



UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

Preparación y caracterización de electrocatalizadores Pt-Ni/C y PtRu(Ni)/C por método químico y electroquímico y su aplicación en la oxidación de metanol y etanol en medio ácido.

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

SÁNCHEZ V. JOHN M.

ASESORA:

Dra. GRISELDA CABALLERO DE SÁNCHEZ

SEGUNDO SEMESTRE

2019

AGRADECIMIENTOS

Aún recuerdo cuando desde pequeño tenía unas ganas de explorar el mundo, conocerlo y ver las maravillas que Dios nos regala día a día, también recuerdo cuando apenas tenía 11 años, y mi papá nos dio a mis hermanos y a mí, las siguientes palabras: “Estudien algo de la rama de las ciencias naturales”, esas palabras se quedaron en mi mente desde ese instante, y fueron una de las razones por las que decidí estudiar Química.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible este trabajo de tesis:

Primero a Dios Padre, por darme la vida, el conocimiento y las grandes bendiciones de todos los días. En segundo lugar, a mi papá Israel Sánchez, por ser ese pilar en mi vida, mi ejemplo a seguir y siempre apoyarme en los buenos y malos momentos. Además, quiero agradecer mis hermanos Ruggeri, Christopher, Nicole, Celeste, Jesús y Flor, a mi mamá Carmen por darme la vida, a la Sra Marys por darme ese cariño y amor que me faltaba.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos de promoción, a Maravi, Jenifer, Carlos Luis, Jauregui, Jashymir, Rugyel y Abraham por su acompañamiento en esta etapa de vida.

A SENACYT por brindar los fondos para que esta investigación se pudiera realizar. A la Universidad de Panamá, en especial a mi asesora de tesis, la Dra. Griselda Caballero Manrique por la paciencia y compromiso. A mi tutor de carrera, el Dr. Abdiel Aponte que estuvo en los momentos de risas y también en los difíciles, apoyándome y dándome consejos. A la Universitat de Barcelona por darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones para realizar una pasantía como parte de la investigación y a la Rectoría de la Universidad de Panamá por apoyarme con los viáticos para realizar esta pasantía.

Y a todas esas personas que de una u otra manera ayudaron a que pudiera alcanzar esta meta.

DEDICATORIA

La universidad es una etapa hermosa de la vida, en la que se aprende a amar la carrera que anhelaste estudiar en el periodo escolar, también se aprende a ser responsable, honesto y adquieres ese conocimiento básico para ir al ambiente laboral y realizar tu mejor esfuerzo para la sociedad.

Quiero dedicar la finalización de esta etapa primero a Dios, por amarme tanto pero tanto y darme la dicha de estudiar. A mi papá por el amor y compromiso, porque a pesar de tener a cuatro hijos siempre luchó por nosotros. A mi tutora de tesis, la Dra. Griselda Caballero Manrique porque además de su labor docente, fue una consejera en mi periodo de investigación. A el Dr. Abdiel Aponte quien a lo largo de mi carrera me dio su apoyo incondicional.

Además, a cada uno de mis hermanos, a mi hermano mayor Ruggeri por siempre darme de su tiempo para diversión, alegrías y amor. A Christopher por ayudarme cuando lo necesitaba, por compartir tantos momentos. A Nicole por ser la deportista y artista de los cuatro. También a los hermanos que Dios me regaló, Marys Celeste por estar siempre dispuesta a escucharme y darme lindos momentos. A Jesús por enseñarme que si se podía servir a Dios y dar lo mejor en los estudios. A Flor por la mayor de todos.

También dedicar a la Sra. Marys por dar amor y ser uno de los pilares de mi familia. A mi novia Carmen por ser una de las personas que me acompañó en momentos difíciles y por darme tanto amor. A la Sra. María.

Ámense los unos a los otros, esto es lo que les mando.

Juan 15,17

CONTENIDO

RESUMEN.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	6
LISTA DE ABREVIATURAS.....	7
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	9
1.1 Introducción.....	9
1.1.1 Celdas de combustible. Generalidades.....	9
1.1.2. Definición de celda de combustible.....	9
1.1.3. Antecedentes de las celdas de combustibles.....	11
1.1.4. Reacciones fundamentales de los electrodos de una celda de combustible.....	13
1.1.5. Clasificación de las pilas de combustible.....	14
1.1.6. Oxidación de metanol. Proceso Anódico.....	15
1.1.7. Investigaciones sobre catalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura core-shell.....	18
1.1.8. Antecedentes de catalizadores de Ni.....	19
1.1.9. Soporte.....	21
2. OBJETIVOS GENERALES:.....	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Reactivos.....	26
3.2. Instrumentación electroquímica.....	26
3.3. Metodología utilizada para la de síntesis de los catalizadores core shell de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C.....	28
3.3.1. Acondicionamiento del electrodo.....	28
3.3.2. Preparación del soporte y núcleo de Ni.....	29
3.3.3. Preparación del catalizador de Pt(Ni)/C.....	29
3.3.4. Preparación del catalizador de PtRu(Ni)/C.....	29
3.3.5. Optimización de la síntesis de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C.....	30
3.4. Técnicas de caracterización electroquímica.....	31
3.4.1 Voltamperometría cíclica.....	31
3.5. Metodología utilizada para la caracterización estructural.....	35
3.5.1. Difracción de rayos X.....	35

3.5.2. Preparación de la muestra.....	36
4. Resultados y Discusión.....	39
4.1. Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt (Ni)/C y PtRu (Ni)/C para la oxidación de CO, metanol y etanol.	39
4.1.1. Área electroquímica. Adsorción/desorción de H.	40
4.1.2. Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt (Ni)/C	43
4.1.3. Stripping de CO en electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C	45
4.1.4. Oxidación de Metanol y Etanol.....	47
4.2. Caracterización por difracción de rayos X	49
5. CONCLUSIONES.....	54
REFERENCIAS.....	56

RESUMEN

La escasez de depósitos de combustibles fósiles aumenta con el tiempo, al igual que la demanda energética; sumado a esto, el impacto negativo que provocan estas sustancias al medio ambiente, ha motivado a los investigadores, a nivel mundial, a buscar soluciones que impliquen otras fuentes alternativas de energía. En tal sentido, las celdas de combustible constituyen una alternativa tecnológica eficiente y ecológicamente amigable para la generación de electricidad. Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) y etanol directo (DEFC) tienen múltiples aplicaciones en el transporte, la industria y en tecnologías portátiles.

En esta investigación se sintetizaron electrocatalizadores de PtNi/C y PtRu(Ni)/C soportados en carbón Vulcan XC72R, utilizando el método de reducción química con NaBH_4 para reducir el Ni a partir del precursor $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y etilenglicol para reducir el Pt del precursor H_2PtCl_6 a pH de 7-8. Los mejores catalizadores de PtNi/C se utilizaron para preparar catalizadores de PtRuNi/C por deposición espontánea de especies de rutenio en solución de RuCl_3 . Las variables objeto de estudio fueron la proporción de Pt:Ni en masa, la cantidad de soporte de Carbón Vulcan XC72R y la temperatura de secado del níquel sobre carbón.

Para estudiar las características de los electrocatalizadores obtenidos se utilizaron métodos electroquímicos: cronoamperometría, la voltamperometría lineal y la voltamperometría cíclica, las cuales permitieron obtener el área electroquímicamente activa relativa (ECSA) y los potenciales característicos de la oxidación del CO, metanol y etanol en medio ácido. Se caracterizaron mediante difracción de rayos X a los catalizadores que presentaron mejores características para las reacciones estudiadas.

Se obtuvo un catalizador de PtRu(Ni)/C con proporción de 3:1, que para la prueba de stripping de CO, su potencial de inicio fue de 0,272V, en comparación con un catalizador comercial de PtRu/C 20 % cuyo potencial de inicio fue de 0,220V. El tamaño de los cristallitos de estos catalizadores está en el rango de 3,0 nm.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema general de una celda de combustible (Domínguez, 2002).....	10
Fig. 2 Prototipo presentado por Grove en 1842 demostrando la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno (Grove, 1842)	11
Fig. 3 Pilas de combustibles alcalinas utilizadas en el módulo de mando Apollo (derecha) y pilas de combustibles de electrolito alcalino utilizadas en los transbordadores espaciales modernos (izquierda) (Mayandía, 2009)	12
Fig. 4 Esquema de las etapas de adsorción/disociación del metanol en platino (Hoyos, 2002).....	15
Fig. 5 Electrodo de disco rotatorio (RDE) con electrodo de carbón vítreo (GC), electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl (sat)), contraelectrodo de Pt y celda de 100 mL	27
Fig. 6 Potenciostato-galvanostato PARSTAT 3000 A.....	28
Fig. 7 Voltamperograma de stripping de CO en electrocatalizador de Pt(Ni)/C en solución de 0,5 M H ₂ SO ₄ obtenido a 20 mVs ⁻¹ , que muestra en color resaltado la carga de la oxidación de CO (QOCO), utilizada para los cálculos de ECSA	34
Fig. 8 Voltamperogramas cíclicos de carbón vítreo (a) y de carbón Vulcan XC72R (b) realizados en H ₂ SO ₄ 0,5M a velocidad de barrido de 20 mV/s.....	39
Fig. 9 Esquema del cálculo del valor de Q a partir del área de desorción de H (Favilla, Acosta, Schvezov, Sercovich & Collet Lacoste, 2011).....	40
Fig. 10 Voltamperogramas de catalizadores de Pt(Ni)/C sintetizados con diferentes proporciones de los precursores de Pt y Ni y de carbón soporte, realizados en H ₂ SO ₄ 0,5M. Velocidad de barrido de 20 mV/s.	41
Fig. 11 Voltamperogramas cíclicos de PtRu(Ni)/C (a y b), PtNi (c y d) y PtRu comercial (f) en solución de H ₂ SO ₄ 0,5 M, con velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	43
Fig. 12 Voltamperogramas de Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt (Ni)/C obtenidos a partir de diferentes proporciones de los precursores. El electrolito fue H ₂ SO ₄ 0,5 M. Velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	44
Fig. 13 Comparación de las cargas de oxidación de CO vs el potencial de inicio de stripping de CO PtNi 8:1* (a), PtNi 3:1* (b), PtNi 8:1** (c) y Pt/C 20% (d).....	45
Fig. 14 Voltamperograma de stripping de CO en electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C y PtRu 20 % comercial en solución de H ₂ SO ₄ 0,5 M, realizados a velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	46
Fig. 15 Comparación de las corrientes de pico de stripping de CO en catalizadores de PtRuNi 3:1* (a), PtRuNi 8:1* (b) y PtRu 20 % comercial (c).	47
Fig. 16 Oxidación de Metanol de los electrocatalizadores de PtNi/C, utilizando MeOH 1,0M en H ₂ SO ₄ 0,5 M con velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹	47
Fig. 17 Oxidación de Etanol en medio EtOH 1,0 M en H ₂ SO ₄ 0,5 M sobre electrocatalizadores de PtNi/C.....	48
Fig. 18 Difractogramas de rayos-X de los catalizadores sintetizados PtNi/C y el blanco del equipo.	49
Fig. 19 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 8:1* comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.	51
Fig. 20 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 3:1* comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.	51
Fig. 21 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 8:1** comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes combustibles. (Franceschini, 2012)	14
Tabla 2 Tipos de pilas de combustible.	14
Tabla 3 Reacciones electroquímicas en diferentes celdas de combustible.	15
Tabla 4 Proporciones en masa de los catalizadores de Pt(Ni)/C	30
Tabla 5 Áreas de desorción de H en los catalizadores de PtNi/C.....	41
Tabla 6 Parámetros electroquímicos obtenidos de la prueba de Stripping de CO para catalizadores de Pt(Ni)/C comparados con uno de Pt/C comercial.	44
Tabla 7 Parámetros de Stripping de CO para catalizadores de PtRu/C comercial y PtRu(Ni)/C.....	46
Tabla 8 Potenciales de inicio de la oxidación de metanol y etanol	48
Tabla 9 Comparación de ángulos e intensidades obtenidas por Difracción de Rayos X de los catalizadores sintetizados comparados con la referencias de JCPDS 01-087-0646.....	50
Tabla 10 Tamaños de cristalitas obtenidos mediante la ecuación de Scherrer	52

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.1.....	13
Ecuación 1.2.....	13
Ecuación 1.3.....	13
Ecuación 1.4	13
Ecuación 1.5	13
Ecuación 1.6.....	13
Ecuación 1.7.....	16
Ecuación 1.8.....	16
Ecuación 1.9.....	16
Ecuación 1.10.....	17
Ecuación 3.1	34
Ecuación 3.2.....	36
Ecuación 4.1.....	40
Ecuación 4.2.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

CV *Carbón Vulcan*

DAFC *Direct Alcohol Fuel Cell*. Celda de Combustible de Alcohol Directo

DMFC *Direct Methanol Fuel Cell*. Celda de Combustible de Metanol Directo

DEFC *Direct Etanol Fuel Cell*. Celda de Combustible de Etanol Directo

DRX Difracción de Rayos X

ECSA *Electrochemical Active Area*. Área Electroquímicamente Activa

Ep Potencial de corriente máxima

GC *Glassy Carbon*. Carbón Vítreo

GDE *Gas Diffusion Electrode*. Electrodo de Difusión de Gas

GDL *Gas Diffusion Layer*. Capa de Difusión de Gas

MEA *Membrane Electrode Assembly*. Conjunto Membrana Polimérica–
Electrodo

MOR *Methanol Oxidation Reaction*. Reacción de Oxidación de Metanol

ORR *Oxygen Reduction Reaction*. Reacción de Reducción de Oxígeno

RDE *Rotating Disk Electrode*. Electrodo de Disco Rotatorio

RHE *Reference Hydrogen Electrode*. Electrodo de Referencia de Hidrógeno

PAFC *Phosphoric Acid Fuel Cell*. Celda de Combustible de Ácido Fosfórico

PEFC *Polymer Electrolyte Fuel Cell*. Celda de Combustible de Electrolito
Polimérico

PEMFC *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Celda de Combustible de
Membrana de Intercambio de Protones

TEM *Transmission Electron Microscopy*. Microscopía Electrónica de
Transmisión

CAPITULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Introducción

1.1.1 Celdas de combustible. Generalidades

La escasez de depósitos de combustibles fósiles, va aumentando con el tiempo, al igual que la demanda energética, sumado a esto, el impacto negativo que provocan al medio ambiente. Por tal razón, muchos investigadores a nivel mundial, dirigen su atención a una misma problemática: fuentes alternativas de energía.

Las celdas de combustible se han ido desarrollando en los últimos años como una alternativa a otras fuentes de energía. La investigación en este tema es muy vasta abarcando el estudio de aspectos desde la producción, almacenamiento y transporte del hidrógeno; nuevas formas de obtención del hidrógeno, nuevos materiales catalíticos, entre otros **(Mayandía, 2009)**. Uno de los tópicos en que se realiza mucha investigación básica es en la obtención de catalizadores por medio de materiales precursores que provean una buena actividad electrocatalítica con cantidades pequeñas de catalizador. Para ello se han realizado muchas investigaciones, con el fin de mejorar las propiedades de los catalizadores **(Choi, Lee, Kim & Lee, 2016) (Wu, Liu & Wu, 2010) (Mohanraju & Cindrella, 2016)**.

1.1.2. Definición de celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Debido a que dentro del dispositivo no se tienen componentes móviles, las pérdidas ocasionadas por fricción e irreversibilidades disminuyen notablemente, comparadas con las pérdidas experimentadas en un motor de combustión interna, razón por la cual, una celda de combustible puede alcanzar eficiencias considerablemente altas. Por ejemplo, puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión.

