

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE
CATALIZADORES Au@Pt_x NÚCLEO-ENVOLVENTE
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA

Que presenta

Noemí Roque de la O

Asesores

Dra. Silvia Corona Avendaño

Dr. Gerardo Vázquez Huerta

Departamento de Materiales

Agradecimientos

A mis asesores

Dra. Sílvia Corona Avendaño

Dr. Gerardo Vázquez Huerta

Por su dedicación, apoyo, paciencia, además de compartirme sus conocimientos y sobre todo por alentarme a ser mejor cada día. Con mucho cariño.

Al Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales UAM-AZC

Por la oportunidad de estudiar nuevamente en la institución de mi corazón.

Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de los materiales, del Departamento de Materiales

Por abrirme las puertas al maravilloso mundo de la investigación en la electroquímica, y permitir realizar mi proyecto.

A mis compañeros y amigos de la laboratorio

Por compartirme su conocimiento, apoyarme y darme palabras de aliento cuando eran necesarias, por los grandes momentos chicos gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por el apoyo financiero otorgado a través de la beca de Maestría.

Dedicatoria

A dios y a la virgen

Por la gran vida que tengo y por cuidarme a mí y a los que quiero siempre

A mis padres

Por darme la oportunidad de realizar mis sueños y contar con su apoyo en cada decisión que he tomado. Así como a seguir adelante hasta alcanzar mi meta.

A mis hermanas

Por su compañía y su comprensión en esta etapa de mi vida.

A mi sobrinito Fernando y mi hermana Alejandra

Por la oportunidad de la vida que tengo

A mis amigos de cuatro patas

Que han hecho de mí una mejor personan y me han enseñado el valor de su cariño incondicional.

A mis amigos

Viejos y nuevos, que me apoyaron y me acompañaron en esta aventura, “amigos” ya casi

Índice

Índice de figuras	7
Resumen	11
Introducción	13
Capítulo 1. Antecedentes	15
1.1 Celdas de Combustible (CCs)	15
1.2 Celdas de combustible de Metanol Directo	19
1.3 Mecanismo de la MOR	21
1.3.1 Técnicas electroquímicas para la caracterización de la MOR	23
1.4 Catalizadores para la MOR	25
1.5 Nanopartículas tipo núcleo-envolvente (core-shell)	27
1.5.1 Métodos de síntesis de catalizadores	28
1.5.2 Soportes utilizados para catalizadores	29
Objetivos	30
Objetivo General	30
Objetivos particulares	30
Capítulo 3. Metodología	31
3.1 Síntesis de nanopartículas NPs de Pt y Au@Pt _x	31
3.1.1 Síntesis de NPs Au@Pt _x	31
3.1.1 Síntesis de NPs Pt.	32
3.2 Caracterización de las NPs Au, Pt y Au@Pt _x con Espectrofotometría UV-Visible y Difracción de rayos X (DRX).	34
3.3 Obtención del tamaño y la morfología de las NPs con la técnica microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM).	34
3.4 Preparación del electrodo de trabajo	34
3.3 Caracterización electroquímica	35
Capítulo 4. Discusión de Resultados	38
4.1 Caracterización Física	38

4.1.1 Resultados de DRX	38
4.1.2 Resultados de UV-vis	41
4.1.3 Resultados de STEM	44
4.2 Caracterización electroquímica	46
4.2.1 Voltamperometría Cíclica, en el blanco	46
4.2.2 Adsorción/Desorción de Monóxido de Carbono (CO)	48
4.2.3 Voltamperometría cíclica de Pt/C y Au@Pt _x /C en la oxidación de CH ₃ OH	51
4.2.4 Respuesta electroquímica de los catalizadores Pt/C y Au@Pt _x a potenciales fijos en la región de la MOR	54
4.2.5 Respuesta electroquímica de los catalizadores Pt/C y Au@Pt _x frente EIS en la región de oxidación de metanol	60
5. Conclusiones	76
6. Bibliografía	78
APÉNDICE A. Técnicas Electroquímicas de Caracterización	83
1. Voltamperometría cíclica	83
2. Adsorción y Redisolución Anódica de CO	84
3. Cronoamperometría	85
4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS	86
Apéndice B. Técnicas de Caracterización Física	89
1. Espectrofotometria Ultravioleta Visible (Uv-Vis)	89
2. Difracción de Rayos X (DRX)	89
3. Microscopia Electrónica de Barrido Transmisión (STEM)	90

Índice de figuras

Figura		Página
1	Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible [6].	16
2	Mecanismo propuesto por Hamnett para la electro-oxidación de metanol sobre platino [11].	22
3	Esquema de las partículas nanoestructuradas M@Pt, (donde M es un metal más barato).	27
4	Cambio de color de la solución durante la síntesis de NPs Au@Pt _x .	31
5	Cambio de color de la solución durante la síntesis de NPs de Pt.	32
6	Soporte de NPs Au@Pt _x , en carbón Vulcan XC-72R.	33
7	Proceso de filtración de la suspensión de NPs sobre carbón VulcanXC-72R.	33
8	Electrodo de carbón vítreo modificado con la tinta catalítica.	35
9	Esquema general de la metodología para el estudio de la MOR sobre NPs Au@Pt _x .	37
10	Patrones de Difracción de las NPs: a) Au/C, b) Pt/C, c) Au@Pt ₁ /C, d) Au@Pt _{0.5} /C y e) Au@Pt _{0.2} /C.	39-40
11	Espectros de absorción UV-Visible de los siguientes hidrosoles: a) Au, b) Pt, c) Au@Pt ₁ , d) Au@Pt _{0.5} y e) Au@Pt _{0.2} .	42
12	Imágenes de STEM de las NPs a) Au, b) Pt c) Au@Pt ₁ , d) Au@Pt _{0.5} y e) Au@Pt _{0.2} .	44-45
13	Voltamperogramas típicos del electrolito soporte (0.5 M H ₂ SO ₄) en dirección anódica, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de (---)Pt/C, (—)Au@Pt ₁ /C, (---)Au@Pt _{0.5} /C y (•••)Au@Pt _{0.2} /C; a)-d) muestran los diferentes procesos electroquímicos que ocurren como función del potencial, la velocidad de barrido es de 0.05Vs ⁻¹ .	46
14	Zona de desorción de protones, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de (---) Pt/C, (—) Au@Pt ₁ /C, (---) Au@Pt _{0.5} /C y (•••) Au@Pt _{0.2} /C en electrolito soporte (0.5 M de H ₂ SO ₄), velocidad de barrido de 0.05 Vs ⁻¹ .	48
15	Voltamperograma típico de la desorción de CO, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs a) Pt/C, b) Au@Pt ₁ /C y c)Au@Pt _{0.5} /C d) Au@Pt _{0.2} /C en electrolito soporte (0.5 M de H ₂ SO ₄), velocidad de barrido de 50 mVs ⁻¹ .	50

16	Curvas I vs E de la oxidación de metanol, en un electrodo de carbón vítreo modificado con a) (---)NPs Pt/C y b) (---)NPs Pt/C, (–)Au@Pt ₁ /C, (---) Au@Pt _{0.5} /C y (•••)Au@Pt _{0.2} /C en una disolución 1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , velocidad de barrido de 0.05Vs ⁻¹ .	52
17	Comportamiento I vs t, a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt/C en 1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ . a) 0.44-0.74 V, b) 0.74-1.04 V, c) 1.04-1.20 V vs RHE durante 300 s. Donde Q es la densidad de carga (C/cm ²).	55
18	Comportamiento I vs t, a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt ₁ /C en 1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ . a) 0.44-0.74 V, b) 0.74-1.04 V, c) 1.04-1.20 V vs RHE durante 300 s. Donde Q es la densidad de carga (C/cm ²).	56
19	Comportamiento I vs t, a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt _{0.5} /C en 1 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , a) 0.44-0.74 V, b) 0.74-1.04 V, c) 1.04-1.20 V vs RHE durante 300 s. Donde Q es a densidad de carga (C/cm ²).	57
20	Comportamiento Q vs E en en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt/C (círculos-línea negra) Au@Pt ₁ /C(triángulos-línea negra) y Au@Pt _{0.5} /C(cuadros-línea gris).	58
21	Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt/C a diferentes potenciales: a) 0.44-0.54 V; b) 0.64-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).	62
22	Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt ₁ /C a diferentes potenciales: a) 0.44-0.54 V; b) 0.64-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).	63
23	Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt _{0.5} /C a diferentes potenciales: a) 0.44-0.64 V; b) 0.74-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).	64
24	Comparativo del valor de R _{tc} a distintos potenciales, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs Pt/C (línea-círculos grises), Au@Pt ₁ /C (línea-cuadros negros), Au@Pt _{0.5} /C (línea-triángulos negros).	71
25	Comparativo del valor de a) R1 y b) R2 a distintos potenciales, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs Pt/C (línea-círculos grises), Au@Pt ₁ /C (línea-cuadros negros), Au@Pt _{0.5} /C (línea-triángulos negros).	73-74

26	a) Señal de voltaje contra excitación en el tiempo típica, b) señal de respuesta en corriente en función del potencial en voltamperometría cíclica [28].	83
27	Señal de perturbación en la técnica de adsorción y redisolución anódica.	84
28	a) Señal de voltaje contra excitación en el tiempo, b) señal de respuesta en corriente en función del tiempo en cronoamperometría.	85
29	a) Diagrama de Nyquist, b) y c) diagramas de Bode.	87
30	Esquema de una interfase electroquímica y su representación a través de circuitos equivalente [32].	86

Índice de Tablas

Tabla		Página
1	Comparación de los diferentes tipos de celdas de combustible [6].	17-18
2	Valores de absorbancia y longitud de onda obtenidos de los espectros de absorción UV-Visible de las NPs de Au, Au@Pt ₁ , Au@Pt _{0.5} , Au@Pt _{0.2} .	43
3	Clasificación de las regiones para cada catalizador con respecto del potencial.	61
4	Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para modelar los espectros de impedancia en las diferentes regiones de potencial.	67
5	Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Pt/C. En todos los casos R _s se considera constante 181.86 Ω•cm ² .	68
6	Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Au@Pt ₁ /C. En todos los casos R _s se considera constante 126.16 Ω•cm ² .	69
7	Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Au@Pt _{0.5} /C. En todos los casos R _s se considera constante 79.39 Ω•cm ² .	69

Estudio de la Oxidación de Metanol sobre catalizadores Au@Pt_x núcleo-envolvente utilizando Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Resumen

El acelerado consumo de los combustibles fósiles así como su impacto ambiental, ha llevado a buscar formas alternativas de energía tal es el caso de las celdas de combustible que presentan eficiencias de hasta el 60% y además son amigables con el medio ambiente. De particular interés las de metanol directo (DMFC), ya que el metanol es fácil de manejar transportar y es económicamente viable; sin embargo presentan algunos inconvenientes que limitan su aplicación: la reacción de oxidación de metanol (MOR) presenta una cinética lenta, por ello se emplea platino (Pt) como catalizador el inconveniente del Pt es su elevado costo y su susceptibilidad al envenenamiento por CO, uno de los intermediarios de reacción.

En este trabajo se evalúa la actividad catalítica de nanopartículas (NPs) de Pt y del tipo core-shell, núcleo de oro y envolvente variable de platino soportados en carbón Vulcan XC-72R para la MOR. Para la caracterización física se empleó espectroscopia Ultravioleta-Visible (Uv-Vis), Difracción de Rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM), se encontró que las NPs presentan estructura cristalina, forma cuasi-esférica, con una dispersión de tamaño uniforme. A través Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) se encontró que el catalizador Au@Pt₁/C presenta el mejor comportamiento para la MOR.

Debido a que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) permite separar distintas contribuciones electroquímicas que ocurren durante la MOR, y a través del ajuste de los espectros mediante circuitos equivalentes (utilizados para modelar la respuesta de impedancia) se obtuvieron parámetros como: R_{tc} , R_1 y R_2 , asociadas a las resistencias de distintos procesos, en donde la respuesta de cada una de éstas se ve influenciada por el tipo de catalizador, así como del potencial aplicado.

En este estudio, se muestra que la forma de los espectros de impedancia es una función del potencial aplicado en la MOR, encontrándose que el catalizador Au@Pt₁/C presenta el mejor desempeño para la Oxidación de Metanol, además se encontró que el comportamiento de los distintos catalizadores es función de la cantidad de Pt en la envoltura en donde el catalizador Au@Pt_{0.5} tiene un desempeño comparable al de Pt, mientras el catalizador Au@Pt_{0.2} no presenta ningún tipo de respuesta para la MOR.

Estudio de la Oxidación de Metanol sobre catalizadores Au@Pt_x núcleo-envolvente utilizando Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Introducción

Los combustibles fósiles han sido la fuente de energía más empleada desde la revolución industrial, sin embargo, en la actualidad presentan dos principales problemas: por una parte son recursos finitos (principalmente el petróleo), y por otro la quema de estos combustibles libera grandes cantidades de CO₂, el cual es uno de los causantes del efecto invernadero y el calentamiento global. Tan solo en México, el 90.5% de la energía consumida proviene de hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural y condensados). En cuanto al consumo energético por sector, el sector de transporte tiene una dependencia del 61.6% hacia los combustibles petrolíferos (gasolina) [1] y es por esto, que en la actualidad se tiene la necesidad de desarrollar fuentes de energía alternativas capaces de sustituir a los combustibles fósiles y sus derivados, y que además sean amigables con el ambiente. La clave está en desarrollar nuevas formas de generación de energía limpia con alta eficiencia de conversión y capaces de sustituir a los hidrocarburos, cumpliendo las exigencias de cero o muy bajas emisiones de desechos contaminantes a la atmósfera [2, 3].

Las celdas de combustible surgen como una alternativa atractiva, ya que transforman directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica, la eficiencia de las celdas de combustible es mayor respecto de las fuentes de energía con motores de combustión interna, debido a que no están regidas por el ciclo de Carnot, además las celdas de combustible cumplen con la exigencia de cero o muy bajas emisiones de gases con efecto invernadero. Las Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC) resultan una de las opciones más atractivas ya que es posible trabajar a temperaturas (entre los 40 y 80 °C), además de que el metanol es fácil de almacenar y manejar, poseen un alta densidad de energía (6.1 kWh/kg), puede ser obtenido a partir de fuentes renovables [4, 5]. Más allá de estos beneficios, el principal problema que

limita el uso de las DMFC es su costo, ya que tanto en el ánodo (oxidación del combustible) como en el cátodo es necesario utilizar catalizadores para aumentar la cinética de reacción. Un catalizador ampliamente usado es el Pt, sin embargo, el ánodo es susceptible al envenenamiento por CO uno de los intermediarios formados durante la reacción de oxidación de metanol (MOR), ocupando los sitios activos y limitando su regeneración [4, 5]. A pesar de los avances logrados, las DMFC presentan todavía algunos inconvenientes los cuales no permiten su comercialización, entre éstos se encuentran su alto costo y baja tolerancia al envenenamiento por CO. Así, el buen funcionamiento de un catalizador y una alta eficiencia requiere del entendimiento de los procesos electroquímicos que ocurren en las DMFC.

Recientemente, se ha utilizado catalizadores nanoestructurados núcleo-envolvente, empleados como catalizadores para la reacción de oxidación de metanol (MOR), donde la proporción de átomos entre el envolvente y el núcleo modifica el comportamiento catalítico de las NPs en la reacción de oxidación de metanol. En este trabajo se investigan los procesos electroquímicos que ocurren durante la reacción de oxidación de metanol (MOR, *methanol oxidation reaction*) sobre nanopartículas (Nps) con núcleo de oro y envolvente variable de platino (Au@Pt_x) y Nps de Pt. Las nanopartículas Au@Pt_x soportadas sobre carbón Vulcan XC-72R se caracterizaron a través de la espectroscopía ultra violeta-visible (UV-Vis), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de transmisión (STEM, Scanning-Transmission Electron Microscopy). En la caracterización electroquímica se utilizó la adsorción-redisolución anódica de CO, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*), ya que esta última permite diferenciar los procesos electroquímicos que ocurren durante la MOR.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Celdas de Combustible (CCs)

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos (celdas galvánicas) que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica[6] . La primera celda de combustible fue construida por el científico William Robert Grove, quien demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor.

De un modo general, se puede considerar que las celdas de combustible están constituidas por tres elementos primarios (**Figura 1**): dos electrodos (ánodo y cátodo) donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas y un electrolito sólido (membrana polimérica, generalmente Nafión) que sirve como separador y conductor iónico[7]. En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible, los electrones generados salen hacia un circuito externo y pueden utilizarse para producir trabajo eléctrico. Por su parte los iones resultantes de la oxidación se mueven a través del electrolito para llegar al cátodo, lugar en el que se produce la reacción de reducción. La sustancia oxidante (por lo general oxígeno) se reduce, lo que implica que acepta los electrones generados en el ánodo. En una celda de combustible es necesario alimentar de manera continua el combustible y el oxidante para el funcionamiento continuo de la celda [8].

En la Figura 1 se muestra de manera esquemática los elementos de una celda de combustible. En la reacción global se produce calor y trabajo eléctrico, en donde este último está asociado a la fuerza electromotriz o diferencia de potencial generada por la celda ΔE .

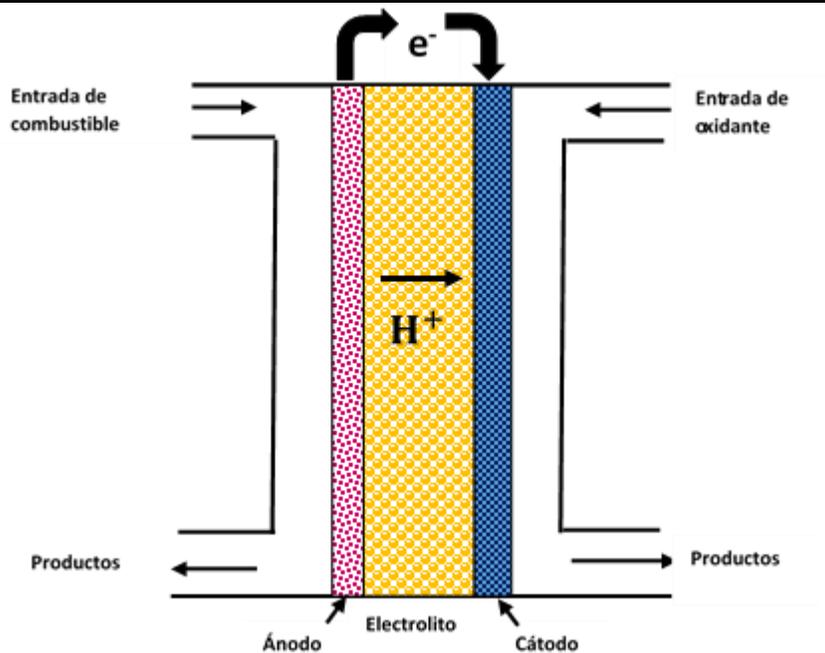


Figura 1. Esquema general de una celda de combustible [6].

Las celdas de combustible presentan diversas ventajas frente a los dispositivos convencionales: la conversión directa de energía química a energía eléctrica permite alcanzar rendimientos del orden de 40-60 %, mayor que los motores de combustión y son amigables con el ambiente debido a las bajas emisiones totales de contaminantes.

Los diferentes tipos de celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo al electrolito que utilizan, el combustible utilizado, o por la temperatura de operación.

La Tabla 1 muestra las características de las diferentes pilas de combustible en cuanto: al electrolito, combustible, temperatura de operación, así como otras características relacionadas con su construcción, ventajas y desventajas [6].

Tabla 1- Comparación de los diferentes tipos de celdas de combustible

	Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC)	Pilas de combustible de ácido Fosfórico (PAFC)	Pilas de combustible de Metanol Directo (DMFC)
Electrolito	Polímero orgánico (generalmente perfluorosulfonado)	H ₃ PO ₄ 100% en una matriz de carburo de silicio	Polímero orgánico (Generalmente perfluorosulfonado)
Estado del electrolito	Sólido	Líquido	Sólido
Temperatura de trabajo/°C	< 100	150-220	< 100
Ánodo	Pt sobre carbono poroso	Pt sobre carbono poroso	Pt/Ru sobre carbono poroso
Cátodo	Pt sobre carbono poroso	Pt sobre carbono poroso	Pt sobre carbono poroso
Combustible	H ₂ libre de CO	H ₂	Metanol/AGUA
Oxidante	O ₂ o aire	Aire	O ₂ o aire
Reacción anódica	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Reacción catódica	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
Reacción global	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Electrolito	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Ventajas	Baja temperatura de trabajo. Rápida puesta en marcha El electrolito sólido reduce la corrosión.	Puede emplear H ₂ impuro. Alta eficiencia acoplado a procesos de cogeneración.	Baja temperatura de trabajo. Rápida puesta en marcha. El electrolito sólido reduce la corrosión.
Desventajas	Precio de los catalizadores. Sensible a las impurezas y al CO en el combustible.	Precio de los catalizadores Baja potencia. Gran tamaño/peso.	Precio de los catalizadores Sensible a las impurezas del combustible.

Tabla 1 (continuación).- Comparación de los diferentes tipos de celdas de combustible

	Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)	Pilas de Combustible de ÓXIDO Sólido (SOFC)	Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
Electrolito	KOH 30-50% para T<120°C KOH 85% para T-250°C	Circonia estabilizada con óxido de itrio (YSZ, Yttrium Stabilized Zirconia)	Mezcla de carbonatos alcalinos en una matriz de LiAlO ₂
Estado del electrolito	Disolución acuosa	Sólido	Líquido
Temperatura de trabajo/°C	65-250	600-1000	600-700
Ánodo	Ni, Ag, óxidos metálicos, o metales nobles	cerment de Ni en ZrO ₂	Ni-Cr/ Ni-Al
Cátodo		LaMnO ₃ dopado con Sr	NiO litiado
Combustible	H ₂	H ₂ y reformados	H ₂ , CH ₄ , reformados, gas natural.
Oxidante	O ₂	O ₂ o aire	O ₂ o aire conteniendo CO ₂
Reacción anódica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
Reacción catódica	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Reacción global	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$
Electrolito conductor	OH ⁻	O ²⁻	CO ²⁻
Ventajas	Alta eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta reformados, CO y CO ₂ El electrolito sólido reduce la corrosión	Catalizadores más económicos Acepta reformados de CO y CO ₂
Desventajas	Sensible a impurezas del combustible y al CO ₂ No puede emplear aire (CO ₂)	La elevada temperatura de trabajo dificulta el diseño y la selección de materiales	Electrolito corrosivo CO ₂ necesario en el cátodo

Las celdas de combustible también se pueden clasificar de acuerdo con el intervalo de temperatura en el que trabajan, las celdas que trabajan a baja temperatura (como metanol, etanol, etc.), que operan en un rango de temperatura de 60-80 °C y, necesitan el uso de metales nobles, típicamente platino, como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que sus cinéticas de reacción son lentas a estas temperaturas [6].

