



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CATALIZADORES DE Pt Y PtRu SOPORTADOS EN NANOTUBOS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

*Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en Ciencias en
Medio Ambiente*

Ing. Ramón Gómez Vargas

Asesores:

Dr. Guillermo González Sánchez

Dr. José Ysmael Verde Gómez

Agradecimientos

Esta tesis, si bien ha requerido de esfuerzo y dedicación de mi parte, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que estuvieron conmigo y han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

Primero y antes que nada, quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

También quiero aprovechar la oportunidad para agradecer a mis padres Ramón y Herlinda quienes me infundieron la ética y el rigor que guían mi transitar por la vida.

Agradezco a mis hermanos Gerardo, David, Teresa, Consuelo y Jorge por confiar en mí, por la compañía y el apoyo que me brindan. Se que cuento con ellos. A mi novia Berenice, que me ha estado conmigo en los momentos de desesperación

Quisiera agradecer a mis asesores: Dr. Guillermo González; Dr. José Ysmael Verde Gómez; quienes con su conocimiento y paciencia. Me orientaron y me permitieron hacer una pequeña aportación a este proyecto

También agradezco al Dr. Alfredo Campos T. y al M. C. Elías Ramírez E., quienes me facilitaron las instalaciones de su laboratorio para desarrollar gran parte de la experimentación. Me gustaría dar un reconocimiento al Dr. Gabriel Alonso, al Dr. Armando Reyes R., al Dr. Francisco Paraguay D., al M. C. Daniel Lardizabal, al Ing. Enrique Torres, al Ing. Carlos Ornelas y al Ing. Wilbert Antunez por todas las facilidades prestadas para la realización de diversos análisis

Sinceramente... ¡Gracias a todos!

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a los seres que más quiero: Mis padres; Ramón y Herlinda, a mi novia Berenice y especialmente a mi hermano Jorge, quien me enseña las ganas que se tienen para vivir, y que en la vida todo se puede lograr, si se tienen ganas, de quererlo conseguir. Gracias brother.

Ramón Gómez Vargas

Índice

| | |
|---|------|
| Índice..... | III |
| Índice de figuras | V |
| Glosario | VIII |
| Resumen | 1 |
| 1 Introducción | 2 |
| 2 Celdas de Combustible | 3 |
| 2.1 Reacción en los electrodos..... | 6 |
| 2.1.1 Reacción del ánodo | 7 |
| 2.1.2 Reacción del cátodo | 7 |
| 2.2 Alimentación de la celda de combustible | 8 |
| 2.2.1 Envenenamiento del ánodo | 9 |
| 2.3 Catalizador de platino-rutenio..... | 9 |
| 2.3.1 Precursor de platino..... | 10 |
| 2.3.2 Materiales de soporte del catalizador..... | 12 |
| 3 Caracterización de Catalizadores..... | 17 |
| 3.1 Caracterización de fisicoquímica de los catalizadores | 17 |
| 3.2 Caracterización Electroquímica | 17 |
| 3.2.1 Voltametría Cíclica..... | 17 |
| 3.2.2 Voltametría Lineal con disco rotatorio | 22 |
| 4 Objetivo General | 27 |
| 4.1 Objetivos específicos..... | 27 |
| 5 Hipótesis de Investigación..... | 27 |
| 6 Materiales y Métodos | 28 |
| 6.1 Síntesis de nanotubos | 28 |
| 6.2 Limpieza o purificación de nanotubos..... | 29 |
| 6.3 Síntesis de Catalizador de platino | 30 |
| 6.4 Síntesis de platino-rutenio sobre nanotubos | 31 |
| 6.4.1 Método de adición simultánea | 31 |
| 6.4.2 Método de adición por separado..... | 32 |
| 7 Caracterización | 33 |
| 7.1 Microscopía electrónica | 33 |
| 7.2 Difracción de Rayos X | 33 |
| 7.3 Termogravimetría | 34 |
| 8 Análisis Electroquímico | 34 |
| 8.1 Voltametría cíclica | 34 |
| 8.2 Voltametría lineal..... | 35 |
| 9 Resultados y Discusión | 36 |
| 9.1 Nanotubos de carbón producidos..... | 36 |
| 9.1.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión..... | 36 |
| 9.1.2 Difracción de rayos X..... | 38 |
| 9.1.3 Termogravimetría | 38 |
| 9.1.4 Espectrometría de Raman | 39 |
| 9.2 Limpieza de Nanotubos..... | 40 |
| 9.2.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión..... | 40 |
| 9.2.2 Difracción de rayos X..... | 42 |
| 9.2.3 Termogravimetría | 43 |
| 9.2.4 Espectroscopia de Raman..... | 44 |
| 9.3 Resultados de la síntesis de platino sobre nanotubos. | 46 |
| 9.3.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión..... | 47 |
| 9.3.2 Difracción de rayos X..... | 49 |
| 9.3.3 Análisis Electroquímico..... | 50 |

| | | |
|-------|--|----|
| 9.4 | Resultados de la caracterización de la síntesis de catalizador platino-rutenio | 52 |
| 9.5 | Resultados del método de adición simultánea de sales precursoras de platino y rutenio..... | 53 |
| 9.5.1 | Microscopia electrónica de barrido y de transmisión..... | 53 |
| 9.5.2 | Difracción de rayos X..... | 56 |
| 9.5.3 | Análisis Electroquímico..... | 57 |
| 9.6 | Resultados del método de adición por separado de sales precursoras de platino y rutenio..... | 60 |
| 9.6.1 | Microscopia electrónica de barrido y de transmisión..... | 60 |
| 9.6.2 | Difracción de rayos X..... | 63 |
| 9.6.3 | Análisis Electroquímico..... | 64 |
| 9.7 | Discusión de resultados | 66 |
| 10 | Conclusiones..... | 69 |
| 11 | Trabajo a Futuro..... | 70 |
| 12 | Bibliografía | 71 |
| 13 | Anexos | 79 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 Productos y Subproductos de una PEMFC | 6 |
| Figura 2 Procesos de Producción de Hidrógeno (Conte M., 2001)..... | 8 |
| Figura 3 Termograma del AHCP (Verde-Gómez Y., 2003) | 11 |
| Figura 4 Configuración de la estructura de los nanotubos de carbón a) silla b) zigzag c) quiral (Veld M., 2003)..... | 13 |
| Figura 5 Vector formado para obtener la estructura del nanotubo (Dresselhaus M., 1996)..... | 14 |
| Figura 6 Paredes y capas múltiples observadas en los nanotubos (Veld M., 2003) | 14 |
| Figura 7 Micrografía del microscopio electrónico de transmisión de nanotubos con impurezas (Hou P., 2002) | 15 |
| Figura 8 Ciclo de Voltaje en una Voltametría Cíclica | 18 |
| Figura 9 Varios Ciclos de Barrido en una Voltametría Cíclica | 18 |
| Figura 10 Voltametría Cíclica de una Reacción reversible de Pt (111) en HClO ₄ 0.5M (Stamenkovic V., 2001) | 19 |
| Figura 11 Voltamograma de una reacción irreversible (Ping H., 2005) | 20 |
| Figura 12 Voltamograma del platino policristalino a 50mV/s (J O'M Bockris, 1993).... | 20 |
| Figura 13 Gráfica de I vs E de la electrolisis de una solución de KI en H ₂ SO ₄ | 22 |
| Figura 14 Perfil del Flujo en la superficie del RDE | 24 |
| Figura 15 Gráfica de Koutechy-Levich de un catalizador de platino sobre carbón E-TEK (Maillard F., 2002) | 25 |
| Figura 16 Diagrama del Horno para síntesis de nanotubos de carbón..... | 28 |
| Figura 17 Horno tubular para reducción del electrocatalizador | 30 |
| Figura 18 Celda de Trabajo | 35 |
| Figura 19 Micrografías de MEB de nanotubos producidos | 37 |
| Figura 20 Micrografía MET de nanotubos sucios | 37 |
| Figura 21 Difracción de rayos X nanotubos producidos | 38 |
| Figura 22 Termograma de los nanotubos producidos | 39 |
| Figura 23 Espectroscopia de Raman de los nanotubos producidos | 39 |
| Figura 24 Nanotubos de carbón limpios con H ₂ O ₂ , HNO ₃ (6a y 6b) y con H ₂ O ₂ , HCl (6c y 6d)..... | 41 |
| Figura 25. Micrografías del MET de los nanotubos de carbón limpios. | 42 |
| Figura 26 Difractograma de Rx de los nanotubos de carbón limpios por las dos metodologías. | 43 |
| Figura 27 Termograma de la muestra HNCNT..... | 43 |
| Figura 28 Espectros de Raman de los nanotubos de carbón limpios con ambos ácidos. | 45 |
| Figura 29 Micrografía de MEB para la muestra Pt10 | 47 |
| Figura 30 Micrografía de MET de la muestra Pt10 escala 5nm..... | 48 |
| Figura 31 Histograma del tamaño de partícula..... | 49 |
| Figura 32 Difractograma de la muestra Pt10..... | 50 |
| Figura 33 Voltametría Cíclica a 20mV/s de la muestra Pt10 | 51 |
| Figura 34 Voltametría lineal a diferentes velocidades de rotación y una rampa de 10mV/s para la muestra Pt10..... | 52 |
| Figura 35. Electrocatalizadores sintetizados con el método de adición simultánea, variando la carga como % en peso de rutenio y manteniendo constante la de platino. a) SPtRu 2:1; b) SPtRu 3:1 y c) SPtRu 1:1. | 54 |
| Figura 36 Micrografía de MET de los materiales del Método de adición simultánea ... | 55 |
| Figura 37 Histograma de la distribución de tamaño de las partículas depositadas con el método de adición simultánea..... | 56 |
| Figura 38 Difractograma del Material sintetizado por el método de adición simultánea | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 39 Voltamograma Cíclico de los materiales SPtRu 1:1, SPtRu 2:1 y SPtRu 2:1 | 58 |
| Figura 40 Voltametría Lineal de los Materiales Sintetizados por el método por adición simultánea..... | 59 |
| Figura 41 Micrografías en MEB del material sintetizado con el método adición por separado..... | 60 |
| Figura 42 Micrografía de MET de los Materiales APtRu 1:1 40a APtRu 1:2 40b y APtRu 1:3 40c respectivamente | 62 |
| Figura 43 Histograma de distribución de tamaños de partículas | 63 |
| Figura 44 Difractograma de los Materiales sintetizados por el método adición por separado..... | 63 |
| Figura 45 Voltametría Cíclica de los Materiales Sintetizados con el método adición por separado..... | 64 |
| Figura 46 Voltametría Lineal de los materiales sintetizados con el método adición por separado..... | 65 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Tipos y Aplicaciones de las Celdas de Combustible..... | 4 |
| Tabla 2 Resultado de XED..... | 41 |
| Tabla 3 Resultado de Análisis Termogravimétrico | 43 |
| Tabla 4 Análisis elemental de muestras método de adición simultánea de sales precursoras | 54 |
| Tabla 5 Análisis de la reacción de depósito del platino mediante el Método de adición simultánea..... | 54 |
| Tabla 6 Análisis de la reacción de impregnación del rutenio mediante el Método de adición simultánea | 55 |
| Tabla 7 Resultado del análisis de la cara (220) del platino | 57 |
| Tabla 8 Tintas de los materiales del método de adición simultánea..... | 57 |
| Tabla 9 Resultado del AEQA y pendiente de Tafel de los materiales SPtRu 1:1, SPtRu 2:1 y SPtRu 2:1 | 58 |
| Tabla 10 Porcentaje de Catalizador del método adición por separado..... | 61 |
| Tabla 11 Análisis de la reacción de impregnación del platino del Método adición por separado..... | 61 |
| Tabla 12 Análisis de la reacción de impregnación del rutenio del método por adición simultánea..... | 61 |
| Tabla 13 Resultado del análisis de la cara (220) del platino..... | 64 |
| Tabla 14 Tintas de Materiales sintetizados con el método adición por separado | 64 |
| Tabla 15 Resultado del análisis Electroquímico | 65 |

Glosario

kW .- kilowatt

MW.- Megawatt

PEMFC.-Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, por sus siglas en ingles Proton Exchange Membrana Fuel Cells.

AFC.- Celdas de combustibles alcalinas, por sus siglas en ingles Alkaline Fuel Cells.

DMFC.- Celdas de combustible de alimentación directa de Metanol, por sus siglas en ingles Direct Metanol Fuel Cells.

MCFC.- Celdas de combustible de carbonato fundido, por sus siglas en ingles Molten Carbonate Fuel Cells.

SOFC.- Celdas de combustible de oxido sólido, por sus siglas en ingles como Solid Oxide Fuel Cells.

AHCP.- Hexacloroplatinato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, por sus siglas en inglés Ammonium HexaCloroPlatinate

AHCR.- Hexaclororutenato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, por sus siglas en inglés Ammonium HexaCloroRhutenate

SWNT.- Nanotubos de pared simple o monocapa, por sus siglas de en ingles Single Walled NanoTubes

MWNT.- Nanotubos de paredes múltiples o multicapas, por sus siglas en ingles Multi Walled Nanotubes

CVD.- Deposición de vapor químico es una de las técnicas para producción de nanotubos, por sus siglas en ingles Chemical Vapor Deposition

ATG.- Análisis termogravimétrico.

DRX.- Difracción de Rayos X

MEB.- Microscopio Electrónico de Barrido.

MET. Microscopio Electrónico de Transmisión

XED.- Rayos X de Energía Dispersiva.

E.- Potencial

E⁰.- Potencial en condiciones estándar

R.- Constante de los gases 8.314 J/molK

n.- Número de electrones intercambiados en la reacción

F.- Constante de Faraday 96485 C/mol

i.- Corriente

RDE.- Electrodo de disco rotatorio siglas de Rotating Disk Electrode

Ag/AgCl.- Electrodo de referencia de plata cloruro de Plata

ENH.- Electrodo normal de hidrógeno.

FTIR.- Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier por sus siglas en ingles Fourier Transform Infrared spectroscopy.

Resumen

Como resultado del dramático incremento de la demanda de energía eléctrica durante el siglo XX, se ha buscado la conversión directa de energía química en energía eléctrica. Uno de los sistemas que ha logrado hacer esto son las celdas de combustible, en donde la generación de la energía eléctrica se debe a la oxidación del hidrogeno y a la reducción del oxígeno. Las dos reacciones en la celda son catalizadas por el platino. La reacción en el cátodo es lenta por lo que la reducción del oxígeno es la etapa limitante en la velocidad de la reacción. Estudios previos han mostrado que los catalizadores soportados en nanotubos exhiben mayores eficiencias que los catalizadores tradicionales soportados en Vulcan XC-72. En este trabajo se desarrollaron catalizadores tanto de platino como de platino-rutenio soportados sobre nanotubos de carbón para su aplicación en celdas de combustible. La caracterización de los materiales se realizó fisicoquímicamente y electroquímicamente. Se desarrolló un procedimiento para el depósito o impregnación del platino y rutenio en nanotubos de carbón utilizando como precursores hexacloroplatinato de amonio y hexaclororutenato de amonio. Se encontró que en la reacción de impregnación de platino y rutenio, se da una competencia por los sitios de anclaje, al hacerlos reaccionar al mismo tiempo, los materiales sintetizados mediante el método de adición sucesiva presentan características de cinética mejores que los materiales soportados en carbón.

1 Introducción

Desde la antigüedad hasta el día de hoy los fundamentos de conversión de energía no han sufrido cambios considerables: el combustible es quemado y la energía química es transformada en energía térmica, luego ésta se transforma en energía mecánica la cual finalmente puede ser transformada a energía eléctrica. La quema de combustibles fósiles como fuentes de energía ha traído como consecuencia un incremento en la contaminación del aire, principalmente un aumento de partículas y gases de combustión, estos gases son: el monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de carbono (CO₂). El incremento de los gases de combustión en el aire ambiente produce efectos nocivos diversos sobre la salud humana. Estos gases entran al organismo principalmente por el sistema respiratorio. Un ejemplo de estos efectos es el producido por el monóxido de carbono, el cual al ser respirado se combina con la hemoglobina en los glóbulos rojos de la sangre; dado que la afinidad de la hemoglobina por el monóxido de carbono es unas 250 veces mayor que por el oxígeno, formando carboxihemoglobina (COHb) que disminuye la capacidad de la sangre para transportar oxígeno, además de interferir en su liberación en los tejidos, por lo que produce hipoxia y alteraciones del funcionamiento celular en las neuronas, en las células del corazón y en las de otros músculos (Téllez J., 2006). La exposición a concentraciones elevadas de este contaminante puede provocar la muerte.

Los gases de combustión también son llamados también gases de efecto invernadero, el incremento de estos gases ha tenido un efecto muy negativo a nivel mundial, dicho efecto se debe a que estos gases en la atmósfera han generado un calentamiento en la temperatura de la tierra, este fenómeno ha sido denominado calentamiento global.

El calentamiento global es una realidad (Herman R., 1998), la temperatura mundial de la superficie de la tierra y de la temperatura de la superficie del mar ha subido desde 1861 de acuerdo a los datos del informe del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (ICPP Intergovernmental Panel on Climate Change). Durante el siglo XX, el aumento ha sido de $0,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Este valor es superior en $0,15^{\circ}\text{C}$ a la previsto para el período que iba hasta el año 1994, debido a las temperaturas relativamente altas de los años restantes del siglo (1995 a 2000), la mayor parte del calentamiento que se produjo en el siglo XX tuvo lugar en dos períodos: de 1910 a 1945 y de 1976 a 2000 y la razón promedio de elevación del nivel de mar en el rango de 1.0 a 2.0 mm/año a partir de la segunda mitad del siglo XX (Díaz J., 2005; Albritton D., 2001).

Debido al dramático incremento de la demanda de energía eléctrica durante el siglo XX, y los efectos nocivos producidos por los actuales sistemas de generación de energía se ha buscado la conversión directa de energía química en energía eléctrica, mejorando con esto la eficiencia alcanzada por los motores de combustión interna. Así pues y debido a la escasez de los energéticos, la sociedad está volteando hacia sistemas alternativos para la generación de energía que no dependan directamente de los combustibles fósiles, y que además sean amigables con el medio ambiente; tales como la energía solar, la energía eólica o las celdas de combustible.

Una celda de combustible es un convertidor electroquímico que transforma la energía química de un combustible en energía eléctrica, en un solo paso sin pasar por procesos mecánicos o térmicos, como sucede en los procesos convencionales. (Mennola T., 2000). Estas celdas no se agotan como sucede con una batería, ni tampoco requieren de una recarga de energía eléctrica, funcionan siempre y cuando

se les administre combustible, produciendo energía eléctrica y un poco de calor (Cano U., 1999).

La generación de la energía eléctrica en las celdas de combustible se debe a la oxidación del hidrogeno y a la reducción del oxígeno, obteniendo como productos de desecho de la reacción agua y en algunas casos dióxido de carbono.

2 Celdas de Combustible

El principio de las celdas de combustible fue descubierto por Christian Friedich Schönbeig pero se le atribuye a Sir William R. Grove, (1811-1896) Profesor de la Universidad de Basle. Para producir energía Grove, utilizó los gases de hidrógeno y oxígeno, los cuales burbujearon en una celda que estaba constituida por dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico como electrolito (Carrette L., 2001). Las celdas de combustible son de los primeros sistemas de generación de energía eléctrica, sin embargo quedaron en el olvido por varias décadas (Carrette L., 2001). En los años posteriores a Grove el desarrollo de las celdas de combustible fue nulo, ya que la generación de energía se basó en la quema de combustibles, por lo que el desarrollo de tecnología tuvo como base la obtención de energía por combustión, que hasta hoy en día es el sistema predominante.

No fue sino hasta los años 30's del siglo pasado cuando se retomó el principio de las celdas de combustible. Fue Francis T. Bacon quien desarrolló la primera celda de combustible que trabajó con electrolito alcalino; esta celda operó a 200°C y 40 atmósferas de presión (Ludvigsson M., 2000). Ya en los años 50's las celdas de combustible tuvieron un gran impulso en su desarrollo; William T. Grob produjo las membranas poliméricas de intercambio iónico que se aplicaron como electrolito a las celdas (Gottesfeld, 1997). Las primeras aplicaciones de las celdas de combustible fueron en submarinos, sistemas militares y espaciales. A finales de 1950 la NASA y General Electric trabajaron en conjunto en el desarrollo de celdas de combustible de membrana polimérica de intercambio iónico y de celdas de combustible alcalinas. Fueron las celdas de combustible de membrana las que se eligieron para ser usadas en el proyecto Gemini, para el cual se construyó un módulo para la generación de 1 kW. Posteriormente fueron cambiadas por las celdas de combustible alcalinas con las que se construyó un módulo de 5 kW, el cual fue usado en el programa Apollo (Ludvigsson M., 2000).

Las celdas de combustible tienen un gran interés en investigación debido a que por sus características, presentan ventajas cuando son empleadas para alimentar de energía a equipos estacionarios y móviles de diferentes capacidades además de que existen retos científicos y tecnológicos para optimizar su funcionamiento

El gran impulso en la investigación en aplicaciones de las celdas de combustible se inició a partir de los 80's, sin embargo no fue hasta los 90's cuando entran las grandes compañías de autos en la investigación de las celdas de combustible, para ser aplicadas en el desarrollo de automóviles que tienen su fuente de energía en las celdas de combustible (Chalk S, 1998). Se esta eligiendo a esta tecnología como opción para proveer de energía a los automóviles debido a que es un proceso sin emisiones contaminantes.

Las dos características más importantes de las celdas de combustible son su alta eficiencia y el hecho de obtener solo agua y calor como subproductos (Sossina M., 2003).

Una celda de combustible es considerada una pila de tercera generación, la cual emplea los componentes básicos de cualquier celda electroquímica: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito que permite el transporte de los iones. En el ánodo se inyecta hidrógeno puro o proveniente de un combustible reformado (en este electrodo se genera la oxidación), mientras que en el cátodo se suministra aire u oxígeno (realizándose la reducción en este electrodo); como subproducto de estas reacciones obtenemos agua, calor y en algunos casos dióxido de carbono (Sossina M., 2003).

Las investigaciones en este tipo de sistemas ha generado varios tipos de celdas de combustible, la clasificación se ha hecho de acuerdo al electrolito y la temperatura de operación, que son las características mejor definidas para estos sistemas. (Cano U., 1999). Son cinco los tipos de celdas de combustible que se manejan comúnmente, las cuales son listadas en la Tabla 1.

Tabla 1 Tipos y Aplicaciones de las Celdas de Combustible

| Tipo | Temperatura de Operación (°C) | Material del Electrolito | Capacidad | Aplicaciones |
|---|-------------------------------|---|----------------------|---|
| <i>Alcalinas AFC</i> | 65 – 220 | Hidróxido de potasio líquido | Hasta 250 kW | Espaciales Fuerza Aérea |
| <i>Membrana de intercambio Protónico PEMFC y Metanol Directo DMFC</i> | 25 – 80 | Membrana de Intercambio protónico | De 3 hasta 250 kW | Generadores de energía estacionaria Vehículos Portátiles |
| <i>Ácido Fosfórico PAFC</i> | 175 – 205 | Ácido fosfórico líquido disperso en Teflón y Silicio | De 12 kW hasta 11 MW | Generadores de energía estacionaria Grandes vehículos |
| <i>Carbonato Fundido MCFC</i> | 540 – 650 | Carbonato de sodio o potasio en una matriz de óxido de aluminio y litio | De 250 kW hasta 2 MW | Generadores de energía estacionaria |
| <i>Oxido sólido SOFC</i> | 600 – 1000 | Zirconio sólida ltria estabilizada | Hasta 250 kW | Generadores de energía estacionaria |

Todos los diferentes tipos de celdas de combustible trabajan con el mismo principio: dos reactivos que mediante una reacción de oxidación-reducción realizan una transferencia de electrones de un electrodo a otro generando una corriente eléctrica y un voltaje. (Uribe F., 1999)

El tipo de celdas de combustible en las que se pretende aplicar el catalizador a desarrollar serán las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico más comúnmente llamadas PEMFC (PEMFC por sus siglas en ingles, Protón Exchange Membrana Fuel Cells).

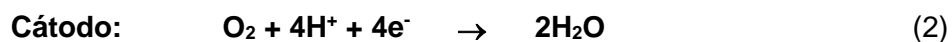
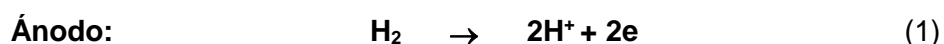
Este tipo de sistemas presentan algunas desventajas o problemas para que sean redituables y comercialmente viables las celdas de combustible de membrana de intercambio, estas desventajas se necesitan mejorar ya que si no se perfeccionan, esta tecnología corre el riesgo de quedar de nuevo en el olvido y optar por otro tipo de generación de energía; estas desventajas son:

Sensible al CO.- El CO se adhiere a los sitios activos del catalizador envenenando o dejando sin funcionar al catalizador (Jingxin Z., 2004).

Catalizador a base de metales preciosos.- El catalizador utilizado más comúnmente en las celdas es el platino, las investigaciones se centran en la sustitución del platino, la optimización de su uso como catalizador y evitar su envenenamiento, (Carrette L., 2001) debido a que éste es un metal precioso muy escaso en la Tierra. Según estimaciones, si en este momento se diera una completa conversión mundial de los sistemas de producción de energía convencionales hacia celdas de combustible, todo el platino existente en el planeta sería insuficiente para satisfacer la demanda energética mundial.

Membrana de intercambio protónico.- La eficiencia de la Celdas de combustible de membrana de intercambio aumenta al incrementar la temperatura de operación (Kazim A. , 2004; Chit W. S. T., 2005), sin embargo la membrana sufre una vitrificación a 130°C por lo que la celda de combustible de membrana de intercambio trabaja a bajas temperaturas 80°C (Budevski E, 2003; B. Thoben, 2004) además de esto la reacción de reducción del oxígeno produce H₂O₂ que destruye la membrana acortando su vida útil, asimismo el alto costo que aun tienen las membranas de intercambio protónico hace elevar aun más el costo de la celda y no las hace atractivamente comerciales.

En una Celda de Combustible de membrana de intercambio la generación de corriente y de agua está dada por la reacción electroquímica en cada electrodo, como se indica en las Ecuaciones (1), (2) y del resultado de cada una de estas reacciones se obtiene la reacción neta de la celda (3):



El hidrógeno es oxidado a su especie protónica de acuerdo con la Ecuación (1). Los protones son transportados a través de la membrana hasta el cátodo donde se presenta la reducción del oxígeno según la Ecuación (2). De esta reacción se genera agua, y una corriente de electrones que fluye a través del circuito eléctrico externo, como se muestra en la Figura 1. En teoría la energía libre de Gibbs de la reacción debe ser igual a la energía eléctrica, y el resto de la entalpía de reacción es liberada como calor (Carrette L., 2001).

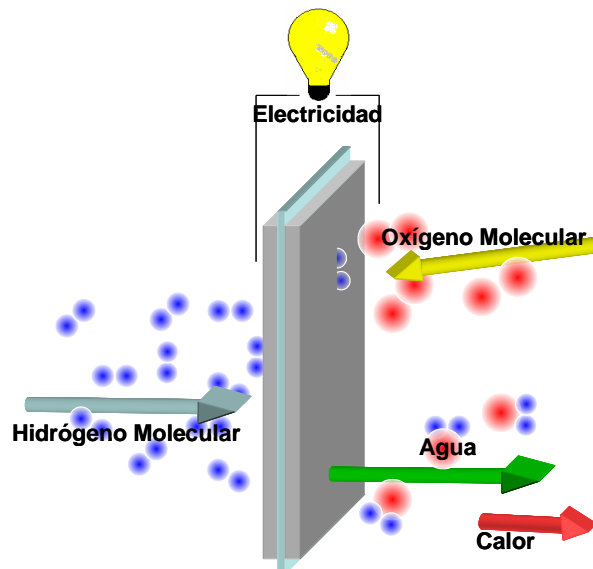


Figura 1 Productos y Subproductos de una PEMFC

La reacción química general en una celda de combustible de membrana de intercambio (Ecuación 3) es naturalmente espontánea, sin embargo a baja temperatura (temperatura ambiente) está limitada por la cinética de reacción, por lo que es necesario la adición de un catalizador en el sistema, con el fin de hacer viable y seguro el aprovechamiento de la reacción; recordemos que un catalizador es aquella sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin modificar el cambio de energía de Gibbs estándar total de dicha reacción. Jons Jacob Berzelius (1779-1848) encerró dentro del término catálisis a todos los mecanismos compuestos de cinética de reacción cuya función es aumentar la velocidad de reacción.

Los procesos catalíticos se han subdividido en catálisis homogénea, cuando los reactivos se encuentran en el mismo estado que el catalizador (líquido, gaseoso); y catálisis heterogénea cuando los reactivos se encuentran en estados diferentes a la fase catalítica (sólido-líquido, sólido-gas, etc.); ésta última es la de mayor importancia en una celda de combustible. Supongamos un sistema catalítico en la celda de combustible, se trata de un sistema gas-sólido, donde los sitios de reacción se encuentran en la superficie del catalizador (catálisis heterogénea superficial), donde los gases (H_2 y O_2) son adsorbidos y luego transformados en iones (H^+ y OH^-), luego éstos reaccionan entre sí, produciendo agua (Birgersson E., 2003).

2.1 Reacción en los electrodos

La función de los electrodos en las celdas de combustible es proveer de una superficie catalizadora donde se lleven a cabo las reacciones químicas, además de ser la conexión eléctrica entre los sitios catalíticos; donde se liberan y absorben los electrones; y el circuito eléctrico donde es utilizada la corriente eléctrica. Su porosidad es necesaria, debido a que se requiere dejar pasar los gases hacia la superficie catalizadora que se encuentra en su interior (Dicks J., 2003).

2.1.1 Reacción del ánodo

Las dos reacciones en la celda de combustible de membrana de intercambio las cataliza el platino, estas reacciones que ya se habían mencionado son la oxidación del hidrógeno en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo

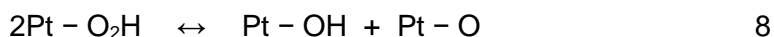
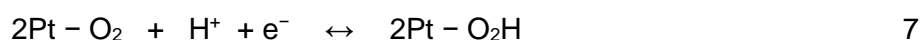
La oxidación de la molécula de hidrógeno es una reacción rápida en la que se da una transferencia de dos electrones. A este mecanismo de reacción se le conoce como el mecanismo Volmer-Tafel, y son como se muestran en las Ecuaciones 4 y 5 (Beck T., 2001):



2.1.2 Reacción del cátodo

La reacción en el cátodo es lenta por lo que la reducción del oxígeno es la etapa limitante en la velocidad de reacción en las celdas de combustible. El platino es el mejor catalizador encontrado para acelerar la reducción del oxígeno.

Muchos han sido los mecanismos propuestos para la reducción del oxígeno. Algunas de las reacciones propuestas en la reducción del oxígeno en la superficie del platino son mostradas en las Ecuaciones 6 – 10 (Beck T., 2001):



Como en cualquier otro grupo de reacciones una de las etapas tiene la velocidad de reacción más lenta, por lo que determina la velocidad de la reacción total. En este grupo de reacciones no está claramente definido cuál reacción determina la velocidad del grupo. Se ha considerado que la reacción 6 es la reacción que determina la velocidad (Yeager H., 1981), aunque por otra parte se ha reportado que una cubierta de oxígeno formada sobre la superficie del platino interfiere en la reacción 7 y en su velocidad, por lo que considera que esta reacción es la limitante (Watanabe M., 1989)

Varios autores coinciden en que la propiedad que hace del platino un catalizador ideal en estas aplicaciones es la presencia de sitios vacíos en su orbital 5d, lo cual incrementa la energía de adsorción del oxígeno y conduce finalmente a una mejor disociación del oxígeno molecular, rompiendo el enlace O-O (Mukerjee S. y Srinivasan S., 1993; Mukerjee S., 1993; Mukerjee S. y Srinivasan S., 1995; Toda T., 1998; Toda T., 1999).