La manera en que opera una celda electroquímica, consiste en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. **(Cano et al.,1999)**

Tanto el combustible (H_2 , metanol, etanol, glicerina, etc.) como el comburente (oxígeno o aire) se hace circular continuamente por el ánodo (electrodo negativo) y cátodo (electrodo positivo) respectivamente. En la reacción se producen calor y trabajo eléctrico.

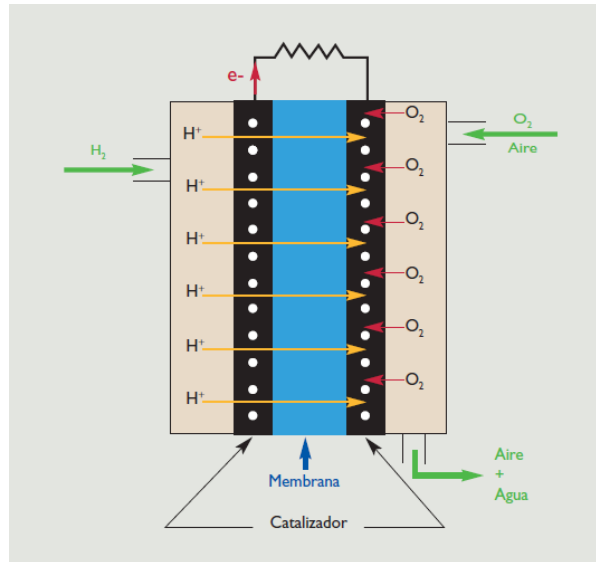


Fig. 1 Esquema general de una celda de combustible (Domínguez, 2002)

El trabajo eléctrico está asociado a la fuerza electromotriz o diferencia de potencial generada por la celda, E , que depende principalmente del combustible utilizado, de la presión y/o concentración del mismo, de la temperatura de operación, humedad, etc. Las celdas de combustible PEM se construyen utilizando membranas de electrolito polimérico (especialmente Nafion[®]) como conductor de protones y aleaciones a base de platino (Pt) como catalizador.

La barrera de energía de activación para la separación de los átomos de hidrógeno en protones (H^+) y electrones (e^-) se reduce de forma sustancial gracias a la utilización de los catalizadores, siendo cinéticamente viable a temperaturas inferiores a $80^\circ C$. Las celdas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación a los electrodos, pudiendo esta ser continua durante decenas de hora.

1.1.3. Antecedentes de las celdas de combustibles

En el año 1839, Sir William Robert Grove, abogado londinense y físico de vocación desarrolló los primeros prototipos de laboratorio de lo que llamó "batería de gas" y que hoy conocemos como "celda de combustible". Su experimento original consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno (hy) y otro con oxígeno (ox), separados por un electrolito. Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica la cual se usaba para descomponer agua en H_2 y O_2 (Franceschini, E. 2012).

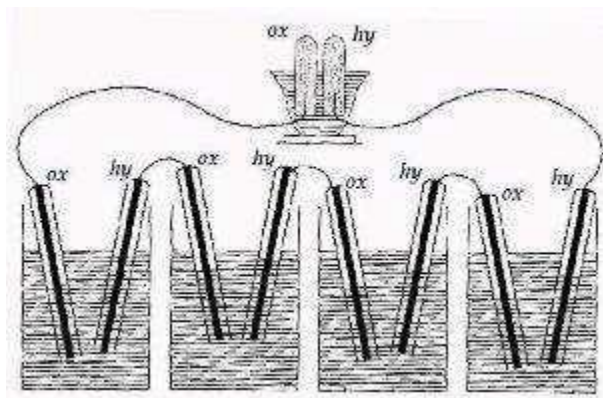


Fig. 2 Prototipo presentado por Grove en 1842 demostrando la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno (Grove, 1842)

En 1937 se utilizó la primera celda de combustible cerámica a $1000^{\circ}C$, creada por Baur y Preis, quienes utilizaron conductores iónicos como electrolitos basados en ZrO_2 dopado con Mg o Y, con forma de crisol tubular. Utilizaron hierro o carbón como ánodo y Fe_3O_4 como cátodo y obtuvieron potenciales en circuito abierto en torno a 1,1 V, donde el H_2 o CO eran combustibles y el aire oxidante, pero las densidades de corriente eran muy bajas debido a la gran resistencia interna.

Francis Bacon en 1958 sustituyó los electrolitos ácidos por electrolitos básicos, como el KOH, debido a que no es tan corrosivo con los electrodos y esto condujo a la invención de las celdas de combustibles alcalinas (AFCs) (Santiago, 2016).

Debido a la fácil accesibilidad y grandes cantidades de petróleo y a la invención del motor de combustión interna por Carl Friedrich Benz y Gottlieb Daimler, las pilas de combustible fueron olvidadas hasta mediados del siglo XX, en que fueron rescatadas por su eficacia por el programa espacial Apolo de los USA (años 1960). El 21 de agosto de 1965, el Géminis 5 fue el primer lanzamiento espacial en usar una pila de combustible de membrana polimérica para reemplazar la batería. Debido a las mejores prestaciones de las pilas de combustible alcalinas, éstas fueron desarrolladas en las misiones Apolo y proporcionaron la potencia eléctrica en el primer viaje tripulado a la Luna en 1969.

Wilhelm Ostwald (premio Nobel) expresó en 1884 que *“la pila de combustible es una gran invención para la civilización, más que la máquina de vapor, y colocará pronto al generador siemens en los museos”* (“ENERGÍAS ALTERNATIVAS Pilas de combustible: Energía para el futuro”, 2007).

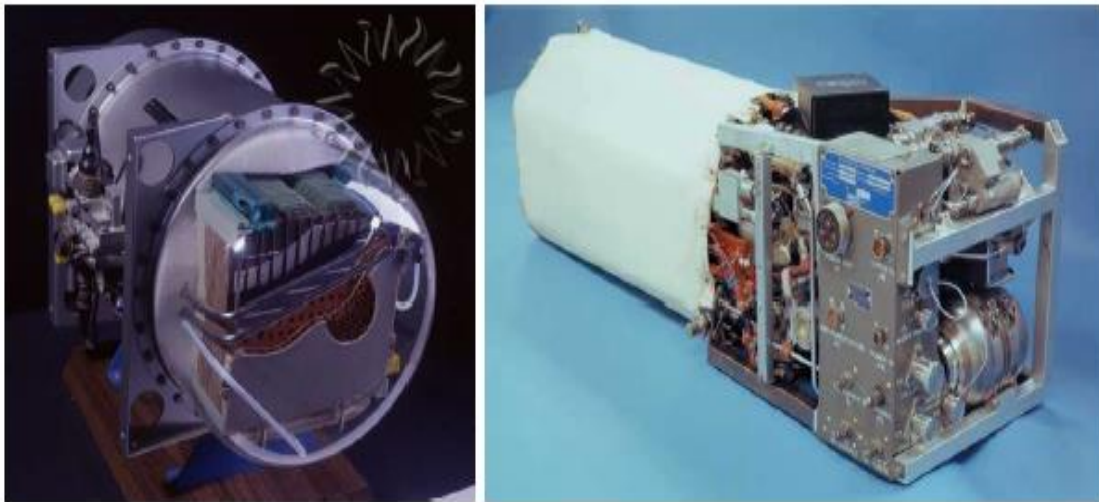


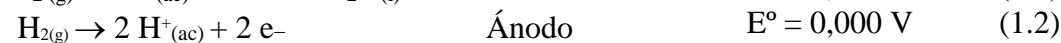
Fig. 3 Pilas de combustibles alcalinas utilizadas en el módulo de mando Apolo (derecha) y pilas de combustibles de electrolito alcalino utilizadas en los transbordadores espaciales modernos (izquierda) (Mayandía, 2009)

1.1.4. Reacciones fundamentales de los electrodos de una celda de combustible

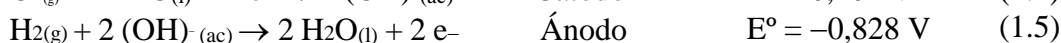
Las celdas de combustible más utilizadas son las celdas de H₂-O₂, fundamentalmente las alcalinas, que fueron usadas en el transbordador espacial y las de ácido fosfórico (Santiago, 2016) (Mayandía, 2009).

En una celda electroquímica que hace uso de reactivos gaseosos, los mismos se introducen en sus respectivas cámaras y una capa de electrolito se encuentra entre los dos electrodos. La reacción de media celda en el ánodo produce electrones, los cuales se transportan a través del circuito externo y llegan al cátodo. Estos electrones se transfieren entonces a los reactivos catódicos. El circuito se completa por el transporte de iones desde un electrodo al otro a través del electrolito. Las reacciones de electrodo de una celda de hidrógeno-oxígeno, en medio ácido como en alcalino se presentan a continuación:

En electrolito ácido:



En electrolito alcalino:



En las últimas décadas se han realizado significativos esfuerzos en el estudio de la oxidación electroquímica de alcoholes y otros hidrocarburos. Los combustibles líquidos orgánicos se caracterizan por una alta densidad de energía, mientras que la fuerza electromotriz asociada a su oxidación electroquímica a CO₂ es comparable a la de la combustión de hidrógeno para producir agua (Caballero-Manrique et al., 2016). En la Tabla 1 se muestran las densidades de energía volumétrica (DEV en kWlh⁻¹) y Gravimétrica (DEG, kWhkg⁻¹) para diferentes

combustibles utilizados en celdas de combustibles. Puede verse como todos estos combustibles orgánicos presentan densidades de energía volumétrica mayores a la del hidrógeno.

Tabla 1 Densidad de energía volumétrica y gravimétrica para diferentes combustibles. (Franceschini, 2012)

Combustible	Densidad de energía Volumétrica (KWhL ⁻¹)	Densidad de energía Gravimétrica (KWhkg ⁻¹)
Hidrógeno	0,449 (150 bar, 25 °C)	33,3
Metanol	4,82	6,1
Etanol	6,28	8

1.1.5. Clasificación de las pilas de combustible

Las pilas de combustible se clasifican de acuerdo con el electrolito empleado y también de acuerdo al combustible. Su eficiencia puede alcanzar hasta el 60 % en conversión de energía eléctrica y en general el 80 %. Cinco tipos de celdas de combustible han recibido grandes esfuerzos de investigación: las celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEM) o PEMFC (también llamadas PEFCs), celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), celdas de combustible alcalinas (AFC), celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), y las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC). La siguiente tabla muestra las características de tres de ellas.

Tabla 2 Tipos de pilas de combustible.

Tipo	AFC	PEFC	DMFC
Electrolito	KOH/NaOH	Membrana polimérica	H ₂ SO ₄ , membrana polimérica
Combustible	H ₂	H ₂ reformado	CH ₃ OH
Oxidante	O ₂ / aire	O ₂ / aire	O ₂
Material de electrodo	Metal o carbón	Pt en carbón	Pt en carbón
T/°C	50-200	50-110	50-110
Potencia (kW)	10-100	0,01-1000	0,001-100
Eficiencia práctica	60	60	60
Aplicaciones	H ₂ SO ₄ , membrana de ácido sulfónico	Transporte, fuentes de alimentación y equipos portátiles.	Equipos portátiles, electrónica de consumo.

Tabla 3 Reacciones electroquímicas en diferentes celdas de combustible.

Tipo de celda	Reacción Anódica	Ion en el electrolito	Reacción Catódica
AFC	$H_2 + 2 (OH)^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$(OH)^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 (OH)^-$
PEFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	H^+	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	H^+	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + (CO_3)^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$(CO_3)^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow (CO_3)^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$	O^{2-}	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$

1.1.6. Oxidación de metanol. Proceso Anódico.

El ánodo es el lugar donde ocurre la electrooxidación del metanol. Las reacciones son muy complejas con muchos pasos intermedios que crean muchos intermedios químicos.

Las DMFC basadas en membranas de intercambio protónico son alimentadas directamente por una mezcla de metanol/agua en el ánodo. El metanol es oxidado directamente a CO_2 , y subproductos como formaldehído, ácido fórmico, y monóxido de carbono. La formación de estos productos secundarios disminuye la eficiencia en el uso del combustible, y por ende la eficiencia de la celda (Cohen, Volpe & Abruña, 2007).

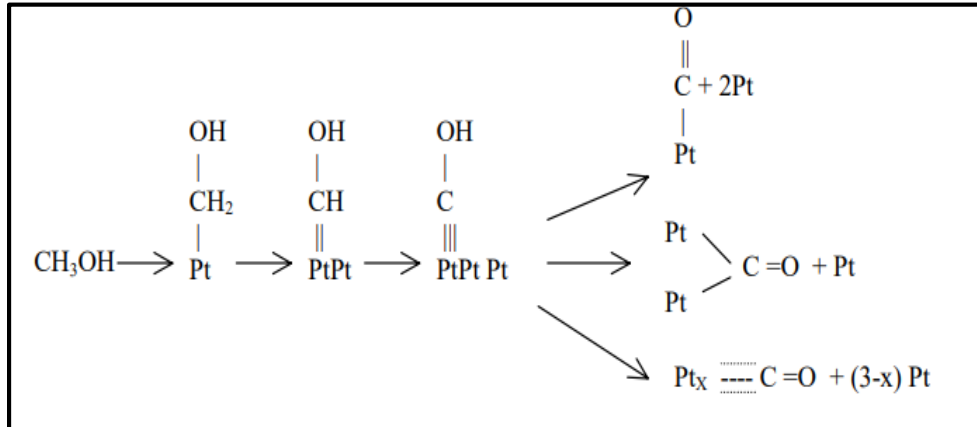
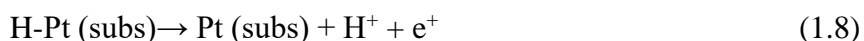
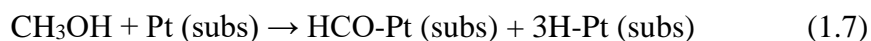


Fig. 4 Esquema de las etapas de adsorción/disociación del metanol en platino (Hoyos, 2002)

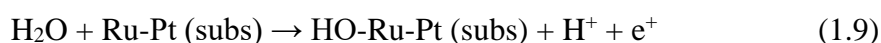
El proceso de electrooxidación de metanol fue explorado por primera vez por E. Muller en 1922 (Apanel & Johnson, 2004). De cualquier manera, el concepto de celdas de combustible de metanol directo se comenzó a investigar a inicios de 1950 por Kordesh. En consecuencia, fueron iniciadas extensas investigaciones sobre electrocatalizadores anódicos y catódicos para tales aplicaciones. Investigaciones paralelas sobre catalizadores anódicos fueron llevadas a cabo en celdas electroquímicas de tres electrodos utilizando electrolitos ácidos

tales como ácido sulfúrico, ácido perclórico, y ácido fosfórico (Cohen, Volpe & Abruña, 2007). Se realizaron estudios de la oxidación de metanol en medio ácido sobre catalizadores bimetalicos de CoNi-Pt Core@Shell (Serrà, Gómez & Vallés, 2015). En un inicio la investigación de DMFC se enfocó hacia formulaciones de ánodos. Algunos estudios probaron que el proceso de oxidación de metanol es más lento que el de reducción de oxígeno; así, la reacción anódica tiene un papel determinante como paso de la velocidad (PDV) del proceso global de una DMFC. Durante las primeras décadas la investigación se centró en elucidar el mecanismo de oxidación de metanol y la síntesis y desarrollo de nuevos catalizadores.

