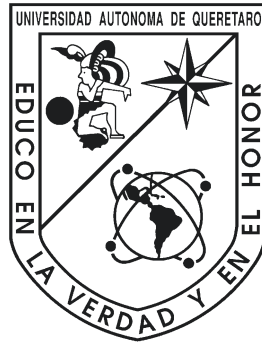


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

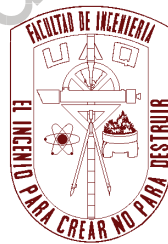
FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA



TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN SOPORTE COMPÓSITO
ZrO₂-PANI PARA ELECTROCATALIZADORES EN SISTEMAS
ELECTROQUÍMICOS DE ENERGÍA



QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

GERARDO CALLEJA ARELLANO

Director de tesis: Sandra Virginia Rivas Gándara

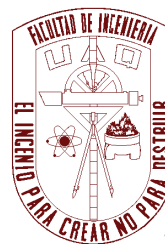
5 DE SEPTIEMBRE DE 2019

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO DE ARTEAGA

[Dirección de la compañía]



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Especialidad en Ingeniería en
Nanotecnología



“Síntesis y Caracterización de un Soporte Compósito ZrO_2 -PANI para Electrocatálizadores en Sistemas Electroquímicos de Energía”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el diploma de especialidad en Ingeniería en Nanotecnología

Presenta:

Gerardo Calleja Arellano

Dirigido por:

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Presidente

Firma

Dra. Janet García Ledesma

Secretaria

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Vocal

Firma

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

Vocal

Firma

Dr. Manuel Toledano Ayala

Director de la Facultad de Ingeniería

Dr. Juan Carlos Jáuregui Correa

Jefe de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
[Fecha de aprobación]

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

© 2019 – Gerardo Calleja Arellano

All rights reserved.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Dedicada a mis padres.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Sandra Rivas por su apoyo, asesoría, tiempo y disposición para la supervisión y realización de síntesis, análisis y revisiones.

Al Dr. Juan De Dios Galindo por su disposición, asesoría y análisis realizados.

Al Dr. Walter Velázquez por su apoyo en la realización de análisis y revisiones.

A la Dra. Minerva Guerra por su apoyo y disposición en asesoría y revisiones.

A la Dra. Janet Ledesma por su apoyo y disposición en revisiones.

SEP-CONACYT Basic Science Project 241601.

Al Dr. Eduardo Elizalde por su disposición, tiempo y asesoría, además de apoyo en trámites de titulación.

Al Dr. Ricardo Escalona por su apoyo y disposición en asesorías.

Al Dr. Luis Torres por su apoyo y disposición en asesorías.

RESUMEN.

La presente tesis es el resultado de estudio de la síntesis y caracterización de materiales compósitos formados por tres componentes, óxido de zirconio, platino y polianilina.

Antes de la elaboración del trabajo experimental, se llevó a cabo una revisión bibliográfica del estado del arte de la polianilina, los materiales compósitos y sus propiedades, así como de las celdas de combustible y las circunstancias alternas que se desean mejorar.

Posteriormente se discuten los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas desde cero, con el fin de verificar posibles errores o mejoras en las muestras, así como seleccionar las síntesis correctas de polianilina vía química y la interacción con el electrocatalizador mediante pruebas electroquímicas, con el fin de analizarlos como materiales a ser usados en sistemas electroquímicos de energía.

El capítulo de conclusiones se aprecia en un capítulo final del trabajo, seguida de las referencias bibliográficas utilizadas.

(Palabras clave: electrocatalizador, PANI, compósito)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

ABSTRACT.

This thesis is the result of studying the synthesis and characterization of composite materials formed by three components: zirconium dioxide, platinum and polyaniline.

Prior to the elaboration of the experiment work, a bibliographic review of the state of the art of polyaniline, the composites and their properties, as well as of the fuel cells and the alternative circumstances that are desired to be improved was carried out.

Subsequently, the results obtained from the samples synthesized from scratch are discussed, in order to verify possible errors or improvements in the samples, as well as select the correct synthesis of polyaniline via chemical and the interaction with the electrocatalyst by electrochemical energy systems.

The conclusions chapter can be seen in a final chapter of the work, followed by the bibliographical references used.

(Key words: electrocatalyst, PANI, composite)

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| AGRADECIMIENTOS..... | V |
| RESUMEN..... | VI |
| ABSTRACT..... | VIII |
| ÍNDICE..... | X |
| ÍNDICE DE TABLAS | XIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | XIV |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 MOTIVACIÓN | 1 |
| 1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA | 1 |
| 1.3 ORIGINALIDAD..... | 2 |
| 1.4 OBJETIVOS..... | 2 |
| 1.4.1 Objetivo general..... | 2 |
| 1.4.2 Objetivos particulares..... | 3 |
| 1.5 HIPÓTESIS..... | 4 |
| 1.6 ESTRUCTURA DE TESIS..... | 4 |
| 2. REVISIÓN LITERARIA | 6 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN GENERAL..... | 6 |
| 2.2 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE ENERGÍA..... | 8 |
| 2.2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)..... | 10 |
| 2.2.1.1 ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO..... | 11 |
| 2.2.1.2 SOPORTES..... | 12 |
| 2.2.1.2.1 Metales..... | 13 |
| 2.2.1.2.2 Cerámicos..... | 14 |
| 2.2.1.2.3 Polímeros conductores..... | 16 |
| 3. METODOLOGÍA..... | 21 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | REACTIVOS Y MATERIALES. | 21 |
| 3.2 | SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZIRCONIO (ZrO₂). | 21 |
| 3.2.1 | Sol-Gel | 22 |
| 3.2.2 | Sol-Gel modificado por adición de PWA. | 22 |
| 3.3 | SÍNTESIS DE POLIANILINA (PANI). | 24 |
| 3.3.1 | Método químico. | 24 |
| 3.3.2 | Método electroquímico. | 24 |
| 3.4 | DEPÓSITO DE PLATINO SOBRE SOPORTE DIÓXIDO DE ZIRCONIO POR MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA. | 24 |
| 3.4.1 | Reducción química. | 25 |
| 3.5 | SÍNTESIS DE POLIANILINA (PANI) <i>IN-SITU</i> POR MÉTODO QUÍMICO EN Pt/ZrO₂. | 25 |
| 3.5.1 | Depósito. | 26 |
| 3.6 | CARACTERIZACIÓN. | 26 |
| 3.6.1 | FISICOQUÍMICA. | 26 |
| 3.6.1.1 | Difracción de rayos X (XRD). | 26 |
| 3.6.1.2 | Espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF). | 26 |
| 3.6.1.3 | Determinación de superficie específica (BET). | 27 |
| 3.6.1.4 | Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). | 27 |
| 3.6.1.5 | Microscopía electrónica de transmisión (TEM). | 27 |
| 3.6.2 | ELECTROQUÍMICA. | 27 |
| 3.6.2.1 | Tinta. | 27 |
| 3.6.2.2 | Voltamperometría cíclica. | 27 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 28 |
| 4.1 | Óxido de zirconio (ZrO₂). | 28 |
| 4.1.1 | Caracterización fisicoquímica | 28 |
| 4.1.1.1 | Difracción de rayos X. | 28 |
| 4.1.1.2 | Fluorescencia de rayos X | 31 |
| 4.1.1.3 | Microscopía electrónica de barrido | 33 |
| 4.1.1.4 | Área superficial por método Brunauer-Emmett-Teller. | 35 |
| 4.1.2 | Caracterización electroquímica | 37 |
| 4.1.2.1 | Voltametría cíclica ZrO ₂ . | 37 |
| 4.2 | POLIANILINA (PANI) | 39 |
| 4.2.1 | Caracterización fisicoquímica | 39 |
| 4.2.1.1 | Microscopía electrónica de barrido | 39 |
| 4.2.2 | Caracterización electroquímica. | 40 |
| 4.2.2.1 | Voltametría cíclica. | 40 |
| 4.3 | DEPÓSITO DE PLATINO (Pt) POR MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA. | 42 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.3.1 | Caracterización fisicoquímica | 42 |
| 4.3.1.1 | Espectroscopía de fluorescencia de rayos X..... | 42 |
| 4.3.1.2 | Microscopía electrónica de barrido | 45 |
| 4.3.1.3 | Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva..... | 46 |
| 4.3.1.4 | Microscopía electrónica de transmisión..... | 49 |
| 4.3.2 | Caracterización electroquímica | 53 |
| 4.3.2.1 | Perfiles electroquímicos..... | 53 |
| 4.3.2.2 | Electro-oxidación de metanol en medio ácido en muestras Pt/ZrO ₂ | 55 |
| 4.4 | SÍNTESIS DE POLIANILINA(PANI) <i>IN SITU</i> POR MÉTODO QUÍMICO EN Pt/ZrO₂..... | 58 |
| 4.4.1 | Caracterización fisicoquímica | 58 |
| 4.4.1.1 | Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 58 |
| 4.4.2 | Caracterización electroquímica | 61 |
| 4.4.2.1 | Preparación de tintas catalíticas | 61 |
| 4.4.2.2 | Electro-oxidación de metanol en medio ácido en muestras de Pt/ZrO ₂ -PANI..... | 61 |
| 4.5 | Pruebas de los materiales y comparaciones a mediano y corto plazo..... | 70 |
| 4.5.1 | Caracterización electroquímica del catalizador Pt/ZrO ₂ a mediano plazo..... | 70 |
| 4.5.2 | Pruebas electroquímicas del catalizador PtZrO ₂ y del compuesto Pt/ZrO ₂ -PANI (mezclas física y química) a corto plazo..... | 71 |
| 5. | CONCLUSIONES..... | 74 |
| 6. | BIBLIOGRAFÍA..... | 76 |
| 7. | APÉNDICE..... | 82 |
| 7.1 | Ácido fosfotúngstico (PWA)..... | 82 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características..... | 9 |
| Tabla 2. Etapas de estudio | 20 |
| Tabla 3. Muestras de óxido de zirconio con sus respectivas condiciones de síntesis..... | 23 |
| Tabla 4. Tamaño de partícula en cada muestra..... | 31 |
| Tabla 5. Valores obtenidos para ZrO_2 calcinado a $300^\circ C$, $350^\circ C$ y $500^\circ C$ | 32 |
| Tabla 6. Resultados de análisis para área superficial, volumen de poro y radio promedio. | 35 |
| Tabla 7. Tabla de composición de los diferentes materiales Pt/ZrO_2 | 44 |
| Tabla 8. Densidades de corriente para la electro-oxidación de metanol utilizando los compósitos Pt/ZrO_2 | 57 |
| Tabla 9. Datos obtenidos por análisis termogravimétrico de las muestras Pt/ZrO_2 -PANI.. | 60 |
| Tabla 10. Densidades de corriente para la electro-oxidación de metanol utilizando los compósitos Pt/ZrO_2 -PANI..... | 69 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| (a) Electrólisis del agua, separa el agua en hidrógeno y oxígeno por aplicación de carga eléctrica. (b) En el proceso inverso a la electrólisis los elementos bimoleculares (O_2 y H_2) se recombinan siendo posible usar los electrones para producir trabajo eléctrico [2]. | 7 |
| Esquema de la primera celda de combustible patentada por Wilhelm Borchers (EE. UU. Patente 567.959; 22 de septiembre de 1896). | 8 |
| Reacciones y elementos de una celda de combustible de electrolito ácido o de intercambio protónico [2]. | 10 |
| Fases cristalinas: (a) cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclinica, del dióxido de circonio. [31] | 16 |
| a) Estructura de la polianilina en diferentes estados de oxidación. b) Equilibrios ácido-base y redox de la polianilina. [41] | 18 |
| Procedimiento gráfico de la síntesis de reducción de Pt sobre ZrO_2 . | 25 |
| Diagrama de rayos X de ZrO_2 calcinado a $500^\circ C$. | 28 |
| Diagrama de rayos X de ZrO_2 calcinado a a) $350^\circ C$ y b) $300^\circ C$. | 29 |
| Diagrama de rayos X de ZrO_2 modificado con PWA y calcinado a $300^\circ C$. | 30 |
| Fluorescencia de rayos X para ZrO_2 con calcinado a a) $300^\circ C$, b) $350^\circ C$, c) $500^\circ C$ y d) PWA ($300^\circ C$). | 32 |
| Dióxido de zirconio calcinado a $500^\circ C$: a) 2000X y b) 3000X. | 33 |
| Dióxido de zirconio calcinado a $350^\circ C$: 3000X. | 33 |
| Dióxido de zirconio modificado con PWA calcinado a $300^\circ C$: a) 2000X, b) 5000X y c) 6000X. | 34 |
| Isotermas de adsorción-desorción de las muestras del soporte ZrO_2 con diferentes temperaturas de calcinación: a) $300^\circ C$, b) $350^\circ C$, c) PWA- $300^\circ C$ y d) $500^\circ C$. | 37 |
| Perfil electroquímico de ZrO_2 en H_2SO_4 [1M] a 20mV/s. | 38 |
| Polianilina sintetizada a $-16^\circ C$. | 39 |
| Polianilina sintetizada a temperatura ambiente. | 39 |
| Voltametría cíclica obtenida durante la síntesis electroquímica de PANi a temperatura ambiente durante 15 ciclos a 0.02V/s. | 40 |
| Voltametrías cíclicas de PANi sintetizadas por vía química a diferentes temperaturas (a) $2^\circ C$ (b) $20^\circ C$ y pH, y analizadas en una solución H_2SO_4 [1M] a 0.05V/s. | 41 |
| Fluorescencia de rayos X para Pt soportado en ZrO_2 a diferentes temperaturas de sinterización del soporte: a) $300^\circ C$, b) $350^\circ C$ y c) Modificado-PWA- $300^\circ C$. | 43 |
| Platino soportado sobre dióxido de zirconio calcinado a $300^\circ C$: a) 2000X y b) 6000X. | 45 |
| Platino soportado sobre dióxido de zirconio calcinado a $350^\circ C$: a) 2000X y b) 5000X. | 45 |
| Platino soportado sobre dióxido de zirconio modificado con PWA y calcinado a $300^\circ C$: a) 2000X y b) 6000X. | 45 |
| Mapeo del compuesto Pt/ ZrO_2 ($350^\circ C$). | 46 |
| Mapeo del compuesto Pt/ ZrO_2 ($300^\circ C$). | 47 |
| Mapeo del compuesto Pt/ ZrO_2 -PWA ($300^\circ C$). | 48 |
| Imágenes de la muestra Pt/ ZrO_2 ($300^\circ C$). | 50 |

| | |
|--|----|
| Imágenes de la muestra Pt/ZrO ₂ -PWA (300°C) | 51 |
| Imágenes de la muestra Pt/ZrO ₂ (350°C)..... | 52 |
| Perfiles electroquímicos de los compósitos a) Pt/ZrO ₂ -300°C, b) PtZrO ₂ -350°C y d) Pt/ZrO ₂ -PWA(300°C). | 54 |
| Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO ₂ (300°C) en medio ácido (H ₂ SO ₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s..... | 55 |
| Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO ₂ (350°C) en medio ácido (H ₂ SO ₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s..... | 55 |
| Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO ₂ -PWA(300°) en medio ácido (H ₂ SO ₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s..... | 56 |
| Diagramas termogravimétricos y diferenciales para depósito de PANI a dos diferentes temperaturas (5 y 22°C) sobre las diferentes muestras de compuesto Pt/ZrO ₂ | 59 |
| 4.4.2.2 Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 61 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 62 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 62 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 63 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 63 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 64 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 64 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 65 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 65 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 66 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 66 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 67 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 67 |
| Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 68 |

| | |
|--|----|
| Perfiles electroquímicos del compuesto Pt/ZrO ₂ después de 8 meses. | 70 |
| Pruebas de electrooxidación de Pt/ZrO ₂ recientemente sintetizado. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 71 |
| Pruebas de electrooxidación de compuesto Pt/ZrO ₂ -PANI mediante mezcla química 1 mes después de la síntesis de Pt/ZrO ₂ . Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 72 |
| Pruebas de electrooxidación de compuesto Pt/ZrO ₂ -PANI mediante mezcla física. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d)..... | 72 |
| Estructura..... | 82 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta la investigación acerca de un material compuesto de tres componentes, incluyendo síntesis y propiedades. Así mismo, se realiza una descripción referente a los procesos llevados a cabo y analizados de manera interconectada,

1.1 MOTIVACIÓN

En la actualidad los niveles de contaminación liberados al ambiente y producidos por las energías no renovables se han incrementado exponencialmente al ritmo del nivel poblacional global. Por tal motivo las tecnologías electroquímicas son vistas como una gran opción gracias a que proveen de más limpias y eficientes alternativas energéticas al promoverse con un índice casi o completamente nulo de emisiones de gases de efecto invernadero, así como valores energéticos de gran relevancia y que pueden competir con los hidrocarburos y derivados. [1, 2].

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La mayoría de los materiales estudiados para utilizarse como soportes para electrocatalizador tiene como principal desventaja su baja área superficial, por dicha razón, los materiales compósitos representan una interesante alternativa a explorar, en específico aquellos que incluyan polímeros conductores, pues estos podrían proveer el área requerida.

La investigación en desarrollo de materiales sustitutos del Carbón Vulcan como soporte se ha orientado hacia tres tipos en específico, aquellos con base carbón (nanotubos, nanofibras, grafeno, carbón mesoporoso), no basados en carbón (óxidos, nitruros, carburos, materiales dopados, funcionalizados) y

polímeros conductores (polianilina, polipirrol, politiofeno y derivados de los mismos). Todos estos materiales presentan características deseables en un soporte, pero ninguno cumple en la totalidad con estos. A pesar de que la mayoría de los materiales base carbón son económicos, no son aún lo suficientemente estables en las condiciones de operación de interés.

1.3 ORIGINALIDAD.

EL óxido de circonio ha sido investigado con buenos resultados como soporte para platino en la descomposición de alcoholes (C1-C4) para producción de hidrógeno en un rango de 100 a 300°C a presión atmosférica. Por otro lado, los polímeros conductores presentan la ventaja de elevada área superficial, baja resistencia eléctrica, considerable estabilidad y conductividad protónica, sin embargo, se ha encontrado que la presencia del electrocatalizador promueve la degradación del polímero. La polianilina (PANI) destaca por tener mayor conductividad y estabilidad en las condiciones de operación de los dispositivos electroquímicos de energía. [2]

Se propone la síntesis y el uso de un soporte a base de dióxido de zirconio que promueva propiedades mecánicas, hidrofílicas, térmicas y morfológicas que aumenten el desempeño del catalizador, así como la combinación con polianilina, cuyas propiedades morfológicas, conductoras, y de recubrimiento con buena adherencia y estabilidad, mejoran las propiedades del sistema para una optimización de la conversión de energía química a energía eléctrica.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general.

Sintetizar un compósito $ZrO_2/PANI$ como soporte para electrocatalizador y su uso en sistemas electroquímicos de energía.

1.4.2 Objetivos particulares.

1.1 Sintetizar ZrO₂ por método de sol-gel en diferentes condiciones.

1.1.1 Temperatura de calcinación.

1.1.2 Variación del medio ácido con dopante.

1.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica.

1.2.1 Difracción de rayos X (XRD).

1.2.2 Espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF).

1.2.3 Espectroscopía de barrido electrónico (SEM).

1.2.4 Determinación de superficie específica (BET).

1.2.5 Voltametría cíclica (CV).

2.1 Sintetizar por métodos químico y electroquímico de PANI.

2.1.1 Sintetizar PANI químicamente en diferentes condiciones.

2.1.1.1 Concentración del medio ácido.

2.1.1.2 Temperatura.

2.1.2 Sintetizar PANI por método electroquímico en medio ácido.

2.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica.

2.2.1 Espectroscopía de barrido electrónico (SEM).

2.2.2 Voltamperometría cíclica (CV).

3.1 Depositar electrocatalizador platino (Pt) por reducción química en ZrO₂.

3.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica.

3.2.1 Espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF).

3.2.2 Micrografía por barrido de transmisión electrónica (SEM).

3.2.3 Voltamperometría cíclica.

3.2.3.1 Actividad catalítica con metanol en medio ácido.

4.1 Depósito *in-situ* de polianilina (PANI) en diferentes condiciones.

4.1.1 Temperatura.

4.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica del compuesto Pt/ZrO₂-PANI.

4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).

4.2.2 Voltamperometría cíclica.

4.2.2.1 Actividad catalítica y estabilidad con metanol en medio ácido.

1.5 HIPÓTESIS

La resistencia del ZrO₂ a la corrosión electroquímica en medio ácido y básico, en combinación con las propiedades de la polianilina, permiten obtener un soporte para electrocatalizador eficiente para sistemas electroquímicos de energía.

1.6 ESTRUCTURA DE TESIS

La tesis se organiza de la siguiente manera:

Capítulo 1: Planteamiento de la motivación y originalidad en que se basa el desarrollo del proyecto, así como los objetivos y resultados esperados de la investigación.

Capítulo 2: Antecedentes teóricos acerca de las celdas electroquímicas y su avance a través de los años, principales exponentes y componentes básicos, así como bases teóricas de los materiales a utilizar en el proyecto.

Capítulo 3: Metodología usada en cada experimentación, reactivos utilizados y especificación de su estado base y, métodos y equipos con los cuales se realizaron los análisis.

Capítulo 4: Discusión de los resultados obtenidos de las pruebas para cada material ordenadas según la consecución temporal de acuerdo con la metodología de síntesis.

Capítulo 5: Conclusiones obtenidas mediante el análisis y comparación de las muestras entre sí y comparadas con ciertas bibliografías.

Capítulo 6: Referencias utilizadas en la investigación previa, así como para la señalización del análisis de las muestras.

Capítulo 7: Información adicional sobre reactivos. Métodos, etc.

CAPÍTULO 2

2. REVISIÓN LITERARIA

2.1 INTRODUCCIÓN GENERAL.

La ingeniería electroquímica es la rama de la ingeniería química encargada del estudio, diseño y operación de sistemas electroquímicos y que, por los cuarenta y cincuenta del siglo pasado es cuando fue concebido que cualquier reacción de electrodo, a pesar de sus características, es susceptible del mismo tipo de enfoque fundamental aplicado a una catálisis heterogénea. Adicionalmente, se toma como principal el concepto de que el grado de reacciones de electrodo se ve afectado generalmente por las propiedades catalíticas del substrato del conductor electrónico, así como por la interacción de mecanismos de difusión de las especies electroactivas. [3]

El descubrimiento del principio de funcionamiento de una batería hecha por Alessandro Volta en 1799, y los principios de la conversión electroquímica hechos por Michael Faraday en 1832 (Leyes de Faraday), sentaron las bases científicas que le permitieron en 1838 a Christian Friedrich Schönbein y en 1839 a William Robert Grove descubrir los principios de funcionamiento de una celda de combustible mediante el experimento mostrado en la Figura 1. Así, Grove presentó una batería de celda de combustible para la conversión de hidrógeno y oxígeno en los electrodos, obteniendo una corriente eléctrica continua.

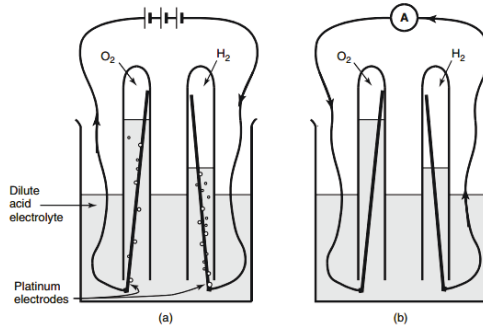


Figura 1. (a) Electrólisis del agua, separa el agua en hidrógeno y oxígeno por aplicación de carga eléctrica. (b) En el proceso inverso a la electrólisis los elementos bimoleculares (O_2 y H_2) se recombinan siendo posible usar los electrones para producir trabajo eléctrico [4].

Reacciones de electrólisis



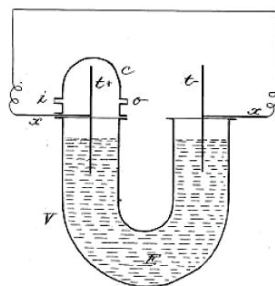
En la recombinación de oxígeno e hidrógeno, ocurren exactamente las reacciones inversas a la electrólisis ácida. El hidrógeno se oxida en el ánodo, es decir, pierde 4 electrones que pueden utilizar para producir trabajo eléctrico, y se generan protones ($4H^+$). En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones que había perdido el hidrógeno y los iones H^+ que se transportan de ánodo a cátodo a través de un electrolito para formar agua. [4]



Estos dos sistemas descritos son ejemplos típicos de una celda electrolítica (electrolizador) o de reacción no espontánea, y celda galvánica (celda de combustible, batería) o de reacción espontánea.

Ya para 1896 es cuando fue introducida la primera celda de combustible patentada obtenida por el químico-tecnólogo Wilhelm Borchers y titulada "Proceso de Transformación de Energía Química de Combustible en Energía Eléctrica", y mostrada en la Figura 2, y en donde hace referencia a la utilización de baterías galvánicas con dos o más celdas en las que los gases obtenidos de la combustión imperfecta o destilación destructiva se oxidan mediante el oxígeno del aire usando

soluciones de metales como electrolitos. Surge entonces la ingeniería de las reacciones electroquímicas integra el comportamiento mecánico, cinético y de transporte de los procesos del electrodo. [5]



Attest
Patented
J. L. Wisdell

Inventor
Wilhelm Borchers
by Richard & Co.
1896

Figura 2. Esquema de la primera celda de combustible patentada por Wilhelm Borchers (EE. UU. Patente 567.959; 22 de septiembre de 1896).

2.2 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS DE ENERGÍA

Un sistema electroquímico, está constituido por dos electrodos y un conductor iónico, en este sistema ocurren reacciones de oxidación y de reducción, ejemplo de ello son los procesos de corrosión. Un sistema electroquímico de energía difiere en que los electrones asociados al proceso redox se utilizan para generar un trabajo eléctrico.

Las celdas de combustible son dispositivos utilizados para transformar la energía química en eléctrica; difieren de una batería en que éstas funcionan hasta que los reactivos se agotan, mientras que las celdas de combustible están diseñadas de modo que los reactivos puedan suministrarse de manera continua, lo que permite que la producción de energía sea constante y sólo se vea disminuida por la degradación de componentes de la celda (daño mecánico, pérdida de área electroactiva, corrosión y contaminación iónica, aumento de resistencia eléctrica por

formación de capa pasiva, aumento de resistencia iónica por cambios en el estado de hidratación del conductor iónico, entre otros).

Existen varios tipos de celdas de combustible que se pueden clasificar en función de la potencia generada o de la temperatura de operación (Tabla 1). De estas, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico o PEMFC, por sus siglas en inglés, son las que atraen mayor interés debido a su amplio rango de potencia, baja temperatura de operación y nula emisión de contaminantes. Todas las celdas de combustible están constituidas por los mismos elementos fundamentales: ánodo, electrolito y cátodo, teniendo como variables el tipo de material funcional para cada condición de operación [4].

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características.

| Tipo de Celda | Ion Móvil | Temperatura (°C) | Potencia (W) | Aplicación |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|--|
| Alcalina (AFC) | OH ⁻ | 50-200 | 1k-10k | Vehículos y uso doméstico |
| PEMFC | H ⁺ | 30-100 | 1-100k | Dispositivos portátiles, vehículos y uso doméstico |
| Metanol directo (DMFC) | H ⁺ | 20-90 | 1-100 | Dispositivos portátiles |
| Ácido fosfórico (PAFC) | H ⁺ | ~220 | 10k-1M | Vehículos y uso doméstico |
| Carbonatos fundidos (MCFC) | CO ₃ ²⁻ | ~650 | 100k-10M | Generación de energía distribuida, autobuses |
| Óxidos sólidos (SOFC) | O ²⁻ | 500-1000 | 1k-10M | Vehículos, generación de energía distribuida y uso doméstico |

2.2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

En una PEMFC ocurre la reacción de oxidación de hidrógeno (ánodo), lo que libera electrones que se utilizan para generar trabajo eléctrico durante su paso por un circuito externo hacia el cátodo, donde ocurre la reducción de oxígeno. Entre ambos electrodos se encuentra un electrolito polimérico por el cual se transportan los protones desde el ánodo al cátodo cerrando con ello el circuito (Figura 3). El voltaje teórico que puede producir una PEMFC es de 1.23V, mientras que el real es normalmente de 1V cuando esta se encuentra en circuito abierto, es decir, sin demanda de energía. Para fines prácticos, suelen conectarse varias celdas en serie (Stack), de modo que el voltaje depende del número de celdas mientras que la corriente depende del área de electrodo.

