



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Síntesis y evaluación electroquímica de nanopartículas de
Pt y Pt-CeO₂ soportadas sobre nanotubos de carbono”**

Tesis presentada por:

Melina Velasco Plascencia

Dirigida por:

ASESOR:

Dr. Javier Lara Romero

CO-ASESOR:

Dr. José Ysmael Verde Gómez

A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Morelia, Mich.

Agosto 2016

RESUMEN

“SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE Pt Y Pt-CeO₂ SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO”

Por: Melina Velasco Plascencia

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: D.C. Javier Lara Romero

Los nanotubos de carbono han sido utilizados como soporte para la dispersión y estabilización de partículas de metales y óxidos debido a su superficie química activa y estabilidad térmica. Existen muchos métodos para depositar nanopartículas de metales, entre los cuales el proceso por microondas ha mostrado ser una buena alternativa ya que ofrece la ventaja de una disminución sustancial en el tiempo de síntesis y un calentamiento uniforme de la solución reactiva. Además, la presencia de un agente estabilizador ha dado como resultado un mejor control de tamaño de partícula y distribución de la misma. El presente trabajo expone el depósito de nanopartículas de Pt y Pt-CeO₂ sobre nanotubos de carbono de pared múltiple, mediante una síntesis asistida por microondas y la evaluación electroquímica de estos materiales para su aplicación como un electrocatalizador en celdas de combustible.

Como soporte del electrocatalizador se emplearon nanotubos de carbono obtenidos por el método de rocío pirolítico utilizando α -pineno como fuente de carbono. Para la síntesis y depósito de nanopartículas se utilizó el surfactante dioctilsulfosuccinato de sodio (AOT) como estabilizante y NaBH₄ como agente reductor. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de microondas, Synthos 3000. Los diferentes catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos-X y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET). La evaluación electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos convencional para evaluar el área electroquímicamente activa y la reacción de reducción del oxígeno de los diferentes catalizadores sintetizados.

Se lograron incorporar nanopartículas de óxido de cerio, platino y óxido de cerio-platino sobre los nanotubos de carbono por el método de síntesis asistida por microondas. Los tamaños de las partículas de óxido de cerio fueron entre 1 y 3 nm, y las de platino fueron entre 3 y 5 nm. La mayor área electroquímicamente activa fue obtenida por el sistema óxido de cerio-platino preparado por co-precipitación. El mejor desempeño en la reacción de reducción de oxígeno fue obtenido con el electrocatalizador preparado únicamente con platino.

Palabras clave: electrocatalizadores; nanotubos de carbono; platino; óxido de cerio, síntesis.

SUMMARY

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF Pt AND PtCeO₂ SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES

Presented by Melina Velasco Plascencia

Master of Science in Chemical Engineering

Directed by Dr. Javier Lara Romero

Carbon nanotubes have been used as support for dispersed and stabilized metal and oxide nanoparticles due to their chemically active surface and thermal stability. There are many methods to deposit metal nanoparticles, among which the microwave-assisted process has shown to be a good option since it offers the advantage of reducing the synthesis time substantially while providing a uniform heating of the reactive mixture. In addition, the use of a stabilizing agent allows to achieve a better size control and distribution of the metal nanoparticles on the support. The present research work studies the microwave-assisted synthesis of Pt and Pt-CeO₂ nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and the evaluation of these materials as electrocatalysts for fuel cell applications.

Carbon nanotubes obtained by spray-pyrolysis of α -pinene as carbon source were used as support of the electrocatalyst. Dioctyl sulfosuccinate sodium salt (AOT) and NaBH₄ were used as stabilizing and reducing agents respectively. The synthesis was performed in a Synthos 3000 microwave reactor. The produced catalysts were characterized by means of Raman spectroscopy, scanning and high-resolution transmission electron microscopies, energy dispersive analysis, x-ray diffraction and x-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical evaluation was performed using a conventional three-electrode cell where the electrochemically active area and oxygen reduction activity of the synthesized catalyst can be determined.

Ceria, platinum and ceria-platinum nanoparticles were deposited on carbon nanotubes by a microwave-assisted method. The sizes of the ceria nanoparticles were between 1 and 3 nm and for platinum were between 3 and 5 nm. The highest electrochemically active area was observed for the ceria-platinum system prepared by co-precipitation. The best performance for the oxygen reduction reaction was obtained with the only-platinum electrocatalyst.

Keywords: electrocatalyst; carbon nanotubes, platinum, cerium oxide

Contenido

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Justificación	4
1.4 Alcance	5
1.5 Hipótesis	5
Capítulo 2. Marco Teórico	6
2.1 Celdas de combustible tipo PEM	6
2.2 Nanotubos de carbono como soporte para electrocatalizadores	8
2.2.1 Nanotubos de carbono	8
2.2.2 Método de rocío pirolítico para la obtención de nanotubos de carbono	10
2.2.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono	10
2.3 Electrocatalizadores	11
2.3.1 Platino como electrodo	11
2.3.2 Óxido de Cerio	12
2.3.3 Síntesis de nanopartículas asistida por microondas	12
2.4 Técnicas de caracterización	14
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido	14
2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión	14
2.4.3 Espectroscopia Raman	15
2.4.4 Difracción de rayos X	17
2.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	18

2.5 Fundamentos de electroquímica	19
2.5.1 Voltamperometría cíclica	19
2.5.2 Voltamperometría de redisolución anódica o stripping	20
2.5.3 Cinética electródica	21
2.5.4 Reacción de reducción de oxígeno	23
2.5.5 Ecuación de Butler-Volmer y parámetros cinéticos	24
2.5.6 Electrodo de disco rotatorio	24
Capítulo 3. Desarrollo experimental	27
3.1 Síntesis de nanotubos de carbono	28
3.2 Purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono	28
3.3 Depositación de nanopartículas catalíticas metálicas soportadas en nanotubos de carbono.	29
3.4 Caracterización	30
3.5 Evaluación electroquímica	31
3.5.1 Voltametría cíclica	32
3.5.2 Redisolución de CO	32
3.5.3 Reacción de reducción de oxígeno	32
Capítulo 4. Resultados y Discusión	33
4.1 Caracterización del soporte	33
4.1.1 Espectroscopia Raman	33
4.1.2 Difracción de Rayos X	35
4.1.3 Microscopia electrónica de transmisión	36
4.1.4 Controles	38
4.2 Caracterización de los electrocatalizadores	39

4.2.1 Espectroscopia Raman	40
4.2.2 Difracción de rayos-X	42
4.2.3 Microscopia electrónica de barrido	43
4.2.4 Microscopia electrónica de transmisión	47
4.2.5 Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X	50
4.5 Evaluación electroquímica	52
4.5.1 Voltamperometría cíclica	53
4.5.2 Redisolución de CO	56
4.5.3 Reacción de reducción de oxígeno	59
4.5.4 Análisis Koutecky-Levich	61
4.5.5 Parámetros cinéticos	63
Conclusiones	67
Bibliografía	68

Lista de Tablas

Tabla 1. Descripción de las cargas nominales de los materiales sintetizados	30
Tabla 2. Comparación de los parámetros del ajuste del espectro Raman.....	35
Tabla 3. Parámetros de Raman obtenidos del ajuste del espectro de los blancos.	38
Tabla 4 Parámetros de Raman obtenidos del ajuste del espectro Raman de los catalizadores	41
Tabla 5. Porcentajes en peso de los electrocatalizadores sintetizados.....	47
Tabla 6. Energía de enlace y relación relativa de Pt 4f, Ce 3d, C 1s y O 1s del electrocatalizador CePt	51
Tabla 7. Fracción atómica del electrocatalizador CePt	52
Tabla 8. Cargas de adsorción y desorción de hidrógeno, valor promedio y área electroquímicamente activa de los diferentes electrodos.	54
Tabla 9. Área electroquímicamente activa obtenida mediante redisolución de CO.....	58
Tabla 10. Corriente límite de los electrocatalizadores evaluados a diferentes velocidades.	62
Tabla 11. Parámetros cinéticos de la RRO sobre los electrodos	65

Lista de Figuras

Fig. 1 Componentes de la celda de combustible tipo PEM.....	6
Fig. 2 Estructuras de los NTC	9
Fig. 3 Esquema de una muestra calentada por microondas.....	13
Fig. 4 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.....	16
Fig. 5 Representación de la Ley de Bragg.....	18
Fig. 6 Voltamperograma (10 mVs-1) a 25oC sobre Pt/C (ETEK).....	20
Fig. 7 Voltamperograma cíclico (10mV s ⁻¹) a 25°C vs. NHE sobre Pt/C (ETEK)	21
Fig. 8 Esquema de la celda de tres electrodos.....	22
Fig. 9 Mecanismo para la reducción de oxígeno molecular en medio ácido.	23
Fig. 10 Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio.	25
Fig. 11 Curva característica de densidad de corriente-potencial en un EDR.	26

Fig. 12 Esquema general del desarrollo experimental.	27
Fig. 13 Esquema para la producción de NTC mediante rocío pirolítico.	28
Fig. 14 Esquema del equipo usado para la evaluación electroquímica	31
Fig. 15 Espectro Raman de NTC _f	34
Fig. 16 Difractograma de NTC _f	36
Fig. 17 Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de NTC _f , (a) NTC _f con diferentes diámetros, (b) medición de diámetro interno y externo de un NTC y (c) histograma de distribución de diámetros.	36
Fig. 18 (a) Micrografía de alta resolución de MET, (b) su correspondiente transformada rápida de Fourier, (c) inversa de Fourier e (d) histograma mediante GMS 3.	37
Fig. 19 (a) Espectros Raman de los blancos, (b) análisis de sus relaciones de intensidades ID/IG y (c) análisis de su relación de intensidades IG'/IG.	38
Fig. 20 Patrón de difracción de los NTC _f y B-BH4.	39
Fig. 21 (a) Espectros Raman (b) análisis de sus relaciones de intensidades ID/IG y (c) análisis de su relación de intensidades IG'/IG.	40
Fig. 22 Espectros Raman en alta resolución de los catalizadores sintetizados.	42
Fig. 23 Difractograma de los distintos electrocatalizadores sintetizados.	43
Fig. 24 Diámetro de los nanotubos de carbono.	43
Fig. 25 Microscopias electrónicas de barrido de Pt20 a diferentes aumentos.	44
Fig. 26 Microscopias electrónicas de barrido de PtCe a diferentes aumentos	45
Fig. 27 Microscopias electrónicas de barrido de CePt a diferentes aumentos	45
Fig. 28 Microscopias electrónicas de barrido de Ce20 a diferentes aumentos.	46
Fig. 29 (a) Microscopia electrónica de transmisión de Pt20, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.	48
Fig. 30 (a) Microscopia electrónica de transmisión de PtCe, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.	48
Fig. 31 (a) Microscopia electrónica de transmisión de CePt, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.	49
Fig. 32 (a) Microscopia electrónica de transmisión de CePt, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.	49
Fig. 33 Espectro general.	50

Fig. 34 (a) Ventana de energía de Pt4f, (b) ventana de energía de Ce3d, (c) ventana de energía de C 1s y (d) ventana de energía de O 1s	51
Fig. 35 (a) Voltamperogramas cíclico de los catalizadores Pt20, PtCe, CePt y Ce20 en medio ácido saturado con argón con una velocidad de barrido de 20 mV/s. (b) Voltamperograma cíclico normalizado respecto a la carga de platino en el electrodo (Análisis másico).	53
Fig. 36 Voltamperogramas cíclicos normalizado respecto a la carga de platino en el electrodo de PtCe y catalizadores comerciales.	55
Fig. 37 Curvas de redisolución de CO en medio ácido con una velocidad de barrido de 5 mV/s de los electrocatalizadores Pt20, PtCe, CePt, Ce20 y los catalizadores comerciales Pt10/Vulcan y Pt20/Vulcan	57
Fig. 38 Comparación de los voltamogramas de redisolución de CO normalizados con la carga de platino del sistema PtCe y los catalizadores comerciales.....	58
Fig. 39 Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos sintetizados y comerciales en H ₂ SO ₄ 0.5M saturado de oxígeno a 10 mV	60
Fig. 40 Curvas de polarización de los sistemas catalíticos todos a una velocidad de 2500 rpm (b) Curvas de polarización normalizada con la carga de platino en el electrodo.....	61
Fig. 41 Gráficas de Koutecky-Levich de la RRO sobre los electrodos Pt20, PtCe, CePt y Pt10/Vulcan	62
Fig. 42 Gráfica y pendiente de Tafel de los diferentes sistemas catalíticos para el estudio de la RRO.....	64
Fig. 43 Gráficas de Tafel de la RRO de los sistemas catalíticos (Comparativa).....	65

Nomenclatura

AOT	Diocilsulfosuccinato de sodio
BP	Platos bipolares
CL	Capa catalítica
NTC	Nanotubos de carbono
DM	Medio de difusión
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
GDL	Capa de difusión de gases
GFC	Canales de flujo de gas
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
MET	Microscopia electrónica de transmisión
MEA	Membrana acoplada a los electrones
MPL	Capa de micro-poros
MWNTC	Nanotubos de carbono multicapa
NaBH₄	Borohidruro de sodio
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PEM	Membrana de Intercambio protónico
MEB	Microscopia electrónica de barrido
ENH	Potencial estándar de hidrógeno
SWNTC	Nanotubos de carbono monocapa
WGS	Reacción “water gas shift”
XRD	Difracción de Rayos X

Capítulo 1. Introducción

El tema de energías renovables ha tomado una gran importancia debido a la demanda energética, al aumento de los costos del petróleo y los problemas ambientales. La tecnología de las celdas de combustible tipo membranas de intercambio protónico (PEM) ha recibido mucha atención en los últimos años debido a su alta eficiencia y bajas emisiones de contaminantes, sin embargo la comercialización de las PEM requiere superar dos grandes barreras, la durabilidad y el costo lo que ha dado origen a diversas líneas de investigación básica [1]. En esta sección se hará una revisión de los recientes avances en el diseño y preparación de nanoestructuras de Pt, Pt-CeO₂ y su aplicación como electrocatalizadores como marco de referencia de este trabajo.

1.1 Antecedentes

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía, el cual la energía química de una reacción se convierte directamente a electricidad obteniendo como subproductos agua y calor [2]. El combustible utilizado por estas celdas es principalmente hidrógeno o compuestos orgánicos que contengan hidrógeno, como pueden ser los alcoholes, el cual es oxidado en el ánodo mientras el oxígeno se reduce en el cátodo lo que genera un potencial y flujo electromotriz. En la celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEM), los electrodos pueden estar constituidos por partículas de metales o metales nobles, óxidos metálicos o incluso de tierras raras, las cuales están soportadas en otros óxidos metálicos, carburos o en carbono en diferentes estados alotrópicos, y estos a su vez inmersas en una membrana polimérica como electrolito. El Pt⁰ es el metal noble más utilizado en las celdas de combustible, esto debido a sus propiedades eléctricas y catalíticas, así como una gran resistencia a la corrosión, superior a la de otros metales de transición [3]. De hecho, es ampliamente reconocido como el metal más activo para la oxidación anódica de H₂ así como para la reducción catódica del O₂ [4]. Sin embargo, al ser un elemento escaso es de muy alto costo y sufre problemas de inactivación por “envenenamiento” durante la operación de las celdas lo que ha dado origen a múltiples investigaciones para abordar estos problemas [5, 6]. En principio, un aspecto crítico es la optimización en la distribución de la carga de Pt⁰ es por ello que la catálisis se enfoca en la configuración óptima y al mismo tiempo satisfacer los requerimientos para llevar a cabo la catálisis en la celda. Para minimizar la carga de Pt⁰ se ha propuesto una estrategia que ha tenido mucha aceptación, que consiste en utilizar bajas

cargas del metal mientras se adiciona un segundo metal en su forma oxidada que interaccione y modifique las propiedades electroquímicas. A pesar de que los metales no nobles no tienen una gran actividad catalítica estos pueden tener un efecto sinérgico que permita disminuir la carga del metal noble sin verse afectada la eficiencia tal como se ha visto en combinaciones de Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe y entre otros que se han desarrollado y exhiben buenos resultados catalíticos [1, 7-9]. Bajo este mismo contexto, se han hecho pruebas con la adición de otras especies químicas como óxidos [10, 11] y carburos [12], cuyas interacciones con el platino han dado como resultado un mejoramiento en la actividad catalítica, en especial en la reacción de reducción de oxígeno. En cuanto a la susceptibilidad del platino al envenenamiento, derivado de la presencia de CO en el combustible lo que causa una disminución de sitios activos y por tanto la pérdida gradual de la actividad hasta su completa inactivación, se ha propuesto introducir algunos óxidos de metales que disminuya el efecto del envenenamiento por CO. Se ha utilizado CeO_2 en estructuras de carbono como soporte de Pt y ha mejorado la tolerancia al CO [13]. El CeO_2 se caracteriza por su gran capacidad de *almacenamiento* de oxígeno así como de liberar o tomar oxígeno dependiendo el cambio de $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ en las reacciones redox, por lo cual se le ha llegado a denominar como un *buffer* de oxígeno [14]. Debido esto, se ha ahondado en el conocimiento de las estructuras formadas de CeO_2 con metales nobles para la oxidación de CO, del reformado de alcohol y la producción de H_2 mediante la reacción “WGS” (Water Gas Shift, por su siglas en inglés) dando resultados prometedores para una futura aplicación en celdas de combustible y para la reacción de reducción de oxígeno [10, 13, 15]. Por otro lado, en cuanto a la estabilidad del catalizador, se ha reportado que su degradación en las celdas de combustible se debe a la tendencia que tienen las nanopartículas de platino a aglomerarse, cuando esto sucede, el área electroquímicamente activa disminuye, afectando negativamente la eficiencia de la celda; en cuanto al mecanismo de degradación la durabilidad está determinada por las propiedades de los metales catalíticos, del soporte y la interacción entre ellos [6]. El soporte debe cumplir con características determinantes como los son: proveer una conductividad eléctrica alta, permitir al gas reactante llegar al electrocatalizador fácilmente, un adecuado transporte del agua generada en el cátodo y finalmente una alta resistencia a la corrosión debido a las condiciones de oxidación [16]. Algunos de los soportes que se han estudiado para esta aplicación son las nanoestructuras de carbono (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y carbono mesoporoso), óxidos conductivos (ITO , Ti_xO_y , etc.) y carburos de metales de transición (WC) [17]. Dentro de esta gama de materiales, diversas investigaciones

han mostrado que los nanotubos de carbono de pared múltiple pueden ser empleados tanto en el ánodo como en el cátodo, ya que tienen una estructura y propiedades eléctricas únicas que proveen una buena conductividad al sistema [18], además, las partículas metálicas pueden ser dispersadas dando como resultado una mejor actividad catalítica [17].

Otra dificultad que se presenta durante la operación de una celda de combustible es que la reacción de reducción de oxígeno es muy lenta [18]. Esta reacción electroquímica ha sido ampliamente estudiada para comprender su mecanismo de reacción y discernir qué factores tienen un mayor impacto al momento de diseñar un electrodo para la mejora de su actividad catalítica. Entre estos factores se encuentra la morfología, área superficial y estructura, los cuales están asociados a los métodos de preparación. Las diversas metodologías de síntesis empleadas para la preparación de estos electrocatalizadores son: la impregnación química, hidrotérmico, depósito electroquímico y reducción química, principalmente [19]. Un método que está mostrando importantes prospectivas es la síntesis asistida por microondas, ya que la irradiación con microondas provee una síntesis más rápida y económica comparada respecto a los métodos convencionales. Es mediante esta síntesis que se ha logrado obtener platino sobre NTC con una distribución uniforme y con un tamaño de partícula menor a 3 nm [20]. El presente trabajo tiene como objetivo obtener materiales de nanopartículas de Pt y Pt-CeO₂ soportado sobre nanotubos de carbono (NTC) mediante una reducción química asistida por irradiación de microondas para mejorar sus propiedades electrocatalíticas. Los resultados obtenidos así como su análisis, discusión y las conclusiones se detallarán en capítulos posteriores.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Desarrollar electrocatalizadores a base de nanopartículas de Pt y Pt-CeO₂ soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple para evaluar su capacidad electroquímica.

Objetivo específico

1. Analizar y seleccionar los diferentes métodos y estrategias para la síntesis de los electrocatalizadores con nanopartículas de Pt y Pt-CeO₂ soportadas sobre nanotubos de carbono.
2. Evaluar tamaño, dispersión y fase cristalina de las nanopartículas de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización, como lo es la espectroscopia Raman, MEB, EDS, MET, XRD y XPS para discernir si existen diferencias debidas al método de síntesis.
3. Evaluar las propiedades electroquímicas de los catalizadores mediante la técnica de voltamperometría cíclica y de electrodo rotatorio para obtener los parámetros suficientes que permitan comparar los materiales desarrollados con los existentes en mercado.

1.3 Justificación

La búsqueda de nuevas fuentes de energía con bajo impacto ambiental y alta eficiencia ha estimulado el desarrollo de las celdas de combustible. Debido a que el costo del catalizador representa una cantidad significativa (30-45%) del costo total de una celda de combustible, diversas investigaciones han indagado en la reducción de costos del catalizador. Una de las estrategias a seguir es la disminución de la carga del platino sin perjudicar la eficiencia del mismo. Por lo anterior, este trabajo propone una metodología integral para la obtención del catalizador, pensado desde la síntesis del soporte del catalizador, su funcionalización, la deposición de las nanopartículas de platino y óxido de cerio, hasta la caracterización y evaluación electroquímica de

los materiales. Esta propuesta metodológica busca llegar a la obtención de materiales con alta dispersión de nanopartículas y buena actividad electrocatalítica abriendo la posibilidad de realizar a futuro un análisis costo-beneficio de estos catalizadores.

1.4 Alcance

El presente trabajo es de investigación básica y busca un método de síntesis de electrocatalizadores a base de nanopartículas de platino y ceria soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple. Los nanotubos fueron funcionalizados mediante una lixiviación ácida en tres etapas. Posteriormente una síntesis de reducción llevada a cabo en un reactor de microondas (Synthos 3000) permitió el depósito de nanopartículas metálicas y los óxidos.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos-X y microscopia electrónica de transmisión (MET). La evaluación electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos convencional para evaluar el área electroquímicamente activa y estudiar la reacción de reducción de oxígeno.

1.5 Hipótesis

El proceso de síntesis asistido por microondas permitirá la incorporación de nanopartículas de óxido de cerio y platino dispersas en la superficie de los NTC dando como resultado un sistema catalítico soportado que tendrá una mayor actividad que su contraparte, el cual solo contendría platino.

El aumento de la actividad del catalizador se deberá ver reflejado en el área electroquímicamente activa y en un mejoramiento de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno.

Capítulo 2. Marco Teórico

Las celdas de combustible son clasificadas de acuerdo al electrolito y el combustible. Actualmente existen seis tipos principales de celdas de combustible [2], de los cuales la celda de combustible de membrana de intercambio protónico es de nuestro interés. Algunas de sus características son: temperaturas de operación menores a los 100 °C, el combustible que utilizan principalmente es el hidrógeno, tiene eficiencias entre el 40-45 %, utiliza platino como catalizador y es intolerante al CO.

En este capítulo se hará un resumen de los principales fundamentos y conceptos básicos de las celdas de combustibles tipo PEM. También se hará una descripción de los electrocatalizadores más empleados en estos dispositivos, así como una comparación entre métodos de obtención. Finalmente se hará un repaso de los fundamentos de las técnicas de caracterización y evaluación electroquímica.

