

Síntesis de PtZn/C y su caracterización electroquímica como catalizador de bajo contenido de platino en la reacción catódica de reducción de oxígeno.

Synthesis of PtZn/C and its electrochemical characterization as a low platinum catalyst in the cathodic oxygen reduction reaction

Claudia Karina Zagal Padilla (1).
Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México.
ckzagal@ier.unam.mx.

Minerva Gamboa Sánchez (2). Ingeniería en Tecnología Ambiental, Universidad Politécnica de Chiapas. Campus Suchiapa, Chiapas, México. mgamboa@upchiapas.edu.mx.

Mario Arturo Rivera Martínez (3). Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica del Estado de Guerrero, Comunidad de Puente Campuzano. marioarturo64@gmail.com.

Orlando Hernández Cristóbal (4). Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, UNAM. ohernandez@enesmorelia.unam.mx.

Sergio Alberto Gamboa Sánchez* (5). Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. sags@ier.unam.mx.

*corresponding author.

Artículo recibido en marzo 25, 2019; aceptado en abril 11, 2019.

Resumen.

En este trabajo se sintetizó el PtZn/C mediante el método de síntesis basado en la microemulsión inversa asistida por microondas. Donde se obtuvo el electrocatalizador PtZn/C, el cual se caracterizó por la técnica de difracción de XRD para identificar la componente cristalina del mismo. Se estudió la morfología y composición química del material mediante la técnica de SEM y EDS, respectivamente. Se logró identificar la formación de aglomerados, así como la presencia de los elementos químicos que conforman al electrocatalizador, permitiendo obtener un catalizador enriquecido en Zn (0.06% de Zn y 0.03% de Pt). La reacción de reducción de oxígeno se evaluó mediante la técnica de disco rotatorio a diferentes velocidades, partiendo de 200 rpm hasta 2000 rpm en medio ácido de 0.5 M de H₂SO₃ a temperatura ambiente. Fue posible calcular los parámetros cinéticos mediante el uso de Tafel y Koutecky-Levich. Los resultados obtenidos indicaron que el catalizador de bajo contenido de platino, mostro una respuesta cinética parecido a un catalizador convencional de alto contenido de platino, logrando una densidad de corriente de intercambio de 1.36×10^{-5} Acm⁻² y una pendiente de Tafel de 114 mV/dec, haciendo adecuado su uso en aplicaciones experimentales en celdas de combustible.

Palabras Clave: Microemulsión inversa, reducción de oxígeno, electrocatalizador, PtZn/C.

Abstract.

In this work, PtZn/C was synthesized by the synthesis method based on microwave-assisted inverse microemulsion. Where the PtZn/C electrocatalyst was obtained, which was characterized by the XRD diffraction technique to identify the crystalline component thereof. The morphology and chemical composition of the material were studied

using the SEM and EDS technique respectively. It was possible to identify the formation of agglomerates, as well as the presence of the chemical elements that make up the electrocatalyst, allowing to obtain a catalyst enriched in Zn (0.06% Zn and 0.03% Pt). The oxygen reduction reaction was evaluated using the rotary disc technique at different speeds, starting from 200 rpm up to 2000 rpm in an acid medium of 0.5 M H₂SO₃ at room temperature. It was possible to calculate the kinetic parameters by using Tafel and Koutecky-Levich. The results obtained indicated that the low platinum content catalyst showed a kinetic response similar to a conventional high platinum catalyst, achieving a current density exchange of 1.36×10^{-5} Acm⁻² and a Tafel slope of 114 mV / dec, making it use suitable in experimental applications in fuel cells.

Keywords: Reverse microemulsion, oxygen reduction, electrocatalyst, PtZn/C.

1. Introducción.

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones de importancia en el campo de la tecnología electroquímica para la producción de energía eléctrica a partir de la oxidación de hidrógeno y la reducción de oxígeno. Sin embargo, los catalizadores convencionales contienen gran cantidad de platino y su desempeño en las reacciones redox está seriamente limitada por los procesos de contaminación que se llevan a cabo debido a la formación de reacciones intermedias. Se busca actualmente materiales que contengan bajo contenido de platino para que la generación y almacenamiento de energía sea barata: En el momento en que se logre conseguir lo anterior, se dará paso al desarrollo masivo de dispositivos tales como baterías y celdas de combustible, útiles para afrontar los cambios tecnológicos del presente (Vij, V. et al., 2017). Es aquí donde los electrocatalizadores catódicos tienen un papel importante en la cinética y mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), ya es esta reacción la que limita o controla, la producción de energía eléctrica de una celda de combustible.

La ORR es la reacción electrocatalítica que mayor interés ha recibido para ser estudiada. Esto se debe a que la ORR involucra un mecanismo de reacción complejo, asociado a una cinética lenta de reacción. Es por eso que ante esta condición, se requiere del desarrollo de mejores y eficientes electrocatalizadores que permitan la adsorción de oxígeno y la transferencia de electrones (Solomon, E. I. & Stahl, S. S., 2018). Dentro de propiedades útiles que deben presentar los electrocatalizadores se encuentran que tengan fases cristalinas, arreglos geométricos y propiedades superficiales que favorezcan a la ORR. Los mejores electrocatalizadores actualmente que son empleados para llevar a cabo la ORR, están formados en gran medida por Pt, ya sea solo el elemento químico o bien puede estar soportado sobre carbono, lo que permite que se tenga una mayor área superficial, mejorando la transferencia electrónica sobre el material (Wu, J. & Yang, H., 2013).