2.2 Alimentación de la celda de combustible

El oxígeno para la alimentación de las celdas se puede tomar del aire previa separación del nitrógeno. Este tipo de proceso ya se encuentra desarrollado en la industria, el verdadero problema de la alimentación de combustible de las celdas, es en el ánodo. Esto se debe a que la producción, almacenamiento y distribución del hidrógeno, resulta muy cara aún. El hidrógeno se puede producir de diferentes formas como se representa en la Figura 2. La más usual es extrayéndolo del agua por hidrólisis y mediante procesos avanzados de alta temperatura con energía nuclear o energía solar. Otras alternativas para obtener H₂ son la gasificación catalítica a altas temperaturas de la biomasa y de los hidrocarburos (Conte M., 2001).

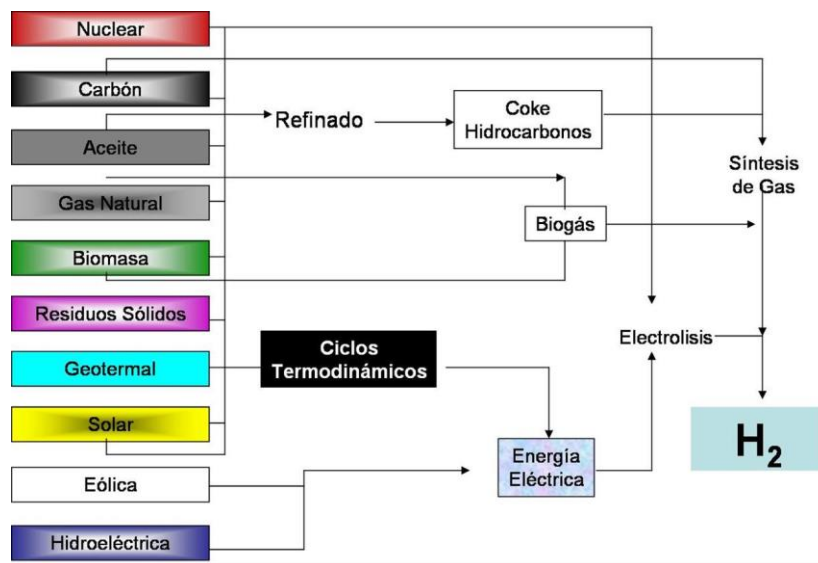


Figura 2 Procesos de Producción de Hidrógeno (Conte M., 2001)

Además de lo costoso de la producción del hidrógeno, la comunidad científica se ha enfrentado con problemas en el manejo del hidrógeno, como lo es el almacenamiento, esto debido a que se requieren tanques capaces de soportar grandes presiones para almacenar grandes cantidades de hidrógeno, hechos con materiales no porosos a la molécula del hidrógeno. Dentro de las características de almacenamiento del H₂ se requiere sistemas de seguridad especiales, ya que la reactividad del hidrógeno lo hace muy explosivo.

Estos problemas de generación de hidrógeno y de almacenamiento se han tratado de resolver utilizando un reformador de hidrocarburos adicionado al sistema de energía. En este proceso los combustibles son reformados de hidrocarburos a hidrógeno y dióxido de carbono (CO₂). Al estar los hidrocarburos en fase líquida se resuelve el problema de producción y almacenaje del combustible ya que la producción del hidrógeno gaseoso se realiza *in situ* (Wa T., 2005). Sin embargo, el problema de los reformadores es la temperatura a la que se realiza la reacción además de que no todo el carbón pasa a dióxido de carbono, por lo que hay una ineficiencia de la reacción pues una parte se convierte en monóxido de carbono.

2.2.1 Envenenamiento del ánodo

El monóxido de carbono proveniente de la reformación del H₂ envenena al catalizador, esto se debe a que el platino tiene una gran afinidad por el monóxido de carbono quedando adherido a los sitios activos (Zawodzinski T., 1997). Esto bloquea la actividad del catalizador con el H₂, por lo que las moléculas de CO van envenenando al catalizador de la celda hasta bloquear completamente todos los sitios activos, reduciendo la cantidad de sitios activos necesarios para poder generar una densidad de corriente requerida para alimentar equipos eléctricos (Jingxin Z., 2004); el efecto del envenenamiento es muy parecido al que se da en la sangre debido al CO.

Debido a los problemas tecnológicos que aún se tiene con la alimentación de hidrógeno, se han propuesto a los alcoholes Metanol, Etanol y Propanol como (Hacquard, 2005) una fuente de almacenamiento del hidrógeno. En especial con Metanol, el desarrollo de esta tecnología ha dado como resultado las *Celdas de combustible de Metanol Directo* (DMFC Direct Metanol Fuel Cells).

El platino también es usado para llevar a cabo la reacción de oxidación del metanol, sin embargo, el producto de la reacción de oxidación de metanol es monóxido de carbón el cual queda adherido a los sitios activos del catalizador deteniéndose la reacción, al ser envenenado el catalizador, de la misma manera que el envenenamiento que se da por el CO proveniente de los reformadores de hidrocarburos. La solución que se ha encontrado para evitar esto es utilizar un segundo catalizador que termina de oxidar el monóxido de carbón a dióxido de carbón. Diversos trabajos han demostrado que el rutenio (Ru) mejora la catálisis de la oxidación del metanol, inhibiendo el envenenamiento del platino (Hacquard A., 2005; Show D., 2005; Chan B., 2005; MacCarthy L., 2006; Liu Z., 2004). En esta reacción el platino tiene la función de producir protones y el rutenio de adsorber las especies OH (Roth C., 2005; Sugimoto W., 2005). Por esta razón, en las celdas de membrana de intercambio y de metanol directo, se requieren de los catalizadores de platino rutenio para aumentar la vida útil de es estas.

Otras opciones para evitar el de envenenamiento con CO del catalizador, son las combinaciones de platino con otros metales preciosos como: paladio (Kim S., 2005; Maiorova N., 2006; Wang B., 2005; Paulus U., 2002), oro (Thompson D., 2004; Wang B., 2005) entre otros. También ha sido reportado que las aleaciones del platino con metales de transición como el cromo, manganeso, fierro, cobalto y níquel aumentan la cinética de la reacción significativamente (Toda T., 1999).

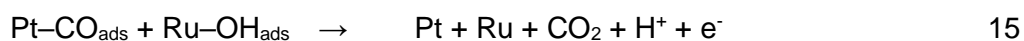
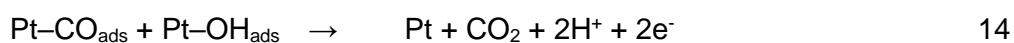
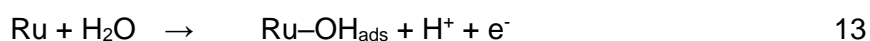
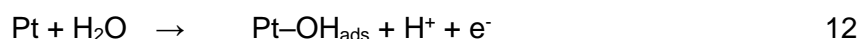
Con el afán de reducir costos de producción de las celdas y hacerlas más accesibles para su uso cotidiano, actualmente las investigaciones se han centrado en la optimización del platino como catalizador; así como en la búsqueda de nuevos catalizadores que disminuyan los costos, aumentando la resistencia y mejorando la eficiencia de la celda.

2.3 Catalizador de platino-rutenio

El mecanismo de la catálisis propuesto para la reacción involucra el concepto de una catálisis bi-funcional. Esto se explicó por primera vez en 1975 (Watanabe M., 1975), y consiste en la catálisis de un conjunto de reacciones por dos catalizadores, catalizando cada uno de ellos reacciones específicas del conjunto. La conjunción del

platino - rutenio tiene como función catalizar un conjunto de reacciones en la oxidación del metanol o la descontaminación del monóxido de carbón.

En un estudio realizado mediante voltametría cíclica y FTIR (Kabbabi R., 1998) se encontró que la distribución de los productos de la reacción de oxidación del metanol varía dependiendo de la composición de platino y rutenio en el catalizador. Uno de los mecanismos propuestos más usados para la reacción de descontaminación de monóxido de carbón se muestra en las Ecuaciones 11-15.



La reacción 15 es más rápida que la reacción 14 y ocurre a bajos potenciales, por lo que se sigue este camino para la eliminación del CO adsorbido. La adsorción de especies OH en la superficie del rutenio determina la rapidez de la reacción 15 (Jingxin Z., 2004).

2.3.1 Precursor de platino

Los catalizadores utilizados en las celdas de combustible generalmente son partículas de platino soportadas sobre carbón; el tamaño de las partículas de catalizador es de 2 a 5 nm de diámetro, que son soportados sobre partículas de carbón de 30 a 100 nm de diámetro.

Para depositar el platino sobre el material que lo soporta, se inicia a partir de una sal o algún ácido que contenga platino. La sal se disuelve en algún solvente para luego mezclarse con el carbón y se le da algún tratamiento de reducción. El ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) y el cloruro de tetraminplatino (II) han sido tradicionalmente reportados como precursores de platino y han sido soportados en diferentes materiales carbonaceos (Park K., 2003; Yuan W., 2006; Huang J., 2005).

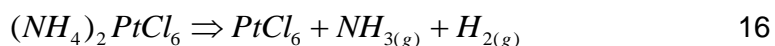
Para esta Investigación se decidió usar la sal de Hexacloroplatinato de Amonio (Ammonium HexaCloroPlatinate AHCP)

2.3.1.1 Hexacloroplatinato de Amonio

El uso de hexacloroplatinato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, AHCP) para la preparación de Pt/C empieza ha ser reportado, demostrando que el AHCP puede ser una buena opción para la síntesis de estos catalizadores (Verde-Gómez J., 2002). De hecho el AHCP produce un platino metálico de buena calidad cuando es descompuesto térmicamente además de que posee una estructura químicamente estable.

La ventaja de este compuesto radica principalmente en la forma de obtención, ya que puede sintetizarse a partir de la recuperación del platino en diversos procesos, utilizando reactivos comercialmente accesibles como: ácido nítrico, ácido clorhídrico, cloruro de amonio o etanol. Para la síntesis del AHCP se ha utilizado el método de precipitación, reportado por varios autores (Sanuki S., 1999; Bousa M., 2000; Möller A. y Meyer G., 2002).

Por otro lado, la descomposición térmica (entre 175 y 400 °C aprox.) de este compuesto permite la síntesis adecuada de platino sobre carbón, aportando el 44.5% del peso original del precursor como carga de platino (Figura 3) y permitiendo su soporte en el carbón, sin que este sea calcinado. La morfología del platino residual obtenido después de la descomposición térmica presenta una estructura tipo esponja, ocasionada por los poros generados por los gases (NH_3 , H_2 y Cl_2) durante la descomposición del AHCP. El análisis de ATG del AHCP demuestra que su descomposición térmica tiene 2 etapas, la primera de ellas (entre 175 y 320 °C), con una pérdida en peso del 8.04% (Verde-Gómez Y., 2003) y se explica mediante la Ecuación 16.



Y la segunda reacción probable a la cual se le atribuye el 47.05% restante de la pérdida en peso del precursor es:

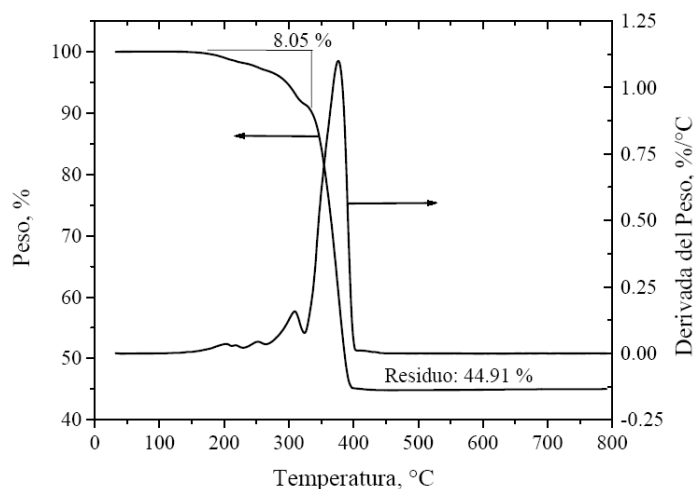


Figura 3 Termograma del AHCP (Verde-Gómez Y., 2003)

Para este trabajo se empleará el hexacloroplatinato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) como precursor de platino y el hexaclororutenato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$) como precursor de rutenio, el cual tiene características similares al AHCP. El método que se utilizara para su depósito es impregnación en solución acuosa.

2.3.2 Materiales de soporte del catalizador

Para optimizar el platino utilizado en las celdas de combustible es necesario tener un material de soporte con ciertas características, por lo que las partículas de tamaño nanométrico del platino se depositan sobre carbón de alta área superficial (negro de humo), esto para aumentar el área catalítica y disminuir la cantidad de platino a utilizar para la catálisis. Por lo que el platino soportado en carbón ha sido preferido como catalizador en las celdas de combustible de membrana de intercambio por su estabilidad.

2.3.2.1 Carbón

Los materiales carbonosos son comúnmente utilizados como soporte de los catalizadores, especialmente en celdas de combustible. Estos materiales presentan las propiedades físicas y químicas adecuadas para dispersar las nanopartículas de del platino. Entre estas propiedades están la conductividad eléctrica, la resistencia mecánica, tienen un buen comportamiento en ambientes ácidos o básicos, presentan gran área superficial (Zhaolin L., 2004), una temperatura de descomposición cercana a los 400 °C, lo que permite un buen desempeño a la temperatura de operación de la celda de combustible (80 °C); además facilita las condiciones para la reacción de soporte del platino y no es afectado por el ambiente húmedo que presenta una Celda de combustible de membrana de intercambio.

Dentro de las diferentes variedades alotrópicas del carbón se encuentra el grafito, el negro de humo, el diamante y el fullereno. En años recientes se ha dado un despunte en la síntesis de nuevas nanoestructuras a partir de materiales carbonáceos que también han sido evaluadas como soportes catalíticos. La forma comúnmente utilizada para la síntesis de catalizadores para celdas de combustibles es una especie de negro de humo, conocida en el mercado como Vulcan XC-72.

El Vulcan XC-72 es un negro de humo de alta estructura fabricado por Cabot Corporation. 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).

Para lograr el depósito de las partículas de catalizador sobre el material de soporte, es necesario crear sitios de anclaje, estos sitios de anclaje son grupos funcionales como ácido carboxílico, carbonilo e hidroxilo (-COOH, -CHO y -OH) (Han K., 2004; Zhibin H., 2004) principalmente, los cuales actúan de centros de nucleación para los iones metálicos (Han K., 2004). Estos sitios activos son producidos en el soporte mediante procesos de oxidación o acidificación de la superficie del carbón. La formación de los sitios de anclaje en el material de soporte se logra utilizando como reactivo ácido nítrico diluido, ácido sulfúrico y agua oxigenada preferentemente.

Un material innovador recientemente utilizado como soporte son los nanotubos de carbón (Guo D., 2006; King-Tsai J., 2006; Han K., 2004; Zhibin H., 2004; Ocampo A., 2006, Wenzhen Li, 2004). A este respecto, estudios previos han mostrado que los catalizadores soportados en nanotubos exhiben mayores eficiencias que los catalizadores tradicionales soportados en Vulcan XC-72. Ambos catalizadores sintetizados y evaluados en las mismas condiciones (Li W., 2002; Li W., 2003), especialmente en el cátodo donde la reacción de reducción del oxígeno es limitativa,

pues se sabe que el tamaño de partícula y la distribución de los catalizadores de platino base carbón son pieza clave en esta reacción de reducción del oxígeno. Son muchas las características que hacen de los nanotubos un soporte catalítico adecuado, (Girishkumar G., 2004;) entre las que se pueden mencionar un diámetro pequeño con gran longitud, una estructura electrónica única, la cual le permite comportarse como metal o como semiconductor dependiendo del diámetro y orientación, una alta densidad de corriente debida a los electrones deslocalizados, los espacios internos en los nanotubos, así como alta resistencia mecánica y estabilidad química (Tanaka K., 1999).

2.3.2.2 Nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón fueron descubiertos en 1991 por Iijima, y desde su descubrimiento han sido investigados por numerosos grupos de investigación (Collins P., 2000; Atkinson K., 2001; Zhibin H., 2004; Hu Ch., 2005). Los nanotubos de acuerdo a su estructura se han dividido en dos grupos: nanotubos de pared simple o monocapas SWNT (por sus siglas en inglés Single Walled Nanotubes) y nanotubos de pared múltiple o multicapas MWNT (por sus siglas en inglés Multi Walled Nanotubes).

Los nanotubos de pared simple se pueden considerar como una lámina de grafito enrollada, la estructura de la hoja de grafito puede tener tres diferentes acomodos o quiralidad, las estructuras que forman se muestra en la figura 4.

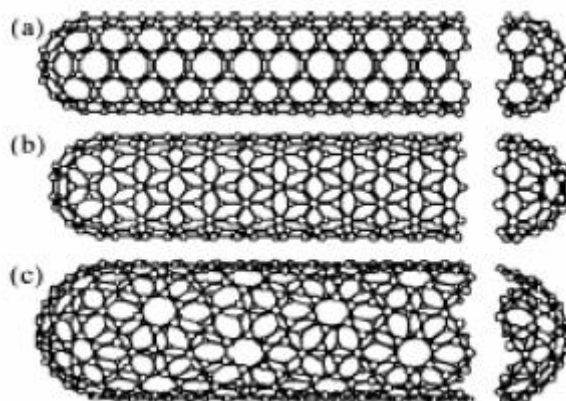


Figura 4 Configuración de la estructura de los nanotubos de carbón a) silla b) zigzag c) quiral (Veld M., 2003)

Los nanotubos pueden tener defectos, los cuales se deben a las deformaciones, como curvaturas y uniones en el nanotubo, que son formadas debido a que se reemplaza un hexágono con un heptágono o pentágono. Las deformaciones pueden ser hacia adentro o externas además de que sus propiedades eléctricas cambian seriamente por estas deformaciones. Otra clase de defectos es causada por las impurezas que se forman durante o después del proceso de crecimiento o síntesis de los nanotubos.

Los nanotubos de pared múltiple (MWNT) (ver Figura 6a y 6b) son un conjunto de varios nanotubos de pared simple concéntricos con diferentes diámetros. La longitud, diámetro y propiedades de los nanotubos de pared múltiple son diferentes a los de pared simple.

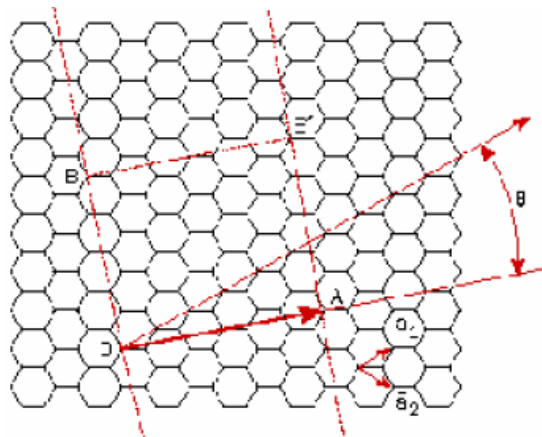
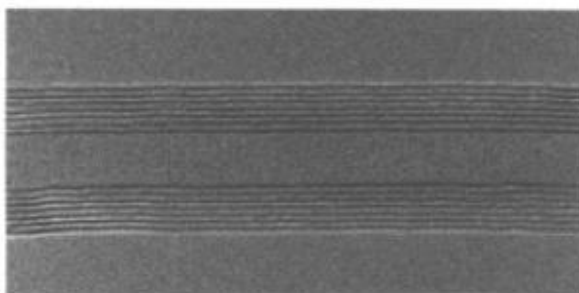


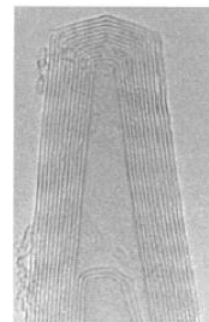
Figura 5 Vector formado para obtener la estructura del nanotubo (Dresselhaus M., 1996)

Los nanotubos pueden tener defectos, los cuales se deben a las deformaciones, como curvaturas y uniones en el nanotubo, que son formadas debido a que se reemplaza un hexágono con un heptágono o pentágono. Las deformaciones pueden ser hacia adentro o externas además de que sus propiedades eléctricas cambian seriamente por estas deformaciones. Otra clase de defectos es causada por las impurezas que se forman durante o después del proceso de crecimiento o síntesis de los nanotubos.

Los nanotubos de pared múltiple (MWNT) (ver Figura 6) son un conjunto de varios nanotubos de pared simple concéntricos con diferentes diámetros. La longitud, diámetro y propiedades de los nanotubos de pared múltiple son diferentes a los de pared simple.



a) Paredes de un nanotubo multipared



b) Tapa de un nanotubo multipared

Figura 6 Paredes y capas múltiples observadas en los nanotubos (Veld M., 2003)

La reactividad química de un nanotubo es comparable con la de una hoja de grafito realizada, como un resultado directo de la curvatura de la superficie del nanotubo. Dicha reactividad está directamente relacionada con el desajuste orbital de pi causado por una curvatura aumentada. Por lo tanto, existen dos tipos de reactividad química en el nanotubo, la de la pared del nanotubo y la de los extremos o tapas.

La conductividad eléctrica depende del tipo de vector quiral, los nanotubos con un diámetro pequeño se comportan como semiconductores o como un conductor metálico (Ajayan P., 2001). Las diferencias en la conductividad eléctrica en los nanotubos son causadas por el acomodo molecular en la estructura la cual cambia con el diámetro y el hueco interior (Avouris P., 2001). La resistencia a la conducción es determinada por aspectos cuánticos mecánicos y se demostró que es independiente de la longitud del nanotubo (Tans S., 1997).

Los nanotubos de carbón tienen un módulo de Young muy grande en su dirección axial. El nanotubo es muy flexible debido a la gran longitud. Por lo tanto, estos compuestos son potencialmente buenos para usos en materiales compuestos.

Los nanotubos de carbón generalmente son producidos principalmente por tres técnicas a saber: la descarga eléctrica de arco, la ablación por láser y la deposición química de vapor. Actualmente en la comunidad científica se investigan modos alternos que sean más económicos para producir estas estructuras. En la descarga eléctrica de arco, un vapor es creado por una descarga de arco entre dos electrodos de carbón con o sin catalizador. Los nanotubos crecen del vapor de carbón resultante. En la técnica de ablación por láser, un rayo láser de alta potencia afecta a un volumen de carbón en un depósito de gas (metano o monóxido de carbono). En este momento, la técnica produce una pequeña cantidad de nanotubos limpios, en el método de descarga de arco generalmente se producen grandes cantidades de material impuro. En general, la deposición de vapor química (CVD) produce nanotubos de pared múltiple o nanotubos de pared simple de mala calidad. Sin embargo con este método es muy fácil su producción en grandes volúmenes por lo que favorece la producción comercial (VeldM., 2003).

Un problema que se tiene con los nanotubos que se producen es que llevan muchas impurezas, estas son principalmente el carbón amorfo, el catalizador metálico y pequeños fullerenos (figura 7). Estas impurezas interfieren la mayoría de las propiedades deseadas de los nanotubos, por lo que se requiere un material tan puro como sea posible sin cambiarlo. Las técnicas comunes para la limpieza usan la oxidación fuerte y el reflujado de ácido, estas técnicas tienen un efecto sobre la estructura de los tubos (Veld M., 2003).

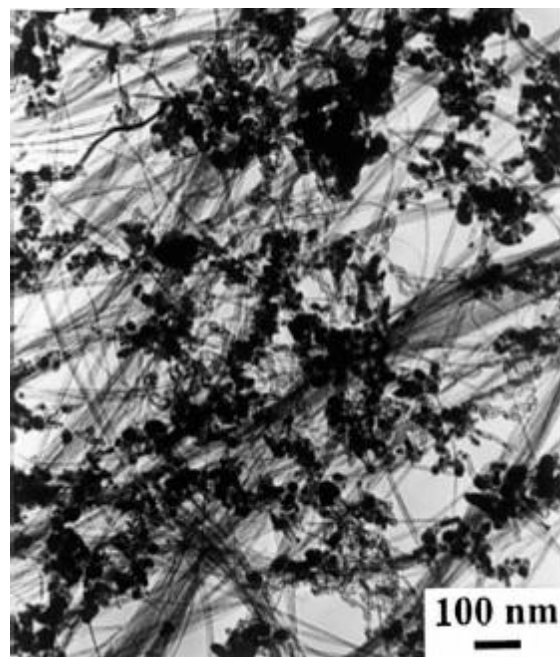


Figura 7 Micrografía del microscopio electrónico de transmisión de nanotubos con impurezas (Hou P., 2002)

2.3.2.3 Nanotubos de carbón aplicados en Celda de combustible de membrana de intercambio y Celda de combustible de metanol directo.

Un material innovador recientemente utilizado como soporte son los nanotubos de carbón (Guo D., 2006; King-Tsai J., 2006; Han K., 2004; Zhibin H., 2004; Ocampo A., 2006, Wenzhen Li, 2004). A este respecto, estudios previos han mostrado que los catalizadores soportados en nanotubos exhiben mayores eficiencias que los catalizadores tradicionales como Vulcan XC-72. Ambos catalizadores sintetizados y evaluados en las mismas condiciones (Li W., 2002; Li W., 2003), especialmente en el cátodo donde la reacción de reducción del oxígeno es limitativa, pues se sabe que el tamaño de partícula y la distribución de los catalizadores de platino base carbón son pieza clave en esta reacción de reducción del oxígeno. Son muchas las características que hacen de los nanotubos un soporte catalítico adecuado, (Girishkumar G., 2004;) entre las que se pueden mencionar un diámetro pequeño con gran longitud, una estructura electrónica única, la cual le permite comportarse como metal o como semiconductor dependiendo del diámetro y orientación, una alta densidad de corriente debida a los electrones deslocalizados, los espacios internos en los nanotubos, así como alta resistencia mecánica y estabilidad química (Tanaka K., 1999).

3 Caracterización de Catalizadores

3.1 Caracterización de fisicoquímica de los catalizadores

La caracterización de los materiales es un recurso analítico básico en la síntesis de nuevos catalizadores, siendo importante conocer la mayor información posible en cuanto a propiedades y características específicas de los nuevos materiales, que nos ayuden a dilucidar el posible desempeño así como los mecanismos de reacción de éstos, mediante el conocimiento de su morfología, composición química, etc.

Algunas de las técnicas utilizadas para realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales fueron análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopia de RAMAN, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica utilizando microscopio electrónico de barrido (MEB) y microscopio electrónico de transmisión (MET) ambos microscopios acoplados a un sistema de análisis de rayos X de energía dispersiva (XED).

3.2 Caracterización Electroquímica

3.2.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas (Kissinger P., 1983). Esta técnica ha tenido un gran impulso en todos los campos de la química como medio para el estudio de reacciones de oxidoreducción. Además, la voltametría cíclica es la técnica electroanalítica típica para el estudio de mecanismos de reacción, ya que la descripción matemática del fundamento de la técnica nos permite determinar parámetros de la cinética de las reacciones (Horwood E., 1990).

Las técnicas de voltametría cíclica fueron realizadas por primera vez por Matheson y Nicols en 1938 y su descripción teórica se hizo 10 años después por Randles y Sevčik. (MacDonald D., 1977). Esta técnica electroanalítica ha demostrado ser la mejor para la medición de los cambios de potencial en un electrodo de trabajo para un sistema metal-solución. La técnica utiliza tres electrodos inmersos en un electrolito, de forma general durante una voltametría cíclica, un voltaje variable pasa desde el electrodo de trabajo al electrodo auxiliar; todos los cambios en la corriente son medidos mediante el electrodo de referencia.

Como se menciona en el párrafo anterior, esta técnica utiliza la medición con tres electrodos: *Electrodo de trabajo*, en el cual se encuentra el material por analizar; *Electrodo de referencia*, un electrodo reversible con una lectura reproducible y un potencial estable; *Electrodo auxiliar*, cuya función es la de completar el circuito electroquímico, con el único requisito de ser un área mayor al electrodo de trabajo, para no limitar la reacción.

Un electrodo de referencia comercial típico consiste de un sistema formado por un pequeño compartimiento en el que se encuentra un electrolito, el cual está conectado a la celda mediante un material poroso. La posición de éste en la celda debe ajustarse a dos requerimientos contradictorios: que el electrodo de referencia esté lo más alejado posible del electrodo de trabajo, para reducir el efecto de la contaminación

entre el electrodo de trabajo y el de referencia; que el electrodo de referencia esté lo más cerca del electrodo de trabajo, para reducir la caída de potencial debido a la resistencia de la solución. El potencial del electrodo de referencia en todo el capilar se considera cero (Gileadi E., 1993).

A partir de una gráfica de voltametría cíclica o Voltamograma se puede identificar e interpretar si la reacción que se analiza en el sistema es reversible, irreversible o cuasireversible. Sin embargo el objetivo principal de la voltametría cíclica en las celdas de combustible de membrana de intercambio es conocer el área electroquímicamente activa del catalizador. La técnica de voltametría cíclica se utiliza como un control de calidad para los catalizadores de platino disperso en un material de soporte; así como en ensamblajes membrana electrodo en las celdas de combustible.

La técnica de voltametría cíclica consiste en un ciclo de barrido de voltaje. Todo el barrido se realiza a una misma velocidad (mV/s) esto como se muestra en la Figura 8.

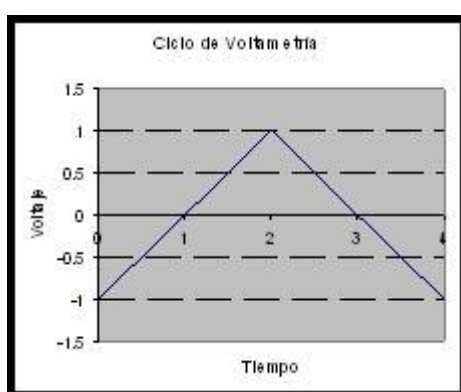


Figura 8 Ciclo de Voltaje en una Voltametría Cíclica

El ciclo de barrido de la voltametría cíclica va desde un voltaje mínimo hasta un voltaje máximo y regresando hacia el voltaje inicial, realizando uno o varios ciclos, como muestra en la Figura 9.

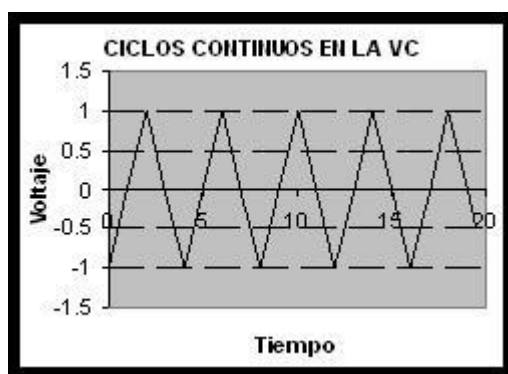
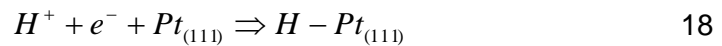


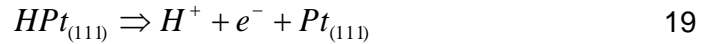
Figura 9 Varios Ciclos de Barrido en una Voltametría Cíclica

Durante la voltametría cíclica se busca la respuesta de corriente, es decir se realiza un barrido de potencial y se observa la polarización de la interfase del material adsorbiendo una corriente que es dependiente de la concentración de los reactantes (catalizador en el electrodo y electrolito), ésta es medida y graficada, la respuesta esta en función del voltaje, la grafica que se produce es voltaje contra corriente (Koponen U., 2001).