2.1 Celdas de combustible tipo PEM

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) está conformada (Figura1) por una *membrana acoplada a los electrodos* (MEA) que consiste de una membrana, comúnmente Nafion® que permite el flujo de los protones y una capa catalítica (CL), un *medio de difusión* (DM) formado por una *capa de difusión de gases* (GDL), una *capa de micro-poros* (MPL), canales de flujo del gas (GFC) y platos bipolares (BP).

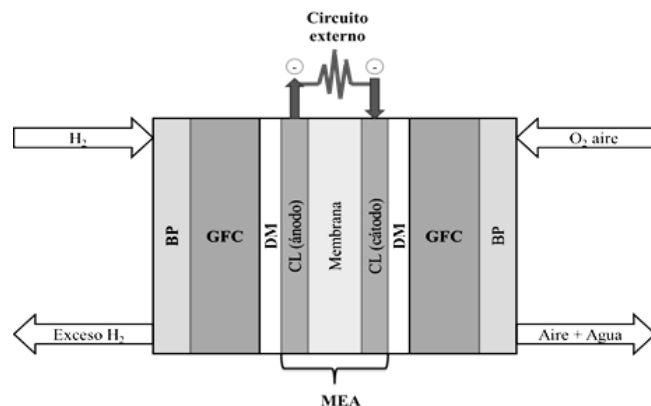


Fig. 1 Componentes de la celda de combustible tipo PEM

En estas celdas, el combustible es oxidado continuamente en uno de los electrodos (*ánodo*) mientras se reduce oxígeno en el otro electrodo (*cátodo*). Los protones producidos se difunden por la membrana y la reacción se completa con la circulación de los electrones a través del circuito externo realizando el trabajo eléctrico. Las dos reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:

Reacción anódica:



correspondiente a un potencial anódico de $E_a^0 = 0.00 \text{ V}$ (bajo condiciones estándar) contra SHE.

Reacción catódica:



correspondiente a un potencial catódico $E_c^0 = 1.229 \text{ V}$ contra SHE. Por tanto, la reacción global de la celda de combustible es:



Actualmente la mayoría de los catalizadores empleados en los electrodos de estos dispositivos son a base de platino soportado en materiales conductivos porosos con una gran área superficial específica [17]. Los soportes son necesarios para obtener una alta dispersión con una distribución estrecha de las nanopartículas de Pt y las aleaciones de platino, lo cual es prerequisite para obtener un alto rendimiento catalítico.

2.2 Nanotubos de carbono como soporte para electrocatalizadores

Los materiales utilizados como soporte interactúan con los metales catalíticos, lo cual influye en la actividad catalítica. La durabilidad del catalizador depende en gran medida del soporte. Generalmente los requisitos de un soporte se resumen en: tener una alta área superficial específica, baja reactividad comburente en presencia de aire húmedo o seco a bajas temperaturas, estabilidad electroquímica bajo condiciones de operación, alta conductividad y una fácil recuperación del platino.

El material de soporte más usado es Vulcan XC-72. Sin embargo, los nanotubos de carbono han recibido la atención para aplicarlos como soporte en las celdas de combustible debido a su estructura y propiedades, las cuales han mostrado ventajas comparadas con el convencional negro de carbono. Por ejemplo, los NTC tienen una estructura y propiedades eléctricas que proveen una alta conductividad eléctrica y una interacción específica entre el metal y el soporte (los electrones π deslocalizados y los electrones-d del Pt). Además, los NTCs están libres de grietas como las que existen en el negro de carbono en las que las partículas de platino son depositadas perdiendo actividad catalítica debido a la falta de formación de una triple fase [17].

2.2.1 Nanotubos de carbono

Durante mucho tiempo se reconocieron solo dos alótropos del carbono, el grafito y el diamante. Ambos presentan una estructura y propiedades que los hace diferentes entre sí. El diamante forma una red tridimensional la cual es debida a los átomos de carbono con hibridación sp^3 y con un número de coordinación de cuatro. El grafito por su parte forma una estructura plana ya que está constituido por átomos de carbono con una hibridación sp^2 y número de coordinación de tres. No fue sino hasta 1985 que Kroto y col. descubrieron los fulerenos, los cuales tienen una estructura cerrada formada principalmente de carbonos con hibridación sp^2 con algunos carbonos sp^3 . La clave de estas estructuras es la presencia de anillos de 5 carbonos, los cual proveen la curvatura necesaria para cerrar el arreglo.

La habilidad para sintetizar fulerenos en el laboratorio con equipo relativamente sencillo intensificó la investigación de éstas moléculas y causó el renacimiento del estudio del carbono. Así fue como Iijima observó, en 1991, los nanotubos, los cuales son cilindros de grafito cerrados en

cada extremo debido a la presencia de anillos de 5 carbonos. Los nanotubos pueden ser multicapa (MWNTC), los cuales podemos visualizar como con un tubo central de aproximadamente un nanómetro de diámetro rodeado de capas de grafito separadas por ~ 0.34 nm y con una gran relación longitud/diámetro. Tiempo después se sintetizaron los nanotubos monocapa (SWNTCs), en los que solo existe un tubo sin capas adicionales de grafito [21]. En la Figura 2 se muestran las estructuras de los distintos nanotubos de carbono.

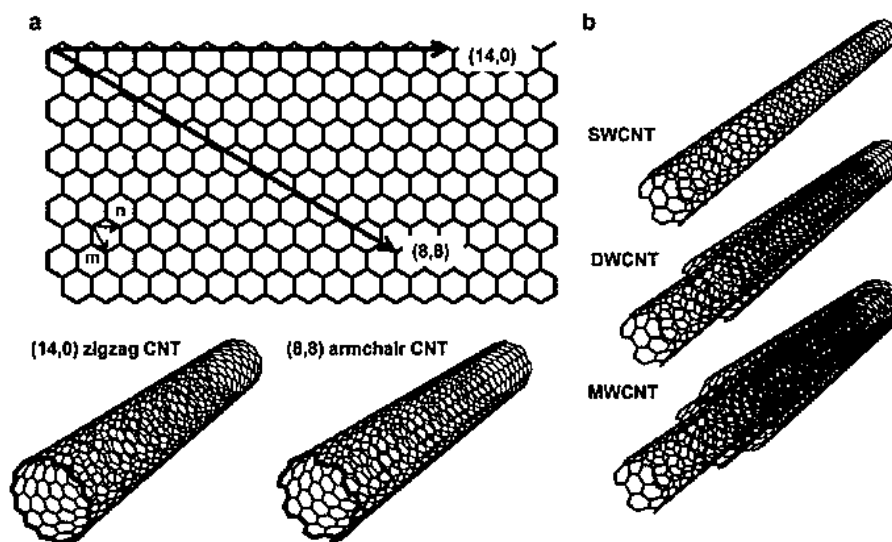


Fig. 2 Estructuras de los NTC

Los NTC son muy estables a altas temperaturas. Algunas de las propiedades que exhiben son una alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad, poseen un alto módulo de Young (aprox. 5 veces mayor que el acero convencional), producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible y viceversa, presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja.

En la actualidad los NTC son producidos principalmente por distintas técnicas en las que destacan la descarga de arco eléctrico, ablación laser, deposición química en fase vapor y rocío pirolítico. Los nanotubos sintetizados son caracterizados principalmente por espectroscopia Raman y microscopia electrónica. A la par que se avanzó en la producción y caracterización de los nanotubos de carbono también se ha progresado en la búsqueda de nuevas aplicaciones de estos materiales [22].

2.2.2 Método de rocío pirolítico para la obtención de nanotubos de carbono

El rocío pirolítico o *spray pirolisis* es un proceso genérico para producir partículas por descomposición de moléculas precursoras a altas temperaturas. En principio, es similar a la combustión en la que un combustible líquido es oxidado y produce gases y partículas. La única diferencia es que en el rocío pirolítico se producen polvos de interés, mientras que en la combustión se generan partículas contaminantes.

La aplicación del rocío pirolítico no está limitado a la producción de polvos. Esta también tiene una amplia gama de aplicaciones en la preparación de transistores, revestimiento de materiales refractantes y en la producción de nanotubos de carbono [23]. Para la síntesis de estos últimos el proceso consiste en inyectar una mezcla metaloceno (catalizador)/fuente de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción. El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y a altas temperaturas.

Este proceso es muy simple y ha demostrado ser una de alternativas menos costosas para la producción de nanotubos de carbono, de hecho, Elguezabal y col. (2006) aplicaron el rocío pirolítico para la producción de nanotubos de carbón de pared múltiple utilizando una mezcla ferroceno/benceno bajo un flujo de argón. Ellos concluyeron que con esta técnica se pueden obtener con éxito NTC multicapa alineados, de una longitud de 210 μm , un diámetro de 70 a 110 nm de manera reproducible [24].

2.2.3 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Como se ha mencionado anteriormente, numerosos estudios han mostrado que el platino soportado sobre NTC exhibe mejores resultados para la oxidación de metanol y la reducción de oxígeno, así como una mayor durabilidad en comparación con el negro de carbono. Ahora bien, una unión efectiva de las nanopartículas de platino uniformemente dispersadas es un gran desafío, debido en gran medida a las propiedades hidrofóbica e inerte de la superficie de los nanotubos. De manera que para obtener un mayor control de las nanopartículas del metal en la superficie del NTC, es necesario modificar la superficie mediante una oxidación para agregar sitios de anclaje [25].

Generalmente, la modificación de la superficie de los NTC es mediante un reflujo con ácido nítrico, dando como resultado la funcionalización de la superficie con grupos carboxílicos [26].

2.3 Electrocatalizadores

Los catalizadores son sustancias que modifican la energía necesaria para llevar a cabo la transformación de los reactivos en productos, elevando o reduciendo la velocidad de alguna reacción química. En específico un electrocatalizador es un catalizador que interviene en una reacción electroquímica.

2.3.1 Platino como electrodo

El platino es el catalizador más utilizado en las celdas de combustible debido a su selectividad en la ruptura del enlace H-H e H-C [27]. Como el Pt es escasamente disponible y tienen un precio elevado, actualmente los materiales alternativos son muy codiciados. Los catalizadores con Pt son ampliamente usados en el electrodo anódico para la oxidación del hidrógeno (ROH). Se ha reportado que cuando se utiliza hidrógeno como combustible, la reacción anódica tiene una bajo sobrepotencial debido a que el enlace H-H es relativamente fácil de romper e involucra la transferencia de dos electrones. Lamentablemente, para muchas aplicaciones prácticas, la presencia de trazas monóxido de carbono en el gas rico en hidrógeno producido por el reformado es inevitable. El CO puede adsorberse fuertemente en el Pt presente en el catalizador del ánodo. Éste fenómeno se denomina “envenenamiento por CO”, y lo que ocurre es que el CO adsorbido, incluso en trazas (10 ppm), bloquea los sitios activos disminuyendo significativamente la eficiencia del catalizador.

Para las celdas de combustible con catalizador a base de platino y que utilizan hidrógeno, el paso limitante es la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la cual involucra de manera simultánea la adsorción de oxígeno, protones y electrones en los sitios activos [3]. La RRO se detalla en la sección de fundamentos de electroquímica.

Peng y Yang (2009) realizan una revisión exhaustiva de las diferentes técnicas, precursores y estrategias para el diseño de nanopartículas catalíticas, en la que resaltan diferentes métodos de obtención de nanopartículas como impregnación, depositación electroquímica y precipitación [3].

También se ha reportado que en los soportes Pt/C tienen una mayor actividad cuando el tamaño de partículas de Pt están en el rango de 2 a 5 nm [19].

2.3.2 Óxido de Cerio

El cerio es un elemento muy rentable con grandes reservas entre los elementos de las tierras raras. La ceria (óxido de cerio) tiene una estructura cristalina de tipo fluorita. En esta estructura, cada catión de cerio es coordinado por ocho aniones de oxígeno, mientras que cada oxígeno es coordinado por cuatro cationes de cerio. En realidad, las nanoestructuras de óxido de cerio exhiben algunos defecto debido a la coexistencia de los iones Ce^{4+} y Ce^{3+} [28].

Se ha reportado que las nanoestructuras de ceria tienen una alta estabilidad térmica y química, alta conductividad iónica, fuerte absorción de UV El CeO_2 y una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno(OSC) que lo permite actuar como un buffer de oxígeno en gran medida por la facilidad que tiene de cambiar de estados de oxidación de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [10, 28]. Debido a sus propiedades, las nanoestructuras de CeO_2 que interactúan con metales nobles han sido estudiadas para los catalizadores de tres vías [29], la oxidación de CO y para la reforma de alcohol para producir hidrógeno (mecanismo bifuncional) [30].

Uno de los principales precursores para obtener el óxido de cerio es el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Las nanopartículas de CeO_2 se han obtenido por el método hidrotérmico, precipitación, sol-gel, microemulsión, ultrasónido entre otros [31-33]. S. Patil en el 2002 obtuvo nanopartículas de ceria con un tamaño de 5nm, con una distribución uniforme y sin presencia de aglomerados preparadas por el método de micro-emulsión utilizando AOT como surfactante [34]. Jolanta Swiatowska y colaboradores lograron formar una delgada capa de óxidos de cerio con un tamaño de partículas de 6 nm sobre grafito usando el método de electro-precipitación [35].

2.3.3 Síntesis de nanopartículas asistida por microondas

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Los métodos de síntesis para la fabricación de nanopartículas metálicas que consisten

en la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución, también llamados de aproximación “de abajo hacia arriba”, son los más populares. En estos métodos generalmente inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. Los procesos químicos suelen ser más convenientes para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos son: método coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, hidrotermal, sol-gel e irradiación por microondas, entre otros. Este último fue el utilizado en el desarrollo de este proyecto.

Una microonda es una forma de energía electromagnética de baja frecuencia en un rango que va de los 300 a los 300,000 MHz aproximadamente. En el calentamiento por microondas (Figura 3), esta radiación afecta la rotación molecular lo que lleva a un rápido aumento de la temperatura. Debido a que este proceso es independiente de la conductividad térmica del contenedor, el resultado es un supercalentamiento localizado instantáneo debido a la *rotación dipolo* o *conducción iónica* de las sustancias presentes en la mezcla reactiva [36] .

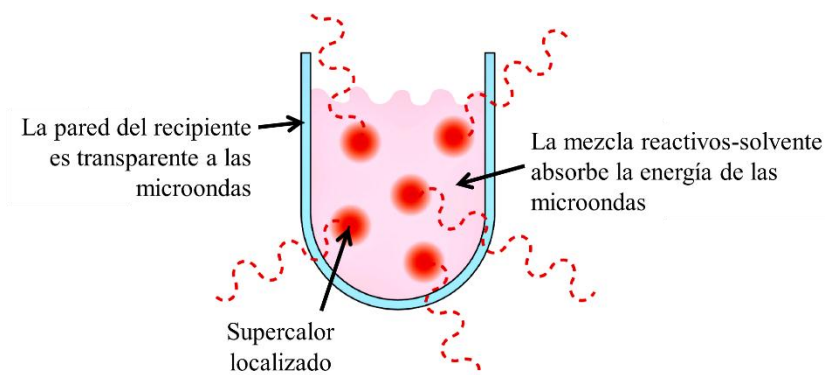


Fig. 3 Esquema de una muestra calentada por microondas

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo lo que permite incrementar la cinética de reacción en uno o dos órdenes de magnitud [37]. Se ha reportado que esta síntesis produce nanopartículas con una baja distribución de tamaños, aunque no siempre logre un control preciso en la morfología.

2.4 Técnicas de caracterización

Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados en este proyecto son: microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Dichas técnicas se describen a continuación.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una de las técnicas de caracterización más conocidas y más usadas para la observación de superficies. Para obtener una imagen por MEB, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger, así como fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

El microscopio electrónico de barrido, de manera general, consta de un cañón de electrones con un filamento de tungsteno el cual produce electrones por emisión termoiónica acelerándolos en un intervalo de energía de 2 a 30 keV, lentes magnéticas que permiten enfocar el haz de electrones, bobinas de escaneo y detectores que permiten contabilizar la radiación emitida de cada punto de la superficie.

Los diversos detectores con los que cuenta un microscopio electrónico de barrido son: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI, *Secondary Electron Image*); el detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI, *Backscattered Electron Image*); y el detector de energía dispersiva (EDS, *Energy Dispersive Spectrometer*) el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra, lo que permite hacer diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica se puede caracterizar todo tipo de sólidos (cerámicas, aleaciones metálicas, cementos, vidrios, minerales, etc.) tomando una mínima muestra de los

mismos, así como el estudio de sus posibles transformaciones y fallas microestructurales. Los estudios que se pueden hacer con esta técnica son:

- Análisis químico de partículas nanométricas.
- Detección y cuantificación de impurezas o elementos minoritarios presentes en materiales puros.
- Identificación de fases cristalinas.
- Estudio de defectos micro-estructurales en materiales cristalinos.
- Determinación de la celda unitaria.
- Medida de tamaños, ángulos y radios a escalas nanométricas.

El principio del microscopio electrónico es similar a un microscopio óptico, con la diferencia que en vez de usar energía luminosa emplea haces de electrones y reemplaza las lentes ópticas de vidrio por lentes de campos magnéticos. Los electrones emitidos por el filamento (fuente de electrones) que interactúan con estructuras de la muestra que poseen escasa o nula densidad, atraviesan la muestra llegan a la pantalla fluorescente y estimulan sus partículas. Aquellos electrones que inciden en estructuras de mayor densidad, son relegados o absorbidos y no atraviesan la muestra, dejando zonas de la pantalla sin iluminar. De esta manera se forma la imagen con zonas iluminadas (electrolúcidas), y otras oscuras (electrodensas).

2.4.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones y otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema. La espectroscopia infrarroja proporciona una información similar, pero complementaria.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con un potente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la radiación, se registra con un espectrómetro

adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (por lo general 90 grados). Las intensidades de las líneas Raman son del 0.001% de la intensidad del láser. La frecuencia a la cual es liberado éste fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 4. La radiación dispersada es de tres tipos que se denomina *Stokes*, *anti-Stokes* y *Rayleigh*.

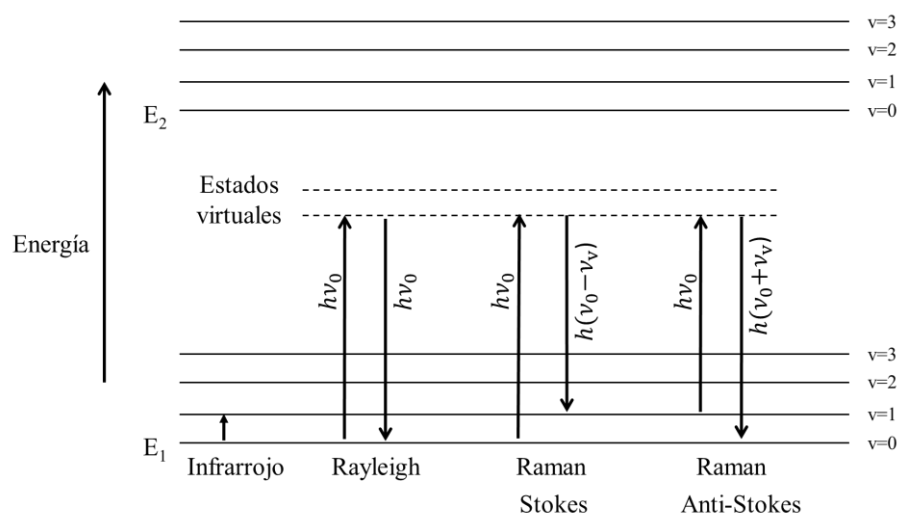


Fig. 4 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones en estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Si la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

Si el resultado del fotón dispersado es una frecuencia distinta a la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe una transferencia de energía entre el fotón y la molécula); en este caso pueden darse dos fenómenos: si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a un estado permitido mayor a la que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_v$ y se produce la dispersión Raman Stokes; si el fotón tiene una frecuencia mayor a la incidente, se produce una dispersión de energía de la molécula al fotón; lo que indica que la molécula, antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental

sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a éste estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_v$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes. Cada material tendrá un conjunto de valores ν_v característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. La espectroscopia Raman permite determinar qué tan ordenada es la estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple en cuanto al alineamiento de las capas y los defectos en la superficie así también hace una distinción entre la presencia de MWCNTs a otros alótopos del carbono.[22, 38].

2.4.4 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre un rango de 10^{-5} Å a 100 Å; por la espectroscopia de rayos X ordinaria se delimita en la región de casi 0.1 Å a 25 Å [39].

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado.

Esta difracción por un plano cristalino ocurre sobre aquellos ángulos de incidencia que cumplen con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 4}$$

En donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, n es el orden de la difracción, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y d es la distancia entre planos cristalinos. Durante la medición se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos

paralelos definidos por sus índices de Miller (h,k,l) y separados a una distancia d . Cada plano refleja parte de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre la familia de planos, obteniendo los haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente. Debido a que las ondas se reflejan en planos sucesivos del cristal deben pasar dos veces por el espacio entre los planos como se muestra en la Figura 5, donde S representa el frente de una onda plana entrante.

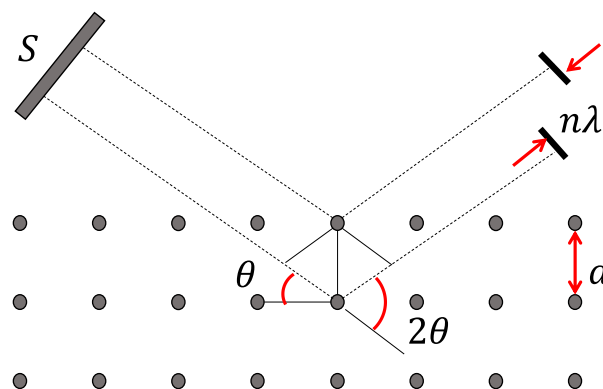


Fig. 5 Representación de la Ley de Bragg.

Es importante señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$. En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

2.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Se pueden diferenciar tres tipos de espectroscopia de electrones para el estudio de las superficies. El tipo más común, se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática, se llama *espectroscopia fotoelectrónica de rayos X* (XPS).

La espectroscopia de electrones es una herramienta poderosa para la identificación de todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno y del helio. Y lo que es aún más importante es que el método permite determinar el estado de oxidación de un elemento y el tipo de las especies a las que está unido. Por último, la técnica proporciona información valiosa sobre la

estructura electrónica de las moléculas. Sin embargo, debido al poco poder de penetración de los electrones estos métodos proporcionan sólo información sobre una capa superficial del sólido que tiene un grosor de unas pocas capas atómicas (2 a 5 nm) [39].

2.5 Fundamentos de electroquímica

La electroquímica estudia los fenómenos asociados a la transferencia electrónica entre una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica. Dentro de la electroquímica existen dos métodos para medir los procesos en la interfaces electrodo/electrolito, los métodos estáticos y dinámicos.

2.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es con frecuencia el primer experimento realizado en el estudio de sistemas con especies electroactivas ya que nos permite observar el comportamiento de óxido-reducción en un intervalo amplio de potencial. Esta técnica consiste en formar un ciclo de potencial de un electrodo inmerso en una solución sin agitar y medir la corriente resultante.

La voltamperometría cíclica en la región de adsorción/desorción del hidrógeno nos permite determinar el área efectiva del catalizador en el caso de catalizadores de platino. Un ejemplo se muestra en la Figura 6 [40] la cual muestra un voltamperograma cíclico obtenido en 1.0 M H_2SO_4 para Pt/C (ETEK, donde Q' y Q'' representa la cantidad de carga intercambiada durante la electroadsorción y desorción de H_2 sobre los sitios de Pt y el área sombreada es la contribución de la carga de la capa doble.

