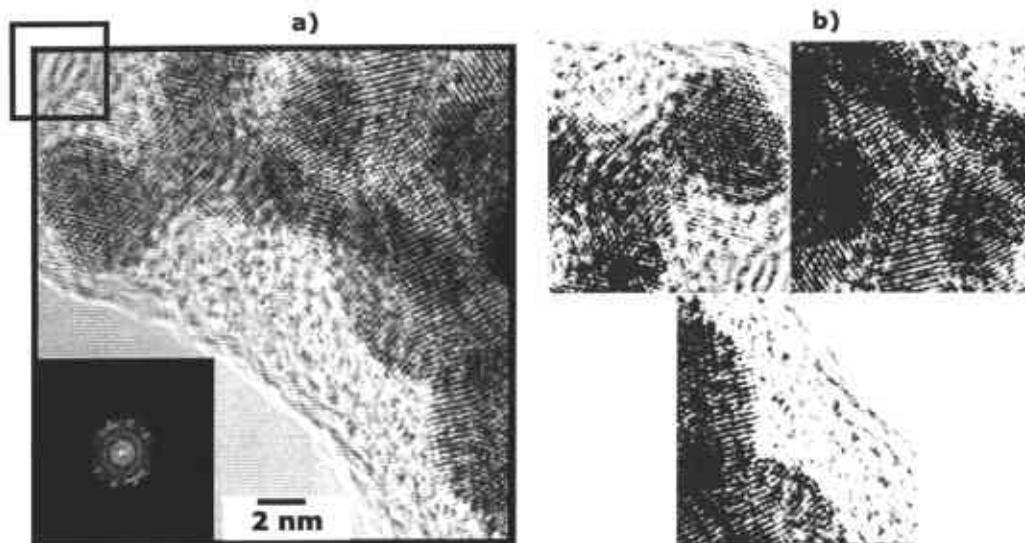


Figura 43. Imagen por HRTEM del electrocatalizador $Pt_xW_yS_z/C^C$ a) muestra el patrón de difracción y b) obtenida usando la transformada de Fourier.

3.2.3. Espectroscopía foto electrónica por rayos X (XPS)

De acuerdo con la base de datos reportada por *NIST XPS Database* y por *lasurface* (ver bibliografía), se determinaron los picos principales de cada espectro y se anexan las tablas de energía de enlace de varias especies probables en nuestro estudio, ésta técnica es muy sensible a pequeños desplazamientos químicos (orden de meV) debido a diferentes entornos químicos del mismo elemento, por lo que es importante tener cuidado en el análisis de las especies presentes en este estudio ya que pudieran estar parcialmente oxidados como se muestra en la tabla 3.3 utilizada como referencia.

En la Figura 44 a) se presenta un espectro general representativo en un rango de 0-1300 eV donde se muestran los picos correspondientes al C 1s, O 1s y O 2p los cuales se encuentran en mayor proporción con respecto a los demás elementos y en la Figura 44b) se muestra el espectro en un rango de 0-275 eV del electrocatalizador $Pt_xMo_yS_z/C^C$. Se presenta una señal correspondiente a la energía de enlace del Pt 4f (73.6 eV), esta señal se asocia al PtO, el cual se forma por la fácil adsorción del oxígeno sobre la superficie del Pt, otra señal importante es debido a los grupos sulfatos (SO_x) 2p_{3/2} (199.9 eV) estos grupos superficiales se generan por la interacción entre el S elemental y los grupos carbonilos (carboxílicos, cetónicos y aldehídos) adsorbidos en la superficie del carbón, finalmente aparece el pico atribuido al MoS₂ 3d_{3/2} (232.3 eV). Por otra parte en este rango se presentan dos picos identificados con el símbolo *, los cuales se asocian a impurezas que se atribuyen al Si elemental (102 eV y 153 eV).

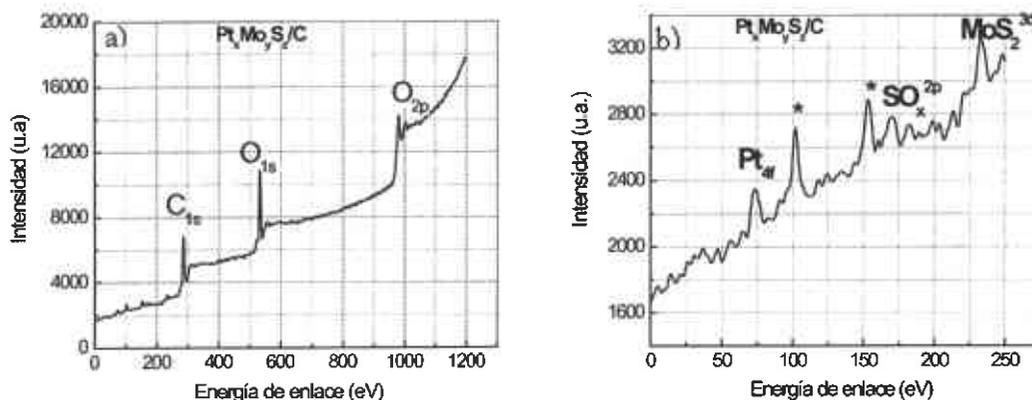


Figura 44. a) Espectro foto electrónico por rayos X general y b) espectro en ventana reducida para el electrocatalizador de $Pt_xMo_yS_z/C^C$.

En la Figura 45 se presenta el espectro del electrocatalizador $Pt_xW_yS_z/C^C$ en el que se muestra la presencia de la fase WS_2 , cuyas señales aparecen con líneas espectrales $4f_{7/2}$ (33.3 eV) y $2p_{3/2}$ (162.7 eV). Además se observan algunas señales asignadas al W que corresponden con las líneas espectrales de $4d_{5/2}$ (244.3 eV) y $4d_{3/2}$ (256.7 eV). Adicionalmente, se observan señales de S 2p y S 2s que coinciden con líneas de los grupos SO_x (199.9 eV) y las líneas de S/Pt (226.1 eV), en este caso el azufre esta interaccionando con el oxígeno superficial del carbón como se mencionó anteriormente, así como también se sugiere que parte del azufre pudiera estar interaccionando con el platino. En este espectro también se observa claramente la señal del Pt 4f (73.6 eV).

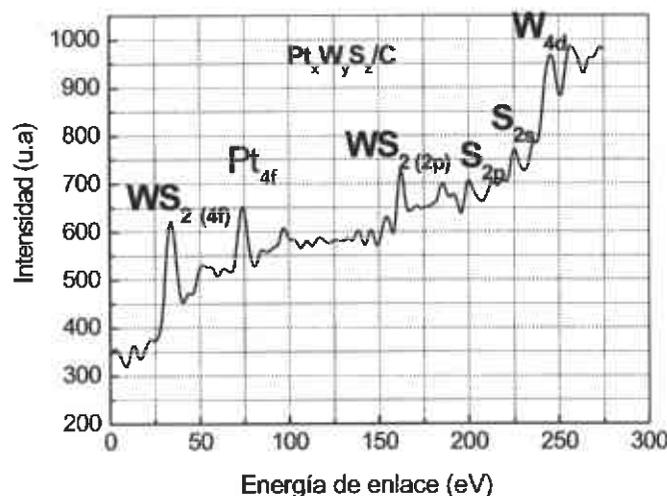


Figura 45. Espectro foto electrónico por rayos X del electrocatalizador de $Pt_xW_yS_z/C^C$.

El espectro de la Figura 46 corresponde al catalizador Pt_xS_y , en este caso se amplió el rango energía para hacer en análisis y poder obtener las líneas espectrales correspondientes al Pt 4f, las cuales son $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ que aparecen específicamente a 70.4 y 73.6 eV respectivamente y son asignadas al Pt metálico y al PtO. El azufre molecular aparentemente se difunde en el carbón ya que la señal aparece muy pequeña.

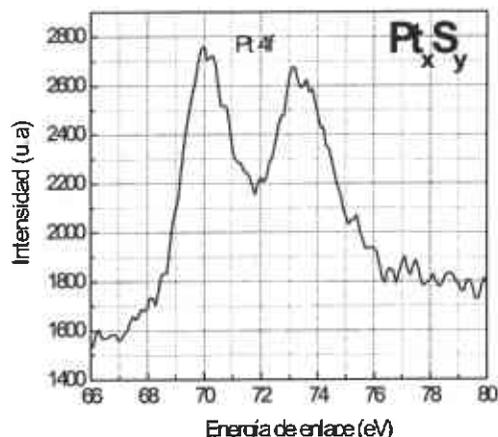


Figura 46. Espectro foto electrónico por rayos X para el análisis en la zona del Pt del catalizador de Pt_xS_y .