El ejemplo para explicar la voltametría cíclica es la reacción de adsorción del hidrógeno sobre la superficie del platino. Este par presenta las siguientes reacciones: El H^+ se reduce durante el barrido de incremento de voltaje:



Durante el barrido de decremento de voltaje, el HPt se oxida:



La Figura 10 representa ambas reacciones:

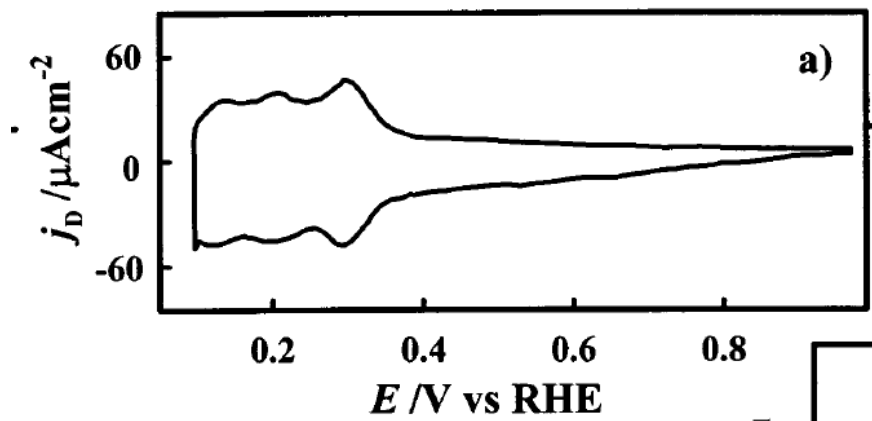


Figura 10 Voltametría Cíclica de una Reacción reversible de Pt (111) en $HClO_4$ 0.5M (Stamenkovic V., 2001)

Esta gráfica representa una reacción reversible, debido a que el voltaje en ambos picos es el mismo, este comportamiento se debe a que existe una relación entre el voltaje y las especies existentes, explicado por la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{H^+}{H_{ads}} \right) \quad 20$$

Por otro lado una reacción irreversible de adsorción y envenenamiento de platino y metanol da lugar a una gráfica como la que se muestra en la Figura 11, las líneas van cerrando cada vez más la figura, estas áreas disminuyen ya que la cantidad de platino disminuye debido a un envenenamiento, por lo que la interfase disminuye su polarización, cambiando a una interfase cada vez mas no polarizable.

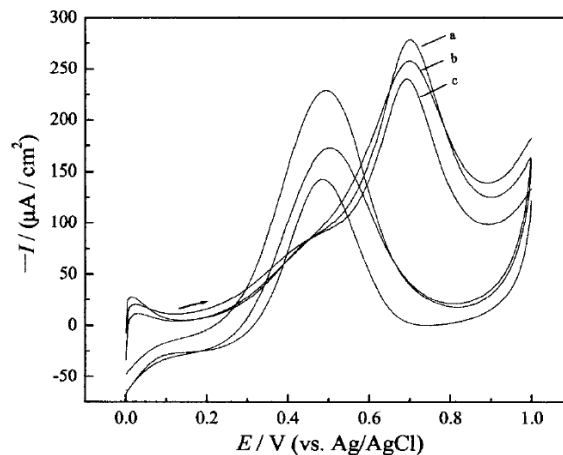


Figura 11 Voltamograma de una reacción irreversible (Ping H., 2005)

Los voltamogramas generan picos localizados a un cierto voltaje o potencial; que es un indicativo de la energía relativa de adsorción; el cual es específico para cada adsorbente y el ión adsorbido, los voltamogramas también dan información acerca de algunos detalles del proceso de adsorción sobre la superficie del electrodo. En la reacción de un ión sobre la superficie de un metal, hay influencia de sus caras cristalográficas en la interacción metal-ion y esta se refleja en los voltamogramas (Arvia A., 1990).

Debido a que en este trabajo se utiliza el platino como catalizador principal se presenta el voltamograma de este metal obtenido de la literatura (Arvia A., 1990), el voltamograma de la figura 12 representa un platino policristalino donde hay 4 zonas de interés, las cuales se marcan como I, II, III y IV. La reacción que se da en la zona I es una desorción de iones H^+ en la superficie de platino; en la zona II se da la adsorción de los iones H^+ y en donde cada uno de los picos es el reflejo de una cara cristalográfica del platino. En la zonas III y IV se da la adsorción y desorción de especies O sobre la superficie del platino. El voltamograma presentado es graficado contra el electrodo normal de hidrógeno, en un electrolito 0.5M de ácido sulfúrico.

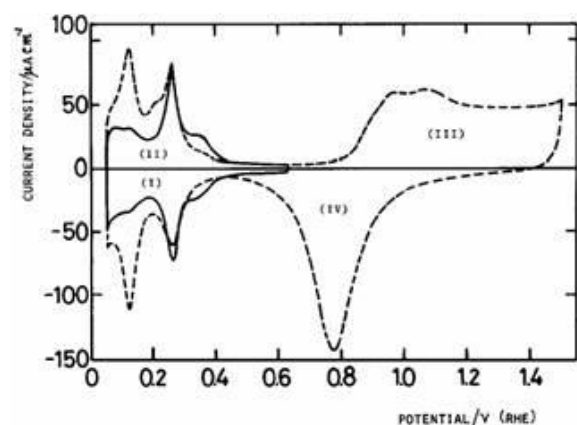


Figura 12 Voltamograma del platino policristalino a 50mV/s (J O´M Bockris, 1993)

Los protones en el electrolito reaccionan con la corriente esto da lugar a la polarización de la interfase, adsorbiendo H^+ (zona II de la figura 12) Ecuación 21. Los átomos de hidrógeno como intermediarios se estabilizan por adsorción.



Es decir la reacción implica un arreglo químico que se forma entre el átomo de hidrógeno y la superficie del átomo de metal, Ecuación 22, el potencial reversible de la reacción depende de la diferencia de energética del arreglo químico de superficie.



Para obtener el área activa del catalizador en el electrodo de trabajo analizado, se considera la ecuación de la carga eléctrica en un sistema electroquímico ideal, tenemos que es la integración de la corriente con respecto al tiempo:

$$Q = \int_0^t I dt \quad 23$$

Donde:

Q = Carga eléctrica

I = Corriente eléctrica

dt = Diferencial de tiempo

Por otro lado tenemos que el potencial en el electrodo de trabajo al tiempo t , esta determinado, de acuerdo a las condiciones experimentales impuestas:

$$E = E_i + vt \quad 24$$

Donde:

E = Potencial en el electrodo

E_i = Potencial inicial en el electrodo

v = Velocidad de barrido

t = Tiempo

Y considerando que la velocidad del barrido durante la voltametría cíclica esta dada como el diferencial del potencial del voltaje con respecto al tiempo.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad 25$$

Sustituyendo y resolviendo la Ecuación 22 donde $E = E_i$ a tiempo 0; y $E = E_f$ a tiempo 0, tenemos:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} I dE \quad 26$$

En donde la integral representa el área bajo la curva en una gráfica de voltaje contra corriente, tal es el caso de la voltametría cíclica. Así tenemos que la carga eléctrica esta determinada por el área bajo la curva y la velocidad de barrido.

$$Q = \frac{A}{v} \quad 27$$

La Ecuación 28 es utilizada para la obtención del área activa donde Q es la carga obtenida de la integración de la curva en mC , μ_{Pt} es la carga necesaria que requiere 1

cm² de platino para adsorber una molécula de H₂ siendo su valor 0.21 mC/cm² (Kinoshita K. 1977) y L es la carga en mg de platino en el electrodo

$$AEQA = \frac{Q}{\mu_{Pt}L} \quad 28$$

Donde:

- AEQA = Área electroquímicamente activa
- Q = Carga obtenida a partir de la integración de la curva
- μ_{Pt} = Carga requerida para oxidar una molécula de hidrógeno sobre la superficie de platino 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.
- L = Carga de platino en el electrodo

3.2.2 Voltametría Lineal con disco rotatorio

La voltametría lineal es un barrido o cambio de voltaje a velocidad constante, exactamente igual que la voltametría cíclica pero el barrido se realiza en una sola dirección. El análisis de voltametría lineal se realizó buscando la cinética del electrodo o transferencia de carga. La figura 13 muestra la gráfica del potencial aplicado entre 2 electrodos en solución, donde I es el flujo de corriente en el circuito. La parte a de la figura 13 representa la dependencia de la corriente sobre el potencial, donde el proceso es controlado por la cinética de la reacción. La parte b de la figura 13 es el inicio del dominio del transporte de masa sobre la reacción.

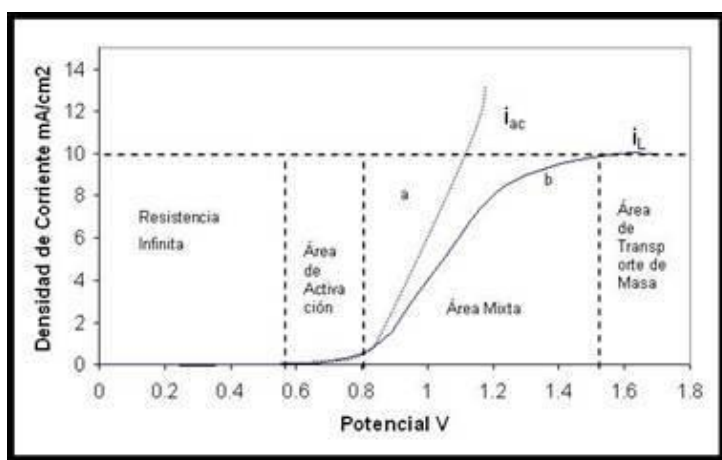


Figura 13 Gráfica de I vs E de la electrolysis de una solución de KI en H₂SO₄

La cinética del electrodo es la transición de la conducción electrónica a conducción iónica y los fenómenos asociados a este proceso. La transición de un modo de conducción a otro requiere la transferencia de carga a través de interfases, la transición es controlada por las propiedades catalíticas de superficie, la quimiadsorción de especies, la concentración, la naturaleza de las especies reaccionantes y otros parámetros de control de una reacción química heterogénea.

El potencial tiene un papel importante en la reacción ya que la transferencia de carga puede ser acelerada por la aplicación de un potencial o voltaje.

3.2.2.1 Transporte de Masa

La transferencia de carga aumenta con el incremento de potencial, pero la carga sólo se transfiere a una muy corta distancia de la superficie (en el orden de 0.5 nm), por lo que se requiere otro proceso para acercar las especies reactivas a la superficie activa, así como remover las especies formadas, este proceso es llamado transporte de masa.

El transporte de masa y la transferencia de carga son dos procesos consecutivos, el más lento es el que determina la velocidad de intercambio en la reacción. Cuando el potencial es bajo, la transferencia de carga es lenta y el transporte de masa puede ser despreciado. Cuando el potencial es alto, la transferencia de carga es rápida y el transporte de masa es lento, por lo que la velocidad de la reacción es determinada por el coeficiente de difusión de las especies reactivas. En esta parte del proceso la corriente es independiente del potencial, a esta corriente se le conoce como corriente límite i_L .

La corriente experimental obtenida (i) esta formada de una relación entre la corriente límite i_L y la corriente de transferencia de carga i_{ac} .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{ac}} + \frac{1}{i_L} \quad 29$$

La corriente límite puede definirse como:

$$i_L = nFDC^0 / \delta \quad 30$$

Donde:

nF = Transferencia de carga por mol (C/mol)

D = Coeficiente de difusión

C^0 = Concentración

δ = Espesor de la línea de difusión.

Para un proceso controlado por la difusión, δ es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo como se muestra en la Ecuación 31:

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \quad 31$$

El concepto de espesor de la línea de difusión se aplica cuando el transporte de masa es por convección.

3.2.2.2 Electrodo de Disco Rotatorio

Hay varias formas de mezclado para incrementar la velocidad del transporte de masa. Una de los mejores métodos para obtener un transporte de masa eficiente y de una manera reproducible es el uso del electrodo de disco rotatorio (RDE por sus siglas en inglés Rotating Disc Electrode). El electrodo de disco rotatorio consiste en un cilindro de metal embebido en un cilindro de plástico (ejemplo Teflón).

El manejo del flujo de la solución es una de las características más importantes del RDE manejando un flujo laminar. En hidrodinámica la transición de flujo laminar a turbulento es caracterizado por el número de Reynolds Re que se obtiene del producto

de la velocidad v , por una longitud característica y dividida entre la viscosidad cinemática.

$$Re = v \cdot l / \nu \quad 32$$

La velocidad y la longitud son definidas para diferentes geometrías. En el RDE la velocidad v es la velocidad lineal en el extremo del disco y esta dada por $v=wr$ donde w es la velocidad angular expresada en rad/s la longitud es r y el número de Reynolds crítico es 1×10^5 . Por lo tanto la condición para un flujo laminar es:

$$Re = (w \cdot r)r / \nu = wr^2 / \nu < 1 \times 10^5 \quad 33$$

Para un radio típico de 0.3cm W es menor de 1×10^4 rad/s que corresponde a una velocidad de rotación de 1×10^5 rpm. Si la superficie es rugosa, el número de Reynolds crítico es menor. Por esto la velocidad máxima de operación del RDE es de 1×10^4 rpm, el límite inferior de rotación es determinado por los requerimientos del experimento, en la práctica se utiliza una rotación de 400 rpm, que puede extenderse a 100 rpm bajo condiciones controladas cuidadosamente.

Si el flujo es laminar entonces es posible calcular el transporte de masa. La Ecuación 34 de la densidad de corriente desarrollada por Levich es:

$$i_L = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}w^{1/2}C^0 \quad 34$$

La velocidad angular en esta ecuación es en rad/s que se puede reescribir como:

$$i_L = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}w^{1/2}C^0 \quad 35$$

Donde w se encuentra en rpm comparando esta ecuación con la Ecuación 22 se obtiene el espesor de la línea de difusión:

$$\delta = 5D^{1/3}\nu^{1/6}w^{-1/2} \quad 36$$

El RDE tiene un efecto sobre el transporte de masa en dirección perpendicular al plano. Esto porque el disco arrastra la solución cercana a la superficie dándole un momentum en dirección tangencial, por lo que la solución cercana a la superficie es expulsada y reemplazada por más solución en movimiento, como se muestra en la Figura 14.

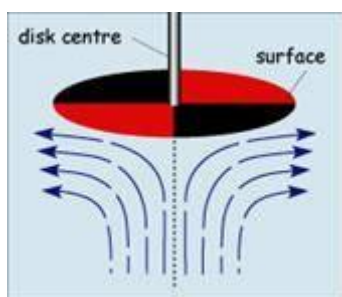


Figura 14 Perfil del Flujo en la superficie del RDE

Si el transporte de masa es controlado la corriente observada cumple con la Ecuación 36 donde i_L es proporcionado por $w^{1/2}$ se puede reescribir como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{ac}} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad 37$$

Donde el valor de B se obtiene de:

$$i_L = 0.2nFD^{2/3} \nu^{-1/6} w^{1/2} C^0 = Bw^{1/2} \quad 38$$

Debido a que B es constante para los experimentos, se puede obtener después de realizar varios experimentos a diferentes velocidades, las diferentes densidades de corrientes a un potencial en la zona de difusión se grafican contra la raíz de las diferentes velocidades $w^{1/2}$ utilizadas figura 15. Esta gráfica es conocida como gráfica de Koutechy-Levich (Maillard F., 2002).

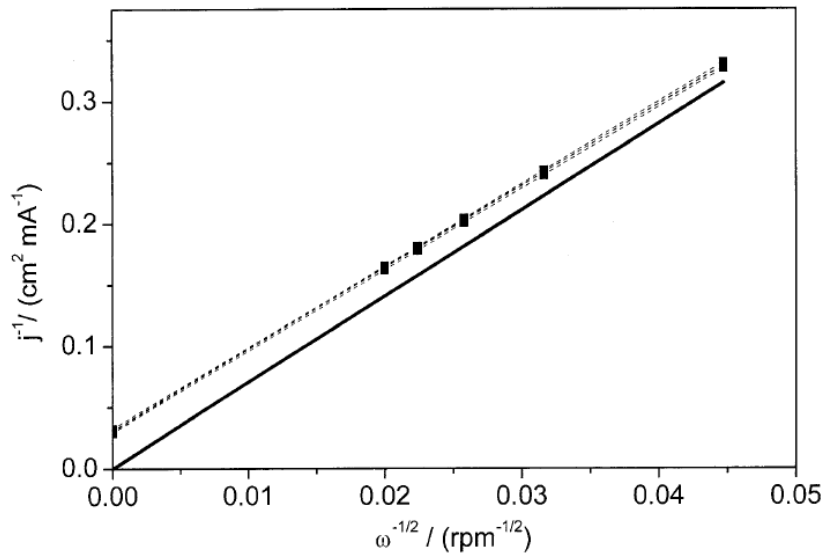


Figura 15 Gráfica de Koutechy-Levich de un catalizador de platino sobre carbón E-TEK (Maillard F., 2002)

Por lo tanto se puede obtener la i_L de acuerdo a la ecuación 30, obtenida la densidad de corriente límite se obtiene la i_{ac} de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_{ac} = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \quad 39$$

La i_{ac} se obtiene de cada una de las i observadas graficándolas y obteniendo la pendiente de Tafel de la grafica.

Tafel, en 1905 estableció empíricamente que la diferencia de potencial a través de una interfase, en la que se está produciendo una reacción electroquímica, varía con el logaritmo de la densidad de corriente. La ecuación que dedujo Tafel es:

$$\eta = a + b \log i \quad 40$$

Donde:

η se le conoce como *sobrepotencial* y se le define como

41

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$$

Es decir, η es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación a partir de su valor de equilibrio original, i es la densidad de corriente neta y a y b son constantes donde:

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad 42$$

$$a \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad 43$$

La conducta lineal de Tafel se observa solamente cuando las velocidades de las reacciones sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metalelectrolito.

La interpretación de la pendiente obtenida, es que a mayor valor, se aumenta la velocidad de la reacción por lo tanto es mejor un valor grande que uno pequeño, los valores del platino para la reacción de reducción del oxígeno se reportan entre los 120 y 85mV/dec.

4 Objetivo General

Desarrollar catalizadores de platino, platino-rutenio soportados sobre nanotubos de carbón para su aplicación en celdas de combustible, utilizando como sales precursoras hexacloroplatinato de amonio y hexaclororutenato de amonio.

4.1 *Objetivos específicos*

- Obtener un método de limpieza o purificación para ser utilizado en los nanotubos sintetizados que se utilizaran de soporte del catalizador.
- Obtención de un método de síntesis para depositar platino sobre los nanotubos de carbón con una carga de 10%.
- Obtención del método para el depósito de platino y rutenio sobre las paredes de los nanotubos de carbón con una carga del 10%.
- Determinar el efecto de los nanotubos sobre la reacción de reducción del oxígeno mediante la comparación de la reacción de un material comercial soportado sobre carbón vulcan.

5 Hipótesis de Investigación

- El cambio de soporte en el catalizador utilizado en las celdas de combustibles de carbón por nanotubos disminuye la energía de activación de la reacción de reducción de oxígeno observando esto en la pendiente de Tafel teniendo una mayor pendiente. Haciendo más eficiente la reacción en la celda de combustible.

6 Materiales y Métodos

6.1 Síntesis de nanotubos

Los nanotubos utilizados para la síntesis del catalizador fueron producidos en el laboratorio de Catálisis II del Centro de Investigación en Materiales Avanzados mediante un método de atomización pirolítica previamente desarrollado (Aguilar-Elguezabal W., 2006). La producción de nanotubos se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

Reactivos

0.93g de ferroceno

10ml de tolueno

Se disuelven los 0.93g de ferroceno en 25ml de tolueno. Se inserta un tubo vycor dentro de un horno y se calienta a 1173K en atmósfera inerte (Argón) con un flujo de 5L/min. Se mantiene el sistema en estas condiciones por 15min. Se inicia el bombeo de la solución de ferroceno y tolueno mediante una bomba peristáltica hacia un nebulizador instalado a la entrada del tubo vycor. En este último se atomiza la solución y se arrastra por medio del flujo de Argón hacia el interior del tubo, donde crecen los nanotubos. Después de introducirse la solución se mantienen las condiciones de temperatura y flujo de Argón por 20 minutos, para luego dejar enfriar a temperatura ambiente el sistema. La figura 16 muestra el montaje del horno para la producción de nanotubos por este procedimiento. Al enfriarse el sistema se desmonta y se saca el tubo vycor, el cual se corta para extraer del interior los nanotubos mediante un lacerado de las paredes.

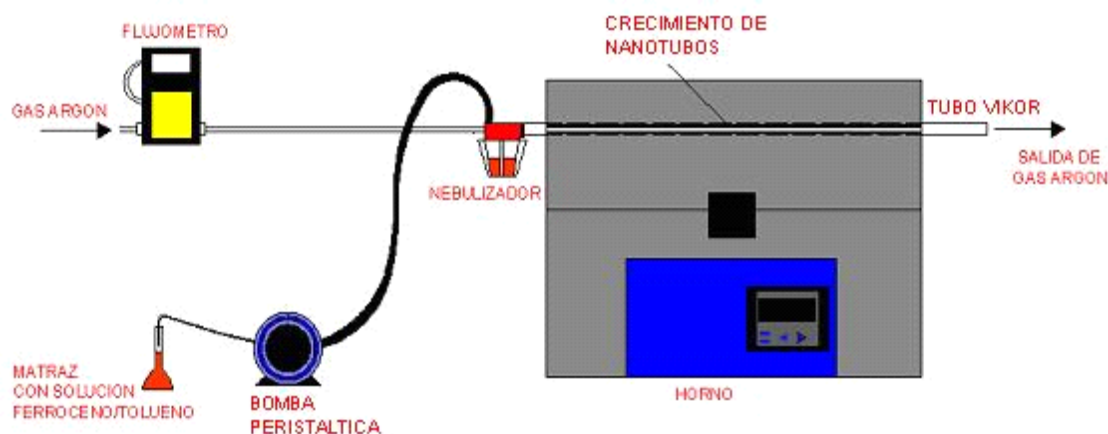


Figura 16 Diagrama del Horno para síntesis de nanotubos de carbón.

6.2 Limpieza o purificación de nanotubos

El conglomerado de nanotubos producidos mediante el método de atomización pirolítica, no sólo contiene nanotubos, también hay otras partículas como carbón amorfo, fullerenos y fierro del catalizador (Koshio M., 2001; Moon J., 2001). Este material adicional a los nanotubos es considerado como material indeseable o impurezas de los nanotubos. Para el caso de la presente investigación se consideró especialmente al fierro como la principal impureza, haciendo necesario limpiar los nanotubos; sin embargo la naturaleza heterogénea de las impurezas hace complicada la limpieza de los nanotubos (Satishkumar B., 2002).

El proceso de limpieza de los nanotubos se ha realizado de diferentes formas de acuerdo a la literatura revisada (Chiang I., 2001; Ya-Qiong Y., 2005; Li F., 2000; Holzinger M., 2000). El procedimiento de limpieza inicia con una oxidación mediante ácidos (Lordi V., 2001), peróxido de hidrógeno (Kataura H., 2001) ó con transferencia de calor en una corriente de aire (Chiang I., 2001). Luego de la oxidación, se hace una extracción con ácido clorhídrico (Pengxiang H., 2001; Kataura H., 2001; Li F., 2000) ó nítrico (Holzinger M., 2000). Para realizar el depósito de partículas de catalizador sobre las paredes de los nanotubos, éstos son oxidados con H_2SO_4 y HNO_3 (Wang X., 2001), o bien, la combinación de ambos ácidos.

Para realizar la limpieza de los nanotubos de carbón en el presente trabajo, se inició con una oxidación para la eliminación del carbón amorfo así como para abrir los extremos de los nanotubos. Para ello se utilizó como oxidante al peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La relación de nanotubos- H_2O_2 escogida fue de 2mg-1ml. Para realizar la extracción ácida del fierro se evaluaron 2 diferentes ácidos, los cuales fueron ácido clorhídrico y ácido nítrico, realizándose así mismo una evaluación de los nanotubos obtenidos de cada limpieza, pararon el propósito de conocer cuál ácido proporciona las mejores características a los nanotubos para la aplicación requerida. El procedimiento seguido para la limpieza de los nanotubos fue el siguiente.

Reactivos

200 mg de nanotubos

100 ml de H_2O_2 al 30%

100 ml de HNO_3 al 68%

Agua Tridestilada

Filtro de papel número 42

Se disuelven 200 mg de nanotubos en 100 ml de solución H_2O_2 en agitación con ultrasonido por 60min. Enseguida la solución se coloca en reflujo por 2 horas y media, luego se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. El filtro se lava varias veces con agua tridestilada. El filtrado obtenido se disuelve en 100 ml de HNO_3 mediante agitación con ultrasonido por 30min; después se coloca en reflujo por 24 horas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se diluye con 100 ml de agua tridestilada y se filtra. El filtrado se lava varias veces hasta lograr un pH neutro. El filtro se deja secar por 48 h a temperatura ambiente, se extrae del filtro el material y se seca a 393 K por 2 h.

La muestra se identifica como HNCNT.

El segundo procedimiento de limpieza utilizado es igual que el anterior cambiando solamente el HNO_3 por HCl, la muestra obtenida de este procedimiento se identifica como HCICNT.

6.3 Síntesis de Catalizador de platino

El Catalizador fue sintetizado utilizando el método de impregnación en solución acuosa, la carga del catalizador a sintetizar fue del 10% de platino sobre nanotubos de carbón, los cuales fueron sintetizados y lavados previamente, el método de limpieza elegido fue utilizando peróxido de hidrógeno y ácido nítrico.

Para la síntesis del catalizador de platino se utilizó como precursor hexacloroplatinato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (el cual llamaremos AHCP por sus siglas en inglés Ammonium Hexacloroplatinate), que ya ha sido utilizado en trabajos anteriores (Verde-Gomez Y., 2005), como precursor de platino y soportado sobre carbón. Las condiciones para la síntesis fueron obtenidas de experimentos previos. El método obtenido para la síntesis es el siguiente:

Reactivos

100 mg de nanotubos de carbón limpios

27 mg de AHCP

50ml de H_2O_2 al 5%

Se disuelven los nanotubos y el AHCP por separado en 25ml de H_2O_2 al 5% cada uno en ultrasonido por 15 minutos. Las dos soluciones obtenidas se mezclan y se agitan en ultrasonido por 15 minutos. A continuación se coloca la solución en reflujo por 12 horas, y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, para luego filtrarse en un filtro de papel número 41. El filtro se lava con agua tridestilada varias veces, y se seca a temperatura ambiente por 48 horas. Se retira el material del filtro y se coloca en crisoles alargados de porcelana para secarse por 2 horas a 393 K.

Después de haberse secado el material, se realiza la reacción de reducción del platino en un horno tubular a 620 K, el equipo utilizado se muestra en la figura 17. Se mantuvo una atmósfera de argón por 2 horas; transcurrido este tiempo y manteniendo constante la temperatura, se cambia la atmósfera a hidrogeno-nitrógeno 10-90 % v/v y se mantiene por 4 horas más. El flujo de gas en ambos casos fue de 50 ml/min.

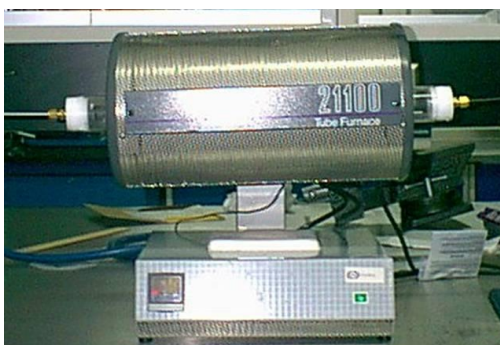


Figura 17 Horno tubular para reducción del electrocatalizador

El catalizador obtenido de este procedimiento se identifica como *Pt10*.

6.4 Síntesis de platino-rutenio sobre nanotubos

La síntesis del catalizador de platino - rutenio soportado en nanotubos de carbón se realizó para obtener varias relaciones de dichos metales depositados en el soporte mediante dos diferentes métodos de síntesis. Los nanotubos fueron lavados previamente con H_2O_2 y HNO_3 .

Las condiciones experimentales se obtuvieron del método de síntesis anterior, sólo se adicionó el precursor de rutenio. Un primer método se llevó a cabo disolviendo e impregnando de forma simultánea las dos sales en el soporte este método se identifica como adición simultánea, el segundo método se efectuó mediante la impregnación de las sales, en etapas diferenciadas, primero el platino y después el rutenio. Este cambio de método fue debido a que se identificó que el rutenio compite fuertemente por los sitios de anclaje en el soporte, impidiendo la impregnación del platino en la cantidad en peso deseada, este fue identificado como método de adición por separado.

6.4.1 Método de adición simultánea

Se utilizó como precursor AHCP para el platino mientras que como precursor del rutenio se usa el hexaclororutenato de amonio $(NH_4)_2RuCl_6$ (al que llamaremos AHCR Ammonium Hexaclororutamate). El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

Reactivos

100 mg de nanotubos de carbón limpios
50 ml de H_2O_2 al 5%
27 mg de AHCP
29 mg de AHCR

Se disuelven los nanotubos de carbón con 25ml de H_2O_2 en ultrasonido por 15 minutos. Las sales AHCP y AHCR son disueltas con 25ml de H_2O_2 en ultrasonido por 15 minutos. Las dos soluciones obtenidas de nanotubos y de precursores se mezclan y se agitan en ultrasonido por 15 minutos. Enseguida se coloca la nueva solución en reflujo por 12 horas, y posteriormente se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, para luego filtrarse en un filtro de papel número 41. El filtro se lava con agua tridestilada varias veces, y se seca a temperatura ambiente por 48 horas. Finalmente, se retira el material del filtro y se coloca en cápsulas de porcelana, para secarse por 2 horas a 393 K.

Después de secarse el material, se procede a su reducción en un horno tubular a 620K, manteniendo una atmósfera de Argón por 2 horas. Transcurrido este lapso de tiempo y manteniendo la temperatura constante, se cambia la atmósfera a Hidrogeno-Nitrógeno 10-90 % v/v y se mantiene por 4 horas más. El flujo de gas para ambas atmósferas fue de 50 ml/min.

Este material es identificado como SPtRu 1:1.

Para los siguientes materiales se utilizó el mismo procedimiento únicamente cambiando la cantidad de AHCR por 14mg y 10mg, identificándose los materiales como SPtRu 2:1 y SPtRu 3:1 respectivamente. La nomenclatura se le da de acuerdo a lo siguiente; la S indica el método utilizado que en este caso es simultánea la adición de sales, la identificación de los materiales con PtRu1:1 indica los metales del catalizador y los números la relación teórica que se desea obtener.