A pesar de que el Pt es el mejor electrocatalizador para las reacciones de reducción de oxígeno debido a su alta actividad catalítica y estabilidad en medio ácido, tiene como desventaja su elevado costo y fácil envenenamiento ante especies intermedias (Basri, S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W. & Yaakub, Z, 2010), (Chen, W. et al, 2006), (Alcaide, F. et al, 2009). Para resolver este problema, actualmente se está trabajando en la utilización del Pt con un segundo o tercer material, que le permita aumentar la selectividad en las reacciones de interés (Marinelli, T. A, 1995), (Abid, M., Ehret, G. & Touroude, 2001), favoreciendo al uso de materiales con menor cantidad de Pt y alta funcionalidad electrocinética. Entre los materiales más comúnmente empleados para hacer combinaciones con el Pt, se encuentran el Pd, Ni, Co, V, Cr, Ru, entre otros (Jitianu, M., Kleisinger, R., Lopez, M. & Goia, 2007), (Alonso-Vante, N., Tributsch, H. & Solorza-Feria, O, 1995) los cuales son considerados como materiales de última generación al utilizarse con el Pt (Paulus, U. A. et al, 2002).

Resulta importante mencionar que la eficiencia del electrocatalizador a base de Pt, depende en gran medida del área superficial disponible, estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula (Silvestre-Albero, J., Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A. & Rodríguez-Reinoso, F. 2006), así como de la elección de un segundo metal que favorezca a la reacción electrocatalítica (Watanabe, M. & Tsurumi, K. 1994). Al final, algo que determina en gran medida el funcionamiento del electrocatalizador está asociado al método de síntesis utilizado para su preparación.

En el presente trabajo desarrolla el electrocatalizador PtZn/C sintetizado mediante el método de microemulsión inversa. La combinación Pt-Zn, de acuerdo a lo reportado por la literatura mejora las propiedades electrónicas del Pt y aumenta la resistencia al envenenamiento por CO e impide la producción de CO (El-Nagar, G. A. & Mohammad, A. M., 2014), por lo que el Zn permite que sea selectiva a la reacción de electro-reducción de oxígeno (Silvestre-Albero, J., Serrano-Ruiz, J. C., Sepúlveda-Escribano, A. & Rodríguez-Reinoso, F., 2005). Mientras que el Carbón que es usado como soporte, favorece una mayor área superficial, permitiendo una apropiada y correcta dispersión del electrocatalizador sobre su superficie de conducción electrónica (Miura, A., Wang, H., Leonard, B. M., Abruña, H. D. & DiSalvo, F. J., 2009), (Antolini, E., 2003), (Calvillo, L. et al, 2007). El material sintetizado fue tratado térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 350°C para evitar la formación de óxidos. El PtZn/C fue caracterizado mediante las técnicas de difracción de rayos X, SEM, EDS y mediante la técnica electroquímica de disco rotatorio para determinar las propiedades fisicoquímicas que le permiten realizar la reacción de electro-reducción de oxígeno de forma similar a un electrodo enriquecido con platino.

Cuando un haz de luz polarizada linealmente se hace incidir sobre determinadas sustancias cristalinas, por ejemplo el cuarzo, la luz que atraviesa el cristal sigue polarizada linealmente pero el nuevo plano de vibración del campo eléctrico, ha girado un cierto ángulo respecto al plano inicial. Las sustancias que producen un giro del plano de polarización de la luz se denominan ópticamente activas.

La propiedad anterior no es privativa de ciertas sustancias cristalinas, existen sustancias químicas que en disolución, por ejemplo acuosa, pueden desviar el plano de polarización de la luz. El ángulo de desviación que presenta una disolución depende de la naturaleza del soluto, la longitud de disolución que atraviese la luz, la concentración de la disolución, la longitud de onda de la luz monocromática utilizada. Cabe mencionar que la luz polarizada plana que pasa a través de las soluciones de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos ejerce un efecto de rotación, la cual, la cantidad y la dirección de rotación puede ser determinada con un polarímetro y un espectropolarímetro (Kumar et al., 2015).

Por consiguiente, la actividad óptica natural es una estructura molecular o cristalina quiral (entregada) que surge cuando la estructura tiene una simetría suficientemente baja que no es superponible en su imagen de espejo (Barron, 2009). Esto ha generado interés en investigar aplicaciones, tales como la investigación de la actividad óptica vibracional la cual lo describe Nafie (2011) y Yanan et al. (2011).

Por otra parte, Cortez et al. (2016), propuso como aplicación la medición de la actividad óptica para medición de la sacarosa, con la finalidad de construir un glucómetro. Ellos realizaron la medición de los parámetros de Stokes, presentando cambios en la elipticidad relacionándolo con la absorción del medio.

Otro interesante punto de vista son los procesos ópticos no lineales de moléculas quirales en soluciones y superficies. Esto se debe a que los fenómenos de actividad óptica natural convencional dependen linealmente de la intensidad del campo eléctrico del campo óptico, sin embargo, los procesos ópticos que son no lineales (cuadráticos, cúbicos y de cuarta linealidad) son funciones de la intensidad del campo electromagnético que pueden probar centros ópticamente activos y vibraciones quirales (Fischer & Hache, 2005).