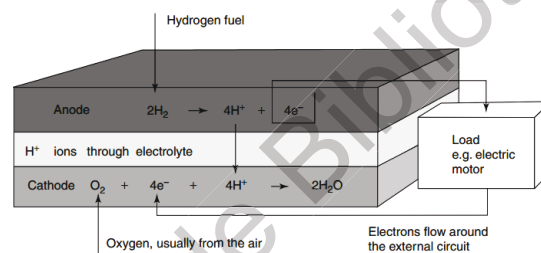


Figura 3. Reacciones y elementos de una celda de combustible de electrolito ácido o de intercambio protónico [6].

Este tipo de celda trabaja a bajas temperaturas lo que resulta conveniente en términos operativos, sin embargo, cuando el hidrógeno combustible proviene de un proceso de reformado de hidrocarburos incluye CO como impureza, el cual se adhiere al electrocatalizador (Pt) bloqueando los sitios de reacción para el hidrógeno, este proceso de “envenenamiento” puede evitarse operando a más de 130 °C, desafortunadamente la membrana (Nafión®) que comúnmente se utiliza como electrolito polimérico se degrada a esa temperatura y pierde humedad a temperaturas menores o cercanas a 100 °C, factor del que depende la conductividad protónica. En este sentido, la investigación se ha enfocado a evaluar diversos polímeros, así como polímeros modificados con materiales nanoestructurados que permitan mejorar la capacidad de retención de humedad. [6-8]

2.2.1.1 ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO.

Está constituido por dos electrodos (ánodo y cátodo) uno a cada lado de una membrana polimérica conductora de protones. Los electrodos de una PEMFC son generalmente manufacturados utilizando un difusor de carbón (tela o papel) y platino como electrocatalizador soportado en un material eléctricamente conductor (Carbón Vulcan) y un polímero conductor de protones. El adecuado funcionamiento de una celda de combustible depende, entre otras cosas, del contacto físico entre estos tres elementos: soporte, electrocatalizador y ionómero. Los electrodos se manufacturan depositando una tinta catalítica (electrocatalizador soportado, polímero y alcohol isopropílico como dispersante) en el difusor o sobre una membrana de intercambio protónico, para ello las técnicas más comunes son “hot-spray”, “cold-spray” y “decal-transfer”, formando un arreglo membrana-electrodo. De acuerdo con resultados de simulaciones de dinámica molecular o a TEM (Transmission Electron Microscopy), el electrodo consiste en aglomerados compuestos de gran cantidad de partículas de carbono y poros de entre 2 y 20 nm de diámetro cubiertos por un escudo de ionómero de pocos nanómetros de longitud. Dichos aglomerados forman una estructura mayor llamada agregado cuando se ensamblan. Se espera que los escudos ionoméricos exhiban superficies hidrofílicas debido a los grupos funcionales, los cuales asisten la solvatación de los aglomerados de carbono en la solución. No obstante, se ha reportado distribución no homogénea de ionómeros en los electrodos, lo que es importante para el control y balance del transporte de protones y gas. [9]

En la actualidad, el Platino es el electrocatalizador más eficiente tanto para la oxidación de hidrógeno como para la reducción de oxígeno, mientras que para la electrólisis se prefiere el IrO_2 . Independientemente del electrocatalizador utilizado, es necesario reducir la cantidad depositada a fin de abatir el costo del sistema electroquímico en cuestión, el uso de soportes de gran área superficial ha permitido una reducción a un rango de entre 0.2 a 0.6 mg/cm^2 [10]

El uso de Carbón Vulcan, material de amplia utilización como soporte para catalizadores debido a su elevada área superficial ($254 \text{ m}^2/\text{g}$), su distribución de tamaño de partícula y morfología determinada, presenta deficiencia al contar con impurezas órgano-sulfúricas y microporos profundos que atrapan nanopartículas de tal manera que los reactivos a catalizar son inaccesibles para ellas, reduciendo la actividad catalítica, así mismo como aquellas que no se encuentren dentro de los poros, no contribuyen a la catálisis. Además, es termodinámicamente inestable, condición que es necesaria bajo condiciones de acidez, que es el medio en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción de una celda de combustible de hidrógeno; de lo contrario, el carbón sufre corrosión y el electrocatalizador queda libre para lixiviarse o los electrones generados durante la reacción no son aprovechados para generar trabajo eléctrico. [11]

2.2.1.2 SOPORTES.

Un soporte para electrocatalizador ideal debe tener las siguientes características: (1) elevada área superficial, a fin de lograr una alta dispersión del electrocatalizador, (2) elevada porosidad (estructura mesoporosa) permitiendo al ionómero y al electrolito polimérico la interacción adecuada de los reactivos con el catalizador, (3) considerable conductividad eléctrica, y (4) estabilidad electroquímica y térmica en las condiciones de operación del dispositivo electroquímico de interés, en este casos sistemas electroquímicos de energía, (5) buena resistencia a la corrosión. El Carbón Vulcan XC-72 posee varias de esas características deseables ($254 \text{ m}^2/\text{g}$, 4 S/cm), sin embargo, es susceptible de corrosión en condiciones de operación a potenciales mayores a 0.8V a 65°C y mayores a 1.0V a temperatura ambiente (vs RHE) en las PEMFC, y aún en condiciones de reposo o circuito abierto de los sistemas mencionados. La corrosión o degradación del soporte se traduce en la pérdida de eficiencia del sistema electroquímico de interés por aglomeración del electrocatalizador o pérdida de este con el flujo de productos o reactivos líquidos. Además, los materiales basados en carbono contienen impurezas órgano-sulfúricas y de microporos que atrapan partículas del catalizador e impiden el contacto con los reactivos. Los electrolizadores de polímero sólido, que funcionan de manera

exactamente opuesta a una PEMFC con el objetivo de producir oxígeno e hidrógeno, operan comúnmente en potenciales de 1.8 a 2V, por lo que, la corrosión de todo el elemento que contenga carbón ocurrirá de manera acelerada.

Una buena interacción entre el catalizador y el soporte aumenta la eficiencia y decreta la pérdida del catalizador, así como gobierna la transferencia de carga. El soporte asiste en el grado de envenenamiento del catalizador, el cual es principalmente provocado por la adsorción de CO producido durante la reacción y contenido en el hidrógeno, obstruyendo los sitios electroactivos. Por otra parte, los óxidos metálicos funcionan como co-catalizadores y pueden aumentar la actividad catalítica del platino, como son ejemplo los óxidos: RuO₂, SnO₂ y WO₃ para la oxidación de metanol y etanol. Además, los polímeros conductores se han destacado como soporte para catálisis a bajas temperaturas y, debido a sus características, teóricamente sólo es necesario un límite bifásico para la transferencia iónica durante las reacciones en la celda, en comparación con un límite trifásico en donde el carbono interviene. Es por lo que una combinación de polímero-óxido cuenta con características prometedoras. Las interacciones principales entre el catalizador y el soporte son de carácter electrónico, ya que el platino dona electrones al soporte. En algunas síntesis, el catalizador es sinterizado a altas temperaturas para mejorar la unión con el soporte metálico, permitiendo cierto grado de aleación que aumenta la estabilidad. Las fuertes interacciones fisicoquímicas y electrónicas entre el soporte metálico y el catalizador pueden generar un mecanismo bifuncional, beneficiando la cinética de reacción; además, la forma en que el catalizador se distribuya en la superficie será de vital importancia. [1,5,11,12]

2.2.1.2.1 Metales.

Se han evaluado entre las alternativas a utilizarse como soportes dispersores o para que las partículas cuenten con mayor área superficial, y en ocasiones se necesita sinterizar a altas temperaturas para una mayor unión, provocando cierto

grado de aleación con una consecuente mejora en actividad catalítica y durabilidad; la fuerte interacción fisicoquímica y electrónica entre ambos pueden generar un mecanismo bifuncional que beneficie la cinética de la reacción. Desde los años 60 se ha usado en rutenio para aleaciones con platino, lo cual provoca un incremento en la actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol, y numerosos estudios lo han declarado el mejor promotor para dicho fin. De hecho, mediante análisis de radiación infrarroja (IR) se ha encontrado que el potencial de electrooxidación es más negativo que en rutenio puro. No obstante, se han hecho aleaciones con diversos metales como soporte para catálisis en PEM, incluyendo paladio, plata, iridio, oro, osmio y cobalto, entre otros. Por otro lado, las aleaciones con platino presentan una superficie de esqueleto y otra de exterior; debido a la segregación superficial termodinámica, en el recocido de la aleación puede formarse una película superficial que funciona como la superficie exterior. Se ha encontrado que la superficie exterior para las aleaciones Pt_3M ($M=Co, Ni, Fe, etc.$) formadas en ultra alto vacío son fisicoquímicamente muy estables en medios ácidos. Las aleaciones con superficie de esqueleto se forman con aleaciones en donde interviene metales de transición sometidos a medios ácidos, y en donde los átomos del metal de transición en la superficie se disuelven, resultando en una capa más externa de sólo platino. Investigaciones revelan que en la reacción de reducción del oxígeno (ORR), la energía de repulsión lateral entre los grupos OH, u OH y O, adsorbidos en el platino y su metal vecino, se relaciona con una densidad de corriente tres veces mayor que si fuese de sólo platino, lo que se complementa lo ya citado sobre las aleaciones. [1]

2.2.1.2.2 Cerámicos.

Los compuestos base Ti, como el Ebonex[®] (Atraverda, UK) constituido de sub-óxidos de Titanio, principalmente Ti_4O_7 y Ti_5O_9 , ha sido considerado como un candidato para esta aplicación debido a su alta conductividad eléctrica 10^3 S/cm. El principal inconveniente del Ebonex es su baja área superficial (1.7 m²/g) y los

resultados contradictorios respecto a su estabilidad electroquímica [12,13]. El problema con los materiales cerámicos es que, a pesar de su alta resistencia a la corrosión, su área superficial y conductividad son demasiado bajas para esta aplicación, por lo que deben ser modificados a fin de mejorar estas propiedades, por ejemplo, la modificación de TiO_2 por dopaje con Ru y Nb a baja temperatura de síntesis [12] ha permitido incrementar el área superficial a más de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. El tungsteno (nitruro, carburo y óxido) es otro candidato interesante, hasta ahora solo evaluado en celda PEM, de metanol, de etanol, microbiana y de carbonatos fundidos [14]. El WO_3 tiene mayor área superficial (por lo tanto, mayor capacidad de dispersión del electrocatalizador) que el Ebonex, su estabilidad en celda PEM es alta y además tiene capacidad de conducción protónica debido a la formación de hidratos de WO_3 [15]. Otro material con potencial para ser utilizado como soporte es el SnO_2 dopado con Sb (ATO), debido a su menor resistencia eléctrica (10^{-2} - $10^{-3} \Omega \text{ cm}$) [16] comparada con la del Ebonex[®] ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$) y superior área superficial [17,18] además de estabilidad en medio ácido [19,20]. El ZrO_2 es un material hidrofílico cuya área superficial puede ser elevada dependiendo de su método de síntesis, normalmente se utiliza como modificador de membranas conductoras de protones para incrementar su retención de humedad a alta temperatura (95 - $120 \text{ }^\circ\text{C}$) [21-22]. Al ser modificado con aniones sulfato (S-ZrO_2) forma una especie súper ácida con elevada conductividad protónica y conductividad de $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ para una relación $\text{S/Zr}=35$ [23] por lo que este material como soporte puede sustituir al Nafion[®] en la capa catalítica, o utilizarse en conjunto con un conductor eléctrico [24]. El SiO_2 , sintetizado como mesoporoso (SBA-15, SBA-16) presenta elevada área superficial ($>500 \text{ m}^2/\text{g}$), al igual que el ZrO_2 , es más frecuente su uso como modificador de membranas protónicas. Se ha utilizado como soporte para Pt y Pt-Ru en sistemas DMFC, logrando desempeños superiores a Pt-Ru/C [25].

El óxido de circonio es un metal blanco-grisáceo, brillante y muy resistente a los ácidos y a la corrosión, no obstante, de ser anfótero y ser bondadoso hacia el método hidrotermal de síntesis, se disuelve en ácido fluorhídrico; es inestable y polimórfico. El ion Zr^{4+} tiene configuración d^0 , siendo relativamente grande, altamente cargado y esférico, con números de coordinación altos y gran variedad

de poliedros, encontrándose en tres patrones cristalográficos: a) estructura monoclinica (entre la temperatura ambiente y los 1170°C), b) tetragonal (entre 1170 y 2370°C), y c) cúbica (por encima de los 1370°C y hasta su punto de fusión en 2716°C). Presenta buenas propiedades catalíticas, conductoras, refractarias y mecánicas. Las nanopartículas de este material presentan propiedades mejoradas en cuanto a baja conductividad térmica, transparencia en el rango visible, alto índice de refracción, resistencia al rayado, resistencia mecánica, propiedades mejoradas de lubricación, aumento de la resistencia al ataque químico, a la oxidación y al envejecimiento, además de ser bioinerte. En catálisis es utilizado como soporte; como catalizador cataliza reacciones de deshidrogenación, como la síntesis de esterificación, hidrogenación de dióxido de carbono, oxidaciones, nitraciones, polimerizaciones, etc. [26-32]

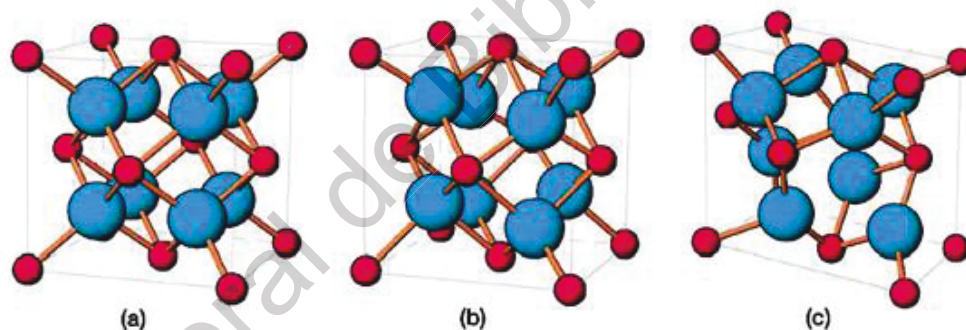


Figura 4. Fases cristalinas: (a) cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclinica, del dióxido de circonio. [32]

2.2.1.2.3 Polímeros conductores.

La mayoría de los polímeros conjugados se comportan como aislantes o semiconductores, sin embargo, algunos presentan conductividad eléctrica comparable incluso a metales [34]. Los polímeros conductores presentan la ventaja de elevada área superficial, baja resistencia eléctrica, estabilidad y en algunos

casos conductividad protónica, lo que permitiría utilizarlos en lugar del Nafión® para la transferencia de protones hacia la membrana. La relativamente alta conductividad eléctrica de algunos polímeros permite el flujo de electrones entre las partículas del electrocatalizador y el electrodo o difusor. La polianilina (PANI) destaca por tener mayor conductividad y estabilidad en las condiciones de operación de los dispositivos electroquímicos de energía mencionados. La PANI funciona como una matriz conductora de electrones con flujo eficiente; actuando como buen soporte para que metales de transición se adhieran sobre la superficie del electrodo fuertemente y cuente con durabilidad en medio ácido. La polianilina convencional cuenta con estadio parcial oxidativo en tres diferentes formas: leucoemeraldina, (per)nigranilina, y emeraldina; la primera es el estado completamente reducido ($n=1$, $m=0$), la segunda se encuentra completamente oxidada ($n=0$, $m=1$) con ligandos imina; y la última es neutral ($n=m=0.5$) y si se protona se le atribuye la característica de sal, con las iminas protonadas por algún ácido, y la cual es la más usada. La polianilina tiene buena adhesión a sustratos como nanotubos de carbono, fibra de vidrio, poliestireno y buena estabilidad química en medio acuoso. Su conductividad eléctrica puede ser hasta de 100S/cm; mezclas de polímeros con polianilina en proceso de fusión cuentan con conductividades de 10^{-10} a 10^{-1} S/cm, y en solución de 10 S/cm. Las partículas de catalizador pueden soportarse de dos formas: a) las partículas de catalizador se incorporan en la película polimérica durante la electropolimerización, y b) las partículas se electrodepositan en una película previamente sintetizada. [1,35]

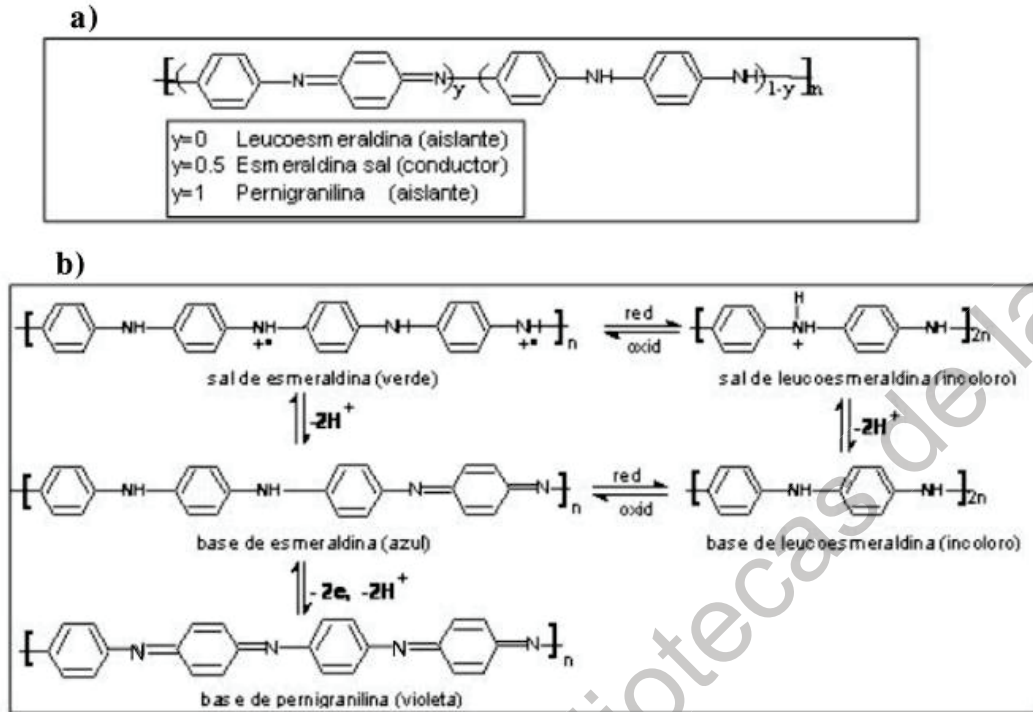


Figura 5. a) Estructura de la polianilina en diferentes estados de oxidación. b) Equilibrios ácido-base y redox de la polianilina. [41]

La polianilina nanoestructurada con diferentes morfologías se ha sintetizado usando técnicas como síntesis de coordinación, autoensamblado, emulsión. El primer intento de usar nanotubos de polianilina de 200nm de diámetro externo sobre un paño de carbono, como soporte de partículas de platino prometía buena electrooxidación para el metanol, pasando de una actividad catalítica de 10 a 80mA/cm² con un incremento de platino de 10 a 80μg/cm². No obstante, la actividad catalítica se reducía un 19% después de 2 horas de prueba. Para un electrodo convencional la actividad catalítica aumentó de 5 a 26mA/cm² con el mismo incremento de catalizador y una actividad de degradación mayor a 75%, pero aun así mejor que la mezcla Pt/VulcanXC-72R 20% en peso, que exhibe una actividad reductiva de alrededor del 50%. [1]

Todo se refleja en la morfología. La síntesis de Zhou et al.[35] muestra que la polianilina nanofibrilar preparada por método galvanostático presenta mejor conductividad y mayor área superficial que la forma granular, resultando en una mejor actividad electrocatalítica para la oxidación del metanol. Igualmente, Chen et al. y Liu et al. reportan el mejor comportamiento electrocatalítico comparado con los electrodos de platino en bloque. Además, Liu et al. reporta un tamaño de partícula de platino de entre 1.5 y 5 nm con una dispersión efectiva de 10 a 20 nm, facilitando el acceso del metanol a los sitios catalíticos. Así mismo, Michael et al. construyó electrodos por el método capa por capa mediante rocíos secuenciales a polianilina funcionalizada, facilitando el transporte de iones gaseosos por la morfología fibrosa. [1, 36-38]

La polianilina (PANI) ha sido estudiada e investigada intensamente con respecto a su fácil síntesis por procesos químicos y electroquímicos, estabilidad ambiental, bajo costo, alta conductividad, solubilidad y sensibilidad química, es decir, su predisposición o susceptibilidad a captar o ser afectada por la presencia de ciertos grupos funcionales. Ha llamado la atención por su amplia gama de aplicaciones en dispositivos electrónicos, fotodiodos, sensores, baterías ligeras, celdas solares, capacitores electroquímicos, condensadores de corrosión. Inhibidores de corrosión, liberación de fármacos y protector de interferencia magnética. Su esqueleto polimérico cuenta con dos grupos básicos de diferente actividad con respecto a los cationes metálicos: el grupo bencenoide y el grupo quinoide. El propósito de usar complejos de metales de transición como dopantes es proveer de propiedades conductoras a los polímeros, como estabilidad térmica, resistencia mecánica, cristalinidad, etc. No obstante, la PANI presenta poca estabilidad mecánica en su estado conductor, además de que pierde sus propiedades conductoras a los 225°C aún bajo atmósfera de nitrógeno, por lo que requiere de preparación de los compósitos o copolímeros. [39,40]

Tabla 2. Etapas de estudio

| Etapa 1A | Etapa 1B | Etapa 2A | Etapa 2B |
|---|---|--|--|
| Síntesis de ZrO_2 por el método sol-gel | Síntesis química y electroquímica de PANI | Depósito de Pt por reducción química sobre soporte ZrO_2 | Depósito PANI por método químico sobre compuesto Pt/ ZrO_2 |
| Caracterización del ZrO_2 | Caracterización de la PANI | Caracterización de los electrodos. Actividad electrocatalítica de electrodos con Pt y estabilidad electroquímica | Caracterización de los electrodos. Actividad electrocatalítica de electrodos con Pt y estabilidad electroquímica |

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1 REACTIVOS Y MATERIALES.

Se utilizaron los siguientes reactivos sin purificación previa: Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 % J. T. Baker[®]), ácido nítrico (HNO_3 , 65.6 % J. T. Baker[®]), alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ Macron Fine Chemicals), ZrPr (propóxido de zirconio, 70 % en solución de 1-propanol, Sigma-Aldrich[®]), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, J. T. Baker[®]), metanol (CH_4O , J. T. Baker[®]), PWA (ácido fosfotúngstico, Sigma-Aldrich[®]), anilina (Sigma-Aldrich[®]), ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich[®]), Nafion[®] solución al 5 % peso (ElectroChem), persulfato de amonio ($\text{N}_2\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich[®]) agua desionizada (obtenida del equipo ThermoScientific[®] EASY Pure II), nitrógeno de ultra alta pureza (INFRA UN 1066).

Se realizaron pruebas y análisis en los siguientes equipos: horno Thermo Scientific[®] 3606, mufla Thermo Scientific[®] LindBerg Blue M., potenciostato VSP Bio-Logic ECLab[®], difractómetro D8 Advance Bruker[®], analizador de fluorescencia S2 PICOFOX Bruker[®], analizador de área superficial Micrometrics[®] ASAP 2020, microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-6010LA, microscopio de transmisión electrónica Phillips CM-200 operado a 200 kV.

3.2 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZIRCONIO (ZrO_2).

La síntesis de óxido de zirconio se llevó a cabo en condiciones estándar de temperatura, en una caja de guantes con flujo de nitrógeno (Ultra Alta Pureza) para la creación de una atmósfera inerte.

3.2.1 Sol-Gel

Se realizó la síntesis mediante dos soluciones de 12.5 mL de alcohol isopropílico; la primera solución fue previamente burbujeada con nitrógeno y posteriormente adicionada con 3 mL de propóxido de zirconio y la segunda fue adicionada con 10 mL de agua desionizada y ácido nítrico 87 μL [74mM] y la cual se mantuvo en agitación de 10 a 15 minutos. Posteriormente, la solución con ácido nítrico se agregó a razón de un micropipeteo de 100 μL a la vez mientras se mantenía en agitación durante 3 horas, seguida de un reposo de 21 horas. Se procedió con un proceso de maduración y secado de la muestra a 90°C por 24 horas, en un horno ThermoScientific® 3606, para después purificar por medio de un filtrado. Después de un secado de 24 horas, se procedió al proceso de calcinado a diferentes temperaturas (300, 350 y 500°C) en una mufla ThermoScientific® LindBerg Blue M.

3.2.2 Sol-Gel modificado por adición de PWA.

En la síntesis de óxido de zirconio modificada con ácido fosfotúngstico (PWA) se aplicó la misma metodología, sin embargo, se agregó PWA a la primera solución en una relación 70:30 en peso [ZrO_2 : PWA], resultando en una cantidad de 0.0343g de acuerdo a un promedio de obtención de ZrO_2 de 0.8g en las síntesis llevadas a cabo, y siendo sustituido el ácido nítrico por el ya mencionado. El proceso de purificación por filtrado, así como los de secado y calcinación fueron llevados a cabo de la misma manera.

Tabla 3. Muestras de óxido de zirconio con sus respectivas condiciones de síntesis.

| Muestra ZrO ₂ | pH | T reposo de reacción [T _{amb}] (h) | T y t de maduración (°C; h) | Lavado | T y t secado (°C; h) | T y t calcínación (°C; h) |
|-----------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|--------|----------------------------|---------------------------------|
| A | 87µL | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 300; 2 |
| B | 87L | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 350; 2 |
| C | 87L | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 350; 2 |
| D | 87L | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 350; 2 |
| E | PWA (30%p/p) | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 300; 2 |
| F | 87L | 21 | 90; 24 | Sí | 22°C; 24 | 500; 2 |

3.3 SÍNTESIS DE POLIANILINA (PANI).

La síntesis de polianilina se llevó a cabo en condiciones de atmósfera estándar en medio ácido con uso de contenedores de cristal ámbar con variaciones de temperatura.

3.3.1 Método químico.

La síntesis de polianilina se realizó mediante disoluciones de 30 mg de anilina en 15mL de ácido nítrico [5mM y 10mM]. Se disolvieron 74 mg de persulfato de amonio (APS) en 2mL de agua desionizada para cada disolución, manteniéndose una agitación vigorosa durante 30 segundos al ser agregado el catalizador. Se dejó a cada muestra reaccionar en reposo a diferentes temperaturas, siendo éstas a temperatura ambiente y en baño de hielo a -2°C durante 24 horas. Así mismo, se realizó una síntesis a -16°C .

3.3.2 Método electroquímico.

Se realizó una síntesis electroquímica de PANI mediante una solución de anilina [0.1M] en H_2SO_4 [1M], depositándose en carbón vítreo mediante la técnica de voltamperometría cíclica a 20mV/s durante 15 ciclos, en un rango de potencial de [-1.012 a 0.486]V mediante un arreglo de media celda, utilizándose un electrodo de referencia de Hg/HgCl₂, un electrodo de trabajo de carbón vítreo y un contra electrodo de grafito, con el uso de un potenciostato VSP de Bio-Logic ECLab®.

3.4 DEPÓSITO DE PLATINO SOBRE SOPORTE DIÓXIDO DE ZIRCONIO POR MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA.

La reducción química de catalizador platino sobre soporte dióxido de zirconio se llevó a cabo bajo alta temperatura.