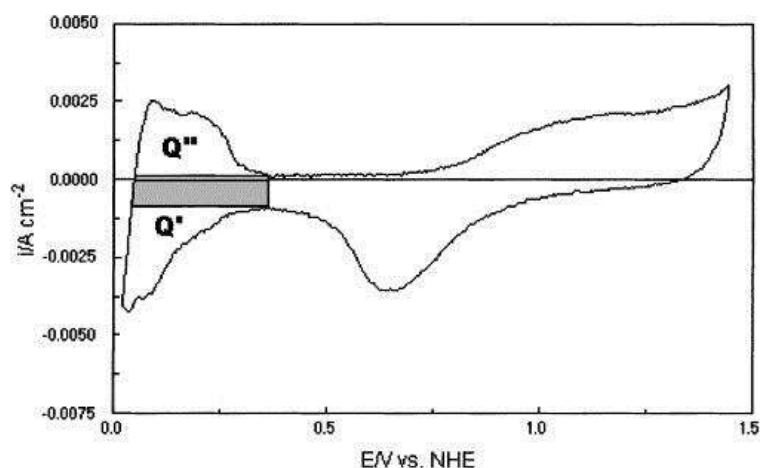


Fig. 6 Voltamperograma (10 mVs-1) a 25°C sobre Pt/C (ETEK)

Para calcular el valor del área electroquímicamente activa (AEA) se utiliza la Ecuación 5, en donde $[Pt]$ representa la carga de platino (mg cm^{-2}) en el electrodo, Q_H es la carga para la desorción de hidrógeno (mC cm^{-2}) y 0.21 representa la carga requerida para oxidar una monocapa de H_2 sobre el platino.

$$EAS = \frac{Q_H}{[Pt] \times 0.21} \quad \text{Eq. 5}$$

2.5.2 Voltamperometría de redisolución anódica o stripping

Este método se basa en la aplicación de un potencial constante negativo que permita la formación de una monocapa de CO adsorbida en la superficie del platino (etapa de acumulación o electrodeposición) seguida de una etapa de determinación por aplicación de un barrido de potenciales en sentido positivo en el que se registra la altura del pico de redisolución anódica (stripping) correspondiente a la oxidación del depósito previamente formado, que en este caso sería la oxidación del monóxido de carbono.

Esta técnica también nos permite evaluar el área superficial mediante la Ecuación 6, donde el valor de 0.484 representa la densidad de carga requerida para oxidar una monocapa de CO sobre el platino. La Figura 7, muestra con (primer ciclo) y sin la capa adsorbida de CO en la superficie (segundo ciclo). El área sombreada representa la carga relacionada con la reacción de oxidación del CO, es decir, Q_{CO} .

$$EAS_{CO} = \frac{Q_{CO}}{[Pt] \times 0.484} \quad \text{Eq. 6}$$

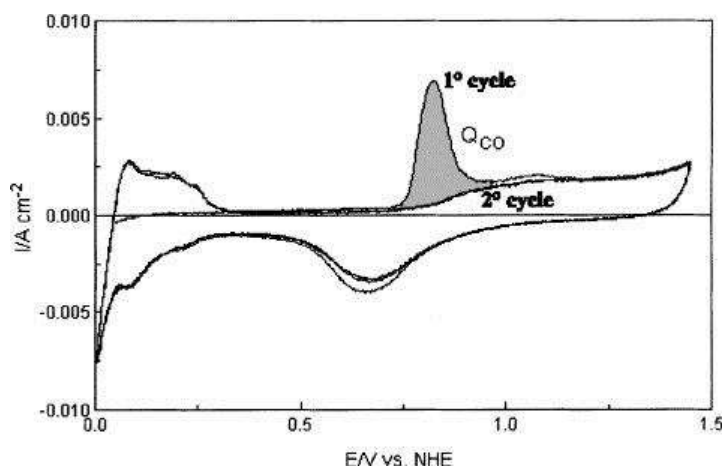


Fig. 7 Voltamperograma cíclico (10mV s⁻¹) a 25°C vs. NHE sobre Pt/C (ETEK)

2.5.3 Cinética electroquímica

Una reacción electroquímica es una reacción química heterogénea que ocurre vía transferencia de carga a través de la interfase de un electrodo y un electrolito. En estas reacciones de transferencia electrónica se requiere que las especies reaccionantes estén localizadas a distancias moleculares de la superficie del electrodo. Por lo tanto, el progreso de una reacción electroquímica, que requiere la conversión de reactivos a productos demandará velocidades adecuadas de aporte de reactivo a la superficie del electrodo y la retirada del producto de ella, además de la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito.

La velocidad del proceso global estará determinada por la más lenta de las tres etapas. Por lo tanto, con el objetivo de entender las velocidades de los procesos electroquímicos, será necesario considerar tanto la transferencia electrónica como el transporte de materia, así como la interacción de estos procesos de transporte.

Un requerimiento fundamental de cualquier estudio en cinética electroquímica es la obtención de información fiable sobre la densidad de corriente, j , en una superficie electroquímica como una función del potencial electroquímico, E . De las muchas variables implicadas en la cinética electroquímica el potencial electroquímico es de gran importancia ya que no sólo afecta a la velocidad

de reacción, sino también al número y tipos de reacciones electródicas así como a la naturaleza de los productos.

Con el objetivo de desarrollar relaciones teóricas entre la densidad de corriente y el potencial, se emplea la celda de tres electrodos (Figura 8). En esta celda el electrodo de trabajo (ET) debe tener una composición y área bien definida. Su potencial se mide con respecto a un electrodo de referencia (ER) y la carga pasa iónicamente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (CE). Se supondrá que sólo tendrá lugar en el electrodo de trabajo la reacción de interconversión entre una especie oxidada y la reducida de un par O/R .



La reacción en la Ecuación 7 es realmente un proceso complejo que implica varias etapas. El sobrepotencial (η) en un electrodo se define como la diferencia entre el potencial actual (E) y el valor de equilibrio para el par O/R (E_e) que se puede calcular a través de la ecuación de Nernst:

$$\eta = E - E_e \quad \text{Eq. 8}$$

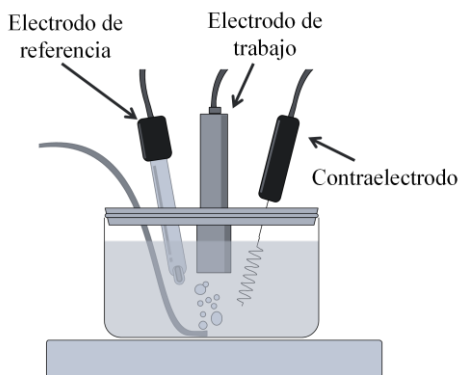


Fig. 8 Esquema de la celda de tres electrodos.

2.5.4 Reacción de reducción de oxígeno

Debido a que la reacción de reducción de oxígeno es muy lenta se ha convertido en una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiadas, sin embargo, debido a su complejidad, el mecanismo de la reacción de reducción del oxígeno sigue siendo controversial [41]. Se ha observado que la cinética y mecanismo de la RRO depende de varios factores como lo son: el electrocatalizador, tipo de electrolito, tamaño de partícula, etc.

El mecanismo generalizado para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido se presenta en la Figura 9. En este mecanismo, el oxígeno disuelto en el medio electrolítico se acerca a la superficie del electrodo mediante un transporte de masa por difusión donde pueden ocurrir dos reacciones paralelas, y la ruta dominante de la reacción es determinada por el tipo de quimisorción [42]. Dependiendo la interacción de la molécula de oxígeno con la superficie del catalizador, la RRO puede proceder vía 2-sitios de adsorción que conduce a la reacción directa de 4 electrones en la que se reduce el oxígeno a agua o la otra ruta del peróxido, en la que se presenta un sitio de adsorción.

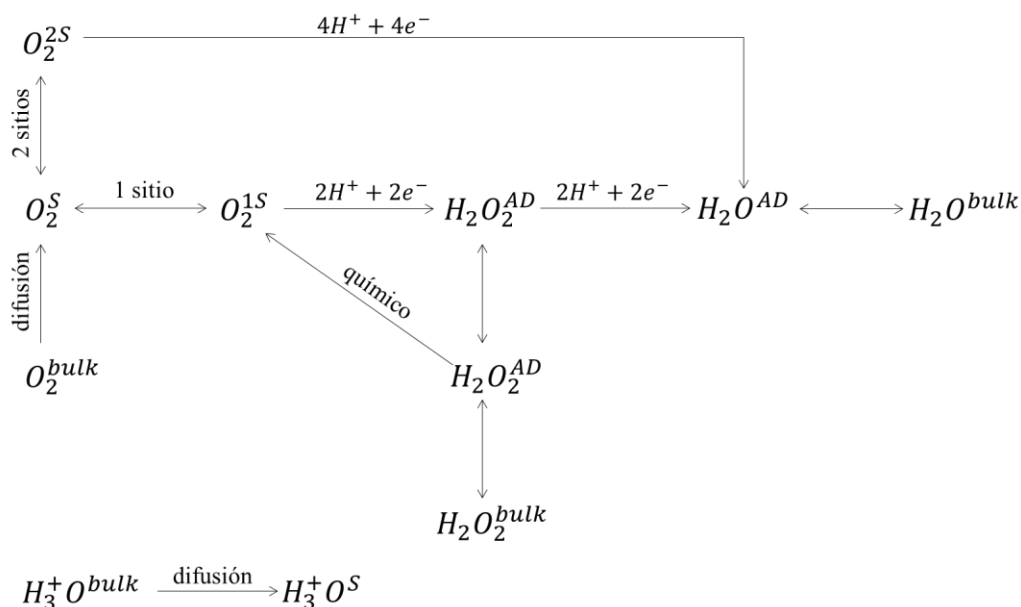


Fig. 9 Mecanismo para la reducción de oxígeno molecular en medio ácido.

2.5.5 Ecuación de Butler-Volmer y parámetros cinéticos

Si la concentración de reactivos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

Donde β_a y β_c son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente, R es la constante de los gases; T es la temperatura, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos y α es el coeficiente de transferencia el cual mide la simetría de las curvas de energía libre en su intersección en el estado de transición, sobre la coordenada de reacción y puede ser considerado como la fracción en que se disminuye la barrera de energía libre por efecto de un exceso de potencial con respecto a su valor de equilibrio.

$$\beta_a = \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right); \beta_c = \left(\frac{RT}{(1-\alpha)nF}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

Esta ecuación se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. El valor de los coeficientes de Tafel, β_a y β_c , dependen del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos. Sin embargo, no es necesario conocer este mecanismo para poder utilizar la ecuación de Butler-Volmer, ya que ésta describe la cinética del proceso de transferencia de cargas de una manera global, independientemente del mecanismo.

A sobrepotenciales negativos, la parte anódica de la ecuación puede despreciarse y al graficar η contra $\log i$ se puede evaluar los parámetros cinéticos. Estas ecuaciones fueron desarrolladas sin tomar en cuenta el transporte de masa. Los efectos de transporte de materia pueden separarse de los cinéticos por el uso de métodos hidrodinámicos, como el electrodo de disco rotatorio.

2.5.6 Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un sistema hidrodinámico usado en los estudios cinéticos para controlar y variar la velocidad del transporte de masa. Un EDR consiste en un disco

con el material electrocatalítico, el cual está en contacto con el electrolito. El electrodo (Fig. 10) gira sobre su eje perpendicular a la cara del disco, de tal forma que se establecen patrones de flujo bien definidos.

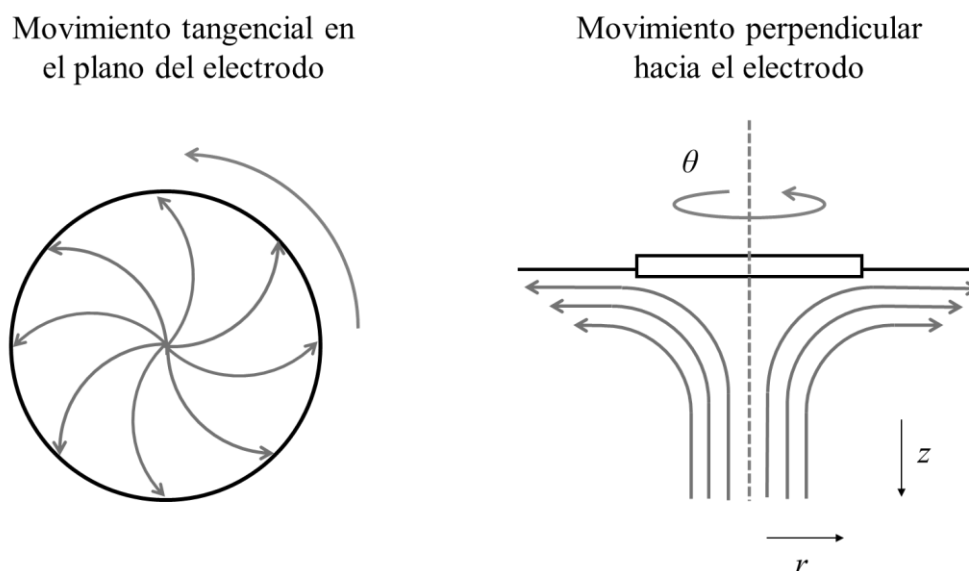


Fig. 10 Patrones de flujo creados por el electrodo de disco rotatorio.

En el caso de una reacción irreversible de primer orden, la Ecuación 7 toma la forma:



En donde k es la constante de velocidad de la reacción de reducción, la reacción inversa es tan lenta que puede ignorarse. La curva $i - E$ de un EDR para este caso tiene la clásica forma sigmoideal mostrada en la Figura 11. Donde:

- Región I, en esta zona la corriente depende solo de la velocidad de transporte.
- Región II, es una zona de control mixto
- Región III, la corriente está totalmente controlada por la cinética de la transferencia electrónica.

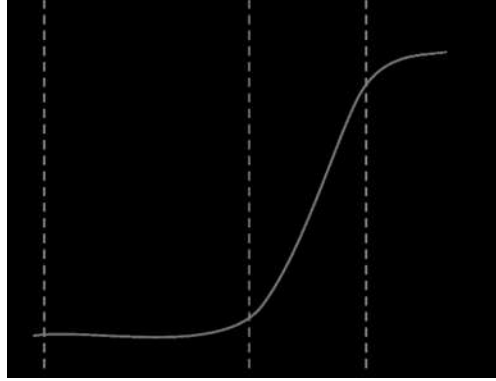


Fig. 11 Curva característica de densidad de corriente-potencial en un EDR.

Si denotamos por i_k la densidad de corriente controlada por transferencia de carga, mientras que i_L la denominamos que es la corriente controlada por transferencia de masa, la densidad de corriente total observada estará expresada por la relación simplificada:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad \text{Eq. 12}$$

Para un determinado potencial (región I, Fig 11), un gráfico de i^{-1} en función de $\omega^{-1/2}$:

$$i_L = 0.2nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_j^*\omega^{1/2} \quad \text{Eq. 13}$$

donde:

- i_L = Corriente límite de difusión
- ω = Velocidad de rotación (rpm)
- n = Números de electrones transferidos en la RRO
- F = Constante de faraday = 96458 C mol^{-1}
- A = Área geométrica del electrodo
- D = Coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito
- ν = Viscosidad cinemática del electrolito
- C_j^* = Concentración de oxígeno en el electrolito (Solubilidad)

Posteriormente se pueden calcular las corrientes cinéticas (i_k) mediante la ecuación 12 y finalmente, ver su dependencia con respecto al potencial y determinar los parámetros cinéticos.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En esta sección se detalla el desarrollo experimental que se llevó a cabo como estrategia para cubrir los objetivos. a. Primero se describe la obtención de los electrocatalizadores desde la síntesis y funcionalización de los nanotubos de carbono hasta el depósito de las nanopartículas catalíticas. Posteriormente, los electrocatalizadores obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia Raman, SEM, TEM, XRD y XPS. Finalmente, se describe el procedimiento para realizar las evaluaciones electroquímicas. En la Figura 12 se observa un esquema general del desarrollo experimental.

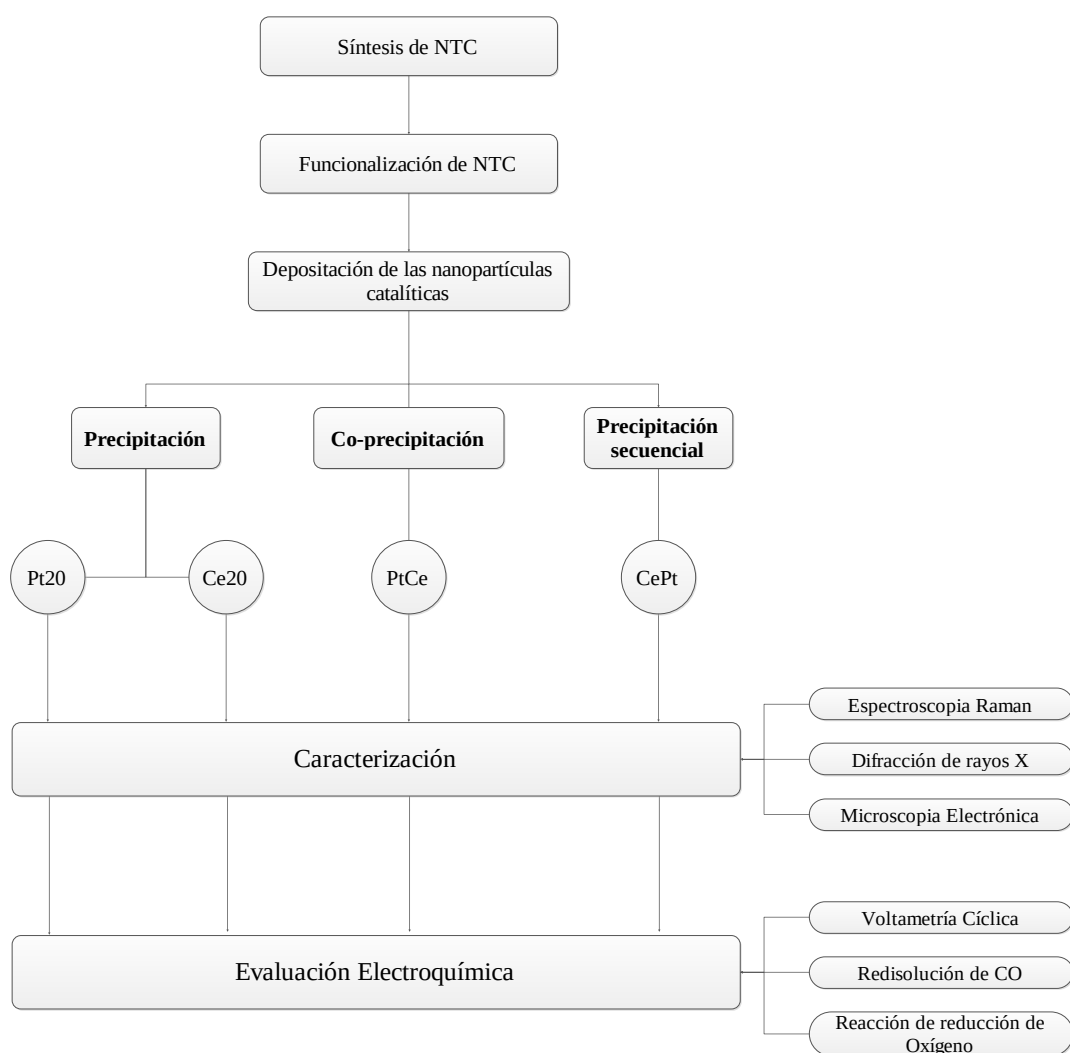


Fig. 12 Esquema general del desarrollo experimental.

3.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Se obtuvieron NTC utilizando el método de rocío pirolítico. Ésta síntesis se realiza en un horno tubular a una temperatura de 1073 K en el cual se coloca un tubo de cuarzo de 9 mm de diámetro (Fig. 13), simultáneamente se prepara una mezcla de 25 ml de α -pineno con 0.93 g de ferroceno. Una vez que se estabiliza la temperatura del horno, se hace pasar por éste la mezcla reactiva con un flujo de 5 lpm de argón durante un tiempo de 10 minutos para obtener NTC.

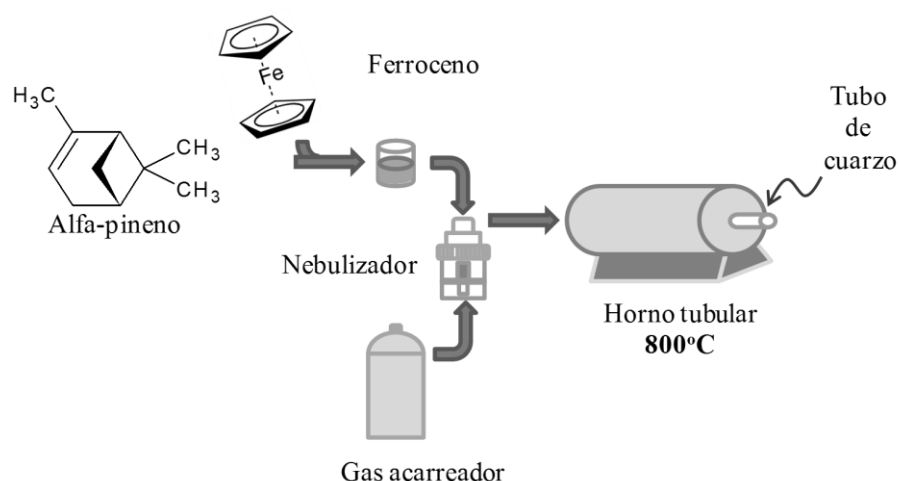


Fig. 13 Esquema para la producción de NTC mediante rocío pirolítico.

Posteriormente, se retira el tubo de cuarzo y mecánicamente se remueve la película formada en la pared interna del tubo. Los NTC sintetizados son recolectados y almacenados en un vial.

3.2 Purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono sintetizados deben de pasar por un proceso de purificación y funcionalización mediante un tratamiento ácido en tres etapas. En la primera etapa, 0.5 g de NTC son dispersados por ultrasonificación en 100 ml de HCl por 4 horas. Pasado este tiempo, se recuperan los NTC mediante una microfiltración, empleando una membrana milipore tipo HPWP de $0.45\mu\text{m}$ y se lavan con abundante agua tridestilada.

En la segunda etapa, los NTC recuperados se dispersan en 100 mL de HNO_3 , esta mezcla se deja en reflujo a una temperatura de 80°C y agitación constante durante 8 horas. De igual manera que en la primera etapa, los NTC se recuperan por microfiltración.

Para la última etapa los NTC se dispersan en 100 mL de una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 1:1 y se deja en reflujo durante 4 horas, manteniendo una temperatura de 80°C . Terminado este tiempo y una vez recuperados los NTC por microfiltración, se lavan con abundante agua tridestilada y finalmente se llevan a secado en un horno a 80°C durante 24 horas.

A manera de tener un control, los nanotubos de carbono que se utilizaron como soporte para los electrocatalizadores fueron expuestos a la radiación de microondas y analizados como blancos del proceso de síntesis de nanopartículas. Se hicieron 3 blancos: los etiquetados como B- H_2O corresponden a nanotubos de carbono en 50 ml de agua tridestilada, los marcados como B-AOT son NTC en 50 ml de agua y 0.6 g de AOT, y finalmente los marcados como B- BH_4 son NTC en 50 ml de agua, 0.6 g de AOT y 0.1 g de NaBH_4 . Todos los blancos fueron expuestos a las mismas condiciones de la síntesis de los catalizadores. Posteriormente estos blancos fueron caracterizados por Raman y DRX.