En la tabla 3.3 se presentan las líneas espectrales y las respectivas energías de los elementos y fórmulas de acuerdo a la bibliografía (*NIST XPS Database* y por *lasurface*), así como los resultados experimentales del análisis de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y .

Tabla 3.3. Energías de enlace de diferentes especies relacionadas con Pt, Mo, W, S, C y O presentes en los electrocatalizadores de $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y el Pt_xS_y .

Elemento	Línea espectral	Fórmula	Energía (eV)	Energía experimental (eV)
Pt	$4f_{7/2}$	Pt	71.55	70.40
	$4f_{5/2}$	Pt	74.23	
	$4f_{5/2}$	Pt	74.40	73.60
	$4f_{5/2}$	PtO_2	74.50	
	$4f_{7/2}$	PtO	72.93	
	$4f_{7/2}$	PtO	73.60	
S/O	$2p_{3/2}$	SO_x	168-178	199.96
	$2p_{3/2}$	SO_x	199.90	
Mo	$3d_{5/2}$	Mo	228.00	232.33
	$3d_{3/2}$	Mo	231.00	
	$3d_{3/2}$	MoO_3	232.40	
S/Mo	$3d_{3/2}$	MoS_2	232.30	
	$3d_{3/2}$	MoS_2	232.82	
	$3d_{3/2}$	MoS_2	233.35	

C	1s	C	286.00	284.50
O	1s	O ₂ /MoS ₂	533.50	532.25
	2p	O _x	980.00	978.87
W	4f _{5/2}	W	33.70	33.34
	4d _{5/2}	W	244.00	244.38
	4d _{3/2}	W	256.00	255.72
W/S	4f _{7/2}	WS ₂	32.80	33.34
	4f _{7/2}	WS ₂	33.20	162.78
	4f _{7/2}	WS ₂	31.60	
	2p _{3/2}	WS ₂	162.00	
	2p _{3/2}	WS ₂	162.10	
	2p _{3/2}	WS ₂	162.40	
	2p _{3/2}	WS ₂	162.90	
S	2p _{3/2}	PtS	163.60	226.18
	2s	S/Pt	227.00	
	2s	S/Pt	226.50	
O	1s	O ₂	532.00	532.25

3.2.4. Caracterización electroquímica

3.2.4.1. Corriente-potencial en el electrolito ácido

La Figura 47 presenta las curvas voltamperométricas de los electrocatalizadores: Pt/C comercial (E-TEK), Pt_xMo_yS_z/C^C, Pt_xW_yS_z/C^C y Pt_xS_y/C^C mediante a) CV en N₂ y b) LV en O₂. Como se mencionó anteriormente, en este estudio, los resultados del electrocatalizador de Pt/C^C comercial (E-TEK) se incluyen para efectos comparativos con respecto a los electrocatalizadores sintetizados.

Los electrocatalizadores se estudiaron en el electrolito de H₂SO₄ 0.5 M, a una velocidad de barrido de 20 mV/s y en un intervalo de potencial de 0.05 V a 1.4 V/RHE, ya que en este rango se observa la huella digital electroquímica típica del Pt/C^C. Los resultados electroquímicos de CV en la RRO y ROH que se muestran en la Figura 47a, demuestran que el Pt/C^C y los electrocatalizadores de Pt_xMo_yS_z/C^C, Pt_xW_yS_z/C^C y Pt_xS_y/C^C presentan reacciones de adsorción-desorción en la superficie significativas que se demuestran en las densidades de corriente, estas densidades presentan un orden descendiente Pt/C^C (7.2 mA cm⁻²) > Pt_xMo_yS_z/C^C (4.8 mA cm⁻²) > Pt_xW_yS_z/C^C (4.6 mA cm⁻²) > Pt_xS_y/C^C (2.5 mA cm⁻²). Por otro lado, en estos electrocatalizadores sintetizados, la cuantificación superficial de los sitios electroquímicamente activos del platino en la zona de hidrógeno aparentemente es difícil, esto debido a que no es tan evidente la respuesta de desorción como el área bajo la curva del Pt/C^C (Pt puro), sin embargo aunque la adsorción-desorción se observa muy atenuada en los catalizadores sintetizados, esto no significa que la reacción de ROH no se este llevando a cabo en la

superficie de la fase activa de Pt. Con la finalidad de comparar los resultados se realizó un análisis por integración de áreas bajo las curvas de los electrocatalizadores Pt/C^C , $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y/C^C en la región de la RHO y se calculó el área electroquímicamente activa (AEA, m^2/g), estos resultados se presentan más adelante.

Es importante mencionar que este tipo de materiales electrocatalíticos no están muy reportados, por lo que es necesario realizar mayor investigación para entender el fenómeno que ocurre en la interfaz del electrodo/electrolito. Por otra parte, se puede observar que estos materiales presentan estabilidad al proceso de reacción de superficie, ya que en general no ocurre la desactivación superficial en la ventana seleccionada de potencial a diferentes ciclos, es decir el comportamiento electroquímico es semejante al que presenta el catalizador Pt/C^C .

Los resultados de LV se presentan en la Fig. 47b, los cuales se obtienen después del análisis por CV. Estas graficas demuestran las respuestas cinéticas a la RRO en forma clara. Los análisis de LV se realizaron a 400, 900, 1600 y 2500 rpm para todos los electrocatalizadores. Los potenciales del electrodo en la región cinética varían a una densidad de corriente constante (j). En este estudio para la reacción catódica, se observa que a 0.1 mA cm^{-2} , el electrodo de Pt/C^C genera un potencial de 0.96 E/V (RHE), mientras que los electrocatalizadores $Pt_xW_yS_z/C^C$, $Pt_xMo_yS_z/C^C$, y Pt_xS_y/C^C , generan potenciales de 0.95, 0.82 y 0.76 V/RHE respectivamente a la misma corriente de 0.1 mA cm^{-2} . Es importante señalar que el electrocatalizador de $Pt_xW_yS_z/C^C$ registra mayor densidad de corriente 0.7 mA/cm^2 más que el Pt/C^C , sin embargo este electrocatalizador presenta un desplazamiento mínimo en la escala de potencial, lo cual es atribuido favorablemente a las especies de WS_2 sobre el Pt. En el caso de los electrocatalizadores $Pt_xMo_yS_z/C^C$, Pt_xS_y/C^C , que presentan un desplazamiento significativo en la escala de potencial, el fenómeno se atribuye al efecto de las fases de MoS_2 y S sobre el Pt, lo cual conduce a una transferencia electrónica lenta en comparación con los electrocatalizadores de $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt/C^C . Esto es más evidente en la Figura 48 por los resultados comparativos de LV a 1600 rpm.