3.4.1 Reducción química.

Se llevó a cabo una reducción química de una sal precursora de platino mediante el armado de un sistema a reflujo con una temperatura constante de 5°C en el condensador. Se realizó una disolución de 100mg de ácido ascórbico y 40mg de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en 10mL de etilenglicol y se sometió la disolución a un baño maría con temperatura de 160°C implementándose una agitación constante. Al alcanzarse la temperatura, se agregaron 50mg de ácido cloroplatínico previamente disueltos en 3mL de etilenglicol. Transcurridos de 5 a 8 minutos, y evitando la formación de aglomeraciones de partículas, se agregaron 120mG de ZrO_2 previamente disueltos en 3mL de etilenglicol y colocados en baño ultrasónico para una mayor homogeneidad. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas y se dejó en reposo por 20h. El producto se recuperó mediante 4 lavados de 15 minutos cada uno con centrifugación a 2500rpm mediante un equipo Hettich Universal 320.

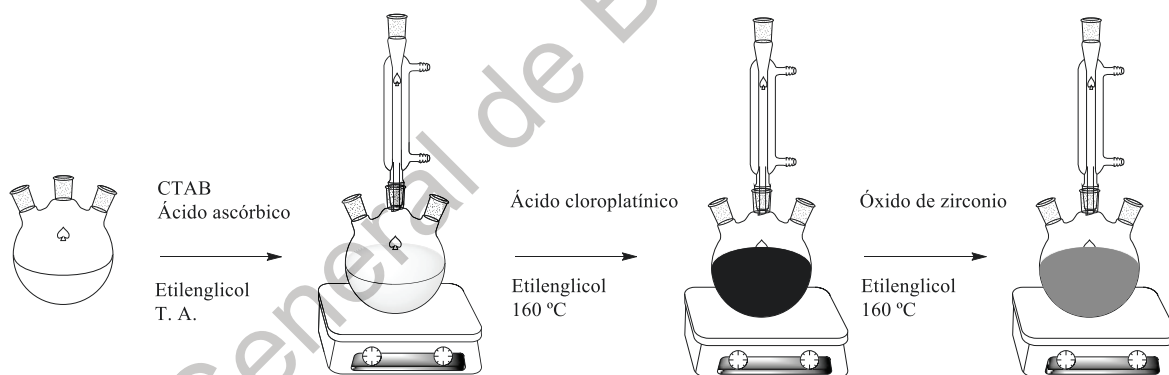


Figura 6. Procedimiento gráfico de la síntesis de reducción de Pt sobre ZrO_2 .

3.5 SÍNTESIS DE POLIANILINA (PANI) *IN-SITU* POR MÉTODO QUÍMICO EN Pt/ZrO_2 .

La síntesis se realizó bajo condiciones estándar y con variaciones de temperatura y concentración del medio ácido.

3.5.1 Depósito.

Se realizó una disolución de ácido sulfúrico a 10mM, de la que se tomaron 20mL para disolver 20mg de anilina y 80mg de compuesto Pt/ZrO₂, y se llevó a un baño ultrasónico por 5 horas llegando a una temperatura de 44°C debido a la vibración. Por otro lado, a 20mL de la disolución de ácido sulfúrico se agregaron 46.9mg de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) hasta disolverse para, posteriormente, agregarse a la disolución con anilina y, finalmente, llevarse a baño ultrasónico por un minuto, seguido de un minuto de agitación vigorosa. Se separó la disolución resultante en 2 partes y se dejaron en reposo a diferentes temperaturas por 22 horas; una a temperatura ambiente (22°C) y otra en un baño de hielo (<5°C). Culminado el reposo, las muestras fueron sometidas a lavados mediante centrifugaciones a 2500rpm durante 15 minutos en un par de ocasiones, seguidas de un secado a 90°C en un horno ThermoScientific® 3606.

3.6 CARACTERIZACIÓN.

3.6.1 FISICOQUÍMICA.

3.6.1.1 Difracción de rayos X (XRD).

La caracterización de cristalinidad se utilizó un difractómetro D8 Advance de Bruker®, realizándose un barrido de ángulo de Bragg (2θ) de 10° a 100°, mediante una fuente de radiación de CuKα (λ=1.541Å).

3.6.1.2 Espectroscopía por fluorescencia de rayos X (XRF).

Se realizó un análisis de composición de los materiales mediante el uso de un equipo S2 PICOFOX de Bruker®, con una fuente de radiación de Molibdeno usando el método de fluorescencia de rayos X.

3.6.1.3 Determinación de superficie específica (BET).

El área superficial se determinó mediante las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno a -198°C , utilizando el equipo Micromeritics® ASAP 2020 mediante el método Barreto-Joyner-Halenda (BJH); el análisis de las isothermas de adsorción y desorción proporciona información adicional respecto a la probable morfología de la estructura porosa.

3.6.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el análisis de microscopía de barrido electrónico se utilizó un equipo JEOL JSM-6010LA; el análisis con microscopía proporciona una imagen con matices y profundidad de la muestra.

3.6.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para el análisis por microscopía electrónica de transmisión se utilizó un equipo Phillips CM-200 operado a 200 kV, así mismo se realizó el mapeo de elementos utilizando un EDS Apollo acoplado al TEM.

3.6.2 ELECTROQUÍMICA.

3.6.2.1 Tinta.

Los materiales fueron evaluados preparando una mezcla física o tinta consistente en 77% en peso del material a evaluar y 23% Nafion®. Esta mezcla se homogeniza mediante agitación ultrasónica durante 20 minutos y en vortex antes de depositarse sobre el electrodo de trabajo.

3.6.2.2 Voltamperometría cíclica.

Se realizó la caracterización electroquímica utilizando un potenciostato VSP de Bio-logic® con el arreglo típico de tres electrodos: sulfatos de mercurio como (Hg/Hg₂SO₄) electrodo de referencia, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Óxido de zirconio (ZrO_2)

4.1.1 Caracterización fisicoquímica

4.1.1.1 Difracción de rayos X.

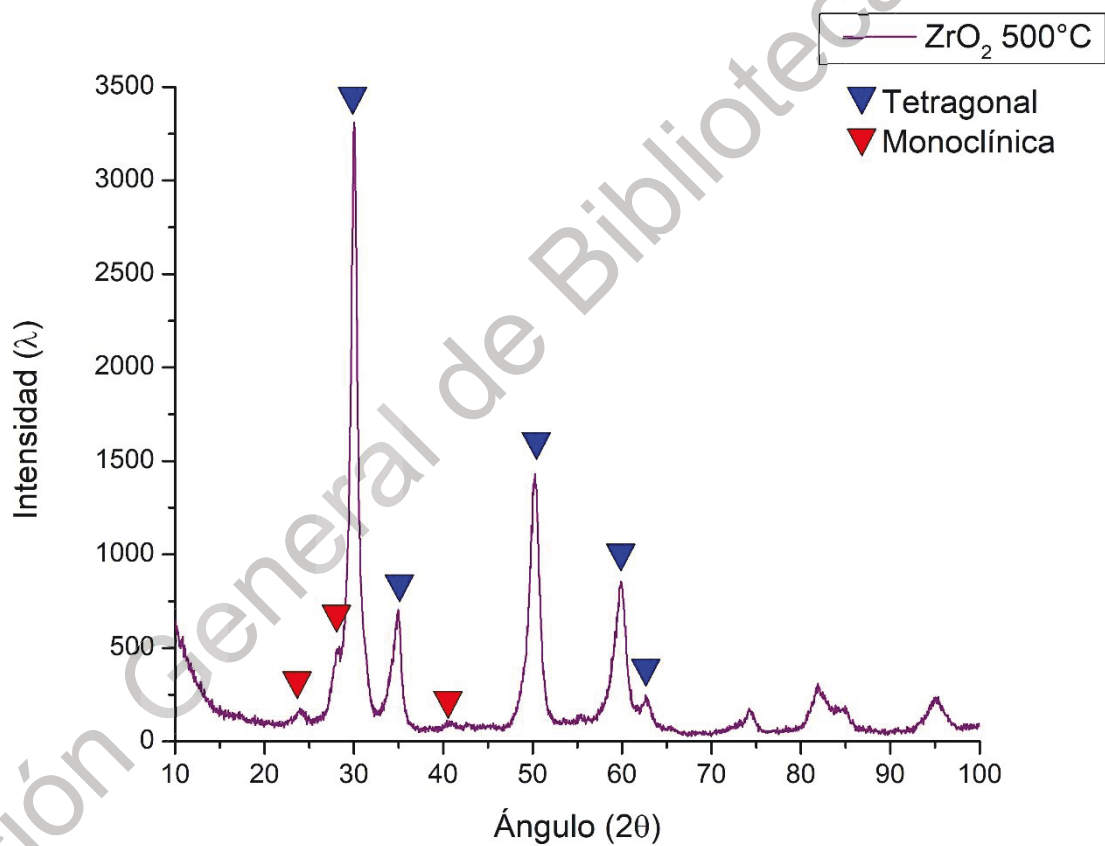


Figura 7. Diagrama de rayos X de ZrO_2 calcinado a $500^\circ C$.

Se observa en la Figura 7, correspondiente a la muestra calcinada a 500°C, que existe una combinación de las fases tetragonal y monoclinica. La fase tetragonal es predominante y conduce a suponer un material con una estructura principalmente cristalina. El tratamiento térmico es acorde a los planos observados debido a que las partículas de la muestra a dicha temperatura tienden a obtener una estructura geométrica definida. Se presentan picos agudos en 30.02°, 35.04°, 50.14°, 59.78° y 62.74° que corroboran la presencia de dicha estructura en el sólido (JCPDS No. 37-1484). Así mismo, se presenta un despreciable en 24.21°, 28.15° y 40.4° que se relaciona con la mínima presencia de una fase monoclinica (JCPDS No. 17-0385).

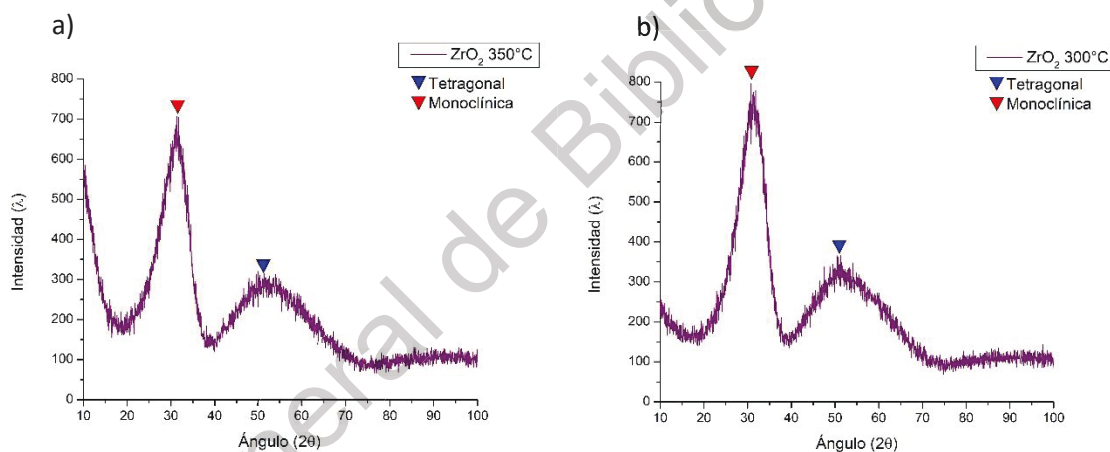


Figura 8. Diagrama de rayos X de ZrO_2 calcinado a a) 350°C y b) 300°C.

En las Figuras 8a) y 8b) se puede observar una tendencia de patrón de difracción mayoritariamente monoclinico, similares a los obtenidos por Chua, G.K., et al. [42], pero con mayor ángulo de pico de difracción en el mismo rango de ángulo 2θ de 27 a 36 grados. Los ángulos de los picos característicos encontrados en la muestra calcinada a 350°C son 31.69° y 52.31°, y en la muestra calcinada a 300°C, de 30.76° y 51.42°. Además, es visible una amplitud en la base de los picos, lo que señala que la muestra es predominantemente amorfa. [43].

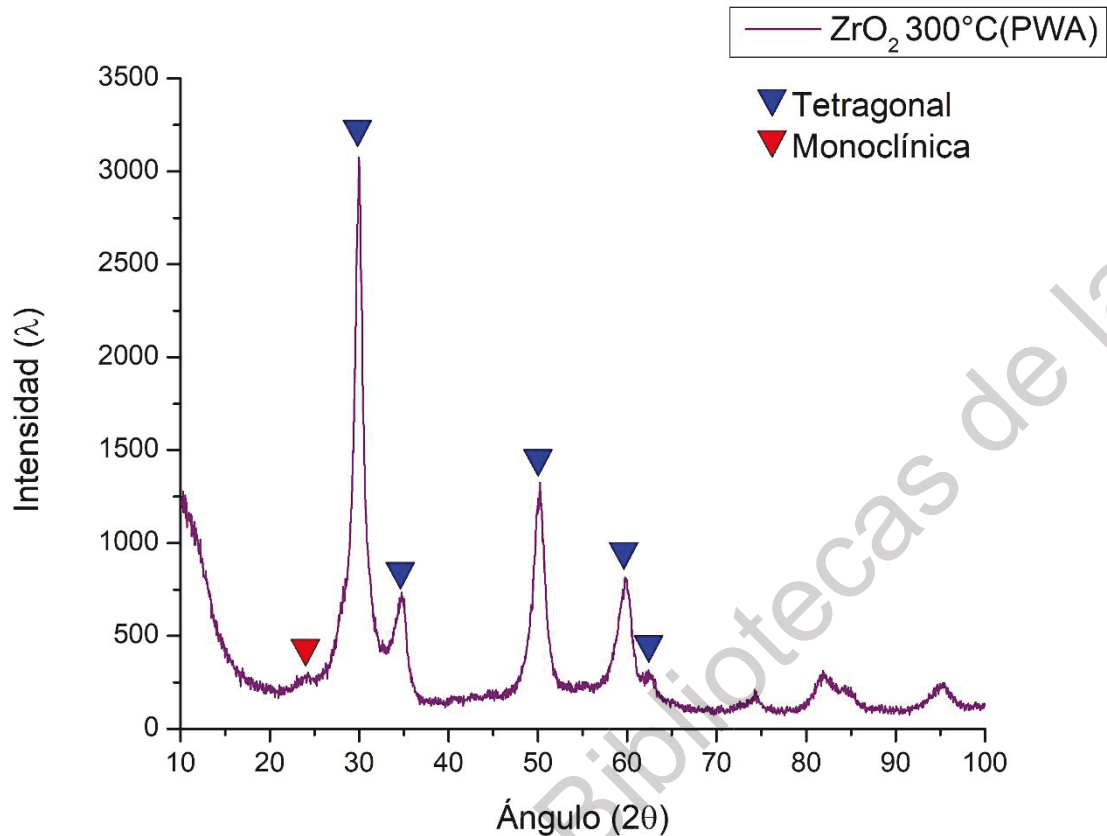


Figura 9. Diagrama de rayos X de ZrO₂ modificado con PWA y calcinado a 300°C.

En la Figura 9 se observa la presencia de un patrón tetragonal predominante en los ángulos 30.02°, 34.74°, 50.14° y 59.83° (JCPDS No. 14-0534), presentes en el diagrama, corroboran la presencia de dicha fase. En cuanto a la fase monoclinica es mínima la presencia mostrándose con un pico en 24.31° (JCPDS No. 13-0307). El diagrama de difracción concuerda con la muestra calcinada a 500°C (Figura 7) en donde se evidencia la intervención del ácido fosfotúngstico en la estructura mayormente definida, notable en que la temperatura aplicada es la misma con la que se obtuvieron materiales amorfos.

En la Tabla 3 se muestran los tamaños de partícula calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer, como es de esperarse, al aumentar la temperatura de calcinación no sólo aumenta la cristalinidad sino también el tamaño de partícula, aunque este parámetro es importante, es de mayor interés el área superficial pues

es este uno de los principales requerimientos para su aplicación como soporte de electrocatalizador.

Tabla 4. Tamaño de partícula en cada muestra.

| Muestra | Tamaño de partícula [nm] | |
|-------------|--------------------------|------------------------|
| | Estructura tetragonal | Estructura monoclinica |
| 500°C | 4.226 | 7.297 |
| 350°C | 1.106 | 1.766 |
| 300°C | 1.372 | 1.217 |
| PWA (300°C) | 6.87 | 5.14 |

4.1.1.2 Fluorescencia de rayos X

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos X fue posible comprobar la presencia de zirconio (Zr) y tungsteno (W) en las muestras ZrO_2 y ZrO_2 -PWA. Se puede observar mediante la Figura 9, y corroborar mediante los datos de la Tabla 4, que el dióxido de zirconio obtenido es de alta pureza, lo cual brinda un soporte de composición conocida. Las líneas de zirconio correspondientes a las muestras son visibles a potenciales de 2.1 y 15.78 KeV, éste último correspondiente la línea $K_{\alpha 1}$. [44]

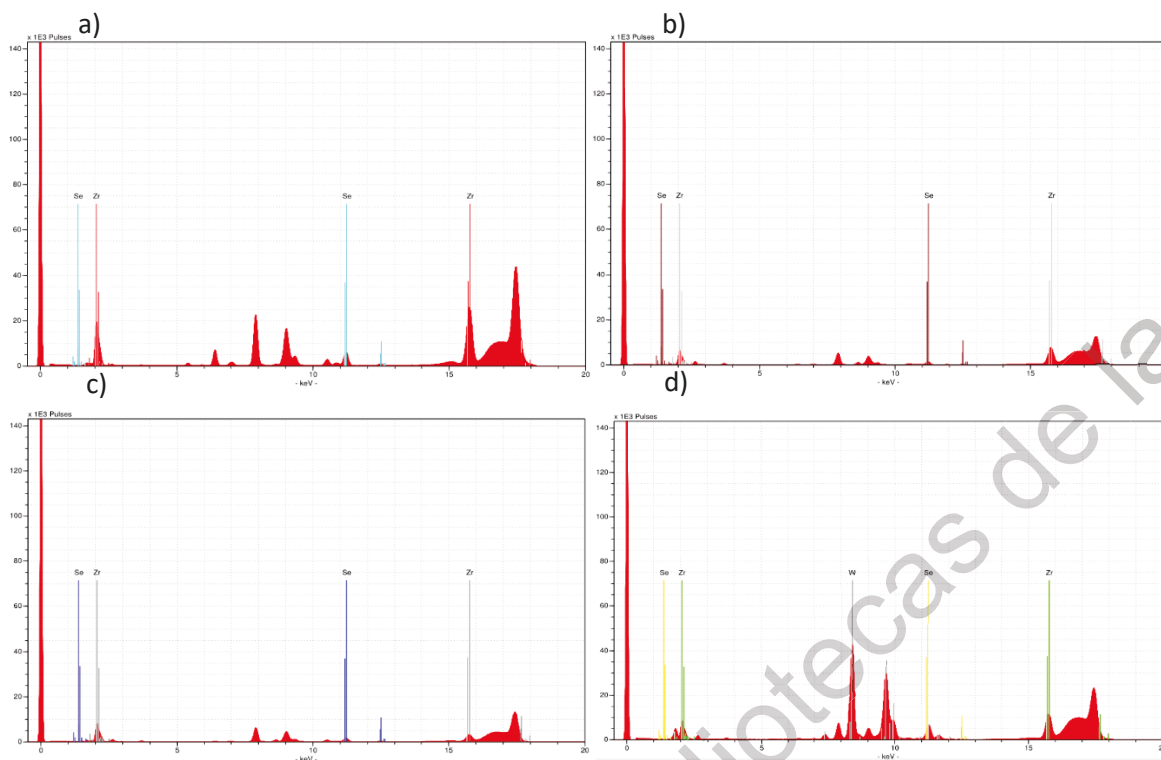


Figura 10. Fluorescencia de rayos X para ZrO_2 con calcinado a a) $300^\circ C$, b) $350^\circ C$, c) $500^\circ C$ y d) PWA ($300^\circ C$).

Tabla 5. Valores obtenidos para ZrO_2 calcinado a $300^\circ C$, $350^\circ C$ y $500^\circ C$.

| Muestra | Elemento | Concentración (g/kg) | Porcentaje (%) |
|----------------------------|----------|----------------------|------------------------|
| ZrO2 $300^\circ C$ | | | |
| ZrO2 $350^\circ C$ | Se (IS) | 1.000 | 1.674×10^{-4} |
| | Zr | 5972 | 99.98 |
| ZrO2 $500^\circ C$ | Se (IS) | 1.000 | 1.587×10^{-4} |
| | Zr | 6299 | 99.98 |
| ZrO2 PWA ($300^\circ C$) | Zr | 6553 | 99.10 |
| | W | 59.27 | 0.896 |

De manera similar a las muestras de dióxido de circonio sin ningún agente agregado (10a, 10b y 10c), se puede observar en la fluorescencia de rayos X de la Figura 10d que existe presencia de tungsteno en la muestra, cuya señal característica predominante se encuentra en 8.39KeV correspondiente a la línea $L_{\alpha 1}$, una señal a 7.38keV correspondiente a L_L , y una menor en $9,67\text{keV}$, correspondiente a la línea $L_{\beta 1}$. [45, 46]. No obstante, el valor de porcentaje calculado

para el dióxido de zirconio es predominante, exhibiéndose una muestra de alta pureza en cuanto al soporte.

4.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido

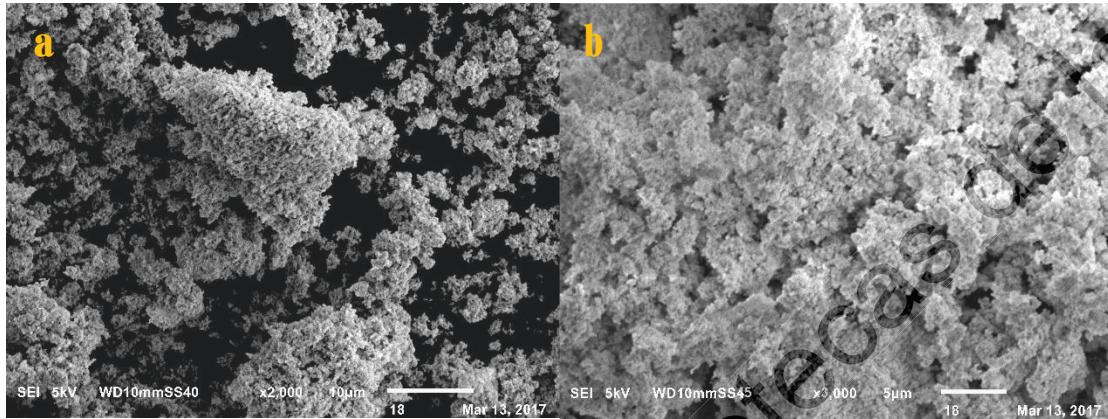


Figura 11. Dióxido de zirconio calcinado a 500°C: a) 2000X y b) 3000X

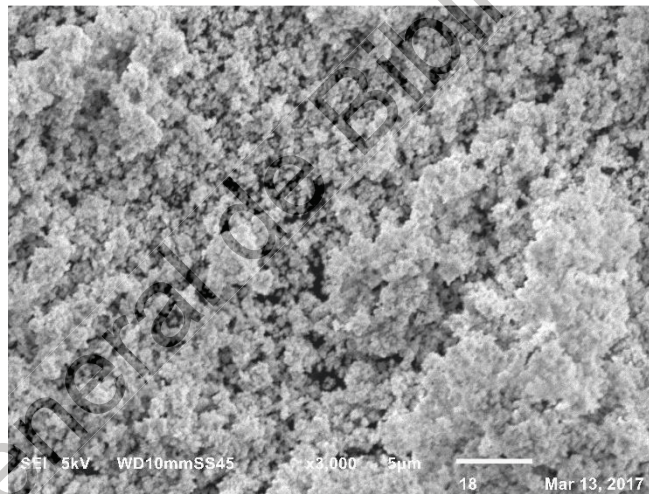


Figura 12. Dióxido de zirconio calcinado a 350°C: 3000X.

En la Figura 11a) se puede notar una morfología de aglomeraciones de partículas porosas en forma ovoides irregulares del orden de 1 y 5µm, y algunas de hasta 10µm, sin una orientación preferencial prominente; Al aumentar la escala en la imagen a 3000X y compararla con la Figura 11b), en ésta se puede notar la misma clase de aglomeraciones pero de entre 100 y 1000nm, y con notoria disminución de

tamaño de partícula, y con una morfología más desordenada y porosa, presentándose así una notable mayor área superficial. [47]

Se pueden reiterar los datos del análisis de rayos X en donde la fase tetragonal se relaciona con mayor ordenamiento de las partículas y cristales más grandes, como en la muestra calcinada a 500°C. En cuanto a la muestra calcinada a 350°C (Figura 12), se corrobora la presencia de estructuras mesoporosa con menor tamaño de partícula. [48]

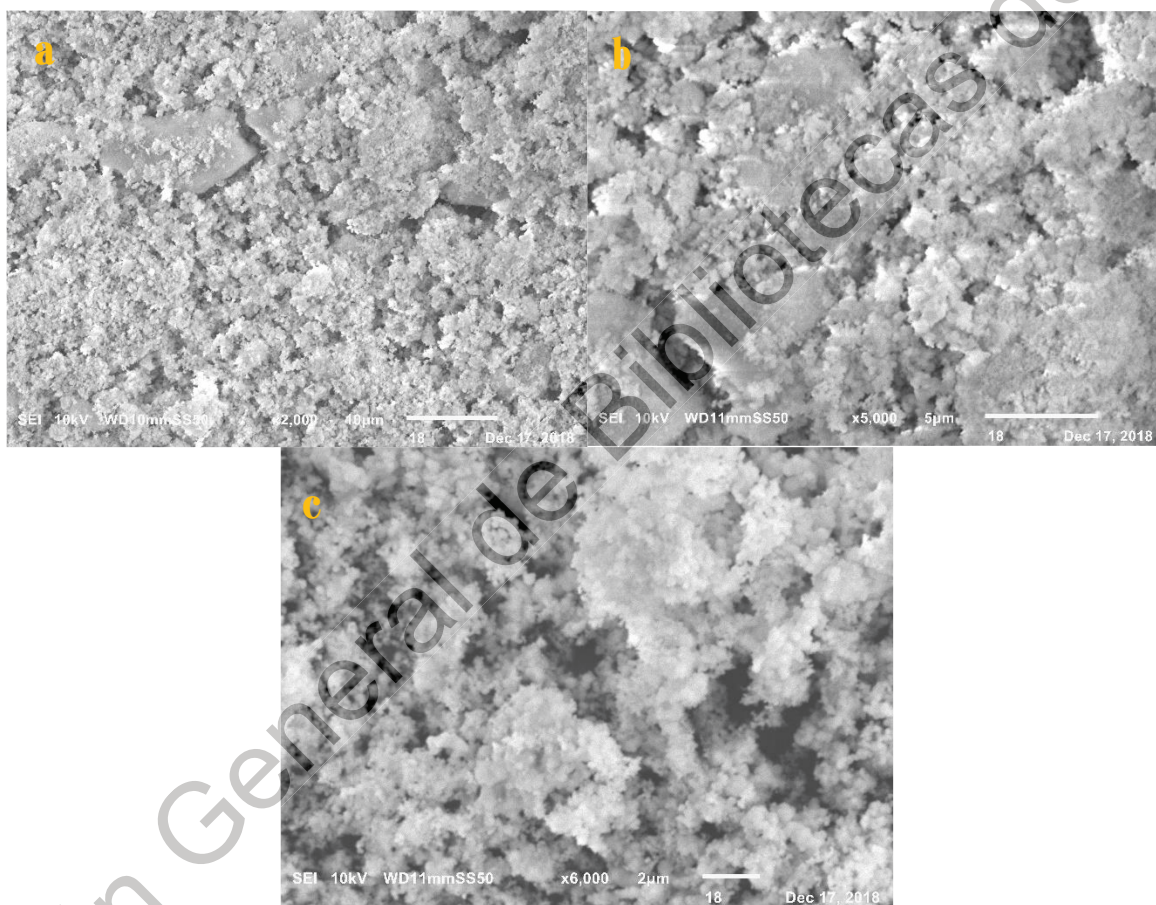


Figura 13. Dióxido de zirconio modificado con PWA calcinado a 300°C: a) 2000X, b) 5000X y c) 6000X.