En este artículo se propone un diseño mecánico automatizado para controlar el número de paso de un motor a paso con la finalidad de obtener la medición de la rotación de la luz polarizada cuando éste atraviesa un medio que presenta actividad óptica. El prototipo mecatrónico fue programado a través de la utilización de dos arduinos en serie para proceder a realizar el control del movimiento angular del motor a paso. Se presentan resultados de la actividad óptica.

2. Experimental.

La elaboración del electrocatalizador PtZn/C fue mediante el método de microemulsión inversa asistida por microondas. Se utilizaron 0.1ml de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ácido cloroplatínico hexahidratado), 7.5ml de $C_{12}H_{26}O(OCH_2CH_2)_{10}$ (tritón X-100), actuando como co-surfactante, 6 ml de C_2H_6O (alcohol etílico) que actúa como

surfactante. Del mismo modo se usaron 7.5 ml de C_7H_{16} (n-heptano), 0.065g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Sulfato de Zinc heptahidratado), para el complemento de la formación del catalizador PtZn. El material soporte fue 0.1g de carbón Vulcan. Como agente reductor se usaron 0.43 $NaBH_4$ (Borohidruro de sodio). Las condiciones de presión para la síntesis fue de 60 bares a $170^\circ C$ por 30 minutos, usando el equipo de microondas Synthos 3000Anton Paar.

El lavado del PtZn/C se realizó con H_2O DI (agua desionizada), C_3H_6O (acetona) a una relación 1:1. Así mismo se usó 1 ml de $C_2H_4O_2$ (ácido acético) por cada 100 ml de H_2O DI. Esta solución fue empleada para eliminar los residuos de co-surfactante de la síntesis.

El PtZn/C se secó a $25^\circ C$ sobre la parrilla, hasta retirar por completo la humedad del material. La activación térmica del electrocatalizador se realizó en un horno tubular de cuarzo en atmósfera de nitrógeno a $350^\circ C$ por 3 horas.

Para realizar las pruebas electroquímicas fue necesario preparar una tinta catalítica. Para la cual se utilizaron 2mg del catalizador PtZn/C, 15 μl de $C_7HF_{13}O_5S$ (nafión). Ambos compuestos se mezclaron y la solución se sometió a baño ultrasónico, utilizando el equipo ultrasónico (BransomTM) por 15 minutos para obtener una mezcla homogénea. La tinta de PtZn/C fue depositada sobre el electrodo de disco rotatorio de punta de carbón vítreo sobre un área de 0.072 cm^2 .

3. Resultados.

Difracción de rayos X.

El PtZn/C se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos-X (XRD). En la cual se identificaron 4 picos principales (Figura 1). El primer pico difracta en 24.44° , el cual es identificado como Carbono. En 39.86° difracta el pico que corresponde al plano (111), en 46.38° se ubica el plano (2 0 0) y en 81.53° el plano (2 2 0), los tres planos corresponden al electrocatalizador formado Pt_3Zn . Las difracciones de Pt_3Zn son los picos característicos marcados en la tarjeta PDF # 06-0584.

Así mismo, en la Figura 1 es posible considerar que el PtZn/C es un material nanoparticulado debido al comportamiento que presentan los picos difractados en el espectro de XRD. El ruido que se observa desde 5° hasta 80° es característico de un sistema formado por nanopartícula que pueden ser mesoporosas. El efecto del carbono en el espectro de difracción también es considerado como un modificante del espectro de difracción de la muestra.

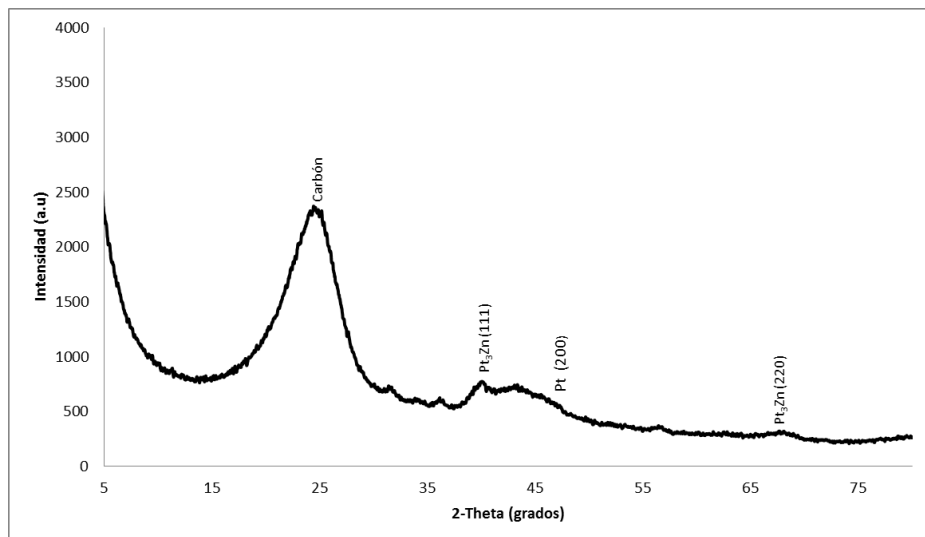


Figura 1. Difracción de rayos X del electrocatalizador PtZn/C.