6.4.2 Método de adición por separado

Al igual que el método anterior, los precursores utilizados fueron AHCP y AHCR. Este método fue realizado para conseguir cargas másicas controladas de platino y de rutenio depositadas en los nanotubos de carbón. El método se basa en el procedimiento realizado para el depósito de platino en los nanotubos, con la adición de una secuencia de etapas para impregnar posteriormente con rutenio a los nanotubos de carbón con platino. El procedimiento se identificó como método de adición por separado y fue realizado de acuerdo a los siguientes pasos.

Reactivos

100 mg de nanotubos limpios
50 ml de H₂O₂ al 5%
27 mg de AHCP
29 mg de AHCR
Agua Tridestilada

Se disuelven los nanotubos con 25ml de solución de H₂O₂ en ultrasonido por 15 minutos. El AHCP es disuelto por aparte con 25 ml de solución de H₂O₂ en ultrasonido por 15 minutos. Las dos soluciones obtenidas de los nanotubos y de la sal precursora se mezclan y se agitan en ultrasonido por 15 minutos. Posteriormente la mezcla se coloca en reflujo por 12 horas, enseguida se deja enfriar la solución a temperatura ambiente, para luego filtrarse en un filtro de papel número 41. El filtro se lava con agua tridestilada varias veces, el filtrado se disuelve en 25 ml de agua tridestilada en ultrasonido por 15 minutos. En un recipiente aparte el AHCR se disolvió en 25 ml de agua tridestilada por 15 minutos en ultrasonido. A continuación se mezcla el Pt/CNT obtenido previamente con la solución que contiene AHCR. La nueva mezcla se agita en ultrasonido por 15 minutos, y posteriormente se coloca en reflujo por 12 horas. Después se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El filtro se seca a temperatura ambiente por 48 horas, se retira el material del filtro y se coloca en crisoles de porcelana para secarse por 2 horas a 393 K.

Después de haberse secado el material, se realiza la reducción en un horno tubular a 620 K. Se mantuvo primero una atmósfera de Argón por 2 horas. Transcurrido este tiempo y manteniendo la temperatura constante, se cambia la atmósfera a hidrogeno-nitrógeno 10-90 % v/v y se mantiene por 4 horas más. El flujo de gas para ambas atmósferas fue de 50 ml/min.

El material es identificado como APtRu 1:1

Mediante este método fueron sintetizados dos materiales más, la cantidad de AHCP fue de 24mg para ambos mientras que la del AHCR fue de 57mg y 75mg, respectivamente. Estos dos materiales se identificaron como APtRu 1:2 y APtRu 1:3.

7 Caracterización

La caracterización del material se realizó físico-químicamente y electro-químicamente. La caracterización físicoquímica se realizó utilizando análisis de microscopio electrónico de barrido, microscopio electrónico de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia de Raman y termogravimetría. La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando las técnicas de voltametría cíclica y voltametría lineal.

7.1 Microscopia electrónica

El análisis en el microscopio electrónico de Barrido (MEB), fue utilizado para ver las estructuras de los nanotubos de carbón para observar la existencia de aglomerados de los metales, afectando la dispersión de estos conforme a las diferentes metodologías de depósito realizadas. El análisis de microscopio de barrido se utilizó en conjunto con la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (XED) para conocer los porcentajes de los diferentes elementos en las diferentes muestras. El microscopio utilizado para este análisis fue un JOEL Modelo JSM-5800LV acoplado a un analizador XED Modelo Dxprime. La preparación de la muestra a analizar es sencilla; se toma aleatoriamente 1 mg de una muestra de material y se coloca sobre pequeñas cintas de cobre, las cuales se adhieren a un portamuestras de acero inoxidable. El porcentaje reportado de los análisis de XED es el promedio de varios análisis realizados sobre diferentes áreas de la muestra.

El estudio realizado al material mediante el microscopio electrónico de transmisión requirió la preparación de una tinta del material la cual se deposita sobre un portamuestra. La preparación de la tinta se realizó tomando una muestra de aproximadamente 0.1mg de material la cual se disuelve en 5ml de Acetona. Se agita la solución en ultrasonido por 10 minutos, se toma una pequeña alícuota de la tinta formada y se deposita en porta muestras de carbón-cobre. La tinta entonces se seca mediante una lámpara con foco de tungsteno. El análisis se realizó utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips modelo CM-200, obtenidas las imágenes se les realizó un análisis mediante el software de demostración DigitalMicrograph para la obtención de la distribución de los tamaños de partícula.

7.2 Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de Rayos X (DRX) se utilizó para conocer la estructura formada y tamaño de los cristales obtenidos de cada ensayo experimental, esto se debe a que la posición de los picos de difracción, así como los espacios atómicos son medidos de forma precisa mediante DRX, lo que hace a éste el mejor método para caracterizar el tamaño de partículas mediante la Ecuación de Scherrer (ecuación 44),

$$d = \frac{0.19\lambda}{B \cos\theta} \quad 44$$

Donde:

L = Tamaño de Cristal (Å)

β = Ancho a la mitad del pico (radianes)

θ = Ángulo del pico (radianes)

λ = Longitud de onda de los Rayos X, ($\lambda = 1.54956 \text{ \AA}$)

Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, B es la anchura corregida de un determinado pico de difracción seleccionado a un ángulo de Bragg θ (Cui N., 1999).

El equipo que se utilizó para la medición fue un difractómetro Siemens modelo D5000. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un tamaño de paso de 0.1° desde 5° hasta $80^\circ 2\theta$, a 5 s por paso, y con una radiación Cu $K\alpha$ de longitud de onda de 1.054056 \AA (operando a 43 kV y 30 mA).

Con el difractograma obtenido se determinó el tipo o la clasificación del cristal, esto a partir de comparación con difractogramas de la literatura. El difractograma también es utilizado para determinar el tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 44). El análisis se realizó para el platino entre los 67 y 69° grados bragg exclusivamente, analizando la cara (220) obtenida (Wenzhen L., 2004).

7.3 Termogravimetría

Para la termogravimetría se utilizó un analizador termogravimétrico Thermoanalyzer en un crisol de platino. La atmósfera que se utilizó fue aire a un flujo de 20 ml por minuto. La cantidad de muestra analizada fue entre 6 y 8 mg, utilizando una rampa de incremento de temperatura de 10 K/min, desde temperatura ambiente y hasta 1073 K de temperatura final. El peso residual en el termograma es Fe_2O_3 . Este análisis se realizó a los nanotubos producidos antes y después de las limpiezas realizadas.

8 Análisis Electroquímico

La caracterización electroquímica consistió básicamente en los análisis de voltametría tanto lineal como cíclica, cada técnica da a conocer el comportamiento del catalizador sobre la reacción de reducción del oxígeno ó bien sobre la de oxidación del hidrógeno. Las técnicas fueron realizadas como se describe a continuación.

8.1 Voltametría cíclica

La cuantificación del área activa de los electrocatalizadores se realizó mediante voltametría cíclica utilizando la reacción de adsorción-desorción del hidrógeno. Se usó una celda de tres electrodos (figura 18) la cual esta compuesta por: a) un electrodo de Ag/AgCl como referencia, b) una varilla de platino en forma de espiral como contra-electrodo y c) un electrodo de polímero con un centro de carbón vítreo de 3mm de diámetro como electrodo de trabajo, utilizando como electrolito ácido sulfúrico 0.5 M (Xuguang Li, 2004). El último electrodo es nuestro electrodo de trabajo y en él se depósito la tinta del electro-catalizador a ser valorado.

La tinta fue preparada disolviendo 2 mg de material catalítico sintetizado en 1ml de solución etanol-agua 70-30% volumen. Como ejemplo comparativo las tintas con electrocatalizadores comerciales se preparan con 10mg de material comercial en 1ml de solución etanol-agua con una relación volumen 50-50%. Las relaciones agua etanol fueron diferentes para el material comercial y para tener un mejor manejo en el deposito del material sobre el electrodo de trabajo.

El procedimiento para la preparación de la tinta fue el siguiente:

Se pesa el catalizador y se coloca en un vial, se le adiciona el Etanol y se mezcla en ultrasonido por 10min luego se le adiciona el H₂O tridestilada y se mezclan en ultrasonido por 20s.

El electrodo de trabajo debe ser pulido tipo espejo antes de ser utilizado para el depósito, utilizando para ello polvo de diamante durante media hora. Para el depósito de la tinta se colocaron 3μl de tinta sobre la superficie del carbón vítreo, el cual se secó a 323 K por 15 minutos. El electrodo se analiza buscando que toda el área del carbón vítreo se encuentre recubierta con la tinta y de que no existan cuarteadoras ó fisuras en la tinta. En caso de que existiera alguno de estas fallas, se colocaban 3μl de tinta más y se secaba nuevamente. Se revisaba el electrodo de nueva cuenta y se observaba que el depósito fuera homogéneo (en caso de no ser así se vuelve a pulir el electrodo y se inicia nuevamente el depósito). Posteriormente, se depositaron sobre el electrodo 2μl de nafion al 5% diluido en agua 1 a 3. Finalmente se secaba por 15 minutos a 323 K. El área del electrodo de trabajo fue el área del carbón vítreo donde se llevo a cabo el depósito con un valor de 0.071 cm².

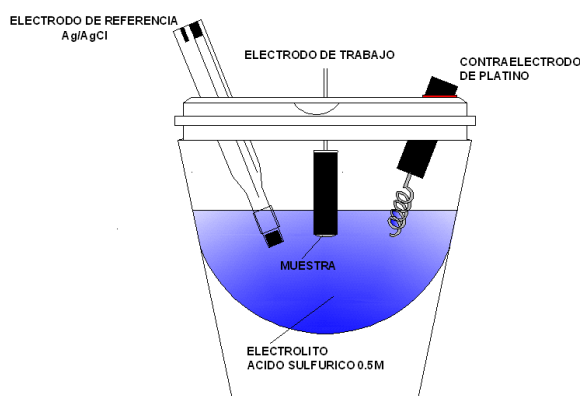


Figura 18 Celda de Trabajo

El electrolito que se utilizó fue ácido sulfúrico 0.5M. Antes de correr cualquier prueba electroquímica se burbujó Argón en el electrolito de la celda por media hora. Esto se hizo con el fin de desorber el oxígeno presente en el electrolito. La atmósfera de Argón se mantuvo durante la realización de la prueba con el fin de mantener también al electrolito libre de oxígeno.

Las voltametrías se corrieron desde -250 mV a 1000 mV contra el electrodo Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 20 mV/s en electrolito H₂SO₄ 0.5M a temperatura ambiente (298K), efectuándose en un electrodo de disco rotatorio BASi RDE-2 conectado a una interfase electroquímica Epsilon (100B/W, Bioanalytical Systems Inc.).

8.2 Voltametría lineal

La voltametría lineal se utilizó en conjunto con el disco rotatorio, utilizando la reacción de reducción del oxígeno con el fin de conocer la transferencia de carga por la reacción en la zona de activación de la reacción. Al hacer la comparación de la transferencia de carga del material sintetizado contra el material comercial se obtiene el efecto de los nanotubos de carbón en la reacción, con esto probando la hipótesis de Investigación.

Para el análisis de la reacción de reducción del oxígeno, se desorbió el oxígeno presente en el electrolito mediante burbujeo de Argón por 30 minutos. Posteriormente se burbujeó O_2 por 20 minutos, y se efectuó un análisis de voltametría lineal con una velocidad de barrido de 10mV/s a una velocidad de rotación de 2500 rpm. La ventana electroquímica se abrió de 1 a 0.25V vs ENH (por sus siglas electrodo normal de hidrógeno) para posteriormente burbujear nuevamente O_2 por 20 minutos. El análisis se realiza una vez más únicamente cambiando la velocidad de rotación de 2000rpm a 1600, luego a 900 y finalmente a 400rpm. Todos los análisis electroquímicos se corrieron a temperatura ambiente.

9 Resultados y Discusión

9.1 Nanotubos de carbón producidos

Los nanotubos de carbón fueron caracterizados con análisis de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X, Termogravimetría (ATG) y espectroscopia de Raman.

9.1.1 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión

Las micrografías por MEB fueron tomadas en la pared del tubo en la cual se da el crecimiento de nanotubos y al material ya extraído de las paredes del tubo. En la figura 19a se observa el crecimiento uniforme del pasto de los nanotubos, el cual se da en cilindros paralelos. En la parte inferior de la micrografía (figura 19a) se encuentra el tubo Vykor, mientras que en la parte superior de los nanotubos se identifico la mayor cantidad del hierro. La conformación del pasto ya ha sido analizada anteriormente, encontrando un material similar al presentado por Aguilar Elguezabal (Aguilar-Elguezabal A., 2006).

En la micrografía (figura 19a) también se identificaron partículas de carbón amorfo en la parte superior del nanotubo, en esta imagen se midió la longitud de los nanotubos ya que al ser desprendidos de las paredes del tubo Vykor no se logra distinguir el inicio o el termino de los nanotubos, alcanzando una longitud de 300 μm . La figura 19b es una micrografía tomada al mismo material ya extraído de las paredes del tubo Vykor. En esta micrografía se observa el material un poco desordenado, sin embargo los nanotubos de carbón mantienen una orientación en su acomodo. Entre los nanotubos se observan algunas partículas o estructuras amorfas, estas son las impurezas que se deben extraer para tener un material con características uniformes, estas impurezas provienen del catalizador y carbón amorfo, el cual se forma al mismo tiempo que los nanotubos (Hou P., 2001).

El material producido son nanotubos casi limpios no se les observa una gran cantidad de impurezas en las micrografías tomadas, comparando este material con el reportado por Young (Young S., 2000) y otros autores (Liu J., 1998), sin embargo el poco hierro que hay puede provocar una interferencia, no cuantificable. En la reacción de catálisis (Yuan W., 2006), existe un incremento de un 20 a un 30% en la densidad de corriente en una celda de combustible de metanol directo utilizando como catalizador platino y hierro con relaciones atómicas de 3.8Pt:1Fe, 1.2Pt:1Fe y 1Pt:2.7Fe, soportados en carbón. El método de extracción de las impurezas es la limpieza o purificación de los

nanotubos de carbón mediante tratamiento con agentes oxidantes como se explicó previamente.

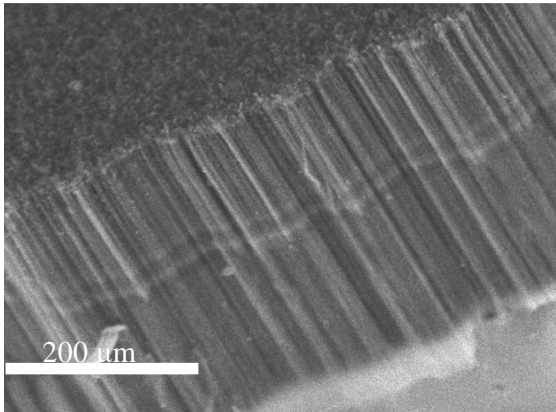


Figura 19^a

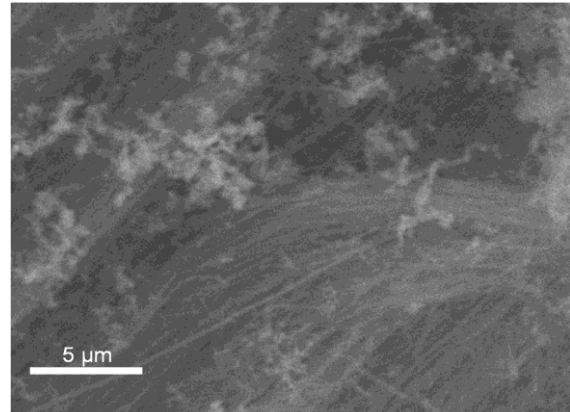


Figura 19^b

Figura 19 Micrografías de MEB de nanotubos producidos

La observación de los nanotubos de carbón fue acompañada de un análisis elemental mediante la técnica de XED, el cual arrojó que el contenido de hierro promedio en la muestra fue de un 8 % en peso. Esta impureza se considera como la más importante a eliminar ya que el hierro puede interferir en la reacción del catalizador como se menciono anteriormente (Toda T., 1999).

Una de las micrografías tomadas en MET se presenta en la figura 20. Los nanotubos producidos se identificaron como nanotubos de pared múltiple y presentaron un diámetro externo de entre 60 y 100nm, en tanto que el diámetro interno o haz de los nanotubos se encuentra entre 5 y 30 nm. En la figura 20 se pueden observar algunas estructuras de los nanotubos así como impurezas de carbón amorfo. Se pudo apreciar en la parte central de la micrografía, dos extremos de dos estructuras de nanotubos. En el extremo del nanotubo que inicia de la parte superior de la micrografía y va hasta el centro se observa una partícula de Fe la cual se encuentra dentro del nanotubo cubierta por láminas de grafito. En la punta del nanotubo que se encuentra abajo del descrito, la partícula de hierro se encuentra en el exterior del nanotubo, estas partículas son algunas de las impurezas que se deben eliminar en la limpieza de los nanotubos de carbón.

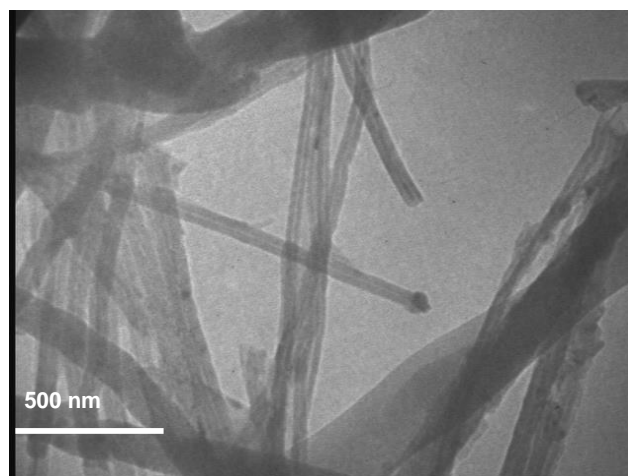


Figura 20 Micrografía MET de nanotubos sucios

También se pueden ver en la parte superior de la micrografía estructuras de carbón amorfo, con este análisis se logran ver las paredes de los nanotubos, considerándolos ya nanotubos de pared múltiple. Las micrografías de MET tomadas al material demuestran que el material producido no contiene una gran cantidad de impurezas.

9.1.2 Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X de los nanotubos producidos se muestra en la figura 21, en la cual están indicadas las caras correspondientes a cada pico, este análisis se toma de referencia para conocer cuales estructuras en los nanotubos son eliminadas durante la limpieza.

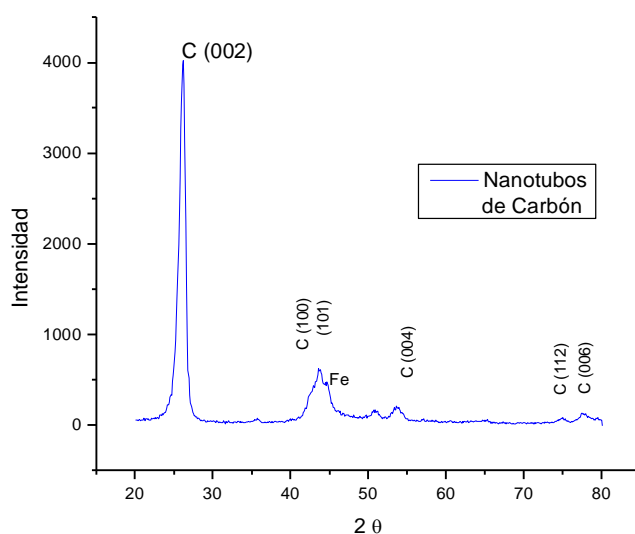


Figura 21 Difracción de rayos X nanotubos producidos

9.1.3 Termogravimetría

Para la caracterización de los nanotubos producidos también se realizó un análisis termogravimétrico para conocer el contenido de hierro en la muestra, el cual se observa en la figura 22. El porcentaje de peso residual de la muestra corresponde al Fe_2O_3 (Chiang I., 2001) y por balance de masa el hierro es el 70% del peso residual de la muestra. En base a lo anterior se calculó que el porcentaje de hierro de los nanotubos de carbono producidos es 6%.

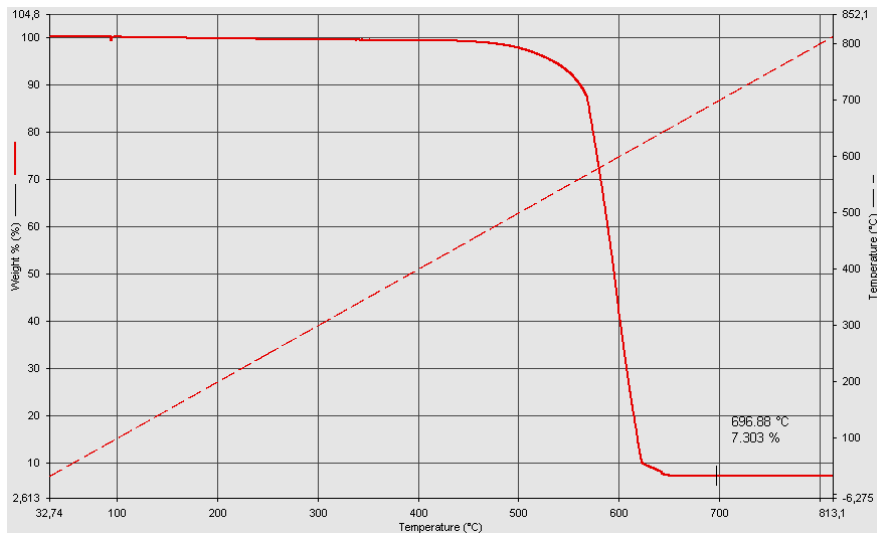


Figura 22 Termograma de los nanotubos producidos

9.1.4 Espectrometría de Raman

El espectro de Raman de los nanotubos producidos se presenta en la figura 23, al igual que el análisis de difracción de rayos X servirá de base comparativa para ver las estructuras eliminadas con la limpieza de los nanotubos.

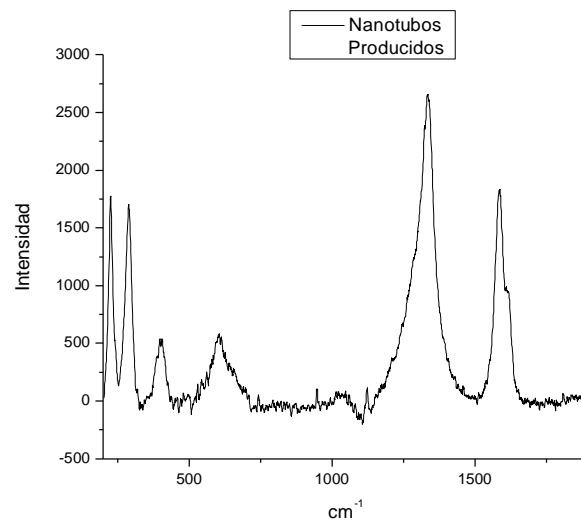


Figura 23 Espectroscopia de Raman de los nanotubos producidos

9.2 Limpieza de Nanotubos

Los procedimientos para la limpieza de nanotubos de carbón revisados en la literatura son muy variados, (Shelimiov K., 1998; Rosen R., 2000; Pradhan B., 2002; Pengxiang H., 2001) sin embargo existen pasos en los que coinciden, siendo el primero una fuerte oxidación seguida de una extracción del metal. El procedimiento que se eligió para limpiar los nanotubos sintetizados fue primero realizar una oxidación con H_2O_2 con el fin de eliminar el carbón amorfo y abrir los extremos de los nanotubos. En tanto que para la extracción del hierro se probaron dos ácidos por separado, a saber ácido clorhídrico y ácido nítrico, siendo la nomenclatura de las muestras HCICNT y HNCNT respectivamente. El análisis realizado al material limpio proporcionó diferencias significativas dependiendo del ácido empleado en la purificación.

Las impurezas de los nanotubos de carbón producidos como se ha mencionado son partículas de carbón amorfo y partículas de hierro; se tiene especial interés en eliminar el metal del material, por lo que para cuantificar el porcentaje de eficiencia de limpieza de los nanotubos se toma como referencia el contenido de hierro, antes y después de la limpieza.

Cabe destacar que el proceso de oxidación para la limpieza, modificara la superficie de las paredes de los nanotubos, introduciendo grupos funcionales, que permitiran un incremento en la posibilidad de anclaje de las partículas de platino y rutenio.

9.2.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

El análisis de MEB realizado a los materiales limpios se presenta en la figura 24. Las figuras 24a y 24b son micrografías tomadas al material limpio con H_2O_2 y HNO_3 , en la figura 24a se ven solo estructuras de nanotubos, no se ve otro tipo de estructura diferente a los nanotubos, tal y como se observó en la figura 19. La figura 24b es una micrografía con magnificación similar a la figura 19b y se tomó para realizar la comparación entre los nanotubos sintetizados y aquellos obtenidos después de la limpieza; las partículas de carbón amorfo ya no se observan después de la limpieza, el material se encuentra en desorden perdiéndose la orientación de los nanotubos, esto se debe a la agitación que se le dio al material con ultrasonido, el arreglo que hay ahora de los nanotubos de carbón es un entretrejido de las estructuras, esta característica del material lo hace difícil de disolver.

Las micrografías de las figuras 24c y 24d fueron tomadas al material lavado con H_2O_2 y HCl. En la figura 24c se observan partículas de estructura diferente a los nanotubos, estas partículas fueron analizadas mediante un análisis puntual utilizando XED, el cual dio como resultado que la composición de estas partículas es solo hierro. La figura 24d que es una magnificación en otra zona del mismo material, no se observan partículas diferentes a los nanotubos, esta magnificación se utilizó para realizar una comparación con la figura 19b; no se observan partículas de carbón amorfo, y al igual que lo visto en la limpieza con HNO_3 , sólo se observan nanotubos. Aunque a esta magnificación no se observan partículas de hierro, el metal de transición sí fue localizado en la muestra.

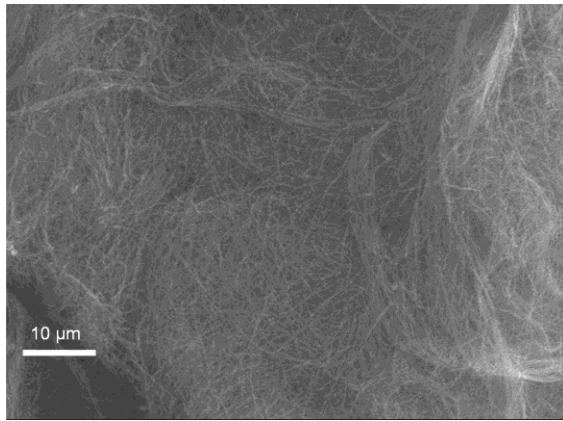


Figura 24^a

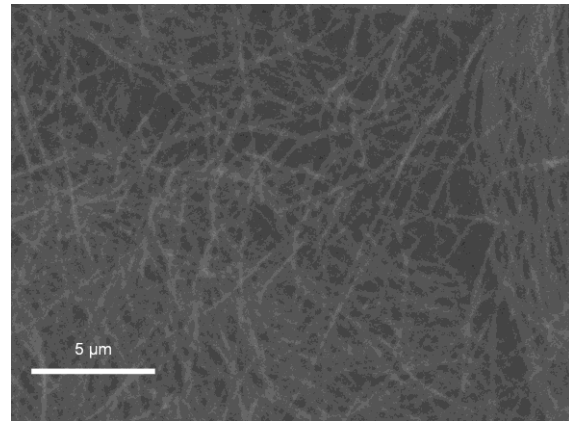


Figura 24b

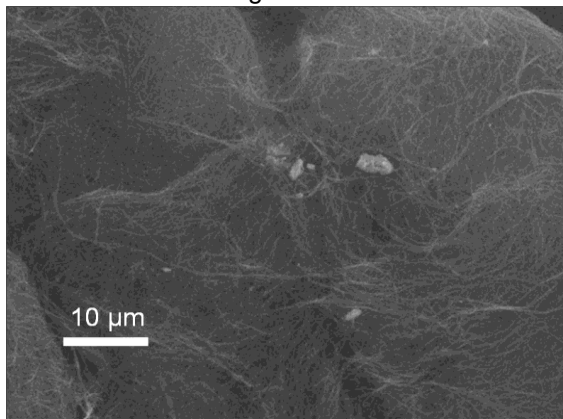


Figura 24c

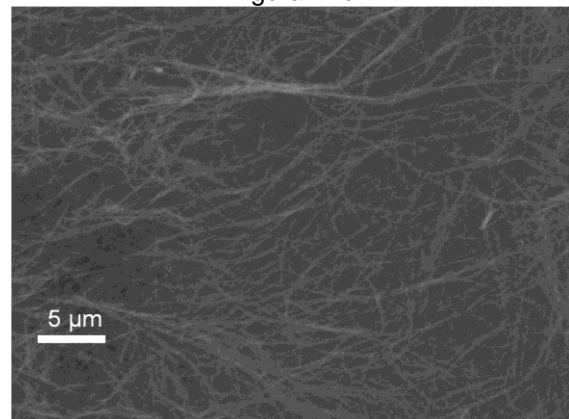


Figura 24d

Figura 24 Nanotubos de carbón limpios con H_2O_2 , HNO_3 (6a y 6b) y con H_2O_2 , HCl (6c y 6d)

El análisis elemental mediante XED de los dos tratamientos realizados a los nanotubos se presenta en la tabla 2, de este resultado se conoció que el material con el mayor contenido de hierro es el material lavado con HCl .

Tabla 2 Resultado de XED

| Muestra | Porcentaje de hierro |
|---------------|----------------------|
| <i>HNCNT</i> | 1.5 |
| <i>HClCNT</i> | 2.2 |

En las figuras 24c y 24d que es el material limpio con HCl se observan algunas partículas; las cuales se identificaron como hierro; sin embargo estas partículas no están distribuidas en todo el material como se observa en la figura 24d. Esto se observa en el análisis elemental mediante XED donde se da un incremento en el porcentaje de Fe encontrado sin embargo no es muy grande esta diferencia.

En la Figura 25 se presentan algunas de las micrografías tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (MET). En las figuras 25a y 25b se muestra el material lavado con HNO_3 ; en ellas no se observan partículas de carbón amorfo como las observadas en la figura 20, únicamente se aprecian estructuras de nanotubos. Las partículas de hierro encontradas en el material se encuentran en el interior de los nanotubos tal y como se observa en la figura 25b. En el material lavado con HCl tampoco se ven partículas de carbón amorfo, este tratamiento presenta así mismo

partículas de hierro en el interior del nanotubo como se muestra en la figura 25c. La limpieza de los nanotubos con los dos tratamientos dio un resultado satisfactorio al extraer las partículas de hierro del interior de las puntas en los nanotubos y abrirlas como se observa en la figura 25d donde se ve un nanotubo limpio, con sus puntas abiertas y sus paredes limpias.