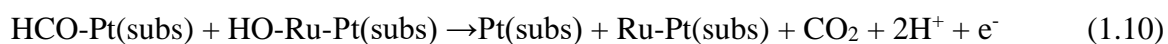
(Bagotzky, Vassiliev & Khazova, 1977) fueron de los primeros en intentar racionalizar el proceso de oxidación de metanol. Su trabajo se llevó a cabo en platino puro; ellos propusieron algunas ecuaciones cinéticas relevantes para la velocidad de electro-oxidación de metanol como una función del grado de cubrimiento de los residuos de metanol semi-oxidados (formaldehído, CO, y ácido fórmico) y las especies oxigenadas adsorbidas sobre los electrodos (-CO, -OH, etc.). Estas investigaciones sirvieron como una base para las formulaciones de una teoría para catálisis heterogénea de catalizadores bimetalicos llamada *Teoría Bifuncional*, esta explica la mejora que se debe a la cooperación de diferentes átomos de metal en la superficie, en la que un metal actúa como sitios para especies orgánicas y otro metal como sitios para especies que contienen oxígeno, y la reacción sucesiva entre ellos facilita la oxidación del metanol. (Watanabe & Motoo, 1975) ha informado que el metanol es adsorbido disociativamente por el platino para formar iones de hidrógeno y HCO que son adsorbidos por el platino, como lo muestran las siguientes reacciones:



La formación de una especie oxigenada en Pt es teóricamente difícil, ya que los grupos Pt-OH solo se forman, en cantidades sustanciales, por encima de 0.75 V versus RHE. La idea es que el Ru (0,35 V) se oxida fácilmente con respecto al Pt, por lo tanto, pueden oxidar el adsorbato (especies oxigenadas) de metanol a un potencial más bajo.



Así, los radicales OH adsorbidos reaccionan con las especies orgánicas adsorbidas por los sitios de platino.



Estudios realizados por Frelink, Visscher & Van Veen, 1995, evidencian que el potencial de inicio de producción de CO₂ (y, por lo tanto, la oxidación de CH₃OH) disminuye con la cantidad creciente del metal promotor, debido al bloqueo de la superficie de Pt. Esto nos dice que se adsorben especies oxigenadas en los sitios de rutenio ubicados en el vecino más cercano de los sitios de platino. a través del paso de reacción (1.9). En consecuencia, se supone que la velocidad de reacción es proporcional a los sitios de rutenio ubicados en el vecino más cercano de los sitios de platino que han absorbido HCO.

A finales del siglo XX se demostró que la actividad de un catalizador en la oxidación de metanol depende de muchos factores, incluyendo la formulación del catalizador, el soporte utilizado, la estructura del electrodo y las condiciones de operación (temperatura, humidificación, etcétera). Durante este periodo los trabajos fueron dirigidos a examinar el efecto del cambio en la formulación de catalizador como un medio para aumentar la actividad catalítica.

En base a los artículos previamente citados podemos llegar a la conclusión de que la presencia de un metal extra en la aleación puede actuar:

- i) Modificando la naturaleza electrónica de la superficie,
- ii) Modificando la estructura física,
- iii) Bloqueando a las reacciones de formación de venenos (especies de metanol semioxidadas),
- iv) Adsorbiendo oxígeno y/o especies hidroxiladas las cuales toman parte en la reacción de oxidación principal.

1.1.7. Investigaciones sobre catalizadores polimetálicos basados en Pt con estructura core-shell

La comercialización de las pilas de combustible es un reto para los científicos, el alto coste del Pt y su escasez en la tierra ponen en manifiesto la necesidad de investigar métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de catalizadores con propiedades óptimas de tamaño y distribución de las partículas. Un avance en la economía de Pt ha sido la reducción de su contenido mediante la síntesis de nanopartículas core-shell en las que el Pt está en la superficie de un núcleo de metal. En este sentido (**Brankovic, Wang & Adžić, 2001**), utilizaron un disco Ru (001) monocristal de 8 x 3 mm, obtenido de Cristales y óxidos metálicos, se sumergió en la solución de H_2PtCl_6 en HClO_4 0,1 M, que contenía una cantidad deseada de Pt, después de enfriar a temperatura ambiente. La deposición espontánea tuvo lugar dentro de 30-60 min en atmósfera de H_2 o N_2 , el catalizador se cubrió con una solución diluida de Nafion. Alrededor del 92 % de la superficie de Ru fue cubierta, este procedimiento se repitió a diferentes tiempos de deposición, se prepararon los catalizadores con una relación Pt: Ru que varía de 1:20 a 1: 5. Estos catalizadores se compararon a una aleación de PtRu de E-TEK, los resultados indicaron que incluso para una cobertura de Pt baja en Ru, se conserva su actividad para la oxidación de H_2 . En investigaciones realizadas por **Wang, Wang, Tao, Li & Han, 2017**, sintetizaron un catalizador de PtNi con soporte de carbono mediante el método de reducción por impregnación, a partir de un catalizador de Pt / C (Tanaka, 37 % en peso de Pt) que se dispersó mediante ultrasonidos en una solución de 0,01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, luego se agregó el catalizador PtNi / C a 0.7 mg mL⁻¹ de solución de RuCl_3 bajo agitación durante 24 h para obtener el catalizador PtNi-Ru / C por la reacción de desplazamiento galvánico entre las especies de PtNi y Ru. Las actividades de electro-oxidación de CO del catalizador de PtRu / PtNi / C se mejoraron significativamente en comparación con los catalizadores de PtNi / C y PtRu / C. El catalizador PtRu / PtNi / C también muestra la mayor tolerancia al CO en la prueba PEMFC. (**Zignani et al., 2016**) prepararon un catalizador Pt_xNi_y con soporte de carbono con una relación atómica x: y = 3: 2 mediante el método de reducción de ácido fórmico. En este estudio, se calentó la suspensión, agitando y se agregaron lentamente soluciones de $(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, la suspensión se mantuvo a 80 °C durante 5 h. Se llevó a cabo un tratamiento térmico a 900 °C en Ar, seguido de un tratamiento en HClO_4 0,1 M a 60 °C, Se observa que la composición metálica varía desde una relación

Pt: Ni de 3: 2 a 2: 1. Los catalizadores de Pt-Ni que se obtuvieron mostraron un área superficial electroquímicamente activa (ECSA) relativamente alta y una buena actividad hacia la ORR en medio ácido, determinada por la técnica RDE, en comparación con un catalizador comercial de Pt/C disponible comercialmente. Por otra parte, **Salgado, Antolini & Gonzalez, 2005**, prepararon catalizadores Pt / C y Pt₇₀Co₃₀ / C (composición nominal) por el método de ácido fórmico, utilizando como soporte Vulcan XC-72, de Cabot y como precursor de Pt una solución de ácido cloroplatínico , H₂PtCl₆ · 6H₂O, agregado lentamente a la dispersión para obtener Pt / C, y, en el caso del electrocatalizador Pt₇₀Co₃₀ / C, un hidróxido de cobalto (II) , Co(OH)₂ · 6H₂O y luego un tratamiento térmico a 900°C. El catalizador Pt₇₀Co₃₀ / C fue utilizado para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), para la cual se pudo mejorar el rendimiento de la celda con respecto a Pt/C, esta mejora se atribuyó a factores geométricos (disminución de la distancia de enlace Pt-Pt) y al aumento de vacancias. En una investigación realizada por **Adzic et al., 2007** se sintetizó un catalizador de PtRu/C por calentamiento de una solución de Ru (10 % en peso) utilizando como soporte carbón Vulcan XC-72 en una atmósfera de H₂ a 300 °C por 2 h para reducir la presencia de RuOH. Después de enfriar a temperatura ambiente, la muestra se sumergió en una solución de [PtCl₄]²⁻ durante 30 minutos para obtener una relación Pt: Ru de 1:20. La totalidad del procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de Ar. Para la oxidación de metanol el catalizador comercial PtRu obtuvo mediciones cronopotenciométricas de potenciales de inicio con el PtRu₂₀ a 0.67 V (RHE), las cuales mostraron que la pérdida de actividad con el tiempo para el PtRu₂₀ es 2,5 veces más lenta que el de las muestras comerciales. En la investigación de **(Zhou et al., 2003)** se sintetizaron nanocatalizadores entre ellos el PtRu para la oxidación de etanol, se utilizaron como precursores el PtCl₄ y el RuCl₃.xH₂O, el soporte usado fue Vulcan XC-72R, se disolvieron los precursores en etilenglicol a 130 °C durante dos horas, para que la reducción fuese completa, La carga de Pt fue de 20 % en peso. El análisis por difracción de rayos X (DRX) mostró picos de Pt (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), que representa el carácter típico de una fase Pt cristalina centrada en la cara cúbica (fcc).

1.1.8. Antecedentes de catalizadores de Ni

(Serrà, Gómez & Vallés, 2015) se sintetizaron electrocatalizadores de CoNi soportados en nanotubos por electrodeposición, a 960 mV, utilizando tres sistemas diferentes (solución

micelar, microemulsión y suspensión de nanopartículas de poliestireno) y, en segundo lugar, la formación de corteza de platino mediante desplazamiento galvánico. Se utilizaron como precursores soluciones acuosas de hexacloroplatinato de sodio (IV) hexahidratado 20 mM, cloruro de Co (II) 0,2 M y 0.9 M cloruro de Ni (II) + 30 g/L de ácido bórico + 4.5 mM sacarina a un pH ajustado a 4,5. Los nanocatalizadores se caracterizaron por TEM, donde se mostraron las longitudes de los diferentes nanotubos que oscilaron entre 1,8 y 2,2 nm. Encontraron valores de ECSA mucho más altos que los nanotubos basados en Pt de última generación (alrededor de 10 veces más que los nanotubos compactos y 4 veces más que otras estructuras porosas. Adicionalmente, se estudió la durabilidad de los electrocatalizadores, determinando los valores de ECSA después de 200 ciclos de tratamiento en H₂SO₄ 0.5 M, entre 0.28 y 1.2 V vs Ag / AgCl / KCl (3 M). Se encontró que los valores de ECSA de cada electrocatalizador exhibían solo una ligera caída (menor que 6 %). La presencia del núcleo CoNi mejora el rendimiento del platino, induciendo una alta actividad en el platino superficial de la corteza y una menor tendencia al envenenamiento durante la oxidación del metanol.

Mohanraju & Cindrella, 2016 sintetizaron aleaciones ternarias PtMCo / C (M = Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) en una relación atómica de 6: 3: 1 por reducción con borohidruro de sodio en etilenglicol a 90 °C. Se utilizaron como precursores, H₂PtCl₆, NiCl₂ 6H₂O y CoCl₂. El soporte para las nanopartículas fue Vulcan XC 72. Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se identificó que la carga de Pt en el electrodo de trabajo fue de 4,5 mg. Muestran planos (111), (200) y (220) ligeramente a valores 2 θ más altos que Pt / C puro, lo que implica una contracción de la red debido a la incorporación de metales en Pt y formación de aleaciones en los electrocatalizadores PtMCo, las mismas presentaron un rendimiento superior al Pt / C comercial. A 80 °C, los electrocatalizadores PtMCo / C (M=Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) mostraron una densidad de potencia máxima más alta que Pt / C.

Una investigación realizada por **Macías, Ferrer, Melo, Páramo & Silva, 2017** sintetizaron catalizadores PtNi soportado sobre carbono mesoporoso (MC) con una carga metálica del 20 % en peso por método de impregnación secuencial a humedad incipiente, usando soluciones de acetilacetato de platino (C₁₀H₁₄O₄Pt) y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O) como precursores de los metales y ácido cítrico como agente dispersante. La mezcla se

mantuvo en agitación en atmosfera estática de Ar-H₂ por 5h, posteriormente se aplicó un tratamiento térmico en un horno a 450 °C por 2h en atmosfera dinámica de Ar-H₂. El área superficial específica (ABET) de PtNi/CM fue de 1050 m²/g, el alto valor del área superficial puede deberse a la presencia de grupos oxigenados. En la DRX se observaron los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase cubica centrada en las caras de Pt puro, además de tres picos de difracción de la fase centrada en las caras de Ni puro correspondiente a los planos (111), (200) y (220), el tamaño de nanocrystal fue de 5.1 nm. El índice de tolerancia al CO (ICO) para PtNi/CM fue de 1.24 mientras que para PtRu/C fue de 1.14, lo cual indica la eficiencia del electrocatalizador basado en Pt y Ni para remover u oxidar hacia CO₂. La actividad electrocatalítica hacia la oxidación de metanol en medio ácido del material PtNi/CM fue superior que la del catalizador comercial PtRu/C.

1.1.9. Soporte

Los materiales carbonosos son utilizados de manera amplia en electroquímica. Todas las formas alotrópicas de carbonos (grafito, carbono vítreo, carbono amorfo, fullerenos, nanotubos, nanofibras y diamante dopado) se usan como materiales de electrodo importantes en todos los campos de la electroquímica moderna.

La alta estabilidad del carbono en varios electrolitos, bajo un amplio rango de potenciales y temperaturas, a pesar de su exposición a varios gases e iones reactivos en esas condiciones extremadamente reactivas / corrosivas, permite la utilización de materiales de carbono conductores (por ejemplo, carbono amorfo y grafito) para diversos sistemas y dispositivos electroquímicos (**Noked, Soffer & Aurbach, 2011**).

El platino y las aleaciones de platino se utilizan en celdas de combustible como catalizadores anódicos y catódicos. Esto se debe a que la actividad de un catalizador aumenta a medida que aumenta el área de superficie de reacción del catalizador. Por otra parte, las partículas del catalizador deben reducir su diámetro para aumentar la superficie activa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la actividad específica de las nanopartículas metálicas puede disminuir con el tamaño de partícula (efecto de tamaño de partícula). La estructura y la dispersión adecuada de estas partículas metálicas hacen que el catalizador de baja carga sea factible para la operación de la pila de combustible.

Un soporte para un catalizador de pila de combustible debe tener las siguientes características:

- Suficiente conductividad eléctrica que pueda actuar como una ruta para el flujo de electrones.
- Un alto porcentaje de mesoporos en la región de 20–40 nm para proporcionar un área de superficie de alta accesibilidad para el catalizador.

Podemos afirmar que existe una interacción entre el material de soporte y los catalizadores metálicos. Esto se debe a que los catalizadores están unidos al soporte, por ello, el soporte puede influir potencialmente en la actividad del catalizador. Este efecto se puede explicar de dos maneras. Primero, el material de soporte puede modificar el carácter electrónico de las partículas del catalizador, dicho efecto electrónico podría afectar las características de reacción de los sitios activos presentes en la superficie del catalizador. El segundo es un efecto geométrico en donde el material de soporte también podría modificar la forma de las partículas del catalizador (**Antolini, 2009**).