Por otra parte, la intensidad con la que se difracta la fase Pt₃Zn, se relaciona al tamaño de partícula y el procedimiento establecido para la formación de esta fase. Es importante señalar que de acuerdo a lo reportado por la literatura, la formación de la fase Pt₃Zn llega a formarse a 600°C (Kang, Y., Pyo, J. B., Ye, X., Gordon, T. R. & Murray, C. B., 2012). Sin embargo, dentro de este método de síntesis, se logró formarse la fase, a una temperatura de 350 °C.

Estudio morfológico mediante SEM.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) realizado para el PtZn/C se muestra en la Figura 2. Se puede apreciar la estructura morfológica del material, basada en estructuras ramificadas del material catalítico, lo que posiblemente permita una elevada área superficial del material para aplicaciones electroquímicas. La muestra está formada por aglomerados que permiten considerar un material sólido. En la superficie de estos aglomerados es posible observar una capa asociada posiblemente a lo que pudiera ser el carbono que se utiliza como soporte del electrocatalizador, pero que fue incorporado desde la síntesis. El carbono es un material amorfo, que posiblemente sea el precursor de los aglomerados que se encuentran en alrededor de 40 nm.

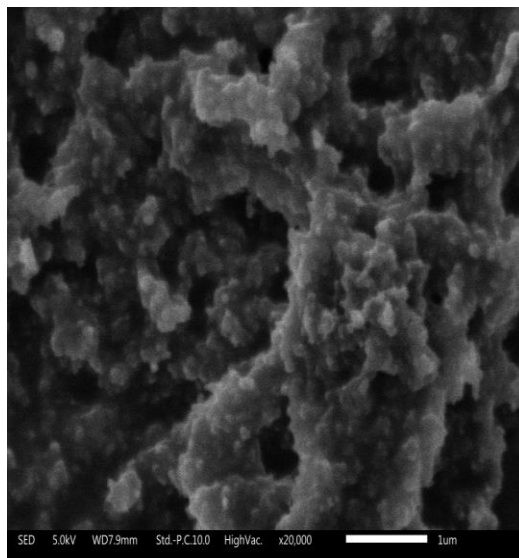


Figura 2. Micrografía del PtZn/C se observan aglomerados de nanopartículas del orden de 40 nm.

El tamaño del aglomerado favorece al comportamiento del PtZn/C como electrocatalizador debido a que sus efectos geométricos y electrónicos que han sido investigados previamente, permitiendo que el material catalítico se vea beneficiado por la forma y tamaño de las partículas que lo forman (Kang, Y. et al., 2013).

Composición química elemental mediante EDS.

El PtZn/C se caracterizó por espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) para conocer su composición química las relaciones a las cuales se encuentra cada uno de los elementos que lo conforman. En la figura 3, se observan el espectro EDS, en el cual el material que predomina es el Carbono, siendo este resultado consistente con lo que se observó en el estudio de XRD. Seguida de picos en menor intensidad que corresponden al Pt y Zn. También fue posible identificar la presencia de oxígeno, posiblemente asociado a la presencia del carbono o bien no fue eliminado adecuadamente cuando estuvo expuesto a la atmósfera de nitrógeno durante el tratamiento térmico del PtZn/C. La presencia de oxígeno en catalizadores metálicos se considera adecuado para ayudar a realizar la reacción de reducción de oxígeno en una celda de combustible.

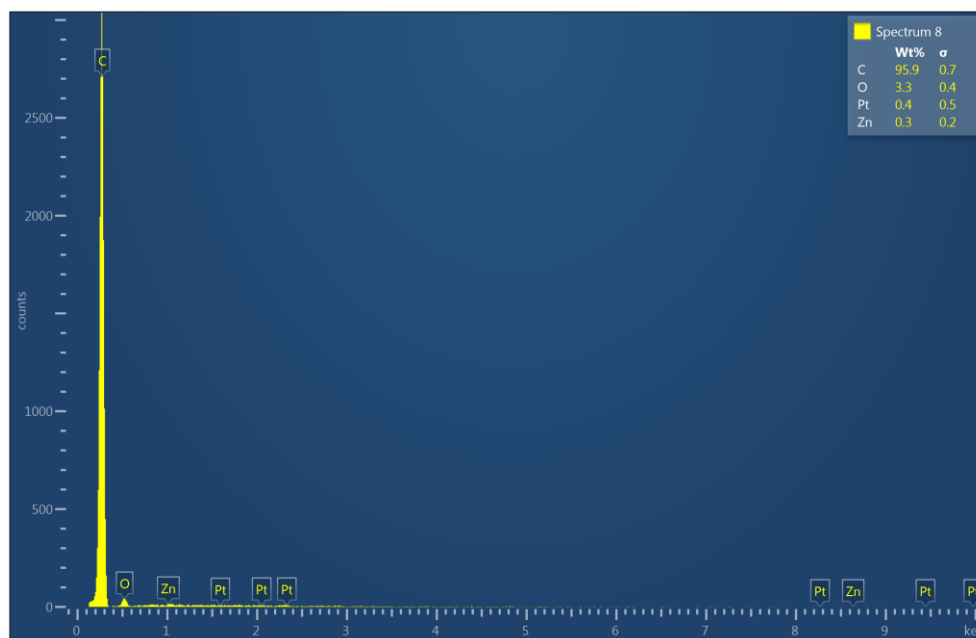


Figura 3. Espectro de EDS muestra los elementos identificados en el PtZn/C.