En la Figura 13 se observan imágenes correspondientes al dióxido de zirconio modificado con ácido fosfotúngstico; se nota una morfología congruente con las muestras anteriores. Es notable la presencia de aglomeraciones y en algunos casos cristales de entre 5 y 20µm, congruentes con el grado de orden que proporcionado por el ácido fosfotúngstico y debido al grado de nucleación

proporcionado; no obstante, existe una prominente morfología mesoporosa con aglomeraciones de nanopartículas similares a la muestra calcinada a 350°C. [49]

4.1.1.4 Área superficial por método Brunauer-Emmett-Teller.

Tabla 6. Resultados de análisis para área superficial, volumen de poro y radio promedio.

| Muestra de ZrO ₂ | Área superficial (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Radio prom. de poro (nm) |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 300°C | 152.5984 | 0.146094 | 1.91475 |
| 350°C | 61.7379 | 0.093669 | 3.0344 |
| 500°C | 90.1134 | 0.104778 | 2.32545 |
| PWA (300°C) | 102.9616 | 0.137995 | 2.6805 |

Mediante el análisis se puede observar la presencia de soportes con estructura nanométrica. El proceso de secado propició la formación de xerogeles, lo que se supondría daría como resultado una baja área superficial del material. Sin embargo, a excepción del material calcinado a 350°C, se presentó un área superficial considerable en los demás, lo que supondría que en dicho material la variación en el método pudo deberse a una mayor velocidad de agregación de la mezcla ácida al momento de la reacción inicial, con un consecuente menor grado de entrecruzamiento en la formación del gel. El material calcinado a 500°C mostró una porosidad no esperada, inclusive mayor que el material anterior citado, por lo cual se pudo realizar dicha afirmación sobre la incorporación de las soluciones en la reacción inicial. Se puede notar que el PWA es un factor que efectivamente propicia un mayor índice de orden a la estructura cristalina tetraédrica al presentar menos área superficial debido a una menor estructura monoclinica, es decir, amorfa en su mayoría.

El análisis BET muestra concordancia con el análisis DRX en las muestras calcinadas a 300 y 500°C; no obstante, las congruencias difieren con la muestra calcinada a 350°C, ya que ésta presenta la menor área superficial a pesar de que en el patrón de DRX se mostró que su estructura era mayoritariamente amorfa. Esto es notable debido a que su tamaño de poro es menor que en las demás muestras, y debido a que la distancia entre poro es la mayor presentada en las muestras, se puede suponer que existe una mayor formación de cúmulos de nanopartículas.

En la Figura 14 se muestran las isotermas de adsorción y desorción obtenidas por análisis BET, las cuales presentan una forma de tipo II según la clasificación de S. Brunauer corresponde a los sólidos mesoporosos. Es notable la presencia de histéresis en todas las muestras, las cuales son congruentes con histéresis de tipo H3 según la clasificación de la IUPAC, correspondiente a materiales formados por aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaed) o platos.

Por otro lado, de tratarse de una histéresis tipo H2, propia de los óxidos porosos con poros de botella de tinta (ink-bottle), la forma que presenta se atribuiría al efecto de la interconectividad entre los poros, surgida de vacíos y espacios inter agregados no cristalinos mediante contacto inter partícula.

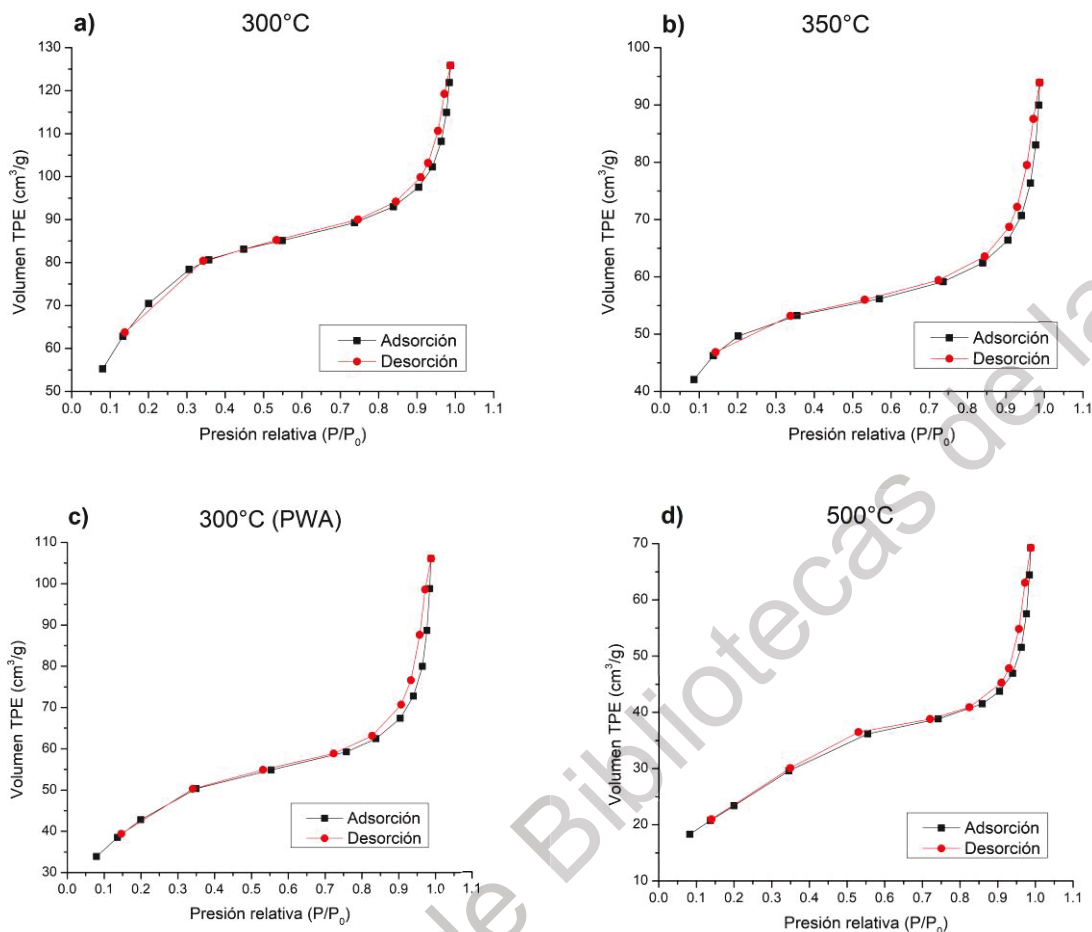


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras del soporte ZrO₂ con diferentes temperaturas de calcinación: a) 300°C, b) 350°C, c) PWA-300°C y d) 500°C.

4.1.2 Caracterización electroquímica

4.1.2.1 Voltametría cíclica ZrO₂.

Las muestras fueron escaneadas en el rango de voltaje de [-0.1 a 1.4V] vs ENH a una velocidad de barrido de 0.02V/s usando una solución de H₂SO₄ a 1.0M.

El material presenta conformidad con la gráfica I/V en un paso anódico y uno catódico del voltagrama. Existen transiciones redox durante el proceso exhibidas en los picos anódico y catódico de las muestras. Entre mayor sean los picos redox del

diagrama, mayor es la actividad de reacción electroquímica. Las muestras presentan claramente reacciones redox asociadas faradaicas con picos anódico, asociado a la oxidación del material, y catódico, asociado a la reducción de este.

El diagrama (Figura 15) concuerda con los datos reportados por Mudila, et. al. [50] 2016, en donde hacen comparación sobre la velocidad de barrido y la difusión iónica y a la transferencia de carga interfacial. En concordancia con dichos datos, el diagrama muestra menor intensidad de picos a una velocidad menor que la de la referenciada en la bibliografía.

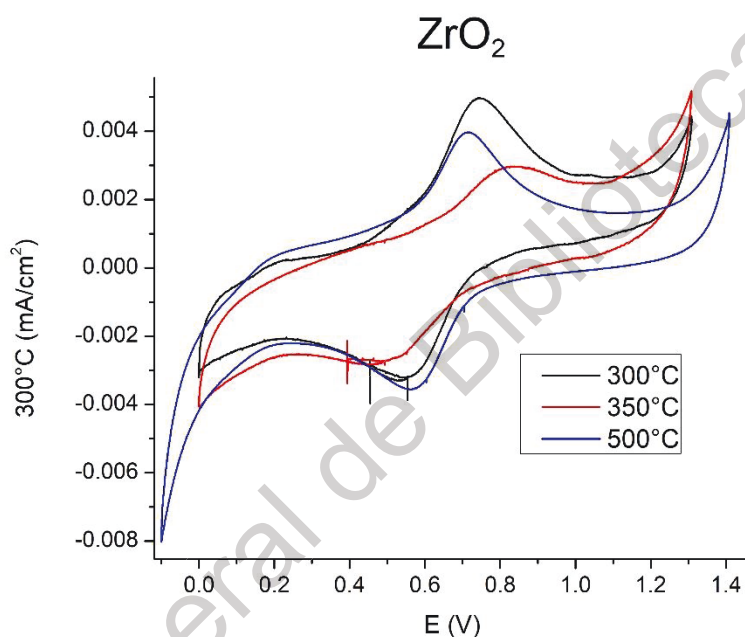


Figura 15. Perfil electroquímico de ZrO₂ en H₂SO₄ [1M] a 20mV/s.

4.2 POLIANILINA (PANI)

4.2.1 Caracterización fisicoquímica

4.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido

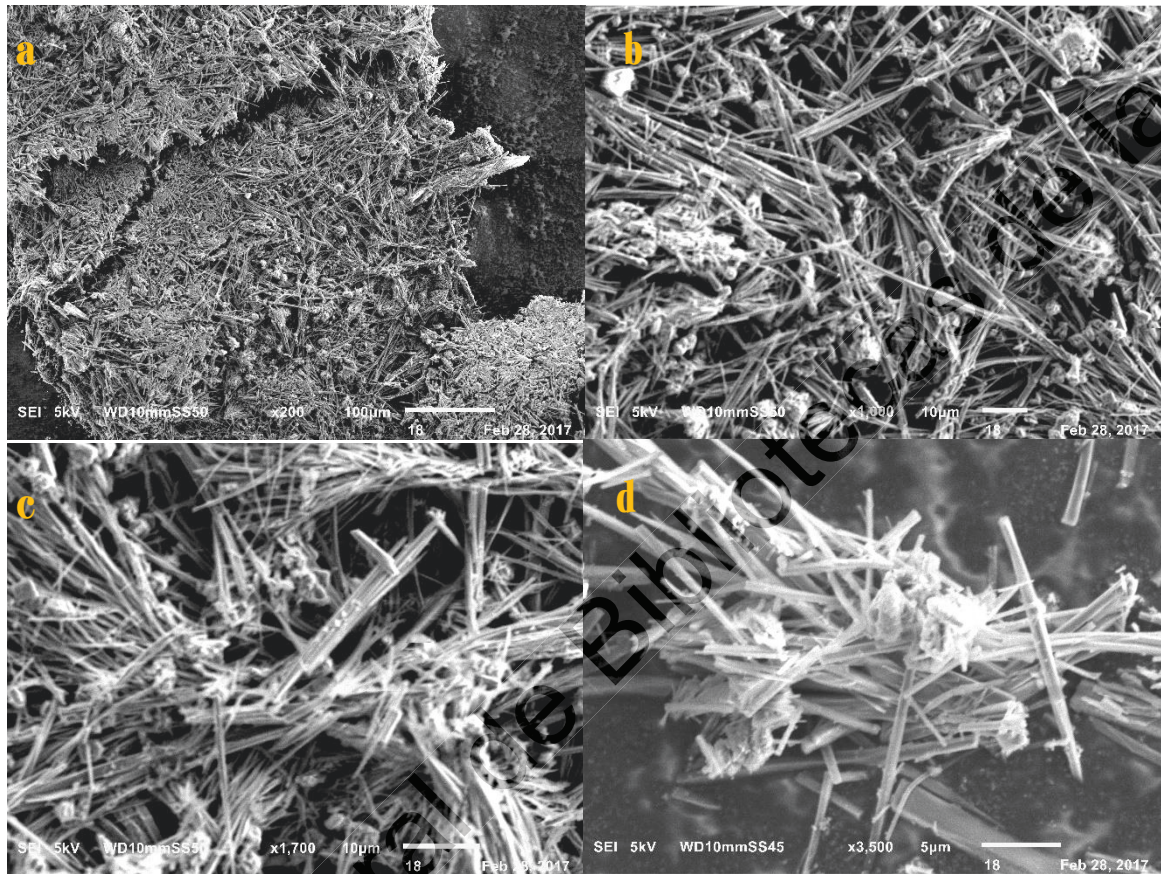


Figura 16. Polianilina sintetizada a -16°C.

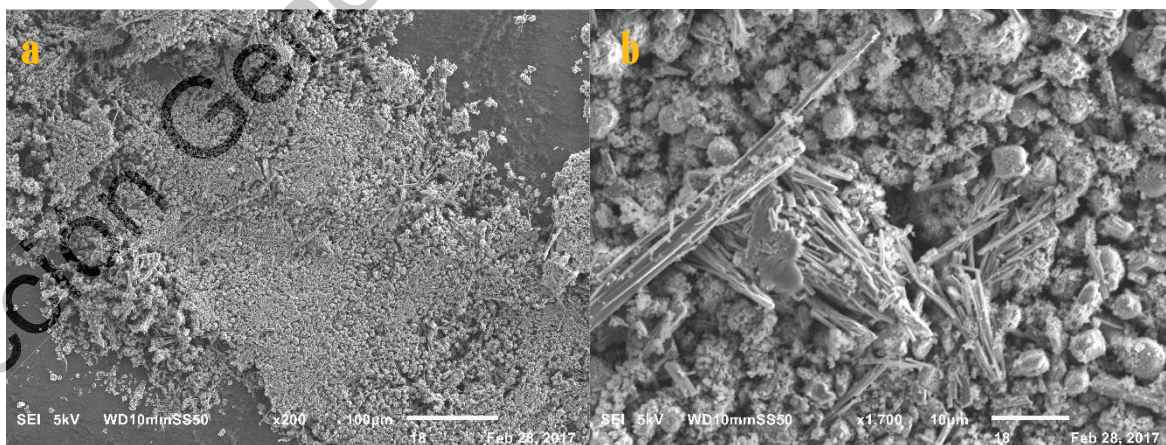


Figura 17. Polianilina sintetizada a temperatura ambiente.

En las micrografías de la polianilina de la Figura 16a se puede observar una morfología de polianilina con crecimiento fibrilar entrecruzado de escala micrométrica formando una red, con medidas de 5, 10 y hasta 50 μm de longitud y diámetro promedio de 500nm, con presencia de algunas esferas porosas en zonas dispersas con tamaños de 3 μm (Figura 16b) de diámetro. No obstante, la singular morfología, la muestra presentó una coloración café que no corresponde con la sal conductora de la polianilina. En comparación con esto, la polianilina sintetizada a temperatura ambiente sí presenta la coloración azul-verde correspondiente con la sal emeraldina, la cual sí presenta características conductoras eléctricas. En la Figura 17a) se puede observar la morfología de dicha polianilina, presentándose una mayor cantidad de partículas cuasi-esféricas porosas de 3, 5 y 7 μm (Figura 17b) y partículas nanométricas dispersas por toda el área de entre 10 y 100nm, así como poca cantidad de fibras en algunas zonas con tamaños de 5 μm de longitud y 1 μm de diámetro. Consecuentemente, se hizo énfasis en la síntesis de polianilina a temperatura ambiente en lugar de obtenerla a tan bajas temperaturas

4.2.2 Caracterización electroquímica.

4.2.2.1 Voltametría cíclica.

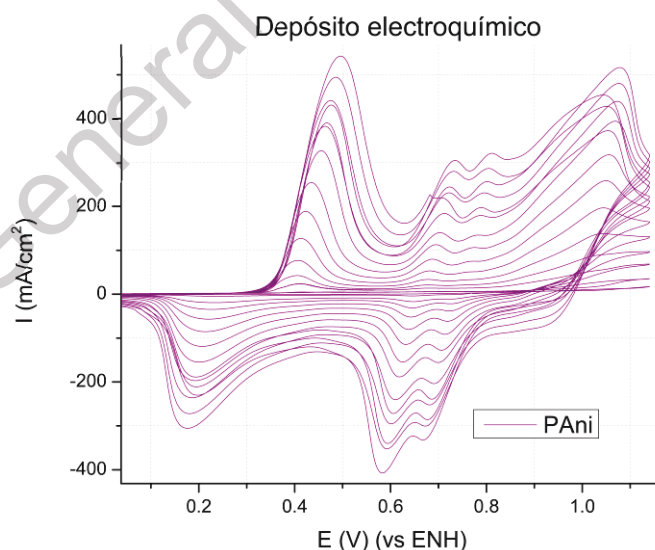


Figura 18. Voltametría cíclica obtenida durante la síntesis electroquímica de PANi a temperatura ambiente durante 15 ciclos a 0.02V/s.

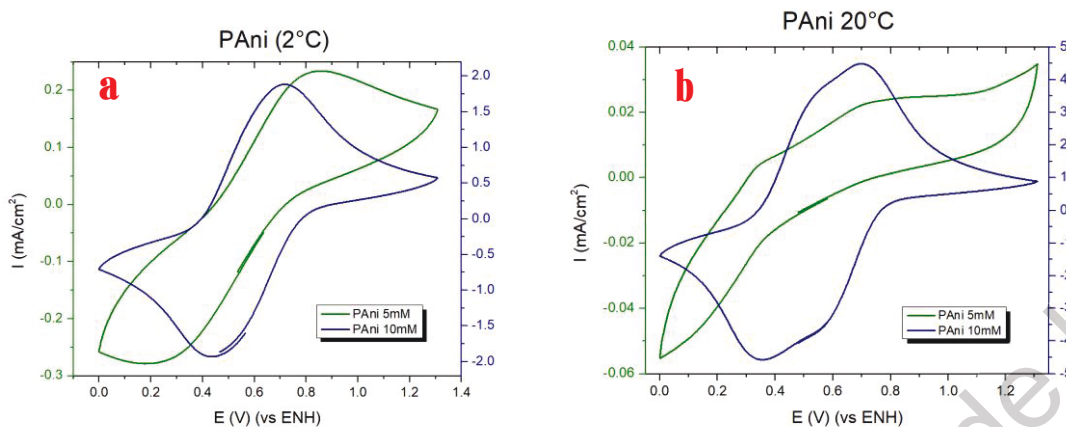


Figura 19. Voltametrías cíclicas de PANi sintetizadas por vía química a diferentes temperaturas (a) 2°C (b)20°C y pH, y analizadas en una solución H₂SO₄ [1M] a 0.05V/s.

El depósito de PANI de la Figura 18 fue realizada en el rango de voltaje de -0.358 a 1.14V [vs ENH] a una velocidad de barrido de 0.02V/s usando una solución 1.0M de H₂SO₄ con una concentración 0.1M de anilina disuelta en el ácido, mientras que las muestras de las Figuras 19 a) y b) se analizaron con la misma velocidad de barrido en un potencial de 0 a 1.308V [vs ENH] en H₂SO₄ a 1.0M.

Como es apreciable en la Figura 18, la muestra presenta los dos picos característicos de oxidación y de reducción para cada caso; un par redox entre 0.18 y 0.43V correspondiente al cambio de leucoemeraldina a catión leucoemeraldina, después un segundo pico correspondiente al cambio de catión emeraldina a emeraldina, un tercer pico entre 0.8 y 1.0V propio del cambio de catión pernigranilina a pernigranilina. Cabe resaltar que en el segundo proceso cuando se presenta la emeraldina existe una reacción en dos pasos para lograrse la formación de la emeraldina. Se puede notar el aumento de las señales con el aumento de los ciclos debido al crecimiento desordenado de la película, como era esperado. La coloración de la muestra depositada se presentó en un tono azul verdoso característico de la sal de emeraldina, la cual es la forma conductora eléctrica del polímero.

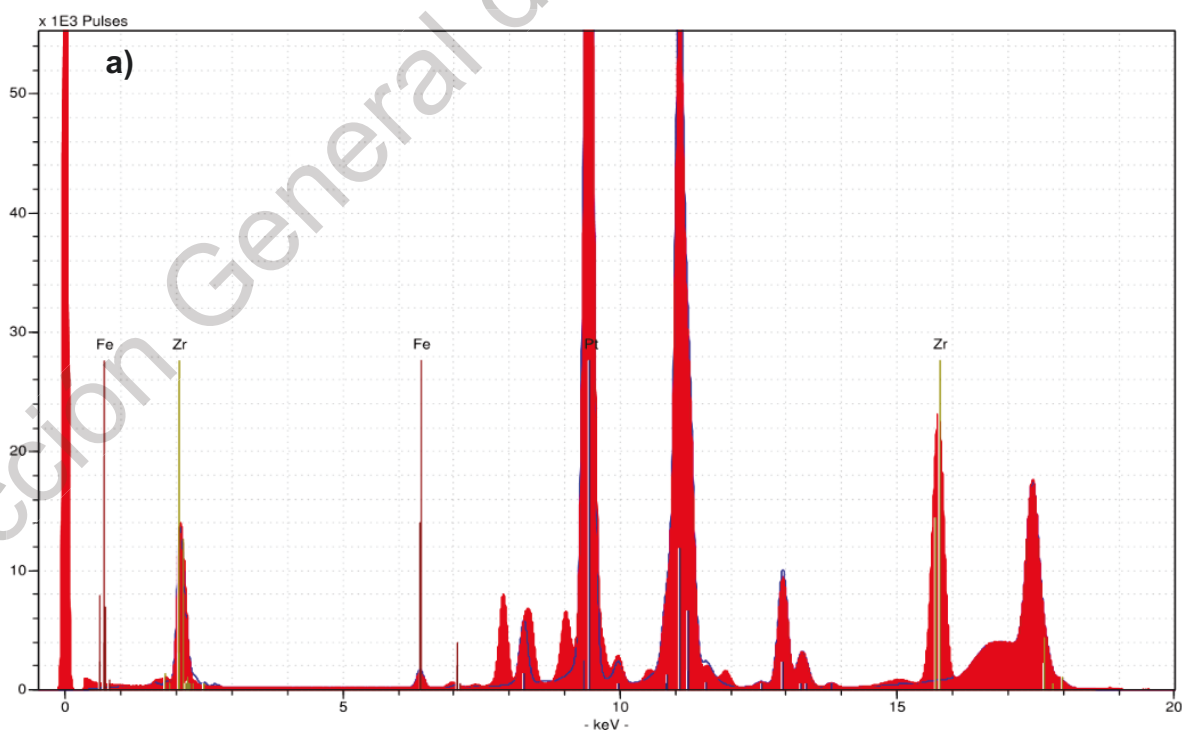
En cuanto a las muestras obtenidas por vía química, ambas muestran coloraciones características de la sal de emeraldina, congruentes con muestras conductoras. Mediante el análisis por voltametría cíclica, se puede observar en la Figura 19 un comportamiento claramente de oxidación y de reducción en ambos

casos. En la muestra sintetizada a 2°C (Figura 19a) se puede notar la presencia de una voltametría característica de la PANI mayormente marcada para la muestra sintetizada en un medio más ácido (10mM) que, corroborando con la muestra sintetizada a temperatura ambiente (Figura 19b), muestra que ocurre lo mismo, sin embargo, ahora mostrando la presencia de una semifase de oxidación y una de reducción antes de llegar al pico final de cada caso con inicio de cada proceso a un potencial menor entre 0.4 y 0.5V, correspondiente a la transformación de emeraldina radical a emeraldina, en comparación al de la muestra a 2°C. Para los casos de medio menormente ácido (5mM) se puede notar en la muestra a 2°C que existen picos marcados en menor cantidad característicos de oxidación y de reducción de la sal; no obstante, en la muestra a 20°C sólo se nota la presencia de un leve ciclo de oxidación. [51, 52]

4.3 DEPÓSITO DE PLATINO (Pt) POR MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA.

4.3.1 Caracterización fisicoquímica

4.3.1.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X.



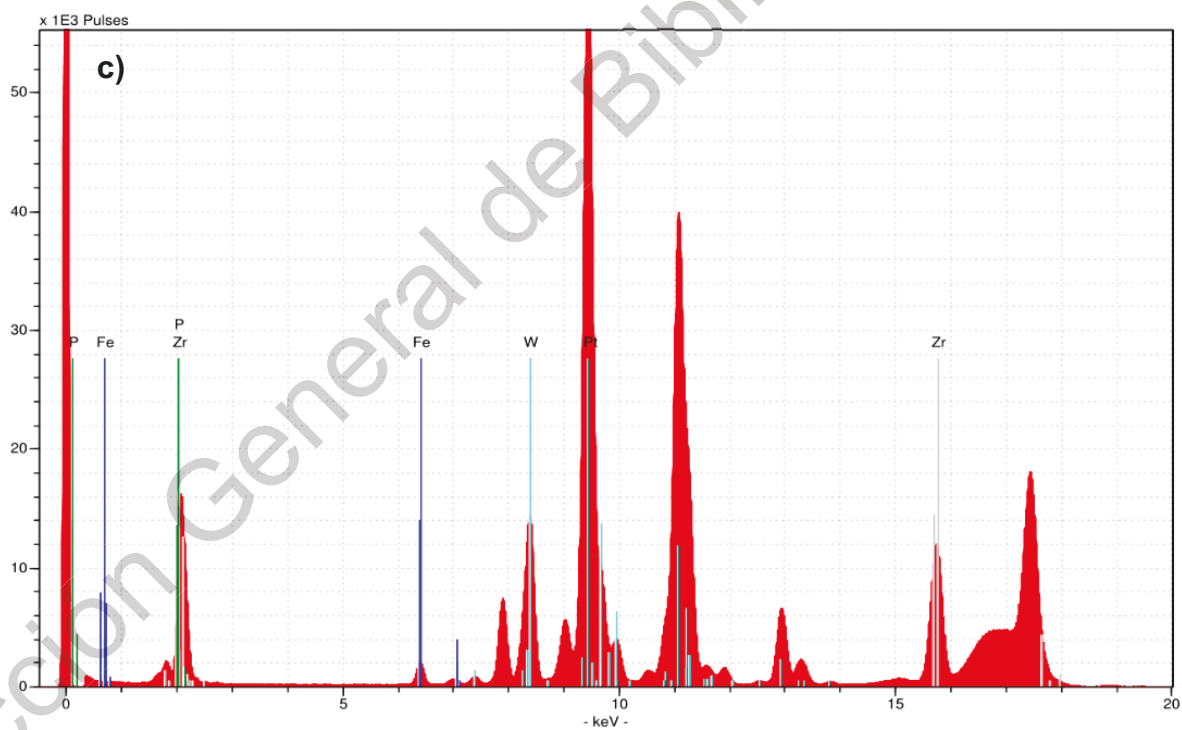
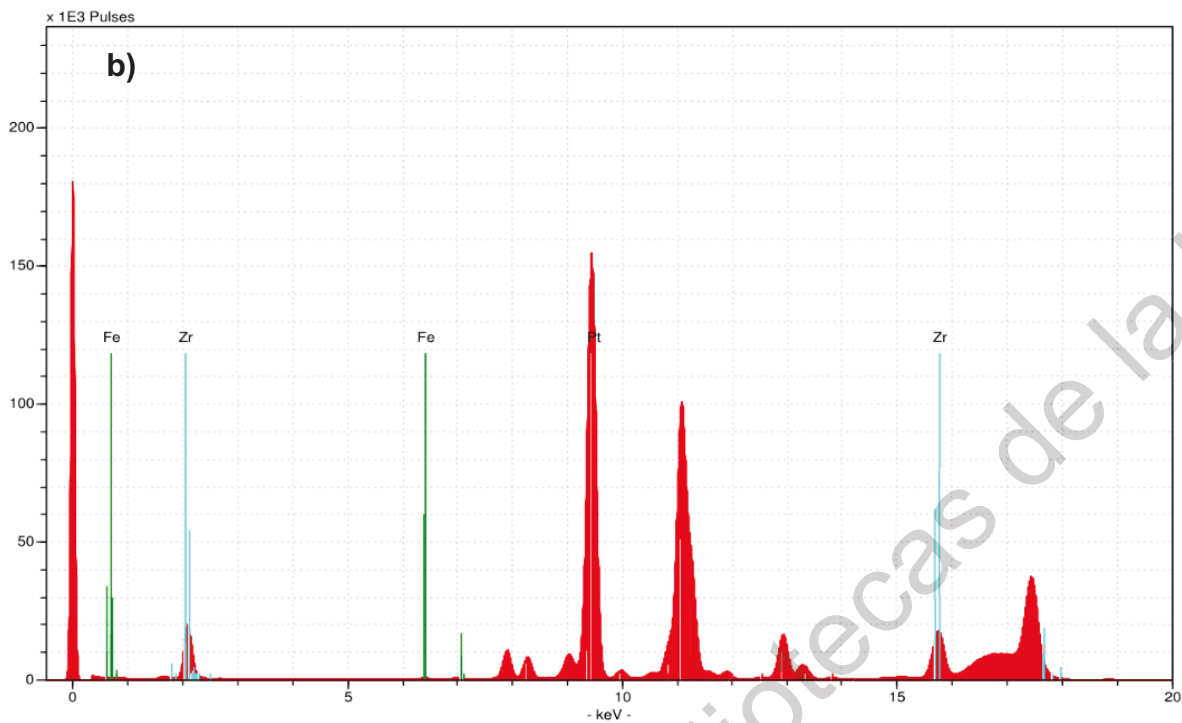


Figura 20. Fluorescencia de rayos X para Pt soportado en ZrO_2 a diferentes temperaturas de sinterización del soporte: a) $300^\circ C$, b) $350^\circ C$ y c) Modificado-PWA- $300^\circ C$.