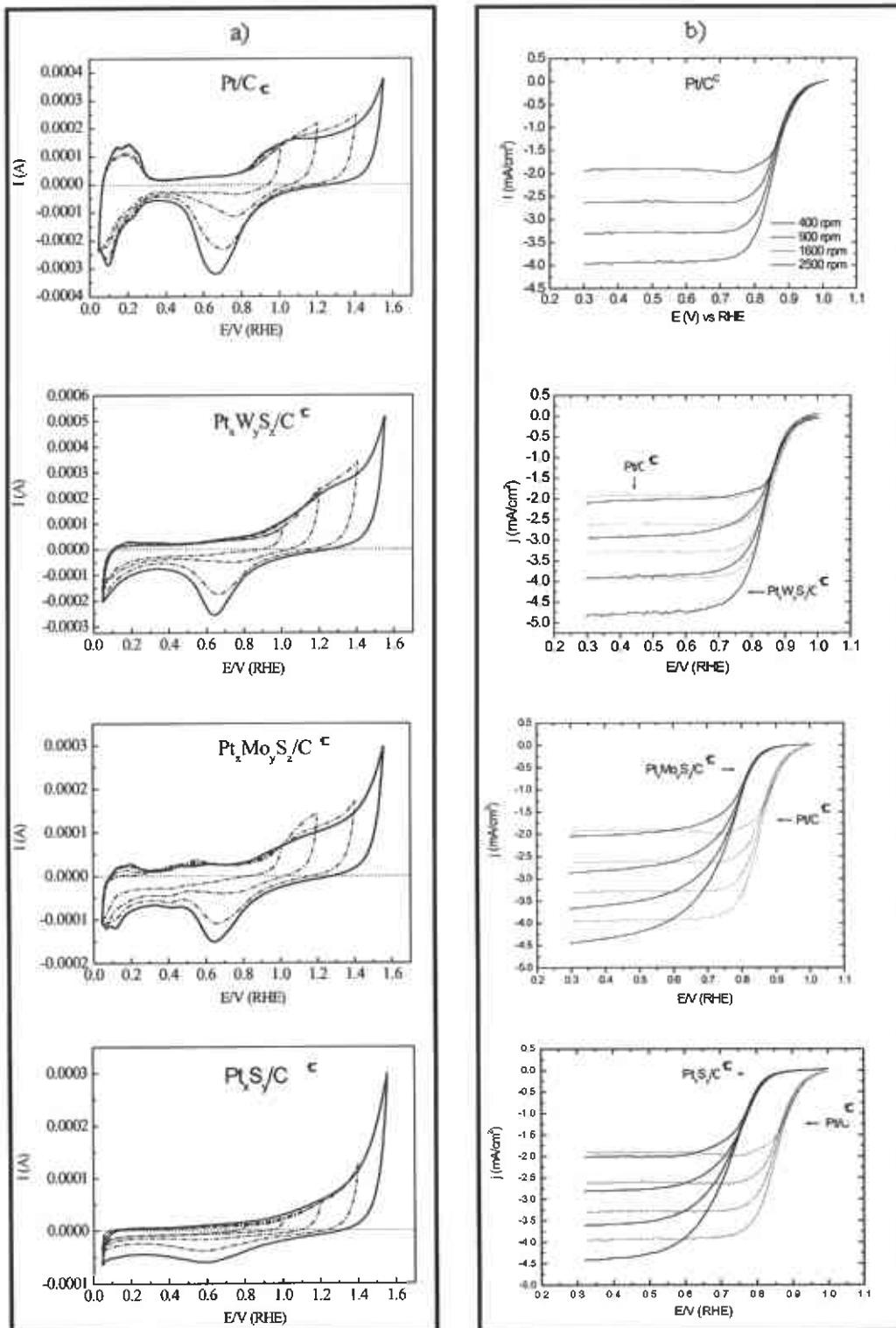


Figura 47. a) Voltamperometrías obtenidas por CV de los electrocatalizadores soportados correspondientes. b) Voltamperometrías obtenidas por LV a diferentes rpm de los electrocatalizadores soportados correspondientes.

La CV ha sido frecuentemente utilizada para estimar el AEA de los electrocatalizadores de Pt/C por la adsorción del hidrógeno atómico

en medio ácido. Sin embargo, los resultados del Pt/C comercial que obtienen autores diferentes, en condiciones similares o diferentes son muy variables (A. Pozio et al, 2002).

A continuación se presenta la Tabla 3.3., de los resultados obtenidos y la comparación con el Pt/C comercial. La tinta depositada sobre el electrodo implica la composición de Pt/C + Nafion/ carbón vítreo.

Tabla 3.3. Comparación de cantidades de platino y AEA obtenidos usando CV.

Materiales sintetizados al 20 % metálico	Porcentaje de Pt (%)	Pt depositado en el electrodo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	AEA (m^2/g)
Pt/C	20.0	66.6	30.2
Pt _x Mo _y S _z /C	8.1	27.4	16.8
Pt _x W _y S _z /C	5.8	19.6	54.5
Pt _x S _y /C	9.8	33.1	8.3

† Concentración de la dispersión acuosa: 8 mg/ml

De acuerdo con los resultados, se reduce la cantidad de platino en los materiales sintetizados, el electrocatalizador Pt_xW_yS_z/C representa el valor más pequeño en cuanto a la disminución de carga Pt. En adición a esto, se observa que éste catalizador presenta el valor mayor en AEA. La tendencia de los valores obtenidos implica que a mayor cantidad de platino corresponde menor AEA, esta observación es consistente con la literatura reportada (A. Pozio et al, 2002).

En este sentido, los resultados muestran que no solo aumenta la selectividad del platino, si no también su dilución.

3.2.4.1.1. Respuesta de la RRO a 1600rpm y cinética del nanoelectrocatalizador de Pt_xS_y/C^C

La Figura 48 presenta las curvas corriente-potencial por LV de los electrocatalizadores Pt_xMo_yS_z/C^C, Pt_xW_yS_z/C^C y Pt_xS_y/C^C y comparados con el Pt/C^C para la RRO en medio ácido seleccionando una velocidad de 1600 rpm, a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 5 mV/s.

En las reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante de la velocidad de reacción. Esto se observa claramente en las curvas corriente-potencial de la Figura 48, en estos voltamogramas se pueden apreciar las tres zonas, la primera de ellas es la cinética, la cual se presenta a bajos sobrepotenciales, donde la transferencia de electrones es lenta en relación al transporte de masa, ésta etapa lenta es la que determina el proceso global. Una segunda zona, es donde se lleva a cabo un proceso de control mixto y la tercera zona de altos sobrepotenciales, en esta zona se observa una variación de la densidad de corriente de

saturación o límite con la velocidad de rotación (R. de Gpe. G-H., et al., 2004). En esta tercera zona la transferencia de electrones es la etapa más rápida y el proceso está controlado por el transporte del oxígeno por difusión en la superficie del electrodo.

Como se menciono anteriormente, en esta Figura 47 se observa que el electrocatalizador Pt_xS_y/C^C presenta el mayor desplazamiento en la primera zona, lo que sugiere una cinética más lenta con relación a los otros catalizadores electroquímicos. Por otra parte el catalizador $Pt_xW_yS_z/C^C$ no presenta este desplazamiento tan marcado como el catalizador Pt_xS_y/C^C en la primera zona, este efecto se atribuye a la participación electroquímica del metal de W.

De acuerdo a estos resultados electroquímicos, se seleccionó el $Pt_xW_yS_z/C^C$ como cátodo para un estudio con más detalle en la celda de combustible que se presenta mas adelante en la sección 3.2.3.4 en el desempeño de la celda de combustible en la RRO. Para seleccionar este material, se tomó en cuenta que presenta la mayor densidad de corriente y además no presenta desplazamiento importante en la primera zona, es decir el transporte de electrones es semejante al que ocurre en el catalizador comercial Pt/C^C .

De aquí que se puede proponer este catalizador $Pt_xW_yS_z/C^C$ como una alternativa viable en lugar de un catalizador comercial de Pt con aplicación en la RRO.

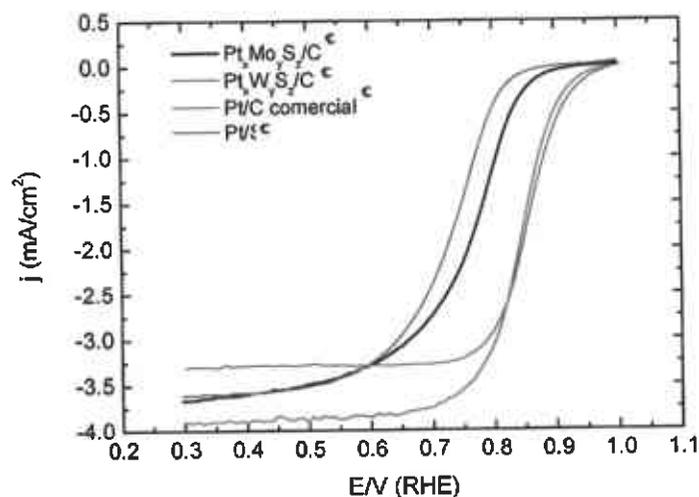


Figura 48. Voltamperometrías obtenidas por LV a 1600 rpm y en medio ácido de los electrocatalizadores al 20% peso de Pt soportados

Por otra parte, de acuerdo con estos mismos resultados que se muestran en la Figura 48, el electrocatalizador Pt_xS_y/C^C fue seleccionado para compararlo cinéticamente con el electrocatalizador comercial Pt/C^C mediante las graficas de Koutecky-Levich (K-L) en la

RRO para determinar el orden de reacción como se muestra en la Figura 49.

Para determinar la actividad catalítica del material se seleccionan dos potenciales (0.5 y 0.6 V/RHE) para cada electrocatalizador: Pt_xS_y/C^C y Pt/C^C. Se utiliza el análisis de las corrientes cinéticas como una función de la velocidad de rotación basada en la relación de K-L, ecuación:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d \quad [3.7]$$

Donde i , i_k e i_d son las corrientes experimental, cinética y difusional respectivamente, la técnica del EDR y el análisis de K-L pueden ser usados para determinar las corrientes difusionales y cinéticas.