En la Tabla 1 se cuantifican las concentraciones atómicas de los elementos identificados por la caracterización de EDS en la muestra de PtZn/C. La presencia de carbono se cuantificó en 97% en concentración atómica, oxígeno en 2.55%, zinc 0.06% y finalmente la presencia de Platino con 0.03%. De esta forma se logra comprobar que es posible sintetizar mediante microemulsión inversa, un material catalítico con bajo contenido de platino en relación al otro elemento químico sintetizado como lo es el zinc. Los valores presentes de concentración atómica de los elementos químicos que componen al electrocatalizadores se espera que se encuentren en valores menores que lo que corresponde al carbono utilizado como soporte, para garantizar una adecuada distribución de las partículas sobre la superficie conductora del soporte.

Tabla 1. Concentraciones atómicas del electrocatalizador basado en PtZn/C.

Elemento	Series	Concentración atómica %
C	K	97.36
O	K	2.55
Zn	L	0.06
Pt	M	0.03
Total:		100.00

Reducción de oxígeno en el electrocatalizador basado en ptzn/c.

La reacción de reducción de oxígeno se controló mediante el uso del Potenciostato Solartron Analytical (SI 1287). Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, siendo el electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄ (K₂SO₄ saturado), una barra de grafito como contra-electrodo y el electrodo de disco rotatorio con punta de carbón vítreo donde se depositó el PtZn/C actuó como electrodo de trabajo. Se emplearon 35 ml de 0.5M H₂SO₄ a temperatura ambiente como electrolito.

La reducción de oxígeno se realizó con rotaciones de 200 rpm hasta 2000 rpm. En la Figura 4 se muestran curvas de densidad de corriente contra potencial, indicando la reacción de reducción de oxígeno en el electrocatalizador PtZn/C, como función del control de transferencia de masa.

Se observa que en estado estacionario las curvas de polarización presentan tres distintas regiones: la región de control cinético < 0.8 V/NHE, la región mixta (cinético-difusional) 0.68-0.9 V/NHE, y la región difusional por transporte de masa de 0.0 a 0.68 V/NHE. Es importante mencionar que las curvas de polarización no presentan una región estable o plana a altos sobrepotenciales de reducción de oxígeno. Se observa un comportamiento de adsorción de especies alrededor de los 0.65 a 0.75 V/NHE que resulta típico de observarse a más bajas velocidades de rotación, tendiendo a eliminarse a altas velocidades de rotación, este efecto está asociado posiblemente, a las propiedades superficiales del soporte, así como a la presencia del oxígeno que está incorporado a la estructura del catalizador. Este fenómeno puede también estar asociado con las irreversibilidades que ocurren en el electrodo catalizado (Xie, Y., Kang, C. & Anson, F. C., 1996).

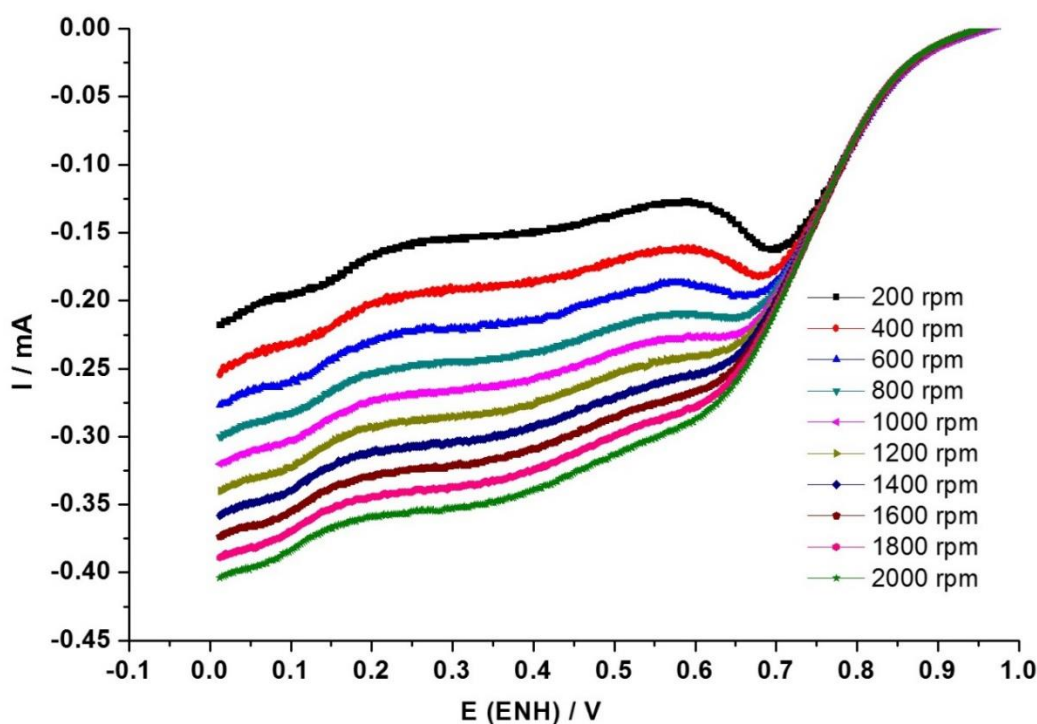


Figura 4. Densidad de corriente total esta expresada por la relación cinética de primer orden.