Tabla 7. Tabla de composición de los diferentes materiales Pt/ZrO₂.

| Muestra | Elemento | Concentración (g/kg) | Porcentaje (%) |
|------------------------------------|----------|----------------------|----------------|
| Pt/ZrO ₂ 300°C | Zr | 4415 | 98.44 |
| | Pt | 69.86 | 1.5577 |
| Pt/ZrO ₂ 350°C | Zr | 6140 | 97.448 |
| | Pt | 160.8 | 2.552 |
| Pt/ZrO ₂ 300°C (PWA) | P | 0.46 | 0.01226 |
| | W | 3710 | 98.865 |
| | Zr | 9.287 | 0.24748 |
| | Pt | 32.82 | 0.8746 |

En la Figura 20 es posible notar comprobar, mediante fluorescencia de rayos X, la presencia de platino en las muestras de dióxido de zirconio, con línea características de este elemento en 9.44KeV, correspondiente a la línea L_{α1}. [53] El método de reducción química resulta ser exitoso en dicha síntesis. A simple vista se puede notar mediante el gráfico la jerarquización del platino depositado en cada muestra de soporte calcinado a diferente temperatura; no obstante, se calculó el porcentaje y se corroboró dicha jerarquía, la cual resultó ser: Pt/ZrO₂(350°C)>Pt/ZrO₂(300°C)>Pt/ZrO₂-PWA (300°C). La cantidad de platino depositado en las muestras es considerable en las muestras; sin embargo, es bastante destacable en las muestras de Pt/ZrO₂(300°C) y Pt/ZrO₂(350°C) debido a que existe una mayor correlación entre el tamaño de las partículas del catalizador y el tamaño de poro del soporte mesoporoso, es mayormente favorable el anclaje y esparcimiento de dichas partículas gracias a la mayor cantidad de defectos superficiales.

4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

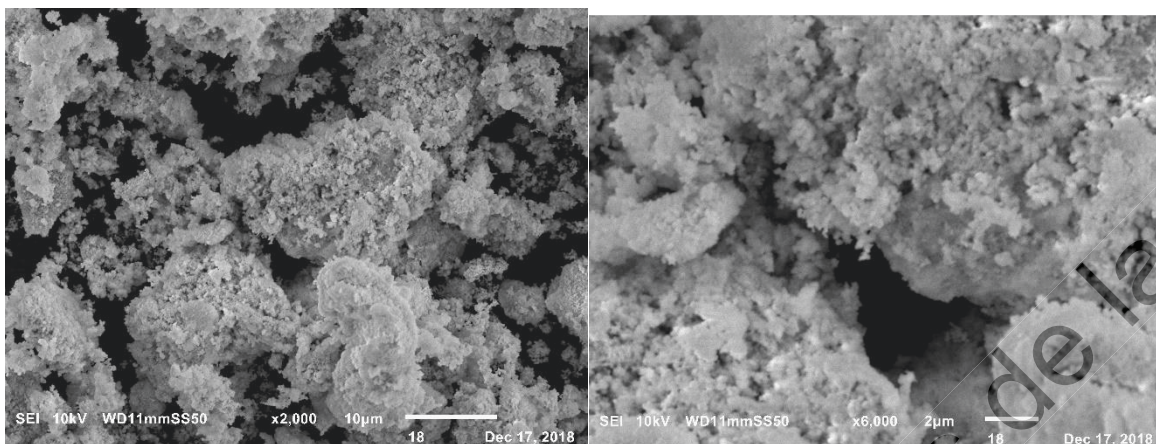


Figura 21. Platino soportado sobre dióxido de zirconio calcinado a 300°C: a) 2000X y b) 6000X.

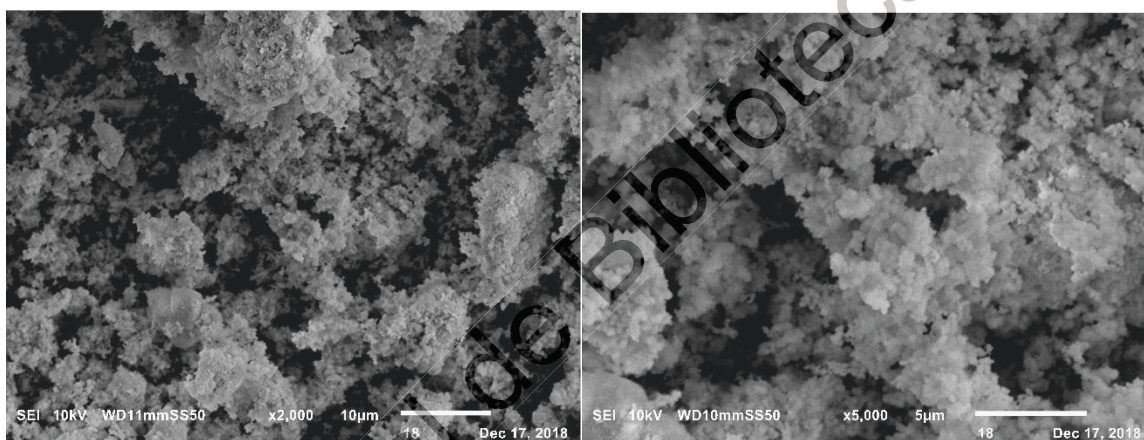


Figura 22. Platino soportado sobre dióxido de zirconio calcinado a 350°C: a) 2000X y b) 5000X.

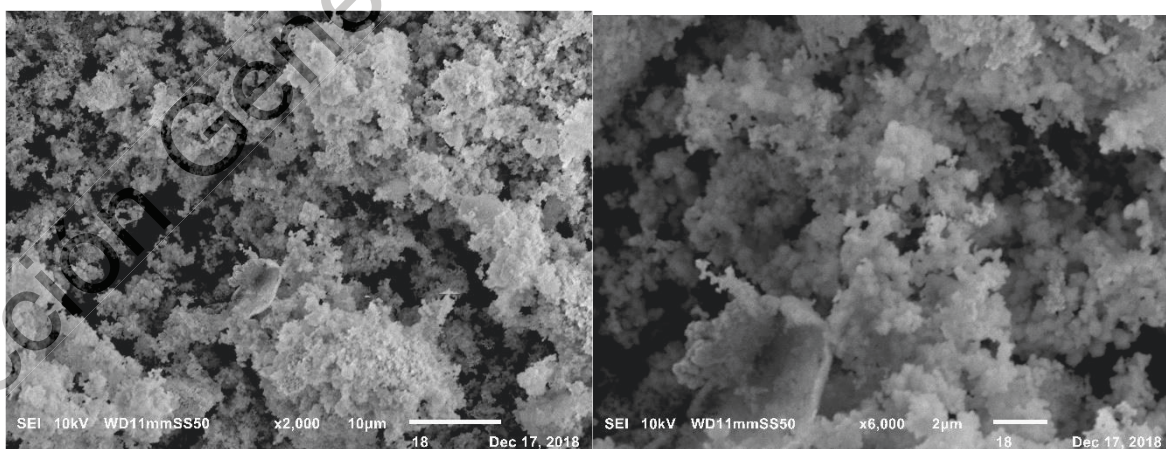


Figura 23. Platino soportado sobre dióxido de zirconio modificado con PWA y calcinado a 300°C: a) 2000X y b) 6000X.

En las Figuras 21, 22 y 23 se observa una morfología conservativamente porosa propia del soporte ZrO₂ con prominente presencia de fase monoclinica. Debido a la baja concentración de carga de catalizador en las muestras, no es posible notar una notoria presencia en las imágenes a 2000X. No obstante, en las imágenes a 6000X y 5000X, respectivamente, puede notarse una ligera presencia de zonas con aglomerados de partículas de catalizador apenas visibles en zonas bastante separadas, y que no corresponden a la profundidad de la imagen, lo que es concordante con la cantidad de catalizador calculada mediante el análisis de fluorescencia de rayos X. [54-56]

4.3.1.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

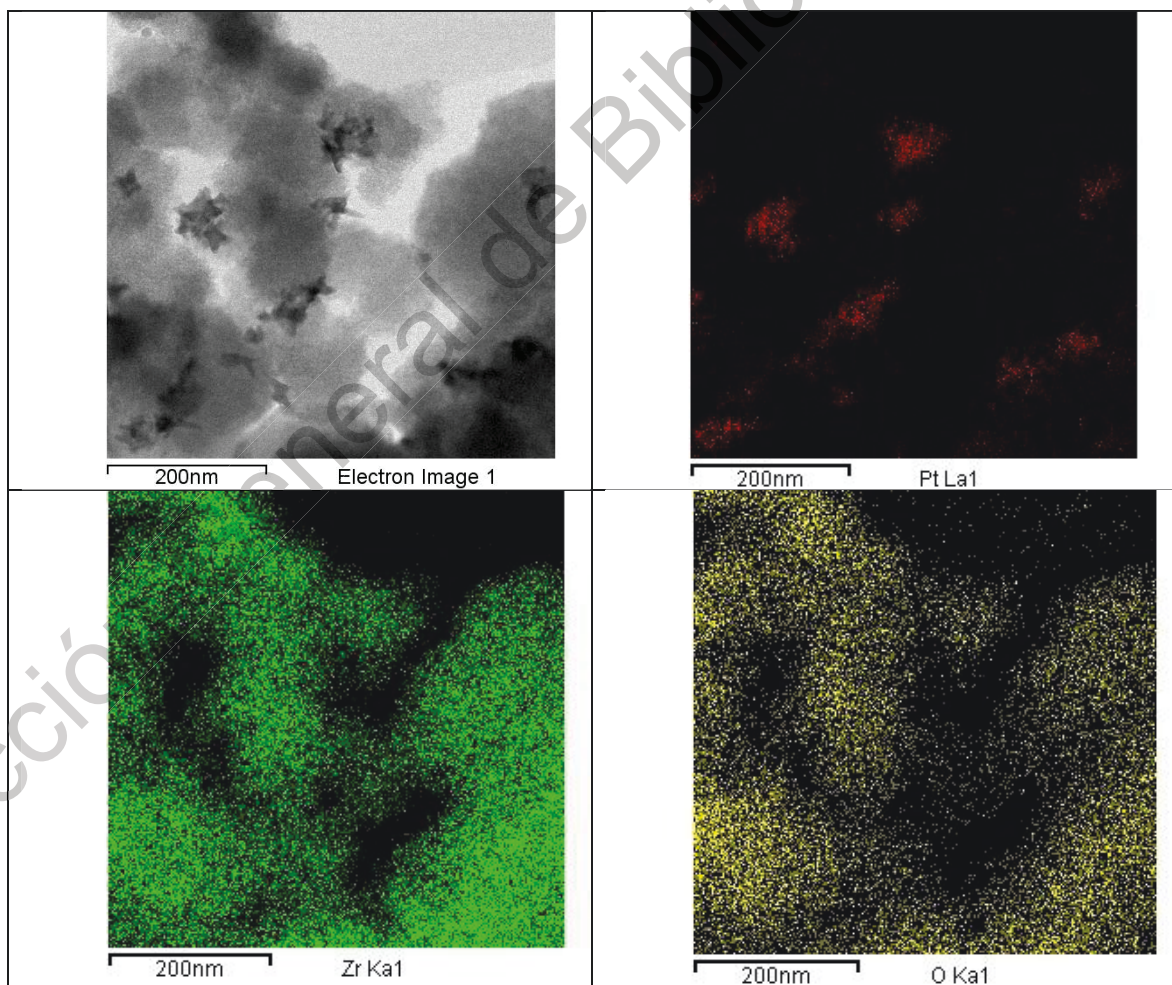


Figura 24. Mapeo del compuesto Pt/ZrO₂ (350°C)

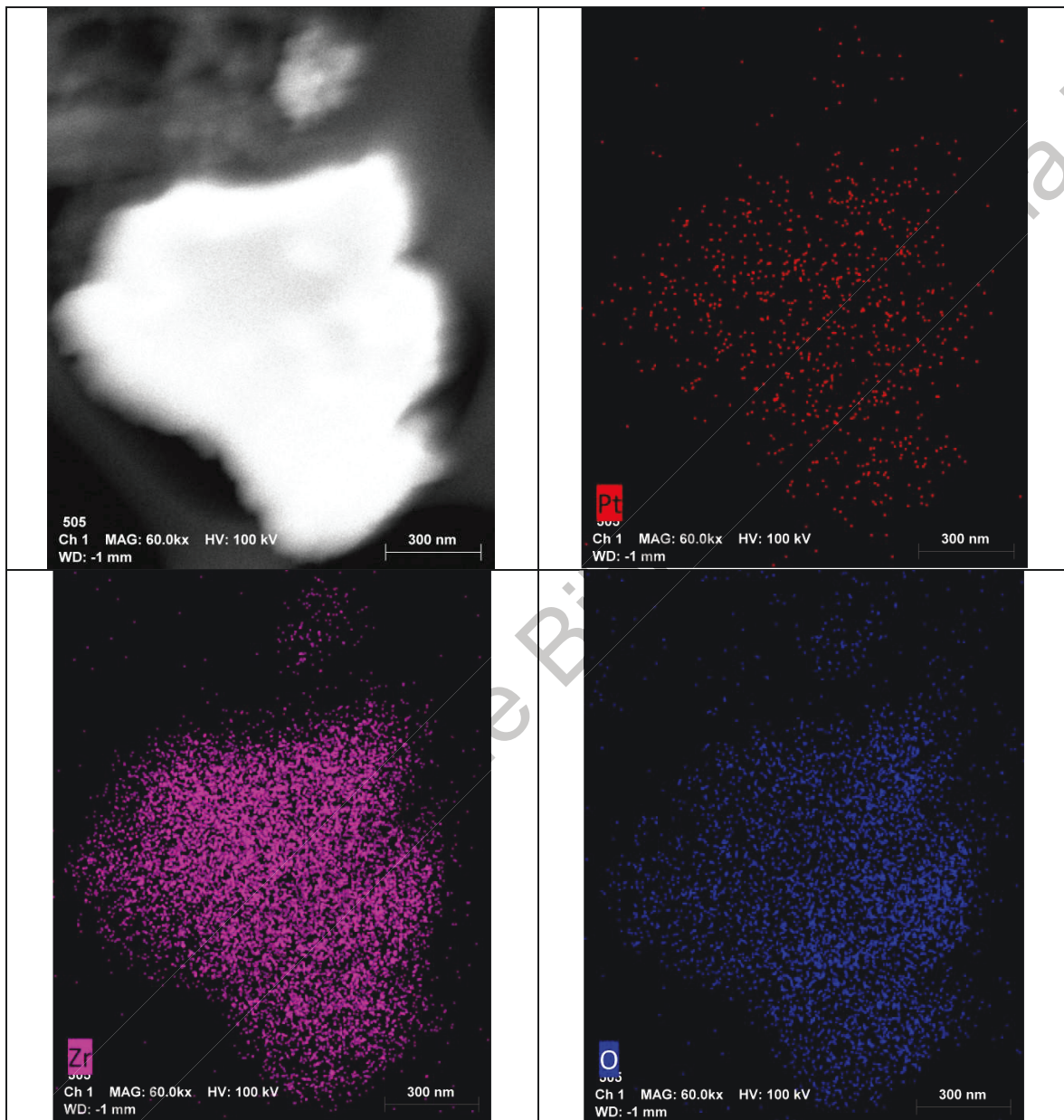


Figura 25. Mapeo del compuesto Pt/ZrO₂ (300°C)

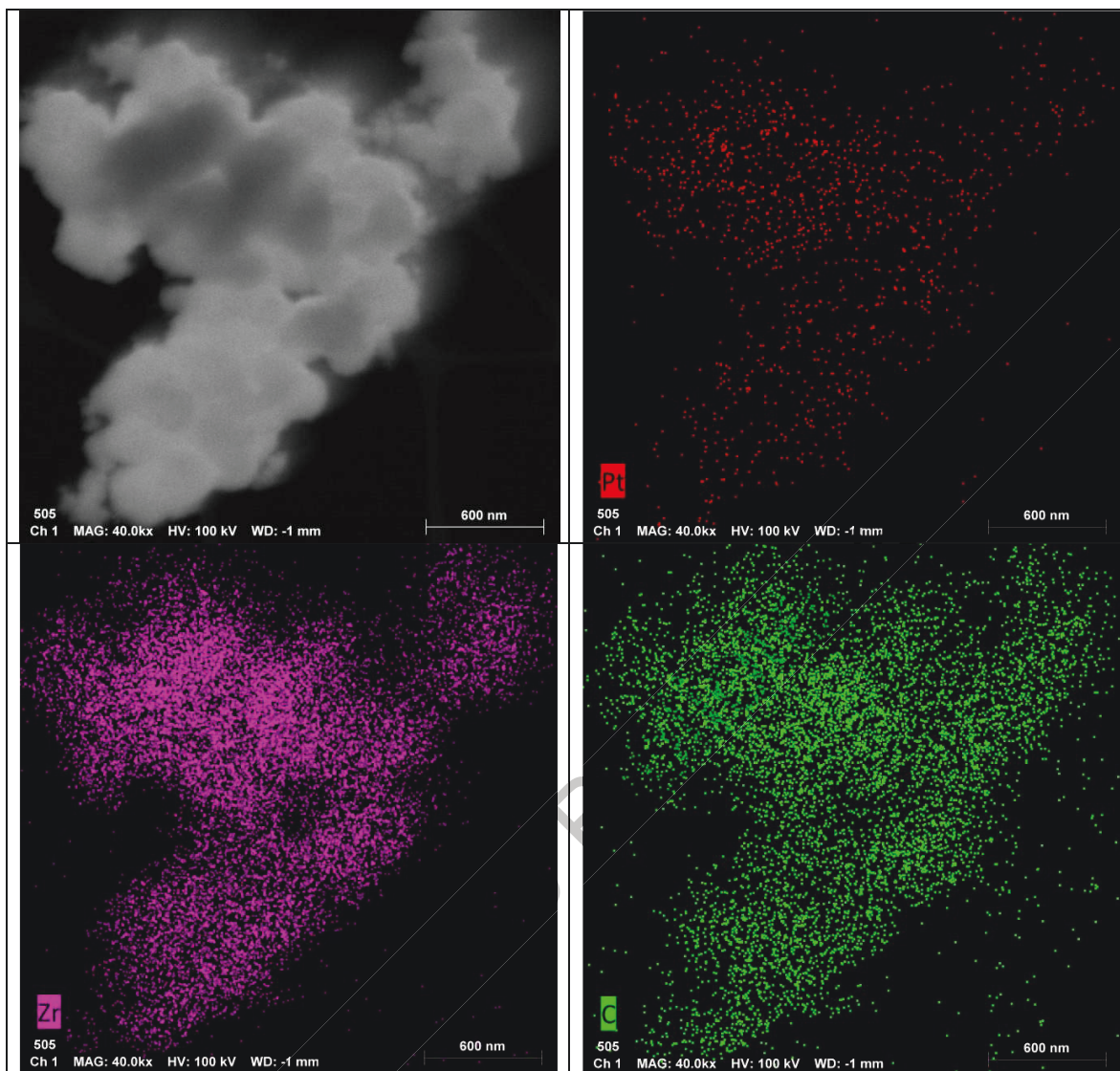
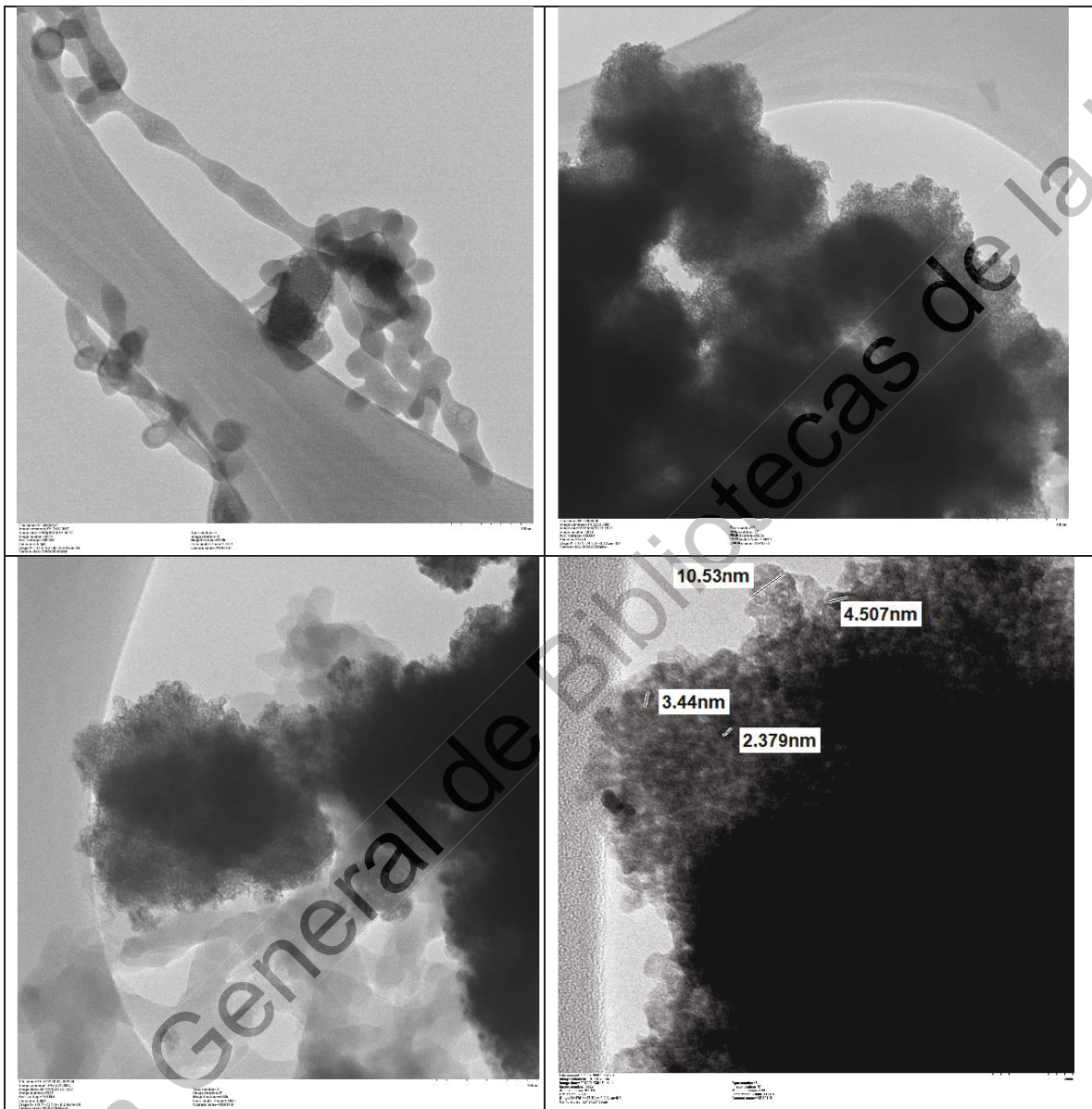


Figura 26. Mapeo del compuesto Pt/ZrO₂-PWA (300°C)

En las Figuras 24, 25 y 26 se puede observar un mapeo de energía dispersiva de rayos X que corrobora la presencia de los elementos zirconio, [Zr], oxígeno [O] y platino [Pt]. Es posible notar la distribución de los elementos en las muestras sintetizadas, caracterizándose la presencia mayoritaria en porcentaje de oxígeno y de zirconio, como se esperaba. Es posible notar la presencia de platino soportado sobre la superficie del zirconio de forma distribuida mayoritariamente uniforme, salvo la muestra de la Figura 24 en donde se presentan notorios cúmulos de nanopartículas de platino. [57]

4.3.1.4 Microscopía electronica de transmission



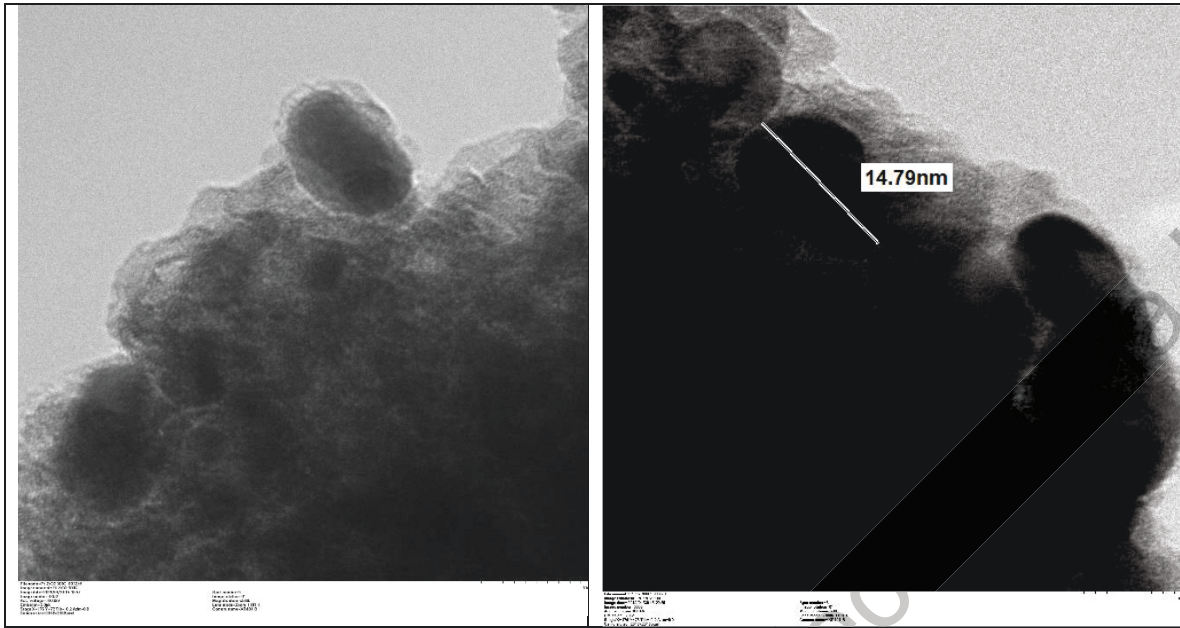
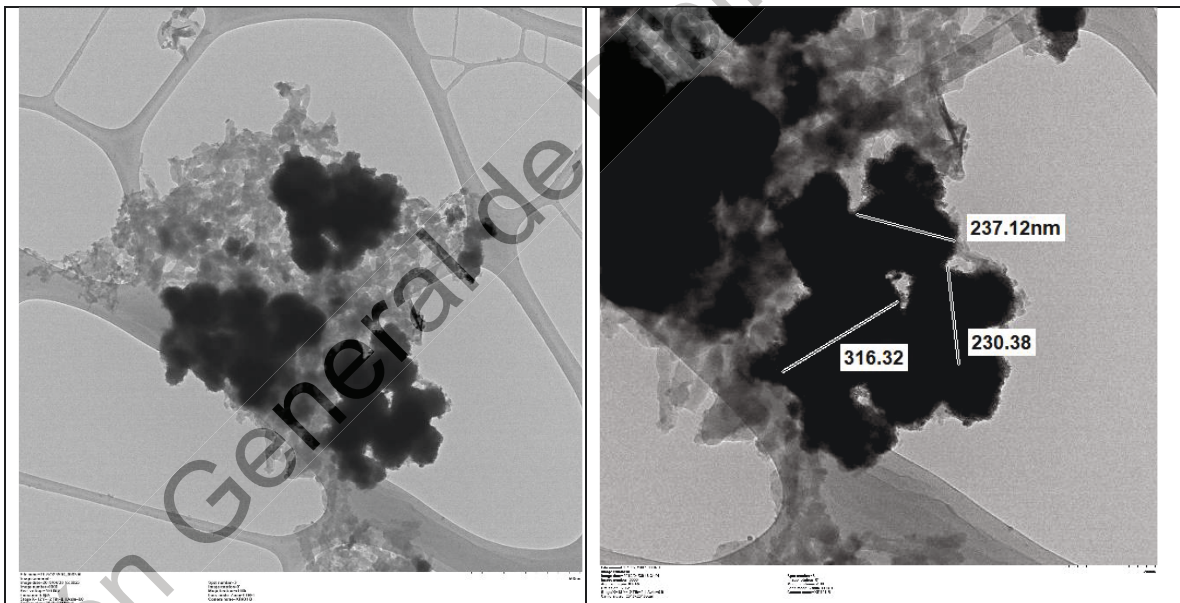