3.3 Depositación de nanopartículas catalíticas metálicas soportadas en nanotubos de carbono.

Para la síntesis se utilizó un reactor Synthos 3000 de Anton Paar, en cual se colocaron las soluciones reactivas. Dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) fue utilizado como surfactante y NaBH_4 como agente reductor, la sal precursora que se utilizaron para el platino fue PtCl_4 mientras que para el CeO_2 fue $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las cargas nominales que se utilizaron se resumen en la Tabla 1.

Las soluciones reactivas contienen 50 mg de NTCf, con 600 mg de surfactante AOT y las cantidades correspondientes de las sales precursoras calculadas con la ecuación 14. Esta mezcla primaria se lleva a un volumen de 40 ml, se agita magnética y después se deja 30 min en ultrasonificación. Pasado este tiempo se agrega gota a gota 10 ml de una solución de NaBH_4 0.26 M con agitación magnética constante y después se ultrasónica por 10 minutos y se vierte en los viales de teflón.

$$m_{sal} = \left(\frac{\% \text{ de carga}}{100 \%} \right) \left(\frac{P.M. \text{ sal}}{M.A. \text{ metal}} \right) 0.05 \text{ g NTC} \quad \text{Eq. 14}$$

Tabla 1. Descripción de las cargas nominales de los materiales sintetizados

Nombre	Carga Nominal (% en masa respecto a los NTC)	
	Pt	Ce
Pt20	20	0
PtCe	10	10
CePt	10	10
Ce20	0	20

La síntesis por co-precipitación se llevó a una temperatura de 120°C con una rampa de 10 minutos, y se mantuvo esta temperatura durante 10 minutos. Los materiales obtenidos se recuperaron mediante una microfiltración, se lavaron con abundante agua tridestilada y se dejaron secar por 24 horas a 80°C.

Para la precipitación secuencial, primero se obtuvo el material con una carga de 10% con Ce y nuevamente se llevaron a reacción en el reactor por microondas adicionando solamente la sal precursora de platino y el agente reductor.

3.4 Caracterización

Los espectros Raman de las muestras se obtuvieron en un espectrómetro Raman (LabRAM HR Evolution-Horiba) con el láser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm).

Los diferentes materiales se observaron en un microscopio electrónico de barrido modelo VEGA3 SB-Tesla equipado con un espectrómetro de energía dispersa, EDS. Las muestras se colocaron en una cinta de cobre y se obtuvieron fotomicrografías a diferentes aumentos. Finalmente se realizó el análisis elemental de los diferentes electrocatalizadores.

Las imágenes de TEM se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200, equipado con analizadores EELS y EDAX

El análisis de XRD se realizó en un difractómetro modelo D8 ADVANCE ECO-Bruker, utilizando la técnica Bregg-Brentano, con un tiempo de 1 segundo, desde los ángulos $2\theta = 10^\circ$ - 100° , con un paso de 0.02° .

El análisis XPS se realizó en un espectrofotómetro Thermo Scientific K-Alpha que trabaja con una presión de 1×10^{-9} torr. Antes de ser analizadas las muestras tuvieron un tiempo de limpieza de 5 minutos por erosión con iones argón a 4 keV en un área de 5 mm x 5 mm. Para el análisis se excitó con rayos-X de Al K α con 15 keV de energía. El espectro es calibrado usando los picos de Cu 2p $_{3/2}$ (932.4 eV) y Cu 3p $_{3/2}$ (74.9 eV) y para la calibración de la energía se toma el pico C 1s en 284.6 eV.

El espectro general se obtuvo en un rango de energía de enlace de 0 a 1350 eV, y posteriormente se analizaron las ventanas de energía de los elementos cerio, platino, oxígeno y carbono.

3.5 Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica es llevada a cabo en una celda de tres electrodos convencional como se muestra en la Figura 14. La celda con los tres electrodos se acopla al potencióstato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT30. Para la voltamperometría lineal con disco rotatorio se utilizó adicionalmente una unidad de control de velocidad. Como interfaz se utilizó el programa NOVA 1.10. El electrodo de trabajo es de carbón vítreo con un diámetro de 5 mm el cual es insertado en una columna de teflón, la cual a su vez, se monta en un disco rotatorio Pine MSR.

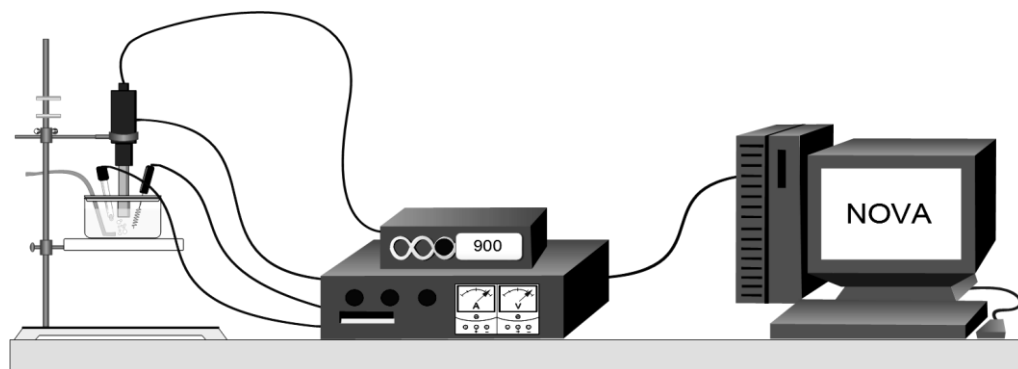


Fig. 14 Esquema del equipo usado para la evaluación electroquímica

La tinta se obtiene mezclando 5 mg del catalizador en 1 mL de metanol y se lleva a ultrasonificación por 30 minutos, posteriormente se agregan 30 μL de una solución 3:1 de Nafion-agua y se vuelve a ultrasonificar por 30 min. Para generar la película catalítica se aplican 10 μL de la tinta sobre el electrodo hasta alcanzar un volumen de 60 μL dejando un intervalo de 5 minutos entre cada aplicación. Ya que se tiene la delgada película catalítica en el electrodo se monta en la celda junto con el electrodo de referencia Ag/AgCl y el contraelectrodo de platino.

3.5.1 Voltametría cíclica

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en la celda purgada con argón durante 10 minutos en medio ácido. Después, se realizan 12 ciclos con un barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el intervalo de -180 mV a 800 mV. Finalmente se almacenan los datos y se deja montado el equipo para la siguiente prueba.

3.5.2 Redisolución de CO

Conservando el mismo montaje se alimenta argón por 10 min y se hace una limpieza. Después, se burbujeó CO puro por 10 minutos con un voltaje de -200 mV. Posteriormente se realizaron 2 ciclos de -180 mV a 800 mV con una velocidad de barrido de 20 mV/s .

3.5.3 Reacción de reducción de oxígeno

Se mantuvo el montaje para el estudio electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno. Primeramente, se alimentó Ar por 15 min y se realizó una limpieza. Posteriormente, se saturó con O_2 la solución de H_2SO_4 0.5 M y se realizó un barrido de 1000 mV a -180 mV con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las velocidades de rotación (ω) fueron de 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Entre cada corrida se burbujeó O_2 durante 20 min con la finalidad de mantener saturado el sistema de oxígeno.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En esta sección se presenta un análisis y discusión de los resultados de la caracterización de los NTC_f que se utilizaron como soporte y de los electrocatalizadores. Pt20 y Ce20 son los catalizadores que contienen un porcentaje en masa nominal de 20% de Pt y Ce respectivamente; mientras que PtCe y CePt tienen la misma carga nominal 10% Pt y 10% Ce. La diferencia radica en que el PtCe se sintetizó mediante una co-precipitación, en el que ambas sales precursoras se encontraban en el mismo medio reactivo, mientras que CePt se obtuvo mediante una precipitación secuencial, en la cual se depositó las partículas en dos etapas, en la primera se depositaron las nanopartículas de óxido de cerio y posteriormente se precipitó el platino.

Las técnicas de caracterización que se reportan son espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y transmisión, espectroscopia de energía dispersiva y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Finalmente se presentan y discuten los resultados de la evaluación electroquímica.

4.1 Caracterización del soporte

Los nanotubos de carbono que se utilizaron como soporte (NTC_f) fueron obtenidos por el método de rocío pirolítico en un tiempo de síntesis de 10 min, posteriormente se les dio tratamiento ácido en tres etapas para la remoción de impurezas y la generación de grupos funcionales a la estructura de los NTC.

4.1.1 Espectroscopia Raman

En la Figura 15 se observa el espectro Raman de los NTC_f y sus tres bandas características: D, G y G'. La banda G cercana a los 1590 cm⁻¹ es un modo de fonón (simetría E_{2g}) doblemente degenerado (iTO y LO) en el centro de la zona de Brillouin que es activo en Raman para el carbono sp². Es decir, al observar la banda G en el espectro Raman de los NTC_f, se puede inferir la presencia de carbono con hibridación sp². Las bandas D (~1350cm⁻¹) y D' (~1620 cm⁻¹) en el espectro Raman son características de los defectos inducidos por imperfecciones en la retícula de los NTC y es por ello que estos picos no se observan en un grafito altamente cristalino [22, 43]. En el espectro de los

NTCf la banda D' se puede observar como un hombro en la banda G. Finalmente, se observa un pico en 2650 cm⁻¹, el cual corresponde a un sobretono de la banda D y se le denomina convencionalmente G'. Esta señal es muy sensible al orden de apilamiento de las láminas de grafito.

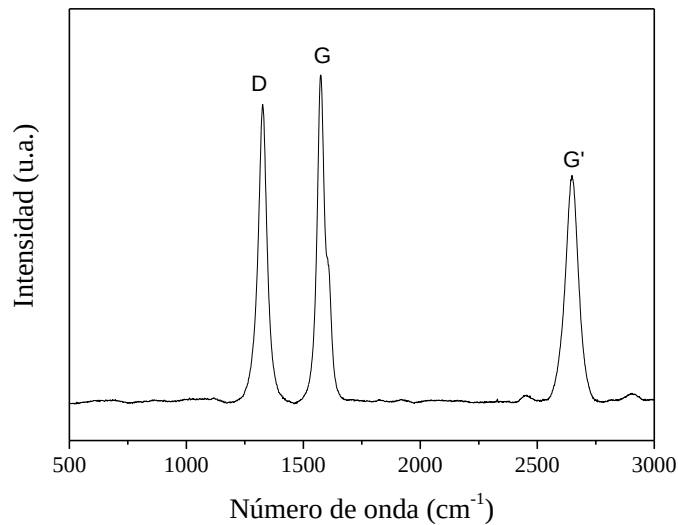


Fig. 15 Espectro Raman de NTC_f

El parámetro ID/IG es la relación de intensidades de la banda D con respecto a G, la cual nos permite evaluar el grado de grafitización y estimar cualitativamente la cantidad de defectos en los materiales carbonosos. Está ampliamente reportado que en la medida que el valor de esta relación disminuye, el material analizado es más cristalino. Adicionalmente, este parámetro nos permite determinar el tamaño de cristal L_a mediante la ecuación 15, donde λ_l es la longitud de onda del láser utilizado para el análisis expresada en nanómetros[44]. Este tamaño corresponde al tamaño de las zonas rectas, paralelas y alineadas de las láminas de grafito que constituyen las paredes de los NTC.

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{ID}{IG} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 15}$$

En la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos del análisis del espectro: la posición de la banda (Xc), el ancho de la banda a la altura media (FWHM) de las bandas D y G, el valor de la relación de intensidades ID/IG y L_a del soporte NTCf. Estos son comparados con los valores de

otras estructuras de carbono reportados por Jiwei Ma y col. en 2013. Se ha reportado que el parámetro FWHM disminuye en la medida que disminuye el número de defectos en la muestra analizada. En la tabla podemos observar claramente que el FWHM es menor y L_a es mayor para nuestro soporte lo que indica una mayor cristalinidad en su estructura [45]. De manera similar, Escobar y colaboradores en el 2013 reportan que la relación ID/IG de NTC multicapa después de un tratamiento con peróxido y ácido nítrico tiene un valor de 0.67 [18] y es cercano a los presentados en la Tabla 2 para NTC.

Tabla 2. Comparación de los parámetros del ajuste del espectro Raman

Material	Banda D		Banda G		ID/IG	La (nm)
	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
NTC _f	1339	47.96	1586	37.19	0.86	44.67
NTC _{ref}	1356	56	1582	34	0.50	31.50
Vulcan XC-72	1350	131	1598	66	2.10	8.00

4.1.2 Difracción de Rayos X

La estructura de los nanotubos de carbono fue también analizada por DRX. El difractograma de los NTC_f se muestra en la Figura 16 donde se observan dos reflexiones características de los NTC en 2θ a 26.4° y 54.5° las cuales corresponden a los planos (002) y (004) de grafito-2H (PDF#41-1487). La distancia del plano (002) obtenida por el ajuste de picos es de 3.3746 Å.

La región 2θ entre 42° y 45° es atribuido a múltiples reflexiones de los planos de carburo de hierro (Fe₃C), los cuales están enlistados en la carta cristalográfica PDF#35-0772. Estos planos son (211), (102), (220), (031), (112) y están ubicados en 2θ igual a 42.88°, 43.74°, 44.57°, 44.99° y 45.86° respectivamente. La presencia de carburo de hierro en los NTC ha sido reportada previamente por A.K. Schaper y colaboradores en el 2004, ellos muestran evidencias de la generación del carburo de hierro durante la formación de las láminas de grafito que constituyen los NTC multicapa, esto cuando los precursores utilizados son ftalocianina de hierro y ferroceno [46].

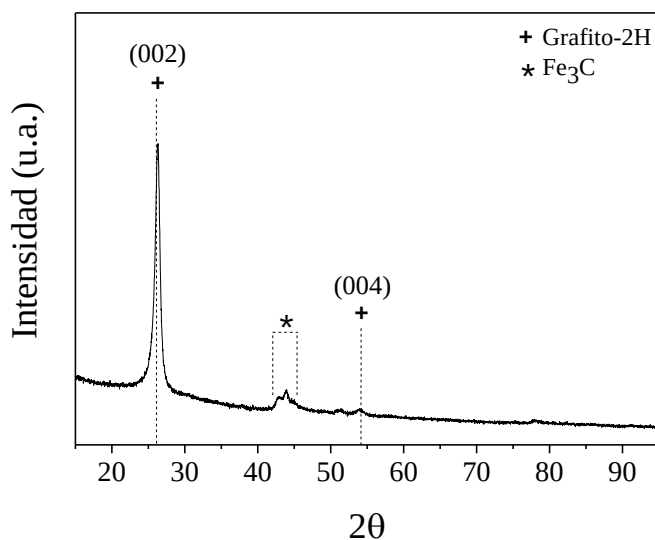


Fig. 16 Difractograma de NTC_f.

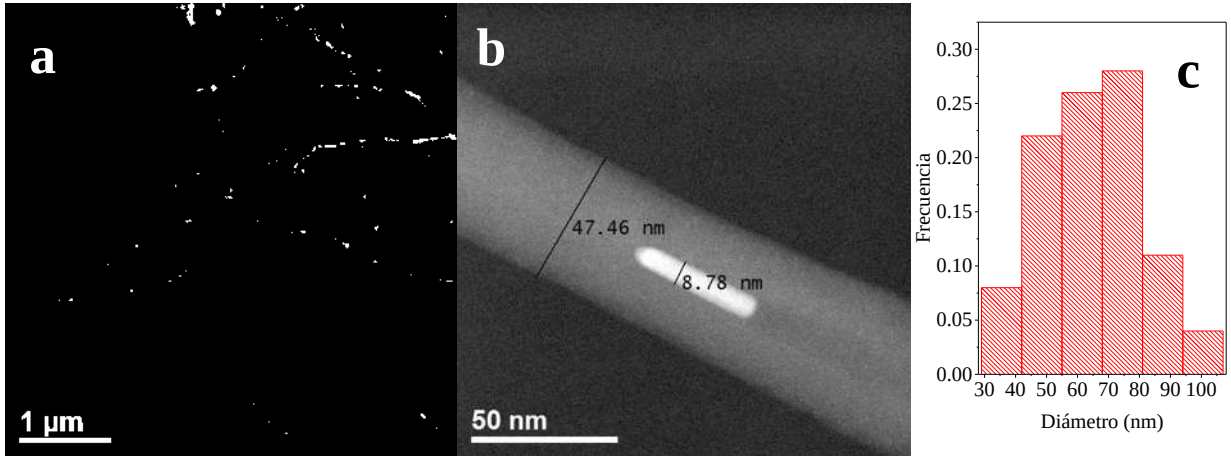
4.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión es una herramienta que nos permite observar los NTC a un aumento tal que se puede obtener información sobre su estructura, desorden y cristalinidad [22].

En la Figura 17a se observa que los NTC son estructuras tubulares y que presentan diferentes diámetros. Se elaboró un histograma de distribución de tamaños (Fig. 17c) mediante la medición del diámetro de un número suficiente de NTC y donde se muestra que la mayoría tienen un diámetro externo que oscila entre 40 nm y 80 nm. En la Figura 17b se observa que cuentan con un diámetro interno aproximadamente de 10 nm. Los puntos brillantes que se observan en las micrografías son partículas de hierro, producto de la síntesis de NTC, y que se encuentran tanto en el interior (en forma de carburo de hierro) y en el exterior de los NTC.

Fig. 17 Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de NTC_f, (a) NTC_f con diferentes diámetros, (b) medición de diámetro interno y externo de un NTC y (c) histograma de distribución de diámetros.

En la Figura 18a se muestra una micrografía del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución ampliada a partir de la cual se logró determinar el grado de cristalinidad de los



NTC. En esta imagen se aprecian las múltiples capas que forman al nanotubo. Después de procesar la imagen por el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) se observan puntos brillantes y estrechos, que permiten concluir que el material tiene una alta cristalinidad (Fig. 18b).

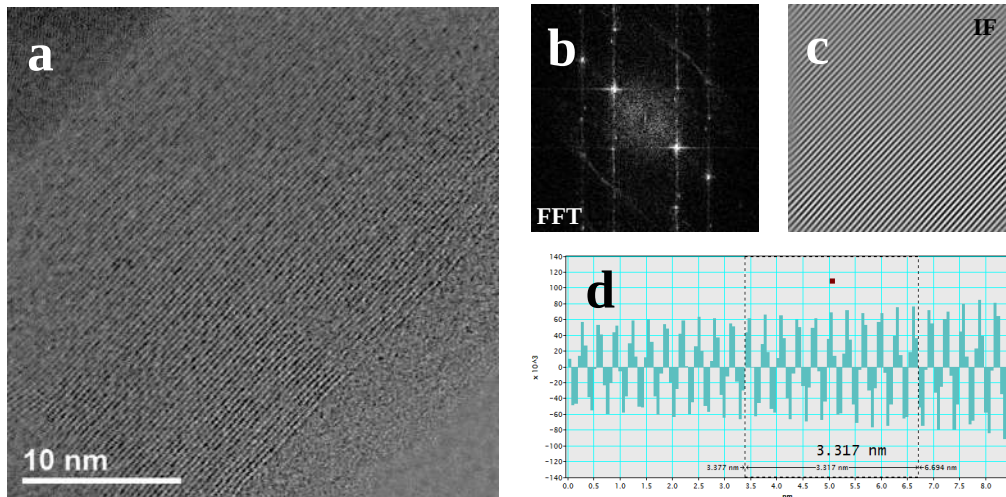


Fig. 18 (a) Micrografía de alta resolución de MET, (b) su correspondiente transformada rápida de Fourier, (c) inversa de Fourier e (d) histograma mediante GMS 3.

Posteriormente, se realizó un proceso de la inversa de Fourier (Fig. 18c y d) para calcular la distancia interplanar la cual es de $3.317\text{\AA}$ y que coincide con la reportada para el plano cristalográfico (002) del grafito-2H de $3.3756\text{\AA}$ determinada por DRX [18].

4.1.4 Controles

La Figura 19 muestra los espectros Raman de los diferentes blancos y de los NTCf. En ellos se observa la presencia de las bandas D, G y G', a partir de las cuales se puede realizar el análisis de la relación de sus intensidades. En estos resultados se observa que los blancos tienen un valor ligeramente menor en la relación de intensidades ID/IG en comparación con los NTC_f (Fig. 19b) mientras que no existe una diferencia significativa en la relación IG'/IG (Fig.19c).

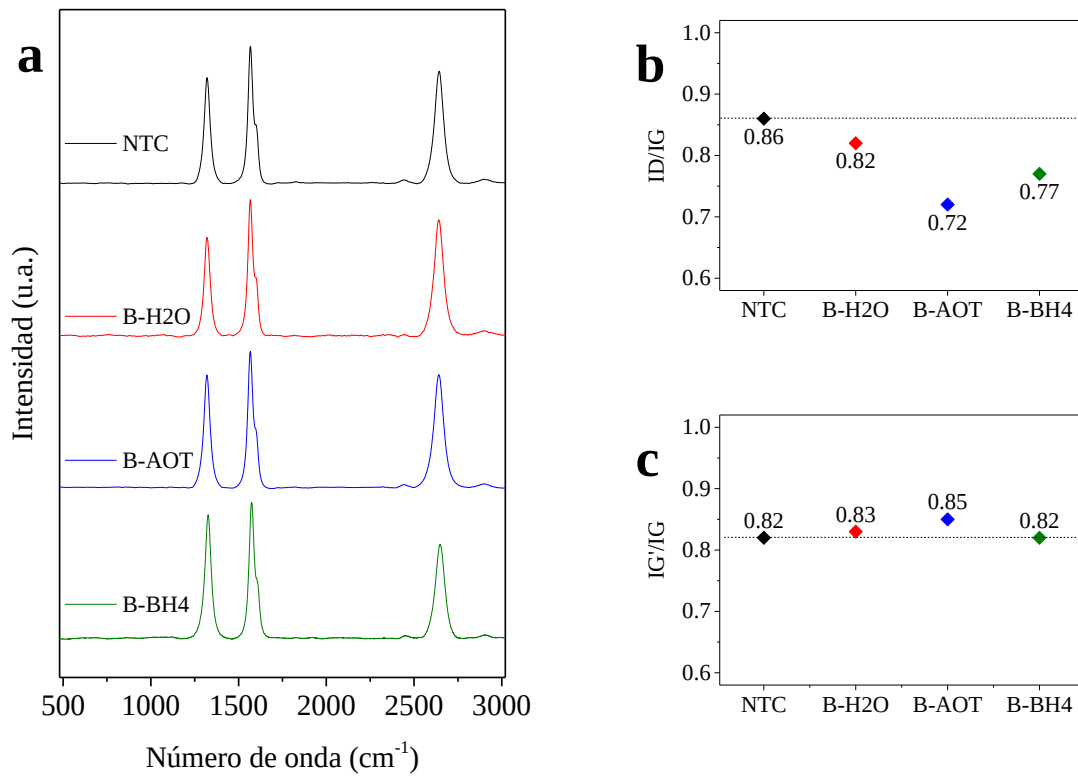


Fig. 19 (a) Espectros Raman de los blancos, (b) análisis de sus relaciones de intensidades ID/IG y (c) análisis de su relación de intensidades IG'/IG.