Así, los combustibles líquidos orgánicos son muy atractivos ya que se caracterizan por poseer una alta densidad de energía, mientras que la fuerza electromotriz asociada a la oxidación electroquímica a dióxido de carbono (CO₂) es comparable a la combustión de hidrógeno para producir agua.

Entre los combustibles orgánicos, el metanol (CH₃OH) resulta más atractivo, ya que es fácil de manejar, transportar y es económicamente viable; puede ser obtenido a través de biomasa (procesos orgánicos), opera a temperaturas bajas y posee una densidad de energía mucho mayor que otras moléculas orgánicas [9].

1.2 Celdas de combustible de Metanol Directo

El metanol (CH₃OH) es un combustible fácilmente obtenible y económico, actualmente el metanol puede ser obtenido a través de un proceso de síntesis catalítica a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, a través de biomasa o a través de la oxidación de metano, y en años recientes, a través del uso de CO₂ ambiental (causante en gran medida de los problemas de contaminación).

La reacción global en las celdas de combustible de metanol directo (DMFC, *direct methanol fuel cells*) involucra la transferencia de 6 electrones por molécula de metanol, las reacciones involucradas se representan en las ecuaciones 1-3 [7].



Sin embargo, más allá de estos beneficios, las DMFC presentan baja densidad de potencia y una menor eficiencia comparada con las de hidrógeno, debido a la cinética lenta de la reacción de oxidación de metanol y al “*crossover*” fenómeno en el cual las moléculas de metanol pasan del ánodo al cátodo a través de la membrana de intercambio protónico. En teoría la membrana debería ser impermeable al metanol, pero en realidad, existen pequeñas cantidades de líquido que pueden pasar al otro lado (a través de un proceso de difusión); este fenómeno reduce el voltaje de la celda y este a su vez el rendimiento. Para evitar grandes pérdidas por este problema se utilizan soluciones diluidas de metanol con concentraciones no superiores a 5 M [10].

La cinética lenta de la reacción anódica se debe a que el metanol no es oxidado directamente a CO_2 en un solo paso, si no que se generan intermediarios y especies adsorbidas por lo que se disminuye la eficiencia de la celda. En el ánodo, los catalizadores de Pt y base Pt han sido los más prometedores para esta reacción, activando la ruptura de enlaces C-H durante las primeras etapas de oxidación, aunque esto no conduce a la completa oxidación del combustible generando subproductos como formaldehído, ácido fórmico y monóxido de carbono (CO), de estos el CO es el más problemático ya se adsorbe fuertemente sobre la superficie del Pt disminuyendo el número de sitios activos provocando el envenenamiento del catalizador [9].

1.3 Mecanismo de la MOR

El mecanismo de la MOR, ha sido ampliamente estudiado, la primera vez en ser revisado fue en 1988 [11] desde entonces se sabe que el proceso de electro-oxidación del metanol se lleva a cabo en varios pasos, en los cuales se forman especies intermediarias adsorbidas que pueden limitar la actividad catalítica del Pt, usado como catalizador [7]. En la literatura, se ha reportado la formación de diversas especies tales como : $(\cdot\text{CHO})_{\text{ads}}$, $(\cdot\text{COOH})_{\text{ads}}$ [12], formiato $(\text{HCOO}^-)_{\text{ads}}$ [14], especies $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ad}}$, $(-\text{COH})_{\text{ad}}$ [13], $(-\text{HCO})_{\text{ad}}$, $(-\text{COOH})_{\text{ad}}$ [14], el dímero de ácido fórmico $(\text{HCOOH})_{2,\text{ad}}$ [15], muchas de las especies anteriores son radicales libre con gran poder reactivo, por lo que son difíciles de identificar, además debido a que su vida media es muy corta no forman especies intermediarias estables [14], como el CO.

El CO es un intermediario ampliamente identificado en muchas investigaciones, es estable y se adsorbe fuertemente sobre los átomos de Pt causando el envenenamiento en catalizadores de Pt [16-20], asimismo el CO es reconocido como el principal contaminante de los catalizadores de Pt [13-15].

Así, los diferentes mecanismo propuestos en la literatura para la MOR, han identificado a la formación de CO como una de las etapas determinantes de la MOR, sin embargo, aunque se han propuesto varios mecanismos, aún no existe un acuerdo general sobre el mecanismo de oxidación del metanol. En la literatura, se ha informado que las etapas que ocurren durante la MOR son las siguientes [21].

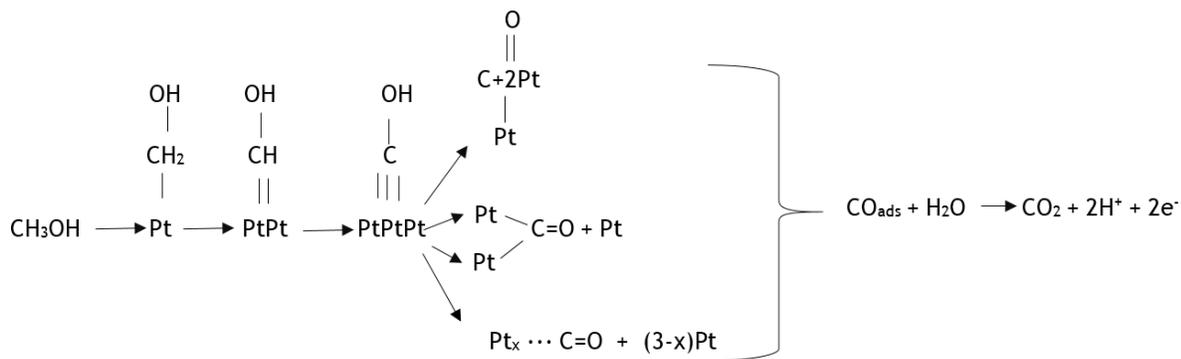


Figura 2. Mecanismo propuesto por Hamnett para la electro-oxidación de metanol sobre platino [21]

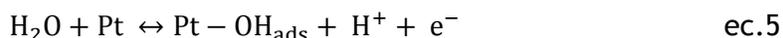
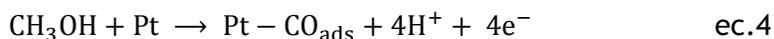
El diseño de mejores catalizadores requiere la comprensión de las vías de oxidación. Lamy y colaboradores proponen que un catalizador requiere cumplir 3 principales características; a) capaz de disociar la molécula de metanol, b) facilidad para formar especies OH_{ads} y, c) favorecer la oxidación de especies CO_{ads} [22].

Diversas técnicas electroquímicas se han empleado para evaluar el desempeño de los catalizadores entre ellas técnicas de corriente directa (“dc”) tales como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, pero a pesar de sus múltiples ventajas, estas técnicas dc no permiten discriminar entre las diferentes contribuciones de los procesos electroquímicos, por lo que en ocasiones se obtiene información limitada del mecanismo y los procesos que ocurren en la interfase.

La EIS (técnica de corriente alterna “ac” (Apéndice)) por su parte, permite discriminar entre varios procesos ya sea de transferencia de carga, transporte de masa, capacitancia de la doble capa, difusión, reacciones multipasos, reacciones paralelas y adsorción, entre otros [23] lo cual permite estudiar las contribuciones individuales de dichos procesos.

1.3.1 Técnicas electroquímicas para la caracterización de la MOR

En los últimos años el empleo de diversas técnicas electroquímicas en conjunto han permitido proponer el mecanismo más generalmente aceptado sobre una superficie de Pt [16] , que es el siguiente:



En la ec.(4) la molécula de metanol pierde cuatro protones generando CO_{ads} fuertemente adsorbido, así como 4 electrones; en la ec. (4) se generalizan las especies intermediarias tipo CO (radicales, y especies reactivas ya mencionadas, por ejemplo: $(\cdot\text{CHO})_{\text{ads}}$, $(\cdot\text{COOH})_{\text{ads}}$ [12][12][12][12][12], $(\text{HCOO}^-)_{\text{ads}}$, $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ad}}$, $(-\text{COH})_{\text{ad}}$, $(-\text{HCO})_{\text{ad}}$, $(-\text{COOH})_{\text{ad}}$, $(\text{HCOOH})_{2\text{ad}}$ [14], las cuales son precursoras del CO_{ads} el cual es un intermediario estable). De acuerdo a la ec.(5), el H_2O se disocia en iones OH_{ads} lo cual permite que el CO_{ads} reaccione con los OH_{ads} (mecanismo bifuncional) produciéndose el CO_2 ec.(6). A potenciales altos se produce la oxidación de Pt ec.(7), la superficie oxidada del Pt interfiere en la cinética de oxidación tanto del metanol como del CO_{ads} [16, 20].



En la literatura, a través de EIS también se ha informado la presencia de dos procesos: uno asociado a la deshidrogenación del metanol (el cual aparece en altas frecuencias al ser un proceso rápido) y otro asignado a la oxidación de especies intermediarias [18]. Seland y colaboradores observaron un comportamiento inductivo, además de la presencia de resistencias negativas (NR) sobre un alambre de Pt como función del potencial aplicado [20], sus resultados son similares a los reportados por Cai y colaboradores [16] que observaron a mediante de EIS que las resistencias

negativas se presentan en la zona de potencial donde el CO_{ads} es removido más rápidamente (potenciales intermedios a altos), el potencial con el cual coincide la corriente máxima para la electrooxidación de metanol y que la zona de resistencias negativas termina cuando la superficie de Pt comienza a oxidarse; además asocian la presencia de resistencias negativas con la oxidación de especies CO_{ads} , la cual se acelera con la formación de especies OH_{ads} .

Los catalizadores base Pt también han presentado una alta actividad catalítica, Huiping y colaboradores funcionalizaron nanotubos de carbono (NTCs) con NPs de Pt y distintos óxidos CeO_2 , TiO_2 y SnO_2 , y observaron un desplazamiento del inicio de la corriente de oxidación de metanol, hacia valores más negativos cuando se adicionan estos óxidos, menores que los obtenidos con NPs de Pt/NTCs. Además, a través de EIS observaron que el diámetro de los semicírculos disminuye conforme se incrementa el potencial en los catalizadores que contenían los óxidos metálicos a potenciales bajos, atribuido a la presencia de estos óxidos los cuales favorecen la oxidación del CO_{ads} a bajos potenciales ya que proveen los átomos de oxígeno necesarios para formar CO_2 [24].

Técnicas como la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) han permitido identificar los productos intermediarios adsorbidos en la superficie, en donde la principal especie adsorbida es el CO [20]. A través de UV-Vis y cromatografía se han detectado productos de pos-reacción como: ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (HCHO) y CO_2 [17].

En general, la mejora en la actividad catalítica de materiales del tipo bimetálicos, tipo *core-shell*, así como el empleo de soportes, o la presencia de partículas como lo son los óxidos metálicos, puede explicarse a través de dos mecanismos: bifuncional y efecto ligando [25].

En el mecanismo bifuncional son necesarios dos tipos de sitios activos: uno para la adsorción y disociación del metanol y el otro para proveersitios para la adsorción y disociación del agua, así en aleaciones bimetálicas del tipo PtRu, la presencia del Ru favorece la generación de especies OH_{ads} las cuales reaccionan con el CO_{ads} en la superficie de platino regenerando lo sitios activos para la MOR [19]. Por otra parte, en el efecto ligando, las propiedades electrónicas del Pt se ven modificadas por el material que lo acompaña y puede mejorar o desfavorecer su respuesta como catalizador, el incremento de la actividad catalítica depende de la correcta combinación y relación adecuada de los metales [3, 26], por lo anterior el diseño del catalizador del tipo nanoestructurado es fundamental.

1.4 Catalizadores para la MOR

Entre los catalizadores más estudiados para la oxidación de metanol se encuentran el Pt y el Pd. El Pd posee características similares al Pt; parámetros de red similares, es altamente reactivo para una gran variedad de reacciones que involucran la oxidación de moléculas orgánicas, en particular metanol y etanol [27, 28], además posee una buena tolerancia al envenenamiento por CO [29], sin embargo la deshidrogenación del metanol sobre Pt resulta ser un proceso más rápido y la combinación en estructuras bimetálicas o trimetálicas con base Pt favorecen la oxidación de especies CO_{ads} y liberan los sitios activos en el Pt. Así en las aleaciones bimetálicas Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Pd, el Pt es el principal sitio de reacción, y el segundo elemento funciona como co-catalizador, ya sea promoviendo la adsorción de especies que contienen oxígeno a bajos potenciales, que posteriormente oxidan las especies CO_{ads} , regenerando así los sitios activos de Pt (mecanismo bifuncional) o modificando el estado electrónico de Pt (efecto ligando) lo cual debilita el enlace CO-Pt [5, 30].

Con el propósito de mejorar el rendimiento de las DMFC y disminuir el costo del catalizador en el ánodo se han empleado catalizadores nanoestructurados ya que se ha encontrado que las propiedades físicas y químicas de los materiales muestran cambios significativos, si sus dimensiones se reducen a una escala nanométrica, lo cual ayuda a mejorar su actividad catalítica [30].

Se han desarrollado nanocatalizadores monometálicos (Pt, Pd, soportados en: carbón Vulcan, óxidos de titanio, nanotubos, materiales poliméricos), por ejemplo, Chao-Chen y colaboradores soportaron NPs de Pt de distintos tamaños (3-7 nm) en una película delgada de TiO_2 , empleando EIS y VC observaron que los catalizadores con NPs más pequeñas muestran una mayor tolerancia al envenenamiento del catalizador por CO, lo anterior se discutió en términos del mecanismo bifuncional y la transferencia de carga entre el Pt y la película delgada de TiO_2 [31].

Uno de los metales que ha llamado la atención debido a sus peculiares características en escala nanométrica es el oro (Au), Haruta [32] observó por primera vez, que nanopartículas de Au depositadas sobre óxidos metálicos catalizaban la oxidación de CO a temperatura ambiente, a partir de entonces diversas investigaciones mostraron que el Au catalizaba un gran número de reacciones, incluyendo la selectividad a la oxidación de CO, gracias a estas propiedades; la combinación de Au-Pt en escala nanométrica podría provocar un efecto sinérgico que modificaría la fuerza de adsorción en la superficie del catalizador. Luo y colaboradores proponen que los sistemas bimetálicos de este tipo, exploran la viabilidad de usar el Pt como el principal sitio de deshidrogenación y al Au junto con Pt para incrementar la velocidad con la cual se remueven especies CO_{ads} [33]. En la literatura ya se ha reportado que este sistema resulta ser muy efectivo y estable en medio ácido para la oxidación de moléculas orgánicas incluido el metanol [9, 33-36].

1.5 Nanopartículas tipo núcleo-envolvente (core-shell)

Una manera efectiva de disminuir la cantidad de Pt en los catalizadores es la nanoestructuración en estructuras del tipo núcleo-envolvente (*core-shell*) la cual permite disminuir costos ya que sitúan al Pt en la superficie de la partícula (donde es necesario), mientras en el núcleo los átomos de Pt son sustituidos por un metal más barato (Figura 3). El método llamado de crecimiento de semilla permite obtener tamaños de partículas núcleo-envolvente en la escala nanométrica. En éste método, se utilizan pequeñas nanopartículas como “semillas” que impulsan el crecimiento de nanopartículas más grandes, hasta lograr el tamaño deseado, en presencia de una sal metálica disuelta y un agente reductor que además funciona como estabilizante.

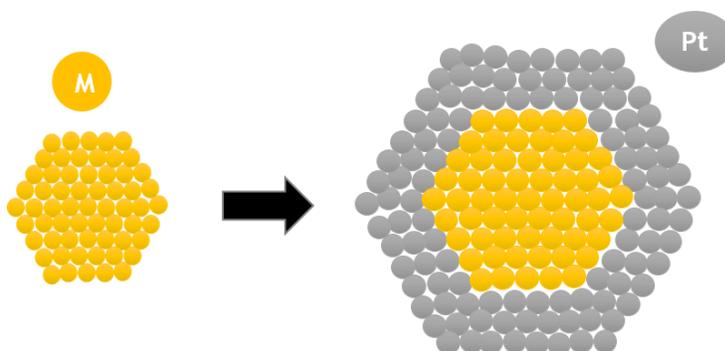


Figura 3. Esquema de las partículas nanoestructuradas M@Pt, (donde M es un metal más barato).

Al tratarse nanopartículas, el tamaño nanoscópico de los catalizadores conduce a un aumento del área superficial lo que lleva a un aumento del área activa. Además, debido a la diferencia de tamaño de los átomos metálicos en el núcleo y los del envoltorio y las interacciones electrónicas entre estas capas, la actividad catalítica del envoltorio (Pt) puede modificarse debido a un efecto de estrés (que puede ser de tensión o compresión) provocado por la diferencia en el parámetro de red cristalina entre el metal (M1) del núcleo y el Pt [37]

En la literatura, se ha informado que el centro de la banda d de la partícula metálica nanoestructurada se afecta por el tipo de metales utilizados, si el centro de la banda d se desplaza hacia valores menores que el nivel de Fermi, la fuerza del enlace con el adsorbato (por ejemplo: CO adsorbido) se vuelve débil. Si el centro de la banda d se aproxima al nivel de Fermi, entonces la interacción con el adsorbato se vuelve más fuerte [37]. La modificación de la actividad catalítica en el envoltente puede atribuirse entonces a: cambios electrónicos, estructurales y morfológicos, inducidos en las NPs tipo *core-shell* [38].

Intuitivamente puede suponerse que la proporción relativa entre el envoltente y el núcleo determina de manera importante el comportamiento de las NPs *core-shell*, por lo que la cantidad de Pt utilizado en el envoltente puede utilizarse como herramienta para modular el comportamiento de catalizadores *core-shell*. La variación de la cantidad de Pt en el envoltente puede utilizarse dentro de ciertos límites, con el fin de disminuir la fuerza con la que se adsorben los contaminantes sobre Pt (por ejemplo CO, entre otros), liberando los sitios activos del catalizador y disminuyendo el envenenamiento.

1.5.1 Métodos de síntesis de catalizadores

El método de síntesis de NPs es un factor importante para el desarrollo de catalizadores resistentes al envenenamiento con CO, ya que el tamaño de las Nps así como un apropiado crecimiento de planos regulares influye directamente en la actividad del catalizador [39]. Investigaciones recientes se han enfocado en los métodos de preparación: Velázquez y colaboradores sintetizaron NPs de Pt@Ru/C, bajo deposición forzada, en donde el electrodo de NPs de Pt/C es inmerso en un electrolito (sal de Ru) burbujeado con H₂, lo cual reduce el potencial, y favorece la deposición de especies de Ru, mostrando una mejora en la actividad catalítica en comparación con las NPs de Pt/C hacia los procesos de oxidación de metanol y etanol, así como una mayor tolerancia a los procesos de adsorción de CO atribuido a la presencia de especies de rutenio oxigenadas (principal producto de la deposición

forzada) [40]. Por su parte, Feng y colaboradores sintetizaron NPs de Au@Pt por el método de reducción sucesiva de HAuCl_4 y H_2PtCl_6 sobre carbón Vulcan XC-72R, las NPs Au@Pt las cuales mostraron una buena estabilidad y actividad catalítica, superior a la de NP de Pt/C, además de una buena actividad catalítica para la oxidación de CO [9], lo cual lo hace un mejor catalizador para este tipo de sistemas.

1.5.2 Soportes utilizados para catalizadores

A menudo se busca aprovechar al máximo la cantidad de fase activa que presenta propiedades catalíticas, para obtener una buena dispersión se requiere en principio una gran área es decir un *soporte*; el material de soporte es portador de una elevada área superficial que proporciona una efectiva dispersión y estabilidad a la fase activa, al mismo tiempo, disminuye el costo del ánodo e incrementa la interfase entre el catalizador y el combustible, el soporte puede ser inerte o contribuir a la actividad catalítica, alterando los mecanismos de transporte de masa, la conductividad eléctrica de la capa catalítica, el área electroquímica activa, y la estabilidad de las NPs metálicas aunque los materiales carbonosos son los más estudiados.

Toyota Company soportó NPs de Pt sobre CeO_2 , y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ debido a la presencia de CeO_2 durante la MOR se favorece su rendimiento en comparación con los catalizadores comerciales Pt/C [41]. Por su parte Huiping y colaboradores utilizaron nanotubos de carbono como soporte para contrarrestar el efecto de la disminución de la actividad catalítica del Pt en presencia de óxidos metálicos debido a su baja conductividad eléctrica, ya que la presencia de estos óxidos favorecía la oxidación de especies CO_{ads} a bajos potenciales [24]. El material más utilizado como soporte es el carbón Vulcan XC-72R el cual está constituido de partículas de C de ~30 nm de diámetro, el área superficial de ~ 250 m^2/g , es un material barato, buen conductor electrónico y con una gran área superficial.

En este trabajo se propone el uso de catalizadores nanoestructurados del tipo núcleo-envolvente, los cuales están constituidos por un núcleo de tamaño manométrico de Au y un envolvente de Pt, soportados en carbón Vulcan XC-72R.

Objetivos

Objetivo General

- Caracterizar los procesos electroquímicos de la reacción de oxidación de metanol mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando catalizadores nanoestructurados con núcleo de oro y espesor variable de platino. (Au@Pt_x).

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados con núcleos metálicos de oro y espesor variable de platino.
- Utilizar técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y cronoamperometría para determinar el comportamiento electroquímico de los catalizadores Au@Pt_x y Pt en la MOR.
- Evaluar electroquímicamente mediante la técnica electroquímica de adsorción y desorción anódica de CO el área activa de los catalizadores Au@Pt_x y Pt.
- Utilizar la EIS para obtener información de los procesos electroquímicos de la MOR, con el propósito de relacionarla con la composición y estructura de los catalizadores Au@Pt_x y Pt sintetizados.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis de nanopartículas NPs de Pt y Au@Pt_x

Se realizaron síntesis para formar NPs Au@Pt_x en proporción atómica Au:Pt 1:1, 1:0.5 y 1:0.2, teniendo como muestra de comparación, las NPs de Pt.

