



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química

Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

**Síntesis y caracterización de catalizadores
nanoestructurados con bajo contenido de platino para
la electrooxidación de metanol y etanol en pilas de
combustible**

Vanina Comignani

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química

Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

**Síntesis y caracterización de catalizadores
nanoestructurados con bajo contenido de platino para
la electrooxidación de metanol y etanol en pilas de
combustible**

Vanina Comignani

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2018

Prefacio

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos necesarios para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para alcanzar otro título en esta Universidad u en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Abril de 2013 y Mayo de 2018, bajo la dirección de la Dra. Marta María Elena Duarte, profesora asociada dedicación exclusiva del Departamento de Ingeniería Química, y la codirección del Dr. Juan Manuel Sieben, investigador adjunto de CONICET–INIEC y docente del Departamento de Química.

Vanina Comignani



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....).

Agradecimientos

Quiero en primer lugar agradecer a mi directora Marta M.E. Duarte y mi codirector Juan Manuel Sieben por haberme abierto las puertas, por permitirme aprender y equivocarme; les agradezco por guiarme y ayudarme en las dificultades que se presentaron durante este camino.

A la Universidad Nacional del Sur (UNS), al Instituto de Ingeniería de Electroquímica y Corrosión (INIEC), a la Agencia Nacional de Promoción Científicas y Técnicas (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme cedido un espacio y ayudarme económicamente.

A todos los integrantes del INIEC les agradezco profundamente por su calidad humana, y porque ante problemas de índole experimental o personal me supieron ayudar y aconsejar. A mis compañeras de congresos (Melisa, Ana y Paula) por hacer esos viajes tan alegres y divertidos.

Agradezco especialmente a Andrea Álvarez, porque fuiste un gran soporte en los últimos cinco años; gracias por tu paciencia, escucharme y ayudarme siempre. A mi familia, a Pedro y a todos los que de alguna manera fueron parte de este camino.

Reconozco que sin ustedes nada hubiera sido igual.

Vanina Comignani

Resumen

Esta tesis se enfocó en el estudio del comportamiento de catalizadores soportados de base-Pt en la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido. Inicialmente se estudiaron partículas trimetálicas con nanoestructura tipo core-shell; para la síntesis se empleó un método de dos etapas: (i) obtención de partículas de cobre mediante reducción química, y (ii) posterior remplazo parcial de átomos de cobre por átomos de platino y rutenio. Mediante técnicas de caracterización fisicoquímica se comprobó que los catalizadores presentaron tamaño de partícula nanométrico y se dedujo que dichas partículas tenían un núcleo rico en cobre, rodeado por una corteza bimetalica PtRu rica en platino. Técnicas convencionales electroquímicas (VC y CA) mostraron que estos catalizadores presentan un comportamiento mejorado en comparación con un catalizador comercial PtRu/C. Las mejoras fueron atribuidas tanto al mecanismo bifuncional como a efectos electrónicos causados por la distorsión presente en la red cristalina del Pt. Además, se evaluó el efecto del sustrato carbonoso en el comportamiento de partículas trimetálicas con estructura pseudo core-shell. En este estudio, se emplearon negro de carbón, nanotubos de carbono y estos mismos materiales activados por tratamiento oxidativo. Por otro lado, se evaluó la posibilidad de utilizar biocarbones como soporte de las nanopartículas. Los resultados obtenidos son prometedores. Las técnicas de caracterización indicaron que la condición de los sustratos en ciertos casos favoreció la cantidad de sitios de anclaje, esto mejoró el proceso de nucleación lográndose partículas de menor tamaño, una distribución más homogénea y mejor dispersión.

Por último, se sintetizaron nanopartículas de Pt y PtRu sobre una mezcla de material carbonoso y óxido metálico mediante un proceso novedoso: síntesis de polioles asistido por microondas; la radiación de microondas tiene el rol de conseguir un calentamiento rápido y homogéneo. Los óxidos estudiados fueron NiO y Mn₃O₄. Se comprobó que la radiación de

microondas mejora notablemente la distribución de las nanopartículas sobre el material soporte y que además reduce el grado de aglomeración de las partículas sintetizadas, llevando a un mejor comportamiento electrocatalítico. Además, los ensayos electroquímicos mostraron que la incorporación de óxidos redujo el envenenamiento del catalizador por especies intermediarias posiblemente debido al aporte de grupos hidroxilados. Sin embargo, la cantidad de óxido debe ser la óptima, ya que un exceso de óxido metálico puede empeorar la conductividad eléctrica del soporte.