De lo anterior se puede inferir que el proceso de radiación con microondas en presencia del surfactante y el agente reductor disminuye ligeramente los defectos, produciendo un ligero aumento de la cristalinidad. Los valores numéricos de los parámetros del ajuste del espectro Raman se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de Raman obtenidos del ajuste del espectro de los blancos.

Material	Banda D		Banda G		Banda G'		ID/IG	IG'/IG	La (nm)
	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)			
NTC	1339	48	1586	37	2659	71	0.86	0.82	44.67
B-H ₂ O	1339	52	1587	38	2660	82	0.83	0.83	46.45
B-AOT	1340	51	1587	36	2661	71	0.72	0.85	53.16
B-BH ₄	1340	50	1587	36	2662	68	0.77	0.82	49.92

Finalmente, se obtuvo un patrón de difracción del blanco B-BH₄ y se comparó con el de NTCf (Fig. 20). Ambos materiales mostraron los picos de difracción de grafito-2H y se observa que la reflexión del plano (002) no presenta cambios después de ser irradiado. Por el contrario, las señales de Fe₃C se ven atenuadas, muy probablemente por su remoción.

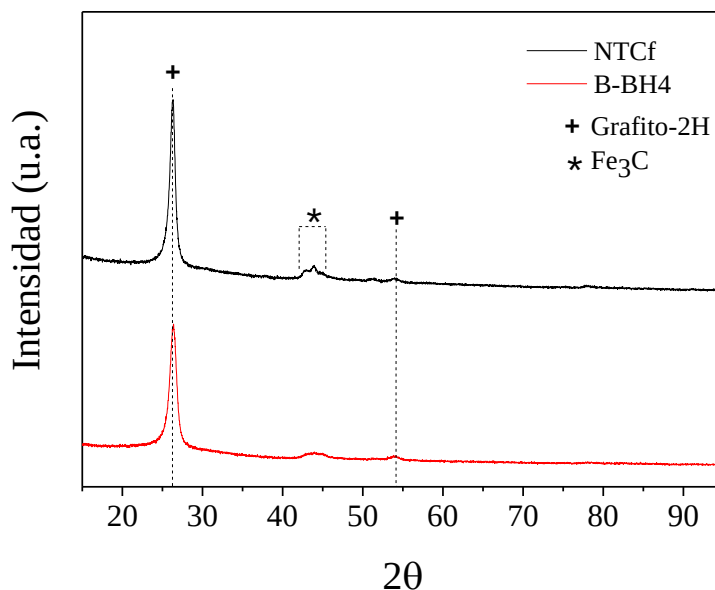


Fig. 20 Patrón de difracción de los NTCf y B-BH₄

4.2 Caracterización de los electrocatalizadores

Los cuatro electrocatalizadores (Pt20, PtCe, CePt y Ce20) fueron caracterizados mediante diversas técnicas y los resultados son comparados con los blancos y NTCf.

4.2.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los electrocatalizadores se muestran en la Figura 21 y los parámetros del ajuste de las señales se resumen en la Tabla 4. En estos resultados se observa que existe una diferencia en la intensidad de las bandas D y G' al momento de adicionar las nanopartículas. Las dos líneas punteadas en las gráficas de relación de intensidad (Fig. 21b y c) delimitan la región donde se tiene el efecto de las condiciones de síntesis determinado por los blancos. Se observa en la gráfica ID/IG, que los sistemas catalíticos que contienen cerio tienen un valor mayor.

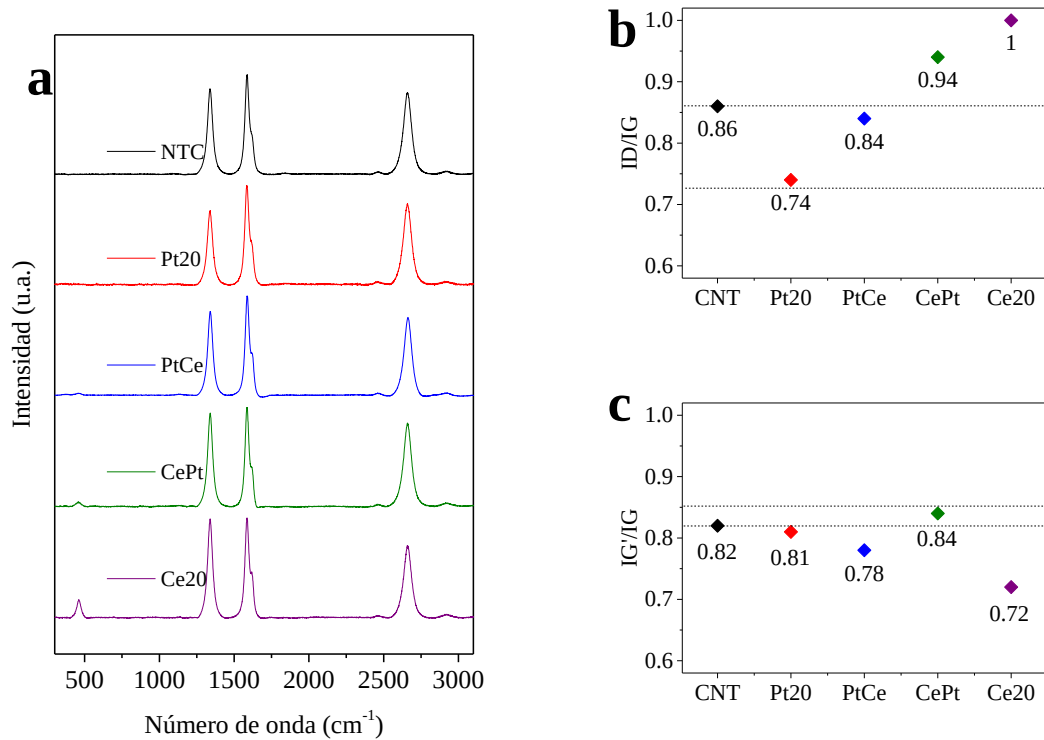


Fig. 21 (a) Espectros Raman (b) análisis de sus relaciones de intensidades ID/IG y (c) análisis de su relación de intensidades IG'/IG.

Por otra parte, en la relación de IG'/IG hay una marcada disminución del valor de la relación de intensidades del electrocatalizador Ce20. Se ha reportado que este decremento se debe a la presencia de nanopartículas, las cuales están adheridas a la pared de los NTC haciendo que el

soporte sea menos liso[18]. Estos datos sugieren que las nanopartículas de óxido de cerio lograron depositarse sobre los nanotubos de carbono.

Tabla 4 Parámetros de Raman obtenidos del ajuste del espectro Raman de los catalizadores

Material	Banda D		Banda G		Banda G'		$\frac{ID}{IG}$	$\frac{IG'}{IG}$	La (nm)
	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Xc (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)			
NTC	1339	48	1586	37	2659	71	0.86	0.82	44.67
Pt20	1338	49	1585	37	2659	71	0.74	0.81	51.83
PtCe	1340	46	1587	36	2652	65	0.84	0.78	45.81
CePt	1339	46	1586	35	2659	70	0.94	0.84	40.92
Ce20	1339	46	1586	36	2650	68	1.00	0.72	38.63

Se ha reportado una banda en 464.5 cm⁻¹ la cual es asignada al modo F_{2g} de la unidad de vibración de Ce-O8 de la fase cúbica de CeO₂ puro la cual puede presentar una desplazamiento batocrómico como consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno y cambios en la fuerza interatómica en el caso de una mezcla de fases desordenadas en la nanoestructura de CeO₂ [14]. En la Figura 21 se puede observar en el espectro de Ce20 una banda de baja intensidad cercana a los 460 cm⁻¹ la cual se puede considerar como una evidencia de presencia de CeO₂. Al hacer un barrido en alta resolución (Figura 22) este pico también se aprecia en el espectro de PtCe y CePt. También se observan dos bandas anchas y de menor intensidad alrededor de 370 cm⁻¹ y 590 cm⁻¹ las cuales no pueden ser asignadas a ninguna fase de CeO₂ puro e indicando que hay fases adicionales posiblemente de Ce₂O₃ [14].

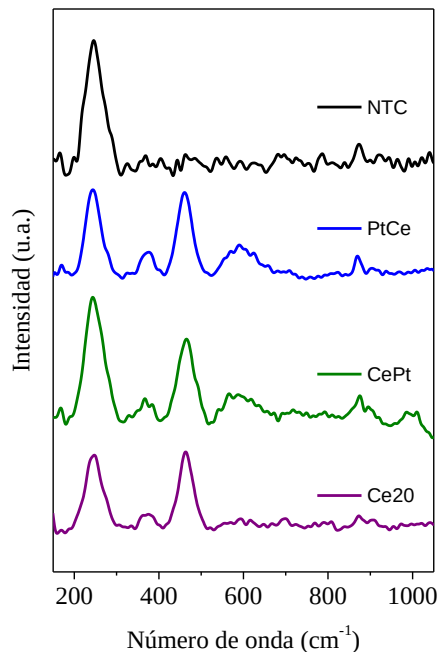


Fig. 22 Espectros Raman en alta resolución de los catalizadores sintetizados.

4.2.2 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los electrocatalizadores se presentan en la Figura 23. En todos los espectros se observa una reflexión cercana a 26° que pertenece al plano (002) de los NTC. En los difractogramas también se identifican los planos del platino (111), (200), (220) y (331) en 2θ igual a 39.76° , 46.24° , 67.45° y 81.29° respectivamente y que corresponden a la carta cristalográfica #04-0802. Esto nos indica que el platino se redujo con éxito.

En el patrón de difracción de los electrocatalizadores que contienen cerio se observa tres picos amplios y de baja intensidad cerca de los 28.55° , 33.08° y 47.48° los cuales se asocian a los planos (111), (200), (220) de la ceria (CeO_2) carta cristalográfica #34-0394. Este análisis sugiere dos cosas, la primera es que el CeO_2 se depositó sobre los NTC, lo que concuerda con los resultados obtenidos en Raman; y la segunda es que la estructura de platino y ceria coexisten en los sistemas catalíticos PtCe y CePt.

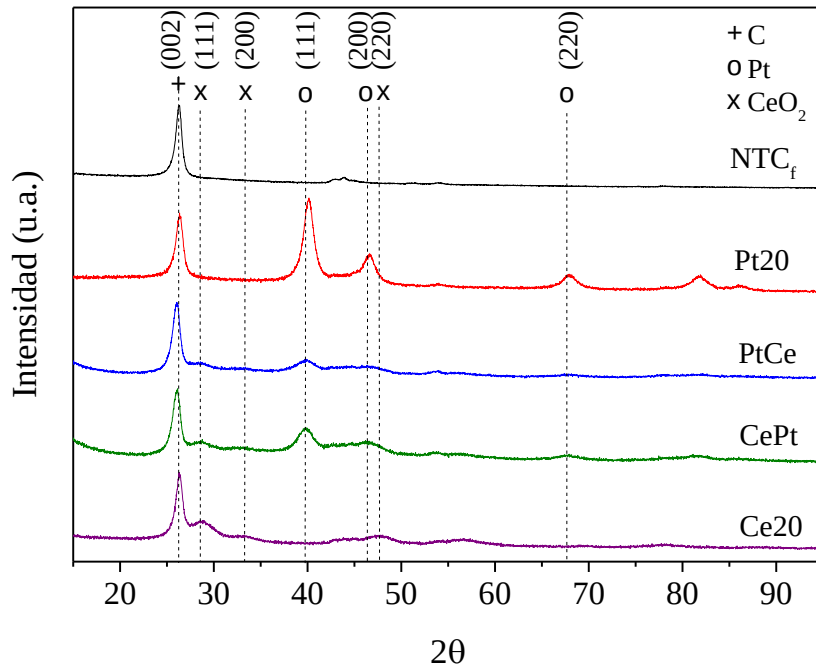


Fig. 23 Difractograma de los distintos electrocatalizadores sintetizados.

4.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías de los sistemas catalíticos se obtuvieron para examinar su morfología superficial. En la Figura 24 se muestra la medición de los diámetros de los NTC de PtCe los cuales caen dentro de la distribución de tamaños presentado en la Figura 17.

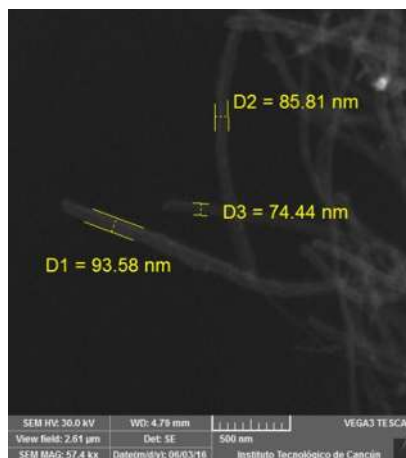


Fig. 24 Diámetro de los nanotubos de carbono.

El catalizador Pt20 se muestra en la Figura 25, en la micrografía de la izquierda se observa una estructura parecida a láminas con muchos puntos brillantes los cuales se puede pensar que son las partículas de Pt. Al realizar un aumento se tienen las micrografías de la izquierda (Fig. 25b y c) las cuales fueron obtenidas de electrones secundarios, en ellas se muestra una estructura fibrosa debido a los NTC. También se muestra la misma imagen con pseudocolor, donde los puntos rojos (elementos con mayor peso atómico) sugieren que el platino está concentrado o aglomerado en esas zonas.

En la micrografía de PtCe (Fig. 26a) se aprecia una estructura fibrosa. Al aumentar a 6 kx (Fig. 26b) se observa que el material tiene una mejor dispersión, sin embargo se siguen encontrando zonas donde se concentra el platino (Fig. 26c). En la Figura 27a, que corresponde a las micrografías de CePt, se tiene que a un aumento de 300x el material aparenta estar formado, distinguiéndose una estructura fibrosa a mayores aumentos (Fig 25b y c). Es evidente la similitud en la dispersión en el material de CePt y PtCe.

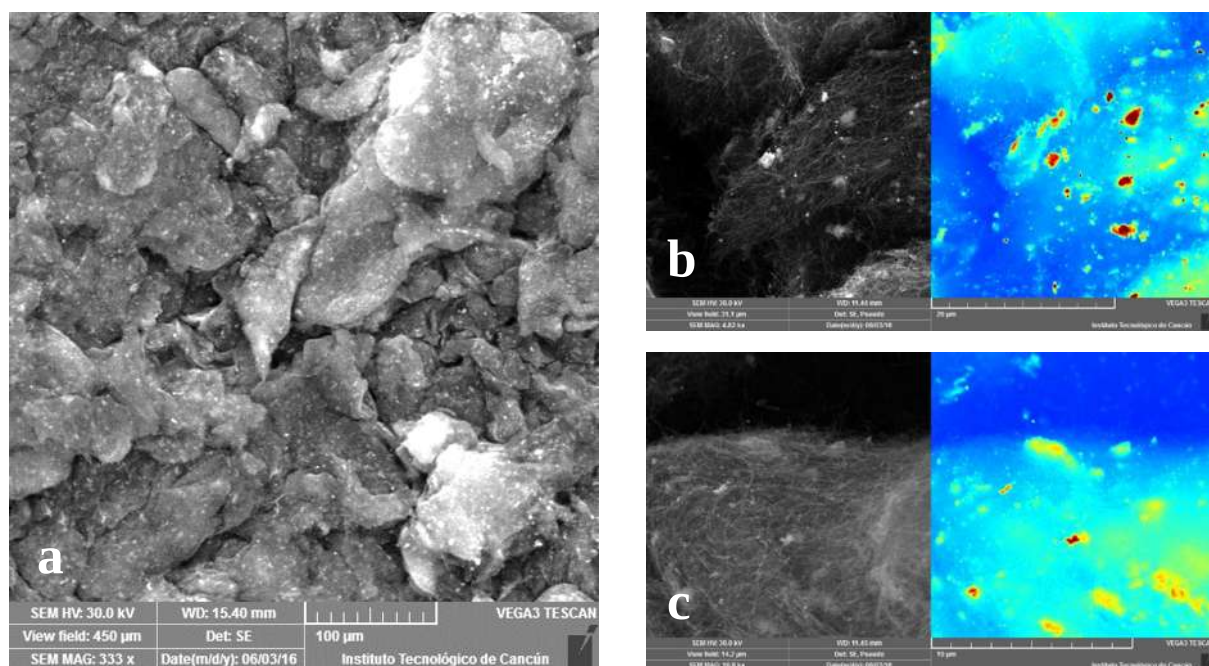


Fig. 25 Microscopias electrónicas de barrido de Pt20 a diferentes aumentos.

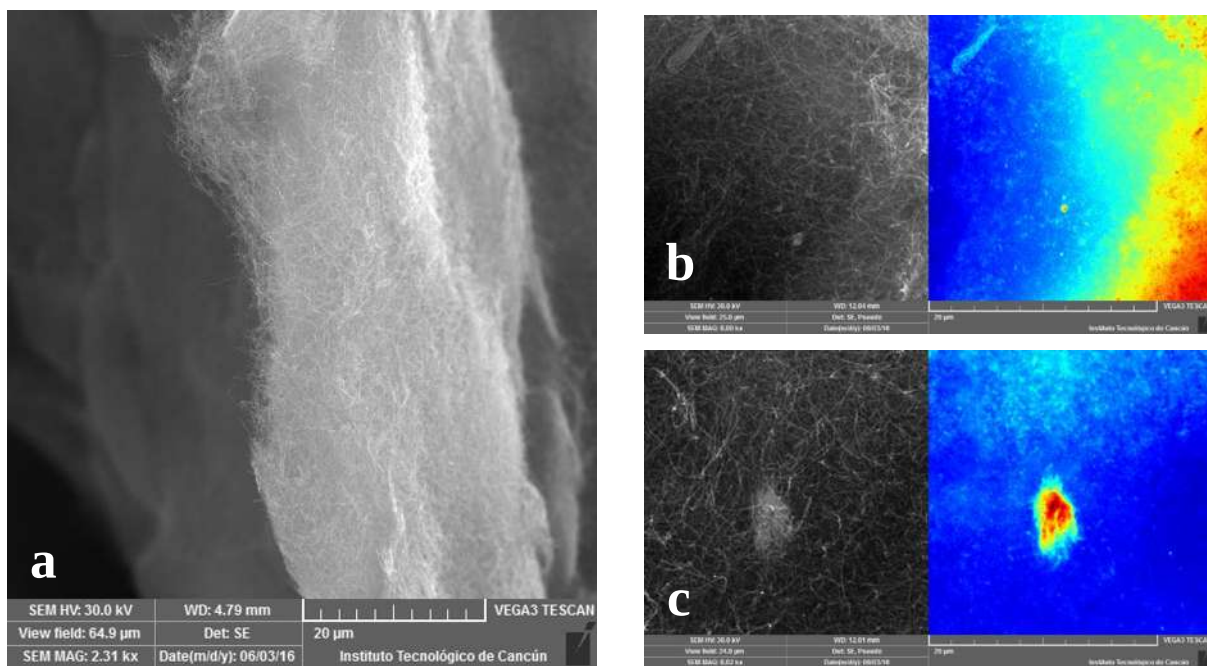


Fig. 26 Microscopías electrónicas de barrido de PtCe a diferentes aumentos

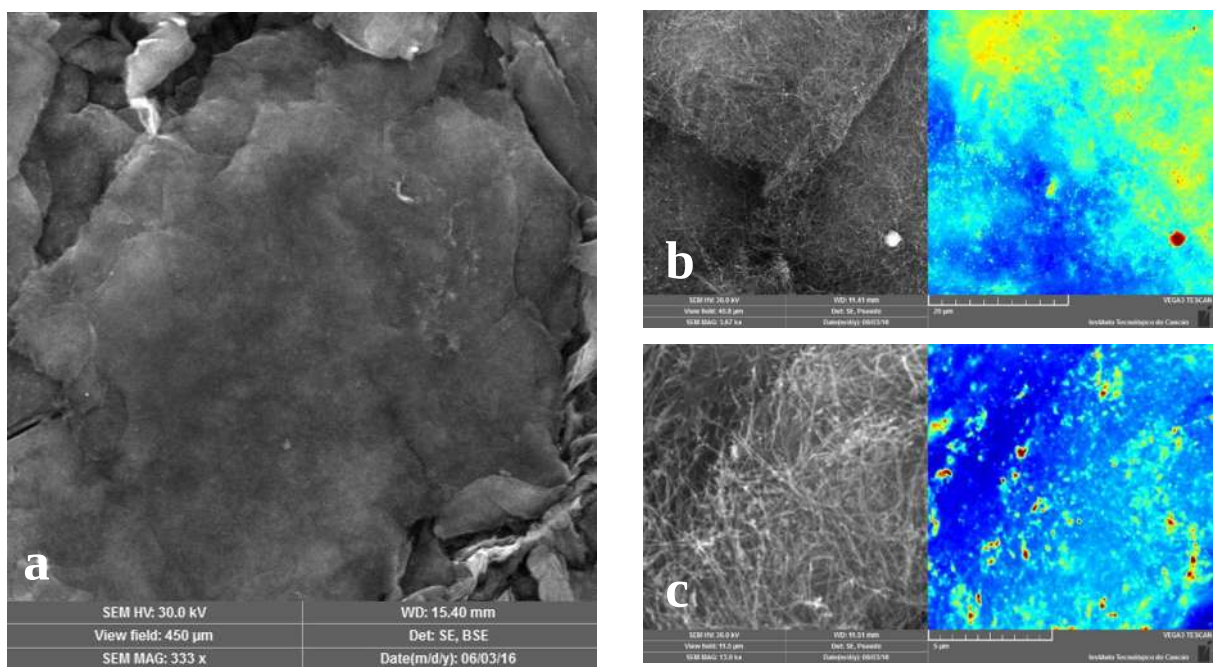


Fig. 27 Microscopías electrónicas de barrido de CePt a diferentes aumentos

En la Figura 28a se presentan las micrográficas de Ce20, en la cual se observa también los NTC como un material fibroso. A diferencia de los otros catalizadores en la imágenes de pseudo color de Ce20 se distingue una buena dispersión (Fig. 28b y c).