Debido a que la corriente es una función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación (ω) se tiene la siguiente expresión:

$$i_d = B^* \omega^{1/2} = 0.62nFAC^* D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad [3.8]$$

Donde B^* es la constante que limita las condiciones de transferencia de masa, dependiendo del coeficiente de difusión de oxígeno (D_{O_2}), n es el número de electrones intercambiados durante la reacción, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica, C^* es la concentración "bulk" de las moléculas de O_2 y ν es la viscosidad cinemática de la solución. Con el manejo de las expresiones anteriores se obtienen las gráficas de Tafel corregidas por la transferencia de masa para la RRO a diferentes velocidades de rotación, tal como se ha presentado para los calcogenuros de la fase de Chevrel [N. Alonso Vante et al., 1987], de acuerdo con esto se considera la solubilidad de O_2 de 1.1×10^{-6} gmol/cm³, un coeficiente de difusión de 1.4×10^{-5} cm²/seg y una viscosidad cinemática de 0.01 cm²/seg, en la solución de H₂SO₄.

Con estos datos y trazando la gráfica K-L, se obtiene el valor de la pendiente B de 11.7×10^{-2} mA cm⁻² rpm^{-1/2} el cual es muy cercano al valor teórico para una transferencia de 4 electrones en la RRO que es 12.5×10^{-2} mA cm⁻² rpm^{-1/2}. Estas gráficas calculadas para ambos catalizadores: Pt_xS_y/C^C y Pt/C^C.

Las líneas rectas generadas del procesamiento de estos datos con la ecuación K-L son indicativo de un comportamiento de primer orden en la reacción de reducción de oxígeno para generar H₂O. La línea recta que se obtiene de estos catalizadores también demuestra que la RRO es ideal para la transferencia de 4 electrones, de tal manera que la presencia de átomos coordinados de azufre sobre el platino en el catalizador Pt_xS_y/C^C no influye en este comportamiento.

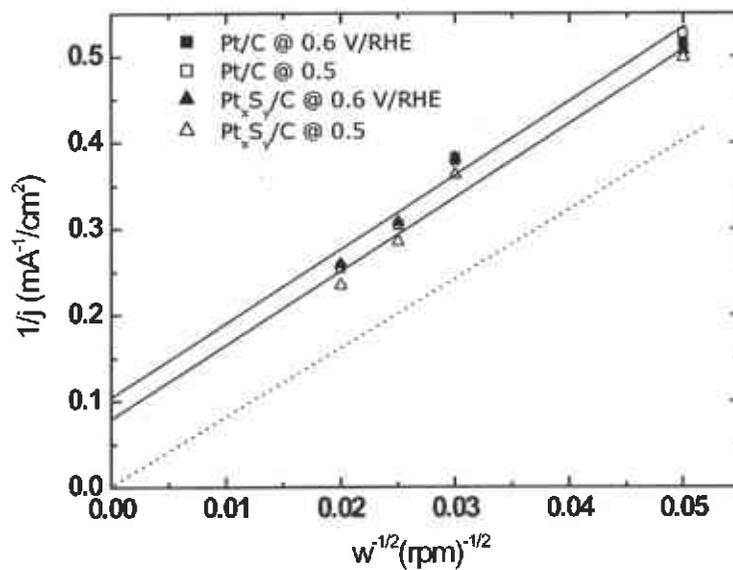


Figura 49. Graficas de Koutecky-Levich determinadas de la RRO para los electrocatalizadores de $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^c$ y Pt/C^c con N_2 purgado en electrolito de H_2SO_4 0.5 M a 0.5 y 0.6 V/RHE. La línea punteada se refiere a una transferencia de 4 electrones.

3.2.4.1.2. Adsorción de CO en los nano-electrocatalizadores de Pt soportados.

En la Figura 50 se presentan las curvas voltamperométricas por CV en el primer ciclo de los electrocatalizadores de $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^c$, $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^c$, $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^c$ y comparados con el Pt/C^c .

Para evaluar el área activa de los electrocatalizadores con adsorción de CO, el cual puede reflejar la cantidad de Pt metálico en todos los electrocatalizadores estudiados.

Es obvio que el catalizador Pt/C^c presenta la mayor oxidación por CO que se relaciona con la cantidad de Pt libre (100 %) mientras que el catalizador $\text{Pt}_x\text{Mo}_y\text{S}_z/\text{C}^c$ solo presenta 13%, el $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^c$ presenta 60% y el $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^c$ solo el 5 % de Pt libre. Estos resultados reflejan una evidencia de la coordinación de las nanopartículas de Pt por átomos de Mo, W y S, de una manera similar como lo reporta D. Cao et al., para el Rutenio-Selenio (Ru_xSe_y , D. Cao et al., 2006).

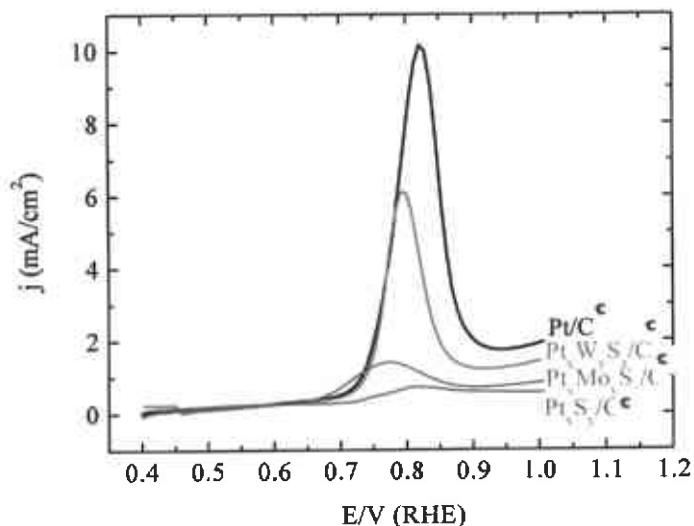


Figura 50. Voltamperometrías obtenidas por CV de la oxidación de CO adsorbido en los electrocatalizadores comparados con el Pt/C

3.2.4.2. Corriente-potencial en el electrolito ácido y en presencia de metanol

La Figura 51 presenta las curvas corriente-potencial obtenidas por CV en H_2SO_4 0.5 M y en presencia de CH_3OH 0.5 M. Los resultados se obtuvieron a una velocidad de barrido de 20 mV/s y a temperatura ambiente (25°C), se seleccionó el primer ciclo de barrido, debido a que la electro-oxidación del metanol es de gran facilidad a mayor número de ciclos.

Estos estudios se realizaron para elucidar la viabilidad de los electrocatalizadores sintetizados y el $\text{Pt}/\text{C}^{\text{C}}$ como cátodos, mediante el análisis de reactividad del metanol, ya que la velocidad de oxidación depende de la estructura superficial del electrodo y de los aniones presentes en disolución.

Los resultados indican la cantidad de metanol oxidado a CO donde se observa que el catalizador más activo es el $\text{Pt}/\text{C}^{\text{C}}$, sin embargo se sabe que este catalizador no tolera al CO, por lo que se estaría desactivando, por otra parte el catalizador menos activo en la oxidación del metanol es el $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{C}}$ ya que presenta el voltamperograma es menos desarrollado, sin embargo como se discutió anteriormente con el modelo "Nanoexfoliación decorativa del platino" se describe cómo este material puede ser tolerante al CO.