Una característica importante por la que utilizaremos el carbón Vulcan XC-72R como soporte, es que sus grupos funcionales oxigenados mejoran la dispersión de fase activa y la impregnación del precursor de metal, cuando se usan como soportes en la síntesis de electrocatalizadores (**Perez-Rodriguez, Pastor & Lazaro, 2018**).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS GENERALES:

- 2.1. Sintetizar electrocatalizadores polimetálicos de Pt con uno y/o dos metales no nobles por vías químicas y electroquímicas para su aplicación en la oxidación de metanol y etanol en celdas de combustible.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.2.1. Sintetizar electrocatalizadores metálicos nanoparticulados a base de Pt y otro metal no noble como Ni usando métodos químicos y electroquímicos, tales como: la reducción con NaBH_4 y el intercambio galvánico.
- 2.2.2. Optimizar el método químico y electroquímico que resulte con las mejores características para la preparación de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos nanoparticulados.
- 2.2.3. Caracterizar los materiales catalíticos obtenidos por diferentes técnicas electroquímicas y espectroscópicas, tales como: Difracción de Rayos X (XRD) y Voltamperometría Cíclica.
- 2.2.4. Evaluar por métodos químicos y electroquímicos la eficiencia de los catalizadores para la reacción de oxidación de metanol en medio ácido para su posible aplicación en celdas de combustible de metanol.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

El carbón Vulcan XC72R de marca Cabot, se utilizó como soporte de los catalizadores. El mismo se depositó sobre un electrodo de carbón vítreo (glassy carbon, GC). Como agente de pulido se utilizó una suspensión de α -alumina (Al_2O_3) de 0,05 μm sobre una almohadilla de pulido de alumina de marca ALS Japan. Las soluciones de H_2SO_4 se prepararon a partir del concentrado grado analítico 98 % (m/m) de Merck y las de HClO_4 a partir del ácido al 60 % (m/m) de Mallinckrodt, para preparar las disoluciones de H_2SO_4 0,50 M y HClO_4 0,10M usadas como electrolito soporte en los experimentos voltamperométricos. Se utilizó H_2PtCl_6 10 % wt, conteniendo 3 % de Pt de Merck para preparar la solución precursora de Pt(IV), usada para la reacción de reducción de Pt. Las soluciones de Ru(III) se prepararon a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ de Alfa Aesar. El metanol al 99,9 % de Panreac se utilizó para preparar la solución de 1,0M en metanol usada en los experimentos de oxidación de metanol. Todas las soluciones se prepararon con agua de alta pureza, bidestilada de un equipo Millipore Direct-Q 3UV-R (resistividad > 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$). Se utilizó gas N_2 de PRAXAIR Panamá S.A, con una pureza del 90 % como el gas inerte para desoxigenar las disoluciones de las celdas.

El monóxido de carbono, CO con pureza del 99,9 % se utilizó en los ensayos de oxidación de CO (stripping de CO). Se utilizó $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99,95 % Alfa Aesar, para la preparación de soluciones usadas en los experimentos de reducción química de Ni sobre carbón.

3.2. Instrumentación electroquímica

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda termostatazada cilíndrica convencional de tres electrodos de pared doble de vidrio Princeton Applied Research de 100 mL de capacidad. Se utilizó como electrodo de referencia (RE) uno de plata-cloruro de plata, $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} (\text{sat})$, con potencial de 0,199 V a 25 °C.

El electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) consistió en un alambre de platino inserto en un adaptador de polímero. La disposición de los electrodos en la celda y el electrodo de disco rotatorio (RDE) con electrodo de carbon vítreo (GC) se muestran en la **Figura 5**



Fig. 5 Electrodo de disco rotatorio (RDE) con electrodo de carbón vítreo (GC), electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl (sat)), contraelectrodo de Pt y celda de 100 mL

El electrodo de trabajo en los experimentos se preparó usando un disco de carbon vítreo (GC) de sección de $0,196 \text{ cm}^2$ de la marca PINE Research. Estos discos de GC fueron insertados en un soporte que disponía de un orificio en su parte posterior para su acoplamiento a un sistema de disco rotatorio (RDE) controlador de la velocidad de rotación (w), de Princeton Applied Research suministrado por Ametek. El mismo permitía la variación de w entre 100 y 10 000 rpm con una precisión de $\pm 1 \text{ rpm}$.

Los potenciales presentados en este trabajo se dan con referencia al electrodo de Ag/AgCl/KCl (sat) con un potencial de 0,199V a 25 °C. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente constante de $25,0 \pm 0,1$ °C por circulación de agua a través de la doble pared de la celda utilizando un termostato Tampson.

Las mediciones electroquímicas se efectuaron con un potenciostato-galvanostato PARSTAT 3000 A de Princeton Applied Research suministrado por Ametek controlado mediante el software Versa Studio, cuya imagen se muestra en la **Figura 6**

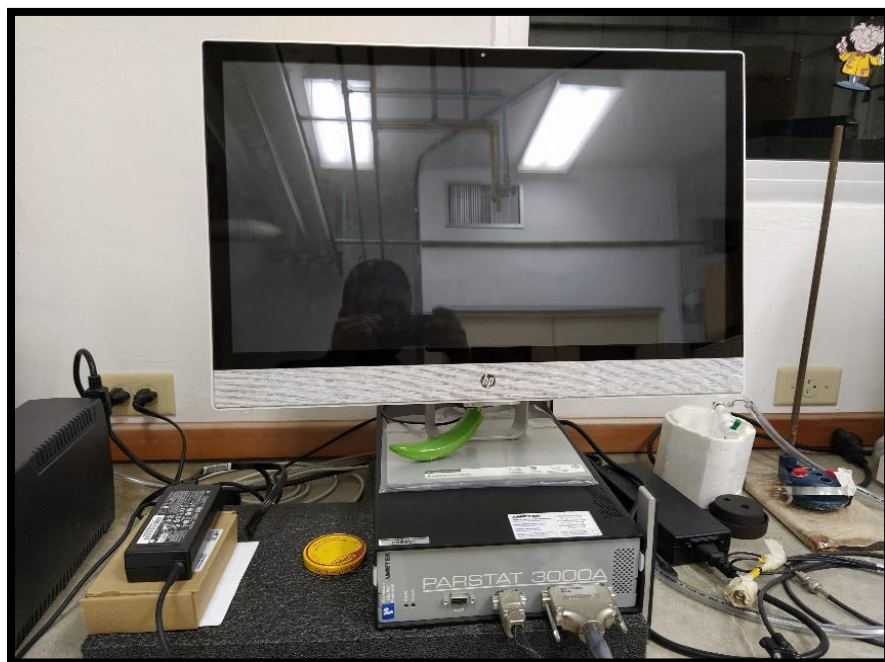


Fig. 6 Potenciostato-galvanostato PARSTAT 3000 A

3.3. Metodología utilizada para la de síntesis de los catalizadores core shell de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C

3.3.1. Acondicionamiento del electrodo

El electrodo de GC se pulió previamente, en forma consecutiva, hasta conseguir un brillo especular. Entre cada etapa de pulido se enjuagó con agua Milli-Q contenida en un vial en un baño de ultrasonidos y se secó bajo una lámpara.

3.3.2. Preparación del soporte y núcleo de Ni

Para la obtención de núcleos de níquel sobre el carbón Vulcan por reducción química con borohidruro de sodio en medio básico, utilizando la referencia de Ghasem et al, y Zignani et al., 2016 con algunas modificaciones importantes del procedimiento, tales como:

- Proporciones de los reactivos precursores
- Masa total de soporte y reactivos
- Temperatura de secado del níquel sobre carbón.

La tinta se preparó de la siguiente manera: se masó 10 mg de Vulcan XC72R, en una balanza analítica Ohaus de precisión 0,001g. Se adicionaron 1,5 mL de alcohol isopropílico y 0,5 mL de agua bidestilada, esta mezcla se dispersó durante 1 hora en un equipo de ultrasonido. Luego se añadió 0,0076 g de NiCl_2 disueltos en 1 mL de agua bidestilada y se dispersó durante 1 hora. Seguidamente se agregó 0,0165 g de citrato de tri-sodio disuelto en 1 mL de agua bidestilada a la mezcla como agente estabilizador. Después que la mezcla se ha estabilizado, se masó 0,0337 g de NaBH_4 y 0,005 g de NaOH que se disueltió en 5 mL de agua, se añadieron gota a gota con agitación vigorosa a 75°C . El hidrosol de Ni se envejece durante 24 h a 70°C para descomponer el NaBH_4 residual.

3.3.3. Preparación del catalizador de Pt(Ni)/C

En esta segunda etapa, el polvo de Ni / C obtenido previamente se dispersa en etilenglicol (EG) durante 2 h. Se le agregan 0,3298 g de solución de H_2PtCl_6 al 10 % (3 % de Pt). El pH de la mezcla se ajusta a un valor en el rango de 7 a 8. Luego, la mezcla se agita durante 4 h a 90°C en un plato calentador con agitador magnético. El electrocatalizador Pt(Ni) / C se recoge después del lavado con agua bidestilada y luego se seca a 80°C en un horno.

3.3.4. Preparación del catalizador de PtRu(Ni)/C

Se preparó una dispersión de 1,0 mg/mL del catalizador en polvo de Pt(Ni)/C obtenido previamente, disolviendo este en una mezcla de isopropanol /agua en proporción 1:1 y se colocan 40 μL de esta dispersión sobre el electrodo de carbón vítreo, en porciones de 5 μL ,

secando bajo una lámpara de 50 W. Luego se introdujo en una solución de RuCl_3 8,0 mM en HClO_4 0,10 M, denominada solución de Ru(III), para realizar la deposición espontánea de especies de Ru, con base al procedimiento presentado por G. Caballero-Manrique et al., 2015. El electrodo de disco rotatorio (RDE) se mantuvo sin rotación durante 30 minutos en la solución ácida de Ru(III), luego se enjuagó cuidadosamente y de inmediato se procedió a realizar las voltamperometrías de estudio.

3.3.5. Optimización de la síntesis de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C

Se estudiaron dos variables que afectan la deposición de Ni sobre el soporte de carbon Vulcan XC72R, con base a un estudio realizado por **Ghasem Hosseini & Mahmoodi, 2017**, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones para la formación de nanopartículas de níquel que pudiesen utilizarse como posible núcleo en la síntesis de electrocatalizadores de estructura núcleo – corteza (*core-shell*) basadas en Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C. Las variables objeto de investigación en esta etapa fueron: a) la cantidad de níquel utilizado en la dispersión con el Vulcan y b) la cantidad de carbón Vulcan utilizado como soporte.

Tomando en cuenta que el Ni se oxida fácilmente, se procedió de inmediato a la síntesis de Pt(Ni)/C mediante intercambio galvánico agregando 0,3298 g de solución de H_2PtCl_6 al 10 % y ajustando el pH de la mezcla a 7-8. Cabe destacar, que se realizó un estudio previo en el cual se utilizaron otras masas de solución de Pt (IV), manteniendo constante la masa del precursor de Ni y también otros experimentos en que se mantuvo constante la masa de solución de Pt (IV) y se modificó la masa del precursor de Ni. En la siguiente tabla se describen las masas utilizadas en los experimentos y la nomenclatura utilizada, que refleja las proporciones en masa de los reactivos precursores.

Tabla 4 Proporciones en masa de los catalizadores de Pt(Ni)/C

Masa (g) de H_2PtCl_6 al 10 %	Masa (g) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nombre del catalizador
0,1952	0,0279	(PtNi 1:1)
0,1659	0,0154	(PtNi 2:1)
0,1836	0,0111	(PtNi 3:1)
0,1700	0,0072	(PtNi 4:1)
0,3298	0,0076	(PtNi 8:1)

Se utilizó voltamperometría cíclica en medio ácido sulfúrico para identificar cualitativamente la presencia de Pt y /o Ni en los catalizadores preparados, mediante la medición de la carga de desorción de H sobre Pt.

Posteriormente se probaron los mejores electrocatalizadores de Pt(Ni)/C como ánodos en las reacciones de oxidación de CO, de etanol y de metanol en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) en celda pequeña de tres electrodos, con el objetivo de verificar su posible utilización en celdas de combustible del tipo DMFCs. Utilizando la técnica de stripping de CO se analizaron tanto la carga como el potencial de inicio del pico de stripping de CO sobre los catalizadores de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C.

3.4. Técnicas de caracterización electroquímica

3.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica fundamental, utilizada para la exploración inicial de un sistema electrodo-electrolito. Por medio de CV podemos obtener como mínimo información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas que tienen lugar en dicho sistema. Esta técnica tiene la capacidad de proporcionar rápidamente información y características importantes sobre la termodinámica de los procesos redox y de los procesos de transferencia de electrones. Por estas razones generalmente se utiliza la voltamperometría cíclica como primera técnica en los estudios electroanalíticos. Esta técnica ofrece una rápida localización de los potenciales redox de las especies electroactivas y una evaluación en cuanto a el efecto del medio (electrolito) en el proceso redox, debido a esto podemos utilizarlo en el análisis de las propiedades electrocatalíticas.

El fundamento de la voltamperometría cíclica es aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido catódico como en el anódico, es decir, realizando barrido triangular de potencial. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f . Durante la experiencia, la pendiente de la variación de potencial se conoce como velocidad de barrido. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y la técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario

(Flores, 1995). Si el barrido se inicia en el sentido anódico, se puede observar el valor de potencial correcto para que inicie la reacción de oxidación, la corriente aumenta hasta alcanzar un valor máximo. La especie que está en la superficie del electrodo se consume totalmente, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor del potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza en un valor de potencial, el cual coincidente con el valor de potencial inicial. Algunos de los valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (I_{pa}) y corriente de pico catódico (I_{pc}), así como también los valores de los potenciales de pico anódico y catódico (E_{pa}) y (E_{pc}), así como también los potenciales de inicio de las reacciones anódicas y catódicas, los cuales se relacionan con propiedades termodinámicas del sistema (Zoski, 2007), Caballero-Manrique et al., 2016).

En esta investigación se utilizó la voltamperometría cíclica como la herramienta para analizar el estado de la superficie de los electrocatalizadores y su estabilización inicial, así como para evaluar la actividad catalítica en diferentes procesos electroquímicos (adsorción/desorción de hidrógeno monoatómico (Hads/Hdes), oxidación de CO y oxidación de metanol y etanol. Antes de iniciar los análisis de caracterización electroquímica, se desoxigenó la disolución de trabajo (H_2SO_4 0,5 M), por medio del paso de nitrógeno durante 15 min. Luego se efectuaron ciclos de potencial a diferentes velocidades de barrido de manera consecutiva (100, 50 y 20 $mV s^{-1}$, entre 3 y 15 ciclos), entre el rango de potencial seleccionados de -0,2 y 0,80 V vs Ag/AgCl (sat) (entre 0,0 y 1,0 V vs. RHE). Los voltamperogramas cíclicos eran similares y estables a partir del segundo ciclo, por lo que el barrido de potencial efectuado inicialmente conseguía eliminar las impurezas electroactivas adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador.

3.4.1.1. Prueba de Oxidación de metanol y etanol en medio ácido

En el caso de la reacción de oxidación de metanol (MOR) y de oxidación de etanol (EOR), los procesos se realizaron en disolución ácida, una vez realizada la estabilización del electrocatalizador de Pt(Ni)/C mediante el estudio de VC en 0,5 M H_2SO_4 . Posteriormente

se realizó el cambio en la disolución de trabajo, el electrodo era extraído de la celda, lavado cuidadosamente con agua bidestilada. Posteriormente, el electrodo se introducía en una segunda celda de tres electrodos donde se evaluó la actividad para la oxidación de metanol en 1,0 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ mediante barrido de potencial -0,2 y 0,80 V a 20 mV s⁻¹ durante tres ciclos, de los cuales se escogió el segundo ciclo para analizar el comportamiento en sentido de oxidación. Luego se realizaba una VC en 0,5 M H₂SO₄ para ver la estabilidad del electrocatalizador y su superficie electroactiva. Posteriormente, se realiza el cambio en la disolución de trabajo, el electrodo es extraído de la celda y es lavado con agua bidestilada, luego se introduce en una tercera celda de tres electrodos donde se evaluó la actividad para la oxidación de etanol en 1,0 M CH₃CH₂OH + 0,5 M H₂SO₄ mediante barrido de potencial -0,2 y 0,80 V a 20 mV s⁻¹ durante tres ciclos. Durante una serie de experimentos la prueba de oxidación de etanol era la última en realizarse, luego de lo cual se descartaba el material catalítico para iniciar un nuevo experimento.