Abstract

The performance of supported Pt-based catalysts in the electrooxidation of methanol and ethanol in acid media was investigated in this work. Firstly, trimetallic particles with core-shell type nanostructure were studied; the synthesis consisted of a two-stage process: (i) obtaining copper particles by chemical reduction, and (ii) subsequent partial replacement of copper atoms by platinum and ruthenium atoms. Physicochemical techniques revealed nanosize particle and it was deduced that such nanoparticles were composed by a Cu-rich core surrounded by a Pt-rich Pt-Ru shell. Cyclic voltammetry and chronoamperometric measurements showed that as-synthesized core-shell materials exhibit superior catalytic activity compared to a commercial PtRu/C catalyst. This behavior can be associated both the bifunctional mechanism and the electronic effects caused by the distorted Pt crystal lattice. Secondly, the influence of carbon support on the behavior of trimetallic particles with pseudo core-shell structure was analyzed. In this study, carbon black, carbon nanotubes and these materials activated by oxidative treatment were used. On the other hand, the possibility of using biochar as a support for nanoparticles was evaluated. The results obtained are promising. Characterization techniques indicated that in certain cases the amount of anchorage sites was stimulated by the substrates condition, because of that the nucleation process was improved and particles with smaller size, more homogenous distribution and better dispersion were achieved.

Finally, Pt and PtRu nanoparticles were synthesized on a mix of carbonaceous material and metal oxide by an attractive process: microwave-assisted polyol process; fast and homogeneous warming of the reaction medium is achieved by the microwave radiation. The metal oxides studied were NiO and Mn₃O₄. It was found that the microwave radiation significantly improves nanoparticles distribution on the support material and also reduces the

agglomeration degree of the synthesized nanoparticles. The latter results lead to better electrocatalytic performance. Besides, the electrochemical experiments showed that the addition of oxide reduced catalyst poisoning by intermediary species probably due to the contribution of hydroxylated groups. However, the oxide content must be the optimal, since an excess of metal oxide can deteriorate the electrical conductivity of the support.

Objetivos

La presente tesis doctoral tiene como objetivos:

- Sintetizar catalizadores nanoestructurados de base-Pt con bajo contenido de los metales nobles (Pt, Ru) soportados sobre un sustrato carbonoso mediante el empleo de dos métodos de síntesis: a) reducción química seguida de remplazo galvánico y b) reducción asistida por calentamiento en microondas utilizando etilenglicol como solvente y reductor.
- Caracterizar mediante técnicas fisicoquímicas la morfología, tamaño de partícula, distribución y composición lograda.
- Caracterizar mediante técnicas electroquímicas el comportamiento y actividad catalítica de los catalizadores para la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido en un rango de temperatura entre 20 y 60 °C.
- Evaluar el efecto de la naturaleza del sustrato en la síntesis del catalizador y en las propiedades electrocatalíticas.
- Evaluar el efecto de la incorporación de un óxido metálico al sistema catalítico (NiO, Mn₃O₄).

El presente trabajo de Tesis Doctoral dio lugar al desarrollo de las siguientes publicaciones:

- ✓ “Manganese (II,III) oxide-activated carbon black supported PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation in acid medium”, V. Comignani, J.M. Sieben, , M. Brigante, M.M.E. Duarte. *ChemElectroChem*. ISSN: 2196-0216.
- ✓ “Influence of carbon support properties on the electrocatalytic activity of Cu-Ru@Pt nanoparticles for methanol and ethanol oxidation”, V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24785-24796. ISSN: 0360-3199.
- ✓ “Biochar from pyrolysis of cellulose: an alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol”, M.L. Nieva Lobos, J.M. Sieben, V. Comignani, M.M.E. Duarte, M.A. Volpe, E.L. Moyano, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 10695. ISSN: 0360-3199
- ✓ “Carbon supported Pt-NiO nanoparticles for ethanol electro-oxidation in acid media”, V. Comignani, J. M. Sieben, M. E. Brigante, M. M. E. Duarte. *Journal of Power Sources* 278 (2015) 119. ISSN: 0378-7753.
- ✓ “Synthesis and characterization of Cu core Pt-Ru shell nanoparticles for the electro-oxidation of alcohols”, J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8667. ISSN: 0360-3199.
- ✓ “Methanol and ethanol oxidation on carbon supported nanostructured Cu core Pt-Pd shell electrocatalysts synthesized via redox displacement”, J.M. Sieben, A.E. Alvarez, V. Comignani, M.M.E. Duarte. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 11547. ISSN: 0360-3199.