Figura 27. Imágenes de la muestra Pt/ZrO₂ (300°C)



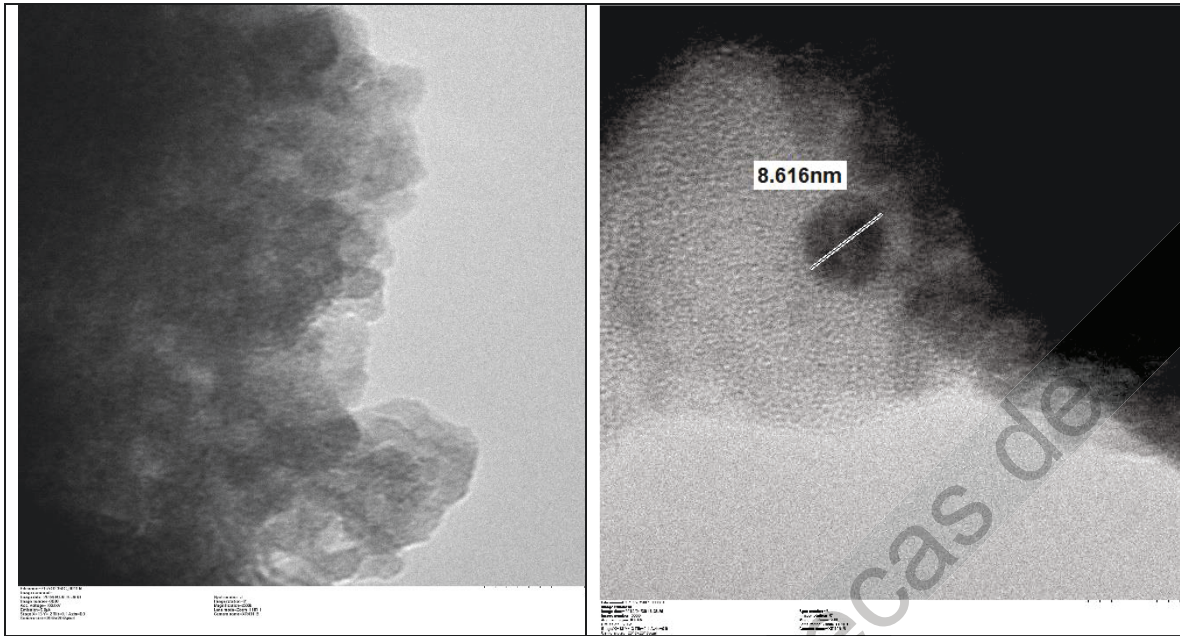
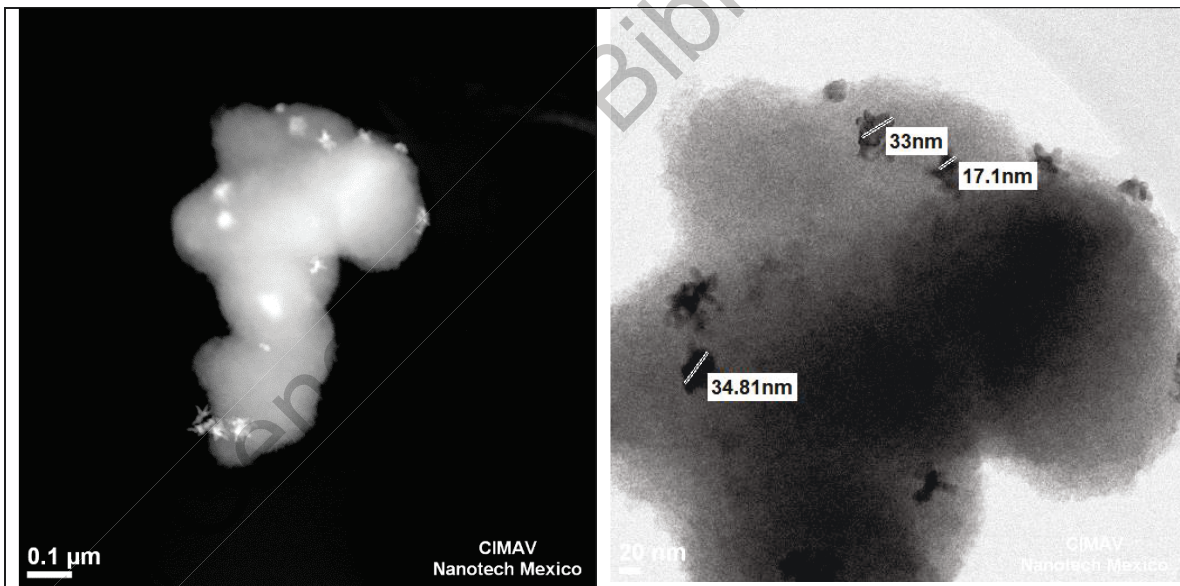


Figura 28. Imágenes de la muestra Pt/ZrO₂-PWA (300°C)



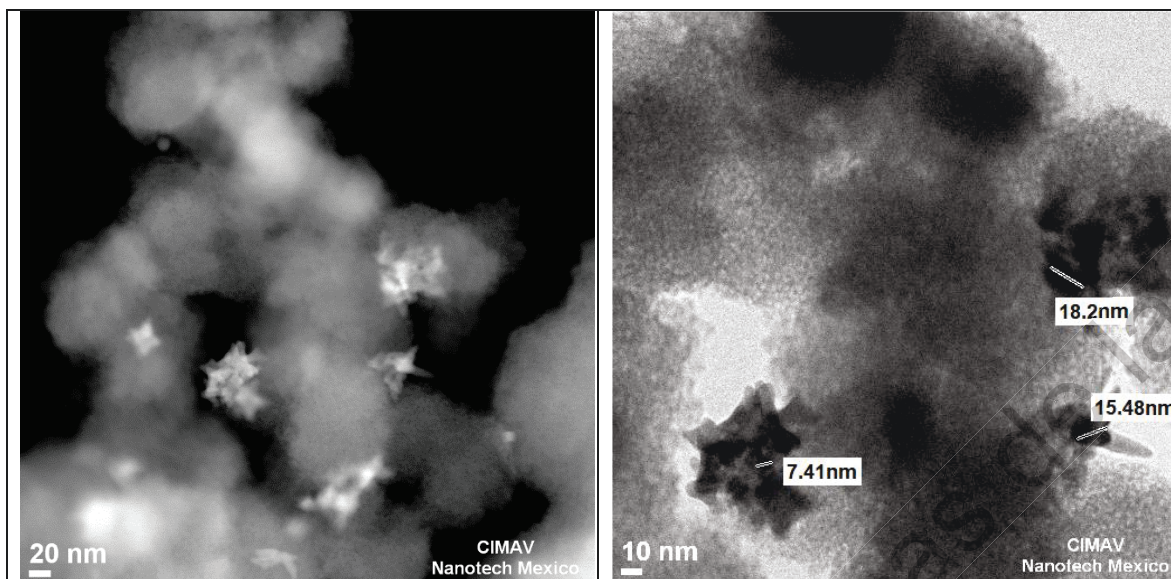


Figura 29. Imágenes de la muestra Pt/ZrO₂ (350°C)

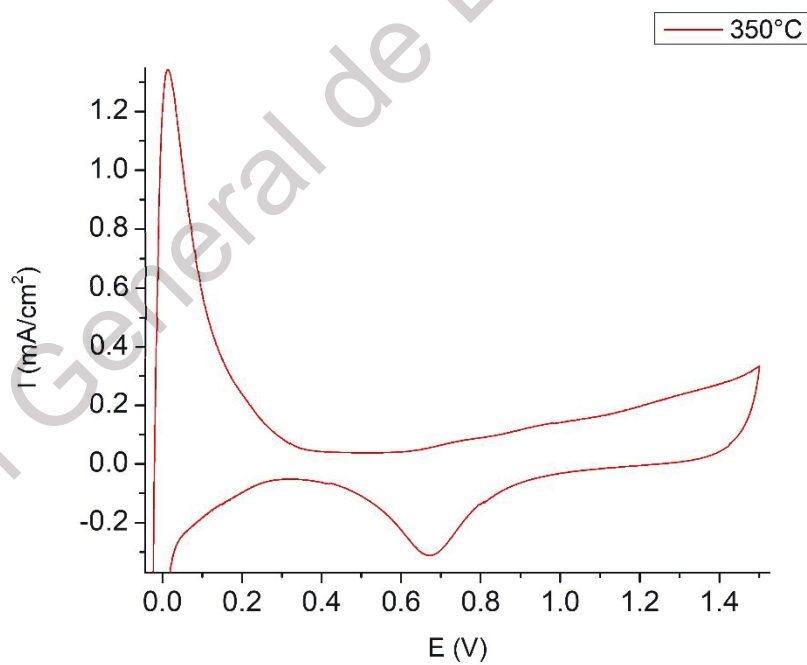
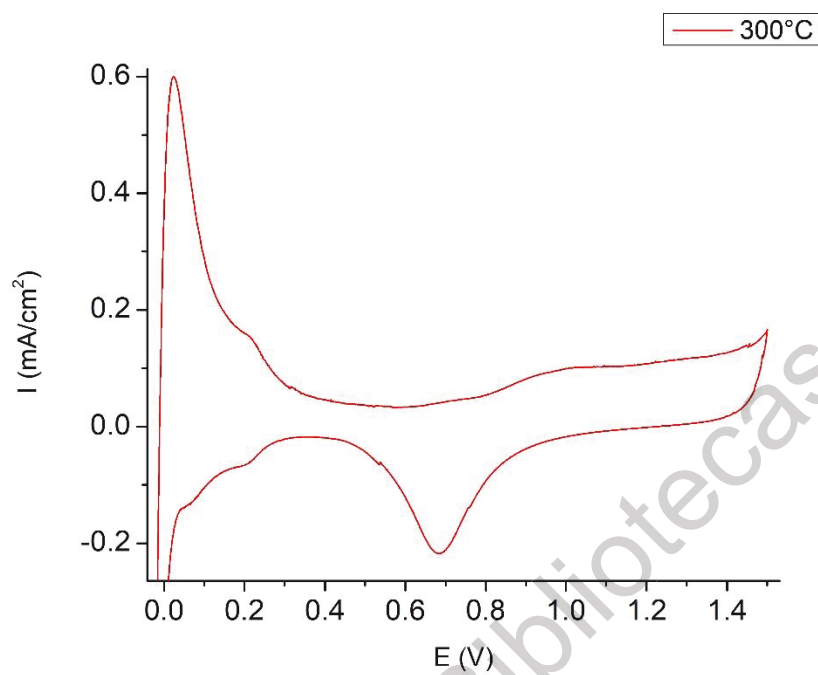
En las Figuras 27, 28 y 29 se puede apreciar los resultados de la espectroscopía electrónica de transmisión. Mediante ella se puede notar la presencia de cúmulos de nanopartículas de platino que se encuentran sobre la estructura porosa del dióxido de zirconio.

En el material de la Figura 27 se pueden apreciar nanopartículas y cúmulos de menor de tamaño, como se puede apreciar uno de 14.79nm. No obstante, en la Figura 28 se puede apreciar cómo las nanopartículas, como la reportada de 8.616nm, se aglomeran en la matriz de óxido de zirconio hasta lograrse aglomeraciones de hasta 300nm. En la Figura 29 se pueden apreciar nanopartículas de platino agrupadas en menor proporción, con cifras de entre 7 y 30nm; es destacable ver aglomeraciones más lejanas entre sí. [58]

Mediante las imágenes es posible corroborar la estructura porosa del óxido de zirconio, así como la presencia de nanopartículas de platino de tamaño congruente con las reportadas mediante el análisis de rayos X. [59]

4.3.2 Caracterización electroquímica

4.3.2.1 Perfiles electroquímicos



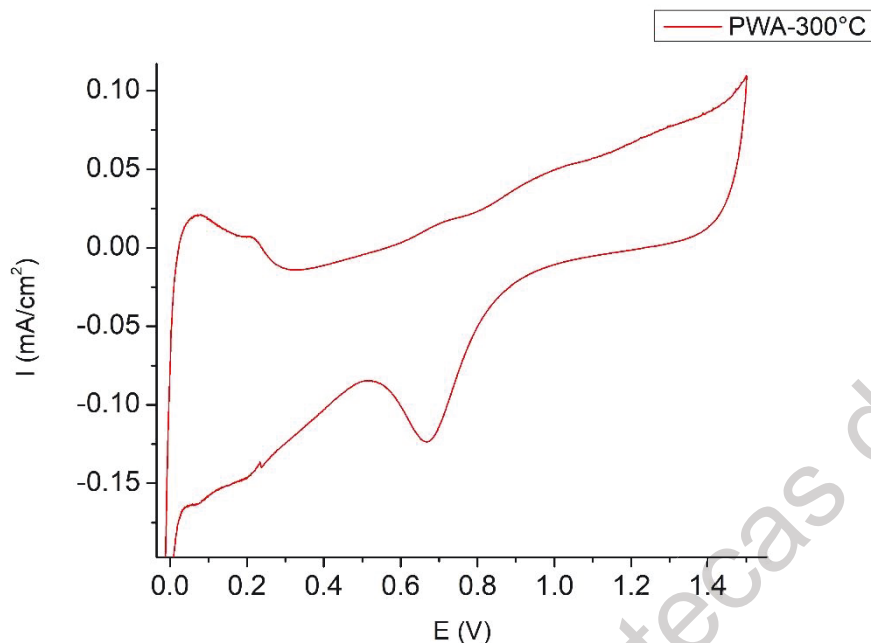


Figura 30. Perfiles electroquímicos de los compósitos a) Pt/ZrO₂-300°C, b) PtZrO₂-350°C y d) Pt/ZrO₂-PWA(300°C).

Los voltamperogramas mostrados en la Figura 30. fueron obtenidos mediante pruebas de media celda electroquímica en una solución 0.5M de ácido sulfúrico mediante voltametría cíclica con un barrido a 50mV/s en el rango [-0.02, 1.5] V vs ENH.

En ellos se puede notar la presencia de Pt(111) debido a la forma característica que éste arroja en el barrido con la adsorción-desorción de hidrógeno en la región de potencial debajo de los 0.35V; La adsorción-desorción de aniones bisulfato, inclusive acoplados a la reacción de hidrógeno, es la causante de desplazamiento a potenciales más negativos. [C3] El área electroactiva se calculó mediante la carga Coulómbica de la adsorción de hidrógeno. Los valores obtenidos, basados en la masa del platino para las muestras de Pt/ZrO₂(300°C), Pt/ZrO₂(350°C) y Pt/ZrO₂.PWA(300°C) se estimaron en 138.1775, 660.19 y 1097.925 cm²/mg. En el caso de la muestra con modificación de PWA, existió una constante resistividad a pesar de la nitrogenación durante 20 minutos.

4.3.2.2 Electro-oxidación de metanol en medio ácido en muestras Pt/ZrO₂

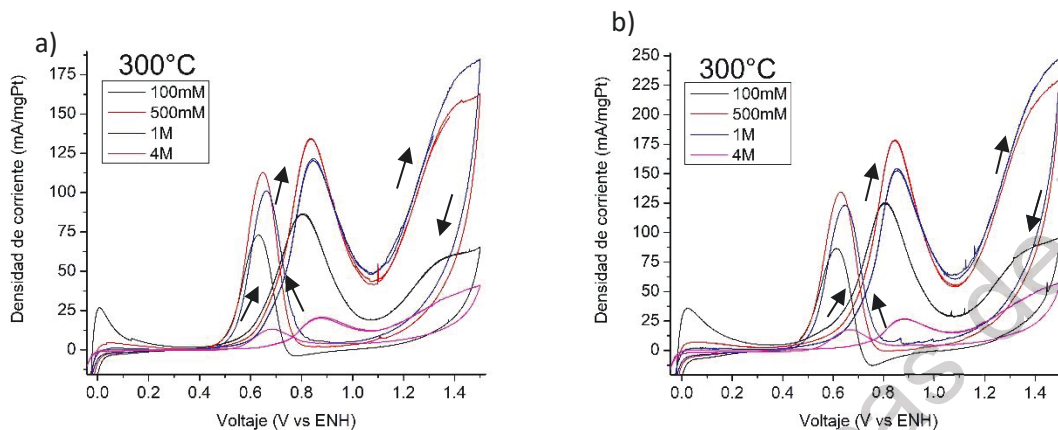


Figura 31. Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO₂(300°C) en medio ácido (H₂SO₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s.

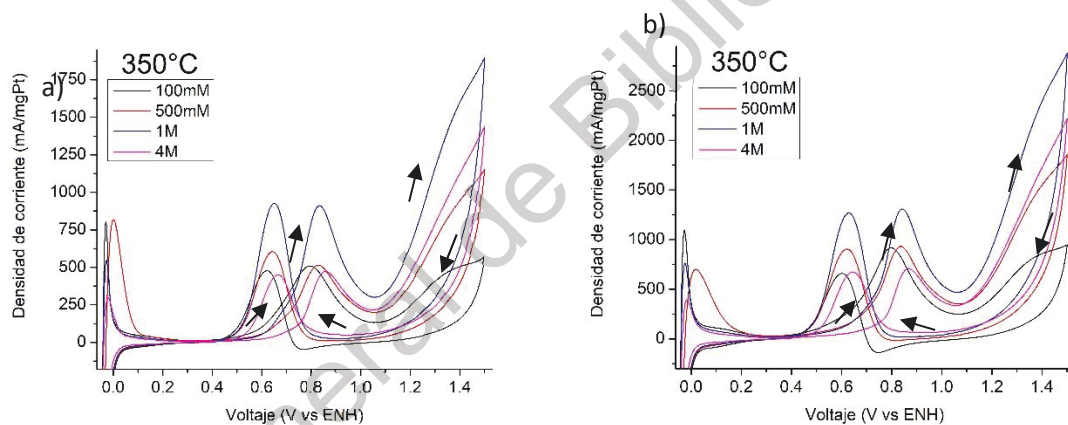


Figura 32. Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO₂(350°C) en medio ácido (H₂SO₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s.

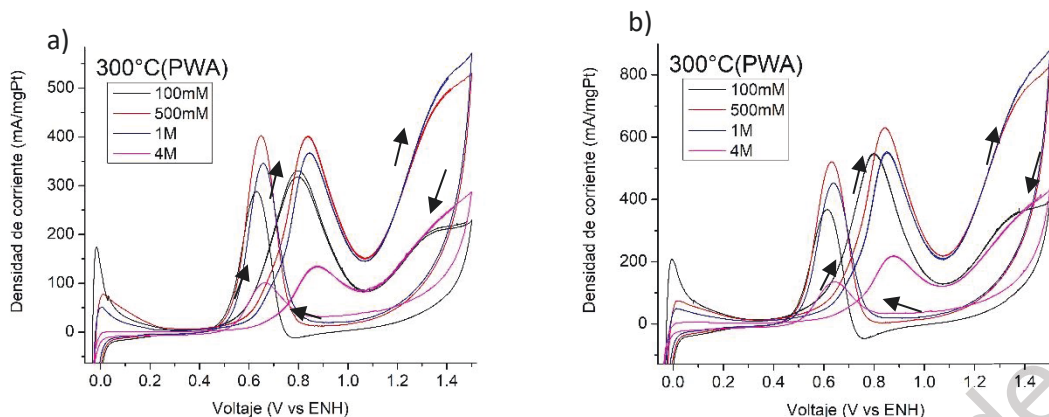


Figura 33. Voltametría cíclica para catalizador Pt/ZrO₂-PWA(300°) en medio ácido (H₂SO₄) 0.5M con combustible (MeOH) a diferentes concentraciones y diferente velocidad de barrido: a) 20mV/s y b) 50mV/s.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica del material mediante un arreglo de media celda en solución 0.5M de ácido sulfúrico con adición de metanol como combustible en diferentes concentraciones [0.1, 0.5, 1 y 4M] y con velocidades de barrido de 20 y 50 mV/s.

En la Figura 31a se puede observar, para la muestra Pt/ZrO₂(300°C) que las densidades de corriente de oxidación del barrido anódico de metanol fueron de 86.59, 135.13, 120.67 y 20.13mA/mgPt, mientras que para el barrido catódico de desorción de CO₂ a partir de CO adsorbido, de 72,71, 113.15, 100.48 y 13.19mA/mgPt, para las concentraciones 0.1, 0.5, 1 y 4M, respectivamente, para la muestra con a una velocidad de 20mV/s. Por otro lado, para la muestra con una velocidad de barrido de 50mV/s (Figura 32b) la intensidad de los picos para ambos barridos aumentó, teniéndose picos desde 26.54 hasta 177.5 mA/mgPt para el barrido anódico, y desde 17.16 hasta 133.7mA/mgPt para el barrido catódico.

Para la muestra de Pt/ZrO₂(350°C) (Figura 32a) las densidades de corriente de barrido anódico para la velocidad de barrido de 20mV/s se encontraron entre 472.18 y 912.95mA/mgPt, y para barrido catódico, entre 492.2 y 924.94mA/mgPt. Por otro lado, a una velocidad de barrido de 50mV/s (Figura 32b)) las densidades de corriente para el barrido anódico van desde 700.9 hasta 1302.3mA/mgPt, y las del barrido catódico, desde 673.47 hasta 1256.74mA/mgPt.

Por último, para la muestra de Pt/ZrO₂-PWA (300°C) las densidades de corriente para barrido anódico a una velocidad de 20mV/s (Figura 23a)) van desde 135.85 hasta 400.96mA/mgPt y para el barrido catódico van desde 100.48 hasta 400.96mA/mgPt. Para la velocidad de barrido de 50mV/s (Figura 33b), las densidades de corriente en sentido anódico van desde 219.88 hasta 627.58mA/mgPt, y en sentido catódico van desde 132.1 hasta 519.5mA/mgPt.

Tabla 8. Densidades de corriente para la electro-oxidación de metanol utilizando los compósitos Pt/ZrO₂.

| Muestra Pt/ZrO ₂ | Conc. [M] | Densidad de corriente a 20mV/s [mA/mgPt] | | Densidad de corriente a 50mV/s [mA/mgPt] | |
|-----------------------------|-----------|--|----------|--|----------|
| | | Anódica | Catódica | Anódica | Catódica |
| 300°C | 0.1 | 86.59 | 72.7 | 124.3 | 86.03 |
| | 0.5 | 135.13 | 113.15 | 177.5 | 133.7 |
| | 1 | 120.67 | 100.48 | 153.2 | 122.78 |
| | 4 | 20.13 | 13.19 | 26.54 | 17.16 |
| 350°C | 0.1 | 514.15 | 478.17 | 919.33 | 664.33 |
| | 0.5 | 514.15 | 603.5 | 937.6 | 901.1 |
| | 1 | 912.95 | 924.94 | 1302.3 | 1256.74 |
| | 4 | 472.18 | 492.2 | 700.9 | 673.47 |
| PWA (300°C) | 0.1 | 316.9 | 287.0 | 543.55 | 369.11 |
| | 0.5 | 400.96 | 400.96 | 627.58 | 519.5 |
| | 1 | 367.23 | 346.8 | 552.53 | 450.24 |
| | 4 | 135.85 | 100.48 | 219.88 | 132.1 |

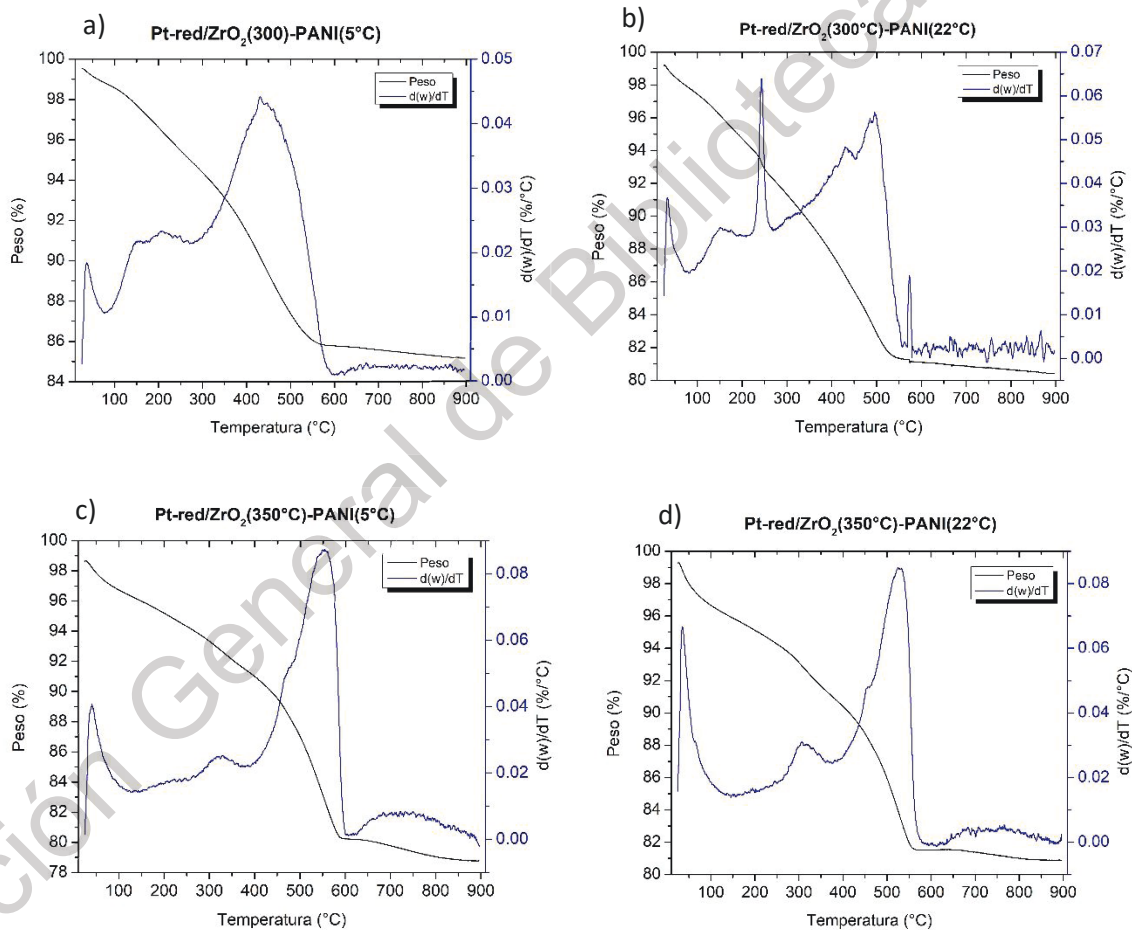
Las muestras presentan un pico mayor en el barrido anódico que en el barrido catódico, lo que los presenta como buenos tolerantes ante el metanol como combustible, además de una congruente mayor densidad de corriente a 50mV/s. Para la muestra Pt/ZrO₂(350°C) se nota una mayor eficacia del catalizador teniendo las densidades de corriente más altas y a una concentración de 1M del combustible sin que los sitios activos se vean afectados por la adsorción de una bicapa del mismo, en comparación con los materiales Pt/ZrO₂(300°C) y Pt/ZrO₂-PWA(300°C), las cuales tienen su mejor desempeño con una concentración a 0.5M del

combustible. Es decir, a concentraciones mayores a las citadas para cada material, los sitios activos del catalizador se ven saturados por el combustible.