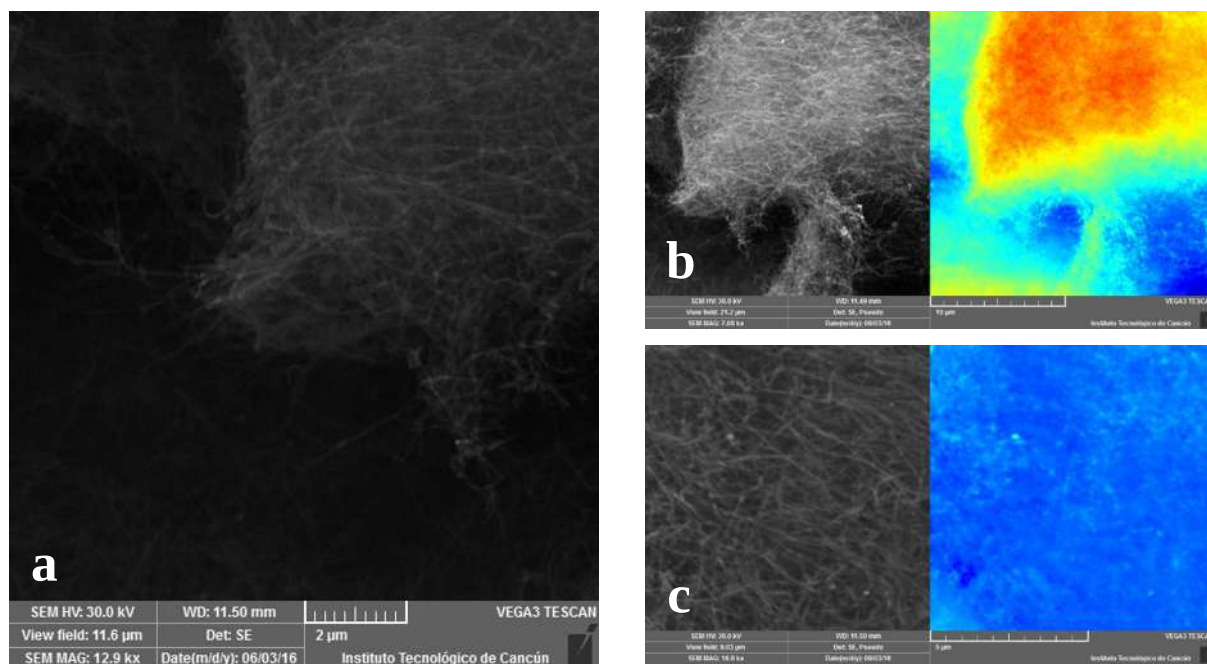


Fig. 28 Microscopías electrónicas de barrido de Ce20 a diferentes aumentos

Se realizó un análisis químico elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) de los cuatro sistemas catalíticos y cuyo resultado se muestran en la Tabla 6. Previamente se había realizado este análisis a los nanotubos de carbono sintetizados los cuales tenían una concentración de 4.35% en peso de Fe el cual disminuye a 2.18% después del tratamiento ácido.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 6, el catalizador Pt20 presenta el mejor rendimiento en la síntesis ya que alcanza una carga real de 16.79% contra la nominal de 20% en peso. Por otra parte, los sistemas catalíticos PtCe y CePt que debían tener una carga cercana al 10% en peso no superan el 5% de carga en el EDS. El catalizador Ce20, muestra una carga mucho menor a la carga nominal del 20% y solo se logró una composición de 4.944% en peso. Esta notable pérdida de las cargas de platino y óxido de cerio puede ser debida a los lavados que se hicieron para eliminar el surfactante después de la síntesis. La presencia de azufre y sodio se analizó para evaluar si se había removido todos los residuos del surfactante ($C_{20}H_{37}NaO_7S$) que se utilizó en la síntesis, y como se

puede observar su porcentaje es muy bajo y de hecho no se detectan en algunos de los sistemas catalíticos.

Tabla 5. Porcentajes en peso de los electrocatalizadores sintetizados.

	Pt20 %wt	PtCe %wt	CePt %wt	Ce20 %wt
C	77.278	78.574	79.942	82.114
O	4.026	11.012	10.12	11.908
Pt	16.79	3.788	4.884	--
Ce	--	3.934	3.35	4.944
Fe	1.462	1.152	1.144	0.646
Na	0.148	0.8	ND	0.098
S	0.298	0.738	0.558	0.288

4.2.4 Microscopia electrónica de transmisión

Se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de transmisión de los electrocatalizadores para determinar el tamaño de partícula, así como ver la dispersión de las mismas.

En la Figura 29 se tiene la micrografía de Pt20, donde el platino tiene un diámetro de partícula alrededor de los 4 nm y en el análisis elemental solo se obtiene la composición de Pt y C, el cobre presente corresponde a la rejilla donde se montó la muestra.

La micrografía de PtCe (Fig. 30) muestra una zona de nanopartículas muy brillantes rodeada de otras más pequeñas, al hacer un análisis elemental en esta zona se tiene la presencia tanto de platino y cerio, y lo mismo sucede en las micrografías de CePt (Figura 31). Por tanto podemos inferir que las nanopartículas de Pt interactúan con CeO₂. La distribución también se recorre a diámetros con menor tamaño, sin embargo, este análisis no permite distinguir cuáles son nanopartículas de platino y cuáles de óxido de cerio.

Finalmente se tienen la micrografía de Ce20, donde se tiene que el tamaño de partícula es muy pequeño (~ 2 nm) pero muestran la desventaja de estar aglomerados sobre los NTC.

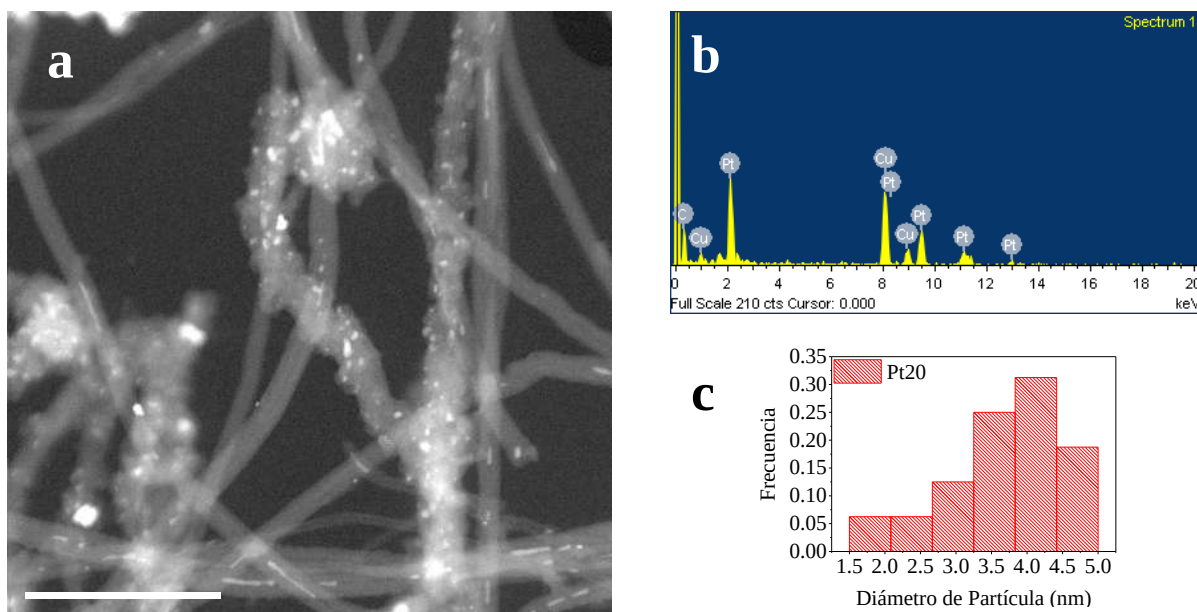


Fig. 29 (a) Microscopia electrónica de transmisión de Pt20, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.

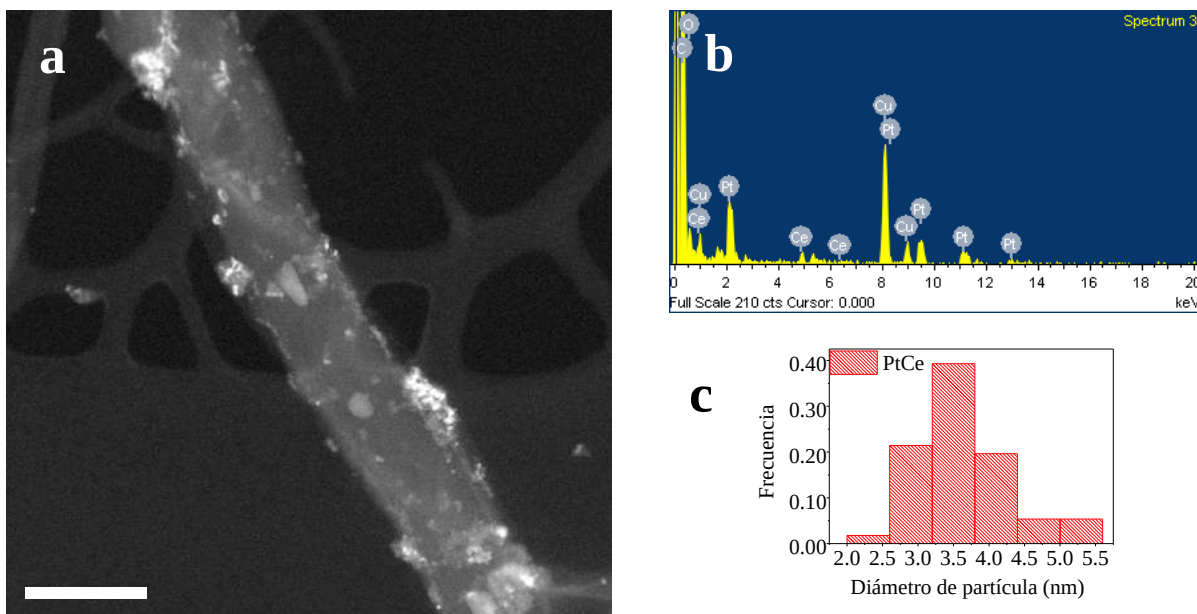


Fig. 30 (a) Microscopia electrónica de transmisión de PtCe, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.

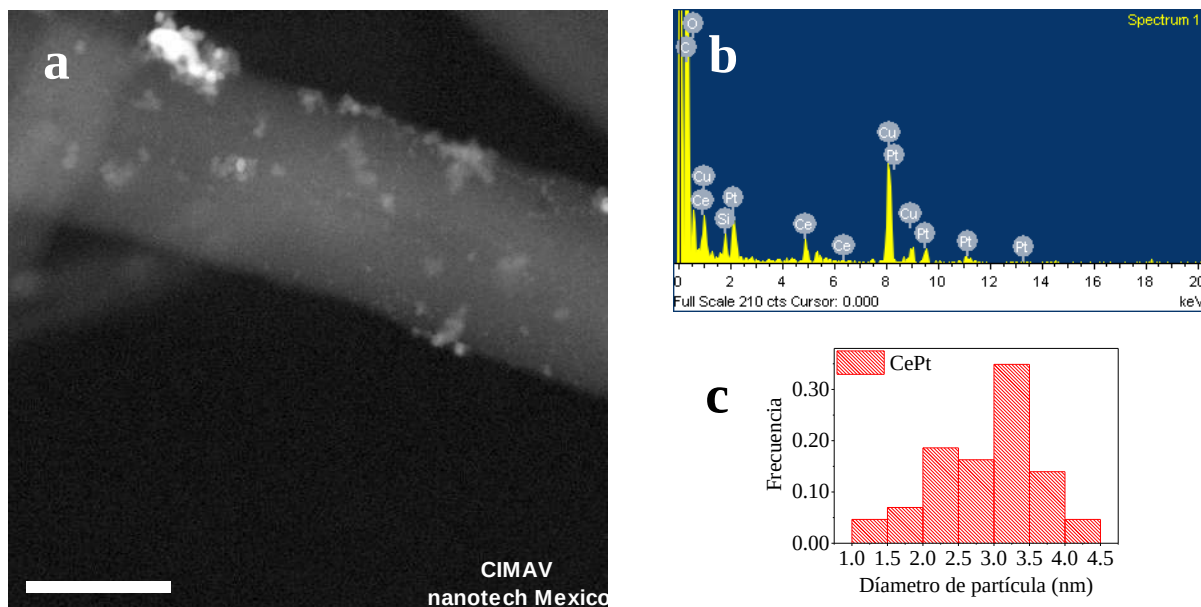


Fig. 31 (a) Microscopia electrónica de transmisión de CePt, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.

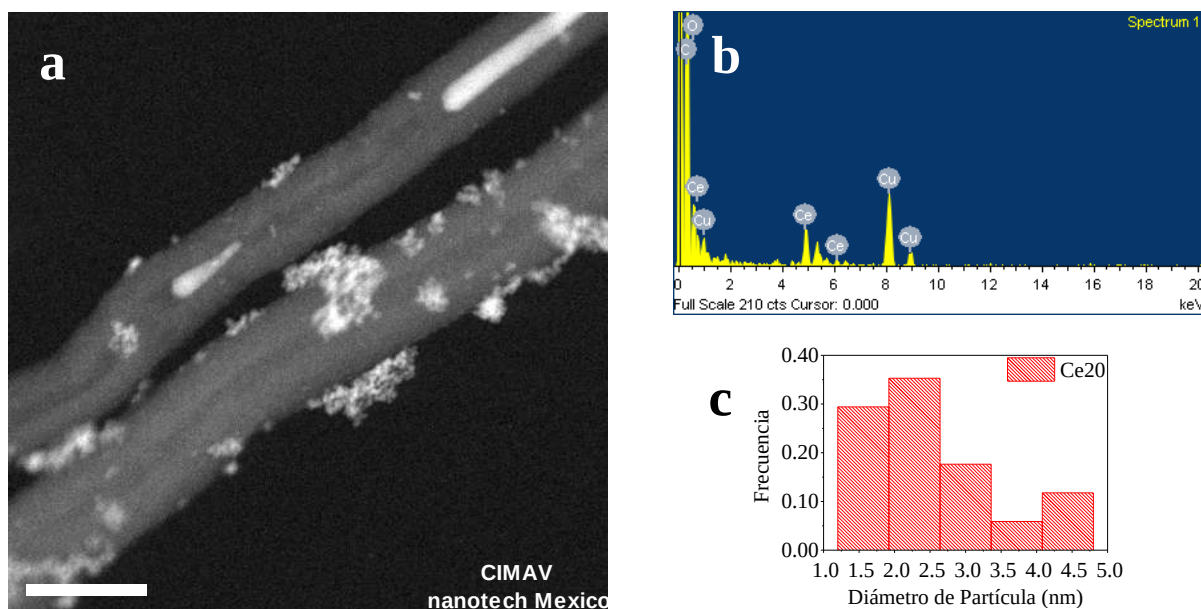


Fig. 32 (a) Microscopia electrónica de transmisión de CePt, (b) análisis elemental y (c) distribución de tamaño de partículas.

4.2.5 Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X

Se seleccionó el electrocatalizador CePt para analizar las interacciones entre las especies químicas mediante XPS, debido a los resultados obtenidos en espectroscopia Raman y DRX, indicándonos la coexistencia de platino y ceria. En la Figura 33 se observa el espectro general donde se destacan las señales de energía de enlace de cerio, oxígeno, carbono y platino.

En la Figura 34a se muestra la deconvolución de la señal de Pt 4f, en la cual se observa la presencia de tres picos. Los que se ubican en 71.28 y 74.75 eV tienen una mayor intensidad y pueden ser asignados a Pt^0 , mientras que el pico en 72.32 eV se ha relacionado con la formación de enlace Pt-Ce en la interfaz entre Pt y CeO_x [47]

La forma del espectro de Ce3d permite inferir la presencia de Ce (III) y Ce (IV) (Figura 34b) como se ha reportado en la literatura [14, 35]. Swiatowska et al. realizan un análisis en el que explican que el espectro tanto de CeO_2 y Ce_2O_3 está compuesto por dos multipletes, que etiquetan como *u* y *v*. Estos multipletes corresponden al *spin-orbit* dividido en $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con una separación alrededor de los 18 eV [35]. Con base a esta referencia se analizó el espectro de Ce 3d encontrando principalmente señales de Ce^{+3} y Ce^{+4} , los cuales se resumen en la Tabla 6. Considerando la relación relativa de las especies químicas se puede ver que el 50% del cerio se encuentra constituido por Ce^{+3} y el otro 50% de Ce^{+4} .

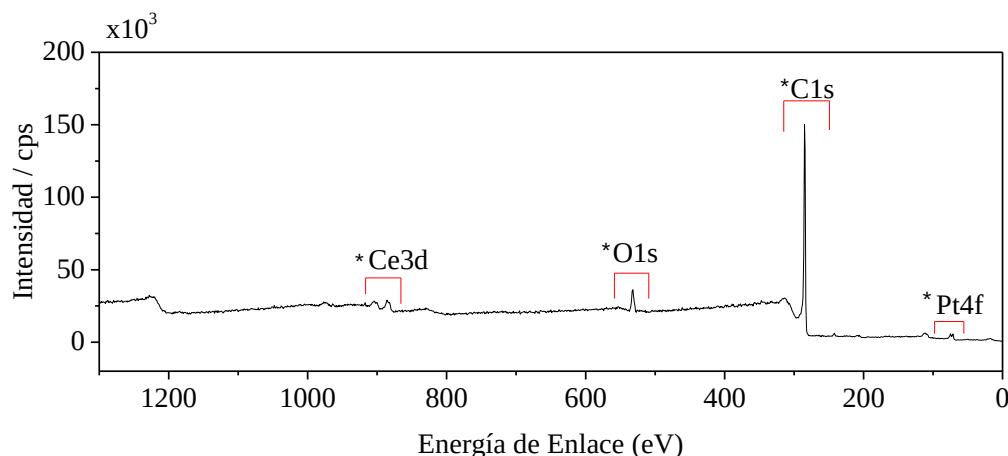


Fig. 33 Espectro general

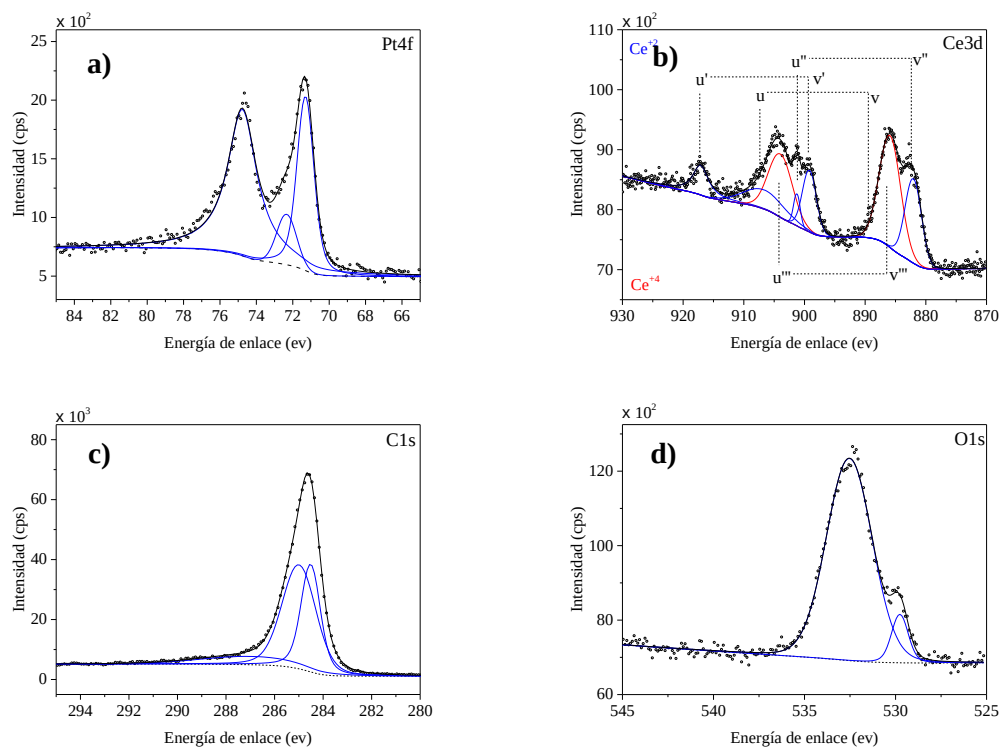


Fig. 34 (a) Ventana de energía de Pt4f, (b) ventana de energía de Ce3d, (c) ventana de energía de C 1s y (d) ventana de energía de O 1s

Tabla 6. Energía de enlace y relación relativa de Pt 4f, Ce 3d, C 1s y O 1s del electrocatalizador CePt

Etiqueta		Energía de enlace (eV)	Especie química asociada	Relación relativa ^a (%)
Pt 4f		74.752	Pt metálico	58.53
Pt 4f		71.28	Pt metálico	32.01
Pt 4f		72.32	Pt-Ce	9.45
Ce 3d	V	883.19	CeO ₂	17.74
Ce 3d	U	901.19	CeO ₂	2.74
Ce 3d	V'	888*	CeO ₂	ND
Ce 3d	U'	906.65	CeO ₂	10.00
Ce 3d	V''	899.04	CeO ₂	11.09
Ce 3d	U''	917.04	CeO ₂	8.39
Ce 3d	V'''	885.93	Ce ₂ O ₃	30.52
Ce 3d	U'''	903.93	Ce ₂ O ₃	19.51
C 1s		284.5	C	34.08
C 1s		286.94	C=O	12.08
C 1s		284.98	C (grafito)	53.84
O 1s		532.51	O-C	91.49
O 1s		529.74	CeO ₂ , Ce ₂ O ₃	8.51

^aLas concentraciones relativas son igual a la relación de las áreas de los picos resultado de la deconvolución dividido entre el área total de cada región

El espectro de C 1s en Figura 34c fue ajustada con tres picos los cuales se resumen en la Tabla 6. Es importante señalar que la energía de enlace en 284.9 eV es representativa de estructuras gráficas y en nuestro caso lo podemos asociar a los nanotubos de carbono usados como soporte del electrocatalizador.

Finalmente, tenemos el espectro del O 1s (Fig. 34d). En esta parte se puede observar la presencia de dos picos que indican la presencia de dos tipos de especie de oxígeno. El pico con una energía de enlace en 532.51 eV se relaciona con las especies de oxígeno en la superficie de carbono, mientras que el pico en 529 eV corresponde a la interacción con el cerio [10].

Del análisis de XPS se puede determinar el porcentaje atómico de cada elemento en el material analizado mediante el área de la señal de cada elemento y los factores de sensibilidad ASF. Estos resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Fracción atómica del electrocatalizador CePt

<i>Elemento</i>	<i>% Atómico XPS</i>	<i>% Másico XPS</i>	<i>% Másico EDS</i>	<i>% Másico nominal</i>
Pt	0.28	4.01	4.88	10
Ce	0.67	6.89	3.35	10
O	6.42	7.54	10.12	
C	92.63	81.56	79.94	

4.5 Evaluación electroquímica

Los electrocatalizadores sintetizados fueron evaluados mediante voltamperometría cíclica, redisolución de monóxido de carbono y reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. De cada sistema catalítico se elaboró una tinta con la que se realizaron dos electrodos de cada uno. Estos fueron etiquetados como Pt20-E1, Pt20-E2, PtCe-E1, PtCe-E2, CePt-E1, CePt-E2, Ce20-E1 y Ce20-E2. Posteriormente, se usó un duplicado de la síntesis del material Pt20 y PtCe etiquetados como Pt20_{S2} y PtCe_{S2} con los cuales se realizó una nueva tinta de cada uno.

4.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una herramienta muy usada para el estudio de reacciones electroquímicas y empleada para estimar el área electroquímicamente activa (AEA) de los sistemas catalíticos [48]. Para este fin, se analizaron diez electrodos en medio ácido. Primeramente se realizó una limpieza para remover cualquier agente que estuviera bloqueando los sitios activos. Para la VC se realizaron 12 ciclos en una ventana de potencial de -0.2 V a 0.8 V a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

En la Figura 35a se comparan los distintos voltamperogramas del último ciclo de los cuatro catalizadores. La densidad de corriente está expresada en función del área geométrica del electrodo de trabajo, 0.196 cm². Como se observa, el sistema PtCe presenta un pico de oxidación a 0.04 V y el correspondiente de reducción a 0.12 V, por el contrario el sistema Pt20 muestra el pico máximo de oxidación alrededor de 0.17 V. También se observa que el sistema Ce20 no muestra actividad alguna, lo que se esperaba debido a que este catalizador no contiene partículas de platino. En la figura 35b se comparan los voltamperogramas cíclicos normalizados con respecto a los miligramos de platino presente en el electrodo, donde es evidente que el sistema PtCe muestra una mayor respuesta en densidad de corriente.