3.1.1 Síntesis de NPs Au@Pt_x

Para las síntesis de las NPs Au@Pt_x en diferentes relaciones se prepararon 100 ml de una solución 0.01 M de ácido tetracloroaurico (HAuCl₄·3H₂O) y 10 ml de una solución 25 mM de ácido hexacloroplatínico (Na₂PtCl₄·6H₂O), como soluciones precursoras.

El procedimiento para la relación 1:1 se describe a continuación: en un matraz Erlenmeyer se colocaron 2.5 ml de la solución de HAuCl₄·3H₂O y se agregó agua desionizada hasta un volumen final de 200 ml, el matraz se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó a ebullición (aproximadamente 93°C en la Cd de México), una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 1.54 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico (C₂H₅Na₃O₇) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a rojo rubí, indicando la formación de las NPs de Au.



Figura 4. Cambio de color de la solución durante la síntesis de NPs Au@Pt_x.

Una vez que se detectó el cambio de color, el matraz se retiró de la parrilla colocándolo en un baño de agua para reducir su temperatura a 40°C. Alcanzada dicha temperatura, se agregó 1 ml de la solución de $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el fin de recubrir las nanopartículas de oro, formándose el catalizador nanoestructurado Au@Pt (mostrando un ligero cambio de color a carmín).

El resto de los catalizadores Au@Pt_x, se prepararon utilizando la misma cantidad de Au pero variando la cantidad de la solución de Pt con el fin de conseguir una proporción atómica Au:Pt_x donde x varía de la siguiente manera: 1, 0.5 y 0.2.

3.1.1 Síntesis de NPs Pt.

Para la síntesis de las NPs de Pt se agregó 1 ml de la solución de $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se diluyeron en 200 ml de H_2O desionizada, la solución se colocó en una parrilla con agitación magnética vigorosa y se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición (aproximadamente 93°C en la cd de México), una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 1.54 ml de una solución 0.1 M citrato trisódico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) como agente reductor. Se dejó en agitación, a temperatura constante hasta que la disolución cambio de un color amarillo claro a canela, indicando la formación de las NPs de Pt.



Figura 5. Cambio de color de la solución durante la síntesis de NPs de Pt.

Una vez obtenidas las NPs en suspensión coloidal se tomaron 10 ml en un vial y se refrigeraron para llevar a cabo la caracterización por espectrofotometría UV-Vis y STEM). Se agregaron 40 mg de carbón Vulcan XC-72R (CV) a la suspensión coloidal, manteniéndolas en agitación por 48 h.



Figura 6. Soporte de NPs Au@Pt_x, en carbón Vulcan XC-72R.

Las NPs soportadas en carbón Vulcan XC-72R (Au@Pt_x/C) y Pt/C, se filtraron utilizando una bomba de vacío y un matraz kitasato. Una vez obtenido el polvo catalizador en el papel filtro, se dejó secar aproximadamente 30 minutos en una estufa, a una T = 60 °C; ya seco, el catalizador en polvo se utilizó en la elaboración de una tinta catalítica, para modificar el electro de carbón vítreo.



Figura 7. Proceso de filtración de la suspensión de NPs sobre carbón VulcanXC-72R.

3.2 Caracterización de las NPs Au, Pt y Au@Pt_x con Espectrofotometría UV-Visible y Difracción de rayos X (DRX).

Para el análisis de UV-Vis se utilizó 2 ml de los catalizadores NPs de Au, Pt y Au@Pt_x. El equipo que se usó es el espectrofotómetro Lambda 35 UV-Vis de la marca Perkin Elmer.

Para la caracterización por DRX, los catalizadores NPs Au/C, Pt/C y Au@Pt_x/C se filtraron y se dejaron secar en una estufa a T= 60°C para obtener polvos, una vez secos se llevaron al equipo de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Bruker AXS Advance D8. Posteriormente, los patrones de difracción se analizaron con el fin de conocer la estructura cristalina de las muestras.

3.3 Obtención del tamaño y la morfología de las NPs con la técnica microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM).

El tamaño de las NPs y distribución de tamaños para cada catalizador se obtuvo mediante STEM en un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución, Marca Carl Zeiss, Modelo SUPRA 55VP., JEOL JEM 1200 EX MKI y software de análisis de imagen SoftImaging Systems Gmb H Analysis 3.0. Las muestras para STEM se prepararon agregando 20 µl del electrocatalizador en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro (malla 200), se permitió la evaporación completa del disolvente en aire, a temperatura ambiente, antes de introducirlos al microscopio.

3.4 Preparación del electrodo de trabajo

Para preparar la tinta catalítica en un vial se mezclaron 3 mg del catalizador Au@Pt_x/C con 200 µl de agua y 20 µl de la solución del monómero Nafion[®], esta

mezcla se colocó en ultrasonido por 20 minutos hasta la formación de una suspensión homogénea.

Con una micropipeta se tomaron 20 μl de tinta catalítica y se depositaron sobre la superficie del electrodo de trabajo (carbón vítreo, el cual es pulido a espejo previamente), después se introduce en la estufa a $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Se observó el electrodo negro opaco, lo que indicó que las NPs estaban impregnadas.



Figura 8. Electrodo de carbón vítreo modificado con la tinta catalítica.

3.3 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de $\text{Au@Pt}_x/\text{C}$ y Pt/C se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos, en un Potenciostato-Galvonostato AUTOLAB PGSTAT12; donde el electrodo de trabajo es el catalizador depositado previamente como capa fina sobre un electrodo de carbón vítreo. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (sat)) y una barra de grafito es el contra electrodo.

Para voltamperometría cíclica se trabajó en una ventana de potencial de 0.04 V a 1.20 V vs RHE a una velocidad de barrido de 0.05 Vs^{-1} , se utilizó como electrolito soporte una solución de 0.5 M de H_2SO_4 (como solución blanco), y 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH para estudiar la oxidación de metanol (como solución de trabajo).

Para determinar el área electroactiva real de los materiales catalizadores se empleó la técnica de adsorción-redisolución anódica. En esta técnica se adsorbe primeramente el CO con un pulso de potencial (0.2 mV vs RHE) para después determinar el área bajo la curva de un voltamperograma en la región de desorción del CO.

Por su parte, la técnica electroquímica de cronoamperometría se empleó para obtener los parámetros de densidad de carga ($Q \text{ [C/cm}^2\text{]}$) asociada, al imponer un potencial durante 300 segundos, en el intervalo de 0.44 a 1.20 V vs RHE.

Se empleó también la espectroscopía de impedancia electroquímica para obtener información de los procesos que ocurren en las etapas intermedias de la oxidación de metanol, sobre los catalizadores $\text{Au@Pt}_x/\text{C}$ y Pt/C . Aplicando distintos potenciales en el intervalo de 0.44 a 1.20 V vs RHE, la amplitud de la perturbación es de $\pm 10 \text{ mV}$ y el intervalo de frecuencias 10 mHz a 100 kHz.

El esquema general de la metodología se resume a continuación.

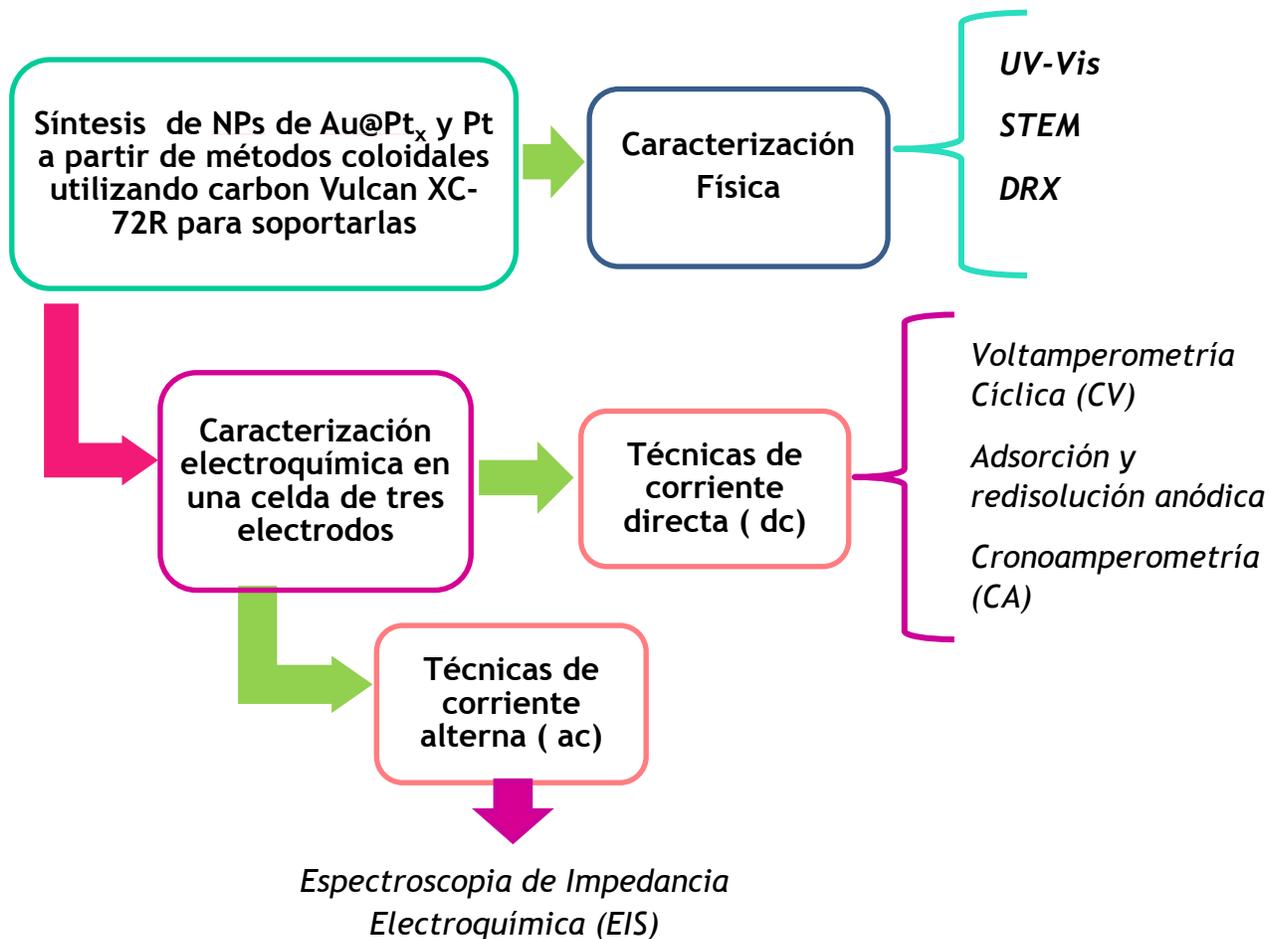


Figura 9. Esquema general de la metodología para el estudio de la MOR sobre NPs Au@Pt_x.

Capítulo 4. Discusión de Resultados

4.1 Caracterización Física

4.1.1 Resultados de DRX

La estructura cristalina de los catalizadores de NPs tipo *core-shell* fue analizada a través de la técnica de Difracción de Rayos X, en el intervalo de 2θ de $20-80^\circ$. En la Figura 10 se muestran los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores con diferentes cantidades de Pt, teniendo como punto de referencia los patrones de difracción obtenido para las NPs de oro y platino, (Figura 10 a) Au/C y 4.1 b)Pt/C), los cuales fueron comparados con los patrones de difracción de los ficheros JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de donde se obtuvo información relacionada con los planos y estructura cristalográfica de las nanopartículas sintetizadas.

En la Figura 10a aparecen los picos característicos de las NPs de Au/C en los ángulos $2\theta = 38.18^\circ, 44.39^\circ, 64.57^\circ, 77.54^\circ$, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente (JCPDS 04-0784), de un arreglo cúbico centrado en las caras. Los planos identificados se encuentran etiquetados en los patrones de difracción mostrados en la Figura 10. Por su parte, los picos característicos del Pt se muestran en la Figura 10b, en $2\theta = 39.30^\circ, 45.03^\circ, 66.87^\circ, 79.50^\circ$ asociados a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente (JCPDS 04-0802). De lo anterior se observa que los picos relacionados con las NPs de Pt se encuentran desplazados hacia la derecha respecto de los picos de las NPs de Au (línea gris continua en el caso del Au y línea gris punteada en el caso de Pt en las Figuras 10 a) y b).

Los picos de difracción en los catalizadores Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.5}/C, Au@Pt_{0.2}/C (figuras 10 c - e), se asemejan más al patrón de difracción del Au, por lo que se infiere que los átomos de platino (en el envoltorio) se depositan siguiendo la estructura FCC del núcleo de Au. El pico ancho en $2\theta = 24.59^\circ$, presente en todos los patrones de difracción corresponde al Carbon Vulcan XC-72R utilizado como material de soporte [40].

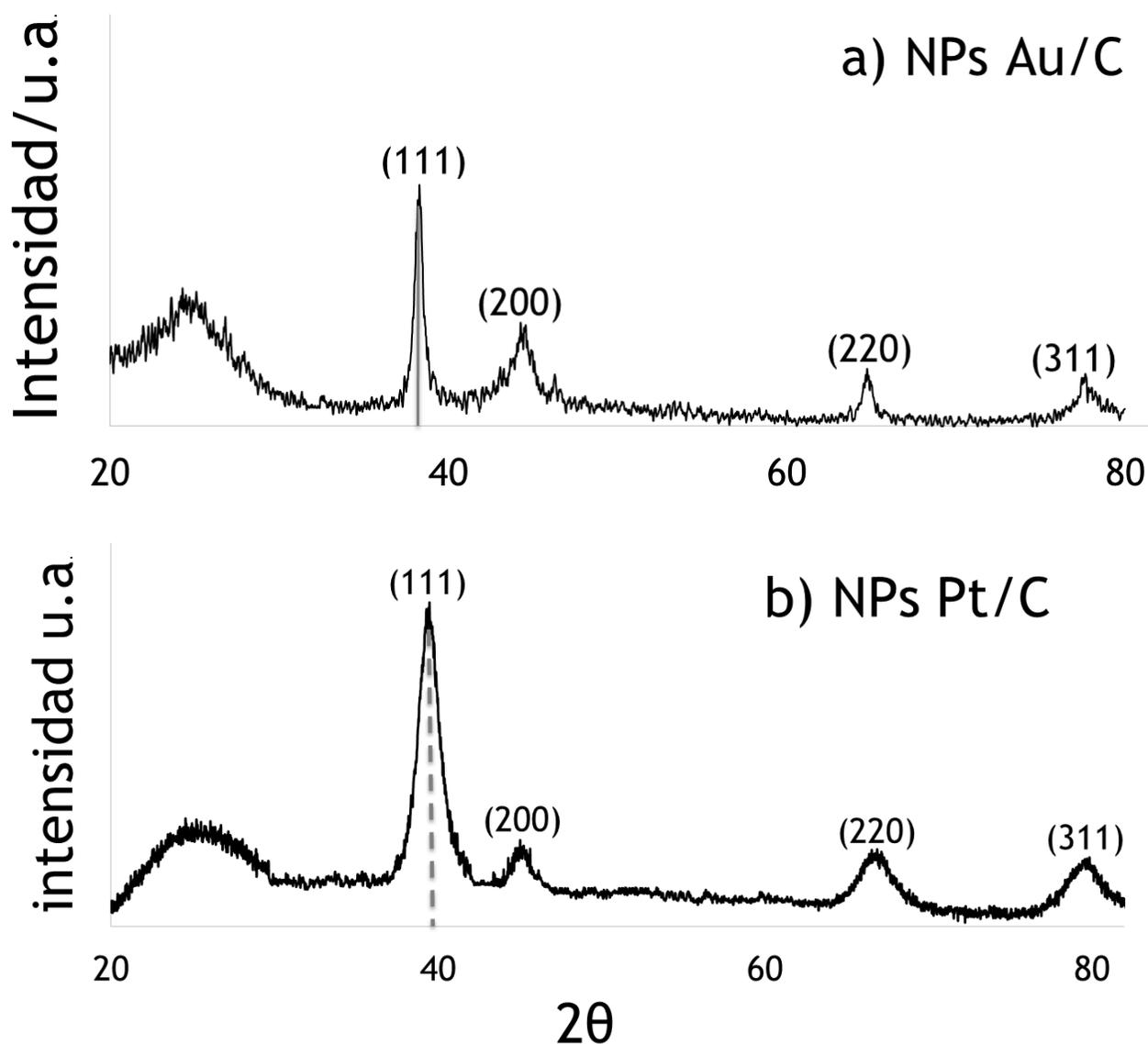


Figura 10. Patrones de Difracción de las NPs: a) Au/C, b) Pt/C.

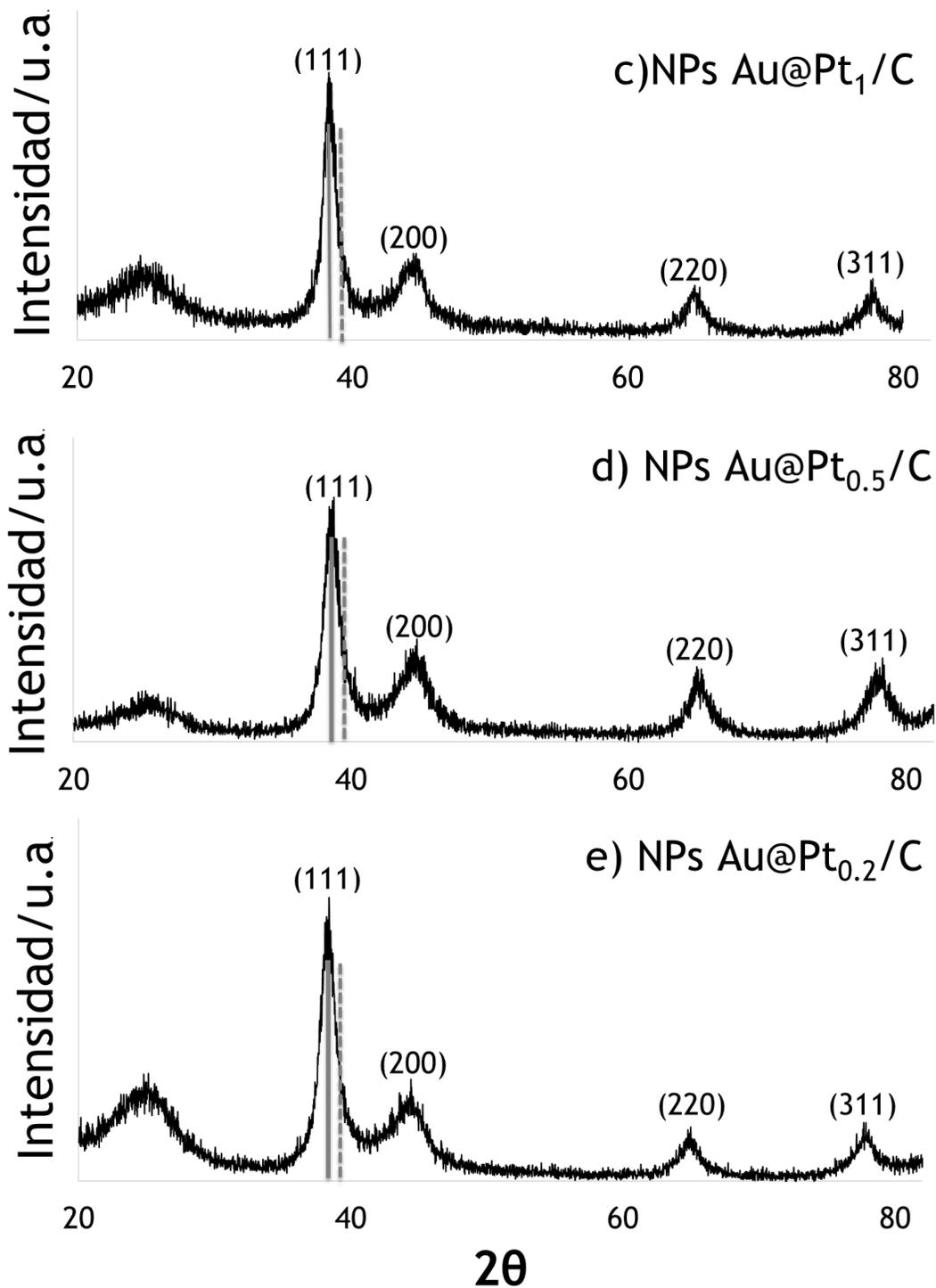


Figura 10. (Continuación). Patrones de Difracción de las NPs: c) Au@Pt₁/C, d) Au@Pt_{0.5}/C y e) Au@Pt_{0.2}/C.

4.1.2 Resultados de UV-vis

Las NPs sintetizadas en suspensión coloidal se analizaron por UV-Vis antes de ser soportadas en carbón Vulcan XC-72R, los espectros de absorbancia Uv-Vis se muestran en la Figura 11 y corresponden a las NPs de: a) Au, b)Pt c) Au@Pt₁, d)Au@Pt_{0.5}, y e)Au@Pt_{0.2}.

La figura 11 a) presenta el espectro obtenido para las NPs de Au coloidal, el cual presenta una banda de absorción del plasmón de oro en la región del visible, el pico de absorción del plasmón de oro se presenta en aproximadamente en 520 nm. Por su parte, los espectros correspondientes a las NPs Au@Pt₁, Au@Pt_{0.5} y Au@Pt_{0.2} (Figuras 11 c-e) muestran un desplazamiento del pico de absorbancia, que se ve desplazado a valores más positivos conforme se incrementa el contenido de Pt (Tabla 2), aun cuando las nanopartículas de Pt no presentan una banda de absorción (Figura 11 b), la absorbancia no muestra una tendencia con el aumento en el contenido de Pt. El desplazamiento puede deberse a las interacciones electrónicas entre el Au y el Pt en las estructuras del tipo *core-shell*, cuando el haz de luz incide sobre éstas.