3.4.1.2. Stripping de monóxido de carbono

La técnica de stripping de CO es un tipo especial de voltamperometría cíclica, la especie electroactiva, el gas CO, se encuentra únicamente adsorbida sobre la superficie catalítica y está ausente en la disolución. En esta investigación los experimentos de stripping de CO se realizaban según las siguientes etapas de operación, realizadas una vez alcanzada la estabilización del electrodo de trabajo:

- i. Burbujeo de CO a través de la disolución durante un tiempo de 10 min.
- ii. Burbujeo de N₂ a través de la disolución durante un tiempo de 20 min.
- iii. Adquisición del voltamperograma de stripping, entre -0,2 y 0,80 V a 20 mV s⁻¹

El burbujeo de gas CO se realizó bajo control potencioestático a -0,10 V, debido a que a dicho potencial la superficie de Pt se encuentra recubierta de hidrógeno monoatómico (**Maillard, Savinova & Stimming, 2007**), y por lo tanto la adsorción de CO origina el intercambio entre la especie adsorbida (H_{ads}) y la que se encuentra en disolución (CO), tal como se expresa en la ecuación:



La adsorción de CO se pudo monitorizar sobre el electrocatalizador mediante cronoamperometría, observándose inicialmente una señal anódica, debida a una reacción de adsorción, que luego se estabilizaba en un valor de corriente constante del orden de $1,0 \mu\text{A}$. Luego se burbujea la disolución con N_2 junto al electrocatalizador, para eliminar el CO, y seguidamente se efectuó el correspondiente voltamperograma cíclico, que consiste en 3 ciclos, uno para ver la adsorción y los otros dos permitían visualizar la recuperación de la actividad catalítica para la Hads/des. En este experimento se recomienda realizar un control preciso del flujo de los gases y de los tiempos de burbujeo para asegurar que la prueba resulte reproducible.

Por otro lado, la carga total de oxidación de CO, empleada en la determinación del área superficial electroquímicamente activa del electrocatalizador (ECSA), se calculó mediante integración de la curva de intensidad-potencial y substrayendo la fracción correspondiente a la actividad de la doble capa electroquímica, tal y como se muestra en la **Figura 7**

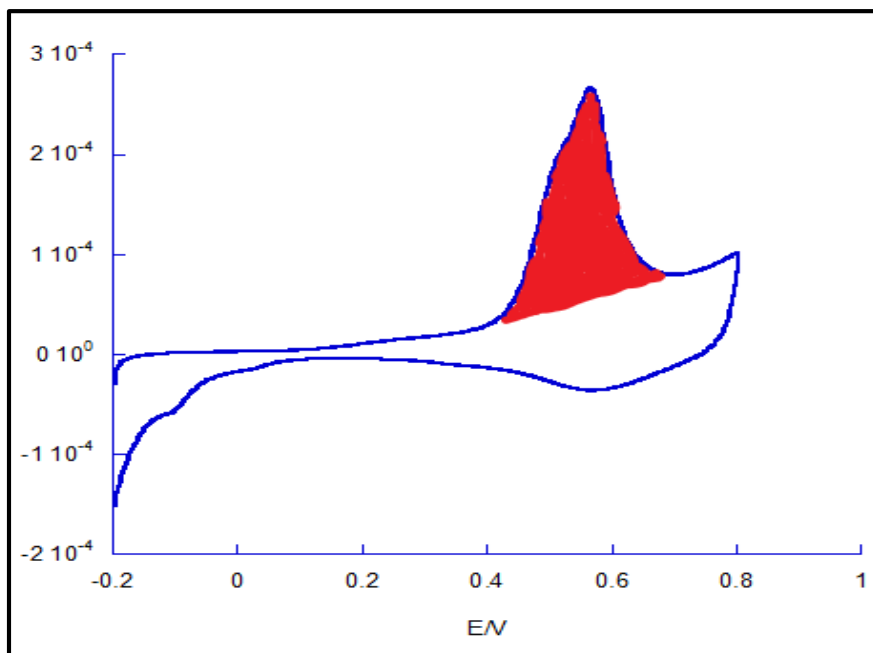


Fig. 7 Voltamperograma de stripping de CO en electrocatalizador de Pt(Ni)/C en solución de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ obtenido a 20 mVs^{-1} , que muestra en color resaltado la carga de la oxidación de CO (QOCO), utilizada para los cálculos de ECSA

Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la aplicación de una corriente eléctrica a un sistema manteniendo un potencial controlado fijo y midiendo la respuesta de corriente durante un tiempo suficiente para que haya una reducción completa o una oxidación del material, compuesto o elemento objeto de estudio (**Bard & Faulkner, 2001**). En este estudio se utilizó la cronoamperometría a un potencial constante de -0,10 V durante la adsorción de CO en la superficie de los catalizadores de Pt(Ni)/C y PtRu(Ni)/C para luego probar su capacidad de oxidación mediante la prueba de stripping de CO, tal como se explicó previamente.

3.5. Metodología utilizada para la caracterización estructural

3.5.1. Difracción de rayos X

Esta técnica consiste en analizar los picos obtenidos de un difractograma para obtener la estructura y grupos funcionales que tiene un compuesto determinado. Esta técnica analiza la intensidad de los picos y les asigna un ángulo de difracción a cada uno, de esta manera podemos determinar las características estructurales de los sólidos y como están dispuestos los átomos en la red cristalina (**Rodríguez, 2011**).

La radiación utilizada se produce cuando una partícula de masa pequeña que tiene una elevada energía cinética incide en un elemento material. La colisión produce una perturbación en la materia y parte de la energía se dedica a producir radiación X.

Para producir una radiación X se utilizan electrones como partículas para producir el impacto en la materia, ya que tienen una alta eficacia y, al mismo tiempo, resultan sencillos de controlar y de generar.

Tal como lo indica su nombre la técnica de difracción de rayos X se basa en el fenómeno de la difracción, el cual ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos los cuales son capaces de dispersar la onda y se encuentran separados por distancias que se pueden comparar con la longitud de la onda (**Rosales, 2017**).

El análisis microestructural por DRX de un material sólido se basa fundamentalmente en el cálculo de parámetros microestructurales tales como tamaño de cristalito/grano, las fuerzas de tensión elástica y dislocaciones cristalinas. El tamaño de grano/cristalito está usualmente relacionado con el perfil de DRX a través del ancho a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) de la línea de difracción hkl, mediante la fórmula de Scherrer:

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde β_{hkl} es el ancho del pico de difracción correspondiente a la difracción (hkl) en radianes, $K = 2[\ln(2)/\pi]^{1/2} \approx 0.93$ es una constante relacionada con la forma del grano/cristalito, λ y L la longitud de onda del haz de RX y el tamaño medio del grano/cristalito, en Å, respectivamente, y θ el ángulo de Bragg en grados (**Fermin, Salcedo, Durante & Castro, 2017**).

3.5.2. Preparación de la muestra

Con la finalidad de obtener información acerca del ordenamiento cristalino de los catalizadores sintetizados se les realizó la caracterización de rayos X en los Centros Científicos y Tecnológicos (CCiT) de la Universidad de Barcelona. Para tal fin, se utilizó una pequeña cantidad de polvo de los catalizadores tal como se describe a continuación.

Las muestras de polvo de los catalizadores se intercalaron entre películas de poliéster de 3,6 μm de espesor.

3.5.2.1. Instrumento y condiciones experimentales:

Difractómetro de polvo PANalytical X'Pert PRO MPD Θ/Θ de 240 mm de radio, en una configuración de haz convergente con un espejo focalizador y una geometría de transmisión con muestras planas intercaladas entre películas de baja absorción.

Radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Potencia de trabajo: 45 kV - 40 mA.

Ranuras de viga incidente que definen una altura de viga de 0,8 mm

Haz incidente y haz difractado 0,04 radianes Hendiduras de Soller

Detector PIXcel: Longitud activa = 3.347 °.

$2\theta / \theta$ escanea de 2 a 88 ° 2θ con un tamaño de paso de 0.026 ° 2θ y un tiempo de medición de 200 segundos por paso.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt (Ni)/C y PtRu (Ni)/C para la oxidación de CO, metanol y etanol.

En la **Fig. 8** se muestra el voltamperograma cíclico para carbón vítreo (GC) (curva a), y en la curva b) se muestra el del Carbón Vulcan XC72R, ambos realizados en H_2SO_4 0,5M a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se observa que las corrientes son más altas en el sentido anódico y más bajas en el sentido catódico sobre carbón Vulcan XC72R en comparación con el GC, esto puede explicarse por su menor área activa, debido a que la estructura del carbón Vulcan es un material de alta área superficial, tiene una gran porosidad y buena conductividad eléctrica (Antolini, 2009).

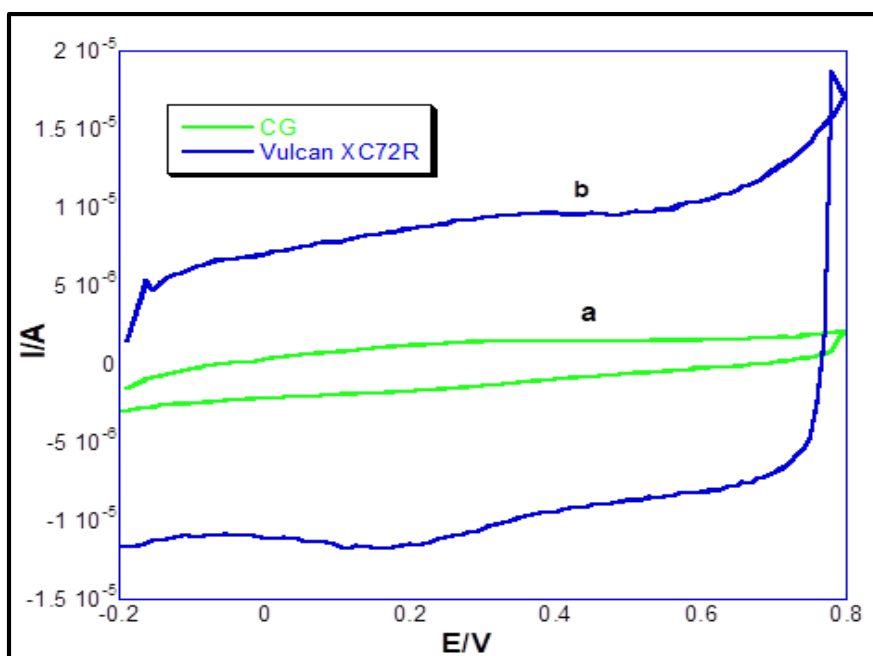


Fig. 8 Voltamperogramas cíclicos de carbón vítreo (a) y de carbón Vulcan XC72R (b) realizados en H_2SO_4 0,5M a velocidad de barrido de 20 mV/s.

4.1.1. Área electroquímica. Adsorción/desorción de H.

La carga bajo los picos voltamperométricos para la adsorción o desorción de hidrógeno, corregida por la carga de la doble capa, se supone que corresponde a la adsorción de un átomo de hidrógeno por cada átomo de metal en la superficie. La carga asociada a una correspondencia H-M 1:1 (donde H es un átomo de hidrógeno y M es un átomo de platino superficial) por unidad de área superficial (Q_H^s) se calcula en base a la distribución de los átomos del metal en la superficie. Esto se encuentra bien definido para una cara cristalina (Motoo & Furuya, 1984), mientras que se toma un valor promedio entre las principales caras de bajo índice de Miller para las superficies policristalinas. El área superficial se deriva así de:

$$A = Q_H / Q_H^s \quad (4.1)$$

$$A = \frac{Q_H}{(210 \mu\text{C.cm}^{-2}) (\text{gPt.cm}^{-2})} \quad (4.2)$$

Debido a que en nuestros experimentos se trabajó con el método de reducción química del Ni y Pt es necesario conocer la masa de Pt en los catalizadores, para lo cual se realizarán los análisis de TEM y EDS que nos permitirán cuantificar los g de Pt/cm² y obtener un valor más exacto.

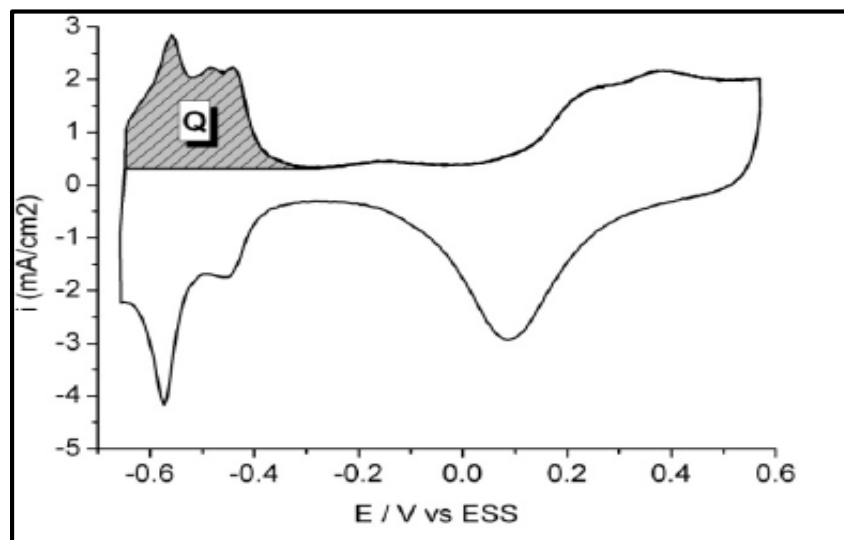


Fig. 9 Esquema del cálculo del valor de Q a partir del área de desorción de H (Favilla, Acosta, Schvezov, Sercovich & Collet Lacoste, 2011)

En la **Fig. 9** se presenta un voltamperograma típico de Pt policristalino donde se indica la forma de calcular el área electroquímica activa.

La **Fig. 10** presenta los voltamperogramas de los catalizadores de PtNi/C sintetizados, mientras que la Tabla 5 muestra los valores relativos aproximados (sin normalizar) de las cargas de desorción de hidrógeno en los catalizadores sintetizados en esta investigación.

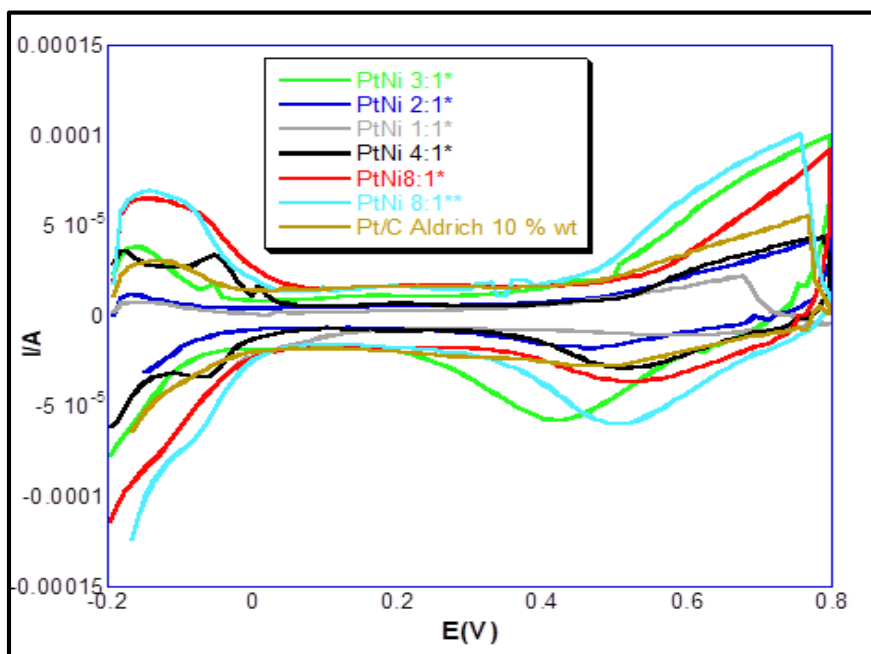


Fig. 10 Voltamperogramas de catalizadores de Pt(Ni)/C sintetizados con diferentes proporciones de los precursores de Pt y Ni y de carbón soporte, realizados en H_2SO_4 0,5M. Velocidad de barrido de 20 mV/s.