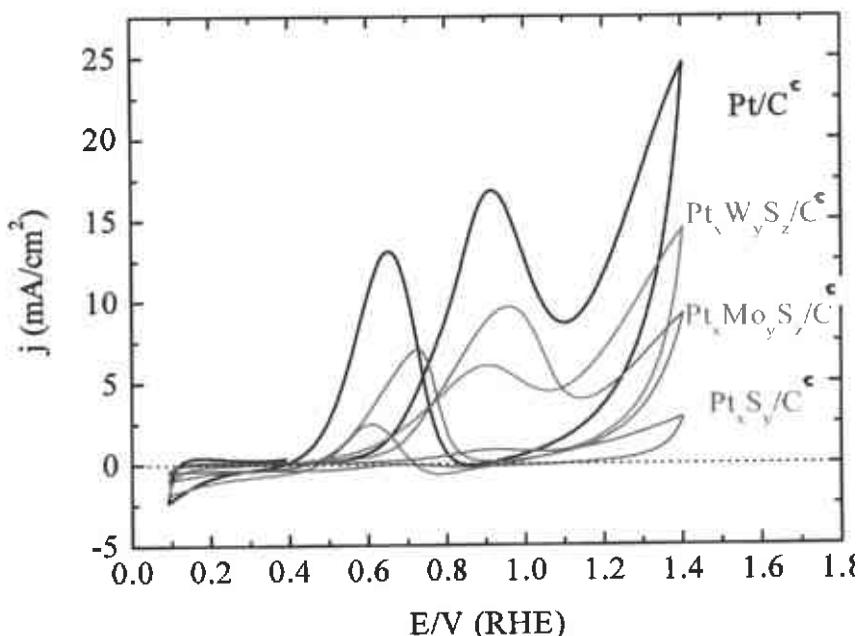


Figura 51. Voltamperometrías obtenidas por CV de los electrocatalizadores comparados con el Pt/C en atmósfera de N_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M.

La Figura 52 presenta las curvas de corriente-potencial por LV de los electrocatalizadores de Pt soportados y se comparan con el Pt/C^C para la RRO. En acuerdo con la CV discutida anteriormente, se observa la electro-oxidación del metanol característica del Pt/C^C, cuya tendencia es muy positiva, esto confirma la alta sensibilidad del material en presencia del alcohol. Sin embargo, los electrocatalizadores sintetizados a base de calcogenuros, no presentan huellas de contaminación en éste sentido, ya que durante la medición electroquímica las respuestas tienden hacia valores negativos confirmando con ello su tolerancia. De manera similar que el análisis realizado para la medición electroquímica en electrolito de H_2SO_4 0.5 M (sección 3.2.3.1.1), a una densidad de corriente catódica de 0.1 mA cm^{-2} se obtienen valores de potenciales de 0.57, 0.81, 0.81 y 0.80 E/V(RHE) para los electrocatalizadores de Pt/C, $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y/C^C , respectivamente.

La tolerancia al metanol de Pt_xS_y/C^C es más alta (90%) en comparación con el Pt/C^C. Por lo que, de acuerdo a nuestro modelo, soportamos la idea de que los átomos de azufre modifican la superficie del Pt inhibiendo la interacción directa del Pt con el metanol.

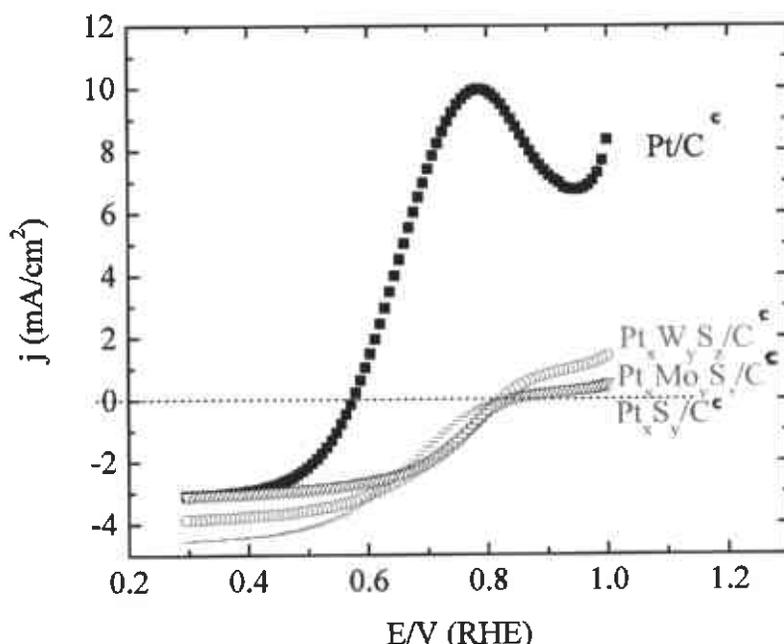


Figura 52. Voltamperometrías obtenidas por LV de los electrocatalizadores comparados con el Pt/C en atmósfera de O₂ y en electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M.

En la Figura 53 se presenta la información cinética sobre la reacción de transferencia de electrones de los electrocatalizadores de Pt/C^C y Pt_xS_y/C^C. En esta Figura se presentan las gráficas de Tafel ($E = f(\log j)$) obtenidas después del procesamiento de datos y corrección por transferencia de masa de las mediciones en el RDE a 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Para ambos electrocatalizadores, las curvas (1, 1*) fueron registradas en el electrolito de H₂SO₄ 0.5 M, mientras que las curvas (2, 2*) se registraron en el electrolito de H₂SO₄ 0.5 M + CH₃OH 0.5 M, para efecto comparativo. De las gráficas (1), (1*), (2) y (2*) correspondientes a los catalizadores Pt/C^C y Pt_xS_y/C^C se obtienen las pendientes de Tafel de 80 mV/dec, las cuales son muy similares. Esto significa que la cinética de la RRO para ambos catalizadores es estable, sin embargo, la presencia de MetOH genera un desplazamiento en la gráfica de Tafel (2) de 0.12 V y (2*) de 0.35 V a una densidad de corriente de $j = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$. Es importante notar que este desplazamiento (1* a 2*) es menor en el caso de Pt_xS_y/C^C que en el caso de Pt/C^C (1 a 2), estos resultados de la estabilidad y de menor desplazamiento de las gráficas (1* a 2*), es debido a la coordinación del S sobre la superficie del Pt en el electrocatalizador Pt_xS_y/C^C.

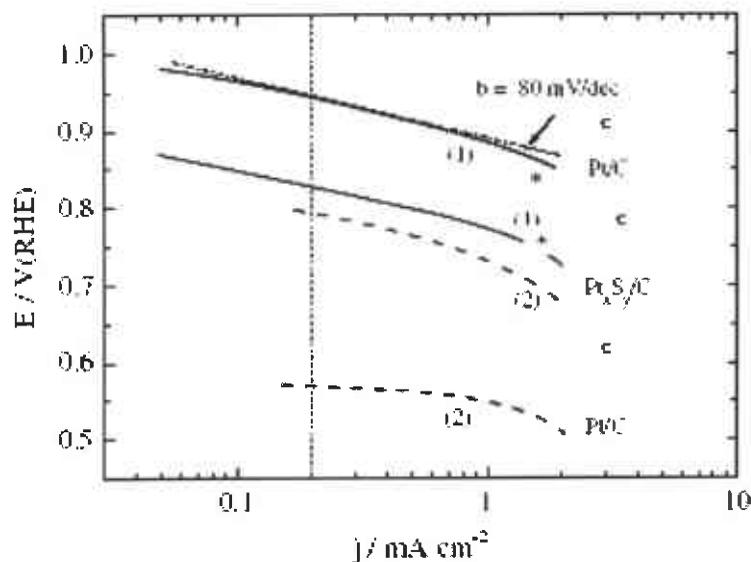


Figura 53. Gráficas de Tafel para la RRO de los electrocatalizadores (1) $\text{Pt}/\text{C}^{\text{C}}$ y $\text{Pt}_x\text{S}_y/\text{C}^{\text{C}}$. Curvas (1) purgadas en O_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M, curvas (2) purgadas en O_2 y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M + CH_3OH 0.5 M. La línea punteada sobre la curva (1) del $\text{Pt}/\text{C}^{\text{C}}$ indica la pendiente de Tafel y la línea punteada en $j = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$, sirve de apoyo óptico para el efecto de polarización causado por el metanol en el electrolito ácido.

3.2.4.3. Microscopía por SCEM

Como se mencionó anteriormente, en esta sección se describen los resultados por SCEM del precursor electrocatalítico $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$, en la Figura 54, se presentan las imágenes obtenidas a 0.4 V vs RHE (50a) y 0.6 V vs RHE (50b) para este material, estas se obtienen usando una corriente en la punta del microelectrodo de Au de 150-180 nA y operado en el modo TG-SC a corriente constante de la punta. La interpretación de las imágenes se realiza en base a la escala del espectro la cual se relaciona con la corriente generada del material.

Las imágenes registradas muestran una respuesta de la actividad electrocatalítica del $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{P}}$, este material inicialmente genera una corriente de $3.56 \times 10^{-6} \text{ A}$ en 0.4 V (a), mientras que a 0.6 V se observa una disminución a $2.36 \times 10^{-6} \text{ A}$ (b), esta corriente confirma la actividad electrocatalítica del material para la RRO. La disminución de corriente puede atribuirse a la inestabilidad del material, ya que éste no es el electrocatalizador $\text{Pt}_x\text{W}_y\text{S}_z/\text{C}^{\text{C}}$ que se genera después del tratamiento térmico como se describe en la parte experimental.