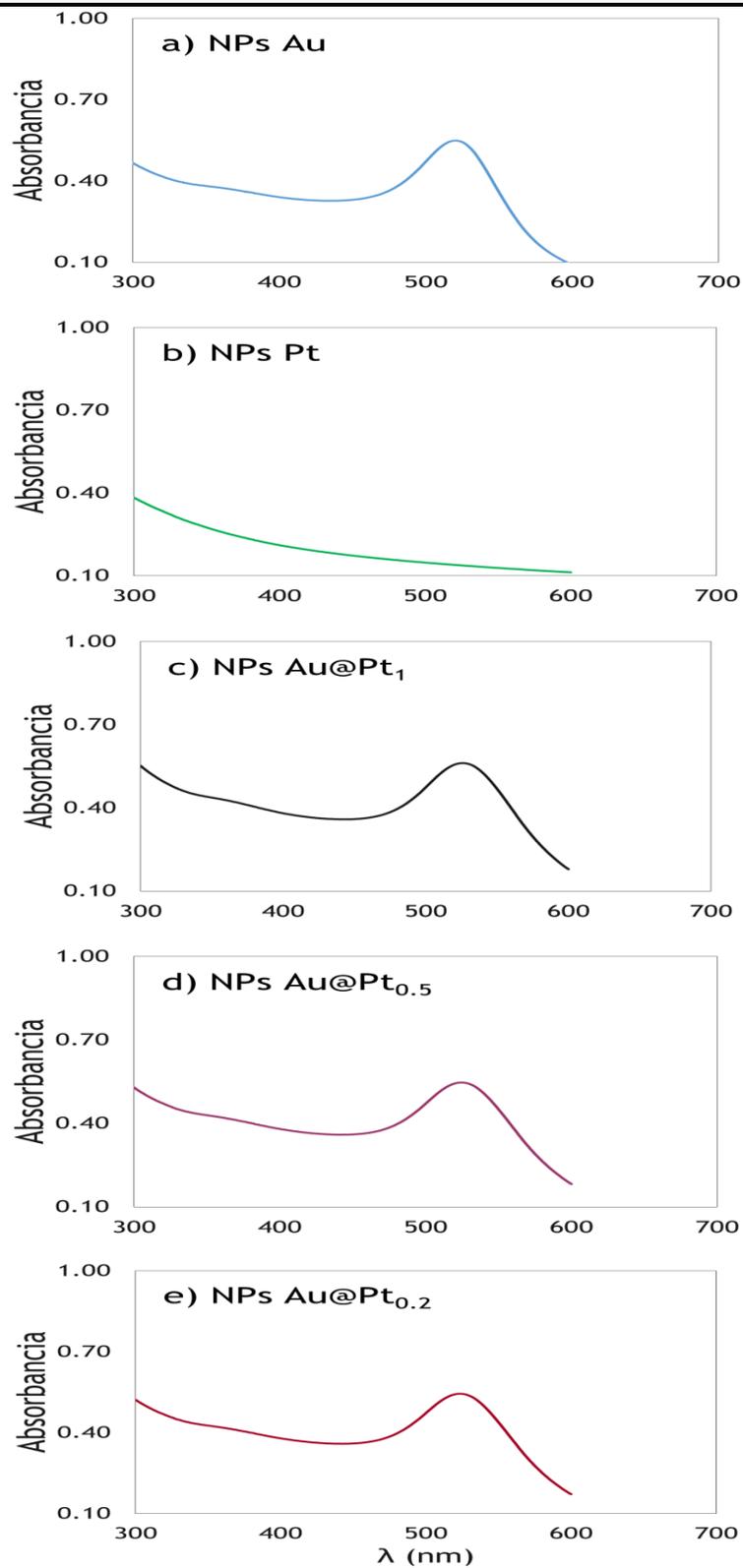


Figura 11. Espectros de absorción UV-Visible de las siguientes de las nanopartículas: a) Au, b) Pt, c) Au@Pt₁, d) Au@Pt_{0.5} y e) Au@Pt_{0.2}.

Tabla 2. Valores del pico absorbancia y longitud de onda obtenidos de los espectros de absorción UV-Visible de las NPs de Au, Au@Pt₁, Au@Pt_{0.5}, Au@Pt_{0.2}.

	λ (nm)	Absorbancia
NPs Au	520	0.55
NPs Au@Pt ₁ /C	526	0.56
NPs Au@Pt _{0.5} /C	524	0.55
NPs Au@Pt _{0.2} /C	523	0.54

4.1.3 Resultados de STEM

El empleo de STEM permitió analizar la morfología y obtener un valor aproximado del tamaño de las nanopartículas. Las micrografías de los nanomateriales sintetizados Au@Pt_x se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, con detector de STEM. Las Figuras 12 a-d muestran las micrografías correspondientes a las NPs a) Au, b) Pt, c) Au@Pt_1 , d) $\text{Au@Pt}_{0.5}$ y e) $\text{Au@Pt}_{0.5}$, en todos los casos se obtienen tamaños de partículas uniforme, además de ser partículas quasi-esféricas. La Figura 12a muestra las NPs Au, las cuales tienen un diámetro promedio de 13 nm; para las NPs de Pt (Figura 12 b) es 20 nm; mientras para las NPs de c) Au@Pt_1 , d) $\text{Au@Pt}_{0.5}$ y e) $\text{Au@Pt}_{0.2}$ son 15, 13 y 12 nm, respectivamente.

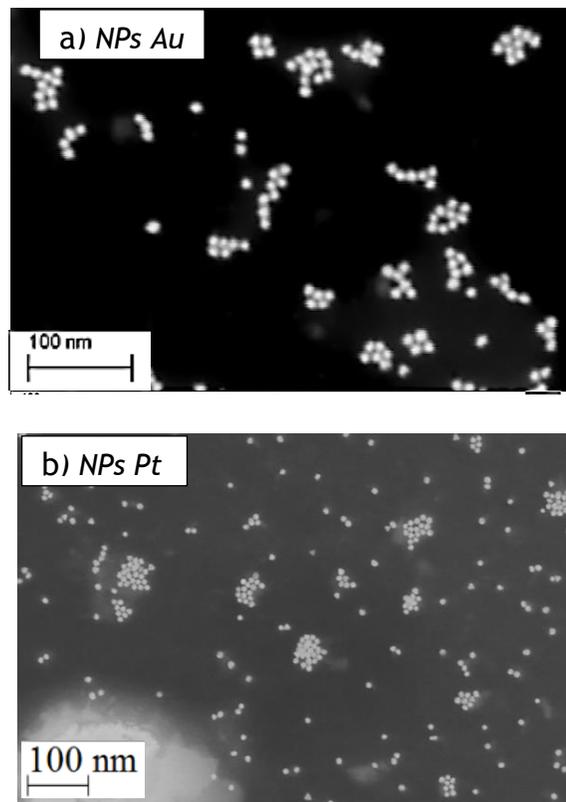


Figura 12. Imágenes de STEM de las NPs a) Au, b) Pt.

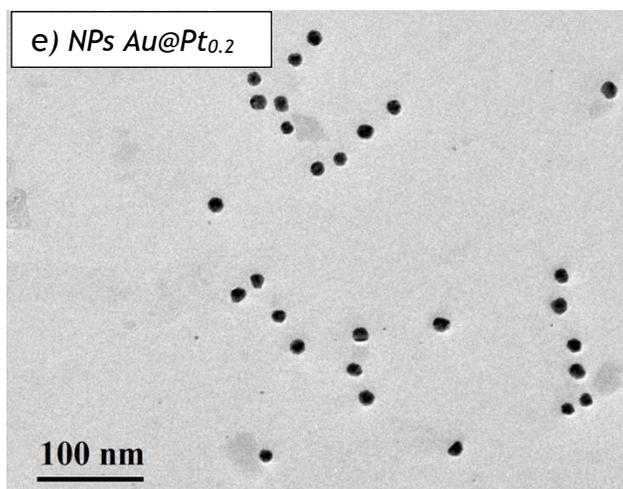
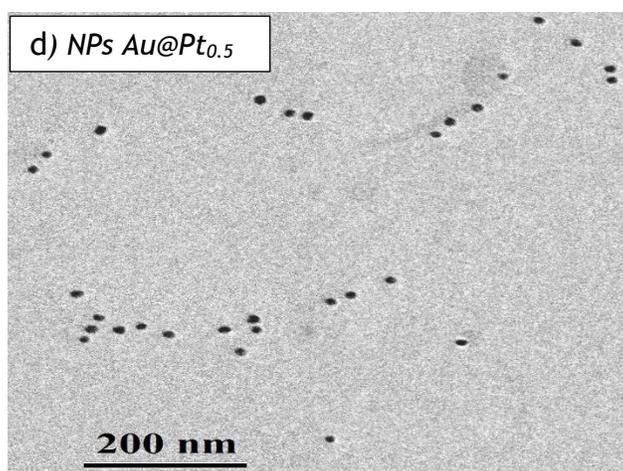
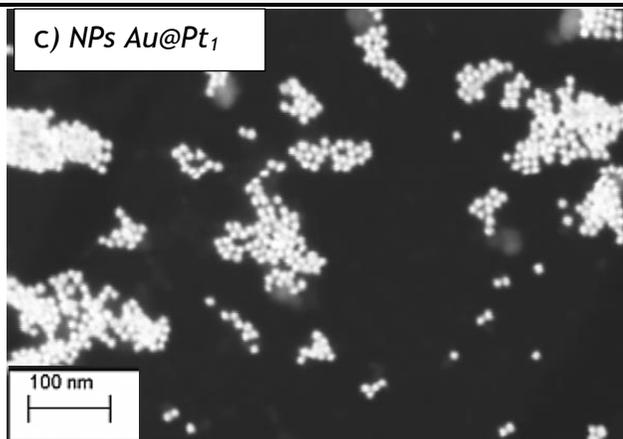


Figura 12. (Continuación) Imágenes de STEM de las NPs c) Au@Pt₁, d) Au@Pt_{0.5} y e) Au@Pt_{0.2}.

4.2 Caracterización electroquímica

4.2.1 Voltamperometría Cíclica, en el blanco

De manera previa a la caracterización electroquímica, el electrodo de trabajo se sometió a un proceso de limpieza electroquímica, mediante voltamperometría cíclica a través de 100 ciclos de limpieza en una solución 0.5 M H₂SO₄, a una velocidad de barrido de 0.20 Vs⁻¹, en una ventana de potencial de 0.04V a 1.20 V vs RHE, hasta lograr un voltamperograma sin cambios en la respuesta de corriente, los voltamperogramas correspondientes a cada uno de los catalizadores se muestran en la Figura 13.

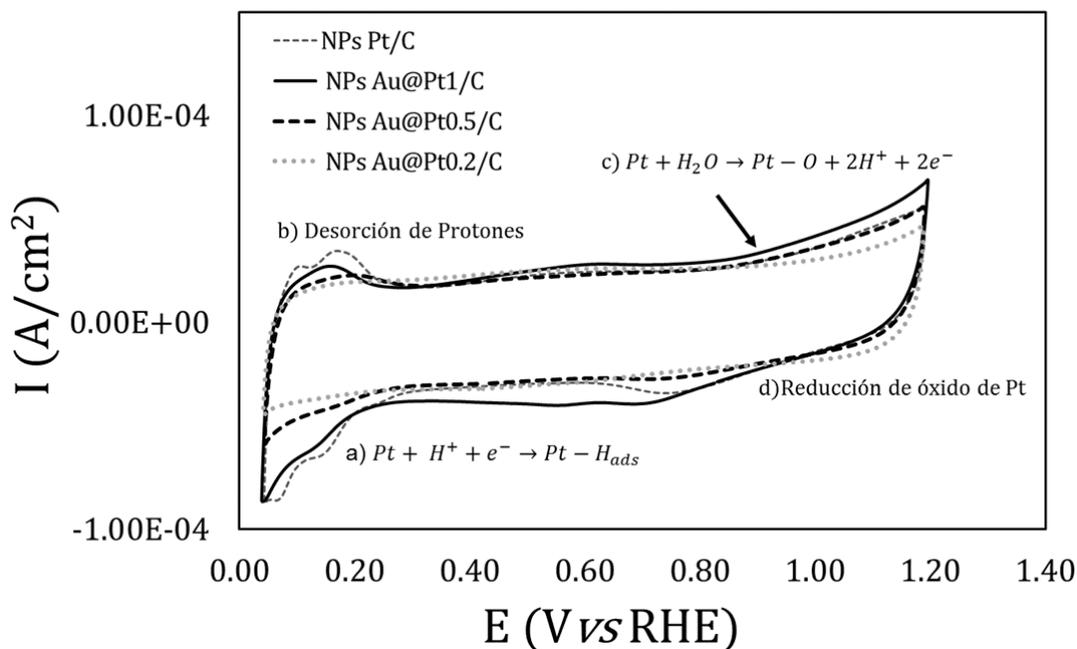


Figura 13. Voltamperogramas típicos del electrolito soporte (0.5 M H₂SO₄) en dirección anódica, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de (---)Pt/C, (—)Au@Pt₁/C, (- -)Au@Pt_{0.5}/C y (•••)Au@Pt_{0.2}/C; a)-d) muestran los diferentes procesos electroquímicos que ocurren como función del potencial, la velocidad de barrido es de 0.05Vs⁻¹. Que ciclo es??? Incluir oro

Los voltamperogramas en la Figura 13 muestran la respuesta en corriente de cada uno de los catalizadores en el medio ácido utilizado. En este punto, es apropiado mencionar que la voltamperometría cíclica es una técnica sensible a la superficie del catalizador, que sólo detecta la señal electroquímica de los átomos superficiales (Pt envolvente), no los que se encuentran en el interior de la partícula (Au núcleo), es por esta razón que los voltamperogramas en la Figura 13 son similares a la respuesta de un electrodo de Pt/C (línea discontinua gris ---) en medio ácido lo cual indica que los núcleos de oro han sido cubiertos por átomos de Pt.

En la Figura 13, la respuesta en corriente de los distintos catalizadores presenta los procesos característicos de un catalizador de Pt en un electrolito ácido (0.5 M H₂SO₄) los cuales son dependientes del potencial y se mencionan a continuación:

- a) adsorción de protones sobre los átomos de Pt en el intervalo de potencial de 0.30 a 0.04 V vs RHE.
- b) desorción de protones entre 0.04 y 0.30 V vs RHE
- c) oxidación de la superficie de platino a potenciales mayores de 0.80 V y
- d) el pico de reducción del óxido de platino entre 0.60 y 1.00 V vs RHE.REF

Cabe mencionar que los catalizadores del tipo Au@Pt_x/C muestran un comportamiento similar al mostrado por el Pt/C, posiblemente la diferencia más significativa entre los catalizadores de Pt/C, Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.5}/C y Au@Pt_{0.2}/C se aprecia en la zona de desorción de protones (Figura 14), en la cual el catalizador de Pt/C presenta dos picos de desorción, estos picos han sido asociados en la literatura a la desorción de protones en los planos cristalinos (100) y (111) del Pt [20]. En la Figura 14, los picos de desorción disminuyen conforme disminuye la cantidad de Pt en las estructuras tipo *core-shell*, la disminución de estos picos puede deberse al acomodo de los átomos de Pt sobre los estructura cristalina de Au que al tener un parámetro de red diferente al

del Pt la nanopartícula no cumple con las distancias adecuadas, provocando que los picos de desorción no puedan distinguirse (Figura 14).

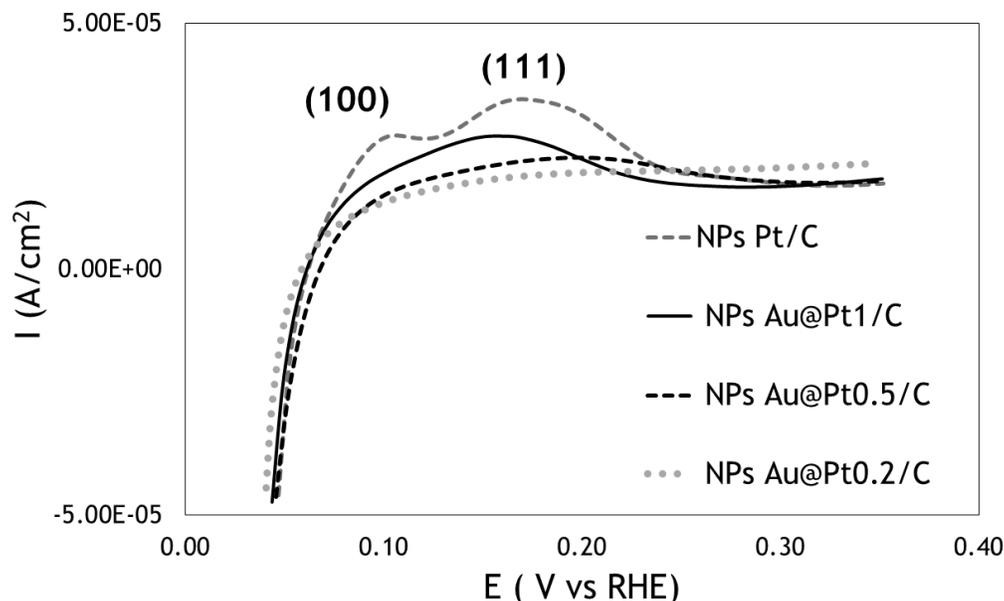


Figura 14. Zona de desorción de protones, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de (---) Pt/C, (—) Au@Pt₁/C, (- - -) Au@Pt_{0.5}/C y (•••) Au@Pt_{0.2}/C en electrolito soporte (0.5 M de H₂SO₄), velocidad de barrido de 0.05 Vs⁻¹.

4.2.2 Adsorción/Desorción de Monóxido de Carbono (CO)

Con el fin de obtener el área real de cada uno de los catalizadores se aplicó la técnica de adsorción y redisolución anódica de CO, el procedimiento se describe a continuación. Una vez limpio y activado el catalizador (descrito en la sección 4.2.1), se burbujeó CO en la disolución 0.5M H₂SO₄ durante 15 minutos aplicando un pulso de potencial de 0.20 V vs RHE al electrodo de trabajo, lo anterior se realizó con el fin de adsorber el CO sobre los átomos de platino de los catalizadores, pasado este tiempo se burbujea con N₂ por otros 15 minutos (para eliminar el CO de la solución) manteniendo el pulso de potencial de 0.20 V vs RHE (permitiendo que el CO ya adsorbido permanezca sobre la superficie de las NPs del catalizador). Una vez transcurrido este tiempo, se realiza una voltamperometría cíclica, primero en sentido negativo hasta

0.04 V vs RHE y después en sentido positivo hasta 1.2 V vs RHE, se realizan 2 ciclos, a una velocidad de 0.05 Vs^{-1} .

En la Figura 15 se muestran los voltamperogramas obtenidos de la desorción de CO, realizados para los catalizadores NPs de Pt/C (Fig 15a), Au@Pt₁/C (Fig 15b), Au@Pt_{0.5}/C (Fig 15c) y Au@Pt_{0.2}/C (Fig 15d). En todos los casos se observa que en el barrido en dirección catódica no se presentan picos relacionados con la adsorción de protones (línea continua —, ciclo 1), esto se debe a que la superficie del catalizador ha sido cubierta por el CO durante el pulso de potencial a 0.20 V vs RHE, por lo que no es posible la adsorción de protones. A un potencial de 0.04 V vs RHE se invirtió la dirección del barrido, en el barrido en sentido positivo no aparece el pico de desorción de protones, y se observa un pico de corriente anódica en aproximadamente 0.90 V vs RHE correspondiente a la desorción de CO (línea discontinua ---).

A un potencial de 1.20V vs RHE, la dirección del barrido se invirtió nuevamente; y en el intervalo de 0.30V - 0.04 V vs RHE se detectan nuevamente los picos asociados a la adsorción de protones (línea discontinua ---, ciclo 2), la adsorción -desorción de protones ahora es posible ya que el CO ha sido desorbido en el primer ciclo, por la misma razón tampoco se observa el pico asociado a la desorción de CO en el segundo ciclo. El valor de la carga de desorción de CO se calcula obteniendo la diferencia entre el ciclo 1 y el ciclo 2 en el intervalo de desorción de CO. El valor de la carga en cada caso está directamente relacionado con el área real de los catalizadores [33].

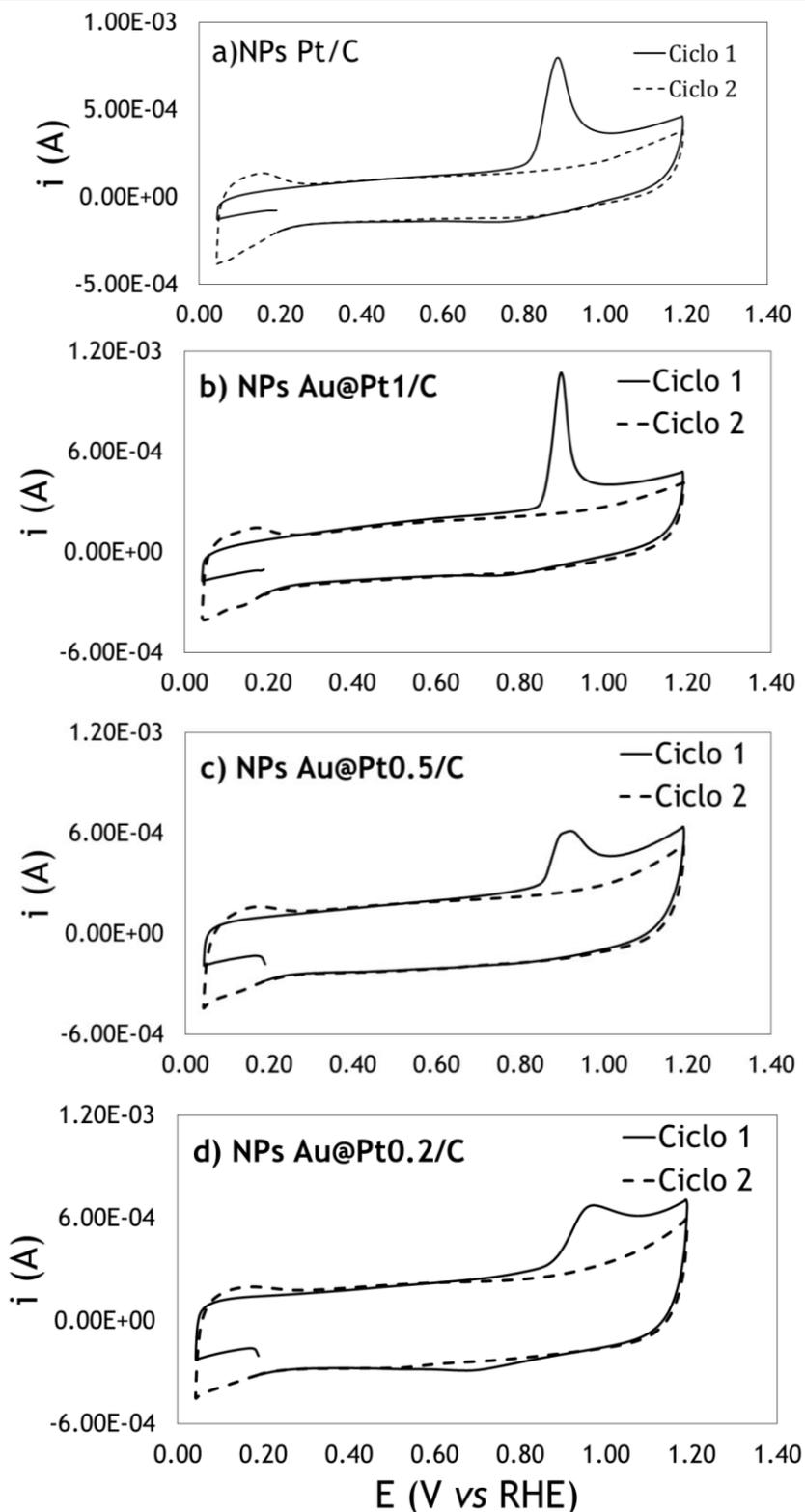


Figura 15. Voltamperograma típico de la desorción de CO, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs a) Pt/C, b) Au@Pt₁/C y c) Au@Pt_{0.5}/C d) Au@Pt_{0.2}/C en electrolito soporte (0.5 M de H₂SO₄), velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.