4.4 SÍNTESIS DE POLIANILINA(PANI) *IN SITU* POR MÉTODO QUÍMICO EN Pt/ZrO₂.

4.4.1 Caracterización fisicoquímica

4.4.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)



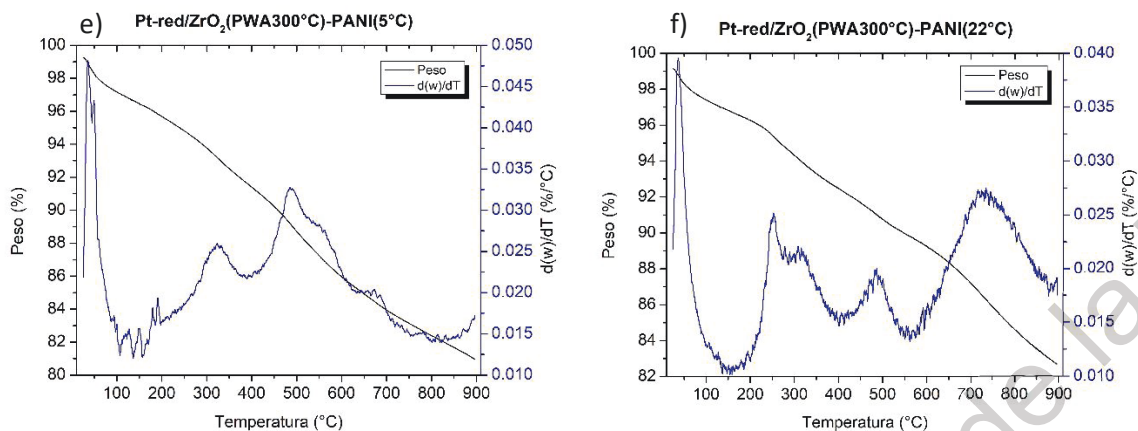


Figura 34. Diagramas termogravimétricos y diferenciales para depósito de PANI a dos diferentes temperaturas (5 y 22°C) sobre las diferentes muestras de compuesto Pt/ZrO₂.

En los termogramas mostrados en la Figura 34 se muestran los porcentajes de masa degradada de PANI depositada en cada muestra de compuesto. El rango de temperatura fue de 25 a 900°C a razón de 10°C por minuto.

En las muestras a) y b) se nota una pérdida de agua y dopante (persulfato de amonio) entre los 100 y 130°C, en las muestras c) y d), entre los 90 y 110°C, y las muestras e) y f), entre los 80 y 100°C. Las pérdidas de masa correspondientes a la PANI varían en un rango general de entre 300 y 600 y se distinguen distintos cambios, hasta su degradación por encima de dicha temperatura y hasta llegar a los 900°C.

En la muestra a) presenta degradación de partículas de PANI entre 150 y 300°C, con una consecuente degradación de cadenas largas del polímero entre 300 y 550°C, para proseguir con la degradación absoluta del polímero. La muestra b) las cadenas de PANI se degradan a temperatura prácticamente igual, entre 280 y 550°C, con una degradación de partículas de PANI sobresaliente a los 240°C. En la muestra c) se nota una degradación de las cadenas de PANI entre los 420 y 590°C, con una posterior degradación total pasando los 615°C. En la muestra d) la degradación de las cadenas inicia a los 420 y culmina a los 560°C, concluyendo con

la posterior degradación total. Las partículas de PANI entre los 290 y 330°C en ambas muestras. [38]

En la muestra e) y f) difieren de las otras en que las pérdidas de peso son más lineales y menos prominentes en el diagrama, con ácido fosfotúngstico como dopante alternativo. En la muestra e) se nota la pérdida de partículas de PANI a los 320°C, seguida de la descomposición de las cadenas a los 490°C, y la consecuente desintegración gradual hasta los 900°C. Por otro lado, en la muestra f) se nota degradación a los 250°C con una tendencia decreciente hasta los 630°C correspondiente a la degradación de las cadenas libres del polímero, así como partículas presentes, seguida de otra curva donde se observa otra inflexión correspondiente a la degradación total del polímero más notable a los 700°C.

Tabla 9. Datos obtenidos por análisis termogravimétrico de las muestras Pt/ZrO₂-PANI.

| Muestra | T _{síntesis} PANI | Pérdida de agua y dopante | Pérdida de partículas PANI | Pérdida de cadenas PANI | Degradación | Pérdida (%p/p) |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------------|
| Pt/ZrO ₂ 300°C | 5°C | 100- | <300C | <560°C | >550°C | 13.51 |
| | 22°C | 130°C | <270°C | <560°C | >560°C | 17.89 |
| Pt/ZrO ₂ 350°C | 5°C | 90- | <320°C | <560°C | >560°C | 12.02 |
| | 22°C | 110°C | <310°C | <560°C | >560°C | 17.66 |
| Pt/ZrO ₂ 300°C (PWA) | 5°C | 80- | <320°C | <670°C | >670°C | 14.76 |
| | 22°C | 100°C | <310°C | <720°C | >710°C | 12.25 |

4.4.2 Caracterización electroquímica

4.4.2.1 Preparación de tintas catalíticas

Se prepararon las tintas catalíticas en base a las relaciones porcentuales 20% de Nafión al 5%, y 80% de material compuesto; se llevaron a baño ultrasónico por 30 minutos previos a la deposición sobre el electrodo de trabajo.

4.4.2.2 Electro-oxidación de metanol en medio ácido en muestras de Pt/ZrO₂-PANI

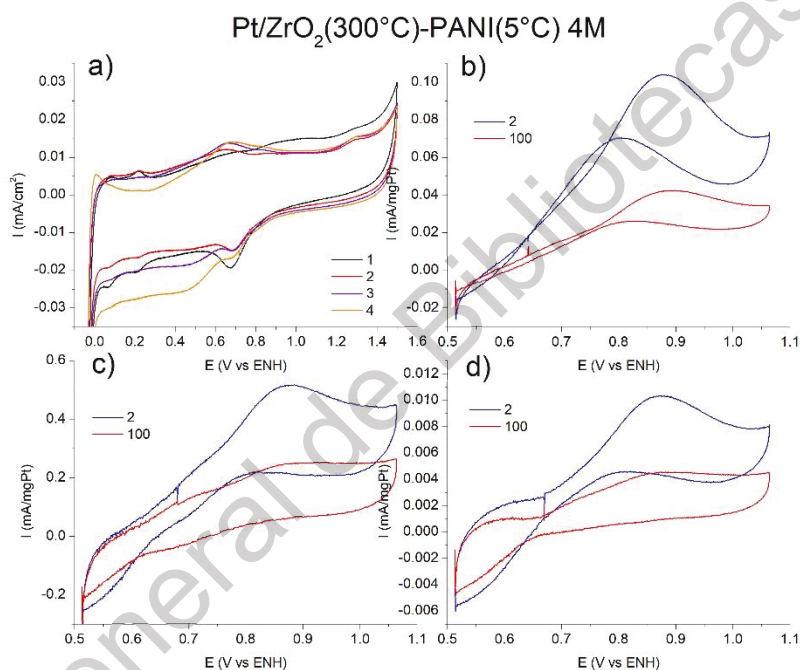


Figura 35. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

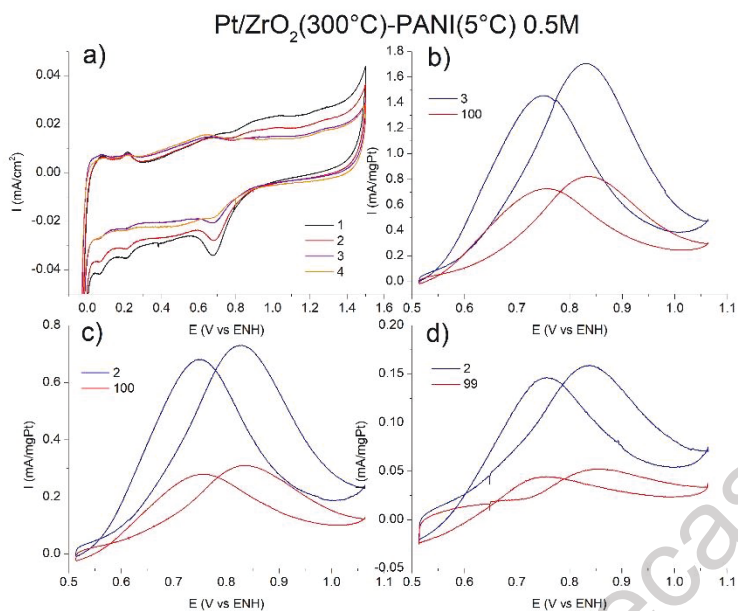


Figura 36. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

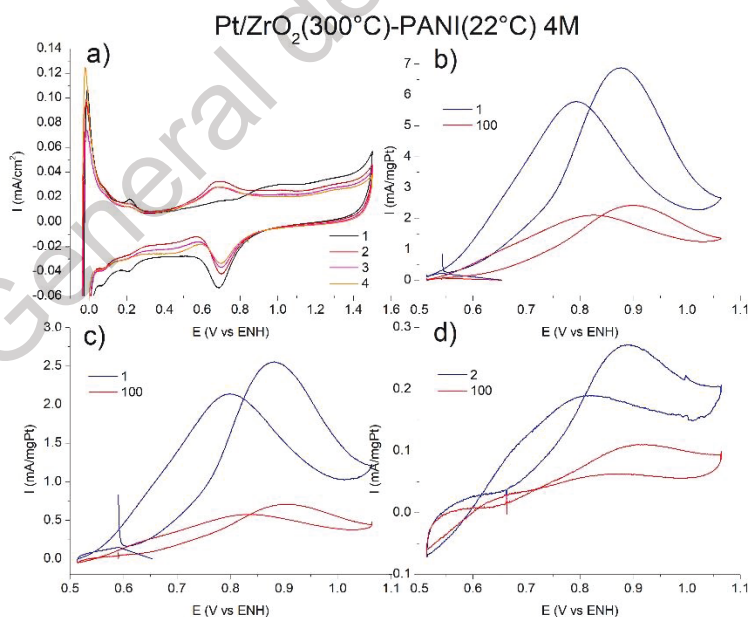


Figura 37. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

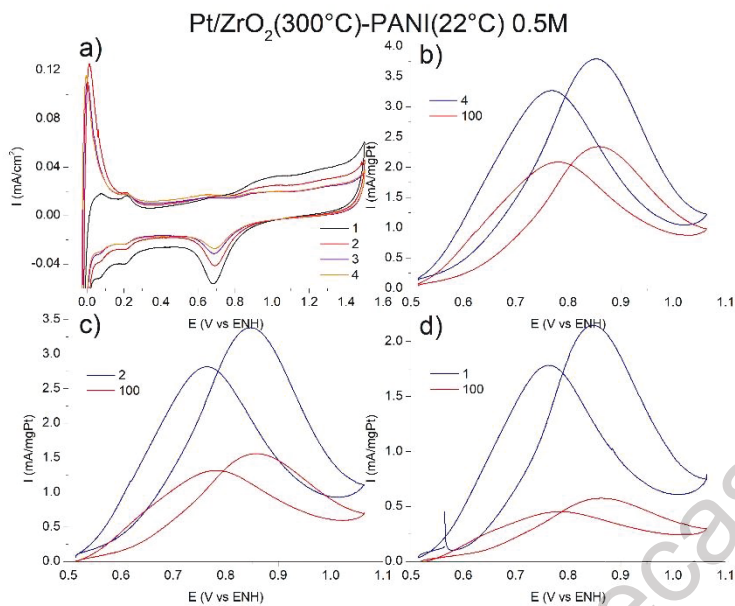


Figura 38. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

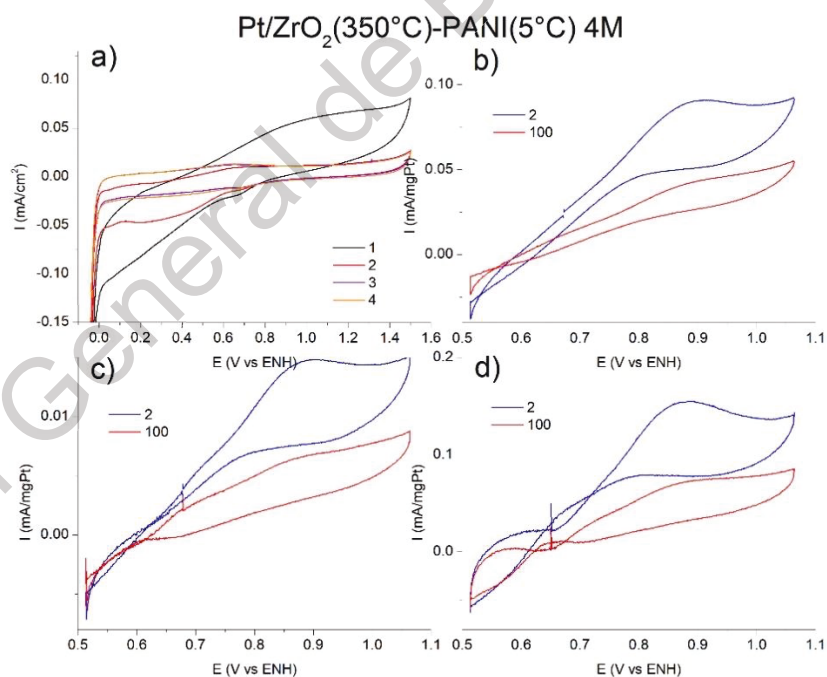


Figura 39. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

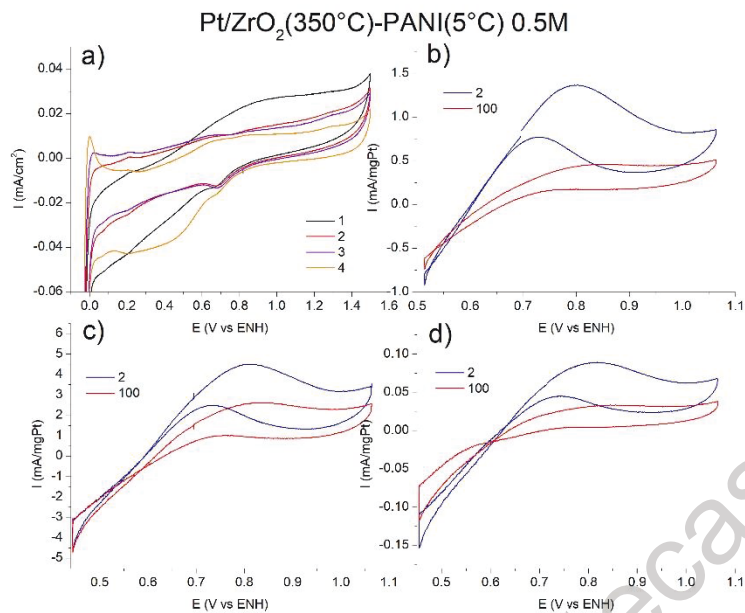


Figura 40. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

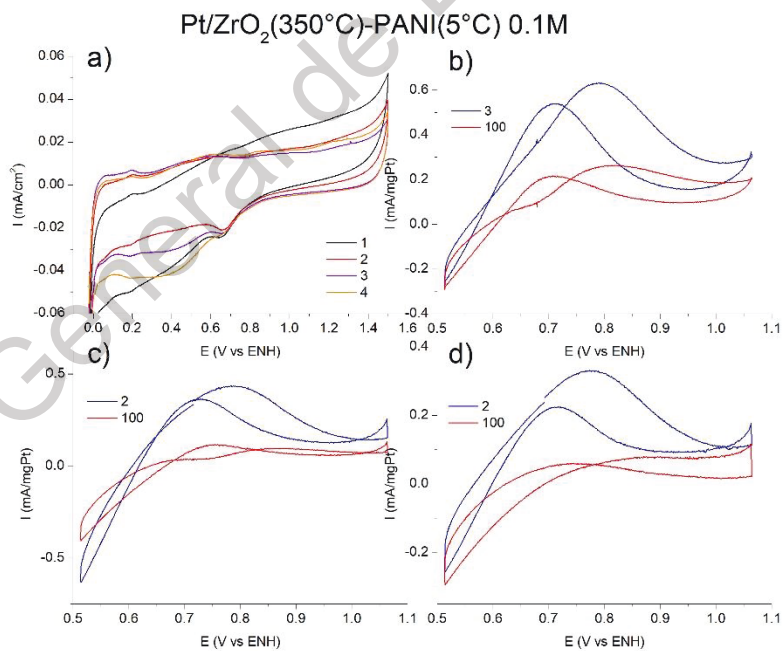


Figura 41. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

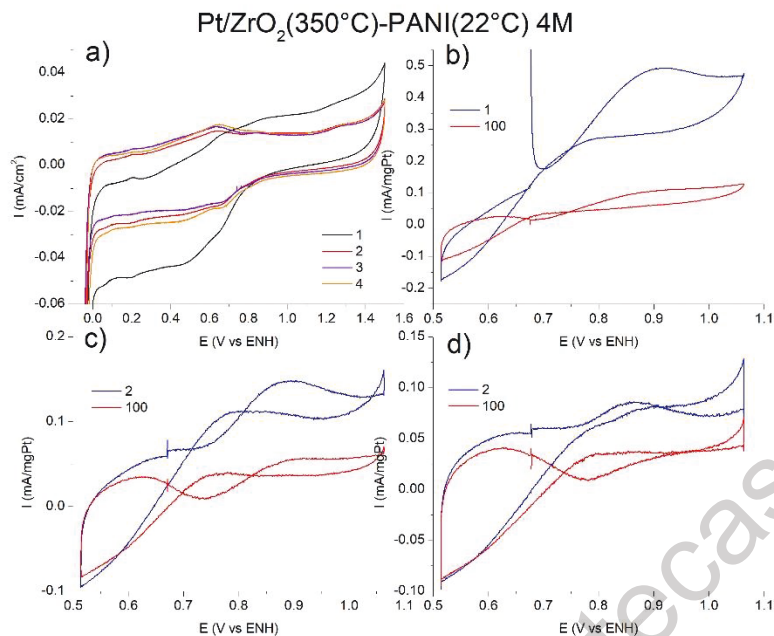


Figura 42. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

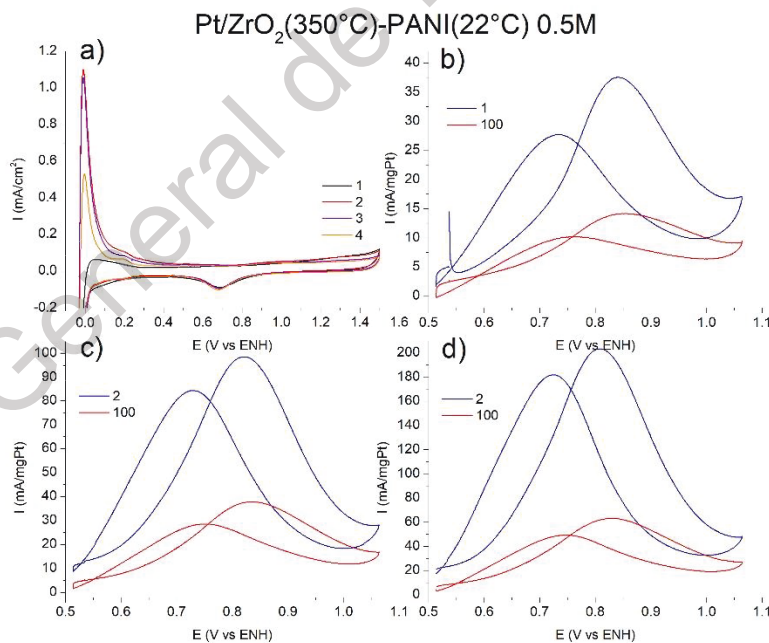


Figura 43. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

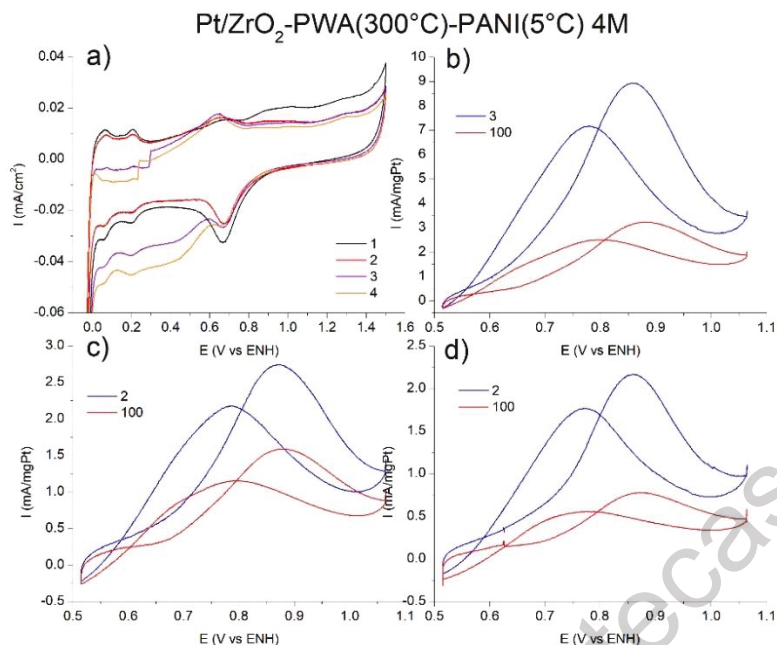


Figura 44. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

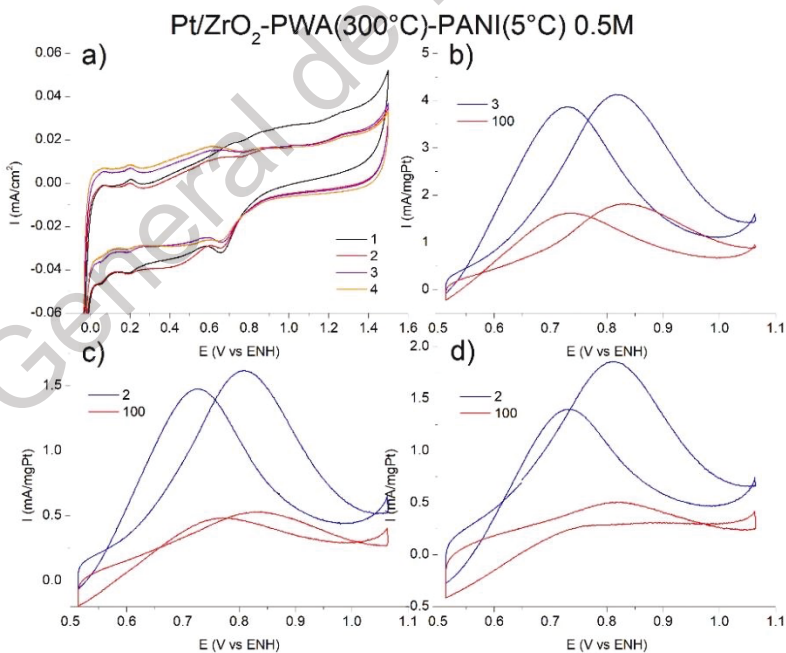


Figura 45. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

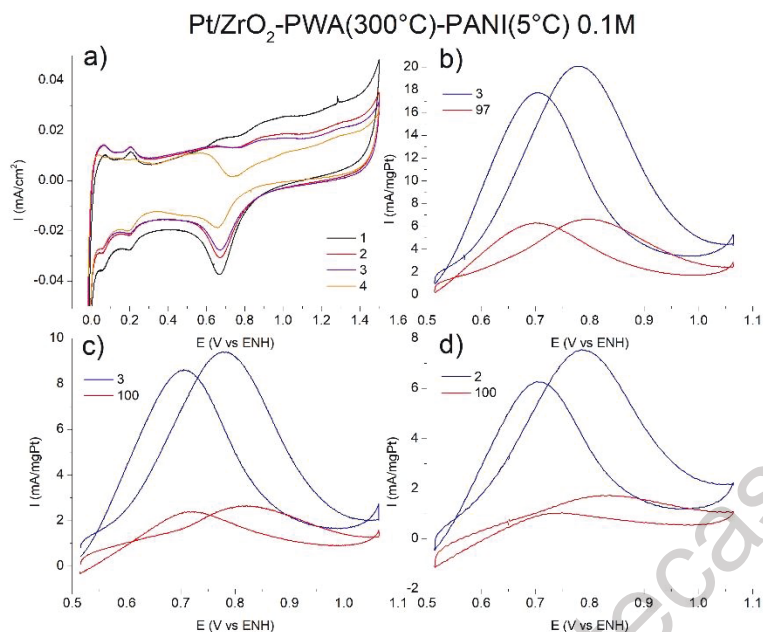


Figura 46. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

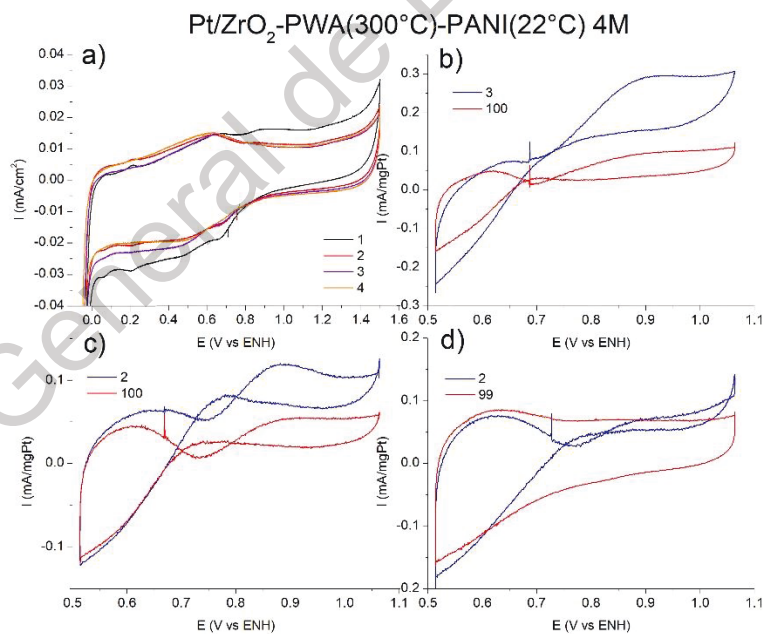


Figura 47. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

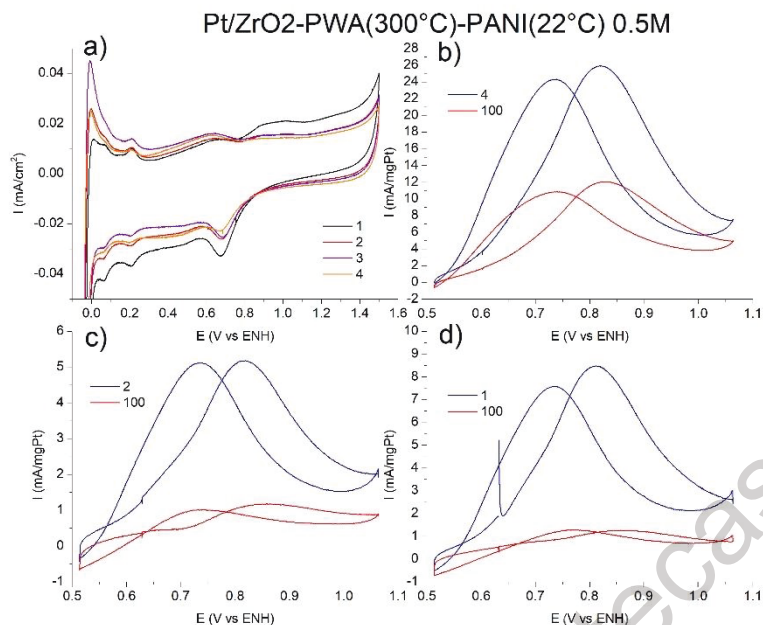


Figura 48. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

Las muestras de las Figuras 35 a 48 muestran los perfiles obtenidos mediante pruebas sucesivas de limpieza post oxidación de combustible de cada material sintetizado; así mismo, muestran las sucesivas electro-oxidaciones de metanol, las cuáles fueron en repeticiones de 100 ciclos. En la Tabla 9 se muestran las corrientes obtenidas de las electro-oxidaciones de los materiales en los primeros y últimos ciclos mejor definidos.