Tabla 5 Áreas de desorción de H en los catalizadores de PtNi/C

Proporción en masa de PtNi/C	Área de desorción de H (μC)	ECSA (cm^{-2}) (FE) $^{-1}$ No normalizada
1:1*	34,2	0,163
2:1*	23,8	0,113
3:1*	73,1	0,348
4:1*	344	1,64
8:1*	367	1,75
8:1**	355	1,69

* Indica dispersadas en 10 mg de carbón Vulcan.

** Indica dispersadas en 20 mg de carbón Vulcan.

La medición de la carga de desorción de H en los catalizadores sintetizados de PtNi/C se realizó tomando como línea base la región de la doble capa (**Fig 10**). Con base en los resultados de la medición, realizados mediante una voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹, entre los potenciales de -0,2 V a 0,8 V, se observó una tendencia de mayor carga de desorción para los catalizadores que tenían una mayor proporción de Pt en el precursor, este comportamiento también lo han reportado los estudios realizados por Zignani et al., 2016, Jiang et al., 2010, Favilla et al., 2011, en el caso del catalizador sintetizado con doble cantidad de soporte de Carbón Vulcan XC72R se encontró una disminución mínima en la carga de desorción de H. En nuestro estudio, la tendencia a aumentar la carga de desorción es proporcional en los catalizadores de 3:1 a 4:1 de Pt:Ni en masa y se mantiene prácticamente constante entre las proporciones de 4:1 a 8:1. Se puede concluir que los valores de ECSA relativos presentan la misma tendencia de aumentar cuando más Pt se agrega como precursor, hasta la proporción de 8:1 Pt:Ni en masa.

Debe destacarse que estos voltamperogramas presentan algunas diferencias en cuanto a la forma de las áreas de desorción de hidrógeno, por ejemplo, en Pt (4:1), curva negra, es evidente dos picos en que el segundo a potencial de -0,05V no se observa en las otras muestras, lo cual puede atribuirse a que por esta vía de síntesis se obtuvo un catalizador con diferente cristalinidad o tamaño de partícula.

El perfil de I vs E en la región de potencial de - 0,2 a 0,8 V, correspondiente a la región de potenciales de adsorción / desorción de hidrógeno, mostrado en la **Fig. 10** permite distinguir la forma característica del Pt policristalino, lo que demuestra que por la vía de síntesis utilizada se logra un recubrimiento de Pt sobre el níquel con una cobertura completa de este último, debido a la ausencia de picos que indiquen la oxidación o reducción de especies de este metal. La oxidación del Pt también se puede identificar en el barrido anódico a partir de un potencial de aproximadamente 0,45 V, con el correspondiente pico de reducción a valores entre 0,5 y 0,4 V aproximadamente. Cabe destacar que el potencial de pico de reducción de los óxidos de platino fue muy cercano a 0,6 V en todos los catalizadores excepto en PtNi (3:1)* en que se presenta a un valor aproximado de 0,4 V.

La **Fig.11** presenta los voltamperogramas cíclicos comparativos de catalizadores de PtRu(Ni)/C (a y b), PtNi (c y d) y PtRu comercial (f) en solución de ácido sulfúrico.

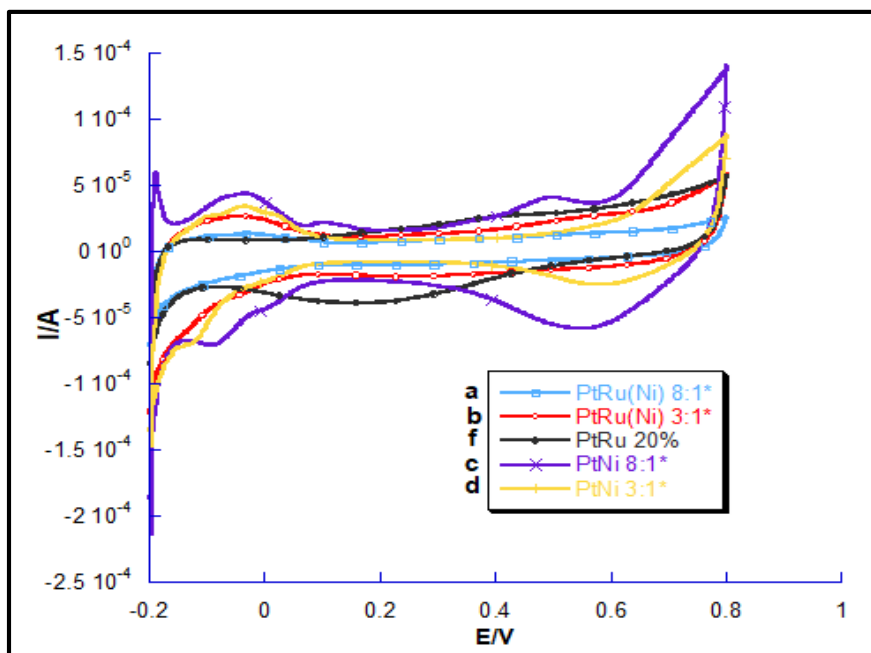


Fig. 11 Voltamperogramas cíclicos de PtRu(Ni)/C (a y b), PtNi (c y d) y PtRu comercial (f) en solución de H_2SO_4 0,5 M, con velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Puede destacarse que las curvas de los catalizadores de PtRuNi (a y b) muestran corrientes atribuibles a la adsorción y desorción atómica de hidrógeno en el intervalo de -0,2 y 0,1 V que son mucho menores que las que se observan en los catalizadores de PtNi (c y d) y no son perceptibles en el catalizador de PtRu comercial (f). Es importante notar que en la región en que aparece la reducción de óxidos de platino las corrientes se ven muy disminuidas debido a la adición de especies de Ru hidroxiladas, como se observa al comparar los voltamperogramas de PtNi (c) con el de PtRuNi (a) y el PtRu comercial (f).

Como el hidrógeno atómico no se adsorbe sobre Ru hidroxilado, se puede deducir que la cobertura de Ru en el catalizador **PtNi 3:1 (b)** es menor si la comparamos con la del catalizador de PtNi curva (d) tal como puede observarse en los voltamperogramas cíclicos.

4.1.2. Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt (Ni)/C

Mediciones de voltamperometría cíclica de stripping de CO se llevaron a cabo en H_2SO_4 0,5 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de analizar el área de los picos de oxidación de CO y calcular la

superficie electroquímicamente activa (ECSA-CO) y además comparar estos valores con los potenciales de inicio de la reacción de oxidación de CO sobre estos catalizadores.

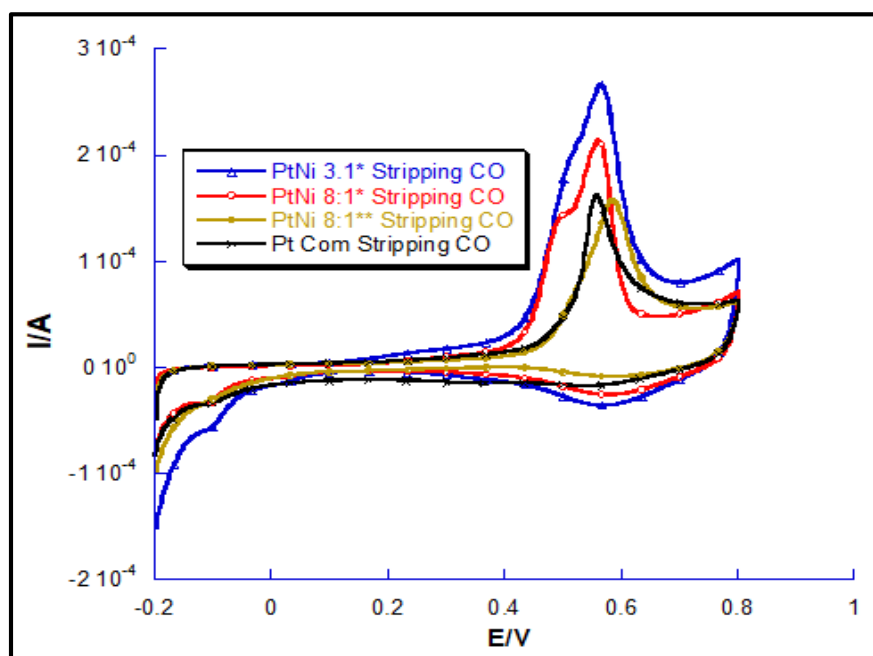


Fig. 12 Voltamperogramas de Stripping de CO en electrocatalizadores de Pt (Ni)/C obtenidos a partir de diferentes proporciones de los precursores. El electrolito fue H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹

Tabla 6 Parámetros electroquímicos obtenidos de la prueba de Stripping de CO para catalizadores de Pt(Ni)/C comparados con uno de Pt/C comercial.

Catalizador PtNi	Potencial de inicio (V)	Altura de pico (A)	Carga (mC)
3:1	0,3749	2,0886 x10 ⁻⁴	1,1976
8:1*	0,3453	1,7888 x10 ⁻⁴	0,9538
8:1**	0,4359	1,2362 x10 ⁻⁴	0,6191
Pt/C 20%	0,4225	1,2964 x10 ⁻⁴	0,570

Las mayores cargas de oxidación se obtuvieron en los catalizadores de PtNi 3:1* y PtNi 8:1*, en comparación con el Pt/C 20 % comercial (0,57 mC). De igual forma, los potenciales de inicio más bajos se obtuvieron en estos dos catalizadores, tal como puede observarse en la Fig.13, se obtuvo un potencial de inicio de 0,3453 V en PtNi 8:1* y de 0,3749 en PtNi 3:1,

los cuales son menores que el obtenido al utilizar PtRu 20 % comercial. Esto es significativo de que los catalizadores de PtNi/C que sintetizado en este estudio presentan una mayor facilidad para iniciar la oxidación del CO a CO₂ en medio ácido a potenciales menores y pueden resultar buenos candidatos como catalizadores en celdas de combustible de metanol y etanol en este medio.

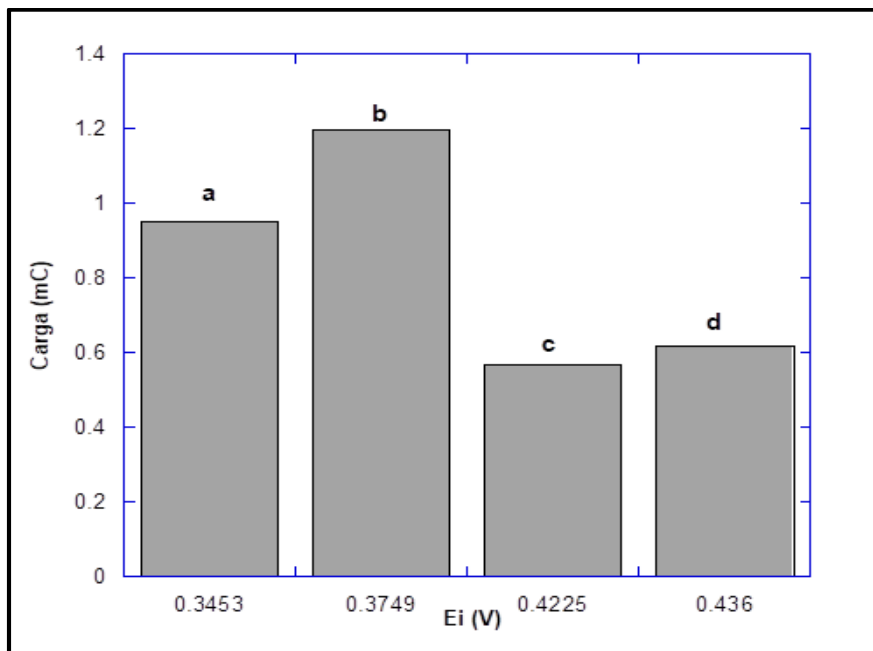


Fig. 13 Comparación de las cargas de oxidación de CO vs el potencial de inicio de stripping de CO PtNi 8:1* (a), PtNi 3:1* (b), PtNi 8:1** (c) y Pt/C 20% (d).

4.1.3. Stripping de CO en electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C

Se escogieron los dos mejores catalizadores de PtNi/C para preparar por deposición espontanea los catalizadores de PtRuNi/C. Los resultados comparativos de las pruebas de stripping de CO se muestran en la **Fig.14** y los parámetros que se deducen de la prueba se resumen en la **Tabla 7**.

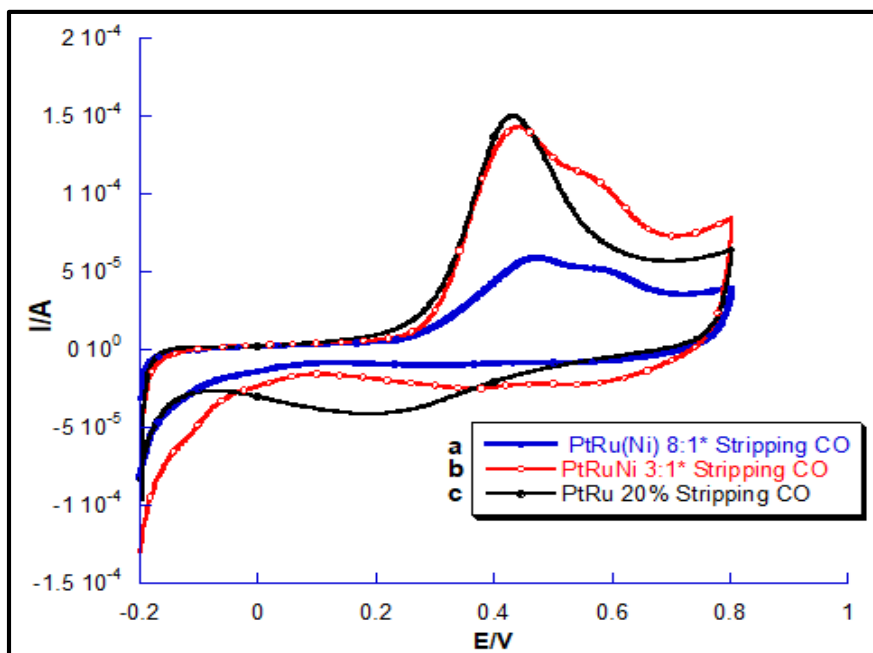


Fig. 14 Voltamperograma de stripping de CO en electrocatalizadores de PtRu(Ni)/C y PtRu 20 % comercial en solución de H₂SO₄ 0,5 M, realizados a velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹

Tabla 7 Parámetros de Stripping de CO para catalizadores de PtRu/C comercial y PtRu(Ni)/C

Catalizador PtRuNi	Potencial de inicio (V)	Corriente de pico (A)	Carga (mC)
3:1*	0,27214	1,0665 x10 ⁻⁴	1,14
PtRu 20% comercial	0,21988	1,2001 x10 ⁻⁴	1,11
8:1*	0,23739	3,8594 x10 ⁻⁵	0,45

Tal como se observa al comparar las corrientes de pico (**Fig. 15**), tanto en el catalizador de PtRuNi 3:1* y el PtRu 20 % comercial se obtuvieron las mayores corrientes y cargas de oxidación de CO, las cuales fueron similares, ver tabla 7. No obstante, al comparar el potencial de inicio de la oxidación del CO con respecto a la carga de oxidación, es evidente que el catalizador de PtRu comercial resulta tener menor potencial, con muy poca diferencia respecto al de PtRuNi 3:1*.