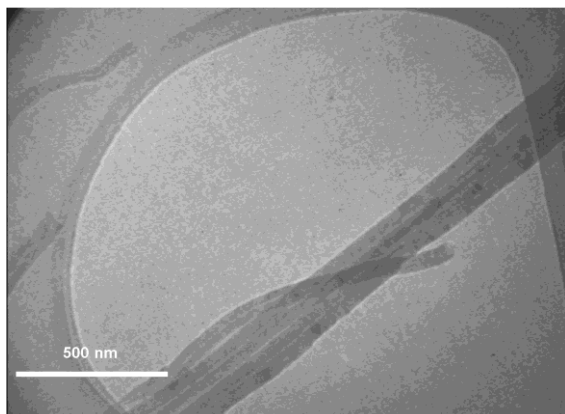


Figura 25a lavado con HNO_3

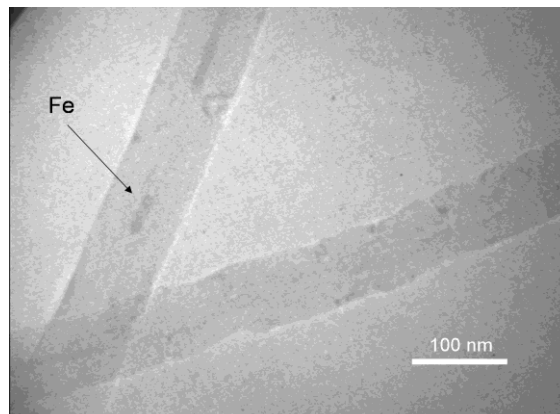


Figura 25b lavado con HNO_3

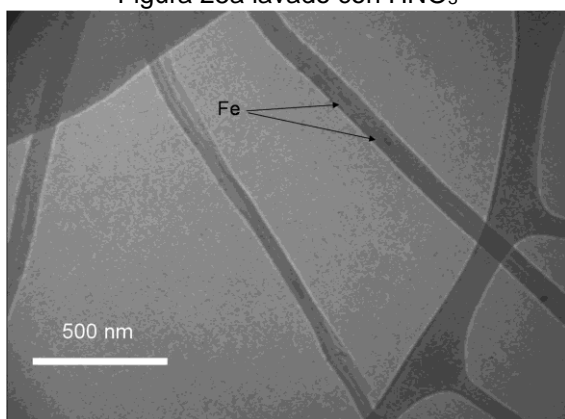


Figura 25c lavado con HCl

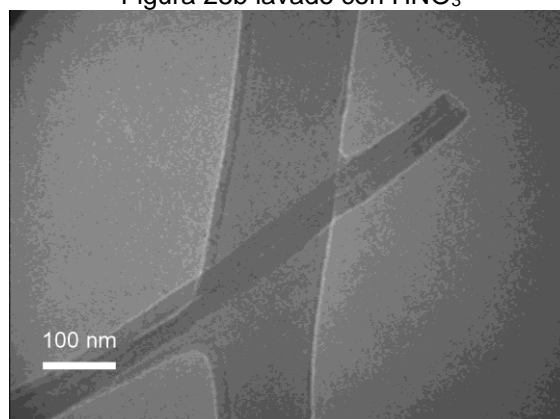


Figura 25d lavado con HCl

Figura 25. Micrografías del MET de los nanotubos de carbono limpios.

La figura 25 muestra materiales limpios, sin estructuras de carbono amorfo o hierro en el exterior de los nanotubos de carbono, además de que sus puntas están abiertas y con la superficie limpia en ambas figuras.

Las partículas de hierro que quedaron en la muestra HNCNT se encuentran encapsuladas como se observa en las figuras 25b y 25c; este hierro al estar en el interior de los nanotubos lo consideramos inerte para la reacción durante la catálisis con lo cual la actividad de este metal se considero despreciable.

9.2.2 Difracción de rayos X

En la figura 26 se presenta el difractograma de Rx. En él se puede apreciar prácticamente un solo pico a los 26.1° , este pico corresponde a la cara 002 del carbono. Existe otra región de interés en el difractograma que es cerca de los 44.9° Bragg, en esta zona aparece el pico del hierro, se puede ver que este pico no tiene una identificación definida por lo que se puede decir que el hierro fue eliminado casi en su totalidad del material.

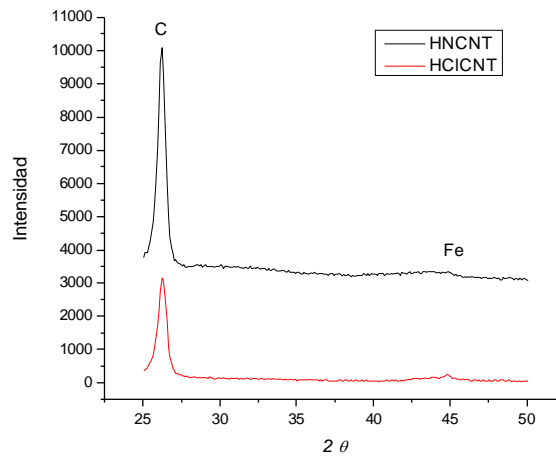


Figura 26 Difractograma de Rx de los nanotubos de carbón limpios por las dos metodologías.

El análisis de difracción de Rx para los materiales limpios muestra el pico del carbón a los 26° que es la cara 002 del grafito, la intensidad de este pico para la muestra tratada con HCl disminuye respecto a la muestra tratada con HNO₃. Dicho cambio está relacionado al cambio en el acomodo por el entrecruzamiento y la consecuente reorientación de los nanotubos. En ambas muestras, al hacer una comparación con el difractograma del material antes del tratamiento, se observa que las caras (100) y (101) del carbón disminuyen su intensidad hasta casi desaparecer, además en esta área también se encuentra la cara (110) del hierro.

9.2.3 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico de la muestra HNCNT se presenta en la figura 27, el porcentaje de hierro para los materiales lavados se presenta en la tabla 3. Del análisis de dicha tabla se confirma lo ya visto por XED en cuanto a que el material lavado con HNO₃ es el que tiene menor contenido de hierro.

Tabla 3 Resultado de Análisis Termogravimétrico

| Muestra | Porcentaje de hierro | Porcentaje de carbón |
|---------|----------------------|----------------------|
| HNCNT | 0.9 | 99.1 |
| HCICNT | 2 | 98 |

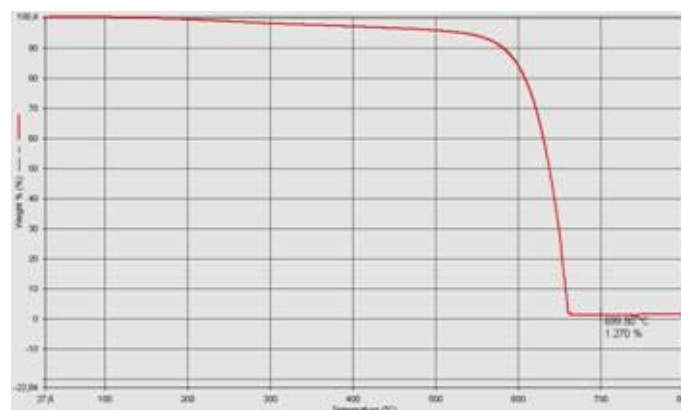


Figura 27 Termograma de la muestra HNCNT

La caída en el termograma se debe al carbón perdido el cual se oxida a CO y CO₂ en la atmósfera de aire, debido a esto ocurre un cambio de fase pasando de sólido a gas, por lo que disminuye el peso de la muestra de acuerdo al carbón perdido.

El análisis termogravimétrico vuelve a confirmar una cantidad mayor de Fe en la muestra HCICNT, con un resultado un similar de manera significativa al obtenido del análisis elemental con XED.

La eficiencia de la limpieza del material fue obtenida tomando en cuenta el hierro en los nanotubos de carbón, y por tanto de los análisis realizados se tienen dos resultados de porcentaje de hierro en la muestra, el obtenido del análisis XED y el obtenido del termograma. La eficiencia se obtuvo del análisis termogravimétrico ya que esta técnica abarca una mayor cantidad de muestra, siendo más robusto el análisis desde un punto de vista estadístico. En base a lo anterior se obtiene que la eficiencia de remoción de hierro es de un 82% para la muestra HNCNT y de 60% para la muestra HCICNT; cabe destacar que por ser un análisis destructivo no se volvió a utilizar.

La eficiencia de limpieza reportada en el párrafo anterior se obtuvo realizando un análisis del porcentaje de hierro, tomando como base el hierro al inicio y al final del proceso. De acuerdo con Hou (Hou P., 2002) utilizando un proceso de purificación multi pasos el porcentaje de hierro residual en la muestra es de un 6% y para el material purificado mediante el método diseñado en este trabajo se obtiene un 0.9%.

La limpieza realizada a los nanotubos la consideramos, una buena limpieza tal y como lo dice Lordi (V. Lordi, 2001) quien trabajo la limpieza de nanotubos con ácido nítrico en reflujo obtuvo entre un 1 a 2% de metal residual, considerando este porcentaje como una limpieza muy buena. La limpieza realizada mediante ácido clorhídrico también puede ser considerada como una buena limpieza, ya que para Moon y colaboradores (Moon J., 2001) utilizando un tratamiento térmico y ácido clorhídrico por 24 horas obteniendo un 1% de metal, en nanotubos de pared simple, esta cantidad de metal fue determinada mediante análisis termogravimétrico, el tiempo de lavado en este trabajo es menor al utilizado por Moon.

Harutyunyan y colaboradores (Harutyunyan A., 2002) trabajaron con un tratamiento térmico de limpieza para nanotubos de pared simple utilizando microondas a diferentes tiempos y ácido clorhídrico, obtuvieron materiales con un 0.2% de residuo de catalizador, sin embargo mencionan una pérdida de material considerable.

Con el procedimiento de limpieza realizada en este trabajo los porcentajes de metal residual se encuentran en un 1 y 2% para los materiales limpios sin llegar a ser considerable la pérdida de material.

9.2.4 Espectroscopia de Raman

El espectro Raman realizado a ambas muestras se presenta en la figura 28, el análisis se corrió desde 200cm⁻¹ a 1800cm⁻¹, observándose dos de los picos característicos de los nanotubos de carbón.

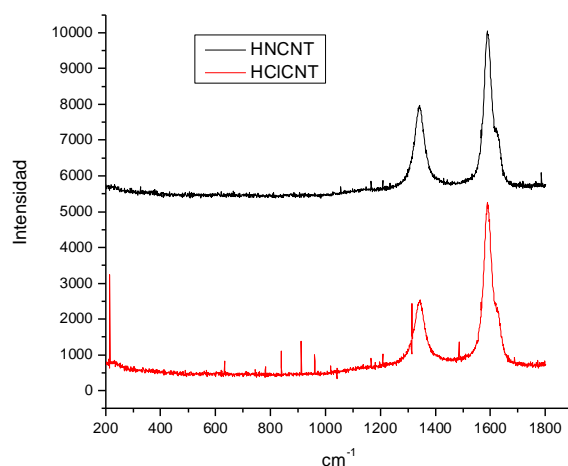


Figura 28 Espectros de Raman de los nanotubos de carbón limpios con ambos ácidos.

En la figura 26 se presentó el espectro Raman, donde se observó un pico a los 1585cm^{-1} (línea G). Esta línea se presenta únicamente en nanotubos de pared múltiple bien grafitizados, (Moon J., 2001; Mauron F., 2003; Belin T., 2005). También se puede ver el pico a los 1320cm^{-1} , este pico corresponde a la línea (D) a la cual se le atribuyen los defectos de los hexágonos en el grafito y la presencia de carbón amorfo (Moon J., 2001; Mauron F., 2003; Belin T., 2005)

De la figura 26 se realizó una comparación del área de la línea D entre el área de la línea G, siendo el resultado de este análisis 0.57 para la muestra HNCNT y 0.38 para la muestra HCICNT. Este resultado es interpretado de modo que la muestra HNCNT contiene una cantidad menor de sitios bien grafitizados a comparación de la muestra HCICNT, es decir, existe una cantidad mayor de nanotubos mal formados o de carbón amorfo en el material. De lo anterior se deduce que, si los nanotubos de carbón se requieren para alguna aplicación donde es importante que conserven su estructura de pared (p. ej. conductividad eléctrica), entonces debe seleccionarse la limpieza mediante HCl, debido a que el ácido nítrico ataca a la estructura gráfica de los nanotubos.

De los resultados y observaciones anteriores se discutió para tomar la decisión de seleccionar uno de los dos métodos para la limpieza de los nanotubos de carbón. En síntesis, tenemos la muestra lavada con ácido nítrico y que presentó mayor extracción de partículas de hierro, de acuerdo a los resultados de XED, ATG y MEB. El ácido clorhídrico dejó una estructura más grafitizada de acuerdo a la espectroscopia Raman. Por ello la decisión sobre qué método de limpieza utilizar debe contemplar ambos aspectos; por un lado queremos conocer el efecto de cambiar el negro de humo por nanotubos como material de soporte, por lo que el material más grafitizado daría una mayor respuesta para la comparación, por lo tanto la limpieza con ácido clorhídrico sería el procedimiento a utilizar. Sin embargo, se consideró que el efecto del hierro presente en los nanotubos de carbón podía enmascarar los resultados de actividad electroquímica posteriores, el efecto del Fe es una actividad de catálisis adicional (Yuan W., 2006). Finalmente se decidió utilizar los nanotubos de carbón con metodología de limpieza mediante HNO_3 , para hacer los depósitos e impregnaciones de platino y de platino-rutenio.

9.3 Resultados de la síntesis de platino sobre nanotubos.

La caracterización fisicoquímica de los materiales se realizó básicamente para conocer tanto el tamaño de las partículas como la carga de platino depositada en los nanotubos, así como la cristalinidad de las partículas depositadas. Dicha caracterización se realizó mediante análisis en Microscopio Electrónico de Barrido, Microscopio Electrónico de Transmisión, Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva y Difracción de Rayos X. La cuantificación del depósito del catalizador se determinó únicamente por XED.

Los análisis escogidos para la caracterización preferentemente fueron pruebas no destructivas, debido a que las cantidades de material sintetizadas son pequeñas (lotes de 100 mg de catalizador). Además con ello se buscó optimizar recursos, dado el costo económico importante de las sales precursoras.

Las condiciones de la reacción fueron obtenidas durante experimentos previos de prueba, los cuales no se reportan en este trabajo, y sólo se hablará brevemente de ellos así como de los criterios que se tomaron para la obtención de las condiciones de síntesis.

En este trabajo se utilizó hexacloroplatinato de amonio, reactivo que ya ha sido utilizado en el depósito de platino sobre carbón vulcan (Verde-Gomez Y., 2005). Sin embargo, la máxima carga de platino depositada en el carbón fue del 4%; esta carga está significativamente por debajo de la utilizada en materiales comerciales, los cuales tienen cargas de entre el 10 y el 50% en peso de platino sobre carbón. La experimentación de este trabajo de investigación se inició a partir de estos antecedentes, por lo que se partió tratando de realizar la repetición del trabajo reportado, cambiando el carbón vulcan por nanotubos de carbón limpiados previamente.

La sal precursora se disolvió en agua, se mezcló con los nanotubos de carbón y se agitó mecánicamente por 48 horas a temperatura ambiente. El resultado de este experimento no fue exitoso debido a que no se obtuvo depósito de partículas sobre los nanotubos de carbón. Por lo que se propuso que el material no se había impregnado debido a que los sitios de anclaje para el depósito no se lograron formar mediante el procedimiento de limpieza (Wenzhen Li, 2002). Esta interpretación se realizó al analizar el termograma (figura 27) obtenido de los nanotubos de carbón limpios. En dicho termograma se puede observar que la pérdida de peso del material antes de los 500° C es de un 2% en peso del material, la cual se atribuye a los grupos funcionales en la oxidación de los nanotubos. Es decir, estos son grupos carboxilo (COOH), carbonilo (CHO) e hidroxilo (OH) (Han K., 2004), formados durante el proceso de limpieza, a través de la oxidación mediante ácido nítrico. Sin embargo, se consideró que se requería aún mayor oxidación del material para un mejor depósito, de acuerdo a lo expresado por Li (Xuguang Li, 2004) el pretratamiento con ácido nítrico no fue satisfactorio para lograr buen depósito de platino. Para realizar la oxidación se eligió al H₂O₂ a reflujo; debido a que se ha identificado como uno de los oxidantes más utilizados para modificación superficial del carbón (Sepúlveda-Escribano A., 1995). El procesamiento mediante reflujo se seleccionó para aumentar la actividad del reactivo; como se mencionó anteriormente, el H₂O₂ ya había sido utilizado en el proceso de limpieza, y para la nueva etapa de oxidación propuesta de los nanotubos de carbón la concentración fue menor a la utilizada en la limpieza. Para evitar pérdidas de material se realizó la oxidación adicional y el depósito de catalizadores en un sólo paso.

El proceso de oxidación del material de soporte para el depósito de catalizador es un procedimiento utilizado tanto para vulcán (Sepúlveda-Escribano A., 1998) como para nanotubos de pared simple (Wenzhen Li, 2002) y nanotubos multipared (Chen J., 2004; Xuguang Li, 2004; Han K.I., 2004; Prabhuram J., 2007).

La caracterización para todos los materiales fue iniciada con un análisis de MEB y XED, esto se debió a que primero se quería conocer si el depósito se había efectivamente realizado, en cuyo caso se calcularon los porcentajes en peso de la impregnación del platino.

El material con el cual se inicio la caracterización fue el Pt10, con el objetivo de depositar un 10% en peso de platino sobre los nanotubos de carbón.

9.3.1 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión

Una de las micrografías tomadas durante el análisis de Pt10 en el MEB al se muestra en la figura 29. En la parte central de la micrografía se distingue un nanotubo que tiene una intensidad de brillo mayor que el resto de la muestra. Este nanotubo se observa que tiene forma de gancho, el aumento de la intensidad del brillo de este nanotubo se debe a que sobre la pared del nanotubo se depositaron aglomerados de platino los cuales tienen una capacidad mayor de reflejar la energía en comparación a los nanotubos de carbón. Esto fue un indicativo de que hubo depósito de platino en los nanotubos de carbón, la distribución del catalizador se presenta de acuerdo a lo presentado por Wang (Wang X, 2005), trabajo en el cual se muestran estructuras con puntos brillantes, en los cuales se da el depósito del platino.

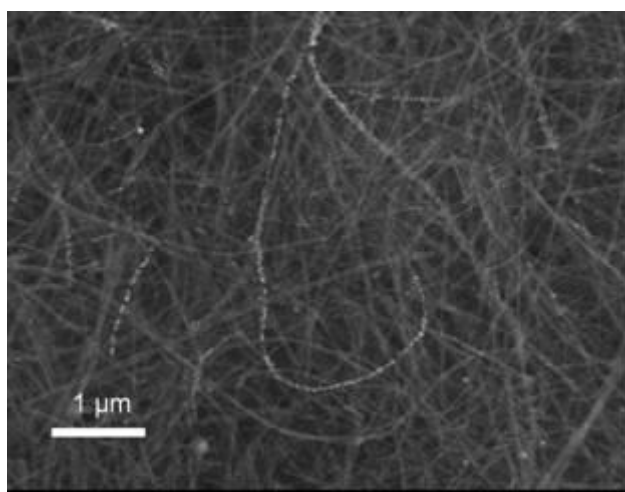


Figura 29 Micrografía de MEB para la muestra Pt10

La caracterización del catalizador sintetizado mostró un material con algunos aglomerados de platino depositados sobre los nanotubos de carbón. Las estructuras se observan sin daño aparente, así mismo se detectó mediante el MEB que el platino está distribuido en todas las áreas analizadas, por lo que podemos decir que el catalizador tiene una buena distribución en el material de soporte.

El porcentaje de platino se obtuvo promediando varios análisis realizados en diferentes áreas de la muestra. El promedio de carga para el material del análisis XED fue de un 9% de platino. Este resultado se utilizó para conocer la eficiencia de la reacción de impregnación del platino, bajo las condiciones de reacción propuestas.

La eficiencia de la reacción de depósito del platino sobre los nanotubos de carbón sintetizados, se valoró de acuerdo al siguiente criterio: el AHCP contiene un 44% de platino, de este reactivo se colocaron 27 mg. Por lo tanto, se pusieron en la reacción 11.8 mg de platino con 100 mg de nanotubos con lo que la carga aplicada de platino fue para un 10.6% de Pt/CNT y el resultado fue de un 9% de Pt/CNT, teniendo la reacción un 85% de eficiencia.

En la figura 30 se presentan algunas de las micrografías tomadas al material en MET. La figura muestra uno de los nanotubos en los que se encontró depósito de partículas de platino, las cuales se pueden ver en la parte superior del nanotubo. También se observó que no están dispersas en toda la pared del nanotubo, únicamente se presentó depósito en áreas específicas. Esta condición fue observada en todos los nanotubos donde hubo depósito. Así mismo, cabe mencionar que fueron observados nanotubos en los cuales no hubo depósito alguno de platino, aunque en una proporción significativamente menor. Las características del depósito de las partículas están muy influenciadas por el método de depósito realizado, de acuerdo al trabajo realizado por Li (Xuguang Li, 2006), la distribución de las partículas es la principal variable en la distribución y tamaño de la partícula de metal depositada, observando en este trabajo características similares a las presentadas al material sintetizado por Li mediante el método de impregnación.

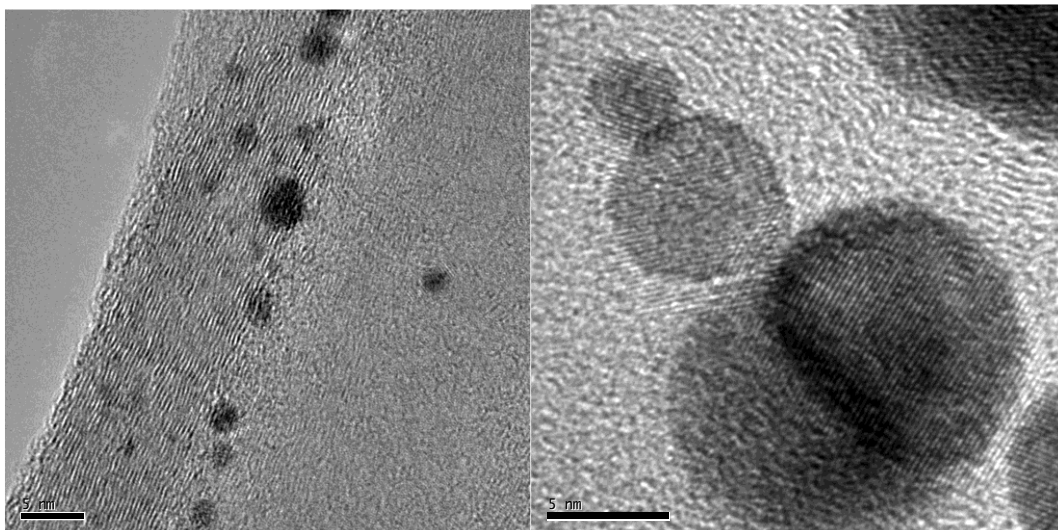


Figura 30 Micrografía de MET de la muestra Pt10 escala 5 nm

Las micrografías tomadas se utilizan para obtener una distribución de tamaños de partícula. Ajustando los tamaños encontrados a la normal de la curva para cada muestra, en la figura 31 se presentan los resultados obtenidos del conteo y medición de las partículas, la distribución se maneja con el programa minitab, la distribución de partículas confirma que el tamaño depende del método de depósito como se mencionó anteriormente Li (Xuguang Li, 2006), en su trabajo encontró una media de 9.8 nm para el catalizador sintetizado mediante impregnación, el cual fue el método utilizado para el depósito del catalizador en este trabajo.

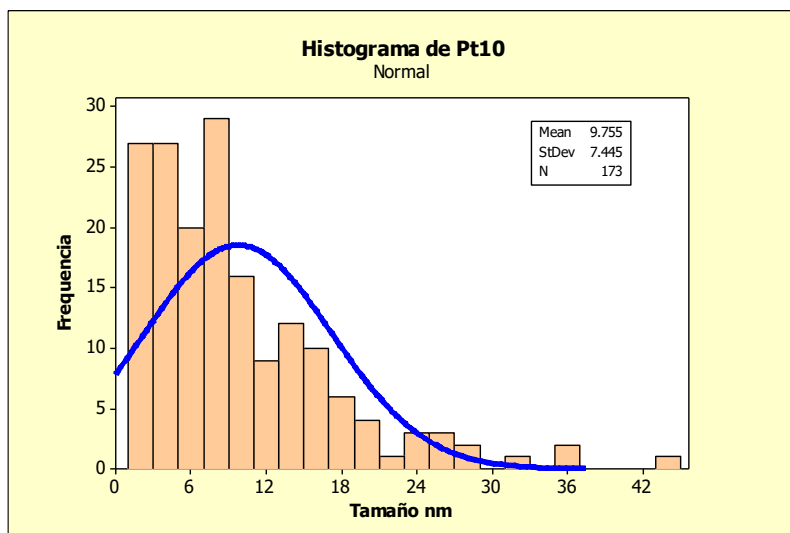


Figura 31 Histograma del tamaño de partícula

La figura 31 muestra la dispersión encontrada en las partículas depositadas en el material, la media del tamaño de las partículas del depósito es de 9.8 nm. El tamaño de partícula en los catalizadores comerciales se encuentra entre 3 nm y 5 nm (Schmidt T., 1998), por lo que el tamaño de partícula del material sintetizado en el presente trabajo es mayor a la reportada en los electrocatalizadores comerciales.

Otro aspecto que las micrografías del MET revelan es que los nanotubos presentan partículas de catalizador depositadas en sus paredes. Así mismo se observó que la impregnación y distribución de las partículas de platino no es igual en todo el material. Por una parte existen nanotubos en los cuales no hay depósito, mientras que en otros sólo en una parte de la pared del nanotubos hubo impregnación. Esto se debe posiblemente a que durante el depósito de las partículas de platino, éstas tienden a anclarse en la superficie de la pared del nanotubo con imperfecciones o pequeñas rugosidades las cuales se consideran áreas en las que existen sitios de anclaje (Rohland B., 2005), además de la influencia del método de depósito que es una de las variables más importantes en las características del catalizador (Man-Yin L., 2007).

9.3.2 Difracción de rayos X

En la figura 32 se presenta el difractograma obtenido del material Pt10, al cual se le realizó un análisis mediante el programa Match. De él se obtuvo la configuración de los cristales del platino la cual es cúbica centrada en sus caras. Para obtener el tamaño del cristal de platino sintetizado se analizó la cara (220), del análisis se obtiene el ángulo θ este valor se obtiene directamente en grados por lo que se requiere realizar un cambio a radianes, también es necesario obtener el ancho a la mitad del pico que sería el valor de β el valor obtenido directamente se encuentra en grados por lo que también se requiere hacer la conversión a radianes. Los valores obtenidos de β y θ se introducen en la fórmula 44 de Scherrer, consiguiendo como resultado el tamaño de cristal del material analizado. El tamaño de cristal para este catalizador es de 12 nm.

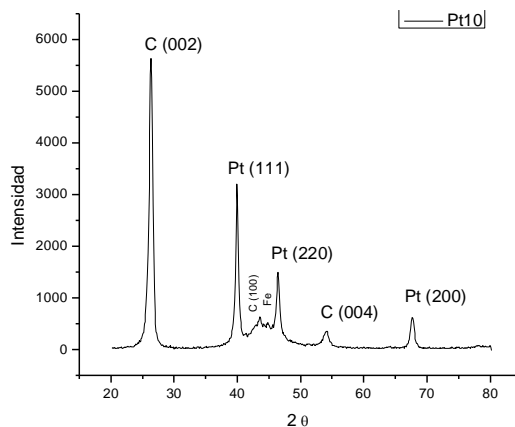


Figura 32 Difractograma de la muestra Pt10

El proceso de reducción del platino a partir del AHCP da un resultado ya observado anteriormente de una estructura cúbica centrada en sus caras (Gómez-Vargas, 2004), con tamaños de cristal similares, obtenidos mediante la fórmula de Scherrer. Las características de tamaño y estructura del catalizador sintetizado son semejantes a las reportadas previamente en los materiales platino sobre carbón sintetizados a partir de este mismo precursor. (Verde-Gomez Y., 2003). Esta estructura del platino es la más reportada en trabajos revisados, utilizando como soporte nanotubos de carbón (Wenzhen Li, 2003), en esta estructura la cara dominante es la 111.

9.3.3 Análisis Electroquímico

Los análisis electroquímicos fueron realizados con el fin de conocer la actividad catalítica del platino, en las reacciones que se generan en una celda de combustible, mediante las técnicas de voltametría cíclica y voltametría lineal en disco rotatorio. Se utilizó la reacción de generación de hidruros o adsorción de H^+ para evaluar el área electroquímicamente activa; esta reacción se analizó con la técnica de voltametría cíclica en solución de ácido sulfúrico como electrolito. Por otra parte la reacción de reducción del oxígeno se analizó con la técnica de voltametría lineal en solución de ácido sulfúrico y con presencia de oxígeno, la suma de las dos reacciones analizadas es la reacción neta que ocurre en una celda de combustible tipo PEMFC.

Para comparación de los materiales electrocatalizadores sintetizados, se analizaron con las mismas técnicas electroquímicas materiales comerciales distribuidos por la empresa E-tek, líder en calidad de materiales para su aplicación en celdas de combustible. Estos materiales comerciales fueron platino al 10% soportado en carbón con un tamaño de partícula entre 3 y 5nm (Schmidt J., 1998), platino-rutenio al 10% en relación 1-1 soportado sobre carbón. Además de estos catalizadores también se analizaron los nanotubos de carbón sin catalizador. Las técnicas utilizadas fueron voltametría cíclica y voltametría lineal, los resultados de estos se presentan en el anexo 1 y anexo 3.

Las pruebas electroquímicas se iniciaron con un análisis al material comercial de Pt/C al 10% Etek, con el fin de encontrar las condiciones de barrido de voltaje así como los límites inferior y superior, a ser aplicado a los diferentes materiales sintetizados. Uno de los voltamogramas resultantes se presenta en el Anexo 2 así como el área electroquímica obtenida del material comercial, la cual fue de $84 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor de área es similar al obtenido por Pozio (Pozio A., 2001). Las condiciones de inicio para

correr la voltametría cíclica fueron de -200mV a 1000mV contra un electrodo Ag/AgCl , a una velocidad de barrido de $20\text{mV}/\text{s}$.

Encontrado el intervalo de barrido de voltaje se inicio el análisis de los materiales sintetizados; sin embargo al analizarlos bajo las condiciones propuestas se encontró una respuesta significativamente baja a la polarización, lo cual indica un área activa pequeña para el potencial al cual se adsorben los iones H^+ (Anexo 4). Debido a lo anterior, se amplió la ventana electroquímica hacia potenciales más negativos. Al realizar el cambio de potenciales de barrido se encontró una respuesta de polarización de la interfase en los materiales sintetizados cambiando el potencial a -250mV contra electrodo de Ag/AgCl . Esta polarización se observó en la parte anódica del voltamograma. Fue por ello que las voltametrías para los materiales comerciales y los sintetizados se realizaron nuevamente, corriéndose en una ventana electroquímica comprendida entre -250 y 1000 mV contra un electrodo de Ag/AgCl . Las gráficas de los resultados encontrados se muestran en las figuras 33, 39, 45 así como en el Anexo 1.

Para realizar el análisis electroquímico del material Pt10 se preparó una tinta con 1.9 mg de Pt10 y 0.7ml de Etanol. Esta solución se mezcla en ultrasonido durante 10 min , posteriormente se le adicionan 0.3ml de H_2O tridestilada y se mezclan nuevamente en ultrasonido por 20 s .

El depósito de la tinta sobre el electrodo de trabajo se realizó impregnando $3\mu\text{l}$ de la tinta sobre el carbón vítreo del electrodo de trabajo; la tinta debe ser colocada solo sobre el área del carbón vitreo si la tinta llega a depositarse en el polímero se requiere limpiar el electrodo e iniciar de nuevo el deposito; El electrodo se secó a 323 K durante 15 min y revisando que en el depósito de la tinta no existieran fracturas. Paso seguido se depositaron $2\mu\text{l}$ de una solución de Nafion en agua (Nafion al 5%: Agua, 1:3). Nuevamente se seca por 15 minutos a 323 K .