Mediante la relación de Koutecky-Levich (ec. 1), se realizó el análisis de corrientes catalíticas para el electrocatalizador PtZn/C.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B(w)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Dónde i es la corriente experimental, i_k es la corriente cinética, i_L es la corriente límite difusional del oxígeno disuelto en electrolito, i_L es igual a $w^{1/2}/B$, w es la velocidad de rotación y B es la constante dada por la ecuación the Levich (ec. 2):

$$B = 0.62nAF C_{O_2} D_{O_2}^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} \quad (2)$$

En la ecuación 1 se separan las corrientes de difusión y de transferencia de carga, y se determina la corriente de control cinético mediante la gráfica de I/i vs. $I/w^{1/2}$. En la Figura 5 se muestran las líneas de tendencias para los diferentes potenciales, se calcula así mismo, el promedio de las pendientes hasta que se obtiene el valor de B.

La cuasi-linealidad y paralelismo observado en las líneas que componen la Figura 5 confirman que la reacción de reducción de oxígeno, se comporta de acuerdo a la cinética de primer orden de reacción, con respecto a la difusión del reactivo. Es posible conocer el número de electrones transferidos en la reacción que resultó de 2 electrones, indicando que la reacción principal de reducción es hacia H_2O_2 en lugar de agua.

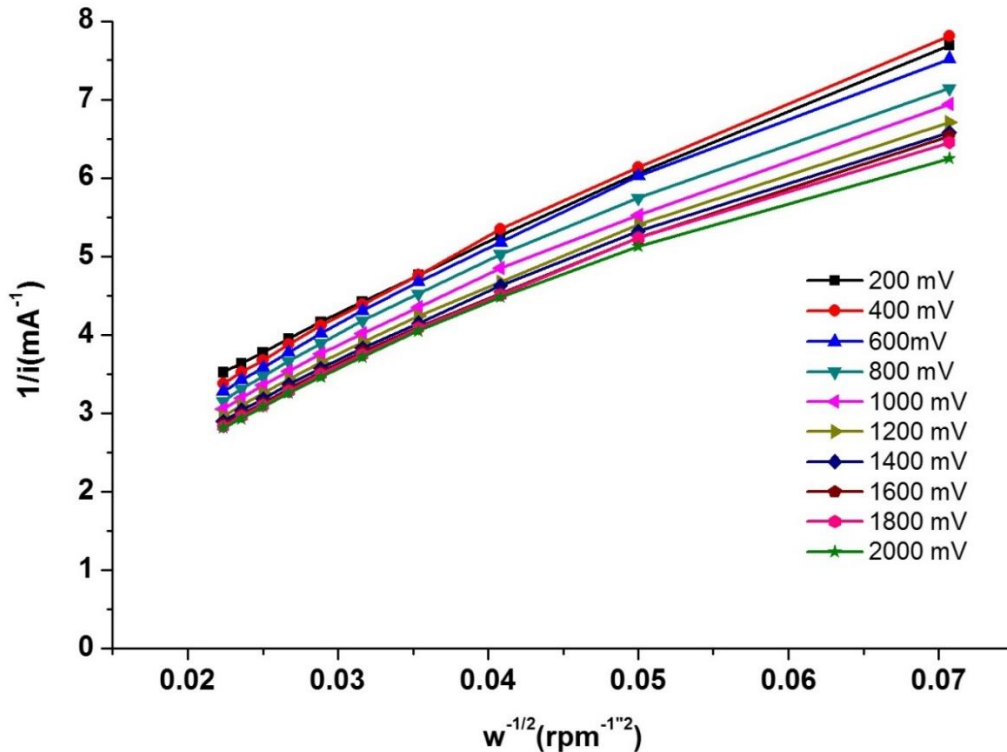


Figura 5. Pendiente de Koutecky-Levich variando la relación I/i vs. $I/w^{1/2}$ para diferentes potenciales.

La pendiente de Tafel se determinó graficando E vs $[i/(i-i_0)]$, como se muestra en la Figura 6. Los parámetros cinéticos de densidad de corriente de intercambio i_0 , el coeficiente de transferencia de carga α y la pendiente de Tafel están representados en la Tabla 2, mientras que la pendiente de Tafel (b) se determinó de la parte lineal de la gráfica mostrada en la Figura 6.

Tabla 2. Parámetros cinéticos del catalizador PtZn/C.