Con el valor de la carga de desorción de CO obtenido con la técnica de adsorción redisolución anódica y el valor asociado a la desorción de una monocapa de CO (= 420 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) [42] se calculó el área real de los catalizadores (el ciclo 1 menos el ciclo 2). El área real calculada para cada catalizador se utilizó para normalizar la corriente en los voltamperogramas y cronoamperogramas mostrados en este trabajo. Esto se hizo para cada uno de las pruebas realizadas.

4.2.3 Voltamperometría cíclica de Pt/C y Au@Pt_x/C en la oxidación de CH₃OH

Una vez obtenida el área real se evaluó la actividad catalítica de las NPs de Pt/C, Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.5}/C y Au@Pt_{0.2}/C. La oxidación de metanol (MOR) se estudió a través de VC en un intervalo de potencial de 0.04 a 1.20 V vs RHE, en una disolución 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, iniciando el barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) en dirección anódica.

En la Figura 16a se observa el comportamiento del catalizador NPs de Pt/C para la MOR (---) la corriente comienza a incrementarse aproximadamente a partir de los 0.40 V vs RHE, formando un pico anódico ancho entre 0.70 y 1.10 V vs RHE (Figura 16a) al máximo de la densidad de corriente se le denomina pico I, que generalmente se ha atribuido a la oxidación de las moléculas de metanol formando CO_{ads} como principal especie intermediaria [16, 18, 43], (cabe mencionar que a potenciales mayores de 0.8 V se comenzó a formar una capa de óxido de platino, como se mencionó en la sección 4.2.1).

Una vez alcanzado el potencial de 1.2 V la dirección del barrido de potencial se invirtió y durante el barrido de regreso se formó un segundo pico de oxidación (Figura 16a pico II), aproximadamente entre 0.90 a 0.40 V, en la literatura se ha informado que este pico se debe a la oxidación de las especies adsorbidas, así como de más moléculas de metanol, las cuales reaccionan en la superficie regenerada de Pt metálico, una vez de que el óxido que se había formado es ahora reducido, en potenciales cada vez menores [20].

Un comportamiento similar se observa en el resto de los catalizadores empleados excepto en el Au@Pt_{0.2}/C, Figura 16b. El valor del pico de oxidación (I y II) depende del catalizador empleado, la densidad de corriente máxima se obtiene con el catalizador Au@Pt₁/C.

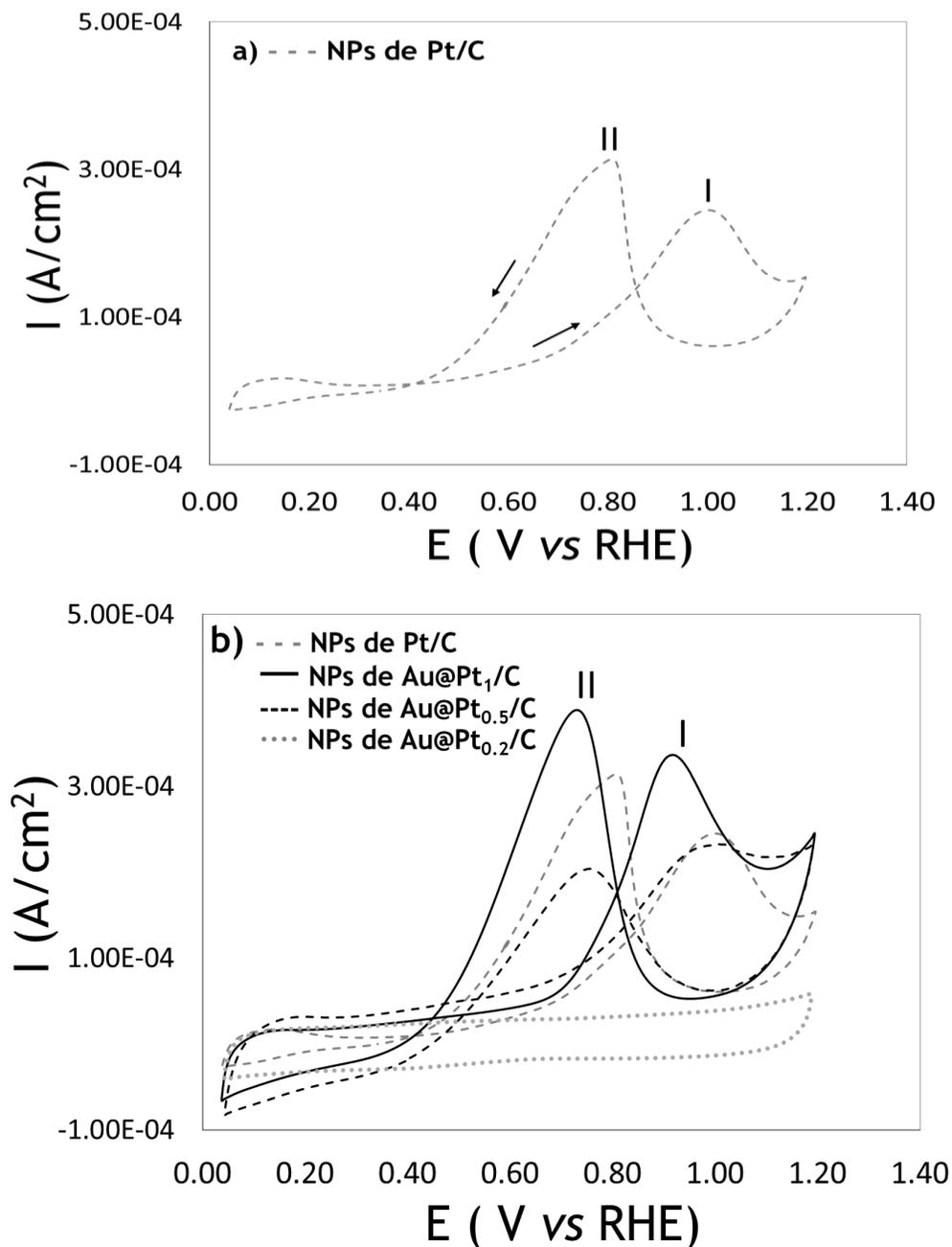


Figura 16. Curvas I vs E de la oxidación de metanol, en un electrodo de carbón vítreo modificado con a) (---) NPs Pt/C y b) (---) NPs Pt/C, (—) Au@Pt₁/C, (-.-) Au@Pt_{0.5}/C y (•••) Au@Pt_{0.2}/C en una disolución 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, velocidad de barrido de 0.05Vs⁻¹.

En el caso del $\text{Au@Pt}_{0.2}/\text{C}$ es notable observar que no presenta los picos característicos de la oxidación de metanol, debido posiblemente a que la pequeña cantidad de Pt en la envolvente se ve influenciada por el núcleo de Au (el Au no tiene propiedades catalíticas para la oxidación de metanol). Dado que el catalizador NPs $\text{Au@Pt}_{0.2}/\text{C}$ no presenta una buena actividad catalítica, este catalizador se descarta para los análisis posteriores.

En la Figura 4.16b las NPs $\text{Au@Pt}_1/\text{C}$ presentan una mayor actividad catalítica en comparación con los otros catalizadores, lo anterior puede deducirse al comparar las densidades de corrientes anódicas asociadas a la oxidación de metanol (picos I y II). El aumento de la actividad catalítica del $\text{Au@Pt}_1/\text{C}$ respecto del Pt/C puede deberse a la presencia de estructuras del tipo *core-shell*, en las cuales se ven influenciadas las propiedades superficiales del Pt modificadas por el núcleo de Au a diferencia de las NPs que sólo contienen Pt.

4.2.4 Respuesta electroquímica de los catalizadores Pt/C y Au@Pt_x a potenciales fijos en la región de la MOR

Con el fin de observar la respuesta electroquímica de los catalizadores Pt/C, Au@Pt₁/C y Au@Pt_{0.5}/C a diferentes potenciales de oxidación como función del tiempo, se llevaron a cabo experimentos utilizando la técnica de cronoamperometría. Los potenciales a los cuales se realizan las CA se encuentran en la zona de potencial donde se oxidan las moléculas de metanol (entre 0.44 y 1.20 V vs RHE). Las curvas I vs t de la MOR se obtuvieron para NPs de Pt/C (Figura 17), Au@Pt₁/C (Figura 18) y Au@Pt_{0.5}/C (Figura 19), en cada gráfica se muestran los valores de los potenciales aplicados durante 300 s. El catalizador Au@Pt_{0.2}/C no se analizó dado que no presentó una buena respuesta para la MOR.

Con fines de claridad, las gráficas de densidad de corriente vs tiempo se analizarán de acuerdo a su comportamiento, definiendo 3 regiones de potencial. En el caso del catalizador Pt/C (Figura 17a), se denomina como región 1 a la zona de potencial en donde la densidad de corriente se incrementa con el aumento del potencial aplicado (0.44 a 0.74 V vs RHE). Para potenciales entre 0.74 V a 1.04V vs RHE (Fig.17b), denominada región 2, la densidad de corriente disminuye y es mínima en 1.04V vs RHE. En la región 3, (1.04 V a 1.20 V vs RHE) la densidad de corriente vuelve a incrementar y es máxima en 1.2V vs RHE (Fig.17c).

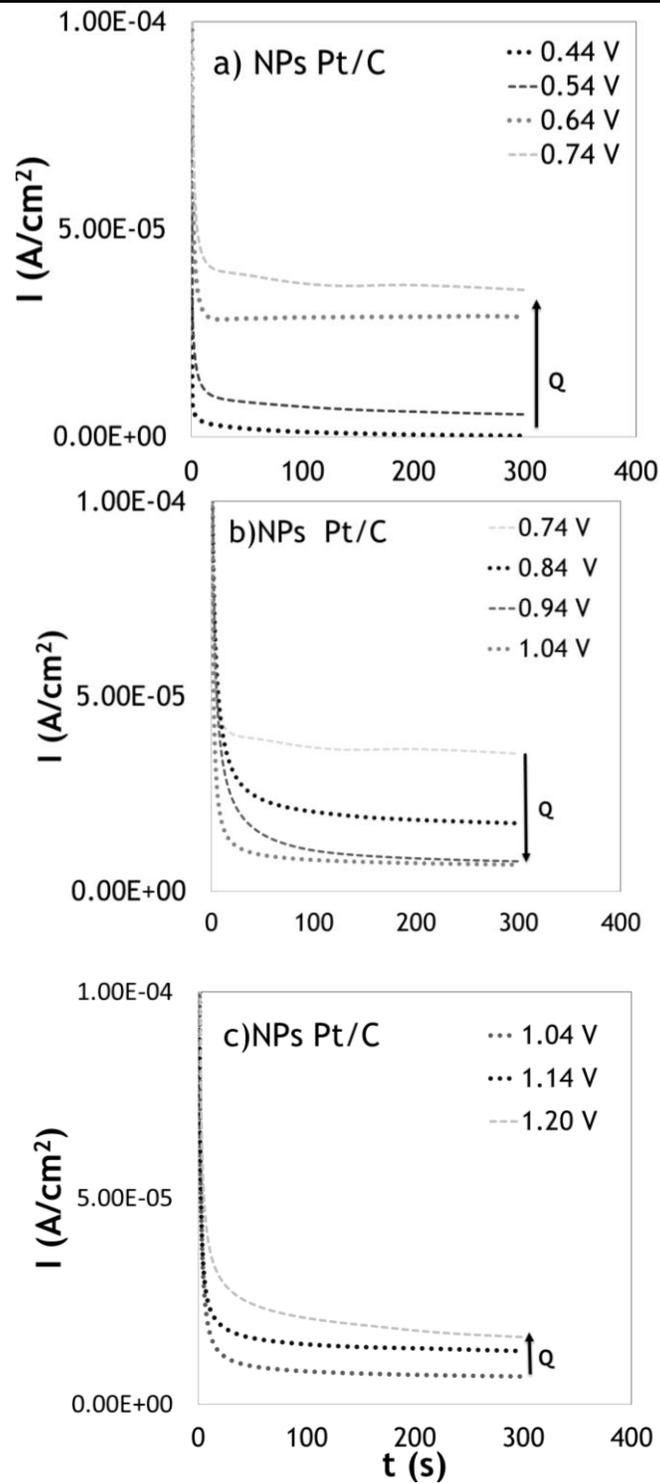


Figura 17. Comportamiento I vs t , a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt/C en $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, a) $0.44\text{-}0.74 \text{ V}$, b) $0.74\text{-}1.04 \text{ V}$, c) $1.04\text{-}1.20 \text{ V}$ vs RHE durante 300 s. Donde Q es a densidad de carga (C/cm^2).

Los catalizadores NPs Au@Pt₁/C y Au@Pt_{0.5} muestran un comportamiento similar en la respuesta de corriente, por lo que se analizarán considerando 3 regiones de potencial.

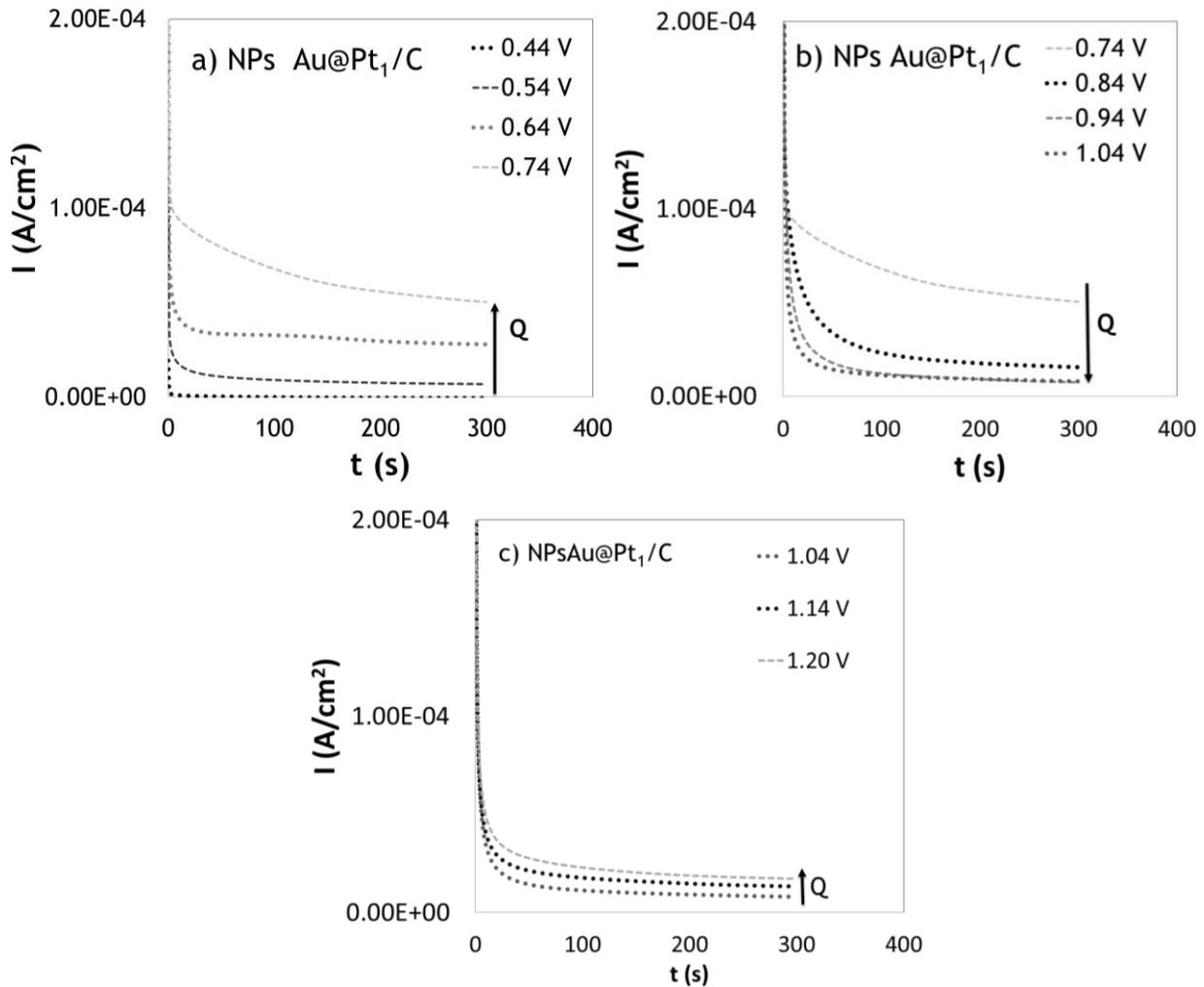


Figura 18. Comportamiento I vs t , a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt₁/C en 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, a) 0.44-0.74 V, b) 0.74-1.04 V, c) 1.04-1.20 V vs RHE durante 300 s. Donde Q es a densidad de carga (C/cm²).

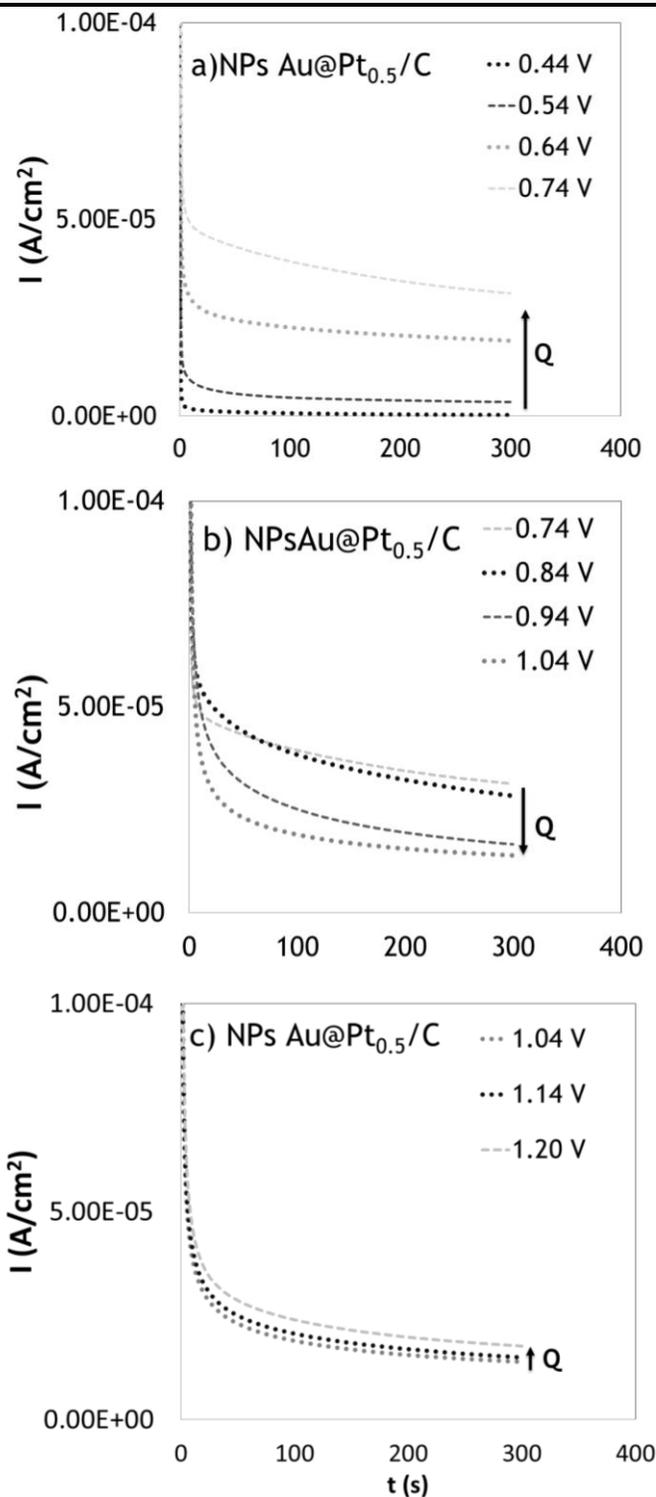


Figura 19. Comportamiento I vs t , a distintos potenciales vs RHE, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt_{0.5}/C en 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, a) 0.44-0.74 V, b) 0.74-1.04 V, c) 1.04-1.20 V vs RHE durante 300 s. Donde Q es a densidad de carga (C/cm²).

Para apreciar las variaciones de un catalizador con respecto de los otros en la Figura 20 se muestra el valor de densidad de la carga asociada al área bajo la curva de las gráficas I vs t de las Figuras 17 a 19. En la Figura 20 se muestra el valor de la densidad de carga de la MOR, sobre los catalizadores NPs Pt/C (círculos-línea negra) Au@Pt₁/C (triángulos-línea negra) y Au@Pt_{0.5}/C (cuadros-línea gris) respecto del potencial aplicado.