Estos estudios pueden complementarse mediante las técnicas de CV y LV identificando las zonas activas antes de realizar el barrido a un potencial fijo, el cual se determina previamente al estudio que confirma la actividad electrocatalítica.

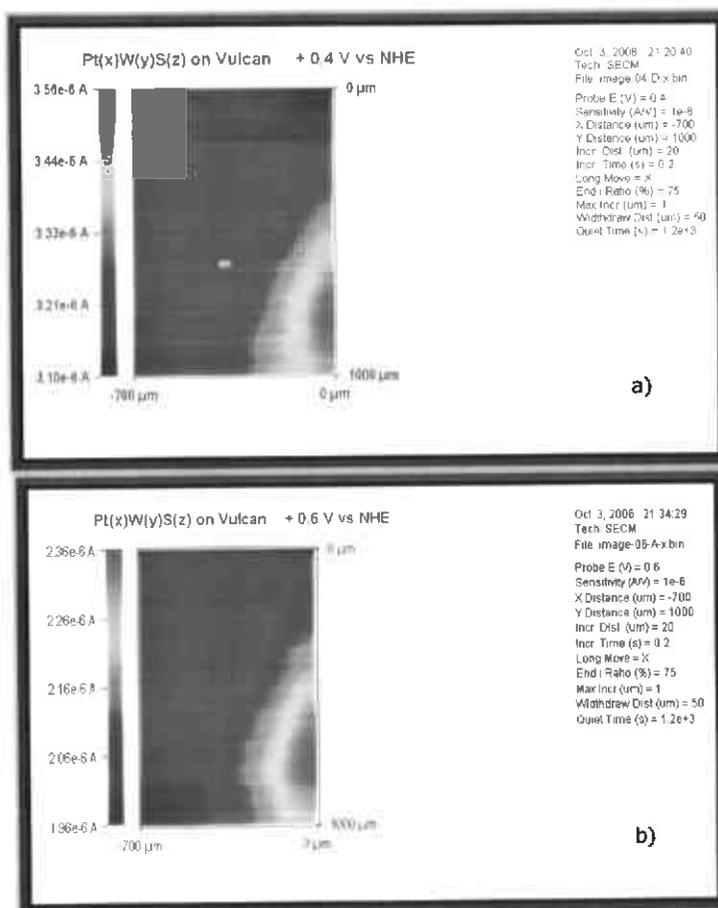


Figura 54. Imágenes obtenidas por SECM TG-SC de la actividad de la RRO en la medición de uno de los puntos de tinta electrocatalítica del material $Pt_xW_yS_z/C^P$ colocada en el sustrato de carbón vítreo y en electrolito de H_2SO_4 0.5 M, distancia punta-sustrato = $30 \mu m$, corriente de la punta = $-180 nA$, velocidad de barrido = $50 \mu m$ cada $0.2 s$, $E_s = 0.4 V$ vs RHE (a) y $0.6 V$ vs RHE (b).

3.2.4.4. Desempeño en la celda de combustible

En este apartado se discute los resultados del catalizador de $Pt_xW_yS_z/C^C$ como electrodo catódico y se compara con el Pt/C^C comercial en los ensambles. El diseño de la celda de combustible tipo PEM refleja la respuesta en la corriente de ambos ensambles.

En la Figura 55 se presentan las curvas de corriente-potencial de los ensambles: **A** y **B**. Ensamble **A**: Nafion[®] 115, 20 % en peso de Pt/C^C , electrochem) para el cátodo y ánodo. Ensamble **B**: Nafion[®] 115, $Pt_xW_yS_z/C^C$ para el cátodo y 20 % en peso de Pt/C^C para el ánodo. Las curvas de polarización y densidad de potencia se obtienen a diferentes condiciones de operación (Temperatura entre $30^\circ C$ y $80^\circ C$ y presión entre 10 psi y 50 psi).

Como se observa en las gráficas generadas por los ensambles **A** y **B**, los resultados j (E) en estos sistemas fueron interesantes ya que la cantidad de corriente y el desempeño que generan ambos electrocatalizadores es similar. Es decir, a 0.1 V el ensamble **A** (Pt/C^C comercial) genera 0.65 A/cm^2 mientras que el ensamble **B** ($Pt_xW_yS_z/C^C$) genera 0.8 A/cm^2 . El electrocatalizador sintetizado $Pt_xW_yS_z/C^C$ produce 28.7 % más de corriente que el electrocatalizador comercial (Pt/C).

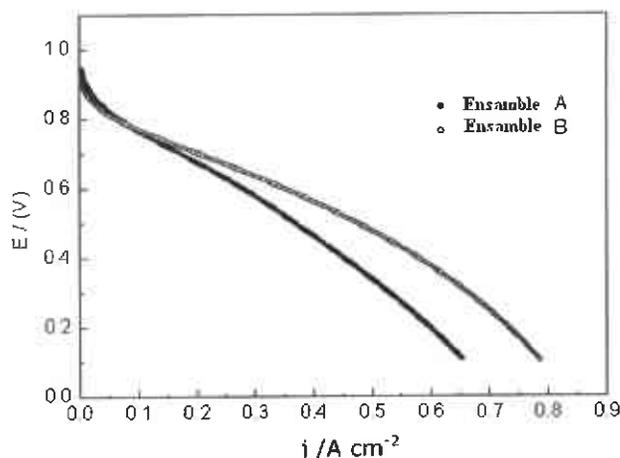


Figura 55. Curvas de corriente-potencial para los ensambles **A**: (Pt/C^C) y **B**: ($Pt_xW_yS_z/C^C$) a 80°C y 50 psi de presión.

4. Conclusiones

El interés de éste proyecto de tesis se centró en la síntesis, caracterización y aplicación de nuevos electrocatalizadores nanométricos, con el objeto de superar las características electrocatalíticas del Pt/C comercial y poder proponer una alternativa para fines de aplicación industrial. En este proyecto, se logró la síntesis de nanopartículas a través de un método sencillo por reacción química y tratamiento térmico. Las reacciones químicas se llevaron a cabo entre las tiosales de Mo y W con $CoCl_2$ para generar los electrocatalizadores no soportados y con $(NH_4)_2PtCl_6$ para generar los electrocatalizadores soportados en carbón, también se prepara un electrocatalizador de Pt_xS_y/C a partir de $(NH_4)_2PtCl_6$ con azufre molecular, todas estas nanoestructuras catalíticas $CoMoS$ y $CoWS$ (no soportados), $Pt_xMo_yS_z/C^C$, $Pt_xW_yS_z/C^C$ y Pt_xS_y/C^C (soportados en carbón) se compararon electroquímicamente con un catalizador comercial de Pt al 20 % en peso, soportado en carbón (Pt/C^C). Después de la caracterización fisicoquímica y electroquímica se llegó a una serie de conclusiones como se mencionan a continuación:

-
- Se sintetizaron nanoestructuras electrocatalíticas de sulfuros de metales de transición bimetalicos de forma sencilla por un método de reacción química.
 - Los electrocatalizadores CoMoS y CoWS, presentan estructuras pobremente cristalinas con reflexiones características de MoS₂ y WS₂ respectivamente, se observó que el Co se encuentra altamente disperso. Estos electrocatalizadores presentan una cinética lenta para la RRO.
 - El CoWS se propone como candidato anódico en la celda de combustible PEM.
 - Los electrocatalizadores soportados presentan alta dispersión de Pt, cuyo tamaño de partícula es de 2.0 nm.
 - El modelo propuesto "Nanoexfoliación decorativa de platino" sugiere la interacción entre las fases de Pt-MS₂ (M=Mo, W) y es comprobado con HRTEM y complementado por XPS.
 - Los electrocatalizadores soportados representan nano-electrocatalizadores selectivos, ya que se disminuye la carga de platino, por lo tanto, aumenta su dilución y adicionalmente presentan tolerancia al metanol y a impurezas tales como el CO, comparados con el Pt/C^C.
 - Se logró una respuesta catódica eficiente con el electrocatalizador Pt_xW_yS_z/C^C (corriente de 100 %) que con el electrocatalizador comercial Pt/C^C (corriente de 81.3 %) en el ensamble preparado.