Catalizador	T (K)	i_0 (Acm ⁻²)	α 2e-	b (V dec ⁻¹)	m
PtZn/C activado	298.15	1.36×10^{-5}	0.515	0.1148	20.06

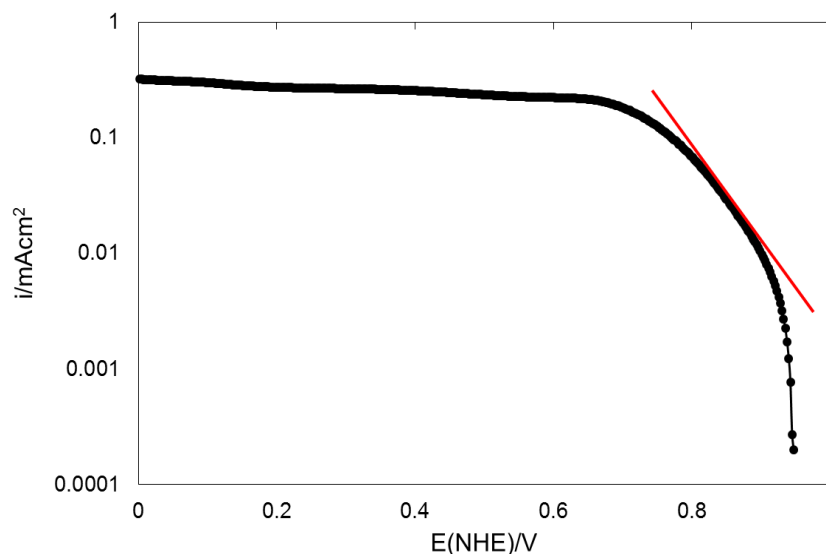


Figura 6. Pendiente Tafel de la reacción de reducción de oxígeno interviniendo la transferencia de $2e^-$, para el catalizador PtZn/C.

Los resultados obtenidos del estudio cinético, mostraron que la respuesta del material PtZn/C es similar a la respuesta esperada de un catalizador basado en Pt. La ventaja que se tiene en el caso del material sintetizado en este trabajo, es la posibilidad de obtener un material funcional, de bajo costo, con bajo contenido de platino y capaz de ser utilizado en la generación de energía eléctrica en celdas de combustible ya sea de hidrógeno o de alcoholes.

Conclusiones.

El método de microemulsión inversa permitió sintetizar el electrocatalizador PtZn/C de forma rápida y con elevado control estructural. En el tratamiento térmico a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno se logró formar la fase Pt₃Zn. La formación de aglomerados favorece morfológicamente a la transferencia electrónica en el proceso electrocatalítico. El comportamiento de las pendientes por Koutecky-Levich para las diferentes velocidades de rotación, al tener un comportamiento cercano entre sí, favoreciendo a mejores corrientes de difusión debido al efecto del Pt en el PtZn/C. Así mismo se logró una buena actividad electrocatalítica la cual se corrobora en el cálculo del coeficiente de transferencia de carga donde se encuentra alrededor de 0.5 de acuerdo a lo reportado por la literatura.

Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Proyecto DGAPA-PAPIIT IN112217 por el apoyo económico para el desarrollo del presente trabajo tanto en la adquisición de materiales de laboratorio, como para la caracterización de los catalizadores. Además, también se desea agradecer al CONACYT-México por el apoyo económico recibido en forma de beca a la estudiante de doctorado Claudia Karina Zagal Padilla con número de becario 576210.

Referencias Bibliográficas.

Abid, M., Ehret, G. & Touroude, R. Pt/CeO₂ catalysts: Correlation between nanostructural properties and catalytic behaviour in selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **217**, 219–229 (2001).

Alcaide, F. *et al.* Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte

- membrane fuel cells. *Electrochem. commun.* **11**, 1081–1084 (2009).
- Alonso-Vante, N., Tributsch, H. & Solorza-Feria, O.** Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides. *Electrochim. Acta* **40**, 567–576 (1995).
- Antolini, E.** Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review. *Mater. Chem. Phys.* **78**, 563–573 (2003).
- Basri, S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W. & Yaakub, Z.** Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 7957–7970 (2010).
- Calvillo, L. et al.** Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* **169**, 59–64 (2007).
- Chen, W. et al.** The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* **160**, 933–939 (2006).
- El-Nagar, G. A. & Mohammad, A. M.** Enhanced electrocatalytic activity and stability of platinum, gold, and nickel oxide nanoparticles-based ternary catalyst for formic acid electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 11955–11962 (2014).
- Jitianu, M., Kleisinger, R., Lopez, M. & Goia, D. V.** Preparation of carbon supported alloy PtCo nanoparticles for PEM fuel cells. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **10**, 67–74 (2007).
- Kang, Y. et al.** Shape-controlled synthesis of Pt nanocrystals: The role of metal carbonyls. *ACS Nano* **7**, 645–653 (2013).
- Kang, Y., Pyo, J. B., Ye, X., Gordon, T. R. & Murray, C. B.** Synthesis, Shape Control, and Methanol Electro-oxidation Properties of Pt–Zn Alloy and Pt₃Zn Intermetallic Nanocrystals. 5642–5647 (2012). doi:10.1021/nn301583g
- Marinelli, T.** A Study on the Selectivity in Acrolein Hydrogenation on Platinum Catalysts: A Model for Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *Journal of Catalysis* **156**, 51–59 (1995).
- Miura, A., Wang, H., Leonard, B. M., Abruña, H. D. & DiSalvo, F. J.** Synthesis of intermetallic PtZn nanoparticles by reaction of Pt nanoparticles with Zn vapor and their application as fuel cell catalysts. *Chem. Mater.* **21**, 2661–2667 (2009).
- Nafie A. Laurence.** Vibrational Optical Activity: Principles and Applications. First published: ISBN:9780470032480 7 July 2011
- Paulus, U. A. et al.** Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochim. Acta* **47**, 3787–3798 (2002).
- Silvestre-Albero, J., Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A. & Rodríguez-Reinoso, F.** Effect of the presence of chlorine in bimetallic PtZn/CeO₂ catalysts for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **304**, 159–167 (2006).
- Silvestre-Albero, J., Serrano-Ruiz, J. C., Sepúlveda-Escribano, A. & Rodríguez-Reinoso, F.** Modification of the catalytic behaviour of platinum by zinc in crotonaldehyde hydrogenation and iso-butane dehydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **292**, 244–251 (2005).
- Vij, V. et al.** Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. (2017). doi:10.1021/acscatal.7b01800 Solomon, E. I. & Stahl, S. S. Introduction: Oxygen Reduction and Activation in Catalysis. *Chem. Rev.* **118**, 2299–2301 (2018).