Índice general

Capítulo 1 – Introducción	1
1.1 Celdas de combustible. Principios de funcionamiento.....	3
1.2 Clasificación de las celdas de combustible	4
1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs).....	6
1.4 Reacciones ideales en los electrodos: proceso anódico y catódico.	9
1.5 Electrocatalizadores anódicos	14
1.5.1 Platino como el catalizador primordial	14
1.5.2 Electrooxidación de metanol: mecanismo de reacción sobre platino	15
1.5.3 Electrooxidación de etanol: mecanismo de reacción sobre platino	17
1.6 Desafíos de utilizar metanol y etanol como combustibles	20
1.6.1 Desventajas del metanol	20
1.6.2 Desventajas del etanol.....	21
1.7 Catalizadores de base-Pt soportados	22
1.7.1 Soporte carbonoso.....	22
1.7.2 Efecto de la composición.....	24
1.7.3 Efecto del tamaño de partícula.....	27
1.7.4 Efecto de la estructura.....	28
1.8 Referencias	31

Capítulo 2 – Detalles experimentales y caracterización	35
2.1 Sustratos carbonosos	37
2.1.1 Negro de carbón o negro de humo conductor (CG).....	37
2.1.2 Nanotubos de carbono (NT).....	38
2.1.3 Funcionalización de los materiales carbonosos	39
2.1.4 Biocarbones.....	40
2.2 Metodología de síntesis de los catalizadores de base-Pt	41
2.2.1 Síntesis en dos etapas utilizando reducción química y remplazo galvánico.....	41
2.2.2 Método de polioles asistido por microondas utilizando etilenglicol como solvente y reductor	43
2.2.3 Síntesis de los óxidos utilizados como co-catalizador del Pt.....	44
2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica	46
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	46
2.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	48
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido acoplada con una sonda de microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (SEM-EDX)	51
2.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	52
2.3.5 Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP- AES)	54
2.3.6 Conductividad eléctrica	55
2.3.7 Área superficial por método BET	56

2.4	Técnicas de caracterización electroquímica.....	58
2.4.1	Voltamperometría cíclica.....	59
2.4.2	Cronoamperometría	61
2.4.3	Remoción oxidativa de una monocapa de CO adsorbida a subpotencial (stripping de CO).....	62
2.4.4	Deposición de una monocapa de Cu a subpotencial (UPD de Cu).....	64
2.5	Instrumentación Electroquímica.....	66
2.6	Referencia.....	68
Capítulo 3 – Catalizadores nanoestructurados Cu@Pt-Ru tipo “core-shell” para la oxidación de metanol y etanol.....		71
3.1	Estado del arte	73
3.2	Detalles experimentales.....	74
3.3	Caracterización fisicoquímica	75
3.4	Caracterización electroquímica	81
3.5	Electrooxidación de metanol y etanol	82
3.5.1	Oxidación de metanol	83
3.5.2	Oxidación de etanol	86
3.6	Conclusiones	88
3.7	Referencias.....	89

Capítulo 4 – Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt.....	92
4.1 Estado del arte	94
4.2 Detalles experimentales.....	95
4.3 Caracterización fisicoquímica	96
4.3.1 Soporte Carbonoso.....	96
4.3.2 Catalizadores soportados	99
4.4 Electrooxidación de metanol y etanol	110
4.4.1 Estudios potenciodinámicos.....	110
4.4.2 Estudios potencioestáticos	114
4.5 Conclusiones parciales	118
4.6 Referencias	120
Capítulo 5 – Biocarbones: un soporte alternativo de catalizadores para la electrooxidación de metanol.....	123
5.1 Estado del arte	125
5.2 Detalles experimentales.....	126
5.3 Caracterización fisicoquímica	127
5.3.1 Soporte alternativo: biocarbones.....	127
5.3.1 Catalizadores soportados	128
5.4 Caracterización electroquímica	132
5.5 Electrooxidación de metanol	134