El área electroquímicamente activa (AEQA) se obtuvo mediante el análisis del gráfico obtenido por voltametría cíclica en el material, el cual se presenta en la figura 33. Para obtener el AEQA se realiza una integración del pico superior localizado entre 0.02 y 0.4 V vs ENH de acuerdo a la ecuación 23 sección 3.2.1. El valor obtenido se divide entre la velocidad de barrido para obtener la carga eléctrica utilizada en la reacción es decir en el análisis se aplican las ecuaciones 25, 26, 27 y 28. En particular para el Pt10 sintetizado se obtuvo un valor de $47\text{ m}^2/\text{g}$.

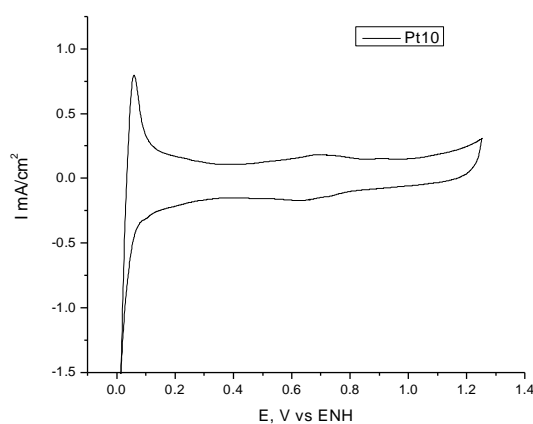


Figura 33 Voltametría Cíclica a $20\text{mV}/\text{s}$ de la muestra Pt10

El análisis de voltametría lineal se realizó utilizando un electrodo de disco rotatorio. En la grafica se presentan cuatro análisis realizados a diferente velocidad de rotación figura 34. Las voltametrías fueron corridas de 1000 a 250mV vs ENH, las velocidades de rotación fueron 400, 900, 1600 y 2500 RPM. El cambio de velocidad en la rotación se realiza para calcular la corrección debida a la resistencia por difusión en la reacción, así como para obtener la pendiente de Tafel de la zona de activación, cuyo valor para Pt10 resultó ser de 117mV/dec. El valor es comparado con el obtenido del material comercial de 110 mV/dec Anexo 1, el cual tiene una pendiente de Tafel menor que el material sintetizado, por lo que este material tiene un mejor despeño que el material comercial.

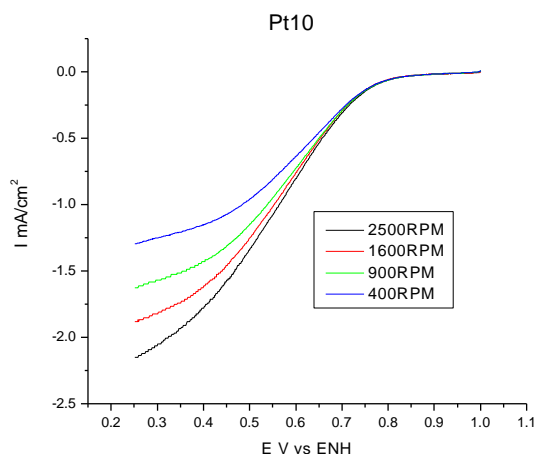


Figura 34 Voltametría lineal a diferentes velocidades de rotación y una rampa de 10mV/s para la muestra Pt10.

La corriente máxima alcanzada con el Pt10 es de 2.15 mA/cm² aunque cabe destacar que dicho valor está por debajo del alcanzado por el material de platino sobre carbón comercial de 3.5 mA/cm².

9.4 Resultados de la caracterización de la síntesis de catalizador platino-rutenio

La síntesis del catalizador a partir del depósito de platino y rutenio sobre los nanotubos de carbón limpios y oxidados, se realizó por dos diferentes métodos como se mencionó previamente en el capítulo 6.4. Como se comentó en esta parte del texto, se encontró un efecto de la cantidad de rutenio presente en la reacción sobre el depósito del platino, por lo cual se decidió observar este efecto del rutenio. Con esta idea en mente, se realizaron unas muestras a partir del método de adición simultánea de las sales precursoras de platino y de rutenio. Por otro lado se modificó ese procedimiento para tener un control de la carga depositada de platino y rutenio, por lo que primero se depositó el platino sobre los nanotubos de carbón y acto seguido se impregnó el rutenio, dando origen a los materiales sintetizados por el método de adición simultánea de sales precursoras en etapas diferenciadas.

A continuación se presentan los resultados de cada uno de los análisis de los materiales sintetizados con el método de adición simultánea para luego presentar los resultados de los materiales del método de adición en etapas diferenciadas.

9.5 Resultados del método de adición simultánea de sales precursoras de platino y rutenio

Del análisis por MEB de los materiales preparados con esta metodología, se presentan tres micrografías en la figura 35, las cuales corresponden a cada una de las diferentes cargas de rutenio impregnadas. Estos materiales presentaron características diferentes entre ellos, la muestra SPtRu 1:1 (figura 35c) presentó aglomerados de rutenio en todas las áreas revisadas, aunque no se observaron aglomerados de platino en ningún área revisada de este material. En cuanto al material SPtRu 2:1 (figura 35a) no se observaron aglomerados para ninguno de los dos catalizadores, observándose también que los nanotubos no presentan partículas a esta magnificación. Esto da la impresión de que no se hubiera realizado algún depósito. En el material SPtRu 3:1 (figura 35b) se ven algunos aglomerados de platino en zonas localizadas de los nanotubos, es decir, los aglomerados no se extienden o no se observan dispersos en toda la estructura del nanotubo. Para ninguno de estos materiales sintetizados con el método de adición simultánea, se observaron estructuras de nanotubos cubiertas de aglomerados de platino como los observados en la muestra Pt10, aunque cabe mencionar que el material SPtRu 1:1 si presentó conglomerados de rutenio, las estructuras formadas en la muestra SPtRu 3:1 figura 35b también son observadas en otros trabajos (Ming-Chi T., 2007), las cuales se forman debido a la aglomeración del platino.

9.5.1 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión

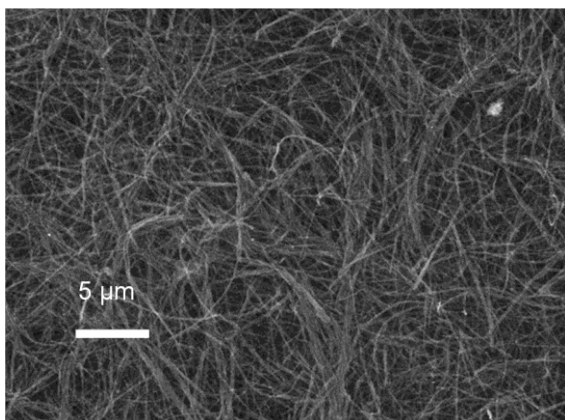


Figura 35a SPtRu 2:1

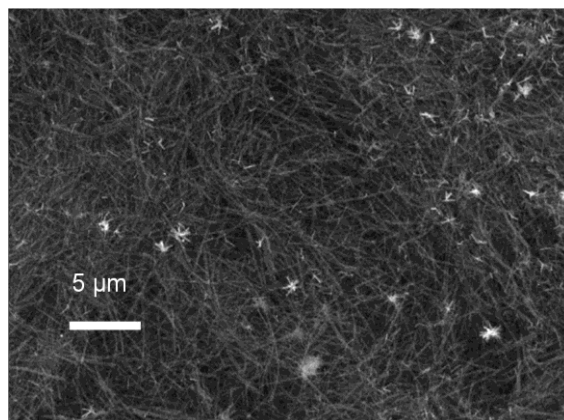


Figura 35b SPtRu 3:1

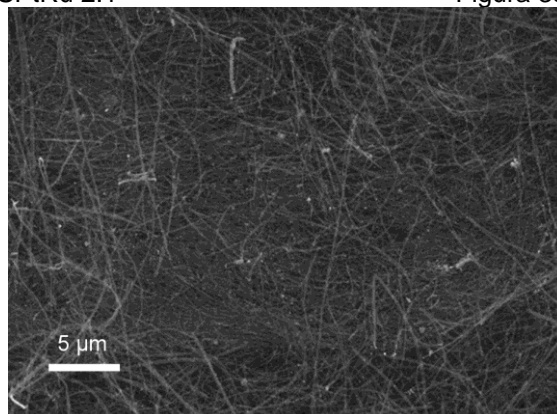


Figura 35c SPtRu 1:1

Figura 35. Electrocatalizadores sintetizados con el método de adición simultánea, variando la carga como % en peso de rutenio y manteniendo constante la de platino. a) SPtRu 2:1; b) SPtRu 3:1 y c) SPtRu 1:1.

El análisis elemental mediante XED es realizado como complemento del MEB para conocer la composición de los tres electrocatalizadores preparados. En la tabla 4 se presentan los porcentajes en peso de platino y rutenio encontrados. Estos resultados demuestran que existe una interferencia del rutenio sobre la impregnación del platino.

Tabla 4 Análisis elemental de muestras método de adición simultánea de sales precursoras

| Muestra | % en peso de platino | % en peso de rutenio |
|-----------|----------------------|----------------------|
| SPtRu 1:1 | 5.8 | 9.7 |
| SPtRu 2:1 | 6.8 | 6.6 |
| SPtRu 3:1 | 8.5 | 4.24 |

Los catalizadores de platino y rutenio depositados sobre nanotubos de carbón, sintetizados con el método de adición simultánea, tuvieron diferentes eficiencias para la reacción de impregnación del platino. En la tabla 5 se muestran los resultados del análisis de la reacción de impregnación o depósito de platino y de rutenio, de este análisis se pueden ver las diferentes eficiencias obtenidas para el depósito de platino, el porcentaje de eficiencia de la reacción esta relacionado inversamente con la cantidad de rutenio, que se le coloca como reactivo en la reacción de impregnación de los nanotubos.

Tabla 5 Análisis de la reacción de depósito del platino mediante el Método de adición simultánea

| Muestra | Porcentaje de Pt como reactivo | mg de rutenio como reactivo | Porcentaje de Pt depositado | Porcentaje de Eficiencia de la reacción |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| SPtRu 1:1 | 10.5 | 7.7 | 5.8 | 55 |
| SPtRu 2:1 | 10.5 | 3.7 | 6.8 | 64 |
| SPtRu 3:1 | 10.5 | 2.6 | 8.5 | 81 |

La relación inversa de la eficiencia de impregnación entre los catalizadores de platino y rutenio se debe a que existe una reacción competitiva por los sitios activos en los nanotubos entre platino y rutenio, encontrando que este último tiene una mayor afinidad por los sitios de anclaje aumentando su eficiencia en el depósito y desplazando a una menor eficiencia el depósito del platino

La discusión previa se enfocó a la reacción de impregnación y eficiencia del depósito de platino sobre los nanotubos de carbón, por lo que a continuación se pasa a discutir la eficiencia del depósito de rutenio.

El análisis de la reacción de impregnación del rutenio, para la síntesis del catalizador con el método de adición simultánea se presenta en la tabla 6. Lo que se evaluó con XED es el resultado del análisis elemental presentado como porcentajes en peso de rutenio con respecto al carbón. Tal y como se observa en la Tabla 6, el porcentaje de eficiencia de reacción fue mayor al 100% en todos los casos, lo cual indica la presencia de otro fenómeno, debido a que ninguna reacción tiene más del 100% de eficiencia, esta eficiencia se analizara más adelante.

Tabla 6 Análisis de la reacción de impregnación del rutenio mediante el Método de adición simultánea

| Muestra | Porcentaje de Ru como reactivo | Platino en la reacción mg | Porcentaje de Ru Obtenido | Porcentaje de Eficiencia de la reacción |
|-----------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| SPtRu 1:1 | 7 | 27 | 9.7 | >100 |
| SPtRu 2:1 | 3.6 | 27 | 6.6 | >100 |
| SPtRu 3:1 | 2.6 | 27 | 4.24 | >100 |

Después del cálculo de la carga de platino y rutenio en los nanotubos de carbón, mediante XDE, se realizó el análisis del material en el MET tomando varias micrografías de los materiales, de las cuales se presentan tres en la figura 36 correspondientes a los materiales PtRu 1.33:1, PtRu 3:1 y PtRu 4:1. En todos los casos se observan partículas de catalizador depositadas en las paredes de los nanotubos. En la figura 36c se muestran 2 nanotubos: en la parte central se ve un nanotubo que tiene en sus paredes partículas depositadas de platino y rutenio, mientras que el nanotubo de la parte inferior no tiene partículas depositadas en sus paredes. Esta observación nos indica que el rutenio también tiene una selectividad de áreas para depositarse, es decir busca los sitios de anclaje en el nanotubo.

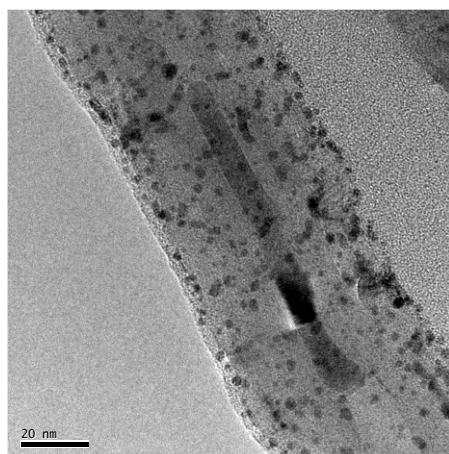


Figura 36a SPtRu 1:1 escala 20nm

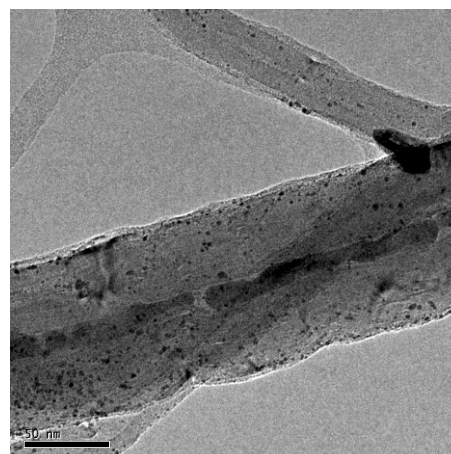


Figura 36b SPtRu 2:1 escala 50nm

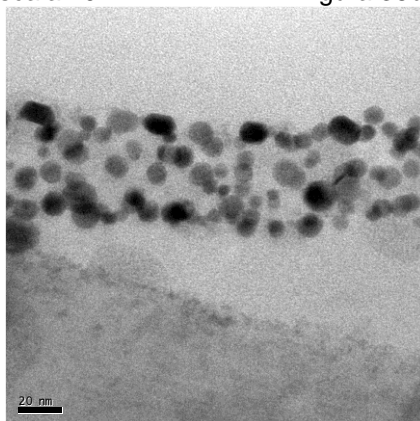


Figura 36c SPtRu 3:1 escala 20nm

Figura 36 Micrografía de MET de los materiales del Método de adición simultánea

De las micrografías tomadas se realiza un conteo y medición de las partículas depositadas, el resultado se grafica en un histograma de barras, en el eje X se grafica el tamaño de partícula contra la frecuencia.

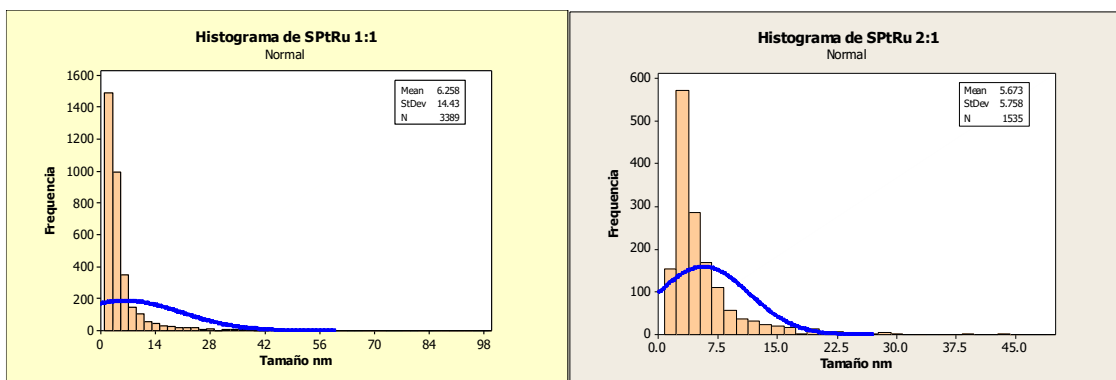


Figura 37a SPTRu 1:1

Figura 37b SPTRu 2:1

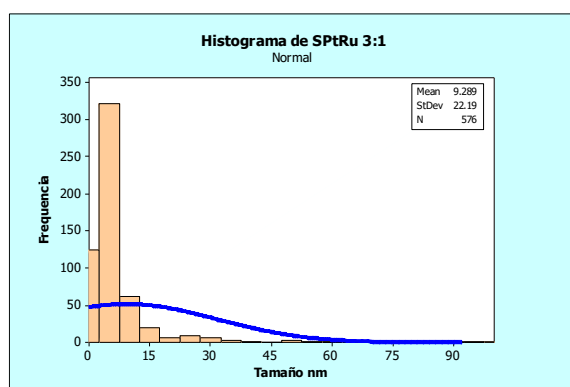


Figura 37c SPTRu 3:1

Figura 37 Histograma de la distribución de tamaño de las partículas depositadas con el método de adición simultánea.

La figura 37 muestra la dispersión de tamaño de algunas de las partículas encontradas en el análisis realizado en MET a los materiales, la media calculada para los tamaños son: SPTRu 1:1 6.2 nm, SPTRu 2:1 5.6 nm y SPTRu 3:1 9.3 nm. Este tamaño se puede considerar que es un tamaño grande a comparación con el platino depositado en carbon vulcan, que tiene un tamaño entre 3 nm y 5 nm (Schmidt T., 1998). Con este resultado se espera una disminución en el área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores sintetizados a comparación del material comercial.

9.5.2 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos-X realizado se presenta en la figura 38. En él se observa que la configuración del platino es cúbica centrada en sus caras al igual que la muestra Pt10, mientras que la configuración del rutenio es hexagonal. Del análisis de la cara (220) del platino, se obtuvo el tamaño de cristal para cada uno de los materiales mediante la fórmula de Scherrer. Los datos introducidos en la fórmula se presentan en la tabla 7.

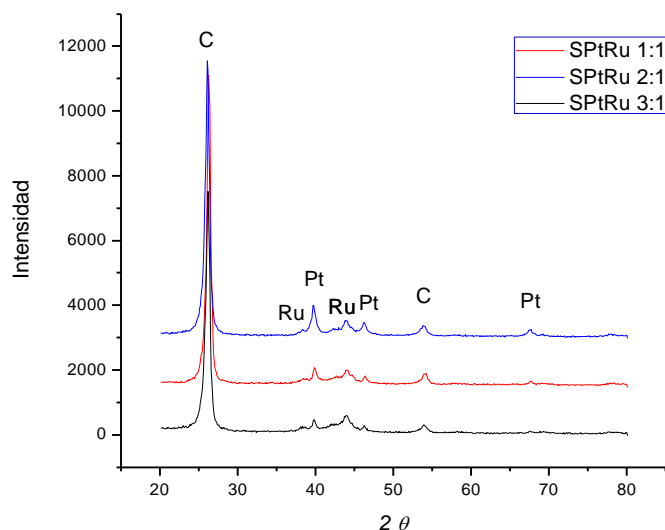


Figura 38 Difractograma del Material sintetizado por el método de adición simultánea

El método de adición simultánea de síntesis mostró el efecto que existe de la cantidad de rutenio en la reacción sobre el porcentaje de platino depositado, también se observa que las características de las partículas depositadas en los nanotubos cambian. Al aumentar la carga de platino depositada, el tamaño de cristal aumenta como se observa en los resultados de difracción de rayos X en el análisis de la cara (220) donde se obtuvo este resultado. Este efecto se debe a la cantidad de sitios de anclaje para el inicio de la nucleación de la partícula, que al ser ocupados reimpiden que el platino forme más depósitos sobre el nanotubo. Así que lo que hace al depositarse es formar múltiples capas de átomos que incrementan el tamaño de cristal formado.

Tabla 7 Resultado del análisis de la cara (220) del platino

| Muestra | λ Å | Angulo θ rad | β Ancho a la mitad del pico rad | Tamaño de Cristal en nm |
|-----------|-------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| SPtRu 1:1 | 1.54956 | 0.59 | 0.01222 | 13.7 |
| SPtRu 2:1 | 1.54956 | 0.59 | 0.01396 | 12.0 |
| SPtRu 3:1 | 1.54956 | 0.59 | 0.01745 | 9.6 |

9.5.3 Análisis Electroquímico

Para realizar el análisis electroquímico de los catalizadores se prepararon tres tintas una para cada material estas se prepararon de acuerdo a la tabla 8, y se depositan sobre el área de 0.071cm^2 en el electrodo de trabajo.

Tabla 8 Tintas de los materiales del método de adición simultánea

| Muestra | Peso Pt/CNT mg | Etanol-H ₂ O ml | Deposito de tinta μl | Deposito de Nafion μl |
|-----------|----------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| SPtRu 1:1 | 2.2 | 0.7-0.3 | 3 | 2 |
| SPtRu 2:1 | 2 | 0.7-0.3 | 3 | 2 |
| SPtRu 3:1 | 1.8 | 0.8-0.2 | 3 | 2 |
| SPtRu/C | 20 | 0.5-0.5 | 3 | 2 |

Los voltamogramas obtenidos se muestran en la figura 39, de estas graficas se obtiene la carga eléctrica mediante la ecuación 26, y esta se utiliza para conocer el área electroquímicamente activa ecuación 27 y 28 de cada material, el resultado de AEQA se presenta en la tabla 9

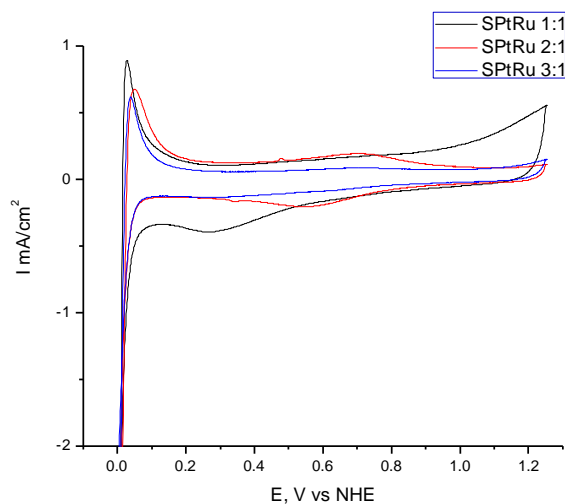


Figura 39 Voltamograma Cíclico de los materiales SPtRu 1:1, SPtRu 2:1 y SPtRu 2:1

Tabla 9 Resultado del AEQA y pendiente de Tafel de los materiales SPtRu 1:1, SPtRu 2:1 y SPtRu 2:1

| Muestra | Q J/s | AEQA m ² /g | Pendiente de Tafel mV/dec |
|-----------------|----------|------------------------|---------------------------|
| SPtRu 1:1 | 3.19E-06 | 130 | 110 |
| SPtRu 2:1 | 2.90E-06 | 168 | 100 |
| SPtRu 3:1 | 2.27E-06 | 128 | 100 |
| PtRu/C 10% Etek | 3.37E-05 | 130 | 107 |

La voltametría lineal se realiza para conocer el efecto del transporte por difusión y obtener la pendiente de Tafel. El análisis de Voltametría lineal realizado a los materiales se presenta en la figura 40, las voltametrías fueron corridas a 10mV/s con una velocidad de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 RPM, de 1000 a 250mV vs ENH la pendiente de Tafel del análisis de la región de activación se presenta en la tabla 9

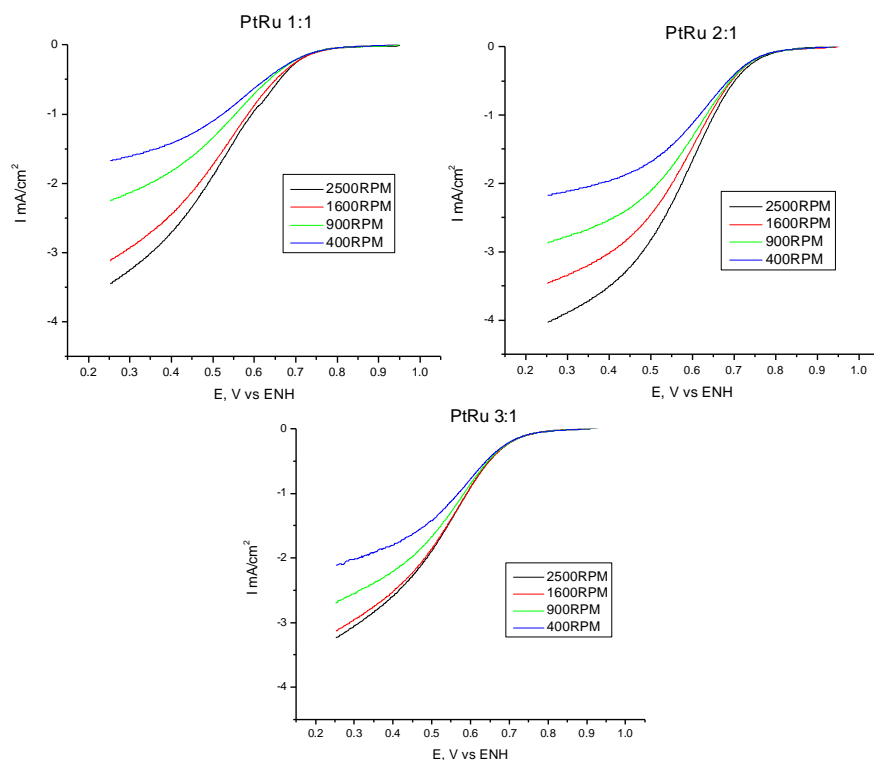


Figura 40 Voltametría Lineal de los Materiales Sintetizados por el método por adición simultánea

Las densidades de corriente alcanzadas con este material fueron: 3.5 mA/cm^2 SPtRu 1:1, 4 mA/cm^2 SPtRu 2:1 y 3.2 mA/cm^2 SPtRu 2:1 comparado con la densidad de corriente del material comercial de platino rutenio sobre carbón (anexo 1) que tiene una densidad de corriente de 4 mA/cm^2 , densidad de corriente que solo el material SPtRu 2:1 igualo.

Las pendientes de Tafel de los materiales sintetizados son similares a las pendientes obtenidas de los Materiales comerciales. Realizando la comparación de los materiales sintetizados contra el material comercial de la pendiente de Tafel. Los materiales sintetizados con el método de adición simultánea, tienen una menor pendiente de Tafel sin embargo en el resultado de estas pendientes no hay una gran diferencia de los valores de la pendiente, este menor valor de pendiente esto se debe a que los materiales sintetizados con el método de adición simultanea tienen una menor cantidad de platino y un mayor tamaño de partícula, sin embargo la diferencia del valor de la pendiente no es muy grande debido al efecto que tienen los nanotubos en la transferencia de carga.

El material sintetizado que tiene una mejor pendiente que el material comercial es el SPtRu 1:1, por lo que en algunos aspectos los materiales sintetizados mediante el método de adición simultanea resultaron mejores que el material comercial, pero en conjunto ninguno presento mejor desempeño que el material comercial.

9.6 Resultados del método de adición por separado de sales precursoras de platino y rutenio

9.6.1 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión

La caracterización del material sintetizado por el método adición por separado, al igual que los materiales anteriores se realizó primeramente mediante MEB en la figura 41 se presenta una de las micrográficas tomadas a las muestras APtRu 1:1 APtRu 1:2 y APtRu 1:3. En la muestra APtRu 1:1 se pueden observar algunos aglomerados sobre los nanotubos, estos se pueden ver como brillos en la micrografía, en la muestra APtRu 1:2 no se observan aglomerados de platino, en esta muestra se observan aglomerados de rutenio, para la muestra APtRu 1:3 se observa una gran cantidad de aglomerados de rutenio.

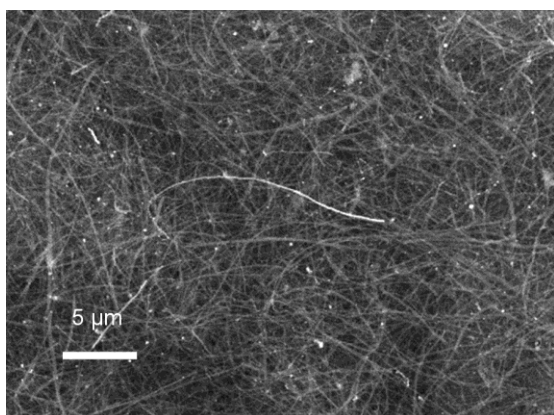


Figura 41a APtRu 1:1

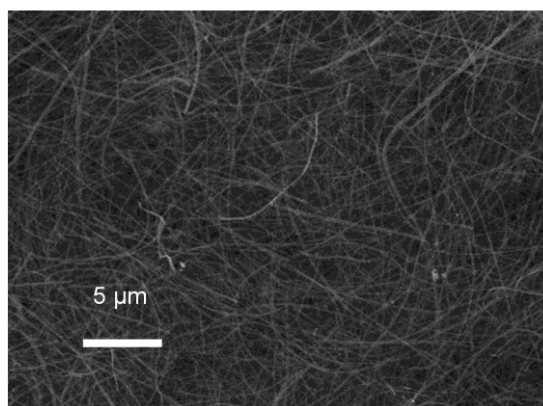


Figura 41b APtRu 1:2

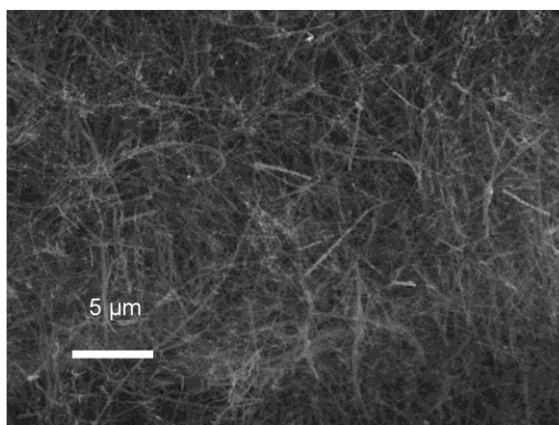


Figura 41c APtRu 1:3

Figura 41 Micrográficas en MEB del material sintetizado con el método adición por separado

El análisis elemental XED fue realizado a varias áreas del material, el resultado del promedio se presenta en la tabla 10 para las tres muestras.

Tabla 10 Porcentaje de Catalizador del método adición por separado

| Muestra | Porcentaje de platino | Porcentaje de rutenio |
|-----------|-----------------------|-----------------------|
| APtRu 1:1 | 12 | 9 |
| APtRu 1:2 | 9 | 23 |
| APtRu 1:3 | 9 | 31 |

El análisis de las eficiencias de las reacciones de impregnación de platino del método adición por separado se muestran en la tabla 11, con este método las eficiencias de impregnación del platino aumentaron respecto al método por adición simultánea y se mantienen constantes. Esto se debe a que con el método adición por separado de impregnación se evito la reacción competitiva entre el platino y rutenio, al hacer reaccionar primeramente al H₂O₂ para formar los sitios de anclaje y al tiempo que se añadio el platino para que se anclara, luego se hizo reaccionar al rutenio ya sin H₂O₂, esto se realizo debido a que se considero que los sitios de anclaje ya se habían formado en la reacción anterior, por lo que se evito este reactivo en la impregnación del rutenio.