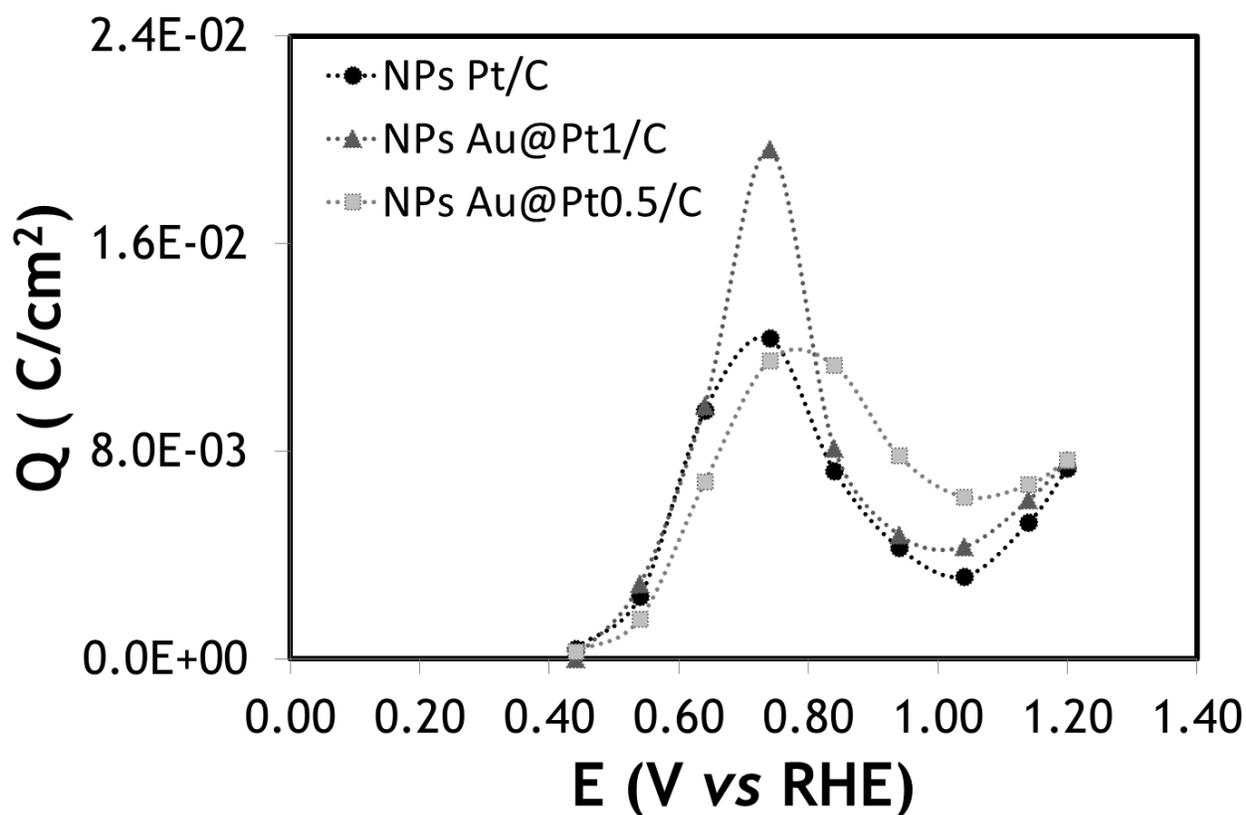


Figura 20. Comportamiento Q vs E en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt/C (círculos-línea negra) Au@Pt₁/C (triángulos-línea negra) y Au@Pt_{0.5}/C (cuadros-línea gris).

En la Figura 20 se observa que la densidad de carga (Q) depende del potencial aplicado, el valor de Q presenta un incremento en la región 1 (0.44 - 0.74 V vs RHE), una posterior disminución en la región 2 (0.74 - 1.04 V), y un aumento nuevamente en la región 3 (1.04 - 1.20 V).

En la región 1, el aumento de la densidad de carga con el incremento de potencial puede relacionarse con el incremento en la oxidación de las moléculas de metanol para formar CO_{ads} , de acuerdo a la ecuación 4. A potenciales mayores de 0.74 y hasta 1.04 V (región 2), el CO_{ads} impide la oxidación de más moléculas de metanol además de que en este mismo intervalo de potencial, los catalizadores de Pt comienzan a formar una capa de óxido que modifica la cinética de la MOR, la disminución de la densidad de carga en la región 2 puede estar relacionada con los dos últimos factores. En la región 3, de 1.04-1.20 V, el valor de potencial permite la oxidación del CO_{ads} para formar CO_2 , por lo que la densidad de carga vuelve a aumentar.

Cabe señalar que a un potencial de 0.74 V vs RHE el catalizador NPs Au@Pt₁/C genera un valor mayor de Q en comparación de los catalizadores NPs Pt/C y Au@Pt_{0.5}/C por lo tanto el catalizador Au@Pt₁/C presenta el mejor comportamiento electroquímico de todos los catalizadores analizados.

La comparación Pt/C y Au@Pt_{0.5}/C muestra que la Q al potencial de 0.74V vs RHE alcanza valores similares en cuanto a densidad de carga máxima (a pesar de que el Au@Pt_{0.5}/C contiene la mitad de átomos de Pt), no está normalizada la corriente? además el catalizador NPs Au@Pt_{0.5} después del punto más alto solo cae ligeramente mostrando una mayor densidad de carga después de los 0.84 V vs RHE en comparación con los catalizadores NPs Pt y Au@Pt₁/C. La mayor actividad de los catalizadores Au@Pt_x/C puede estar relacionada con la naturaleza del catalizador (NPs Au@Pt_x/C), donde los átomos de Pt en el envoltorio se ven influenciados por la presencia de los átomos de oro en el núcleo, disminuyendo la fuerza de la interacción CO-Pt (El CO se adsorbe fuertemente en Pt pero no se adsorbe en Au).

Debido a que la EIS permite separar distintas contribuciones electroquímicas que ocurren durante la MOR, se realizaron los experimentos EIS correspondientes aplicando los mismos potenciales a aquellos utilizados en la cronoamperometría.

4.2.5 Respuesta electroquímica de los catalizadores Pt/C y Au@Pt_x frente EIS en la región de oxidación de metanol

Para evaluar el comportamiento de las NPs Au@Pt_x frente a una técnica de corriente alterna se empleó la EIS, esta técnica permite tratar al sistema como una interfase electrificada y así diferenciar distintas contribuciones electroquímicas de los procesos que ocurren en la MOR como son: transferencia de carga, transporte de masa, capacitancia de la doble capa, difusión, reacciones multipasos, reacciones paralelas y adsorción, entre otros.

Los espectros de impedancia fueron obtenidos en el intervalo de 0.44 a 1.20 V vs RHE, en una disolución 1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄. Con el fin de mantener el estado estacionario del sistema, se realizó un barrido de potencial a 5 mVs⁻¹ iniciando en el OCP (en el intervalo de 0.30-0.40 V vs RHE) hasta el primer valor de potencial 0.44 V, en donde se obtuvo el primer espectro de impedancia (E=0.44V vs RHE), en el intervalo de frecuencias de 100kHz a 30mHz, la amplitud de perturbación fue de ±10 mV. Una vez concluida la adquisición de este primer espectro, se continuó inmediatamente el barrido de potencial de 0.44 a 0.54 V a 5 mVs⁻¹; en E= 0.54 V se realiza la adquisición del segundo espectro de impedancia. El procedimiento se continuó de esta manera, adquiriendo espectros EIS cada 100mV, hasta llegar a un potencial de 1.20 V, permitiendo en todos los espectros mantener en la medida de lo posible, la condición más cercana al estado estacionario. En las Figuras 21 a 23 se muestran los espectros de impedancia experimentales (en figuras), así como el correspondiente ajuste (líneas discontinuas) de las curvas, los ajustes se tratarán con más a detalle posteriormente.

En la Figura 21a se observan los espectros correspondientes a la oxidación de metanol sobre NPs de Pt/C, adquiridos en valores de potencial entre 0.44 V y 0.54V, los espectros presentan semicírculos distorsionados en el primer cuadrante, el diámetro de los semicírculos disminuye con el aumento de potencial; posteriormente en la Figura 21b, a un potencial de 0.64 V se forma un semicírculo que se extiende hasta el

cuarto cuadrante, entre 0.74 y 0.94 V las curvas de impedancia se extienden hasta el segundo cuadrante. Por último, entre 1.04 y 1.20 V vs RHE, los espectros se presentan nuevamente en el primer cuadrante, distinguiéndose la formación de dos semicírculos (uno en altas frecuencias y el otro en bajas frecuencias) cuyos diámetros disminuyen conforme se incrementa el potencial. Los espectros de impedancia de los catalizadores Au@Pt_x/C presentan un comportamiento similar como función del potencial.

Debido a la amplia variedad de formas de los espectros de impedancia durante la oxidación de metanol y con la finalidad de analizarlos, los espectros fueron organizados en tres regiones de potencial, el criterio para organizarlos se basa en la forma de la curva de impedancia, por ejemplo: en la Región I) los espectros presentan semicírculos donde el diámetro disminuye con el aumento de potencial (Figuras 21a, 22a y 23a). En la Región II, los espectros muestran un comportamiento inductivo (valores positivos de Z_{im}), o valores negativos de la componente real, Z_{re} (Figuras 21b, 22b y 23b). Finalmente en la Región III) los espectros de impedancia presentan dos semicírculos, uno en altas frecuencias y otro en bajas frecuencias, los diámetros disminuyen conforme se incrementa el valor de potencial (Figuras 21c, 22c y 23c). En la Tabla 3 se resume esta clasificación.

Tabla 3. Clasificación de las regiones de potencial para los catalizadores con respecto del potencial.

Catalizador	Región I	Región II	Región III
NPs Pt/C	0.44-0.54 V	0.64-0.94 V	1.04-1.20 V
NPs Au@Pt ₁ /C			
NPs Au@Pt _{0.5} /C			

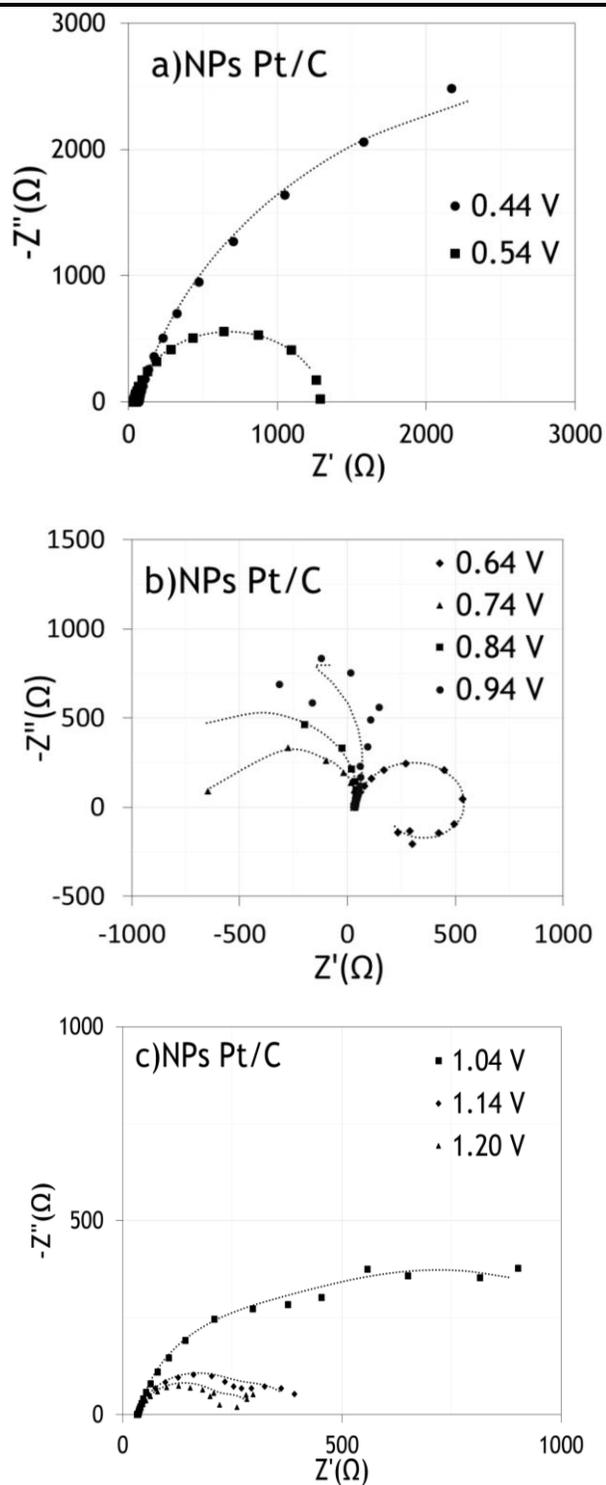


Figura 21. Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Pt a diferentes potenciales: a) 0.44-0.64 V; b) 0.74-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).

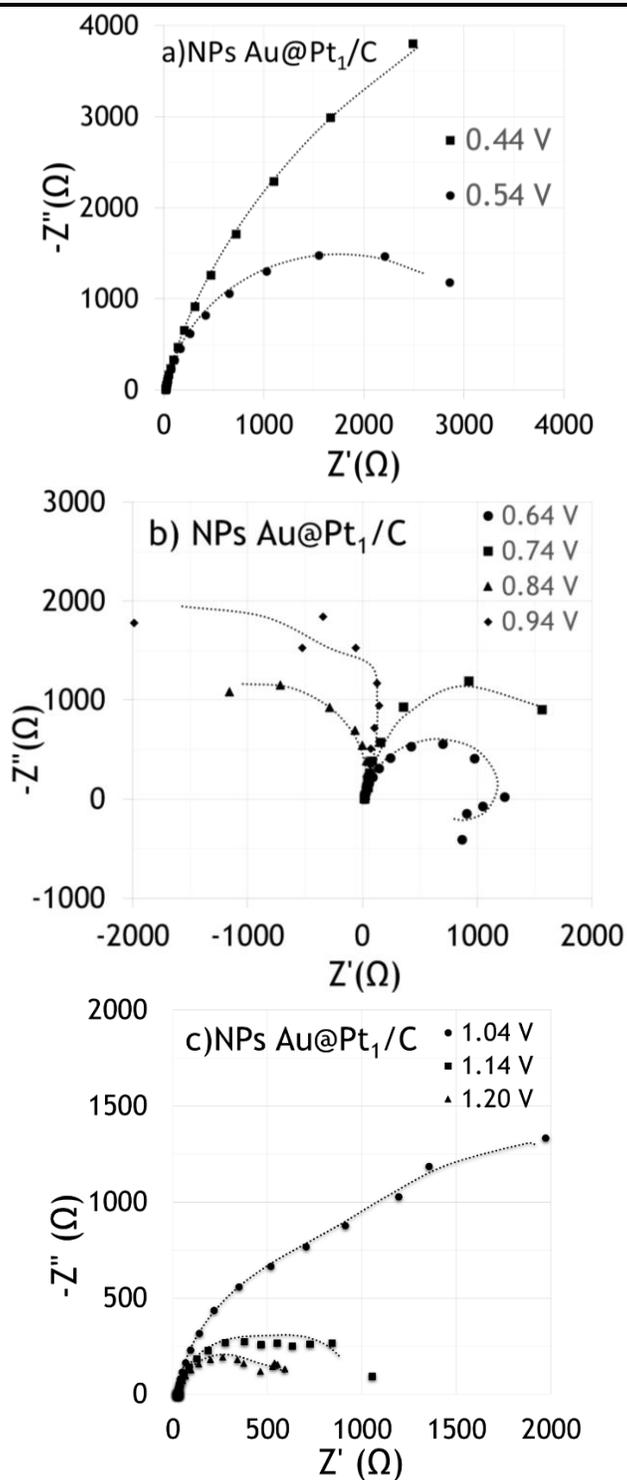


Figura 22. Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt₁/C a diferentes potenciales: a) 0.44-0.64 V; b) 0.74-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).

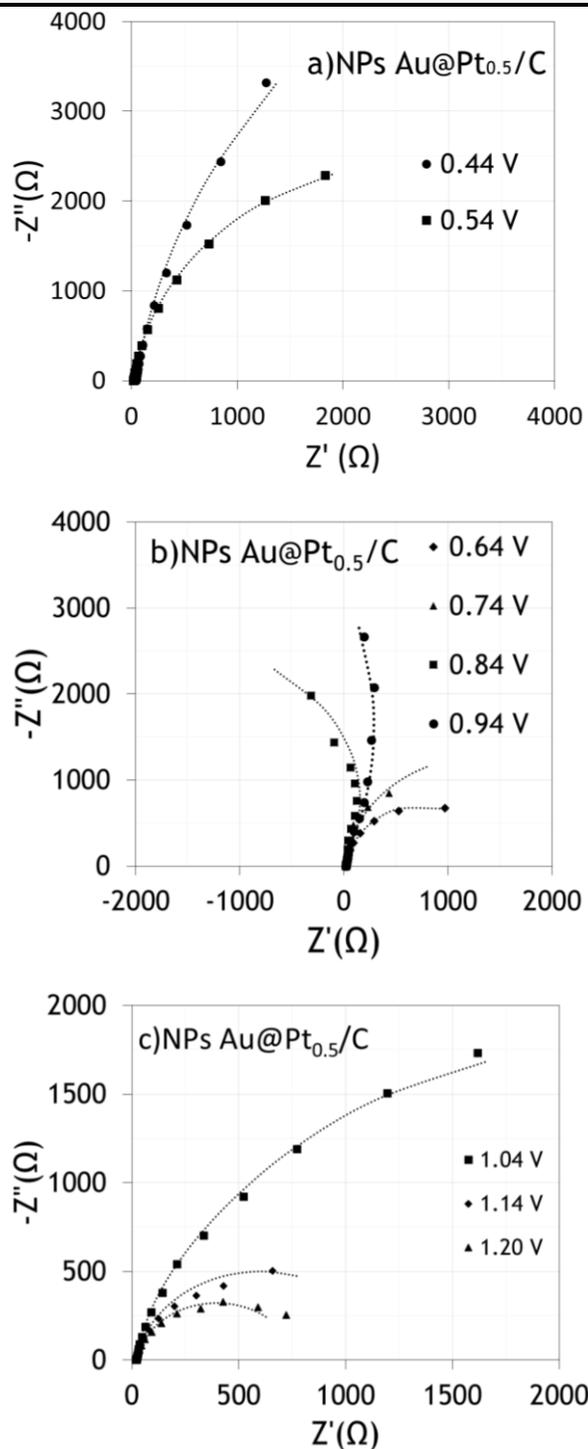
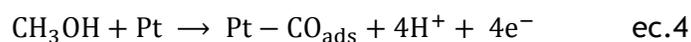


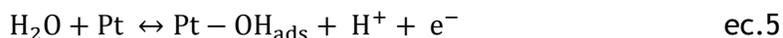
Figura 23. Espectros de impedancia de la oxidación de 1M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs de Au@Pt_{0.5}/C a diferentes potenciales: a) 0.44-0.64 V; b) 0.74-0.94 V; c) 1.04-1.20 V vs RHE (datos experimentales en figuras, espectros simulados en líneas discontinuas).

Por otro lado, es bien sabido que la forma de los espectros de impedancia está relacionada con el tipo de proceso electroquímico. En la Región I (0.44 a 0.54 V vs RHE) los espectros muestran un semicírculo distorsionado, el diámetro disminuye conforme se incrementa el potencial [18], este comportamiento puede asociarse a procesos electroquímicos activados por el potencial, diversos autores han reportado que en potenciales bajos (0.44 - 0.54V) ocurre la deshidrogenación de la molécula de metanol de acuerdo a la ecuación 4, la reacción de deshidrogenación se desplaza a la derecha conforme aumenta el potencial, por lo que la densidad de corriente aumenta [16, 18, 20, 44], también se ha informado que la pérdida de los primeros 4 electrones es muy rápida [16, 18], por lo que no se observa la presencia de semicírculos independientes, de esta manera los semicírculos distorsionados observados en la región 1, de las Figuras 21a, 22a y 23a, pueden asociarse con el proceso de formación de CO_{ads} (ecuación 4), en esta región no es posible identificar la presencia de alguna otra especie intermediaria de manera determinante, lo anterior puede deberse a que las especies formadas son muy reactivas (no generan semicírculos en la región de frecuencias analizadas), como por ejemplo: las especies radicales precursoras del CO_{ads} .



A potenciales mayores, en la Región II, entre 0.64 y 0.94 V vs RHE (Figuras 21b, 22b y 23b), los espectros presentan Z_{im} positivas (comportamiento inductivo) o valores de resistencia negativos (Z_{re} negativos). El comportamiento inductivo aparece en bajas frecuencias, en el cuarto cuadrante, I-Ming [15] indica que este comportamiento se debe a procesos de relajación de especies adsorbidas, por ejemplo: CO_{ads} , OH_{ads} .

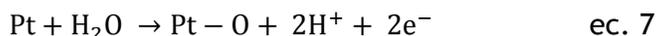
Por otro lado, Markovic y otros [45] han considerado que la formación de OH_{ads} a partir de agua, se produce sobre los electrodos de Pt, en el intervalo de potencial de $0.60 \text{ V} < E < 0.90 \text{ V}$ vs RHE (ecuación 5).



Una vez generados los OH_{ads} pueden combinarse con el CO_{ads} para formar CO_2 [18, 24, 44], de acuerdo con la ecuación 6. El CO_2 se desprende como gas, liberando sitios donde puede llevarse a cabo la oxidación de más moléculas de metanol [18, 46, 47].



También, en la región II, se inicia la oxidación de Pt (ec.7) observada en los voltamperogramas realizados en el electrolito soporte (Fig.16), la oxidación del Pt (ecuación 7) se produce en potenciales mayores a 0.80 V en los catalizadores de Pt/C y $\text{Au@Pt}_x/\text{C}$.



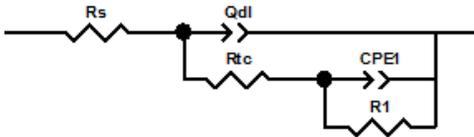
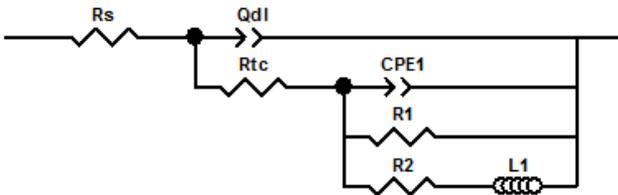
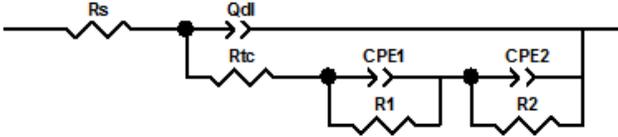
En esta región el mecanismo de formación de CO_2 puede darse ya sea por la combinación de CO_{ads} y OH_{ads} o CO_{ads} y PtO (reacción 6 y 8, respectivamente) [43].