5.5.1	Estudios potenciodinámicos.....	134
5.5.2	Estudios potencioestáticos	135
5.6	Conclusiones parciales	140
5.7	Referencias	141
Capítulo 6 – Nanopartículas de Pt-NiO soportadas para la electrooxidación de etanol en medio ácido		145
6.1	Estado del arte	147
6.2	Detalles experimentales.....	148
6.3	Caracterización fisicoquímica	149
6.4	Caracterización electroquímica	153
6.5	Electrooxidación de etanol	156
6.5.1	Experimentos potenciodinámicos	156
6.5.2	Experimentos potencioestáticos.....	158
6.6	Conclusiones parciales	164
6.7	Referencias	165
Capítulo 7 – Nanopartículas de PtRu soportadas sobre (100-x)C.xMn₃O₄ para la electrooxidación de metanol.....		170
7.1	Estado del arte	172
7.2	Detalles experimentales.....	173
7.3	Caracterización fisicoquímica	174
7.4	Caracterización electroquímica	178

7.4.1	Área superficial electroquímicamente activa.....	181
7.5	Comportamiento electroquímico en la oxidación de metanol.....	183
7.5.1	Estudios potenciodinámicos.....	183
7.5.2	Estudios potencioestáticos.....	186
7.6	Conclusiones parciales.....	188
7.7	Referencias.....	189
Capítulo 8 – Conclusiones generales y perspectivas futuras.....		193
8.1	Conclusiones generales.....	194
8.2	Perspectivas futuras.....	196

Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1 – Clasificación de las celdas de combustible según diferentes características.6

Tabla 2 – Datos termodinámicos relacionados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes bajo condiciones estándar11

Capítulo 3

Tabla 1 – Cantidades nominales usada en la síntesis de catalizadores Pt-Ru@Cu75

Tabla 2 – Parámetros de caracterización de los catalizadores Cu@Pt-Ru y el catalizador comercial.....77

Tabla 3 – Efectividad de los electrodos en la conversión a CO₂.84

Capítulo 4

Tabla 1 – Características texturales, conductividad eléctrica y composición elemental superficial de los diferentes soportes carbonosos.97

Tabla 2 – Parámetros característicos de las partículas.....101

Tabla 3 – Energías de enlace y contenidos relativos de Pt, Ru y Cu de los catalizadores.....104

Tabla 4 – Carga de metal y ECSA de los diferentes catalizadores soportados sobre carbón.
.....110

Capítulo 5

Tabla 1 – Catalizadores Cu-Ru@Pt sintetizados sobre biocarbones.126

Tabla 2 – Propiedades fisicoquímicas de los biocarbones.....128

Tabla 3 – Composición y parámetros característicos de los catalizadores Cu-Ru@Pt129

Tabla 4 – Velocidad de envenenamiento (δ) y número de conversión (TON) para la reacción de oxidación de metanol con los electrodos PRC/BMC y PRC/BTC a diferentes potenciales...
.....138

Capítulo 6

Tabla 1 – Composición nominal de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C.148

Tabla 2 – Composición y parámetros característicos de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C.
.....152

Capítulo 7

Tabla 1 – Catalizadores sintetizados PtRu/(100-x)C.xMn₃O₄.174

Tabla 2 – Parámetros característicos de los catalizadores sintetizados PtRu/(100-x)C.xMn₃O₄.
.....175

Tabla 3 – Composición y área electroactiva de los catalizadores sintetizados.....178

Índice de figuras

Capítulo 1

Fig. 1 – Diferencias en la ruta de conversión de energía química a eléctrica.....	3
Fig. 2 – Representación simplificada del funcionamiento de una celda de combustible	4
Fig. 3 – Ensamble electrodo–membrana: componentes de una celda de combustible.	8
Fig. 4 – Esquema del ánodo con catalizador soportado que muestra la región trifásica de reacción donde coexisten el combustible (alcohol), la PEM y el catalizador.....	8
Fig. 5 – Curvas corriente vs. potencial del ánodo y del cátodo de una DMFC demostrando que los efectos de las pérdidas cinéticas y óhmicas reducen enormemente la eficiencia de la celda	13
Fig. 6 – Esquema representativo de los posibles caminos paralelos de reacción para la electrooxidación de a) metanol y b) etanol sobre un electrodo de Pt	16
Fig. 7 – Diversos diseños para optimizar los catalizadores nanoestructuras de base-Pt.....	30