Tabla 11 Análisis de la reacción de impregnación del platino del Método adición por separado

| Muestra | Porcentaje de Pt en la reacción | Rutenio en la reacción mg | Porcentaje de Pt Obtenido | Porcentaje de Eficiencia de la reacción |
|-----------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| APtRu 1:1 | 10.5 | 7.7 | 12 | 100 |
| APtRu 1:2 | 9.5 | 15.2 | 9 | 95 |
| APtRu 1:3 | 9.5 | 20.0 | 9 | 95 |

Para la impregnación del rutenio en los nanotubos con el método adición por separado el análisis de los resultados se presentan en la tabla 12, al igual que con el método por adición simultánea hay una eficiencia arriba del 100%.

Tabla 12 Análisis de la reacción de impregnación del rutenio del método por adición simultánea

| Muestra | Porcentaje de Ru en la reacción | platino en la reacción mg | Porcentaje de Ru Obtenido | Porcentaje de Eficiencia de la reacción |
|-----------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| APtRu 1:1 | 7 | 27 | 9 | 100 |
| APtRu 1:2 | 15 | 24 | 23 | 100 |
| APtRu 1:3 | 20 | 24 | 31 | 100 |

En el análisis en el MET de las muestras sintetizada con el segundo método se observaron nanotubos impregnados en sus paredes de catalizador, en todos los materiales sintetizados. En la figura 42 se presentan algunas de las microfografías tomadas a los materiales, de este análisis se observo un mayor tamaño en las partículas depositadas en los nanotubos.

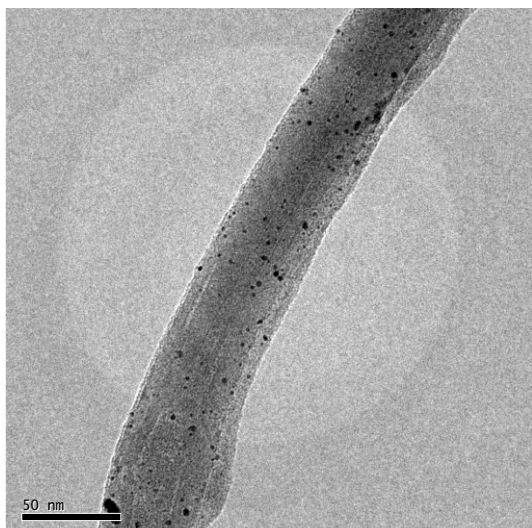


Figura 42a APtRu 1:1 escala 50nm

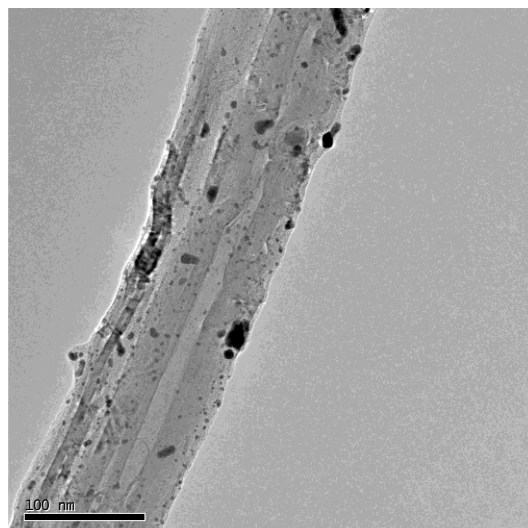


Figura 42b APtRu 1:2 escala 100nm

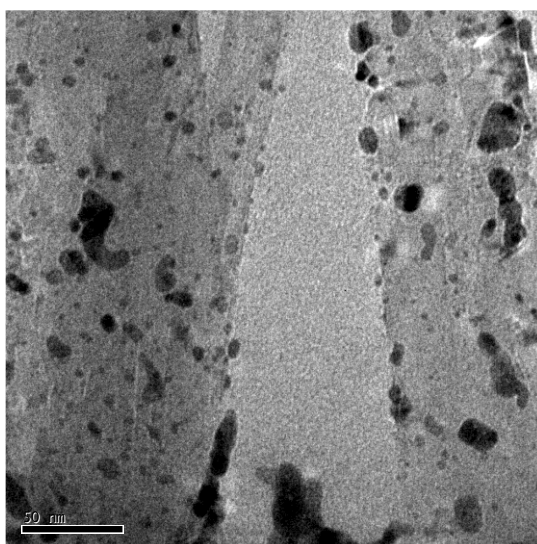


Figura 42a APtRu 1:3 escala 50nm

Figura 42 Micrografía de MET de los Materiales APtRu 1:1 40a APtRu 1:2 40b y APtRu 1:3 40c respectivamente

Del conteo de partículas realizado a las micrografías, se realizó una dispersión que se presenta en forma de histogramas en la figura 43.

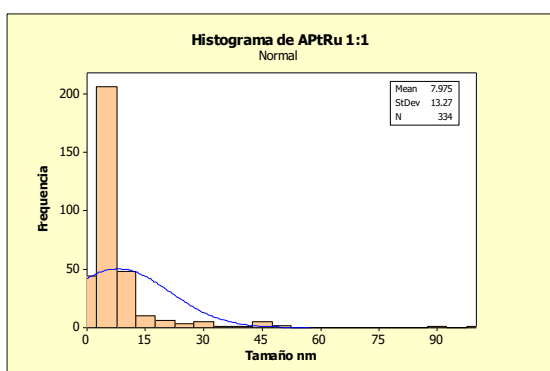


Figura 43a Dispersión Catalizador APtRu 1:1

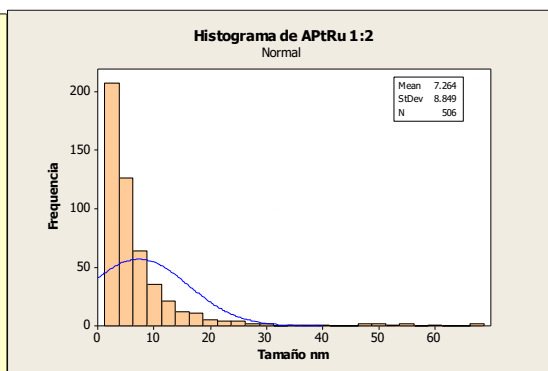


Figura 43b Dispersión Catalizador APtRu 1:2

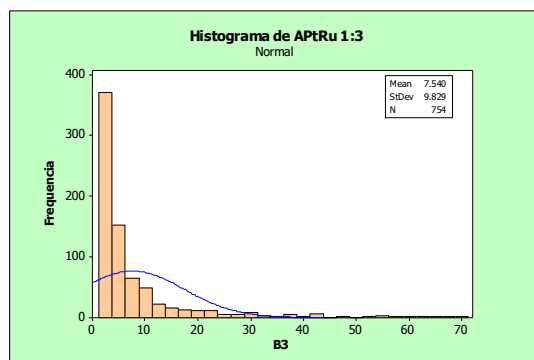


Figura 43c Dispersión Catalizador APTu 1:3

Figura 43 Histograma de distribución de tamaños de partículas

De la dispersión del tamaño de las partículas de estos materiales se obtienen las medias del tamaño de partícula de los diferentes materiales, las cuales dan: APTu 1:1 7.9nm, APTu 1:2 7.2 nm y APTu 1:3 7.5nm, de esta dispersión se puede deducir que el método adición por separado además de obtener cargas más controladas, el tamaño es más homogéneo en los materiales que los sintetizados con el método de adición simultánea.

9.6.2 Difracción de rayos X

El difractograma de los materiales sintetizados con el método adición por separado se muestra en la figura 44, al igual que en los difractogramas de los materiales anteriores se realizaron análisis a estos para determinar la configuración del cristal formado, que al igual que los materiales anteriores es cúbica centrada en sus caras. El análisis a la estructura del rutenio como ya se había mencionado dio como resultado una estructura hexagonal.

También fue realizado el análisis a la cara (220) del platino para determinar el tamaño de cristal. Los datos obtenidos del análisis se presentan en la tabla 13

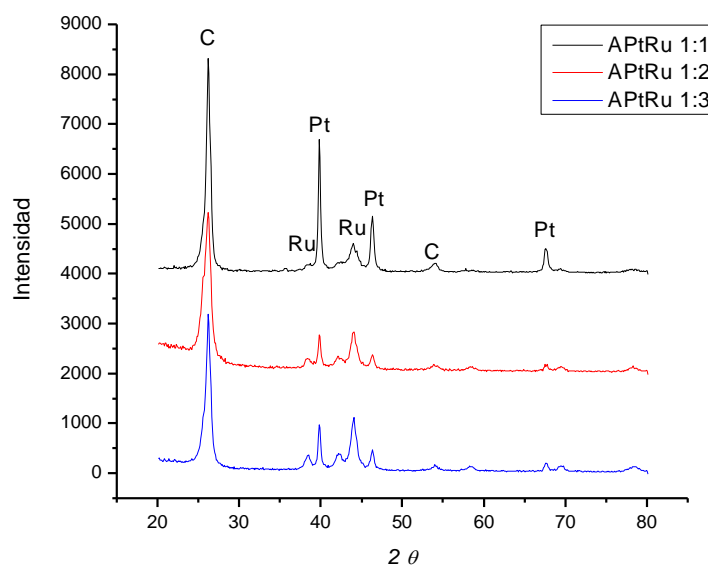


Figura 44 Difractograma de los Materiales sintetizados por el método adición por separado

Tabla 13 Resultado del análisis de la cara (220) del platino

| Muestra | λ Å | Angulo θ rad | β Ancho a la mitad del pico rad | Tamaño de Cristal en nm |
|-----------|-------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| APtRu 1:1 | 1.54956 | 0.59 | 0.01047 | 16.02 |
| APtRu 1:2 | 1.54956 | 0.59 | 0.01047 | 16.02 |
| APtRu 1:3 | 1.54956 | 0.59 | 0.01222 | 13.73 |

De los materiales sintetizados con el método adición por separado la cantidad de platino en la reacción permaneció constante para el material APtRu 1:1, el tamaño de cristal se incremento respecto al esperado de aproximadamente 12nm que fue el obtenido en la síntesis del material Pt10.

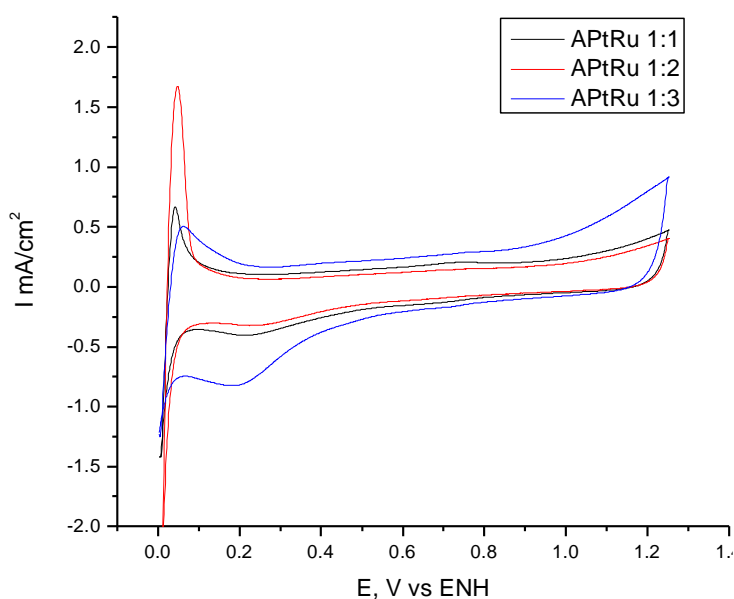
9.6.3 Análisis Electroquímico

Se prepararon tres tintas para el análisis electroquímico, una para cada catalizador, estas tintas se prepararon de acuerdo a la tabla 14.

Tabla 14 Tintas de Materiales sintetizados con el método adición por separado

| Muestra | Peso Pt/CNT mg | Etanol-H ₂ O 1ml | Deposito de tinta μ l | Deposito de Nafion μ l |
|-----------|----------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| APtRu 1:1 | 2 | 0.8-0.2 | 3 | 2 |
| APtRu 1:2 | 2 | 0.7-0.3 | 6 | 2 |
| APtRu 1:3 | 2.1 | 0.8-0.2 | 3 | 2 |

En la figura 45 se presentan los voltamogramas obtenidos de los materiales sintetizados con el método adición por separado, de estos se puede observar que el material que tiene la mayor área electroquímicamente activa es el material APtRu 1:2, estas voltametrías fueron corridas a 20mV/s, el resultado del área electroquímicamente activa se presentan en la tabla 15

**Figura 45** Voltametría Cíclica de los Materiales Sintetizados con el método adición por separado

El resumen del análisis electroquímico de estos materiales se presenta en la siguiente tabla (tabla 15)

Tabla 15 Resultado del análisis Electroquímico

| Muestra | Q J/s | AEQA m ² /g | Pendiente mV/dec |
|-----------------|----------|------------------------|------------------|
| APtRu 1:1 | 1.78E-06 | 58 | 120 |
| APtRu 1:2 | 5.03E-06 | 156 | 118 |
| APtRu 1:3 | 2.17E-06 | 87 | 120 |
| PtRu/C 10% Etek | 3.37E-05 | 130 | 107 |

Las áreas resultantes son un indicativo del área superficial activa del platino en el electrodo. Los materiales sintetizados con el método por adición simultánea tienen un área mayor que los materiales sintetizados con el método de adición por separado, de estos últimos el material APtRu 1:2 es el material que presenta mejores características de área electroquímicamente activa.

Al realizar la comparación de las áreas encontradas de los materiales sintetizados respecto del área obtenida del material comercial se aprecia que solo el material APtRu 1:2 tiene valores superiores al material de referencia. Los otros dos materiales tienen un bajo desempeño para la reacción de oxidación del hidrógeno.

La voltametría lineal realizada a los materiales del método adición por separado a 10mV/s y diferentes velocidades de rotación se usa para la obtención del efecto del transporte de difusión en la reacción de reducción del oxígeno y subsecuentemente la pendiente de Tafel, la voltametría lineal realizada se presenta en la figura 46. El resultado de la pendiente calculada se presenta en la tabla 16.

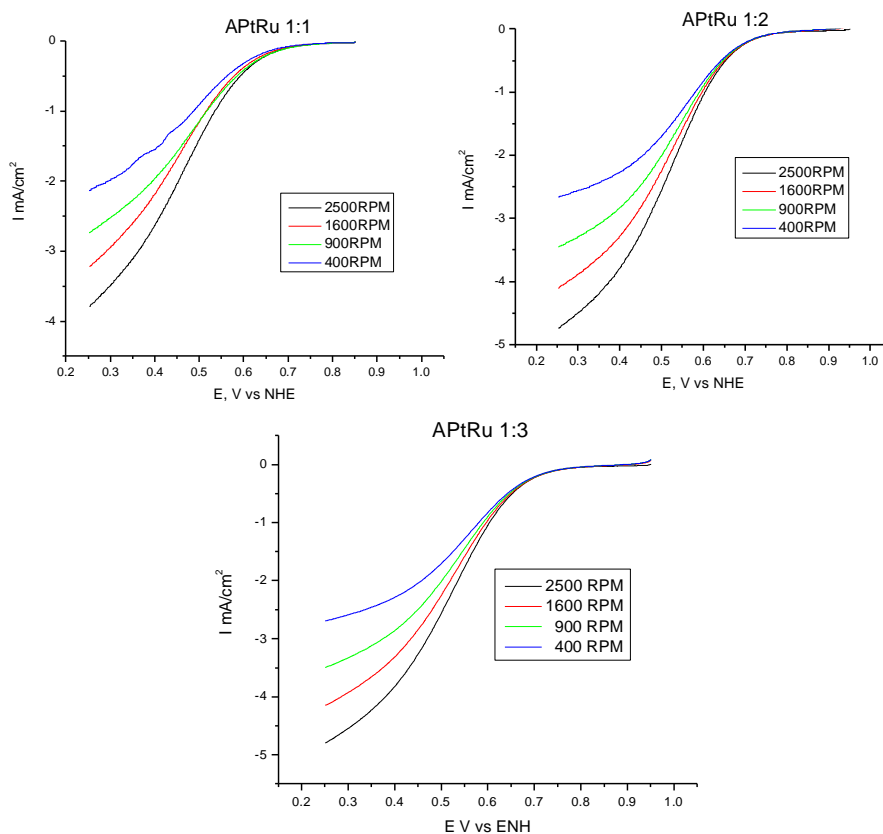


Figura 46 Voltametría Lineal de los materiales sintetizados con el método adición por separado

Las gráficas de voltametría lineal tienen dos resultados a comparar con el material comercial (Anexo 1), estos parámetros son: la máxima densidad de corriente límite y la pendiente de Tafel.

La máxima densidad de corriente alcanzada por los materiales sintetizados con el método de adición por separado fueron 3.8mA/cm^2 del APtRu 1:1, 4.75 mA/cm^2 del APtRu 1:2 y 4.8 mA/cm^2 del APtRu 1:3. Este resultado es comparado con el obtenido del material comercial que es de 4mA/cm^2 , como se ve el resultado del material es mayor para los materiales APtRu 1:2 y APtRu 1:3, mientras que el material APtRu 1:1 tiene una densidad de corriente menor respecto del material comercial.

El otro resultado a comparar es el resultado de la pendiente de Tafel, que todos los materiales sintetizados con el método de adición por separado tuvieron una pendiente mayor que la del material comercial. Cabe recordar que estos materiales sintetizados tienen una cantidad de platino similar a la que tiene el material de referencia.

9.7 Discusión de resultados

El análisis del material electrocatalizador en el microscopio electrónico de barrido muestra que el catalizador se encuentra bien distribuido en todo el soporte. Por otra parte se observaron aglomerados de platino presentes en los materiales Pt10 y SPtRu 3:1, esta misma forma de aglomerados son presentados en los trabajos desarrollados por Ming-Chi (Ming-Chi T.sai, 2007) y Tang (Tang H., 2004). Ming-Chi sintetiza el catalizador mediante el método de electrodeposición, observando una gran cantidad de aglomerados distribuidos sobre los nanotubos durante el análisis en el microscopio electrónico de transmisión. En el trabajo presentado por Tang (Tang H., 2004) en las micrografías obtenidas del microscopio electrónico de transmisión los aglomerados son observados en las puntas de los nanotubos, en una forma de escobetilla. Sin embargo para los materiales Pt10 y SPtRu 3:1 estos aglomerados no son observados en el análisis mediante microscopio electrónico de transmisión.

El análisis elemental realizado a los materiales utilizando el XED encontró que durante la impregnación o síntesis de los electrocatalizadores de platino-rutenio, de los dos métodos, se da una disminución de nanotubos. Esta fue de un 35% en promedio, dicho valor fue obtenido haciendo la suposición de que todo el rutenio efectivamente se depositó sobre los nanotubos que quedaron en la reacción. No se encontró reportada, una disminución de material de soporte durante la síntesis de electrocatalizadores. Por lo que este dato no puede compararse y cuantificarse respecto a la bibliografía.

Respecto al desarrollo de la pérdida de material durante el proceso de impregnación y oxidación de la superficie de los nanotubos (Wenzhen Li, 2002; Chen J., 2004; Xuguang Li, 2004; Han K., 2004; Prabhuram J., 2007), se sugiere que se inicia la destrucción de una parte del soporte en los nanotubos mal grafitizados, que de acuerdo a la figura 28 (espectro del análisis RAMAN nanotubos de carbón limpios con ácido nítrico), representa aproximadamente el 30% del total de los enlaces. Esto es una evidencia de los sitios en los cuáles el H_2O_2 puede generar el inicio de la destrucción por oxidación de los nanotubos.

La eficiencia del depósito de rutenio es mayor al 100%, debido a que el resultado se encuentra como porcentaje en peso. Se postula que la disminución del carbón en el material es posible ya que el carbón puede reaccionar con el H_2O_2 formando CO y

CO₂, disminuyendo la cantidad de carbón en los nanotubos al final de la reacción (Harutyunyan A., 2002).

Durante la impregnación del catalizador de platino en las muestras Pt10, no se detectó esta disminución del contenido másico de carbón en los nanotubos, debido a que la reacción de depósito del platino tiene una eficiencia baja, lo cual hace que la cantidad de carbón perdida por acción del agente oxidante sea despreciable, y por lo tanto la eficiencia en el porcentaje de la reacción no se incremento a más del 100%. Otra forma de detectar esta pérdida de masa de carbón por unidad de nanotubos de carbón hubiera sido con la detección de una disminución del peso de catalizador. Sin embargo, no se registró el peso final, debido a que existieron pérdidas de material en el proceso. Estas pueden ser atribuidas a que no se pudo extraer completamente el material del matraz, además en el filtro de papel se queda impregnada una parte de material que no puede ser retirada, por lo que la diferencia de peso al inicio y al final resultaría diferente aún sin reacción de destrucción de nanotubos de carbón por el H₂O₂.

Las micrografías tomadas en el microscopio electrónico de transmisión mostraron un depósito de partículas con una buena distribución, sin presentar grandes aglomerados de catalizador. La distribución es muy parecida a la presentada por Prabhuram (J. Prabhuram, 2007) trabajo en el cual se sintetizaron catalizadores de platino-rutenio mediante un método de depósito en una suspensión de tetrahidrofurano (THF) y la reducción la realiza con borohidruro de sodio (NaBH₄). Otro trabajo revisado fue el realizado por Li (Xuguang Li, 2006) en el cuál se utilizaron varios métodos de síntesis, siendo muy similares las micrografías del método por impregnación a las tomadas de nuestro material.

En general de los trabajos revisados (Prabhuram J., 2007; Park K. W., 2004; Zhaolin Liu, 2007; Solla-Gullon J., 2007; Man-Yin Lo, 2007), las partículas electrocatalíticas no son depositadas en todos los nanotubos.

Las micrografías tomadas en el microscopio de alta resolución para todos los materiales sintetizados (Anexo 5) muestran partículas depositadas en las paredes de los nanotubos con una forma ovalada. Esta forma de la partícula de platino y platino-rutenio soportada sobre nanotubos de carbón sugiere para algunos investigadores una fuerte interacción del material de soporte y el metal. Dicha interacción puede provocar cambios, mejorando la forma de realizarse la catálisis. Esta forma de la partícula da una mayor adhesión a la partícula del catalizador sobre las paredes del nanotubo, que es necesaria debido a la curvatura de este último (Xuguang Li, 2004).

El análisis de difracción de rayos X se uso para determinar el tamaño de partícula. Este se realiza a la cara (220) del platino, (J. Prabhuram, 2007; Park K. W., 2004; Wenzhen Li, 2004; Wenzhen Li, 2003; Geun S., 2004; Chanh P., 2005; A.L. Ocampo, 2006). Sin embargo, al obtenerse valores aproximadamente del doble respecto a los encontrados en el análisis de los promedios de las micrografías del microscopio de transmisión, se considera que la aplicación de la ecuación de bragg introduce un error importante en la estimación del tamaño de partícula.

Del análisis cristalográfico de los metales catalíticos, se encontró que el platino tiene una configuración cúbica centrada en sus caras, mientras que el rutenio presenta una configuración hexagonal. Este resultado indica una conformación de partículas por separado de los catalizadores platino y rutenio (A.L. Ocampo, 2006), es decir no hay evidencia de la formación de una fase platino-rutenio enlazado.

El análisis de las pruebas electroquímicas realizadas expuso algunas diferencias entre los materiales sintetizados y los materiales comerciales, por lo que se expondrán a continuación.

Como se menciono anteriormente con la técnica de voltametría cíclica se busco determinar el área electroquímicamente activa, mediante adsorción de H^+ sobre el platino. Para obtener los parámetros en los que se analizaría el material se utilizo material comercial de platino, la gráfica obtenida se presenta en el anexo 2. De esta gráfica se obtuvo el intervalo de voltaje de la ventana electroquímica, sin embargo al analizar el material sintetizado, este no presento área de adsorción de hidrógeno (Gojkovic S., 2003), (Anexo 5) por lo que se abrió la ventana a potenciales más negativos (Vidakovic T., 2006). Al hacer este cambio se observo la adsorción de hidrógeno. Esta característica del material se debe, a que al adicionar el rutenio al catalizador hay un cubrimiento de la superficie activa del platino (Zhaolin Liu, 2004).

Las características de las graficas obtenidas de los materiales sintetizados cambian respecto a las reportadas de un platino policristalino de acuerdo a lo reportado en la literatura (J O'M Bockris, 1993). Las gráficas obtenidas solo presentan un pico el cual tiene un máximo aproximadamente a los 50mV vs NHE. Este pico correspondería a la cara (111) del Platino, que es la cara que aparece a un menor voltaje en el análisis de voltametría cíclica durante la adsorción de H^+ en la superficie del platino.

El pico obtenido del material sintetizado esta desfasado a un menor voltaje respecto al pico (111) de platino reportado en la literatura (J O'M Bockris, 1993) el cual aparece a los 100mV vs NHE, las otras caras o picos del platino no se observan en los voltamogramas obtenidos de los materiales sintetizados. Este resultado refuerza que hay un encubrimiento de la capa de platino por las partículas de rutenio.

Las graficas de voltametría presentan una pseudocapacitancia en el área de la doble capa, esta pseudocapacitancia es debida en una parte a los nanotubos o material de soporte y de acuerdo a Gojkovic (Gojkovic S., 2003) la pseudocapacitancia del material aumenta al estar presentes especies de oxígeno. Tales especies estan probablemente asociados al rutenio como grupos OH. Esto se observa en las figuras 39 y 45, donde la pseudocapacitancia incrementa (figura 45) o disminuye (figura 39) proporcionalmente a la cantidad de rutenio presente en las tintas analizadas.

Las gráficas obtenidas de la técnica de voltametría lineal mostraron diferencias entre los materiales sintetizados y los materiales comerciales (Anexo 1). Estas diferencias en las gráficas son el inicio de la disminución de corriente o activación y la pendiente de esta disminución que es la zona mixta de la reacción. En los materiales comerciales se inicia la activación de la reacción alrededor de los 0.85 V vs NHE, mientras que en los materiales sintetizados la activación se inicia entre los 0.75 y 0.65V, es decir existe un sobrepotencial. Este desplazamiento de activación o sobrepotencial en el material puede deberse a la cantidad menor de catalizador que se deposito respecto del material comercial (Jiang J., 2005).

Además, la caída de corriente o zona mixta no tiene una pendiente tan pronunciada como en los materiales comerciales. Esta característica del material se interpreta como que el electrocatalizador está reaccionando para reducir al oxígeno. Sin embargo, existe una gran resistencia eléctrica que limita la reacción, en otras palabras se generó un resistor en los materiales sintetizados. Este fenómeno se debe a la relación de catalizador y Nafion utilizado en el análisis. El Nafion es un polímero no conductor por lo que da una mayor resistencia eléctrica al material.

La pendiente de Tafel obtenida del análisis de voltametría lineal (voltametría hidrodinámica) de los catalizadores sintetizados de platino-rutenio se encuentran entre 120 y 100 mV/dec, y para el catalizador de platino es de 117 mV/dec. Por otra parte, los valores publicados en la literatura son muy variables citando como ejemplo los siguientes: 77 mV/dec (Maillard F., 2002), 80 mV/dec (Gochi-Ponce Y., 2006), 100 mV/dec (Maruyama J., 2003), 120 mV/dec (Roques J., 2005; Jiang J., 2005), por lo que no puede hacerse una comparación objetiva. Esta variabilidad de valores puede deberse a los diferentes métodos de preparación de los electrodos de trabajo. Además de que la pendiente de Tafel para catalizadores platino-rutenio es reportada en la mayoría de los artículos para la reacción de reducción del oxígeno en metanol, por lo que el resultado de este análisis se comparó sólo con el obtenido para el material comercial (Anexo 1). Los materiales impregnados por adición sucesiva presentan una mayor pendiente respecto de los materiales comerciales, lo cual demuestra una mayor actividad cinética de esta clase de electrocatalizadores preparados en el presente trabajo.

La comparación de catalizadores soportados en nanotubos de carbón respecto a los soportados en carbón no son muy claros como para determinar si existen realmente ventajas en utilizar o no nanotubos como soporte (Xuguang Li, 2004). Los electrocatalizadores sintetizados mostraron reactividad en las dos reacciones de la celda de combustible con un mejor desempeño que el material comercial, sin embargo la diferencia no es significativamente distinta.

10 Conclusiones

La mayor remoción de hierro en la limpieza de los nanotubos se obtiene mediante el ácido nítrico respecto al ácido clorhídrico.

La limpieza de los nanotubos mostró que se da un menor ataque a los nanotubos utilizando el ácido clorhídrico.

Con la metodología desarrollada de adición por separado de sales precursoras de platino y rutenio, se lograron depósitos con cargas cercanas al 10% de platino, con una eficiencia de reacción arriba del 80%.

Se encontró que durante la reacción de depósito simultáneo de las sales precursoras de platino y rutenio, hay una competencia de ambos metales por los sitios activos, teniendo una mayor afinidad por los sitios activos el rutenio, disminuyendo la eficiencia de depósito del platino a medida que aumenta la concentración de rutenio en la reacción.

Las características de distribución, forma, cristalinidad y tamaño de las partículas de platino y rutenio depositadas en el electrocatalizador sintetizado son semejantes a las publicadas en diversos trabajos.

La evaluación electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados demostró actividad para la adsorción y desorción de H^+ , al igual que actividad del material a la reducción del O_2 , por lo cual se obtuvo un catalizador electroquímicamente activo.

La evaluación del efecto de los nanotubos en el material no se puede determinar completamente.

De los materiales preparados, sólo el material SPtRu 1:2 tiene un mejor comportamiento electroquímico respecto del material comercial, tanto para el área electroquímicamente activa, como para la pendiente de Tafel.

11 Trabajo a Futuro

Este sería el trabajo a futuro a realizar al material sintetizado. Para una confirmación de los resultados es necesario realizar tres análisis más a este material.

El primer análisis a realizar en un futuro es la caracterización del área electroquímicamente activa mediante la técnica de CO stripping o adsorción de CO. Este compuesto envenena al catalizador en un intervalo de voltaje entre 650 y 750mV vs ENH (Papageorgopoulos D., 2002) y mediante esta reacción se tiene un segundo método para la comprobación del valor de área electroquímicamente activa.

El segundo análisis que requiere el material es la caracterización como electrodos en un ensamble de una celda de combustible. Estos experimentos darían datos adicionales para determinar el efecto de los nanotubos en la reacción de reducción del oxígeno, la cual se daría en una triple interfase en el electrodo. Un material catalítico de platino soportado en carbón con características similares de tamaño de partícula soportado sobre carbón vulcan es presentado por Verde et al (Verde-Gomez Y., 2003) y demostró un buen desempeño en el ensamble de la celda combustible de membrana de intercambio.

Finalmente, es necesario probar otras estrategias en la impregnación de platino y de rutenio sobre los nanotubos de carbón. Por ejemplo, añadir surfactantes y estabilizadores en la solución de impregnación, o bien, añadir reactivos que propicien la reducción de la sal precursora al momento de la impregnación sobre las paredes de los nanotubos. Con esto se conseguiría impregnar un mayor porcentaje de nanotubos y conseguir una mayor homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula. Esto incidiría directamente en obtener una mayor área electroquímicamente activa.