A potenciales altos (Región III), la superficie oxidada del catalizador se ha extendido, en esta región los espectros muestran al menos dos bucles EIS, asociados a la oxidación de las moléculas de metanol a CO_{ads} y CO_{ads} a CO_2 , el diámetro de los semicírculos disminuye conforme aumenta el potencial.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los procesos que ocurren en la MOR en los distintos catalizadores, los espectros de las Figuras 21 a 23 fueron modelados con los circuitos eléctricos (Tabla 4)[16, 20], los cuales son diferentes para cada región de potencial.

Tabla 4. Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para modelar los espectros de impedancia en las diferentes regiones de potencial.

<i>Potencial vs RHE</i>	<i>Circuito</i>
<i>a) Región I</i>	
<i>b) Región II</i>	
<i>c) Región III</i>	

Donde: R_s (resistencia de la solución), R_{tc} (resistencia de transferencia carga asociada a la pérdida de $4e^-$ del CH_3OH para formar CO_{ads} [5, 6]), Q_{dl} está asociado al valor de la capacitancia de la doble capa, R_1 y R_2 asociadas a la resistencia de transferencia de carga de la oxidación de CO_{ads} a CO_2 (ec.6) y la formación de especies OH_{ads} a partir de H_2O (ec.5) respectivamente, L_1 es el elemento inductor asociado a la adsorción y desorción de especies, CPE_1 y CPE_2 aparecen en paralelo combinadas con R_1 y R_2 , donde estas capacitancias están en función de los procesos de transferencia de carga, así como en los procesos de oxidación desorción de intermediarios. Con el fin de obtener ajustes satisfactorios, en lugar de capacitores ideales se utilizaron elementos de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés); el valor de la impedancia de un CPE está dado por $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^n$, donde Q es el valor de la capacitancia si n es cercano a 1.

Los espectros de impedancia en las Figuras 21 a la 23 fueron modelados con los circuitos eléctricos de la Tabla 4, los valores obtenidos para cada ajuste (a través del programa Zview™) se reportan en las Tablas 5 a 7 y fueron normalizados con el área real (obtenida en la sección 4.2.2) de cada uno de los catalizadores. Los espectros simulados se muestran en las figuras 21 a la 23 en líneas discontinuas.

Tabla 5. Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Pt/C. En todos los casos R_s se considera constante $182 \Omega \cdot \text{cm}^2$

*	E (V)	Q_{dl} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_1}$)	n_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_2}$)	n_2	L_1 (H)
I	0.44	1.63E-04	1.0	206.54	8.93E-05	0.7	90021				
	0.54	3.53E-05	1.0	3.90	2.06E-04	0.9	27071				
II	0.64	5.43E-05	0.9	23.38	1.78E-04	0.9	10587	1.2E+03			98152.4
	0.74	2.05E-04	0.8	46.76	6.41E-05	1.0	-4793	5.5E+03			7226.3
	0.84	2.22E-04	0.8	28.58	4.00E-05	1.0	-9976	2.7E+00			119858.7
III	0.94	3.06E-05	0.9	19.49	2.15E-04	0.8	27812	1.6E+00	1.75E-04	1.0	
	1.04	1.16E-04	1.0	25.98	2.27E-04	0.7	13627	1.0E+03	6.77E-05	1.0	
	1.14	1.90E-05	1.0	10.39	1.05E-03	0.7	3066	1.9E+03	2.84E-04	1.0	
	1.19	3.05E-05	1.0	15.59	5.97E-04	0.8	1078	2.1E+03	3.33E-04	1.0	

*I, II y III indican Región I, Región II y Región III.

Tabla 6. Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Au@Pt₁/C. En todos los casos R_s se considera constante 126 Ω•cm²

*	E (V)	Q _{dl} (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ)	n	R _{tc} (Ω•cm ²)	CPE ₁ (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ¹)	n ₁	R ₁ (Ω•cm ²)	R ₂ (Ω•cm ²)	CPE ₂ (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ²)	n ₂	L ₁ (H)
I	0.44	1.57E-04	1.0	53.12	1.44E-04	0.7	98159				
	0.54	4.49E-05	1.0	5.31	2.42E-04	0.9	23154				
II	0.64	4.53E-05	1.0	9.30	2.20E-04	0.9	8625	2.9E+03			98697.0
	0.74	3.77E-05	1.0	9.96	2.09E-04	0.9	13917	2.0E+02			128284.8
	0.84	3.04E-05	0.9	10.62	2.11E-04	0.9	-13904	3.9E-04			131897.0
	0.94	3.73E-05	0.9	1.33	2.68E-04	0.8	-28021	5.5E-04			895337.60
III	1.04	3.55E-05	1.0	9.30	2.73E-04	0.9	7118	1.5E+04	1.30E-03	1.0	
	1.14	3.37E-06	1.0	7.30	7.70E-04	0.8	4701	1.8E+03	4.17E-04	1.0	
	1.19	1.66E-06	1.0	10.62	1.24E-03	0.7	2570	1.7E+03	3.83E-04	1.0	

*I, II y III indican Región I, Región II y Región III.

Tabla 7. Valores obtenidos a través del ajuste con circuitos equivalentes para NPs Au@Pt_{0.5}/C. En todos los casos R_s se considera constante 79 Ω•cm²

*	E (V)	CPE ₁ (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ¹)	n ₁	R _{tc} (Ω•cm ²)	CPE ₂ (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ²)	n ₂	R ₁ (Ω•cm ²)	R ₂ (Ω•cm ²)	CPE ₃ (Ω ⁻¹ cm ⁻² •s ⁻ⁿ³)	n ₃	L ₁ (H)
I	0.44	5.78E-07	0.9	102.74	7.17E-04	0.9	65595				
	0.54	1.00E-04	0.8	17.34	6.20E-04	0.9	25965				
II	0.64	4.83E-05	0.9	15.31	6.61E-04	0.9	8116	2.2E+03			75271.1
	0.74	1.13E-05	0.9	15.27	7.69E-04	1.0	-4717	3.6E+03			3917.2
	0.84	4.89E-06	0.9	17.44	1.01E-03	0.8	-1129	1.2E+03			484.7
	0.94	5.04E-06	0.9	17.49	9.10E-04	0.8	-1929	2.0E+03			972.29
III	1.04	1.87E-05	0.9	15.85	2.82E-03	1.0	1207	1.9E+04	9.04E-04	0.9	
	1.14	3.17E-06	0.6	16.61	7.39E-04	0.9	5445	7.8E+00	2.48E-04	0.9	
	1.19	1.09E-05	0.9	16.46	5.85E-03	0.9	442	3.1E+03	8.65E-04	0.9	

*I, II y III indican Región I, Región II y Región III.

Los resultados reportados en las Tablas 5, 6 y 7 (NPs Pt/C, Au@Pt₁/C y Au@Pt_{0.5}/C, respectivamente) muestran datos cuantitativos asociados a los procesos que ocurren durante la MOR.

Como se mencionó anteriormente, los espectros de impedancia se organizaron en tres regiones de potencial de acuerdo con su forma. Región I) el aumento del potencial da como resultado la disminución del diámetro del semicírculo, Región II) los espectros muestran un comportamiento inductivo o valores negativos de Z_{re} y la Región III) los espectros de impedancia presentan dos semicírculos uno en altas frecuencias y otro en bajas frecuencias. La descripción física de los CPE's es un fenómeno complejo asociado a las contribuciones capacitivas de los procesos de adsorción- desorción de especies intermediarias, REF sin embargo, aún son necesarias más investigaciones para clarificar el significado de los CPE's.

En la literatura el comportamiento inductivo de los espectros de impedancia en la MOR ha sido atribuido a la relajación de la descarga de las especies CO_{ads} y OH_{ads} [46, 47]. Debido a que R_{tc}, R₁ y R₂ se encuentran asociadas a los procesos de transferencia de carga del proceso de oxidación de la MOR, estos serán analizados más a detalle.

Con el fin de observar el comportamiento global de las resistencias R_{tc}, R₁ y R₂ con el potencial en los diferentes catalizadores, se realizaron las gráficas de las Figuras 24 y 25. En la Figura 24, R_{tc} (asociada al proceso de deshidrogenación, ec.4) presenta una dependencia con el potencial, el comportamiento de R_{tc} es similar en los catalizadores analizados: NPs Pt/C, Au@Pt₁/C y Au@Pt_{0.5}/C.



A un potencial de 0.44 V vs RHE, R_{tc} tiene un valor máximo el cual disminuye con el aumento de potencial a 0.54 V, este comportamiento corresponde a la activación de la MOR, para potenciales mayores de 0.64 V la R_{tc} muestra bajos valores de resistencia (entre 2-50 Ωcm²) en comparación con los mostrados por R₁ y R₂, los bajos valores (de 2 a 3 órdenes de magnitud) indican la facilidad del metanol para deshidrogenarse y

formar CO_{ads} . El proceso de deshidrogenación es un proceso activado por el potencial y es congruente con el aumento de corriente en las curvas i vs E (Figura 16).

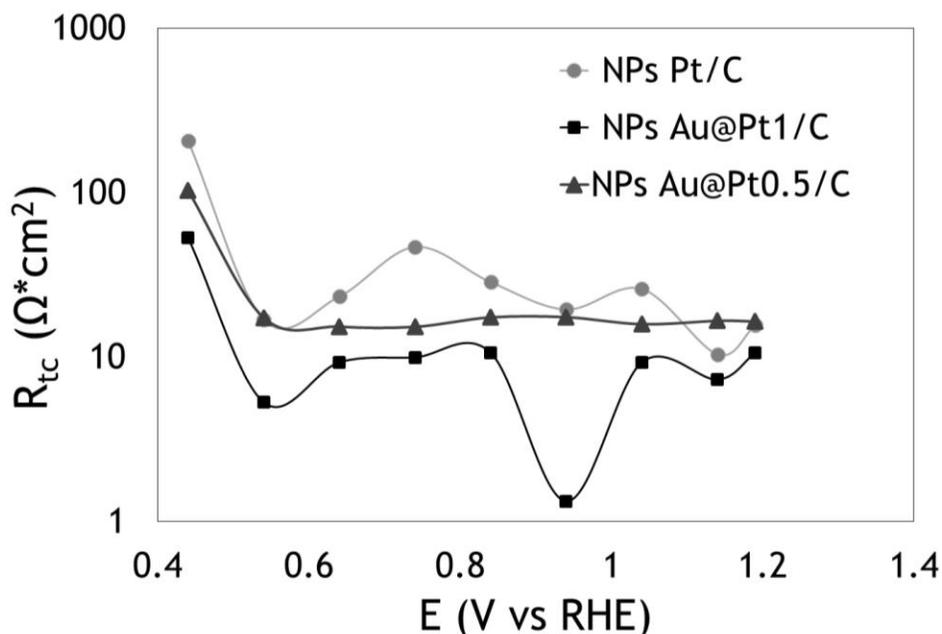
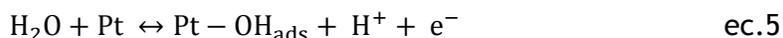


Figura 24. Comparativo del valor de R_{tc} a distintos potenciales, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs Pt/C (línea-círculos grises), Au@Pt₁/C (línea-cuadros negros), Au@Pt_{0.5}/C (línea-triángulos negros).

La comparación de los valores de R_{tc} de los catalizadores NPs Pt/C, Au@Pt₁/C y Au@Pt_{0.5}/C claramente muestra que el proceso de deshidrogenación en la oxidación de metanol se produce más fácilmente en el Au@Pt₁/C dado que tiene los valores más bajos de R_{tc} , por lo que este resulta ser mejor catalizador que el Pt/C y Au@Pt_{0.5}/C. Es claro también que el catalizador Au@Pt_{0.5}/C muestra una mayor actividad catalítica que el Pt/C, esta tendencia se asocia al contenido de Pt en cada uno de los catalizadores, favoreciendo la relación 1:1 del catalizador Au@Pt₁/C.

En las Figuras 25 a) y b) se muestra el comportamiento de R_1 y R_2 asociadas a la resistencia de transferencia de carga de la oxidación de CO_{ads} a CO_2 (ec.6) y la formación de especies OH_{ads} a partir de H_2O (ec.5) respectivamente.



El comportamiento de R_1 está fuertemente ligado al comportamiento de R_2 . En la Región I, el circuito eléctrico asociado sólo contiene a R_{tc} y R_1 (asociados a la deshidrogenación de metanol y oxidación de CO_{ads} a CO_2 , respectivamente), esto se debe a que para potenciales menores de 0.60V vs RHE la producción de OH_{ads} es muy baja (la reacción casi no ocurre [45]) y por lo tanto R_2 no aparece en el circuito de la región I (Tabla 4).

Con el aumento de potencial (Región II) la R_1 disminuye significativamente presentando valores incluso negativos, la disminución se debe al incremento de la especie OH_{ads} (ec. 5) que favorece la oxidación de CO_{ads} a CO_2 (ec. 6) [16-18, 20, 24], esto causa la liberación de sitios en el catalizador de Pt, para la oxidación de más moléculas de metanol [16, 18, 20]. En la región III, la R_1 aumenta debido a que en este intervalo de potencial la reacción de oxidación de CO_{ads} se produce sobre la superficie oxidada de los catalizadores de Pt/C y Au@Pt_x/C.

Por su parte, la R_2 asociada a la formación de OH_{ads} a partir de H_2O (ec. 5) es despreciable en la región I, por lo que no se incluye en el circuito correspondiente como ya se explicó, R_2 disminuye con el aumento de potencial en la Región II, es decir se favorece con el aumento de potencial, sin embargo al aumentar el valor de potencial (Región III) el valor de R_2 aumenta disminuyendo la generación de OH_{ads} , este comportamiento es congruente con el reportado por Markovic y otros [45] indicando que la formación de OH_{ads} a partir de agua, se produce en el intervalo de

potencial de $0.60 \text{ V} < E < 0.90 \text{ V}$ vs RHE en electrodos de Pt. A potenciales mayores de 0.90 V la producción de OH_{ads} disminuye debido a que el proceso ahora se lleva a cabo en la superficie oxidada de los catalizadores de Pt/C y Au@Pt_x/C. La reacción asociada con la generación de OH_{ads} tiene mayor dificultad (aumenta el valor de R_2) para llevarse a cabo por lo que el valor de R_2 se incrementa, este comportamiento es extensivo hasta la región III.

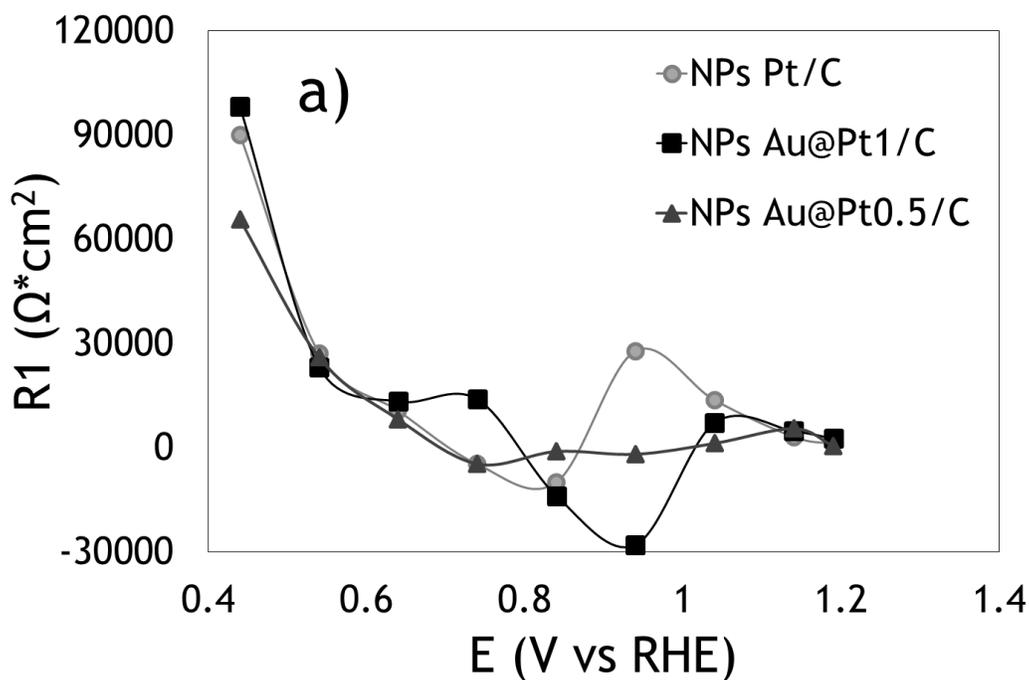


Figura 25. Comparativo del valor de a) R_1 a distintos potenciales, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs Pt/C (línea-círculos grises), Au@Pt₁/C (línea-cuadros negros), Au@Pt_{0.5}/C (línea-triángulos negros).

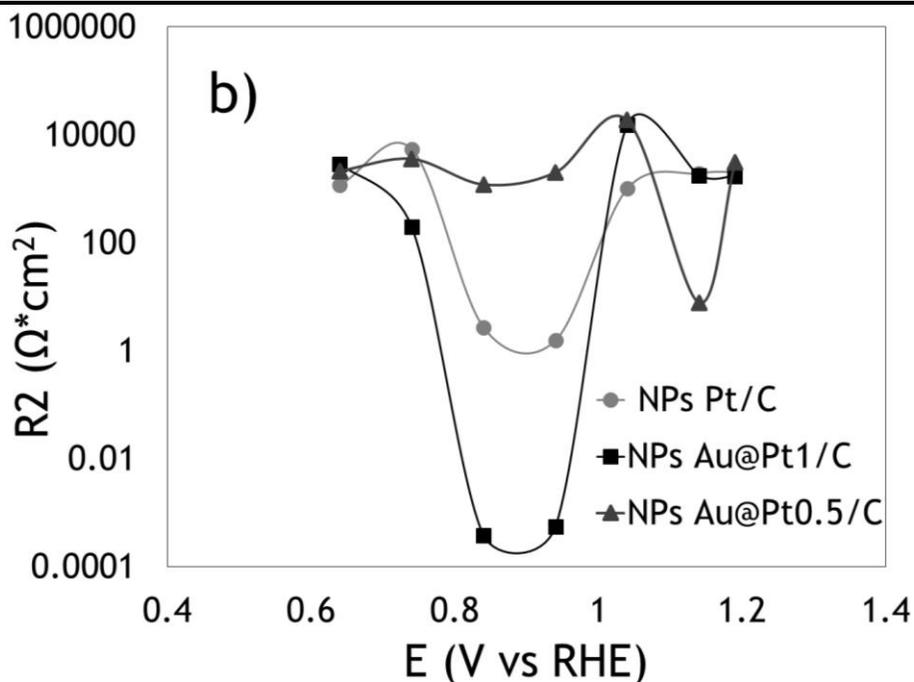


Figura 25. Comparativo del valor de b) R_2 a distintos potenciales, en un electrodo de carbón vítreo modificado con NPs Pt/C (línea-círculos grises), Au@Pt₁/C (línea-cuadros negros), Au@Pt_{0.5}/C (línea-triángulos negros).

De acuerdo a los resultados anteriores y considerando los valores de R_{tc} , R_1 y R_2 , se tiene que el valor de R_{tc} es al menos dos órdenes de magnitud más pequeña respecto a los valores de R_1 , esto significa que a potenciales bajos (Región I) la deshidrogenación se incrementa con el incremento en el potencial produciéndose más CO_{ads} (causante del envenenamiento del Pt).

La R_1 con los valores de resistencia más grandes, representa en esta región I, la etapa limitante del proceso de la oxidación de metanol (MOR). En la región II los valores de R_{tc} , R_1 y R_2 fluctúan y no hay una clara identificación de cuál es el proceso que gobierna, aunque puede decirse que en la región de resistencia negativas de R_1 , el proceso limitante es o la deshidrogenación del metanol o la oxidación de CO_{ads} para formar CO_2 .

Por su parte, en la región III, los valores de R_1 y R_2 (oxidación de CO_{ads} a CO_2 y formación de OH_{ads} a partir de H_2O , respectivamente), pueden relacionarse con un efecto inhibitor causado por la formación del óxido de Pt en la superficie de los catalizadores Pt/C y $\text{Au@Pt}_x/\text{C}$.

Finalmente, el catalizador que presenta los menores valores de R_{tc} , R_1 y R_2 en las tres regiones de potencial es el $\text{Au@Pt}_1/\text{C}$ (Figura 24, 25 a y b), por lo que puede concluirse que el $\text{Au@Pt}_1/\text{C}$ es el mejor catalizador para ser utilizado en la reacción de oxidación de metanol.

5. Conclusiones

Se sintetizaron NPs del tipo core-shell Au@Pt, con distintas cantidades de Pt (relación atómica 1:1, 1:0.5 y 1:0.2) para evaluar su desempeño en la MOR. La caracterización física a través de UV-vis, mostró que las NPs del tipo Au@Pt_x presentan un desplazamiento de la banda de adsorción con respecto a la obtenida por las NPs de Au, atribuido a la interacción electrónica entre los átomos de Pt en el envoltorio y los átomos de Au en el núcleo; DRX, indica que se conserva la estructura cristalina en los catalizadores Au@Pt_x, lo que sugiere que los átomos de Pt (en la envoltorio) siguen el arreglo cristalino del Au, apreciando un corrimiento de los picos característicos del Au en las NPs del tipo core-shell; STEM muestran que el procedimiento de síntesis produce tamaños de partícula uniformes con forma mayormente esférica.

Los catalizadores Au@Pt₁/C, Au@Pt_{0.5}/C Au@Pt_{0.2}/C fueron evaluados y comparados con Pt/C utilizando la técnicas electroquímicas de VC y CA; a través de VC se observó que la densidad de corriente de los picos I y II es mayor en el catalizador Au@Pt₁/C, mientras que la densidad de corriente en estado estacionario en las curvas I vs t, muestran un valor máximo a 0.74 V, en donde el valor más alto corresponde al catalizador Au@Pt₁/C; en ambas técnicas se encontró que el catalizador Au@Pt₁/C presenta una mejor actividad catalítica en comparación con los otros catalizadores Pt/C>Au@Pt_{0.5}/C, mientras que el catalizador Au@Pt_{0.2}/C no presentó respuesta para la MOR, atribuido a la pequeña cantidad de Pt que se encuentra en la envoltorio.