5. Bibliografía

Artículos de Investigación:

A. Aguilar-Elguézabal, Wilber Antúnez, Gabriel Alonso, F. Paraguay Delgado, Francisco Espinosa, M. Miki-Yoshida, **(2006)**, Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth, *Diamond and Related Materials*, 15(9):1329-133.

A. L. Barker, J. V. Macpherson, C. J. Slevin, P. R. Unwin, **(1998)** *J. Phys. Chem. B*, 102, 1586.

A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, **(2002)**, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, 105:13-19.

A. L. Ocampo, R.H. Castellanos, P. J. Sebastian, **(2002)**, *J. New Mater. Electrochem Systems*, 5:163.

A. S. Aricò, A. K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, **(2001)**, *Applied Surface Science*, 172:33-40.

B. Rohland, M. Pietrzak, S. Möller, M. C. Banescu, M. Wienecke, T Barfels **(2005)**, CNT Based Cathode Material for DMFC, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13:511-522.

Bard, A. J., F.-R. Fan, J. Kwak, and O. Lev, **(1989)**, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles, *Anal Chem*, 61, 132 - 138.

Bard, A. J., F.-R. Fan, and M.V. Mirkin, **(1994)**, Scanning Electrochemical Microscopy, in *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard, Editor., Marcel Dekker: New York: 244-370.

Biao Liu and Allen J. Bard, **(2002)**, Scanning Electrochemical Microscopy, 45. Study of the Kinetics of Oxygen Reduction on Platinum with Potential Programming of the Tip, *J. Phys. Chem. B*, 106: 12801-12806.

Bin Wang, **(2005)**, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 152: 1-15.

B.E. Conway, G. Jerkiewicz, **(2000)**, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the "volcano curve" for cathodic H₂ evolution kinetics, *Electrochim. Acta* 45: 4075-4038.

C.-Y. Wang, **(2003)**, Two Phase Flow and Transport, *Handbook of Fuel Cells.-Fundamentals Technology and Applications*, 3 (3), 337-347.

Chang Wei, Allen J. Bard and Michael V. Mirkin, **(1995)**, Scanning Electrochemical Microscopy. 31. Application of SECM to the Study of Charge Transfer Processes at the Liquid/Liquid Interface, *J. Phys. Chem.*, 99: 16033-16042.

Chen, J., Herricks, T., Geissler, M., Xia, Y. **(2004)**, *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 10854.

D. H. Galván, A. Aguilar-Elguézabal, G. Alonso, **(2006)**, High resolution TEM studies of carbon nanotubes produced by spray pyrolysis, *Optical Materials*, 140-143.

D. P. Wilkinson, **(2001)**, Fuel Cells, *Interface*, 10 (1): 22-25.

Darren A. Walsh, José L. Fernández and Allen J. Bard, **(2006)**, Rapid Screening of Bimetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (6): E99-E103.

Dianxue Cao, Andrzej Wieckowski, Junji Inukai, Nicolas Alonso-Vante, **(2006)**, Oxygen Reduction Reaction on Ruthenium and Rhodium Nanoparticles Modified with Selenium and Sulfur, *J. Electrochem. Soc.* 153 (5): A869-A874.

E. G. Franco, A. Oliveira Neto, M. Linardi and E. Aricó, **(2002)**, Synthesis of Electrocatalysts by the Bönemann Method for the Oxidation of Methanol and the Mixture H₂/CO in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 (4): 516-521.

Freemantle, M. *Chem. Eng. News* **(1996)**, 74, 62.

G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, and R. R. Chianelli, **(2002)**, Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates, *J. of Catal.*, 208 (2): 359-369.

G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, J. L. Rico, **(2004)**, Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni-promoted WS₂ catalysts, *App. Catal. A.*, 266: 29-40.

G. Alonso, J. Yang, M.H. Siadati, R.R. Chianelli, **(2001)**, Synthesis of tetraalkylammonium thiomolybdates in aqueous solution, *Inorg. Chim. Acta* 325: 193-197.

G. J. K. Acres, J. C. Frost, G.A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, G. T. Burstein, G. J. Hutchings, **(1997)**, Electrocatalysts for fuel cells, *Catalysis Today*, 38: 393-400.

Gregory G. Wildgoose, Craig E. Banks, Dr., Richard G. Compton, Prof., **(2006)**, Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications, *Small*, 2 (2): 182-193.

H. Meng and P.Kang Shen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 48.

H. Colell, N. Alonso-Vante, C. Fischer, Bogdanoff, S. Fiechter and H. Tributsch, **(1994)**, Novel semiconducting ternary compounds: $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$ ($0.005 < x < 0.5$) for Oxygen evolution electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, 39 (11/12): 1607-1611.

H. Yang, N. Alonso-Vante, C. Lamy, D.L. Atkins, **(2005)**, High Methanol Tolerance of Carbon-Supported Pt-Cr Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 52: A704.

H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D.Z. Wang, Z. F. Ren, L.H. Nie, Y. F. Kuang, S. Z. Yao, **(2004)**, High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays, *Carbon*. 42: 191-197.

He, Z.; Chen, J.; Liu, D.; Tang, H.; Deng, W.; Kuang, Y., **(2004)**, Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2-3): 396-401.

Hironobu Nishimura y Takeo Yamaguchi, **(2004)**, Performance of a Pore-Filling Electrolyte Membrane in Hydrogen-Oxygen PEFC *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (11): A385-A388.

Hyuk Kim, Jin-Nam Park, Won-Ho Lee, **(2003)**, Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell, *Catalysis Today*, 87: 237-245.

I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey and N. Alonso-Vante, **(2002)**, In situ EXAFS Study To Probe Active Centers of Ru Chalcogenide Electrocatalysts During Oxygen Reduction Reaction", *J. Phys. Chem. B*, 106: 1670-1676.

Jong-Sung Yu, **(2005)**, Highly efficient Pt50-Ru50 electrocatalysts supported by porous carbons with ordered uniform controllable pores, *Rev. Adv. Mater. Sci.*: 347-352.

Jingning Shan, Peter G. Pickup, **(2000)**, Characterization of polymer supported catalysts by cyclic voltammetry and rotating disk voltammetry, *Electrochimica Acta*, 46: 119-125.

José L. Fernández, Darren A. Walsh, and Allen J. Bard, **(2005)**, Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au), *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 357-365.

K. Jüttner, **(1984)**, Oxygen reduction electrocatalysis by underpotential deposited metal atoms at different single crystal faces of gold and silver, *Electrochimica Acta*, 29 (11): 1597-1604.

J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Koib and R. J. Behm, **(1998)**, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (7):2354-2358.

L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, **(2004)**, Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 210: 105-117.

L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, **(2001)**, Fuel Cells-Fundamentals and Applications, *Fuel cells*, 1 (1): 5-39.

Lei Zhang, JiuJun Zhang, David P. Wilkinson, Haijiang Wang, **(2006)**, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *Journal of Power Sources* 156 (2): 171-182.

Liufeng Xiong, Ting He, **(2006)**, Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction, *Electrochemistry Communications* 8: 1671-1676.

M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Hilgendorff, J. Radnick, I. Dorbandt, H. Schulenburg, H. Tributsch, **(2001)**, *J. Electroanal. Chem.* 85, 510-517.

M. Gonsalves, A. L. Barker, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, **(2000)**, *Biophys. J.*, 78, 1578.

Michael Eikerling, Alexei Kornyshev and Andrei Kulikovskiy, **(2005)**, Can theory help to improve fuel cells? *The Fuel Cell Review*: 1-10.

Minghua Wang, Kee-Do Woo and Dong-Keon Kim, **(2006)**, Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes by hydrothermal method, *Energy Conversion and Management*, 47 (18-19): 3235-3240.

Myoung-ki Min, Jihoon Cho, Kyuwoong Cho, Hasuck Kim, **(2000)**, Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 45: 4211-4217.

N. Alonso-Vante, **(2003)**, Chevrel phases and chalcogenides, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, 2 (5): 534-543.

N. Alonso-Vante, H. Tributsch, **(1986)**, Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds, *Nature* 323: 431-432.

N. Alonso-Vante, H. Tributsch and O. Solorza-Feria, **(1995)**, Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides, *Electrochimica Acta*, 40 (5): 56-576.

N. Alonso-Vante, I.V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey, **(2002)**, The structure analysis of the active centers of Ru-containing electrocatalysts for the oxygen reduction. An in situ EXAFS study, *Electrochimica Acta* 47: 3807-3814.