12 Bibliografía

- Albritton D., M. R. A., Alfons P.M. Baede, John A. Church, Ulrich Cubasch, Dai Xiaosu, Ding Yihui, Dieter H. Ehalt,, Christopher K. Folland, F. G., Jonathan M. Gregory, David J. Griggs, Jim M. Haywood, Bruce Hewitson,, John T. Houghton, J. I. H., Michael Hulme, Ivar Isaksen, Victor J. Jaramillo, Achuthan Jayaraman, Catherine A. Johnson, Fortunat, Joos, S. J., Thomas Karl, David J. Karoly, Haroon S. Kheshgi, Corrine Le Quéré, Kathy Maskell, Luis J. Mata,, Bryant J. McAvaney, M. M., Linda O. Mearns, Gerald A. Meehl, L. Gylvan Meira-Filho, Valentin P. Meleshko,, John F.B. Mitchell, B. M., Richard K. Mugara, María Noguera, Buruhani S. Nyenzi, Michael Oppenheimer, Joyce E. Penner, Steven, Pollonais, M. P., I. Colin Prentice, Venkatchala Ramaswamy, Armando Ramírez Rojas, Sarah C. B. Raper,, M. Jim Salinger, R. J. S., Susan Solomon, Thomas F. Stocker, John M. R. Stone, Ronald J. Stouffer, Kevin E. Trenberth,, and Ming-Xing Wang, R. T. W., Kok S. Yap, John Zillman (2001). p. 86. University Press, Cambridge.
- Aguilar-Elguezabal, W. A., Gabriel Alonso, F. Paraguay Delgado, Francisco Espinosa, M. Miki-Yoshida (2006). *Diamond and Related Materials* 15, 1329.
- A. Sepúlveda-Escribano, F. C. a. F. R.-R. (1998). *Applied Catalysis A: General* 173, 247.
- A.L. Ocampo, M. M.-H., J. Morgado, J.A. Montoya, P.J. Sebastian (2006). *Journal of Power Sources*
- AJ. Arvia, E. C., A. Plastino, L. Rebollo Neira (1990). *Journal Electroanalytical Chemical* 287, 1.
- Ajayan, P. M., Zhou, O. Z. (2001). *Carbon Nanotubes* 80, 391.
- Avouris, P. (2002). *Physica B Condensed Matter* 281, 429.
- Rohland, M. P., S Möller, Michaela-C. Bunescu, Marion Wienecke, T. Barfels (2005). *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 13, 511.
- B.K. Pradhan, A. R. H., D. Stojkovic, J.C. Grossman, P. Zhang, M.W. Cole, V. Crespi, H. Goto, J. Fujiwara, P.C. Eklund (2002). *Materials Research* 17, 2209.
- Beck T. J. (2001). p. 130. Technische Universitaet Muenchen.
- Birgersson, E. (2003). In "Department of Mechanics", p. 107. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Bindell J. B. (1992). In "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION Surfaces Interfaces Thin Films".
- Budevski, E. (2003). *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5, 1319.
- C. Chan, R. L., Krishnakumar Jambunathan, Hong Zhang, Guoying Chen, Thomas E. Mallouk, and Eugene S. Smotkin, (2005). *Journal of The Electrochemical Society* 152, 594

-
- Cano U. (1999). *In "Aplicaciones tecnológicas"*.
- Carrette L., Frieddrich A. K., and Stimming U. (2001). *In "Fuel cells"*, p. 5.
- Chalk S, J. M., Patrick Davis, Donna Ho (1998). p. 134. U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Chanho Pak, S. J. L., Seol-Ah Lee and Hyuk Chang (2005). *Korean J. Chem. Eng.* 22, 214.
- Chen Jing, C. C.-X. (2004). *Chinese Journal of Chemistry* 22, 167.
- Chenguo Hu, Y. Z., Gang Bao, Yuelan Zhang, Meilin Liu, Zhong Lin Wang (2005). *Chemical Physics Letters* 418 520–525.
- Chiang I. W., B. B. E., Huang A. Y., Willis P. A., Bronikowski M. J., Margrave J. L., Smalley R. E., and Hauge R. H. (2001). *J. Phys. Chem. B* 105, 8297.
- Chit W. S. T., I.-M. H. (2005). *In "Global Business Program"*, p. 101. Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.
- Cui N., H. P., Luo L., (1999). *Electrochemical* 44, 3549.
- Dao-Jun Guo, H.-L. L. (2006). *Journal of Power Sources* 160, 44–49.
- Díaz, A. M. (2005). p. 277. Universidad de la Laguna, Canarias.
- Dicks, J. L. a. A. (2003). "Fuel Cell Systems Explained" second edition ed., John Wiley & Sons.
- Dimitrios C. Papageorgopoulos, F. A. d. B. (2002). *J. Electrochemical Society* 149, A140.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C. (1996). "Science of fullerenes and carbon nanotube", Academic Press, San Diego.
- F. Maillard, M. M., F. Gloaguen, J.-M. Leger (2002). *Electrochimica Acta* 47, 3431.
- F. Li, H. M. C., Y. T. Xing, P. H. Tan, G. Su (2000). *Carbon* 38, 2041.
- Fraga M. A., J. E., Mendes M. J., Freitas M. M. A., Faria J. L., Figueiredo J. L., (2002). *Journal of Catalysis* 209, 355.
- Geun Seok Chai, S. B. Y., Jong-Sung Yu, Jong-Ho Choi, and Yung-Eun Sung (2004). *J. Phys. Chem. B* 108, 7074.
- Gileadi E. (1993). "Electrode Kinetics", VCH publishers, New York.
- Gómez-Vargas, R. (2004). *In "Facultad de Ciencias Químicas"*, p. 109. Universidad Autonoma de Chihuahua, Chihuahua.
- G. Girishkumar, K. V., and Prashant V. Kamat (2004). *J. Phys. Chem. B*.

-
- H. Liu, C. S., L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson (2006). *Journal of Power Sources* 155 95.
- H. Tang, J. H. C., Z.P. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, L.H. Nie, Y.F. Kuang, S.Z. Yao (2004). *Carbon* 42, 191.
- Hacquard, A. (2005). p. 107. WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE.
- Harutyunyan Avetik R. , B. K. P., Jiping Chang, Gugang Chen, and Peter C. Eklund (2002). *American Chemical Society* 106, 8671.
- Henn, G. M. a. F. (2003). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology X*, 1.
- Herman R, D. H., Nelson Cuéllar (1998). *Prisma* 28, 1.
- Horwood E. (1990). University of Southampton.
- Hou Pengxiang, C. L., Yu Tong, Shitao Xu, Min Liu, and Huiming Cheng (2001). *Journal of Materials Research* 16.
- J O'M Bockris, S. U. M. K. (1993). "Surface Electrochemistry", New York.
- J. Moon, K. H., Y. Hee, Y. Soo and D. Bae, G. Park (2001). *J. Phys. Chem. B* 105, 5677.
- J. Prabhuram, T. S. Z., Z. Liang, R. Chen (2007). *Electrochimica Acta* 52, 2649–2656.
- J. Solla-Gullon, E. L., A. Aldaz, M.T. Martinez, J.M. Feliu (2007). *Electrochimica Acta* 52, 5582–5590.
- J. Téllez, A. R. a. A. F. (2006). *Revista de Salud Pública* 8, 108.
- Jérôme Roques, A. B. A., Vivek S. Murthi, and Sanjeev Mukerjee (2005). *Journal of The Electrochemical Society* 152, E193.
- Jingxin, Z. (2004). In "Chemical Engineering", p. 238. Chemical Engineering.
- Ji-Er Huang, D.-J. G., Ya-Gang Yao, Hu-Lin Li (2005). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577, 93.
- Jun Maruyama, I. A. (2003). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 545, 109.
- Junhua Jiang, B. Y. (2005). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577, 107–115.
- K. Atkinson, S. R., Michael Hirscher, Werner Grünwald (2001). *Fuel Cells Bulletin* 38, 9.
- K. I. Han, J. S. L., S. O. Park, S. W. Lee, Y. W. Park, Hasuck Kim (2004). *Electrochimica Acta* 50, 791-794.
- Kabbabi, R. F., R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J. M. Leger, C. Lamy (1998). *Journal Electroanalytical Chemical* 444, 41.

-
- Kataura H., K. T., Kikuchi K., Hirahara K., Iijima S., Suzuki S., Kratschmer W., Achiba Y. (2001). In "ISNM2001". AIP proceedings.
- Kazim A. (2004). *Energy Conversion and Management* 45, 1949.
- Kim, S. (2005). In "Physics and Astronomy", p. 106. Mississippi State University, Mississippi.
- King-Tsai Jeng, C.-C. C., Ning-Yih Hsu, Shi-Chern Yen, Shean-Du Chiou, Su-Hsine Lin, Wan-Min Huang (2006). *Journal of Power Sources*.
- Kinoshita K. (1998). "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", Wiley, New York.
- Kissinger P.T., H. W. R. (1983). *Chemical Education* 60, 702.
- Konstantin Shelimov, R. O. E., Andrew G. Rinzler, Chad B. Huffman, Richard E. Smalley (1998). *Chemical Physics Letters* 282, 429.
- Koshio, M. Y., S. Lijima (2001). *Chemical Physics Letter* 341, 461.
- Li W. Z., L. C. H., Qiu J. S., Zhou W. J., Han H. M., Wei Z. B., (2002). *Carbon* 40, 791.
- Li W. Z., L. C. H., Zhou W. J., Qiu J. S., Li H. Q., Sun G. Q., (2003). *Journal of Physical Chemistry B* 107, 6292.
- Liu J., A. G. R., Hongjie Dai, Jason H. Hafner, R. Kelley Bradley, Peter J. Boul, Adrian Lu, Terry Iverson, Konstantin Shelimov, Chad B. Huffman, Fernando Rodriguez-Macias, Young-Seok Shon, T. Randall Lee, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley. (1998). *Science* 280, 1253.
- Ludvigsson M. (2000). In "Faculty of Science and Technology", p. 57. Universitatis Upsaliensis Uppsala, Uppsala.
- M. Conte, A. I., M. Ronchetti, R. Vellone (2001). *Journal of Power Sources* 100, 171.
- M. Holzinger, A. H., P. Bernier, G.S. Duesberg, M. Burghard (2000). *Applied Physics A* 70, 599.
- M. Watanabe, S. M. (1975). *journal Electroanalytical Chemical* 60, 267.
- MacDonald D. D. (1977). "Transient Techniques in Electrochemistry".
- McCarthy, L. K. (2006). In "Mechanical Engineering", p. 116. Georgia Institute of Technology, Georgia.
- Man-Yin Lo, I.-H. L., Chun-Chieh Huang (2007). *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 731.
- Mennola, T. (2000). In "Department of Engineering Physics and Mathematics", p. 92. HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.

-
- Ming-Chi Tsai, T.-K. Y., Zhen-Yu Juang, Chuen-Horng Tsai (2007). *Carbon* 45, 383–389.
- Möller A., M. G. (1992). *Thermochim Acta* 210, 147.
- Mukerjee S., S. S. (1993a). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 357, 201.
- Mukerjee S., S. S., Soriaga M. P., y McBreen J., (1995). *Journal of Physical Chemistry* 99, 4577.
- Mukerjee S., S. S., y Appleby A. J., (1993b). *Electrochimica Acta* 38, 1661.
- N. A. Maiorova, A. A. M., O. A. Khazova, and V. A. Grinberg (2006). *Russian Journal of Electrochemistry* 42, 331.
- P. J. Li, Y. C., X. L. Zhou, Q. F. Zhang, and J. L. Wu (2005). *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 13, 377–383.
- P. Hou, C. L., Yu Tong, Shitao Xu, Min Liu, Huiming Cheng (2001). *Materials Research* 16, 2526.
- P.X. Hou, S. B., Q.H. Yang, C. Liu, H.M. Cheng (2002). *Carbon* 40, 81.
- Park K. W., Y.-E. S., Sangjin Han, Youngkwang Yun, Taeghwan Hyeon (2003). *Phys. Chem. B* 108, 939.
- Paulus, U. A. (2002). p. 222. SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZURICH.
- Philip G. Collins, K. B., Masa Ishigami, A. Zettl (2000). *SCIENCE* 287, 1801.
- Ping He, Hongtao Liu, Zhiying Li, and Jinghong Li. (2005). *Journal of The Electrochemical Society*, 152 E146-E153
- Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., and Giorgi L. (2001). *Journal Power Sources* 4548, 1.
- R. Rosen, W. S., C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner, O. Zhou (2000). *APPLIED PHYSICS LETTERS* 76, 1668.
- Roth, A. J. P., I. Hussain, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin (2005). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 581, 79–85.
- Rosenberg B., V. C. L., Krigas T., (1965). *Nature* 205, 698.
- S. Gottesfeld, T. Z. (1997). "Advances in Electrochemical Science and Engineering".
- Sanuki S., M. Y., Majima H., (1999). *Metall. Mater. Trans.* 30B, 197.
- Satishkumar B. Chikkannanavar, B. W. S., Richard M. Russo, Ferenc Stercel, David E. Luzzi (2002). (M. R. Society, ed.), p. 271

-
- Sickafus K. E. (1992). In "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION Surfaces Interfaces Thin Films".
- S.Lj. Gojkovic, T. R. V., D.R. Durovic (2003). *Electrochimica Acta* 48, 3607.
- Sossina, M. H. (2003). *Materials Today*, 24.
- Snow, D. E. (2005). In "CHEMISTRY", p. 70. Texas Tech University.
- Stamenkovic V., N. M. Markovic, P.N. Ross, Jr. (2001) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 44–51
- T. Belin, F. E. (2005). *Materials Science and Engineering B* 119, 105.
- T. J. Schmidt, H. A. G., G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm (1998). *J. Electrochemical Society* 145, 2354.
- T. Vidakovic, M. C., K. Sundmacher, K.S. Nagabhushana, W. Fei, S. Kinge, H. Bonnemann (2006). *Electrochimica Acta*, 8.
- Tanaka K., Y. T., Fukui K., (1999). "The Science and Technology of Carbon Nanotubes", Elsevier, Oxford.
- Tans, S. J., Devoret, Michel H., Dal, Hongjie, Thess, Andreas, Smalley, Richard E., Geerligs, L. J., Dekker, Cees (1997). *Nature (London)* 386, 6624.
- Thoben, A. S. (2004). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7, 13.
- Thompson, D. T. (2004). *PLATINUM METALS REVIEW* 48, 169.
- Toda T., I. H., Uchida H., y Watanabe M., (1999). *Journal of The Electrochemical Society* 146, 3750.
- Toda T., I. H., Watanabe M., (1998). *Journal of The Electrochemical Society* 145, 4185.
- Toney M. F. (1992). In "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION Surfaces Interfaces Thin Films".
- U. Koponen. (2001). Åbo Akademi University.
- Uribe F. A., Z. T. A. (1999). p. 11.
- Veld M.A.J., M. D., R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden (2003). p. 96. Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- Verde Gómez J. Y., R. S. V. H., Alonso Nuñez G., Keer Rendón A., (2002). In "Meeting Abstracts of the 201st Meeting of the Electrochemical Society", Philadelphia, PA.
- Verde Gómez Y., A. N. G., Cervantes F., Keer A., (2003). *Materials Letters* 57, 4667.
- Vicenzo Lordi, N. Y., James Wei (2001). *Chemical Materials* 13, 733.

-
- W. Yuan, K. S., H. Cheng (2006). *Journal of Power Sources*.
- Wa TAM Sarah Chit , I.-M. H. (2005). p. 101. Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.
- Wang, B. (2005). *Journal of Power Sources* 152, 1.
- Wang Xin., Hsing I-Ming., and Yue L. P. (2001). *journal of Power Sources* 96, 282.
- Watanabe Masahiro., Sei Haruhiko., and Stonehart Paul. (1989). *electroanal Chem.* 261, 375.
- Wataru Sugimoto, K. A., Tomoyuki Kawaguchi, Yasushi Murakami, Yoshio Takasu (2005). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 576, 215–221.
- Wenzhen Li, C. L., Jieshan Qiu, Weijiang Zhou, Hongmei Han, Zhaobin Wei, Gongquan Sun, Qin Xin (2002). *Carbon* 40, 791.
- Wenzhen Li, C. L., Weijiang Zhou, Jieshan Qiu, Huanqiao Li, Gongquan Sun, Qin Xin (2004). *Carbon* 42, 423–460.
- Wenzhen Li, C. L., Weijiang Zhou, Jieshan Qiu, Zhenhua Zhou, Gongquan Sun, and Qin Xin (2003). *J. Phys. Chem.* 107, 6292.
- Xing Wang, M. W., and Yushan Yan (2005). *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, A42.
- Xuguang Li, I.-M. H. (2006). *Electrochimica Acta* 51, 5250.
- Xuguang Li, S. G., C. L. Hui, I-Ming Hsing (2004). *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, A286.
- Y. Gochi-Ponce, G. A.-N., N. Alonso-Vante (2006). *Electrochemistry Communications* 8, 1487–1491.
- Y. Takasu, T. F., Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, (2000). *J. Electrochemical Society* 147, 4421.
- Y. Verde Gómez (2003). In "Ciencia e Ingeniería Ambiental". CIMAV, Chihuahua.
- Ya-Qion Xu, H. P., Robert H. Hauge, Richard E. Smalley (2005). *Nanoletters* 5, 163.
- Yeager H. L., S. A. (1981). *Journal of Electrochemical Society* 128, 1980.
- Young S. P. , Y. C. C., Keun Soo Kim , Dong-Chul Chung , Dong Jae Bae , Kay Hyeok An , Seong Chu Lim , Xiao Yan Zhu , Young Hee Lee (2000). *Carbon* 39, 655.
- Ysmael Verde, G. A.-N., Mario Miki-Yoshida, M. José'-Yacaman, Victor H. Ramos, Arturo Keer (2005). *Catalyst Today*.
- Yuan W., K. S., H. Cheng (2006). *Journal of Power Source*, 1016.

Zawodzinski T. A., G. S. (1997). *Proceedings of the Symposium on electrode Materials & Processes for Energy Conversion & Storage IV* 97-3, 139.

Zhaolin Liu, X. Y. L., Bing Guo, Liang Hong, Jim Yang Lee (2007). *Journal of Power Sources* 167, 272–280.

Zhaolin Liu, J. Y. L., Weixiang Chen, Ming Han, and Leong Ming Gan (2004). *Langmuir* 20, 181.

Zhibin He, J. C., Dengyou Liu, Haihui Zhou, Yafei Kuang (2004). *Diamond & Related Materials* 13, 1764– 1770.

Zhibin He, J. C., Dengyou Liu, Hao Tang, Wei Deng, Yafei Kuang (2004). *Materials Chemistry and Physics* 85 396–401.

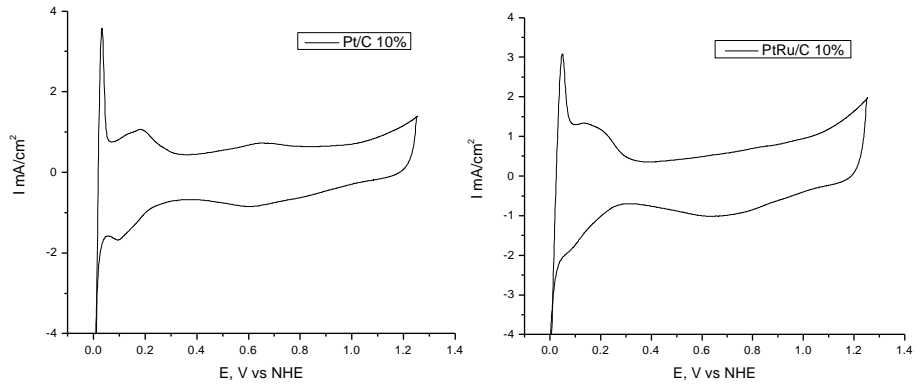
Zonghua Wang, J. L., Qionglin Liang, Yiming Wang, Guoan Luo (2002). *the Analyst* 127, 653.

13 Anexos

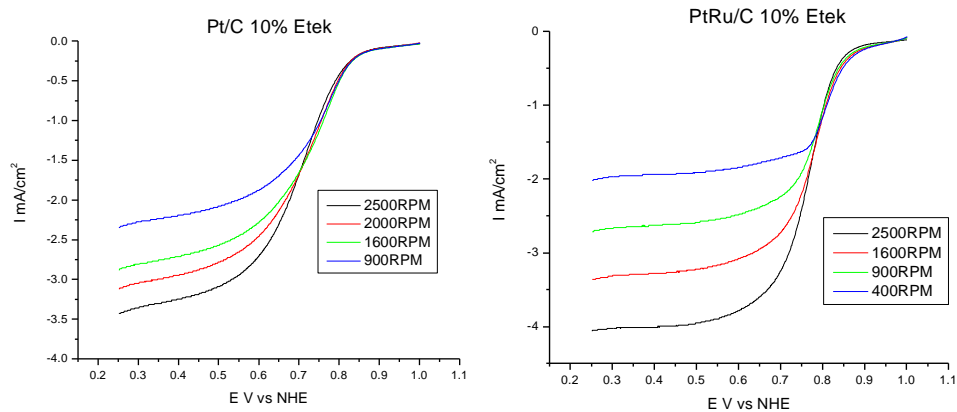
Anexo 1

Análisis electroquímico de materiales comerciales

Voltametría Cíclica a 20 mV/s de 0 a 1.25V vs ENH



Voltametría Lineal a 10 mV/s de 1 a 0.25 V vs ENH

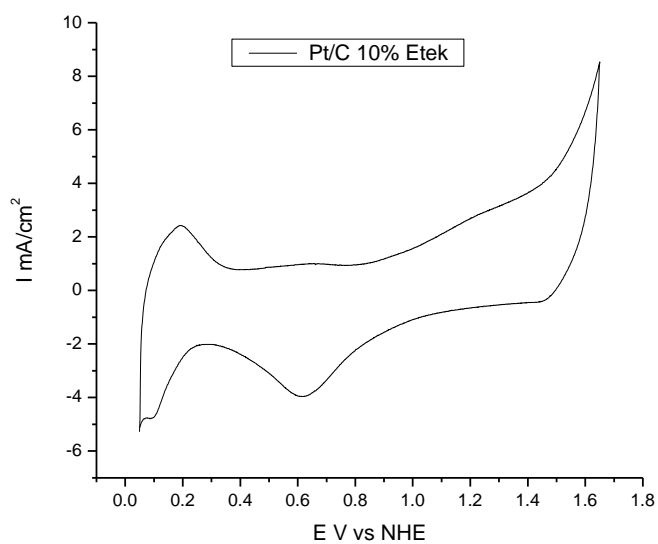


| Muestra | Q J/s | AEQA m ² /g | Pendiente de Tafel mV/dec |
|-----------------|----------|------------------------|---------------------------|
| Pt/C 10% Etek | 1.11E-05 | 132 | 110 |
| PtRu/C 10% Etek | 3.37E-05 | 130 | 107 |

Anexo 2

Análisis electroquímico de materiales comerciales

Voltametría Cíclica a 50mV/s, de 0.05V a 1.65 V vs NHE

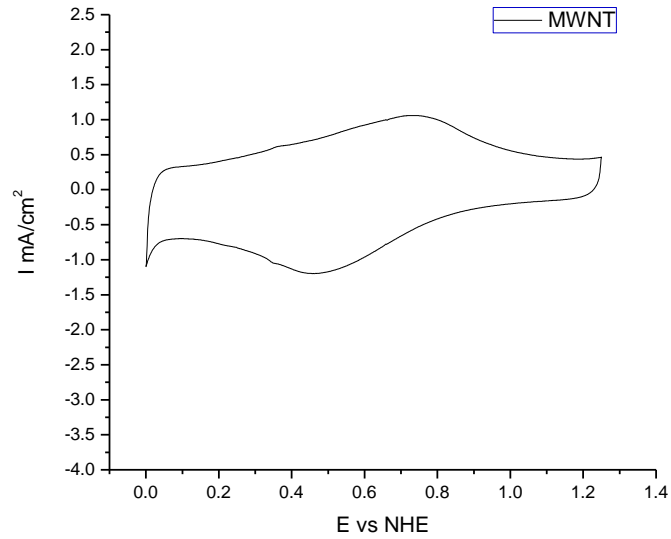


| Muestra | Q J/s | AEQA m ² /g |
|---------------|----------|------------------------|
| Pt/C 10% Etek | 1.73E-05 | 84 |

Anexo 3

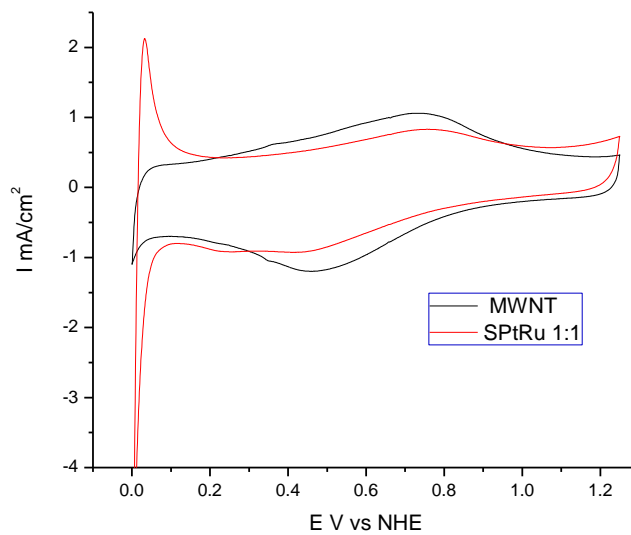
Análisis electroquímico de Nanotubos de carbón

Voltametría Cíclica a 20 mV/s de 0 a 1.25 V vs ENH



Comparación del área electroquímicamente activa entre los Materiales APtRu1:1 y nanotubos de carbón (MWNT)

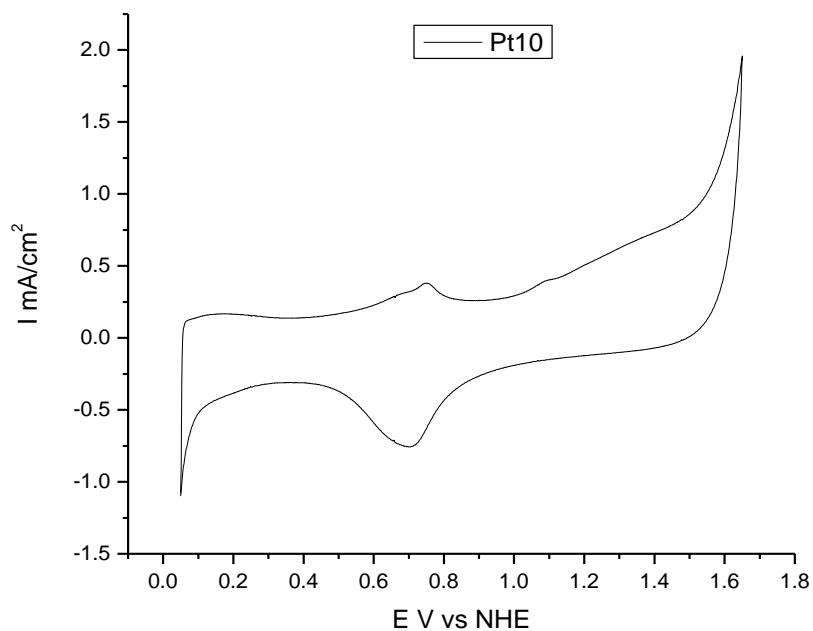
Voltametría Cíclica a 20 mV/s 0 a 1.25 V vs ENH



Anexo 4

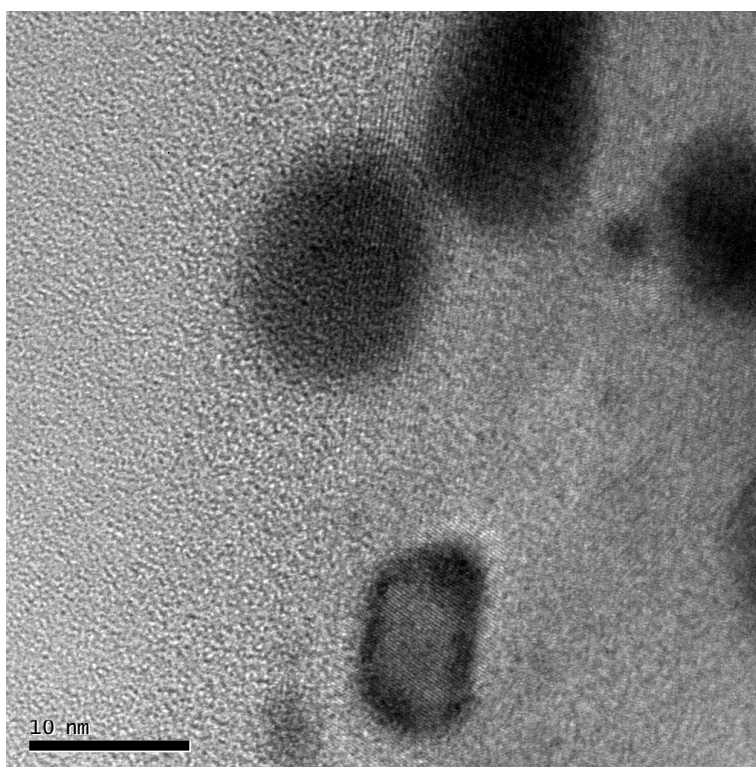
Análisis electroquímico del material Pt10

Voltametría Cíclica a 50mV/s y de 0.05V a 1.65 V vs NHE

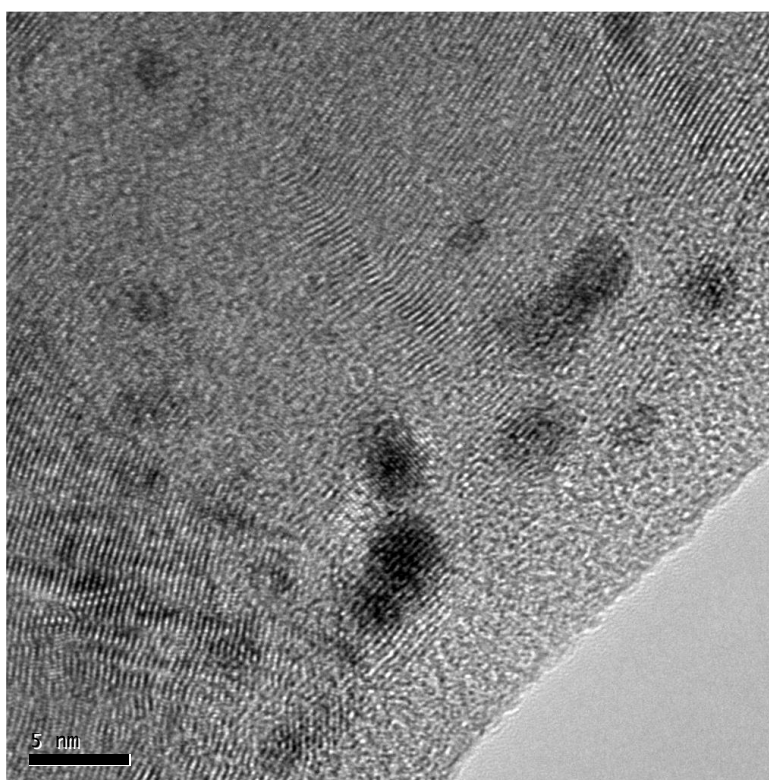


| <i>Muestra</i> | <i>Q J/s</i> | <i>AEQA m^2/g</i> |
|----------------|--------------|--|
| Pt10 | 2.63E-07 | 2.5 |

Anexo 5



Micrografía del Material SPtRu1:1



Micrografía del Material APtRu1:2