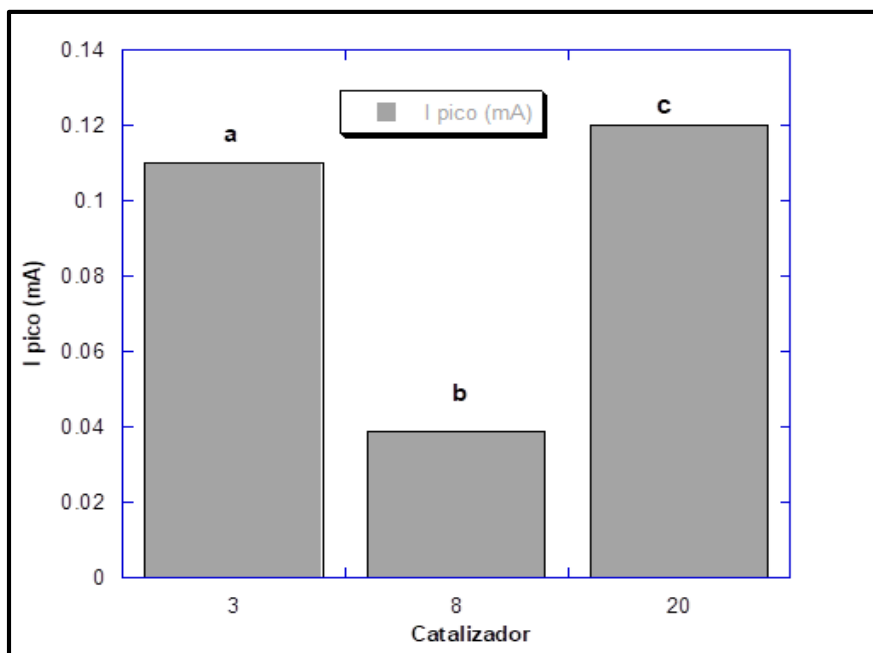


Fig. 15 Comparación de las corrientes de pico de stripping de CO en catalizadores de PtRuNi 3:1* (a), PtRuNi 8:1* (b) y PtRu 20 % comercial (c).

4.1.4. Oxidación de Metanol y Etanol

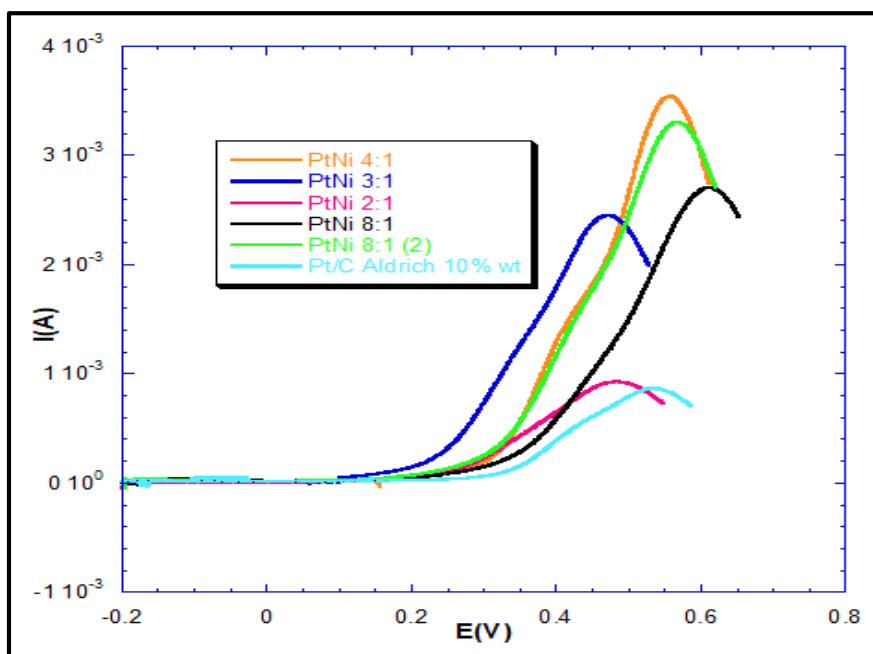


Fig. 16 Oxidación de Metanol de los electrocatalizadores de PtNi/C, utilizando MeOH 1,0M en H₂SO₄ 0,5 M con velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹

La **Fig.16** presenta los voltamperogramas en sentido de la oxidación realizados en solución de metanol 1,0 M en medio ácido de los catalizadores de PtNi sintetizados con diferentes proporciones de los precursores de Pt y de Ni y se comparan con un catalizador comercial de Pt/C al 10 %.

Tabla 8 Potenciales de inicio de la oxidación de metanol y etanol

Proporción en masa de PtNi/C	Ei Oxidación MeOH (V)	Ei Oxidación EtOH (V)
2:1*	0,201	0,233
3:1*	0,279	-----
4:1*	0,292	0,271
8:1*	0,274	0,366
8:1**	0,275	0,307
Aldrich Pt/C 10 %	0,285	0,285

Los parámetros electroquímicos deducidos de los voltamperogramas de oxidación de metanol indican que en PtNi 2:1* se obtiene el menor potencial de inicio de la oxidación de metanol (0,201V) mientras que en los otros catalizadores, incluyendo al comercial, estuvo en el rango de 0,27 a 0,29 V.

Por otra parte, la Fig. 17 muestra el comportamiento de oxidación de etanol en los mismos catalizadores de PtNi/C y los valores electroquímicos están resumidos en la Tabla 8.

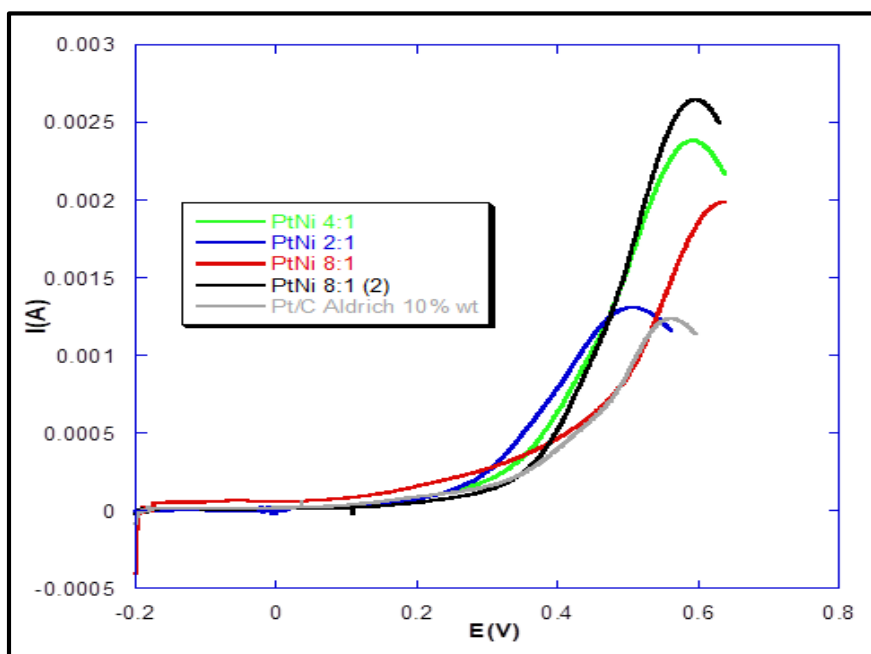


Fig. 17 Oxidación de Etanol en medio EtOH 1,0 M en H₂SO₄ 0,5 M sobre electrocatalizadores de PtNi/C.

Se observa claramente que para la oxidación de etanol resulta mejor el catalizador de PtNi 2:1* que presenta un potencial de inicio de oxidación de 0,23 V mientras que en los otros catalizadores sintetizados y en el Pt/C comercial el potencial de inicio es muy similar y mayor que el anterior (en el rango de 0,27 a 0,37 V).

4.2. Caracterización por difracción de rayos X

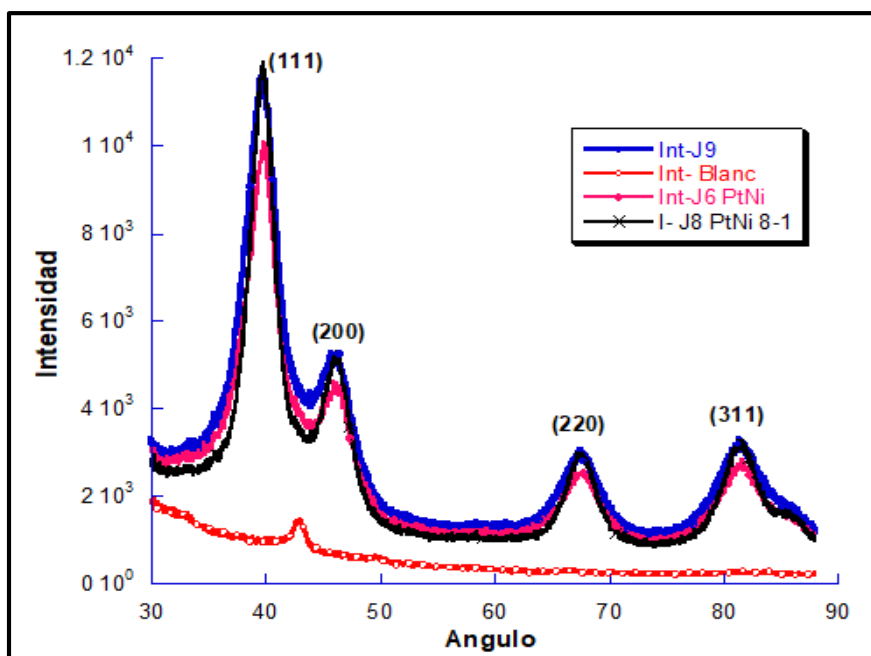


Fig. 18 Difractogramas de rayos-X de los catalizadores sintetizados PtNi/C y el blanco del equipo.

En la **Fig.18**, se presenta una comparación de los difractogramas de rayos X de los catalizadores PtNi/C sintetizados. Se pueden identificar picos cristalinos a valores 2θ de $39,75^\circ$, $46,22^\circ$, $67,57^\circ$ y $81,43^\circ$ que representan la conformación cúbica centrada en la cara (fcc) de Pt, los cuales corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente (Rizo, Sebastián, Lázaro & Pastor, 2017).

Esta caracterización por DRX nos permite indicar la metodología usada en esta investigación permitió preparar catalizadores de tipo núcleo-corteza teniendo Pt en la envoltura y Ni en el núcleo, puesto que no se observaron los picos característicos del Ni a valores 2θ de 44° , 52° y 76° (Macias Ferrer et al., 2017).

El estudio comparativo se realizó con base los picos (111), (200), (220) y (311) de los catalizadores PtNi/C, en el cual se observó un ligero desplazamiento del pico (200), lo cual podría resultar del efecto electrónico del segundo metal (en este caso el Ni) sobre la estructura fcc del platino. Este hecho hace que se produzca una contracción de la red cristalina del platino.

Tabla 9 Comparación de ángulos e intensidades obtenidas por Difracción de Rayos X de los catalizadores sintetizados comparados con la referencias de JCPDS 01-087-0646.

JCPDS				
Muestra	2 Θ (grados)	I _{exp} (%)	PDF 01-087-0646	
			2 Θ _{teo} (grados)	I _{teo} (%)
PtNi 3:1*				
(111)	39.7	100	39.8	100
(200)	46.2	38.4	46.3	46.9
(220)	67.6	21.8	67.5	29.0
(311)	81.4	33.6	85.8	34.2
PtNi 8:1*				
(111)	39.7	100	39.80	100
(200)	46.2	38.4	46.3	46.9
(220)	67.5	29.3	67.5	29.0
(311)	81.4	33.6	85.8	34.2
PtNi 8:1**				
(111)	39.7	100	39.8	100
(200)	46.2	31.5	46.3	46.9
(220)	67.5	26.1	67.5	29.0
(311)	81.4	30.1	85.8	34.2

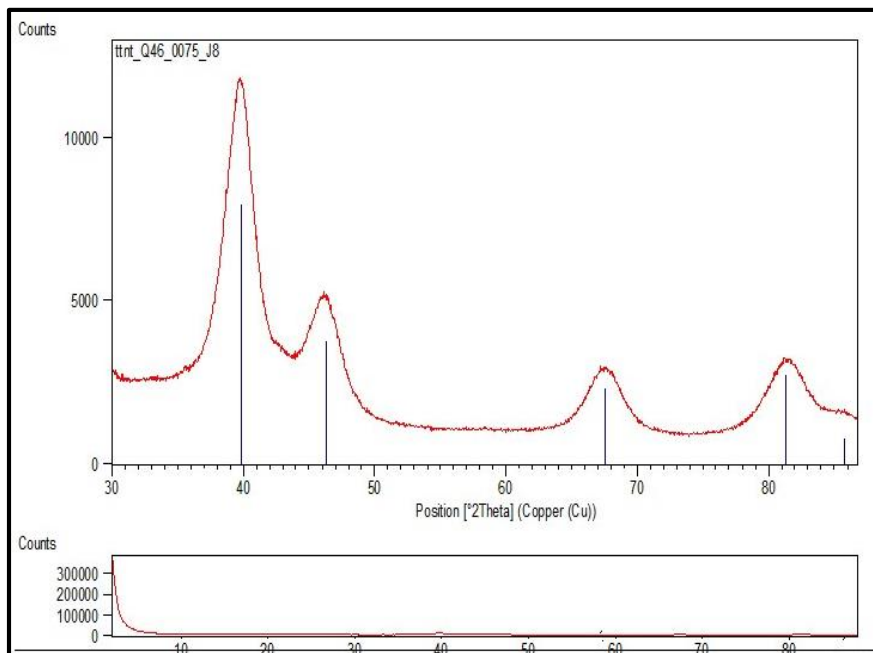


Fig. 19 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 8:1* comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.