La evaluación de los catalizadores a través de EIS mostró que la forma de los espectros durante la oxidación de metanol es función del potencial, relacionando su forma con los procesos de la MOR, el análisis por medio de circuitos eléctricos equivalentes mostró que a potenciales bajos (Región 1) la resistencia R₁ asociada a la oxidación de CO_{ads} para formar CO₂, es 2-3 órdenes de magnitud mayor que R_{tC}, por lo que la oxidación de CO_{ads} es la etapa limitante (el CO_{ads} no se oxida) el efecto es acumulativo hasta que se envenena el catalizador por la presencia del CO.

En la región II los valores de R_{tc} , R_1 y R_2 fluctúan y no hay una clara identificación de cuál es el proceso que gobierna, aunque puede decirse que en la región de resistencias negativas de R_1 , el proceso limitante es la deshidrogenación del metanol.

En la región III, los valores de R_1 y R_2 (asociados a la oxidación de CO_{ads} a CO_2 y formación de OH_{ads} a partir de H_2O , respectivamente) aumentan debido a un efecto inhibitor causado por la formación del óxido de Pt en la superficie de los catalizadores Pt/C y Au@Pt_x/C.

Se encontró que los catalizadores con núcleo de oro y espesor variable de platino mejoran la actividad catalítica para la MOR en el caso de las NPs Au@Pt₁/C, y tienen una actividad comparable a la del Pt para el caso de las NPs Au@Pt_{0.5}/C, por lo que el catalizador NPs Au@Pt₁/C puede utilizarse en la reacción de oxidación de metanol.

6. Bibliografía

1. Climático, C.I.d.C., *Quinta Comunicación Nacional ante la convención marco de las naciones unidas sobre el Cambio Climático*, e.I.N.d.E. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Editor. 2012: Mexico.
2. González, R.d.G. and A. Robledo, *Descripción General de Celdas de Combustible* in *Celdas de Combustible*, F.J.S.O.H.E. Rodríguez, Editor. 2010: Canada. p. 17-46.
3. Solorza, O. *Hidrógeno y Celdas de Combustible*. Depto. Química CINVESTAV, IPN. 2007; Available from: <http://www.relaq.mx/RLQ/h2.html>.
4. Bock, C., B. MacDougall, and C.-L. Sun, *Catalysis for Direct Methanol Fuel Cells*, in *Catalysis for Alternative Energy Generation*, L. Gucci and A. Erdöhelyi, Editors. 2012, Springer New York: New York, NY. p. 369-412.
5. Okada, T., *Molecular Catalysts for Fuel Cell Anodes*, in *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, T. Okada and M. Kaneko, Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 103-137.
6. Asensio, J.A., et al., *Pilas de combustible de Membrana polimérica*. AFINIDAD, 2011. LXVIII(554): p. 13.
7. Rodríguez, J. and O. Savadogo, *Celdas de Combustible de Consumo Directo de Moléculas Orgánicas*, in *Celdas de combustible*, F.J.S.O.H.E. Rodríguez, Editor. 2010: Canada. p. 93-123.
8. Cano, U., *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. aplicaciones tecnologicas, 1999: p. 8.
9. Feng, R., M. Li, and J. Liu, *Synthesis of core-shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. 406(0): p. 6-12.
10. Grande, A., *Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas*, in *Termotecnia*. 2014, Universidad de Sevilla: Sevilla. p. 58.

11. Parsons, R. and T. VanderNoot, *The oxidation of small organic molecules*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988. **257**(1): p. 9-45.
12. Iwasita, T. and F.C. Nart, *In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces*. Progress in Surface Science, 1997. **55**(4): p. 271-340.
13. Xia, X.H., et al., *Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(5): p. 711-718.
14. Beden, B., J.-M. Léger, and C. Lamy, *Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, and R.E. White, Editors. 1992, Springer US: Boston, MA. p. 97-264.
15. Zhu, Y., et al., *Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Study of Methanol Oxidation on Sputtered Pt Film Electrode*. Langmuir, 2001. **17**(1): p. 146-154.
16. Cai, G.-X., et al., *Negative resistance for methanol electro-oxidation on platinum/carbon (Pt/C) catalyst investigated by an electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2015. **276**: p. 279-290.
17. Cohen, J.L., D.J. Volpe, and H.D. Abruna, *Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(1): p. 49-77.
18. I-Ming, H., W. Xin, and L. Yong-Jun, *Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode* Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(5): p. A615-A621.
19. Lovic, J., *The kinetic and mechanism of methanol electrochemical oxidation on Pt and PtRu catalysts in alkaline and acid media*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2007. **72**(7): p. 4.
20. Seland, F., R. Tunold, and D.A. Harrington, *Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(18): p. 3827-3840.
21. Hoyos, B., *El Mecanismo de la Electro - oxidación de Metanol y Etanol una Revisión Bibliográfica*. Dyna Revista 2002. **69**(167): p. 9-22.

22. Lamy, C., J.M. Leger, and S. Srinivasan, *Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, and R.E. White, Editors. 2002, New York: Kluwer. p. 53-118.
23. Vázquez, G., D.C. Martínez, and O. Solorza, *Aplicación de la espectroscopia de impedancia electroquímica en la caracterización de celdas de combustible tipo PEM utilizando PdCo como catalizador catódico.*, in *Energías Renovables Biológicas - Hidrógeno - Pilas de combustible- II* E. Ríos, O. Solorza, and H.M. Poggi, Editors. 2010.
24. Yuan, H., et al., *Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy*. *Journal of Power Sources*, 2009. **188**(1): p. 8-13.
25. Ehteshami, S.M.M. and S.H. Chan, *A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2013. **93**(0): p. 334-345.
26. Ruvinsky, P.S., et al., *On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. **10**(44): p. 6665-6676.
27. Bianchini, C. and P.K. Shen, *Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(9): p. 4183-4206.
28. Calderón Gómez, J., R. Moliner, and M. Lázaro, *Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Last Ten Years Review*. *Catalysts*, 2016. **6**(9): p. 130.
29. Nguyen, S.T., et al., *Tb promoted Pd/C catalysts for the electrooxidation of ethanol in alkaline media*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(16): p. 9645-9652.
30. Tiwari, J.N., et al., *Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells*. *Nano Energy*, 2013. **2**(5): p. 553-578.
31. Ting, C.-C., et al., *The size effect of titania-supported Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity towards methanol oxidation reaction primarily via the bifunctional mechanism*. *Journal of Power Sources*, 2015. **280**(0): p. 166-172.
32. Haruta, M., et al., *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. *Journal of Catalysis*, 1989. **115**(2): p. 301-309.

-
-
33. Luo, J., et al., *Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction*. Langmuir, 2006. **22**(6): p. 2892-2898.
 34. Jin, C., et al., *Significant activity improvement of Au/C by Pt deposition for electrooxidation of ethanol*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **736**: p. 112-116.
 35. Mao, H., T. Huang, and A. Yu, *Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **676**: p. 390-396.
 36. Zeng, J., et al., *Preparation of Carbon-Supported Core-Shell Au-Pt Nanoparticles for Methanol Oxidation Reaction: The Promotional Effect of the Au Core*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(48): p. 24606-24611.
 37. Hammer, B. and J.K. Nørskov, *Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*, in *Advances in Catalysis*, H.K. Bruce C. Gates, Editor. 2000, Academic Press. p. 71-129.
 38. Crabb, E.M., et al., *Effect of Ru surface composition on the CO tolerance of Ru modified carbon supported Pt catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(8): p. 1792-1798.
 39. Franceschini, E.A., *Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol*. 2012, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas Buenos Aires.
 40. Velázquez-Palenzuela, A., et al., *Structural analysis of carbon-supported Ru-decorated Pt nanoparticles synthesized using forced deposition and catalytic performance toward CO, methanol, and ethanol electro-oxidation*. Journal of Catalysis, 2013. **298**(0): p. 112-121.
 41. Long, N.V., et al., *The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells*. Nano Energy, 2013. **2**(5): p. 636-676.
 42. Chen, D., et al., *Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes*. Electrocatalysis, 2011. **2**(3): p. 207-219.
 43. Seland, F., R. Tunold, and D.A. Harrington, *Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(23): p. 6851-6864.

44. Teliz, E., V. Díaz, and C.F. Zinola, *The enhancement of methanol oxidation electrocatalysis at low and high overpotentials*. *Electrochimica Acta*, 2014. **125**: p. 556-565.
45. Marković, N.M. and P.N. Ross Jr, *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts*. *Surface Science Reports*, 2002. **45**(4-6): p. 117-229.
46. Huang, T., et al., *AC impedance investigation of plating potentials on the catalytic activities of Pt nanocatalysts for methanol electrooxidation*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009. **14**(1): p. 101.
47. Tokarz, W., P. Piela, and A. Czerwiński, *Analysis of the influence of rhodium addition to platinum on its activity towards methanol electrooxidation by EIS*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010. **14**(4): p. 515-521.
48. Nieman, S.H., *Principios de Analisis Instrumental*. 5a Edición ed. 2001, Madrid, España: McGraw Hill.
49. Vasos, B.H., *Electroquímica Analítica*. 1ra ed, ed. N. Editores. 1987, Mexico. 303.
50. Baeza, A.G., A., *Principios de Electroquímica Analítica*. 2011, UNAM: México. p. 81.
51. Joan;, M.J.D.R.G., *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. 2007, UNAM-IMP: Mexico. p. 33.
52. Vera, E., *Uso de Métodos Electroquímicos como herramienta para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso*. *Acad. Colomb. Cienc.*, 2010. **34**(131): p. 241-251.

APÉNDICE A. Técnicas Electroquímicas de Caracterización

1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una herramienta que permite observar el comportamiento de una especie electroactiva dentro de una ventana de potencial, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de procesos electroquímicos en diversas condiciones.

La CV consiste en aplicar una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica (Figura 26). La señal de excitación causa una respuesta de corriente (voltamperograma o curva $I - E$), producto del registro de la respuesta a la perturbación, en función del potencial aplicado (Figura 26 b). Con la forma de onda triangular que se muestra en la Figura 26a el potencial varía en forma cíclica entre dos valores; primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con la misma pendiente hasta su valor original [48].

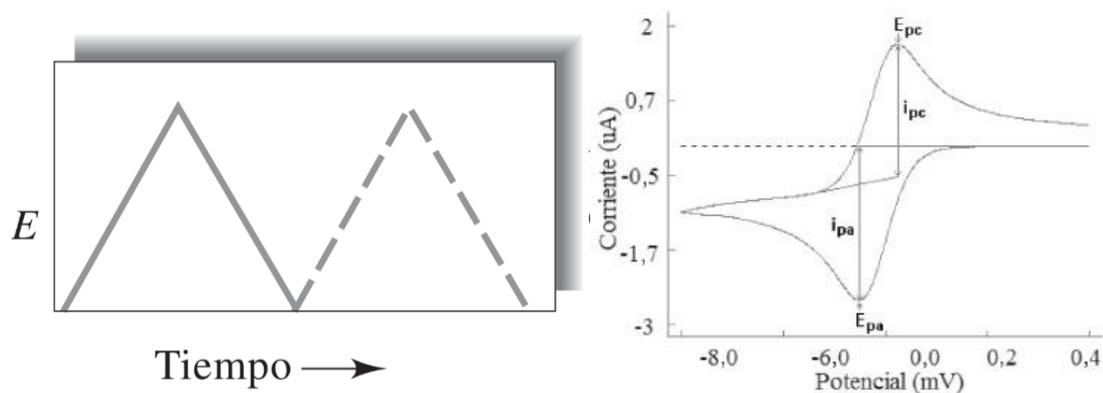


Figura 26.a) Señal de voltaje contra excitación en el tiempo típica, b) señal de respuesta en corriente en función del potencial en voltamperometría cíclica [48].

La curva I vs E muestra los procesos de oxidación y reducción y permite determinar el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico

catódica I_{pc} , y la corriente de pico anódica I_{pa} , como se realiza sin agitación, esta intensidad deja de aumentar cuando se agota el reactivo [49]. A través del análisis de estos datos es posible determinar si se trata de un proceso reversible o irreversible.

2. Adsorción y Redisolución Anódica de CO

Este método tiene como objetivo determinar el área electroactiva de un catalizador a través de la adsorción de moléculas gaseosas (como CO, H₂). El método se basa en un procedimiento de dos pasos en el primero se adsorbe la molécula gaseosa (CO) sobre el electrodo de trabajo, mediante la aplicación de un pulso de potencial constante. Después de un tiempo se suspende el pulso de potencial y se determina la cantidad adsorbida a través de un barrido anódico de potencial, mientras se registra la corriente [48]. La Figura 27 muestra el programa de perturbación mediante voltaje que se sigue en un método de redisolución anódica.

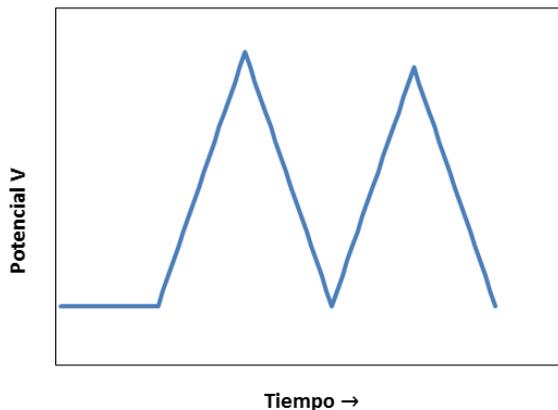


Figura 27. Señal de perturbación en la técnica de adsorción y redisolución anódica.

La curva resultante de la corriente contra el tiempo es un voltamperograma, que muestra un pico correspondiente a la desorción del CO [49].

3. Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la imposición de un pulso constante de potencial, el experimento consiste en imponer una diferencia de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones de estado estacionario.

El experimento consiste en mantener el potencial aplicado en el valor E_a , hasta el final del experimento (Figura 28 a), al inicio el paso de la corriente de E_i a E_a provoca la aparición de un valor máximo de corriente instantánea como resultado de la oxidación o reducción de la especie electroactiva, la corriente que pasa continuamente es debida a dicho proceso creando un gradiente de concentración que produce a su vez un flujo neto de la especie electroactiva a la superficie del electrodo. El transporte de masa en estas condiciones está regida por la difusión de la concentración de la especie activa en las cercanías del electrodo [50].

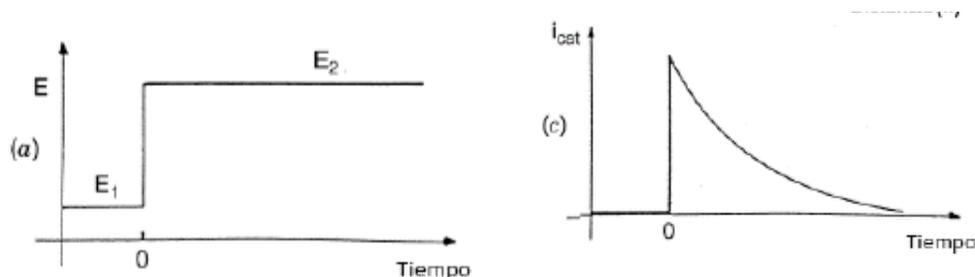


Figura 28. a) Señal de voltaje contra excitación en el tiempo, b) señal de respuesta en corriente en función del tiempo en cronoamperometría.

4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS

La técnica de espectroscopia impedancia electroquímica (EIS) se basa en una perturbación del tipo AC (sinusoidal en el potencial o la corriente) la cual como respuesta sigue la misma función pero con cierto ángulo de desfase.

Un voltaje sinusoidal puede ser expresado:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular. Mientras la respuesta en corriente con cierto ángulo de desfase se expresa como:

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi)$$

El procedimiento más comúnmente usado, consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias, así el equipo procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando valores de impedancia a cada frecuencia estudiada, así la relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancia.

La impedancia se define como la relación del voltaje aplicado dividido por la corriente I y representa una oposición al flujo de electrones o de la corriente en un circuito AC debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores [51].

$$E=IZ$$

En el diagrama de Nyquist (Figura 29 a) el eje horizontal representa la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente resistivo y el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva.

La convención de la IUPAQ está dada por la parte real de la impedancia Z' y una parte imaginaria Z'' . Los gráficos de Bode (Figura 29b y 29c) son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia.

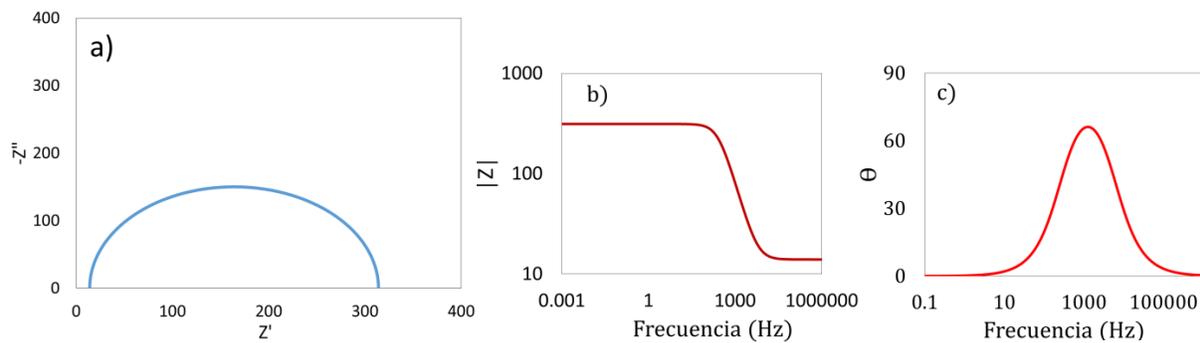


Figura 29. a) Diagrama de Nyquist, b) y c) diagramas de Bode.

A partir del diagrama de Nyquist es posible obtener el valor de la Resistencia a la solución (R_s) como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y R_s es igual al límite de Z' a bajas frecuencias, así como la capacitancia del sistema asociada a la doble capa (Q_{dl}), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y el valor de R_{tc} .

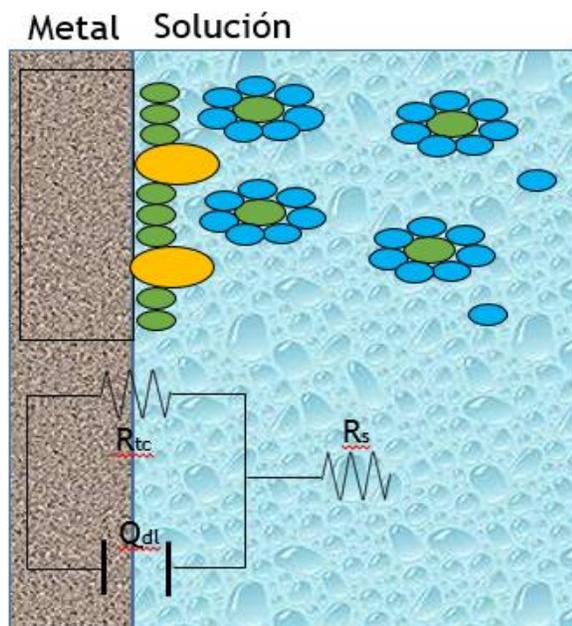


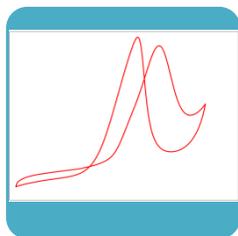
Figura 30. Esquema de una interfase electroquímica y su representación a través de circuitos equivalente [32].

Teniendo en cuenta que una interfase electroquímica puede ser reducida al concepto de una interfase electrificada, existe una representación de la interfase en función de elementos eléctricos pasivos (como son resistencias, capacitancias, inductancias y otras formas de impedancias) llamados circuitos equivalentes [52].

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda electroquímica es muy grande, no obstante tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico, deben tener asociado un significado físico que represente los fenómenos electroquímicos asociados con el sistema [51].

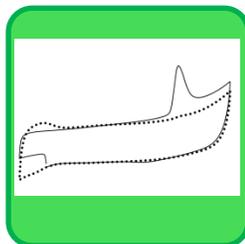
El empleo de cada una de las técnicas se resume a continuación:

Voltamperometría Cíclica



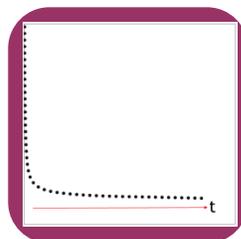
Estudiar el comportamiento de los distintos catalizadores durante el barrido de potencial para la MOR.

Adsorción y redisolución anódica



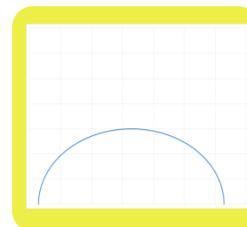
Obtener el área electroactiva de las NPs Au@Pt_x/C para así normalizar los datos obtenidos en VC, CA y EIS.

Cronoamperometría



Analizar el comportamiento de la corriente en cada región de potencial. Así como la variación de la densidad de carga Q de acuerdo a la zona de potencial.

Espectroscopia de Impedancia electroquímica



La EIS permite separar distintas contribuciones electroquímicas que ocurren durante la MOR, se realizaron los experimentos de EIS aplicando los mismos potenciales a los cuales se realizó la CA.

Apéndice B. Técnicas de Caracterización Física

1. Espectrofotometría Ultravioleta Visible (Uv-Vis)

Esta técnica se basa en la absorción del plasmon (generado por los electrones libres en la superficie de las nanopartículas), el cual interactúa con la radiación electromagnética en una manera muy compleja, produciendo efectos de color, el color de las nanopartículas es altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs.

El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las partículas para absorber radiación, entre ellas las del Espectro Uv-Visible. Las partículas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético fundamental E_1 a un estado energético E_2 . Cada partícula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distinguen del resto de las partículas [48,50]

2. Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una herramienta que se aplica principalmente a la identificación y análisis de sustancias cristalinas o semicristalinas capaces de producir difracción.

En difracción de Rayos X, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias constructivas entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [50].

3. Microscopia Electrónica de Barrido Transmisión (STEM)

En el modo STEM el haz de electrones se enfoca sobre la muestra y la rastrea igual que un microscopio de barrido, solo que aquí en vez de detectar los electrones secundarios se captan los electrones transmitidos. En función de que estos sean dispersados por la muestra o no captando unos y otros obtendremos imágenes de campo oscuro y campo claro. Con esta técnica se puede medir el tamaño y apreciar morfología de las partículas [50].