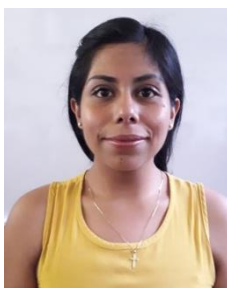
Watanabe, M. & Tsurumi, K. Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells. *J. ...* **141**, 6–15 (1994).

Wu, J. & Yang, H. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1848–57 (2013).

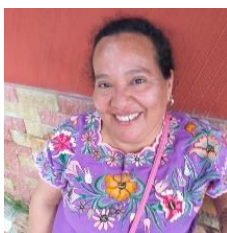
Xie, Y., Kang, C. & Anson, F. C. Calculation of cyclic voltammetric responses for the reductive formation of catalyst-substrate adducts on electrode surfaces. *J. Chem. Soc* **92**, 3917–3923 (1996).

Yanan Liu., C Rose-Petruck., GJ Diebold. X-ray spatial harmonic imaging of phase objects. *Optics letters* 36 (12), 2209-2211

Información de los autores.



Claudia Karina Zagal Padilla, graduada como Ingeniera en Energía en 2013 en la Universidad Politécnica del Estado de Guerrero (UEG), graduada como Maestra en Ingeniería en Energía en 2017 por el Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Actualmente estudiante de doctorado en el Instituto de Energía Renovables de la UNAM (IER-UNAM)



Minerva Gamboa Sánchez, graduada como Ingeniero Químico en 1992 por el Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez (ITTG), graduada como Maestra en Ingeniería Hidráulica en 1996 por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En 2009 obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Químicas en el Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV). Actualmente profesor - Investigador de la carrera de Ingeniería en tecnología Ambiental y de la Maestría en Energías Renovables de la Universidad Politécnica de Chiapas.



Mario Arturo Rivera Martínez, graduado Ingeniero Químico por la Universidad Autónoma de Estado de Morelos, Maestro en Energía Solar de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ph.D. En Ingeniería y Ciencia de Materiales, del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la UAEM, Posdoctorado, Centro Nacional de Investigación y desarrollo

Tecnológico (CENIDET), Diplomado en Educación basada en competencias, cuenta con más de 25 años de experiencia en investigación y desarrollo tecnológico, sus líneas de investigación son la energía solar foto térmica y fotovoltaica, así como el almacenamiento de energía. Actualmente es profesor investigador en la Universidad Politécnica del Estado de Guerrero, donde desarrolla investigación básica y aplicada en el área de energía renovable y tecnologías ambientales.



Orlando Hernández Cristóbal, graduado en la carrera de Física en la Facultad de Ciencias de la UNAM, graduado como Maestro en Ingeniería en Energía en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM (actualmente Instituto de Energías Renovables-IER). Doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (IIM-UNAM) efectuando su investigación doctoral en el Instituto de Física de la UNAM. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 1 y académico de tiempo completo en la ENES, Unidad Morelia.



Sergio Alberto Gamboa Sánchez, graduado como Ingeniero en Electrónica, egresado del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez Chiapas. Realizó estudios de maestría y doctorado en la UNAM en el área de Energía Solar y Ciencias Químicas. Es Investigador Nacional Nivel II del Sistema Nacional de Investigadores (SNI) y Evaluador Nacional de proyectos de investigación del CONACYT en materia de fuentes renovables de energía. Actualmente es Investigador Titular B, de Tiempo Completo, en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México, en Temixco, Morelos. Su principal línea de investigación es el desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento de las fuentes renovables en la generación y almacenamiento de energía. Ha publicado 62 artículos técnicos en revistas internacionales indizadas. Cuenta con 1650 citas a sus artículos publicados. Ha participado ponencias en congresos nacionales e internacionales. Ha impartido conferencias igualmente en México y el extranjero. Ha impartido 52 cursos formales a nivel licenciatura, maestría y doctorado. Ha dirigido 38 tesis entre licenciatura, maestría y doctorado. Ha participado en proyectos de investigación de ciencia básica y aplicada. Es coautor de tres libros, uno de divulgación y dos técnicos de difusión internacional en el área de celdas de combustible y de biocombustibles.