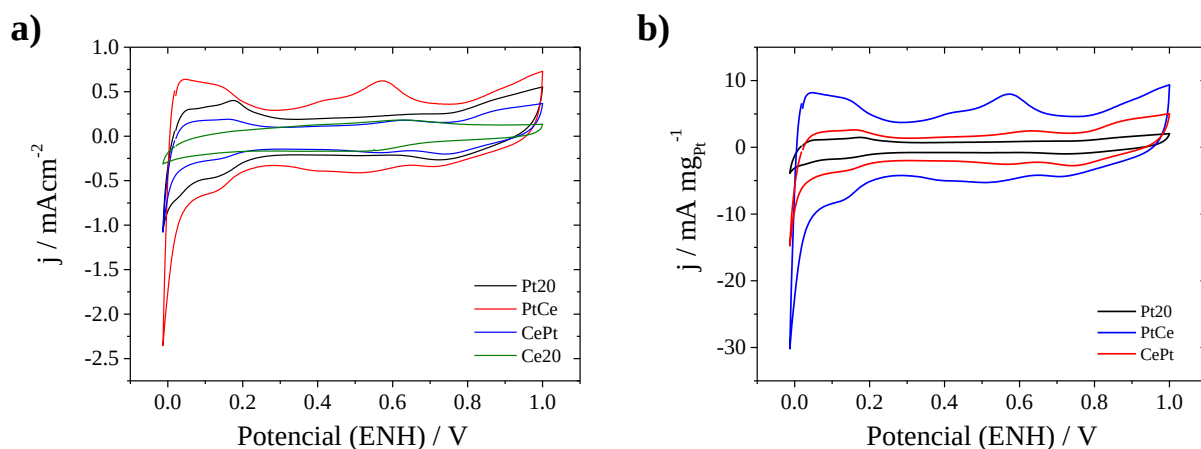


Fig. 35 (a) Voltamperogramas cíclico de los catalizadores Pt20, PtCe, CePt y Ce20 en medio ácido saturado con argón con una velocidad de barrido de 20 mV/s. (b) Voltamperograma cíclico normalizado respecto a la carga de platino en el electrodo (Análisis másico).

De los voltamperogramas se calculó Q' , Q'' y Q_H , posteriormente se evaluó el AEA de todos los electrodos mediante la ecuación 5, todos los valores se resumen en la Tabla 8. En esta tabla se indica la carga de platino en el electrodo $[Pt]$, la cual se evaluó a partir de los resultados EDS y la cantidad de tinta aplicada en el electrodo. En estos resultados se observa que el sistema catalítico Pt20 tiene una carga equivalente a la mostrada por el catalizador comercial. Sin embargo su AEA es al menos 17 veces más pequeña que la que presenta Pt10 Vulcan y Pt20 Vulcan. Por otra parte, los sistemas PtCe y CePt muestran una mayor AEA en comparación con la que se tienen en Pt20 aunque sus valores de AEA siguen siendo bajos en comparación con el catalizador comercial.

Además, se observa que los cuatro electrodos de Pt20 presentan un AEA equivalente por lo que se puede suponer que el método de síntesis y la preparación del electrodo son procesos reproducibles. De todas las evaluaciones que se realizaron al sistema Ce20 ninguna presentó actividad por lo que este catalizador no se reporta en la Tabla 8.

Tabla 8. Cargas de adsorción y desorción de hidrógeno, valor promedio y área electroquímicamente activa de los diferentes electrodos.

Electrodo	$[Pt]$ (mg cm⁻²)	Q' (mC cm⁻²)	Q'' (mC cm⁻²)	Q_H (mC cm⁻²)	$Q_H/[Pt]$ (mC g⁻¹)	AEA (m² g⁻¹)
Pt20-E1	0.180	0.75	1.41	1.08	5.98	3.15
Pt20-E2	0.271	1.54	2.58	2.06	7.61	3.52
Pt20-E3	0.271	1.36	2.23	1.79	6.62	3.26
Pt20_{S2}-E2	0.249	0.51	2.26	1.38	5.57	2.56
PtCe-E1	0.057	0.61	1.23	0.92	16.08	7.02
PtCe-E2	0.057	0.43	0.90	0.66	11.55	5.99
PtCe_{S2}-E1	0.078	1.32	1.74	1.53	19.71	9.60
PtCe_{S2}-E2	0.078	1.52	2.51	2.01	25.89	10.54
CePt-E1	0.073	0.69	1.12	0.90	12.33	5.14
CePt-E2	0.073	0.59	0.90	0.74	10.18	4.76
Pt10-Vulcan	0.131	17.24	15.20	16.22	123.79	51.07
Pt20-Vulcan	0.270	28.96	24.52	26.74	99.15	46.38

Pozio y colaboradores en el 2002, determinaron el AEA de diferentes catalizadores. Los diámetros de partículas de platino que reportan están en un intervalo de 2.6 nm a 5.7 nm alcanzando AEA de $49 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ a $106 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ [40]. Si bien el análisis de distribución de tamaño de partícula realizado a partir de la microscopia electrónica de transmisión indica que los tamaños de partícula de los sistemas sintetizados Pt20, PtCe y CePt están en un intervalo de 3 nm a 5 nm estos mostraron una AEA menor que los comerciales y que los reportados en el trabajo de Pozio. Entonces se puede suponer que otros factores como carga de platino y dispersión pudieran estar ocasionando una pérdida importante del área superficial. Por un lado, el análisis EDS se observa que las cargas de platino son muy bajas en los materiales sintetizados y por otra parte se observa en las micrografías de MEB la presencia de partículas aglomeradas.

En la Figura 36 se muestra el sistema PtCe en comparación con los electrocatalizadores comerciales en un análisis donde se normaliza la corriente con la carga de platino en el electrodo. En esta figura se puede observar que el potencial de oxidación en el sistema PtCe es menor que en el de los comerciales.

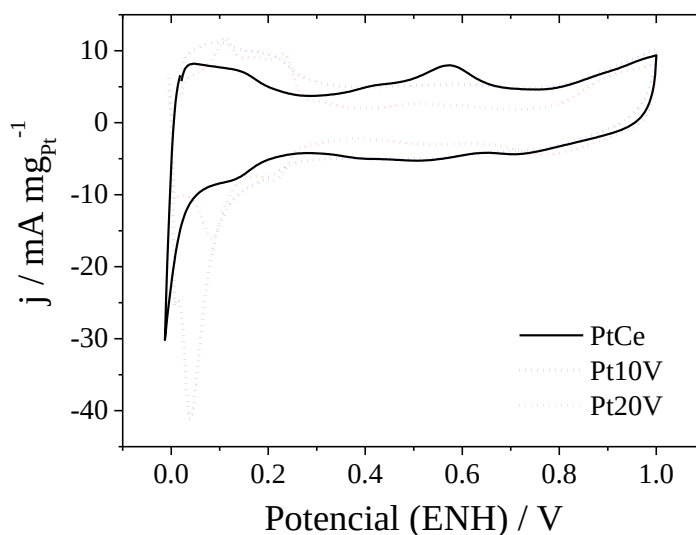


Fig. 36 Voltamperogramas cíclicos normalizado respecto a la carga de platino en el electrodo de PtCe y catalizadores comerciales.

En resumen, el sistema sintetizado que presentó una mayor AEA fue PtCe, además de presentar un potencial de reducción menor en comparación con los otros catalizadores sintetizados

y los comerciales. En los resultados de espectroscopia Raman, DRX y EDS no se aprecia una diferencia significativa entre los materiales PtCe y CePt, sin embargo en la determinación de AEA la diferencia es evidente. Si se observa nuevamente en las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de PtCe (30a) se aprecia el platino como partículas muy brillantes rodeadas por partículas más pequeñas de óxido de cerio, y corroborado por el análisis elemental, mientras que las imágenes de CePt no se aprecia este fenómeno. D.-M. Gu y col. reportaron en el 2011 que la presencia de CeO₂ en Vulcan XC-72 favorece la dispersión de nanopartículas de platino mejorando la tolerancia por envenenamiento de CO en la electrooxidación de metanol [10]. Por lo anterior se puede inferir que la buena actividad del material PtCe pueda deberse a una mejor distribución e interacción de las partículas de óxido de cerio y platino.

4.5.2 Redisolución de CO

La redisolución oxidativa de CO es un método usado para evaluar el AEA de electrodos con platino que además puede determinar la tolerancia por envenenamiento de CO de los catalizadores. En la Figura 37 se presentan las curvas de la VC durante la prueba de redisolución de CO de los electrodos. El sistema Ce20 no se observa un potencial de oxidación, lo que si se tiene es un efecto de la doble capa. Los sistemas catalíticos muestran la misma tendencia que la obtenida en VC, donde la mayor AEA es del electrodo PtCe, aunque es menor que la evaluada en los catalizadores comerciales. Sin embargo no se puede determinar un AEA debido a que esta fórmula es exclusiva a la oxidación de la monocapa de CO sobre el platino.

Por otra parte podemos ver diferencias en la VC de redisolución de CO. El potencial de oxidación normalmente se observa en 0.81 V vs (ENH). En la Figura 37 se observa que los materiales sintetizados tienen un desplazamiento negativo, lo que se puede interpretar como una mayor tolerancia al envenenamiento por CO. D.H. Lim y colaboradores prepararon catalizadores PtSn/C y observaron una disminución en el potencial de inicio de la oxidación de monóxido de carbono, indicando un mejor rendimiento en condiciones de operación [49]. Con base en lo anterior podemos suponer que los catalizadores sintetizados. Valenzuela-Muñiz y colaboradores también reportan un corrimiento a potenciales negativos en sistemas PtNi/MWCNT, lo que interpretan como una liberación temprana de CO de la superficie, consiguiendo una mayor tolerancia al envenenamiento por CO de los materiales [7].

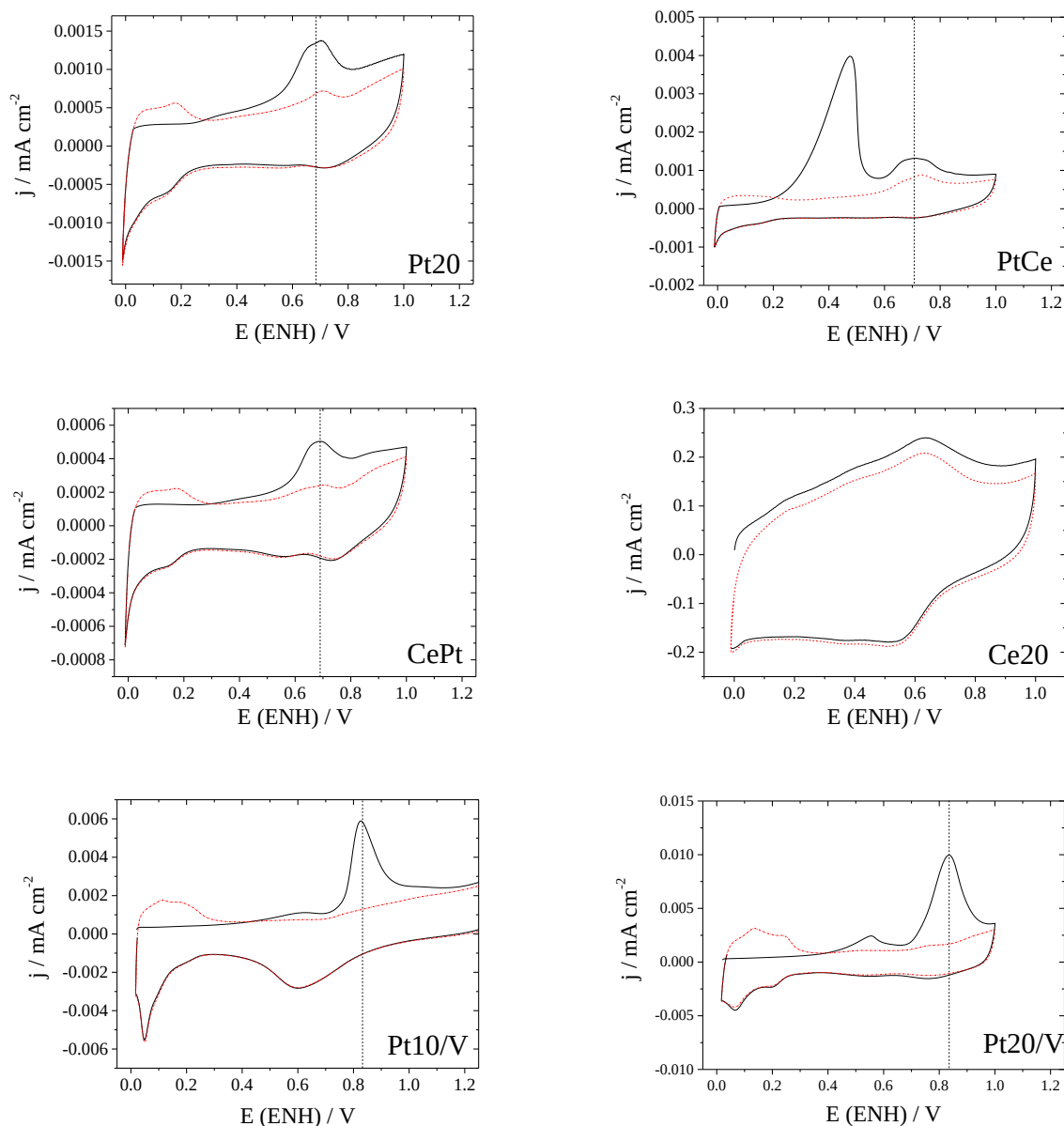


Fig. 37 Curvas de redisolución de CO en medio ácido con una velocidad de barrido de 5 mV/s de los electrocatalizadores Pt20, PtCe, CePt, Ce20 y los catalizadores comerciales Pt10/Vulcan y Pt20/Vulcan

Diferentes autores mencionan que en la VC de redisolución de CO se llega a tener la diversos picos. Jiwei Ma y colaboradores (2013) reportan que la presencia de los dos picos puede ser atribuido a la oxidación de CO en sitios de platino que tengan una interacción con diferentes estructuras de carbono [45], el cual se puede observar en el sistema Pt20/V alrededor de los 0.55V y en Pt10/V en potencial ~ 0.6 V. Ciapina y col. (2010) concluyen al igual que Maillard que la multiplicidad de picos describe las reacciones que ocurren en partículas con diferentes tamaños

[50]. Por otra parte, también se tiene que la presencia de otras especies químicas, muestren un pico de oxidación, como es el caso de sistemas bimetálicos (ej. PtRu). El sistema PtCe muestra un pico alrededor de los 0.45 V, la cual pudiera ser debida a la interacción entre las nanopartículas de platino y el óxido de cerio.

Se calculó el AEA mediante la Ecuación 6 y los valores se reportan en la Tabla 9. El AEA de PtCe se calculó tomando solo Q_{CO} como el área bajo la curva del pico en 0.72.

Tabla 9. Área electroquímicamente activa obtenida mediante redisolución de CO

Electrodo	[Pt] (mg cm ⁻²)	AEA (m ² g ⁻¹)
Pt20	0.271	2.7413
PtCe	0.057	16.3958
CePt	0.073	3.718
Pt10/V	0.131	98.9575
Pt20/V	0.270	48.7038

En la Figura 38 se muestra una comparación de los voltamperogramas de la redisolución de CO normalizados con la carga de platino, del sistema PtCe con los catalizadores comerciales. En este se aprecia el corrimiento en el inicio de la reacción de oxidación de CO, lo que de acuerdo con la literatura es una ventaja de nuestro material sobre los materiales comerciales.

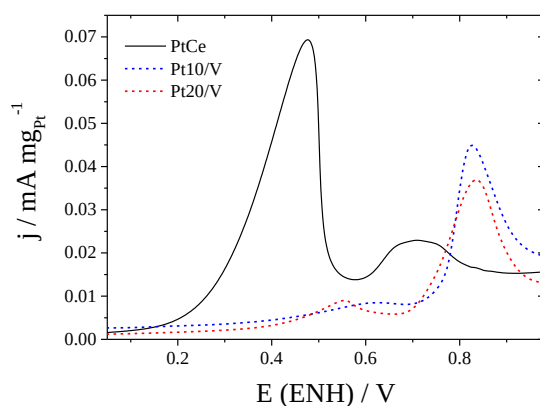


Fig. 38 Comparación de los voltamperogramas de redisolución de CO normalizados con la carga de platino del sistema PtCe y los catalizadores comerciales.

4.5.3 Reacción de reducción de oxígeno

El estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) se realizó por medio de la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), en la cual el electrolito se saturó con O_2 por 15 minutos. Cada electrodo se probó a velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm.

Se observa en la Figura 39 las curvas de polarización de todos los sistemas sintetizados Pt20, PtCe, CePt y Ce20; al mismo tiempo se presentan dos sistemas comerciales Pt10/Vulcan y Pt20/Vulcan. En todos los sistemas se aprecian las tres zonas, a excepción del catalizador Ce20 el cual no presentó una actividad electroquímica para esta reacción. La zona de control cinético se aprecia a bajos sobrepotenciales, donde la densidad de corriente está controlada por la transferencia electrónica y es independiente de la velocidad EDR. Esta se encuentra a potenciales mayores de 0.8 V/ENH aproximadamente.

También se observa una zona de control mixto y una zona de control difusional. Entre estas zonas se tiene un comportamiento anormal en los sistemas catalíticos sintetizados, esta concavidad disminuye cuando la velocidad de EDR es mayor, por lo que se puede inferir que es debida a una baja momentánea de la concentración de oxígeno en la proximidad del electrodo. El potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) y el sobrepotencial respecto al potencial reversible en medio ácido (η) se resumen en la Tabla 11. Es importante señalar que el que los materiales sintetizados presentaron un OCP similar a los catalizadores comerciales lo cual es un buen indicio de que los materiales presentan una buena actividad catalítica.

Escobar y colaboradores publicaron en 2010 los resultados obtenidos de la RRO de nanopartículas de platino soportadas en carbono obteniendo en las curvas de polarización densidades de corriente alrededor de 0.6 mA a velocidades 1800 rpm. Lo que es muy similar a las corrientes obtenidas en nuestra experimentación.

En la Figura 40a se realiza una comparación de las curvas de polarización de todos los materiales sintetizados y comerciales a 2500rpm. Como se observa el material PtCe muestra la mayor densidad de corriente, de hecho superior a los catalizadores comerciales. Al realizar un análisis normalizado con la carga de platino en el electrodo, se observa que PtCe y CePt tienen la mayor actividad catalítica y como mencionan en la literatura una mayor eficiencia económica [49].

La determinación del número de electrones transferidos durante la RRO se discute en la siguiente sección.

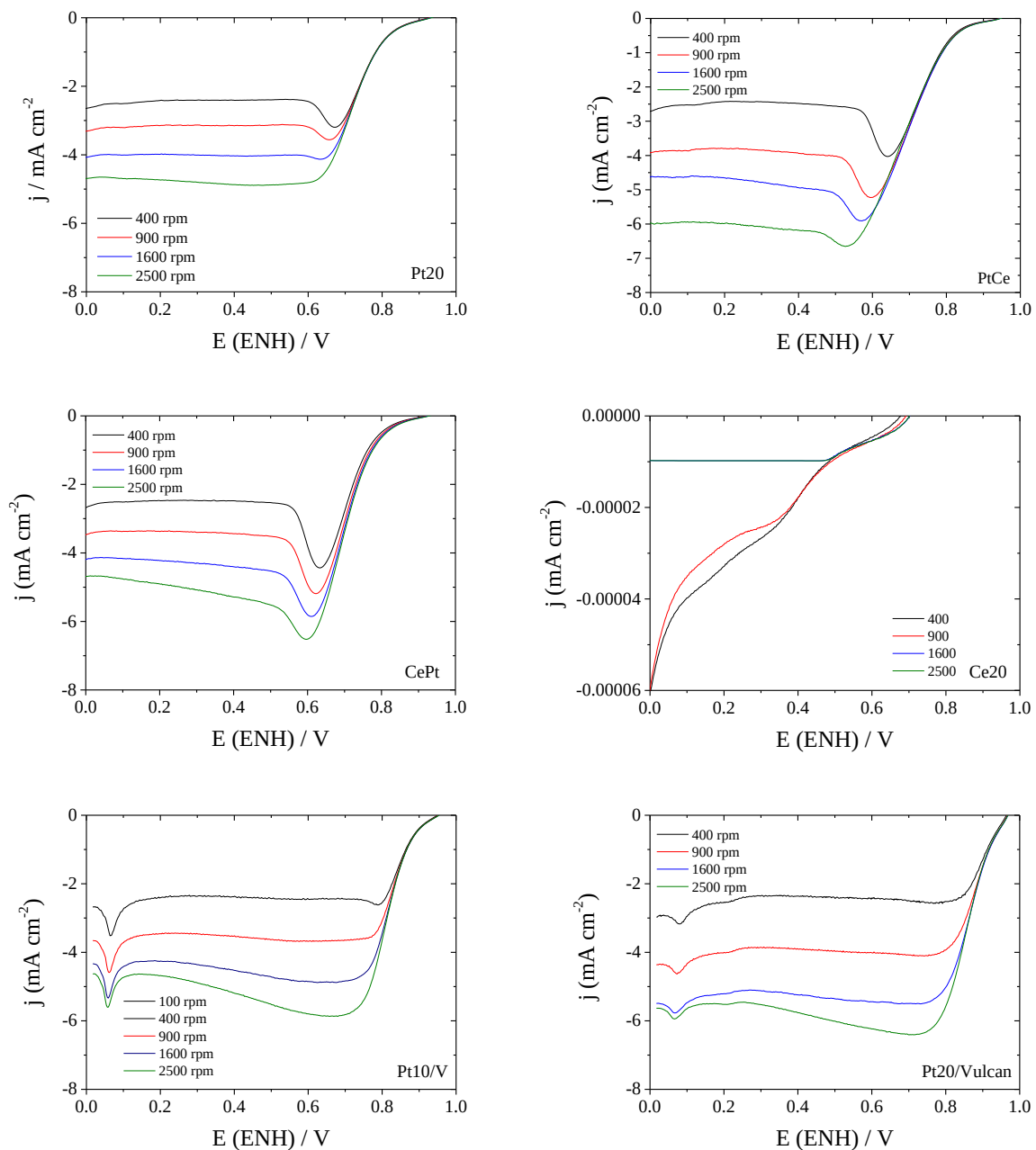


Fig. 39 Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos sintetizados y comerciales en H₂SO₄ 0.5M saturado de oxígeno a 10 mV

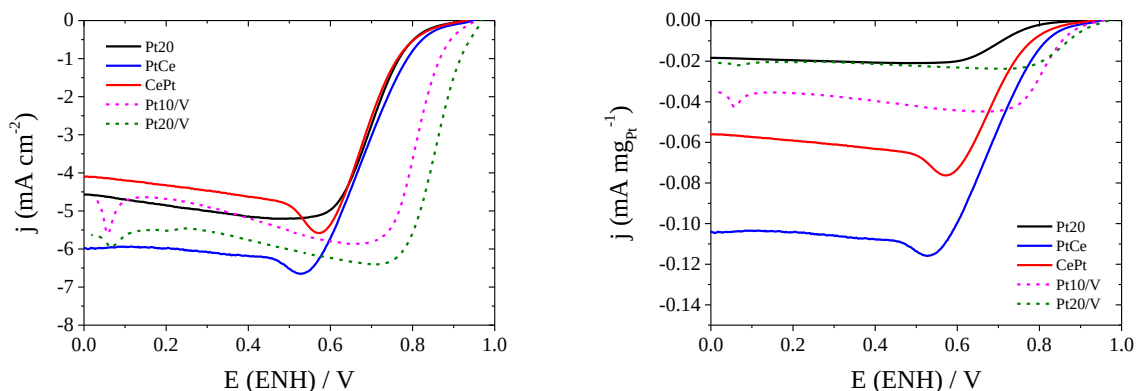


Fig. 40 Curvas de polarización de los sistemas catalíticos todos a una velocidad de 2500 rpm
(b) Curvas de polarización normalizada con la carga de platino en el electrodo.