Tabla 10. Densidades de corriente para la electro-oxidación de metanol utilizando los compósitos Pt/ZrO₂-PANI.

| Muestra Pt/ZrO ₂ -PANI | | Conc. [M] | Densidad de corriente a 20mV/s [mA/mgPt] | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------|----------------|--|--------------------------|--------|--------------------------|-------|--------------------------|--------|-----|
| ZrO ₂ | PANI | | Ciclo | 1 ^a oxidación | | 2 ^a oxidación | | 3 ^a oxidación | | |
| | | | | An | Cat | An | Cat | An | Cat | |
| a) | a.1) 5°C | 0.5 inicial | 1.7 | 1.453 | 0.7283 | 0.678 | 0.158 | 0.146 | | |
| | | 0.5 final | 0.822 | 0.721 | 0.31 | 0.28 | 0.051 | 0.0442 | | |
| | 300°C | a.2) 22°C | 0.5 inicial | 3.785 | 3.256 | 3.383 | 2.82 | 2.139 | 1.786 | |
| | | 0.5 final | 2.337 | 2.085 | 1.55 | 1.313 | 0.573 | 0.446 | | |
| b) | b.1) 5°C | 0.5 inicial | 1.358 | 0.767 | 4.518 | 2.45 | 0.892 | 0.045 | | |
| | | 0.5 final | 0.434 | 0.119 | 2.613 | 0.95 | 0.032 | 0.0025 | | |
| | | 0.1 inicial | 0.632 | 0.538 | 0.432 | 0.368 | 0.331 | 0.223 | | |
| | | 0.1 final | 0.259 | 0.212 | 0.076 | 0.108 | 0.066 | 0.053 | | |
| | 350°C | b.2) 22°C | 0.5 inicial | 37.55 | 27.72 | 98.08 | 83.87 | 202.65 | 180.99 | |
| | | | 0.5 final | 14.18 | 9.94 | 38.03 | 28.33 | 62.01 | 47.94 | |
| c) | c.1) 5°C | 4 inicial | 8.933 | 7.144 | 2.75 | 2.177 | 2.166 | 1.76 | | |
| | | 4 final | 3.18 | 2.4 | 1.6 | 1.14 | 0.77 | 0.53 | | |
| | | 0.5 inicial | 4.11 | 3.86 | 1.61 | 1.48 | 1.849 | 1.4 | | |
| | | 0.5 final | 1.8 | 1.62 | 0.53 | 0.47 | 0.5 | 0.246 | | |
| | | 0.1 inicial | 20.07 | 17.7 | 9.42 | 8.63 | 7.55 | 6.23 | | |
| | | 0.1 final | 6.67 | 6.3 | 2.66 | 2.4 | 1.7 | 1.02 | | |
| | | PWA (300°C) | c.2) 22°C | 0.5 inicial | 25.78 | 24.22 | 5.17 | 5.09 | 8.42 | 7.6 |
| | | | | 0.5 final | 12.06 | 10.85 | 1.18 | 1.016 | 1.23 | 1.3 |

Los materiales que conservan un perfil metálico definido del electrocatalizador son los de las Figuras 37, 38, 46 y 48 demostrado con un pico en el barrido anódico correspondiente a la reducción del óxido, y las Figuras 44 y 45 ocurre en menor medida al concluir el último ciclado de limpieza electroquímica. En el caso de la Figura 36, se va perdiendo la parte electroactiva. En las Figuras 40, 41, 42, y 47 existe interacción con otras especies y el catalizador se ve afectado debido a envenenamiento con CO, evitándose la correcta oxidación de metanol.

Los materiales compósitos Pt/ZrO₂-PANI: a.1), b.1), b.2) y c.2) presentan una notable mejor actividad electrocatalítica con una concentración de 0.5M de metanol en el medio ácido. Para el material compuesto Pt/ZrO₂-PANI: c.1) la mejor

concentración resultó ser de 4M de metanol con un grado de estabilidad apreciable. El material a.2) a la concentración de 0.5M, presenta valores constantes en todas las pruebas de oxidación de metanol, de hecho, es el que mantiene un valor promedio de oxidación mayormente constante. Para el material b.2) ocurre otro caso particular en donde el material presenta un consecutivo aumento de densidad de corriente de oxidación en cada tanda de oxidación de metanol, no obstante, no se notó desprendimiento de partículas de PANI en la solución.

4.5 Pruebas de los materiales y comparaciones a mediano y corto plazo

4.5.1 Caracterización electroquímica del catalizador Pt/ZrO₂ a mediano plazo

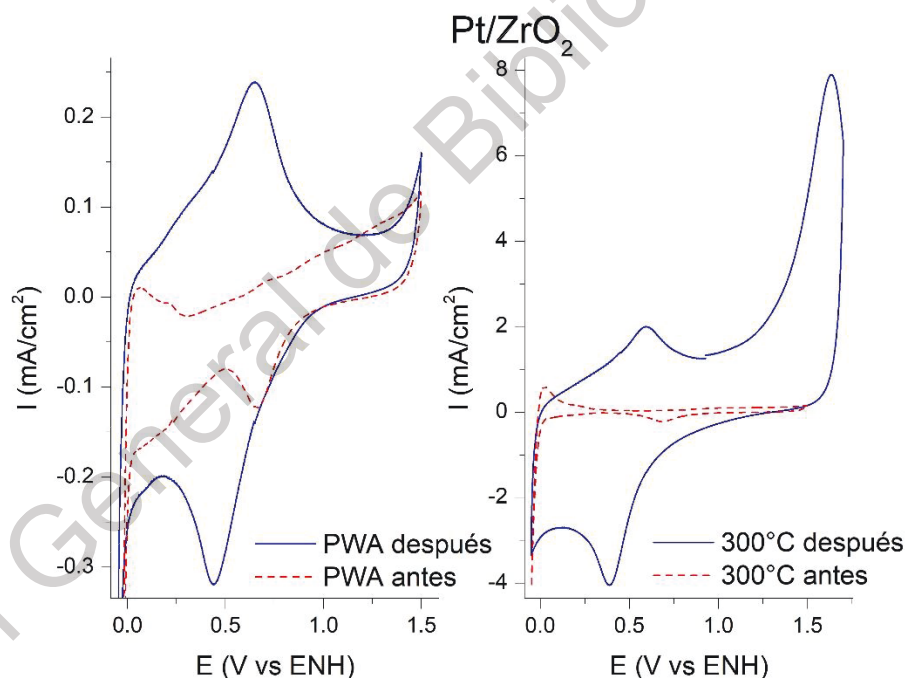


Figura 49. Perfiles electroquímicos del compuesto Pt/ZrO₂ después de 8 meses.

En la Figura 49 se muestran un par de comparaciones entre los perfiles electroquímicos de tintas electrocatalíticas de 2 de los materiales Pt/ZrO₂. Como se puede apreciar, durante el transcurso de 8 meses de reposo en viales aislados, el

catalizador presenta un perfil que no concuerda con los perfiles obtenidos tiempo atrás, lo que se traduce en una pérdida de la actividad electrocatalítica debido a la formación de óxidos como producto del contacto con aire, lo cual no se esperaba. No existen adsorción de hidrógeno, [60-62]

4.5.2 Pruebas electroquímicas del catalizador Pt/ZrO_2 y del compuesto Pt/ZrO_2 -PANI (mezclas física y química) a corto plazo

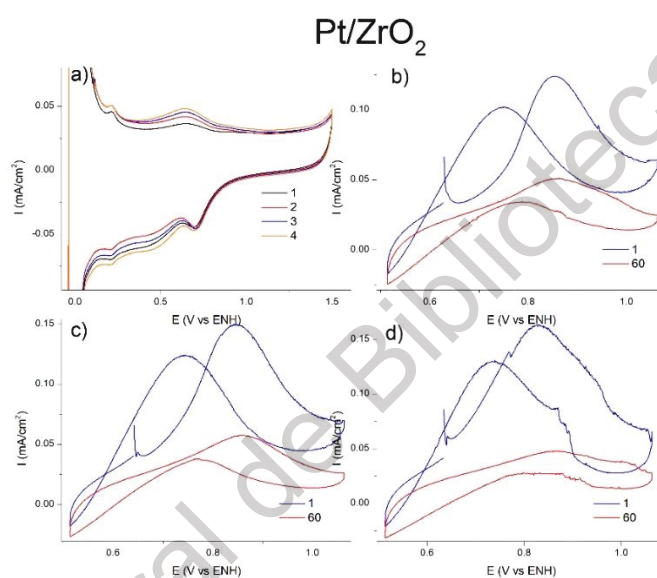


Figura 50. Pruebas de electrooxidación de Pt/ZrO_2 recientemente sintetizado. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

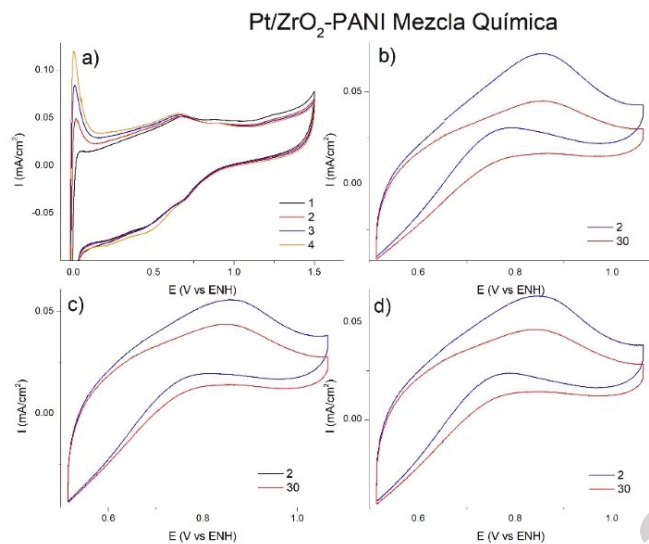


Figura 51. Pruebas de electrooxidación de compuesto Pt/ZrO₂-PANI mediante mezcla química 1 mes después de la síntesis de Pt/ZrO₂. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

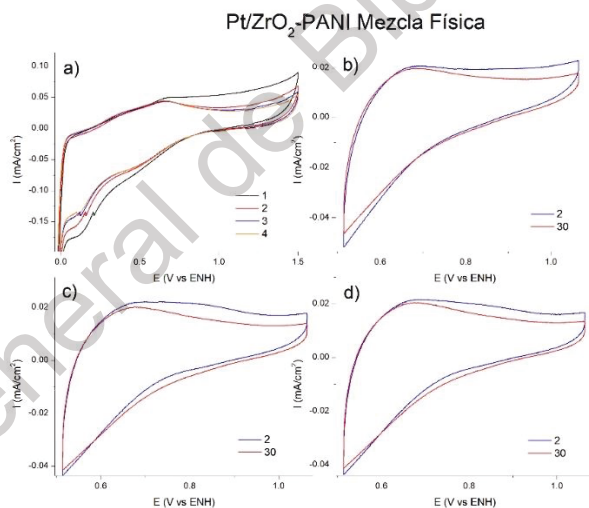


Figura 52. Pruebas de electrooxidación de compuesto Pt/ZrO₂-PANI mediante mezcla física. Perfiles electroquímicos sucesivos (a). Primer electrooxidación de metanol (b). Segunda electrooxidación de metanol (c). Tercera electrooxidación de metanol (d).

En las Figura 50 se muestra una prueba de electrocatálisis de metanol con un material recientemente sintetizado; en las Figuras 51 y 52 se muestran pruebas de electrooxidación de metanol con materiales recientes sintetizados, a una semana de distancia de la síntesis del material inicial de la Figura 50, con PANI mediante depósito químico (Figura 51) y mediante mezcla física (Figura 52).

Como se puede notar, el perfil electroquímico de la mezcla química no es congruente de las pruebas de las muestras anteriores, puesto que el compuesto inicial Pt/ZrO₂, a pesar de poseer adsorción de hidrógeno y una curva catódica característica del platino, se ve afectado en su estabilidad en el barrido anódico al no presentar la curva característica de reducción de óxido de platino y, por lo tanto, no funcionar en la electrooxidación del platino. De igual manera, la mezcla física elaborada no presenta funcionamiento satisfactorio en la electrooxidación, lo cual es congruente con el perfil electroquímico ya que no existe presencia característica del catalizador, lo que se interpreta como presencia de una estructura modificada del electrocatalizador, esto mediante la posible presencia de una capa superficial de óxidos en las nanopartículas. [60-62]

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES.

Se logró la síntesis de un soporte ZrO_2 con buenas características de área superficial.

La adición controlada de la solución ácida en la creación del xerogel de ZrO_2 es trascendente para la obtención de una estructura más porosa.

La síntesis de PANI a $-16^\circ C$ cuneta con una estructura nano-fibrilar bien definida, sin embargo, su coloración característica es acertada con la sal emeraldina, motivo por el que se descartó su posterior uso en los materiales.

Mediante la microscopía de barrido electrónico no es posible identificar sino una casi insignificante presencia de aglomeraciones de platino en el soporte. No obstante, mediante una microscopía más detallada y con ayuda del mapeo es posible. Además, mediante la microscopía de transmisión electrónica se pueden observar las aglomeraciones de nanopartículas de platino soportado en el óxido de zirconio.

La interacción del soporte catalítico ZrO_2 calcinado a $350^\circ C$ con el catalizador Pt es la más significativa en las pruebas electroquímicas para la oxidación de metanol en medio ácido, presentándose la mayor actividad electrocatalítica para concentraciones de 0.5M de metanol, con una excepción al material ZrO_2 a $350^\circ C$ con mayor actividad a una concentración de 1M. Con las concentraciones de 0.1 y 4M decae o es nula la actividad catalítica.

Así mismo, el material con interacción de PANI con mayores valores de actividad catalítica es el ZrO_2 calcinado a $350^\circ C$.

La estabilidad del compuesto no es prolongada si se trata de almacenaje a largo plazo para su uso en cualquier momento deseado.

El compósito obtenido mediante mezcla física presenta nula presencia de electrocatalizador activo, lo cual se entiende como una interferencia de la PANI con el electrocatalizador en la preparación de la tinta catalítica.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

CAPÍTULO 6

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Wang, Y.-J., Wilkinson, D.P., Zhang, J. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalyst. *Chem. Rev.*, 2011; 111:7625-7651.
- [2] Mostafa, S., Croy, J.R., Heinrich, H., Roldan Cuenya, B. 2009. Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO₂: A study of activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis A*. 366:353-362.
- [3] Vijayasekaran, B., Ahmed Basha, C. 2005. Modeling in electrochemical Engineering-A critical review. *Transactions of the SAEST*. 40:1-13.
- [4] Larminie, J., Dicks, A. 2003. *Fuel Cell Systems Explained* 2a edición. Chichester: Wiley. 406pp.
- [5] Sundmacher, K. 2010. Fuel Cell Engineering: Toward the Design of Efficient Electrochemical Power Plants. *Ind. Eng. Chem. Res.*49:10159-10182.
- [6] A. Alvarez, C. Guzmán, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, R. Pedicini, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga. 2011 Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties. *J. Power Sources* 196:5394-5401.
- [7] A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L. D'Ilario, E. Passalacqua. 2006. Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation. *J. Power Sources* 163:18-26.
- [8] A. Iulianelli, A. Basile. 2012. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 37:15241-15255.
- [9] Kusano, T., Hiroi, T., Amemiya, K., Ando, M., Takahashi, T., Shibayama, M. 2015. Structural evolution of a catalyst ink for fuel cells during the drying process investigated by CV-SANS. *Polymer Journal*. 15:1-10.
- [10] Frano Barbir. 2005. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. 1a edición. U.S.A., Elsevier Academic Press. 433pp.
- [11] Sharma, S. Pollet, B.G. 2012. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review. *J. of Power Sour.* 208:96-119.

- [12] E. Antolini. 2009. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Solid State Ionics*, 180:746-763.
- [13] G. Chen, et al. 2003. EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles I. Impedance of Oxide Catalyst Supports. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (9): E423-E428.
- [14] E. Antolini. 2010. Tungsten-based materials for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96:245-266.
- [15] H. Nakajima. 2002. Proton-conducting hybrid solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics*, 148:607-610.
- [16] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugère, T. Buffeteau, G. Campet. 2007. Influence of surface treatment on the electroless nickel plating of textile fabric. *Appl. Surf. Sci.* 253:5240-5249.
- [17] Gurrola MP, Guerra-Balcázar M, Álvarez-Contreras L, Nava R, Ledesma-García J, Arriaga LG. 2013. High surface electrochemical support based on sbdoped SnO₂. *J. Power Sources*, 243:826-830.
- [18] J. C. Cruz, S. Rivas, D. Beltran, Y. Meas, R. Ornelas, C. Osorio-Monreal, L. Ortiz-Frade, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga. 2012. Synthesis and evaluation of ATO as a support for Pt-IrO₂ in a unitized regenerative fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:13522-13528.
- [19] Vicent F, Murallón E, Quijada C, Vázquez JL, Aldaz A. *J Appl. Electrochem* 1998;28
- [20] M.P. Gurrola, J. Gutiérrez, S. Rivas, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga. 2014. "Evaluation of the corrosion of Sb-doped SnO₂ supports for electrolysis systems". *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (29):16763-16770.
- [21] J. Pan, H. Zhang, W. Chen and M. Pan. 2010. Nafione-zirconia nanocomposite membranes formed via in situ sol-gel process. *Int J Hydrogen Energy* 35:2796-2801.
- [22] Sacca A, Gatto I, Carbone A, Pedicini R, Passalacqua E. 2006. Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *J. Power Sources*. 163:47-51.
- [23] S. Hara, M. Miyayama, 2004. Proton conductivity of superacidic sulfated zirconia, *Solid State Ion* 168:111-116.

- [24] Dao-Jun Guo, Xin-Ping Qiu, Wen-Tao Zhu, Li-Quan Chen. 2009. Synthesis of sulfated ZrO₂/MWCNT composites as new supports of Pt catalysts for direct methanol fuel cell application, *Applied Catalysis B. Environmental* 89:597-601.
- [25] K. Nam, S. Lim, S. K. Kim, S. H. Yoon, D. H. Jung. 2011. Application of silica as a catalyst support at high concentrations of methanol for direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37:4619-4626.
- [26] Conrad, H.J., Seong, W.J. Pesun, I.J. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J. Prosthet Dent*, 2007; 98(5): 389-404.
- [27] Villarreal, I., Rosas-Landaverde, N., Guerrero, V.H. 2017. Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Zirconio. *Revista Politécnica*, 38 (2): 7-12.
- [28] Orozco Cardona, G.L., Pérez Ávila, A.D. 2013. Síntesis y Caracterización de ZrO₂. Recuperado de <https://quimiart.files.wordpress.com/2013/06/sc3adntesis-y-caracterizacic3b3n-de-c3b3xido-de-circonio.pdf>
- [29] Vázquez Escalona, Y.A. 2017. Preparación y caracterización de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO₂) por el método de síntesis hidrotermal. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [30] Albanés, E., Calderón, R., Álvarez, M., García, M., Álvarez, O. 2014. Caracterización de nanopartículas de ZrO₂ obtenidas por la Técnica De Síntesis Hidrotermal. Maestría UNAM.
- [31] Holleman, A., Wiberg, E., Wiberg, N., Eagleson, M., Brewer, W., Aylett, B. 2001. *Inorganic chemistry*. 1a ed. San Diego: Academic Press.
- [32] Cotton, F., Wilkinson, G. 1995. *Química inorgánica avanzada*. 1a ed. México: Limusa.
- [33] Howard, C.J. Kisi, E.H. 1990. 'Polymorph Method' Determination of Monoclinic Zirconia in Partially Stabilized Zirconia Ceramics. *J.A.C.S.* 73 (10): 3096-3099.
- [34] D. J. Walton. 1990. Electrically conducting polymers, *Mater. Des.* 11:142-152.
- [35] Xue, T., Wang, X., Kwak, S.K., Lee, J.-M. 2013. Synthesis of Mesoporous Polyaniline (PANI)-Se_{0.5}Te_{0.5} Dual-Layer Film from Lyotropic Liquid Crystalline Template. *Ind Eng. Chem. Res.* 52:5072-5078
- [36] Chen, Z., Xu, L., Li, W. Waje, M., Yan, Y. 2006. Synthesis and Characterization of Ruthenium-Decorated Nanoporous Platinum Materials. *Nanotechnology*. 17:5254.

[37] Liu, F.-J., Huang, L.-M., Wen, T.-C., Golapan, A. 2007. Large-Area Network of Polyaniline Nanowires Supported Platinum Nanocatalysts for Methanol Oxidation. Synth. Met. 157:651.

[38] Michael, M., Etingshausen, F., Scheiba, F., Wolz, A., Roth, C. 2008. Using Layer-By-Layer Assembly of Polyaniline Fibers in the Fast Preparation of High-Performance Fuel Cell Nanostructured Membrane Electrodes. Phys. Chem. Chem. Phys. 10:3796.

[39] Naqash, W. Kowsar, M. 2015. Synthesis, Characterization and Study of Effect of Irradiation on Electronic Properties of Polyaniline Composite with Metal Complex of Co (III). Department of Chemistry, National Institutes of Technology Srinagar. 18(5) 1121-1127.

[40] Simoes, F.R., Bulhoes, O.S., Pereira, E.C. 2009. Synthesis and Characterization of Conducting Composites of Polyaniline and Carbon Black with High Thermal Stability. Polímeros: Ciencia e Tecnologia. 1(19):54-57.

[41] Rodríguez S., J., Carriazo, J., Corredor, P., Molina, R., Morend, S. 2008. Síntesis de materiales microcompuestos de polianilina/arcilla: caracterización y evaluación de su actividad como agentes anticorrosivos. Rev. Colomb. Quím. 37(3): 337-353.

[42] Chua, G.K., Jaenicke, S. 1997. The preparation of high surface area zirconia: Influence of precipitating agent and digestion. Applied Catalysis A: General 163: 261-273

[43] Gómez G., M.A., Vargas, W.L. 1998. Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido: 2. Preparación y caracterización. Revista Colombiana de Química, 27 (1): 61-75.

[44] XRF Spectrum Zirconium (2018, Sept. 22). Recuperado de: <http://www.xrfresearch.com/xrf-spectrum-zirconium/>.

[45] S2 PICOFOX de Bruker® Database.

[46] XRF Spectrum Tungsten (2018, Sept. 22). Recuperado de: <http://www.xrfresearch.com/xrf-spectrum-tungsten/>.

[47] Santos, V., Zeni, M., Bergmann, C.P., Hohemberger, J.M. 2008. Correlation Between Thermal Treatment and Tetragonal/Monoclinic Nanostructured Zirconia Power Obtained by Sol-gel Process. Rev. Adv. Mater. Sci., 17: 62-70.

- [48] Erdem, İ., Çiftçioğlu, M. 2015. Influence of Calcination Temperature on Microstructure and Surface Charge of Membrane Top Layers Composed of Zirconia Nanoparticles. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 51 (1): 134-138.
- [49] Lim, H.S., Ahmad, A. Hamzah, H. 2013. Synthesis of Zirconium Oxide Nanoparticle by Sol-Gel Technique. *AIP Conference Proceedings* 1571: 812-816.
- [50] Mudila, H., Rana, S., Zaidi, G.H. 2016. Electrochemical performance of zirconia/graphene oxide nanocomposites cathode designed for high power density supercapacitor. *Jornal of Analytical Science and Technology*, 7 (3): 1-11.
- [51] Fomo, G., Waryo, T-T., Baker, P., Iwuoha, E.I. 2016. Electrochemical Deposition and Properties of Polyaniline Films on Carbon and Precious Metal Surfaces in Perchloric Acid/Acetonitrile. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11: 10347-10361.
- [52] Díaz, M.J. 2010. Estudio electroquímico y electrocatalítico de polioxometalatos del tipo Keggin soportados sobre polianilina. Universidad de los Andes, Mérida.
- [53] XRF Spectrum Platinum (2018, Sept. 22). Recuperado de: <http://www.xrfresearch.com/xrf-spectrum-platinum/>.
- [54] Sadiq, M., Hyas, M. 2012. Exploring the Catalytic Activity of Zirconia, Zirconia Supported Metals and Metal Oxides for Oxidation of Phenol. *Modern Research in Catalysis*, 1: 23-27.
- [55] Aboul-Gheit, A.K. et.al. 2014. Pt, Re and Pt-Re incorporation in sulfated zirconia as catalysts for n-pentane isomerization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23: 303-314.
- [56] Susuki, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K. 2007. Sulfated-Zirconia as a Support of Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (7): B105-B107.
- [57] Schlossmacher, P. et. al. 2010. Nanoscale Chemical Compositional Analysis with an Innovative S/TEM-EDX System. *Microscopy and Analysis Nanotechnology Supplement*. S5-S8.
- [58] Pawlyta, M., Sobel, B., Liszka, B. 2018. Estimation of the chemical specific surface area of catalytic nanoparticles by TEM images analysis. *Jornal of Archiverments in Materials and Manufacturing Engineering*. 87: 5-12.
- [59] Undisz, A., Zeigmeister, U., Rettenmayr, M., Oechsle, M. 2007. On the mechanism of internal oxidation in platinum-zirconium alloys: A TEM study. *Journal of Alloys ad Compounds*. 438: 178-183.

[60] Solla Gullón, J. 2003. Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión. Universidad de Alicante, Alicante.

[61] Hoyos, B., Sáncchz, C., González, J. 2007. Catalizadores anónicos basados en platino para celdas de combustible de etanol. Dyna, 153: 195-202.

[62] Altamirano Gutiérrez, A. 2003. Desarrollo de electrocatalizadores para una celda de combustible tipo PEM. Cideteq, México.

[63] Filippin, F.A., Santos, E., Avalle, L.B. 2018. Determinación del área de superficie real de electrodos de titanio modificado con platino por voltamperometría cíclica. Revista Matéria, 23 (2).

[64] Ruiz Canca, J. 2014. Química de los Polioxometalatos: Estudio termofractométrico de la deshidratación del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Universidad del País Vasco. Euskadi.

[65] Jović, A. Bajuk-Bogdanović, D. Nedić Vasiljević, B., Milojević-Rakić, M., Krajišnik, D., Dondur, V., Popa, A., Uskoković-Marković, S., Holclajtner-Antunović, I. 2016. Synthesis and Characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite. Materials Chemistry and Physics, xxx: 1-8.

7. APÉNDICE

7.1 Ácido fosfotúngstico (PWA)

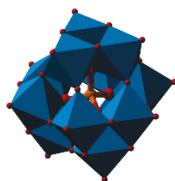


Figura 53. Estructura

Los polioxometalatos, también conocidos como polioxoaniones, se pueden definir como clústers aniónicos formados por oxoaniones metálicos que, por condensación, son capaces de formar diferentes compuestos con gran variedad de estructuras y tamaños. Los polioxoaniones generalmente se forman por átomos de molibdeno y wolframio debido al tamaño de radio iónico y carga metálica favorable, así como la accesibilidad de orbitales d vacíos del enlace π metal-oxígeno. [64]

El ácido fosfotúngstico es un polioxometalato, del grupo de los heteropolioxometalatos, con una estructura tetraédrica (conocida como Keggin), que ha sido usado en la industria en procesos cataíticos importantes, por ejemplo, la hidratación oxidativa y esterificación de olefinas, la alquilación y acilación de hidrocarburos, y la oxidación catalítica de benzotiofenos, alcoholes y alquenos. La importancia de los polioxidometalatos reside en sus propiedades químicas, su estabilidad y bajo precio en el mercado. No obstante, la baja área superficial y alta solubilidad de los heteropoliácidos en solventes polares restringen sus propiedades, por lo que su desempeño catalítico se estudia en base a su adición en soportes inorgánicos o encapsulación dentro de materiales mesoporosos; son depositados en soportes de mezclas heterogéneas sólido-líquidas con una consecuente evaporación de la fase líquida, lo que permite una alta dispersión del polianión dentro o sobre la superficie del soporte. [65]