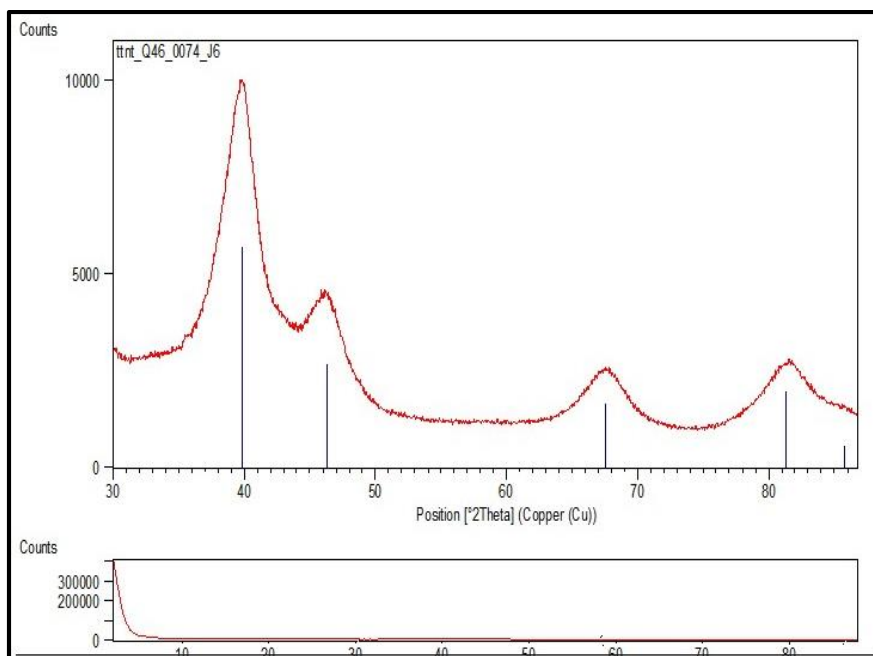


Fig. 20 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 3:1* comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.

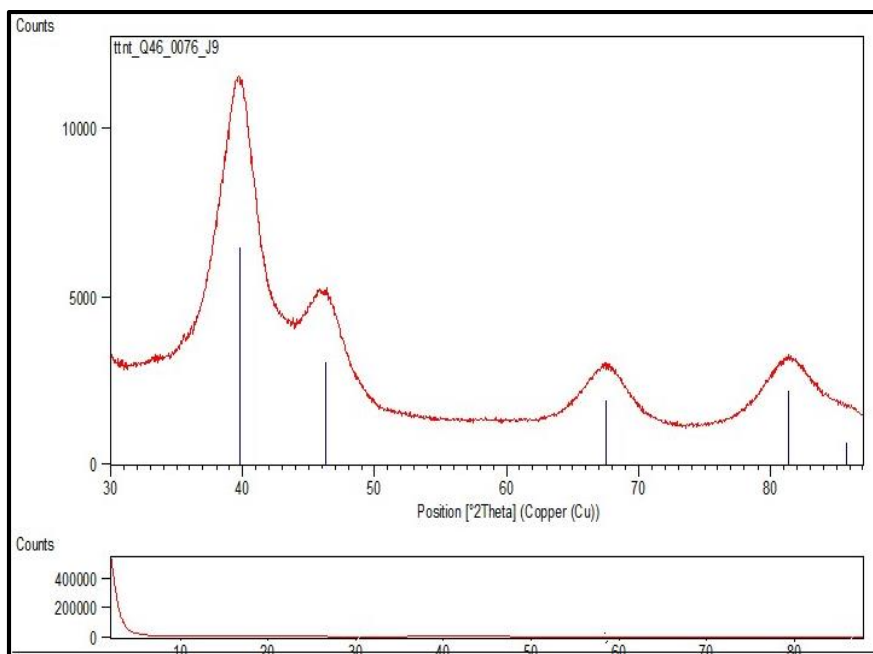


Fig. 21 Difractograma de rayos X del catalizador PtNi/C 8:1** comparado con la referencia JCPDS 98-002-1978.

Las **figuras 19 a 21** muestran los difractogramas de los catalizadores de PtNi/C 3:1*, 8:1* y 8:1** comparados con los picos característicos de un patrón de Pt sintético según la referencia JCPDS 98-002-1978.

El análisis de la amplitud media de los picos permitió calcular el tamaño promedio de cristalito en las muestras utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.2), los cuales se presentan en la Tabla 10.

El tamaño de los cristalitos de estos catalizadores está en el rango de 3,0 nm, lo cual demuestra que la metodología de síntesis permite preparar catalizadores que podemos denominar nanoparticulados.

Tabla 10 Tamaños de cristalitos obtenidos mediante la ecuación de Scherrer

Posición de pico ($^{\circ}2\theta$)	FWHM (as $^{\circ}2\theta$)	tamaño (\AA)	tamaño (nm)
39.69	2.74	30.85	3.08
46.23	2.59	33.38	3.34
67.52	3.73	25.64	2.56
81.39	4.63	22.65	2.26

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se logró sintetizar electrocatalizadores de PtNi/C con estructura núcleo-corteza utilizando la vía de reducción con NaBH₄ y reducción en etilenglicol y posteriormente se obtuvo, por deposición espontánea, un electrocatalizador de PtRu(Ni)/C.

Todos los catalizadores obtenidos se caracterizaron electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica para identificar las regiones de potencial características de los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno sobre platino. Los resultados voltamperométricos de los electrocatalizadores de PtNi/C, presentaron una tendencia de aumentar la carga de desorción de hidrógeno proporcionalmente con la cantidad de precursor de Pt utilizado, lo cual permitió calcular valores de áreas electroquímicamente activas (ECSA) no normalizadas que permitieron seleccionar las mejores condiciones de síntesis para preparar catalizadores con estructura núcleo -corteza.

Con respecto a la deposición espontánea de especies de Ru se observó que para el electrocatalizador PtNi/C 3:1* el área de desorción de hidrógeno fue un poco menor en comparación con el electrocatalizador de PtRu(Ni)/C 3:1*, en el caso de PtNi/C 8:1*, se observó una disminución considerable del área de desorción de hidrógeno en comparación con el electrocatalizador de PtRu(Ni)/C 8:1*, por lo que podemos concluir que hubo un mayor recubrimiento de especies de Ru en este electrocatalizador.

Para la oxidación de metanol, los mejores electrocatalizadores fueron PtNi/C 2:1* con potencial de inicio de 0,201V y PtNi/C 3:1* con 0,279 V que fueron inferiores a los de Pt/C al 10 % comercial cuyo valor fue de 0,285 V.

En el caso de la oxidación de etanol, el menor potencial de inicio lo presentó de PtNi/C 2:1* a un valor de 0,233V y PtNi/C 4:1* a 0,271V.

La caracterización mediante voltamperometría de Stripping de CO en los electrocatalizadores de PtNi/C demostró que un menor potencial de inicio de la oxidación del CO y una mayor carga del pico de oxidación de CO lo presentaron PtNi/C 3:1* y PtNi/C 8:1*. Con estos catalizadores se preparó por deposición espontánea PtRu(Ni)/C y se comparó su desempeño frente a uno comercial de PtRu/C 20 %.

El potencial de inicio de oxidación de CO de los catalizadores de PtRuNi/C preparados fue menor en PtRu(Ni)/C 3:1* (0,272V), este fue cercano al del comercial de PtRu/C 20 % (0,220 V). Se puede concluir que el mejor catalizador para oxidar CO en este estudio fue el de PtRu(Ni)/C 3:1*.

En la difracción de rayos X se encontraron picos característicos de la estructura cúbica centrada en la cara (fcc) de Pt, en sus planos (111), (200), (220) y (311), además de un tamaño promedio de cristalito de 3,0 nm. Estos resultados permiten concluir que mediante la metodología utilizada se obtuvieron catalizadores de PtNi/C con una estructura núcleo-corteza.

REFERENCIAS

- Adzic, R., Zhang, J., Sasaki, K., Vukmirovic, M., Shao, M., Wang, J., . . . Uribe, F. (2007). Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. *Springer Science+Business Media*, 46, 249–262.
- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 1–24.
- Antolini, E., Salgado, J. R. C., & Gonzalez, E. R. (2005). Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Electroanalytical Chemistry*, 580(1), 145–154.
- Apanel, G., & Johnson, E. (2004). Direct methanol fuel cells – ready to go commercial? *Fuel Cells*, 2004(11), 12–17.
- Bagotzky, V. S., Vassiliev, Y. B., & Khazova, O. A. (1977). Esquema generalizado de quimisorción, electrooxidación y electroreducción de compuestos orgánicos simples en metales del grupo del platino. *Revista de Química Electroanalítica y Electroquímica Interfacial*, 81(2), 229–238.
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications* (2^a ed.). Texas, Estados Unidos de América: JOHN WILEY & SONS, INC.
- Brankovic, S. R., Wang, J. X., & Adžić, R. R. (2001). Pt Submonolayers on Ru Nanoparticles: A Novel Low Pt Loading, High CO Tolerance Fuel Cell Electrocatalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(12), 217–220.
- Caballero-Manrique, G., Muhammed Nadeem, I., Brillas, E., Centellas, F., Garrido, J., Rodríguez, R., & Cabot, P. (2016). Effects of the Electrodeposition Time in the Synthesis of Carbon-Supported Pt(Cu) and Pt-Ru(Cu) Core-Shell Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Catalysts*, 6(8), 125.
- Choi, J., Lee, Y., Kim, J., & Lee, H. (2016). Enhancing stability of octahedral PtNi nanoparticles for oxygen reduction reaction by halide treatment. *Journal of Power Sources*, 307, 883–890.
- Cohen, J., Volpe, D., & Abruña, H. (2007). Determinación electroquímica de energías de activación para la oxidación de metanol en platino policristalino en electrolitos ácidos y alcalinos. *Royal Society of Chemistry*, 9, 49–77.
- Dinh, H., Ren, X., Garzon, F., Zelenay, P., & Gottesfeld, S. (2000). Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491, 222–233.
- Domínguez, J. J. (2002). Celdas de combustible (I). *anales de mecánica y electricidad*, , 14–18.

ENERGÍAS ALTERNATIVAS Pilas de combustible: Energía para el futuro. (2007). Recuperado 26 noviembre, 2019, de <http://www.afinidadelectrica.com/articulo.php?IdArticulo=166>

Favilla, P. C., Acosta, J. J., Schvezov, C. E., Sercovich, D. J., & Collet Lacoste, J. R. (2011). Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Pt/C. Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, , 1–5.

Fermin, J. R., Salcedo, D. Y., Durante, C., & Castro, J. A. (2017). Análisis de tensión/tamaño en compuestos ternarios \sim AgIn₅VI₈ (VI = S, Se, Te) mediante difracción de Rayos-x. *Revista Mexicana de Física*, 63, 345–350.

Flores, E. (1995). Voltametría cíclica: la espectroscopia electroquímica parte I. *Revista de Química*, 9(2), 162–175.

Fraga, M. A., Jordao, E., Mendes, M. J., Freitas, M. M. A., Faria, J. L., & Figueiredo, J. L. (2002). Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *Journal of Catalysis*, 209(2), 355–364.

Franceschini, E. (2012) *Fisicoquímica de materiales para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol* (tesis doctoral). Universidad De Buenos Aires, Argentina.

Frelink, T., Visscher, W., & Van Veen, J. A. R. (1995). On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science*, 335, 353–360.

Ghasem Hosseini, M., & Mahmoodi, R. (2017). Preparation method of Ni@Pt/C nanocatalyst affects the performance of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Improved power density and increased catalytic oxidation of borohydride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 264–275.

Grove, W. R. (1842). LXXII En una batería voltaica gaseosa. *Revista filosófica de Londres, Edimburgo y Dublín y Journal of Science*, 21(140), 417–420.

Hoyos, B. (2002). El Mecanismo de Electro-oxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica. *Red de Revistas Científicas de Latino América y el Caribe, España y Portugal*, 69(137), 9–22.

Jiang, Q., Jiang, L., Hou, H., Qi, J., Wang, S., & Sun, G. (2010). Promoting Effect of Ni in PtNi Bimetallic Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction in Alkaline Media: Experimental and Density Functional Theory Studies. *American Chemical Society*, 114, 19714–19722.

Kamarudin, S. K., Achmad, F., & Daud, W. R. W. (2009). Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6902–6916.

Liang, Y., Zhang, H., Tian, Z., Zhu, X., Wang, X., & Yi, B. (2006). Synthesis and Structure-Activity Relationship Exploration of Carbon-Supported PtRuNi Nanocomposite as a CO-

Tolerant Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. American Chemical Society, 110, 7828–7834.

Macias Ferrer, D., Melo, J., Páramo, U., & Silva, R. (2017). Nanopartículas de PtNi sobre Carbono Mesoporoso para la Electro-Oxidación de Metanol en Medio Ácido. *Revista de la Realidad Global*, 6(2), 255–262.

Maillard, F., Savinova, E., & Stimming, U. (2007). CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599, 221–232.

Martins, M., Šljukić, B., & Sequeira, C. A. C. (2016). PtNi-Decorated Metal Oxide Electrodes for Borohydride Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 72(25), 57–64.

Mayandía, A. (2009). Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (Ingeniería). Universidad Carlos III de Madrid.

Mohanraju, K., & Cindrella, L. (2016). One-pot surfactant-free synthesis of high surface area ternary alloys, PtMCo/C (M $\frac{1}{4}$ Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) with enhanced electrocatalytic activity and durability for PEM fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 9320–9331.

Motoo, S., & Furuya, N. (1984). HYDROGEN AND OXYGEN ADSORPTION ON Ir(111),(100) AND (110) PLANES. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 167(1-2), 309–315.

Noked, M., Soffer, A., & Aurbach, D. (2011). La electroquímica de los materiales carbonosos activados: pasado, presente y futuro. *Revista de Electroquímica de Estado Sólido*, 15, 1563–1578.

Perez-Rodriguez, S., Pastor, E., & Lazaro, M. J. (2018). Comportamiento electroquímico del negro de humo Vulcan XC-72R: Influencia de la química de la superficie. *International Journal of Hydrogen Energy*, , 1–12.

Rizo, R., Sebastián, D., Lázaro, M. J., & Pastora, E. (2017). On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 246–254.

Rodriguez, J. (2011). Técnicas de difracción y termogravimetría para determinación de estructuras de materiales. *Revista Digital*, (39), 1–10.

Rosales, O. (2017). “Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/ZnO, Ni/ZnO y Pt-Ni/ZnO 1-D por el método hidrotermal para la generación de H₂ por OSRM.” (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Salgado, J., Antolini, E., & Gonzalez, E. (2005). Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141, 13–18.

- Santiago, O. (2016, 20 septiembre). Pilas de combustible en el Espacio: Misiones Gemini. Recuperado 24 septiembre, 2019, de <http://apilados.com/blog/pilas-combustible-espacio-misiones-gemini/>
- Serrà, A., Gómez, E., & Vallés, E. (2015). Novel electrodeposition media to synthesize CoNi-Pt Core@Shell stable mesoporous nanorods with very high active surface for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 174, 630–639.
- Wang, Q., Wang, G., Tao, H., Li, Z., & Han, L. (2017). Highly CO tolerant PtRu/PtNi/C catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell. *The Royal Society of Chemistry*, 7, 8453–8459.
- Watanabe, M., & Motoo, S. (1975a). Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60(3), 275–283.
- Watanabe, M., & Motoo, S. (1975b). Electrocatalysis by Ad-atoms Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60, 267–273.
- Wu, F., Liu, Y., & Wu, C. (2010). Preparation of Pt/C Nanocatalysts by Ethylene Glycol Method in Weakly Acidic Solutions. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(8), 705–710.
- Yang, T., Cao, G., Huang, Q., Ma, Y., Wan, S., Zhao, S., . . . Wang, M. (2015). Truncated octahedral platinum-nickel-iridium ternary electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 291, 201–208.
- Zhou, W., Zhou, Z., Song, S., Li, W., Sun, G., Tsiakaras, P., & Xin, Q. (2003). Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 273–285.
- Zignani, S., Baglio, V., Sebastián, D., Rocha, T., Gonzalez, E., & Aricò, A. (2016). Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 763, 10–17.
- Zoski, C. (2007). *Handbook Electrochemistry* (Ed. rev.). Nuevo México, Estados Unidos de América: Elsevier.