4.5.4 Análisis Koutecky-Levich

El análisis de Koutecky-Levich (K-L) se realizó a los sistemas Pt20, PtCe, CePt, y se compararon con Pt10/Vulcan. A partir de los datos de densidad de corriente contra el potencial (Fig. 34). Éste análisis nos permite determinar el número de electrones transferidos y se realiza a partir de los gráficos del inverso de la densidad de corriente total observada (j^{-1}) en función de $\omega^{-1/2}$.

Las gráfica en la Figura 41 muestran el análisis K-L, a primera vista se observa una relación lineal entre j^{-1} y $\omega^{-1/2}$, lo que indica una cinética de primer orden con respecto a la RRO en el rango de potencial que estamos estudiando. También se grafican las rectas teóricas utilizando la ecuación de Levich (Ecuación 13) con 2 y 4 electrones transferidos. Se tiene que las rectas experimentales tienen una pendiente cercan a la recta teórica de 4 electrones transferidos.

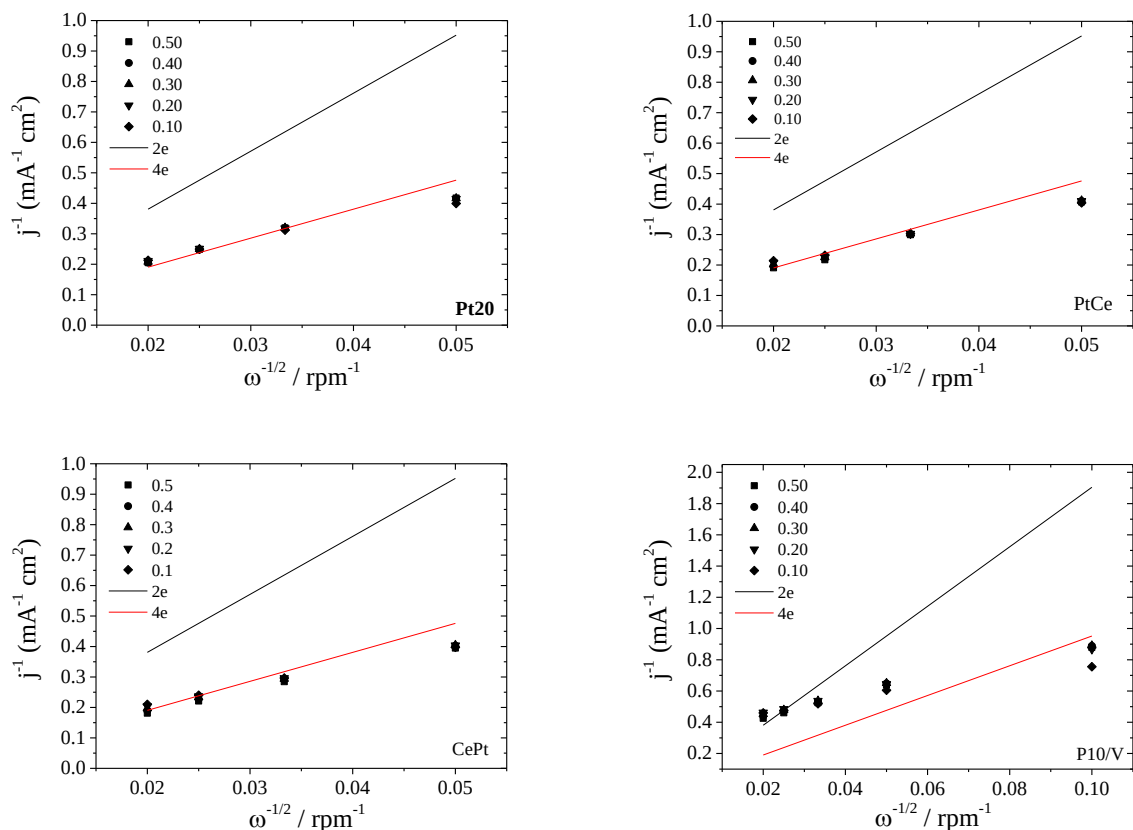


Fig. 41 Gráficas de Koutecky-Levich de la RRO sobre los electrodos Pt20, PtCe, CePt y Pt10/Vulcan

De las gráficas K-L se tomó la corriente límite de los distintos sistemas catalíticos a partir de las curvas de polarización. Estos resultados se reportan en la Tabla 10, y están ordenados de acuerdo a la carga de platino en el electrodo. Las corrientes límites están coloreadas de acuerdo a su valor, y se aprecia que a velocidades altas de rotación y cargas altas de platino se tiene un incremento de la corriente límite.

Tabla 10. Corriente límite de los electrocatalizadores evaluados a diferentes velocidades.

Sistema	[Pt] (mg cm ⁻²)	i_L / mA cm ⁻²			
		400 rpm	900 rpm	1600 rpm	2500 rpm
PtCe	0.07	2.44	3.80	4.76	6.08
CePt	0.07	2.46	3.37	4.25	5.01
Pt10/Vulcan	0.13	2.41	3.59	4.66	5.40
Pt20	0.25	2.50	3.15	4.01	4.83
Pt20/Vulcan	0.27	2.35	3.90	5.24	5.77

4.5.5 Parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia y corriente de intercambio para los sistemas catalíticos Pt20, PtCe y CePt se calcularon mediante las correcciones de corriente total por la contribución de la transferencia de masa. Así mismo, se compararon con los sistemas comerciales Pt10/Vulcan y Pt20/Vulcan.

La corriente cinética promedio, i_k , se calculó mediante la Ecuación 12. En las gráficas se observa la relación semi-logarítmica a bajos sobrepotenciales, el valor de la pendiente de Tafel se obtiene de esta región por medio del ajuste del tipo $y = A \exp(bx)$. La Figura 42 presenta las gráficas de Tafel de los distintos sistemas catalíticos y cuyos resultados se discuten más adelante.

Para obtener una corriente alta a un bajo sobrepotencial, la corriente de intercambio i_o debe ser grande, y/o la pendiente Tafel (b) muy pequeña (Referencia Electrocatalytic ORR, Chaojie). Sin embargo, los parámetros que determinan la pendiente Tafel son el coeficiente de transferencia (α) y el número de electrones transferidos en el paso determinante de la velocidad (n_e). Todos los parámetros cinéticos, así como los obtenidos del análisis K-L y de las curvas de polarización de la RRO, se muestran en la Tabla 11.

En el estudio de la reacción de reducción de oxígeno, generalmente se obtienen dos pendientes Tafel, una a 60 mV dec^{-1} y 120 mV dec^{-1} . Este valor depende del material sobre el electrodo y el rango de potencial. El cambio en la pendiente Tafel es atribuido a la influencia del proceso de adsorción y a los diferentes pasos determinantes de la velocidad en el rango de potencial investigado y se relaciona exclusivamente al cambio de la cinética-mecanismo de la reducción de oxígeno. La existencia de dos pendientes se explica en términos del oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo [12]. Como se observa en la Figura 42 se seleccionó un rango de potencial entre 0.8V y 0.9 V. Los materiales sintetizados presentan un valor cercano a los 120 mV dec^{-1} , este 120 mV dec^{-1} es reportado por distintos autores indicando una alta probabilidad de que el primer paso de transferencia de carga sea el paso determinante de la velocidad. Por otro lado, los valores que tienen una menor pendiente Tafel son los comerciales, lo que teóricamente es preferible, ya que significa que pequeños pasos de potencial se alcanza una mayor densidad de corriente, en otras palabras, tienen una mayor velocidad en la transferencia de carga.

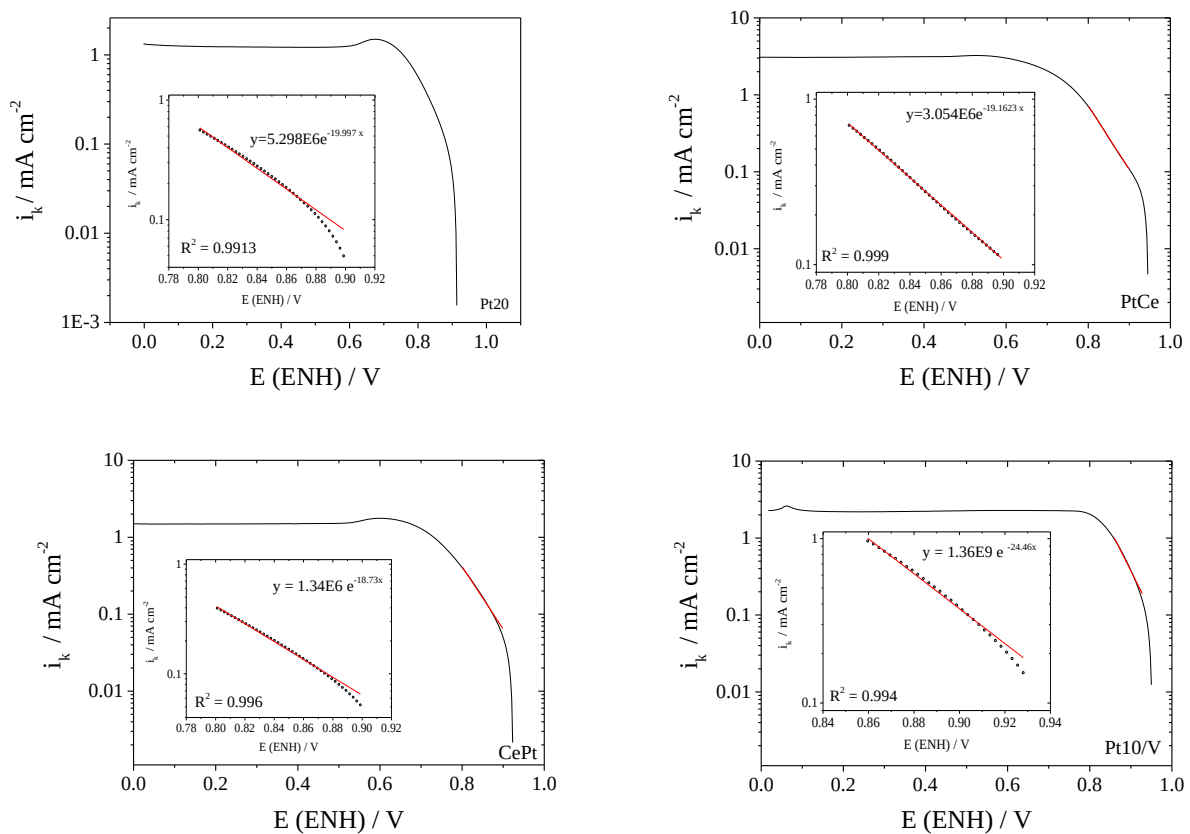


Fig. 42 Gráfica y pendiente de Tafel de los diferentes sistemas catalíticos para el estudio de la RRO.

Los valores de coeficientes de transferencia se pueden considerar como la fracción de cambio en la constante de velocidad para la transferencia electrónica. Es importante darse cuenta que α esta relacionada con los procesos anódico y catódico, es decir $\alpha_A + \alpha_C = 1$ y generalmente $\alpha \cong \alpha_A \cong \alpha_C \cong 1/2$ [51].

Los valores de la corriente de intercambio fueron obtenidos por una extrapolación de la línea de Tafel al potencial de equilibrio para la reducción de oxígeno en medio ácido (1.2263 V /ENH). La densidad de corriente de intercambio se reporta con valores alrededor de $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ [12], todos los electrodos evaluados están en este orden de magnitud, a excepción de Pt20-E1 el cual tienen un valor de dos órdenes de magnitud mayor, presentando la mejor actividad.

La Figura 43 se comparan las curvas empleadas para la evaluación de la pendiente de Tafel, derivadas de las curvas de polarización i vs E de los electrodos sintetizados y comparados con los comerciales.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de la RRO sobre los electrodos

Material	Electrones Transferidos	-b mV dec ⁻¹	α	i_0 A cm ⁻²	OCP V (ENH)	η V (ENH)
Pt20-E1	4	113	0.525	9.25E-05	0.934	0.292
Pt20-E2	4	124	0.475	2.39E-07	0.929	0.297
Pt20-E3	4	125	0.474	2.58E-07	0.930	0.296
Pt20 _{S2} -E4	4	115	0.515	1.38E-07	0.922	0.304
PtCe-E1	4	111	0.531	9.38E-08	0.933	0.293
PtCe-E2	4	114	0.518	8.89E-08	0.930	0.296
PtCe _{S2} -E3	4	121	0.473	2.53E-07	0.930	0.296
CePt-E1	4	117	0.508	1.16E-07	0.926	0.300
CePt-E2	4	123	0.479	1.49E-07	0.924	0.302
Pt10Vul-E1	4	93	0.641	1.21E-07	0.950	0.276
Pt20Vul-E1	4	82	0.723	2.27E-08	0.954	0.273
Pt20Vul-E2	4	103	0.576	7.66E-07	0.964	0.262

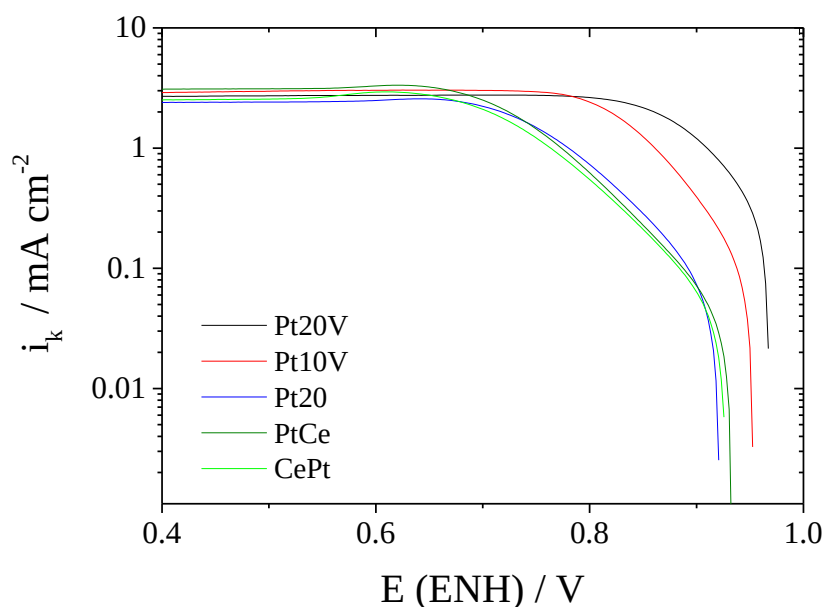


Fig. 43 Gráficas de Tafel de la RRO de los sistemas catalíticos (Comparativa)

Los resultados obtenidos de los estudios de EDR sugieren que, pese a que no obtuvimos una actividad que superara a los electrocatalizadores comerciales, los electrodos del material sintetizado tienen una respuesta similar aunque la carga de Pt en cada uno de ellos es muy diferente, ya que el electrodo Pt20 tiene una carga de platino al menos tres veces mayor que los electrodos PtCe y CePt de acuerdo al análisis químico elemental por EDS.

Conclusiones

Se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple con un buen grado de cristalinidad por rocío pirolítico de ferroceno/ α -pineno a 800°C y 10 minutos, los cuales fueron purificados y funcionalizados para poder ser usados como soporte de los electrocatalizadores.

Mediante la síntesis asistida por microondas se logró la incorporación de nanopartículas de óxido de cerio, platino y platino-óxido de cerio a los nanotubos de carbono. Los tamaños de las nanopartículas de óxido de cerio fueron entre 1 y 3 nm y las de platino entre 3 y 5 nm. Esta distribución de tamaños se mantuvo al realizar la síntesis de ambos metales, tanto por co-precipitación, como de manera secuencial.

El sistema platino-óxido de cerio preparado por co-precipitación mostró la mayor área electroquímicamente activa tanto en por encima del platino y del sistema óxido de cerio-platino preparado secuencialmente. Los sistemas sintetizados muestran en el estudio de redisolución de monóxido de carbono un desplazamiento hacia potenciales negativos, indicando mayor tolerancia al envenenamiento por CO. Sin embargo, en la reacción de reducción de oxígeno, el electrocatalizador preparado solamente con platino muestra una mejor respuesta ya que obtuvo la mayor corriente límite, presentando un pequeño sobrepotencial a circuito abierto, mientras que la corriente de intercambio presentó el menor valor, indicando una buena actividad catalítica en comparación con los otros sistemas sintetizados.

Bibliografía

1. Wang, Y., et al., *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research*. Applied Energy, 2011. **88**(4): p. 981-1007.
2. Kirubakaran, A., S. Jain, and R. Nema, *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2430-2440.
3. Peng, Z. and H. Yang, *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property*. Nano Today, 2009. **4**(2): p. 143-164.
4. Mezalira, D.Z. and M. Bron, *High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes*. Journal of Power Sources, 2013. **231**: p. 113-121.
5. Liu, Z., et al., *Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells*. Langmuir, 2002. **18**(10): p. 4054-4060 %@ 0743-7463.
6. Shao, Y., G. Yin, and Y. Gao, *Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 558-566 %@ 0378-7753.
7. Valenzuela-Muñiz, A.M., et al., *High electroactivity performance in Pt/MWCNT and PtNi/MWCNT electrocatalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(28): p. 12640-12647 %@ 0360-3199.
8. Wu, H., D. Wexler, and G. Wang, *Pt x Ni alloy nanoparticles as cathode catalyst for PEM fuel cells with enhanced catalytic activity*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **488**(1): p. 195-198 %@ 0925-8388.
9. Antolini, E., et al., *Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(11): p. 1213-1220.
10. Gu, D.-M., et al., *Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(1-2): p. 9-18.
11. Bulfin, B., et al., *Oxidation and Reduction Reaction Kinetics of Mixed Cerium Zirconium Oxides*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(4): p. 2027-2035 %@ 1932-7447.

12. Meng, H. and P.K. Shen, *Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22705-22709 %@ 1520-6106.
13. Yu, L. and J. Xi, *CeO₂ nanoparticles improved Pt-based catalysts for direct alcohol fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(21): p. 15938-15947.
14. Verma, R., et al., *A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO₂/Ce₂O₃) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**(0): p. 414-422.
15. Liu, H.-H., et al., *Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt–CeO₂ interface*. Applied Surface Science, 2014. **314**: p. 725-734.
16. Li, W., et al., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(26): p. 6292-6299 %@ 1520-6106.
17. Shao, Y., et al., *Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(1): p. 46-59.
18. Escobar, B., et al., *Carbon nanotubes as support of well dispersed platinum nanoparticles via colloidal synthesis*. Journal of Power Sources, 2013. **243**(0): p. 88-94.
19. Verde, Y., et al., *Active area and particle size of Pt particles synthesized from (NH₄)₂ PtCl₆ on a carbon support*. Catalysis today, 2005. **107**: p. 826-830 %@ 0920-5861.
20. Wang, G.-P., et al., *Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications*. Chemical communications, 2005(34): p. 4276-4278.
21. *Chapter 1 Carbon Nanotubes*, in *Nanotubes and Nanowires (2)*. 2011, The Royal Society of Chemistry. p. 1-242.
22. Lehman, J.H., et al., *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, 2011. **49**(8): p. 2581-2602.
23. Jung, D.S., S.B. Park, and Y.C. Kang, *Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010. **27**(6): p. 1621-1645 %@ 0256-1115.
24. Aguilar-Elguézabal, A., et al., *Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(9): p. 1329-1335.
25. Saha, M.S. and A. Kundu, *Functionalizing carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells electrode*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(19): p. 6255-6261 %@ 0378-7753.

26. Chen, C.-C., et al., *Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications*. *Electrochemistry communications*, 2007. **9**(1): p. 159-163 %@ 1388-2481.
27. Petrii, O.A., *Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008. **12**(5): p. 609-642 %@ 1432-8488.
28. Liying, H., et al., *Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review*. *Journal of Rare Earths*, 2015. **33**(8): p. 791-799.
29. Bera, P., et al., *Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: Effect of metal–ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation*. *Journal of catalysis*, 2000. **196**(2): p. 293-301 %@ 0021-9517.
30. Sun, C., H. Li, and L. Chen, *Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(9): p. 8475-8505.
31. Lou, X., et al., *Carbon nanotubes supported cerium dioxide and platinum nanohybrids: layer-by-layer synthesis and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2015. **287**: p. 203-210 %@ 0378-7753.
32. Plšek, J. and Z. Bastl, *Pulsed laser deposition of bimetallic gold–platinum nanoparticles on cerium oxide and their characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption of isotopically labelled carbon monoxide*. *Journal of catalysis*, 2013. **299**: p. 109-118 %@ 0021-9517.
33. Peng, W., et al., *Controlled growth cerium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide for oxygen catalytic reduction*. *Electrochimica Acta*, 2016. **191**: p. 669-676 %@ 0013-4686.
34. Patil, S., et al., *Synthesis of nanocrystalline ceria particles for high temperature oxidation resistant coating*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002. **4**(5): p. 433-438.
35. Światowska, J., et al., *XPS, XRD and SEM characterization of a thin ceria layer deposited onto graphite electrode for application in lithium-ion batteries*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(21): p. 9110-9119 %@ 0169-4332.
36. Hayes, B.L., *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*. 2002: Cem Corporation.
37. Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2012. **5**(1 %@ 2007-5979).
38. Ramadurai, K., et al., *Raman and electron microscopy analysis of carbon nanotubes exposed to high power laser irradiance*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**(9): p. 093106.
39. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental*. 2008: Cengage Learning.

40. Pozio, A., et al., *Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(1): p. 13-19.
41. Garcia Contreras, M.A., *ELECTROCATALIZADORES A BASE DE PLATINO, COBALTO Y NIQUEL PREPARADOS POR ALEADO MECANICO Y CVD PARA LA REACCION DE REDUCCION DE OXIGENO*, 2009.
42. Mustain, W.E. and J. Prakash, *Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 28-37 %@ 0378-7753.
43. Pimenta, M.A., et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(11): p. 1276-1290.
44. Cancado, L.G., et al., *General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(16): p. 163106-163106 %@ 0003-6951.
45. Ma, J., et al., *Spectroelectrochemical probing of the strong interaction between platinum nanoparticles and graphitic domains of carbon*. ACS Catalysis, 2013. **3**(9): p. 1940-1950 %@ 2155-5435.
46. Schaper, A.K., et al., *The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth*. Journal of catalysis, 2004. **222**(1): p. 250-254 %@ 0021-9517.
47. Fugane, K., et al., *Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeO_x promoted Pt cathode for fuel cell application*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(11): p. 3874-3883 %@ 0013-4686.
48. Mabbott, G.A., *An introduction to cyclic voltammetry*. J. Chem. Educ, 1983. **60**(9): p. 697.
49. Lim, D.-H., et al., *A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(3): p. 484-493 %@ 0926-3373.
50. Ciapina, E.G., S.F. Santos, and E.R. Gonzalez, *The electrooxidation of carbon monoxide on unsupported Pt agglomerates*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. **644**(2): p. 132-143 %@ 1572-6657.
51. Walsh, F., *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. 1999: Editorial Club Universitario.