P.J. Britto, S.V. Santhanam, A. Rubio, J.A. Alonso, P.M. Ajayan, **(1999)**, *Adv. Mater.* 11 154.

P. V. Samant, J. B. Fernandes, **(1999)**, Nickel-modified manganese oxide as an active electrocatalyst for oxidation of methanol in fuel cells, *J. Power Sources*, 79, 114-118.

Paola Costamagna, Supramaniam Srinivasan, **(2001)**, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources*, 102: 242-252.

R. Benítez, A.M. Chaparro, L. Daza, **(2005)**, Electrochemical characterisation of Pt/C suspensions for the reduction of oxygen, *J. Power Sources*, 151 2-10.

R. de Gpe G-H, Marco Antonio Leyva, Omar Solorza-Feria, **(2004)**, Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica, *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004, 48, 1-6

R. Frety, M. Breyse, M. Lacroix, M. Vrinat, **(1984)**, *Bull. Chem. Soc. Belg.* 93: 637.

R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, L. Tan, S. Choon Ng, Ardí S. O. Chan, G. Xu, T. S. Andy Hor, **(1998)**, Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification, *Chem. Mater.* 10: 718-722.

Rusell R. Chianelli, Mohammad H. Siadati, Myriam Perez de la Rosa, **(2006)**, Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, *Catalysis Reviews*, 48:1-41.

S. Litster y G. Malean, **(2004)**, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources* 130: 61-76.

S. Prasad y J. Zabinski, **(1997)**, *Nature*, 387 (6635): 761-763.

Supramaniam, Srinivasan, Renault Mosdale, Philippe Stevens, Christopher Yang, **(1999)**, Fuel Cells, Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Energy Environ* 24:281-328

Tang, H.; Chen, J.; Yao, S.; Nie, L.; Kuang, Y.; Huang, Z.; Wang, D.; Ren, Z. (2005), Deposition and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube (CNT) arrays for methanol oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2-3): 548-553.

Tatsuhiko Okada, **(1999)**, Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 465: 1-17.

T. Schultz, S. Zhou, and K. Sundmacher, **(2001)**, Current Status of and Recent developments in the Direct Methanol Fuel Cell, *Chem. Eng. Technol.* 24, 12.

Ulises Cano C, Leonardo Rejón G, Mirna Ojeda H., **(2000)**, Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: clave para su pronto uso, *Boletín IIE* : 162-168.

V. Le Rhun and N. Alonso-Vante, **(2000)**, Tailoring of nanodivided electrocatalyst materials based on transition metal, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3: 331-336.

V. Trapp, P. Christensen, A. Hamnet, **(1996)**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92: 4311.

Verbrugge M. W., H. R. F. **(1990)**. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 137(3), 886-893.

Verde Y., Alonso-Núñez G., Miki-Yoshida M., José-Yacamán M., Ramos Víctor, Keer Arturo, **(2005)**, Active area and particle size of Pt particles synthesized from $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ on a carbon support, *Catalysis Today* 107: 826-830.

Vijay Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, **(2005)**, Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated

temperature/low relative humidity PEFC operation, *Journal of Power Sources*, 152: 182–188.

Vreeke MS, Mah DT, Doyle CM, **(1998)**, *J Electrochem Soc.*, 145:3668

Xuguang Li, I.-Ming Hsing, **(2006)**, The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes, *Electrochimica Acta* 51: 5250–5258.

Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. Alonso-Nunez, **(2005)**, Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalysts in the HDS of DBT, *Catalysis Today* 107–108:531–536.

Y. Gochi-Ponce, G. Alonso-Núñez, N. Alonso-Vante, **(2006)**, Synthesis and electrochemical characterization of a novel platinum chalcogenide electrocatalyst with an enhanced tolerance to methanol in the oxygen reduction reaction, *Electrochem. Comm.* 8:1487–1491.

Ysmael Verde, Gabriel Alonso, Víctor Ramos, Hu Zhang, Allan J. Jacobson, Arturo Keer, **(2004)**, Pt/C obtained from carbon with different treatments and $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ as a Pt precursor, *Applied Catalysis A: General* 277:201–207.

Z. Liu, X. Lin, J. Yang Lee, W. Zhang, M. Hang, L. Ming Gan, **(2002)**, Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Langmuir*, 18 :4054-4060.

Capítulos de libros

A. J. Bard., L. R. Faulkner, **(2001)**, *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications.*, John Wiley & sons. New York, 2a. Edición.

Allen J. Bard y Michael V. Mirkin, Marcel Dekker, **(2001)**, *Scanning Electrochemical Microscopy*, editado por A. J. Bard, New York.

Bard, A. J., F.-R. Fan, and M.V. Mirkin, **(1994)**, *Scanning Electrochemical Microscopy*, in *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard, Editor., Marcel Dekker: New York: 244-370.

Benjamín R. Scharifker, Jorge Mostany, **(2003)**, *Electroquímica y Electrocatálisis, C. 2. Electrocristalización de metales con actividad catalítica*, Nicolás Alonso-Vante (ed.), e-libro.net, Buenos Aires, Argentina, 1a: 128-132.

Ernesto R. González, Edson A., Ticianelli y Hebe M. Vilulas, **(2003)**, *Electroquímica y Electrocatálisis, C. 8. Celdas de Combustible*, Nicolás Alonso-Vante (ed.), e-libro.net, Buenos Aires, Argentina, 1b: 37-95.

Gloria A. Camacho B, **(2005)**, *Tesis, Nanostructured Molybdenum Chalcogenides: Synthesis, Structure and Catalytic Properties*, The University of Texas at Austin.

José Fernández, Fu-Ren F. Fan, Francois Laforge, Biao Liu, Janine Mauzeroll, **(2003)**, *Summer School on SCEM*, , Austin, Texas :5-59.

Kinoshita K., **(1998)**, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York.

Ludvigsson M., **(2000)**, *Tesis, Materials for future power source*, Universitatis Upsaliensis Uppsala, Uppsala.

M. del Valle, M. Yáñez, M. Avalos, S. Fuentes, M. Ocelli and R. R. Chianelli, **(1996)**, *Chemical Industry Series*, eds. Marcel Dekker, New York, 67:47.

Mark C. Williams, **(2002)**, *Fuel Cells Handbook, Sixth Edition*, EG&G Technical Services, Inc. *Science Applications International Corporation*, U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 451.

Mark Mathias, Joerg Roth, Jerry Fleming and Werner Lehnert, *Diffusion media materials and characterisation*, **(2003)**, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Chapter 46.

N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, E. Savinova and C. Vayenas, **(2003)**, *in Catalysis of Nanoparticles Surfaces*, Marcel Dekker, Inc., NY, Basel, 931.

Nicolás Alonso-Vante, **(2003)**, *Electroquímica y Electrocatálisis, C. 1. Generalidades sobre electrocatálisis*, Nicolás Alonso-Vante (ed.), e-libro.net, Buenos Aires, Argentina, 1: 18-90.

Paul A. Webb and Clyde Orr, **(1997)**, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, *Micromeritics Instrument Corporation*. C.1 y 3.

R.P.H. Gasser, **(1985)**, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford Science Publications, New York.

Skoog D. A., Leary J. J. **(1994)**. *Análisis Instrumental*, Mc Graw Hill.

Ulla Koponen, **(2001)**, *Thesis, Surface Electrochemistry of Ru- and Os- Modified Pt Electrodes*, Åbo Akademi University.

V. Le Rhun, **(2001)**, *These*, Reduction Electrocatalytique de l'oxygene moleculaire sur des electrodes a amas metalliques en presence de methanol, Université de Poitiers.

Yadira Gochi Ponce, **(2004)**, *Tesis*, Metodología, preparación de catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W tipo nebula y soportados para la reaccion de HDS del DBT, C. 2: 39.

Artículos en Congreso:

Y. Gochi, G. Alonso, N. Alonso-Vante, **(2006)**, Book of abstracts, Novel Chalcogenide Platinum Based Cathode Materials for ORR in Nanoscale Length, Abst Nr. S8-P-2 (Surface Chemistry and Dynamics) en Edinburgh, Escocia.

Páginas de Internet

http://www.etek-inc.com/custom/product_C.php?prodid=21#.

http://www.claudio-otero.cl/fuel_cells/

<http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry/cim/research/electrochemistry/research/secm/>

<http://www.msstate.edu/dept/chemistry/dow1/secm/secm.html>

<http://srdata.nist.gov/xps/>

<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>