Capítulo 2

Fig. 1 – Tipos básicos de nanotubos de carbono: nanotubos de pared única (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT)	39
Fig. 2 – Síntesis de nanocatalizadores Cu@Pt-Ru/C con estructura core-shell.....	42
Fig. 3 – Síntesis de catalizadores nanoestructurados soportados mediante método de polioles asistido por microondas con EG.	44
Fig. 4 – Reflexión de rayos X a partir de dos filas de átomos.	47

Fig. 5 – Efecto fotoelectrónico. E_b , E_b' y E_b'' representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores (E_v , E_v' y E_v'') representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.....49

Fig. 6 – Esquema de funcionamiento del microscopio SEM-EDX.52

Fig. 7 – Esquema de funcionamiento del microscopio TEM.....53

Fig. 8 – Esquema descriptivo de la técnica ICP-AES.....55

Fig. 9 – Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias.58

Fig. 10 – Representación de la disposición experimental para ensayos electroquímicos con potencial controlado.....59

Fig. 11 – Tipo de perturbación implementada durante la técnica de voltamperometría cíclica ..
.....60

Fig. 12 – Cronoamperometría: (a) forma de la curva potencial vs. tiempo, (b) respuesta corriente vs. tiempo.....62

Fig. 13 – Voltamperogramas cíclicos resultantes de la experiencia de stripping de CO.63

Fig. 14 – Voltamperogramas representativos para el cálculo de ECSA mediante UPD de Cu ..
.....65

Fig. 15 – Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada.67

Capítulo 3

Fig. 1 – Difractogramas XRD correspondientes a los catalizadores Cu@Pt-Ru/C y al catalizador comercial Pt-Ru/C.....76

Fig. 2 – Imágenes TEM correspondientes a los catalizadores con estructura core-shell: (a) Cu(1), (b) Cu(2), (c) Cu(3) y (d) Cu(4), y al catalizador comercial Pt-Ru/C (e).....79

Fig. 3 – Espectro EDX del catalizador Cu(4).	80
Fig. 4 – Voltamperogramas cíclicos estacionarios de los diferentes catalizadores soportados con estructura core-shell en 0,5 M H ₂ SO ₄ a temperatura ambiente y $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	82
Fig. 5 – Curvas voltamperométricas estabilizadas para los diferentes electrodos Cu@Pt-Ru/C y para el catalizador comercial Pt-Ru/C en (a) 1 M CH ₃ OH/0,5 M H ₂ SO ₄ y en (b) 1 M CH ₃ CH ₂ OH/0,5 M H ₂ SO ₄ . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	83
Fig. 6 – Comportamiento electrocatalítico en (a) 1 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ y (b) 1 M CH ₃ CH ₂ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . Los datos se tomaron de los experimentos cronoamperométricos para diferentes potenciales después de 15 min de reacción.	85
Capítulo 4	
Fig. 1 – Espectros XPS del nivel 1s del O para los diferentes soportes carbonosos.	99
Fig. 2 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas trimetálicas soportadas sobre los diferentes sustratos carbonosos. (a) PRC/CG. (b) PRC/CGA. (c) PRC/NT. (d) PRC/NTA.....	101
Fig. 3 – Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados sobre diferentes carbones.	103
Fig. 4 – Perfiles XPS de las regiones Pt 4f (a), Cu 2p (b), Ru 3d (c) y Ru 3p (d).	105
Fig. 5 – Stripping de CO: Curvas de VC de remoción de CO adsorbido sobre los electrodos preparados en 0,1 M H ₂ SO ₄ . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	108
Fig. 6 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados de los diferentes electrodos en (a) 1 M CH ₃ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ y (b) 1 M CH ₃ CH ₂ OH / 0,5 M H ₂ SO ₄ . Las flechas indican el sentido del barrido. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Densidad de corriente normalizada por unidad de masa.	111

Fig. 7 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados para los diferentes electrodos en (a) 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ y (b) 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄. Las flechas indican la dirección del barrido. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Las densidades de corriente están normalizadas por unidad de área superficial electroactiva.....113

Fig. 8 – Curvas cronoamperométricas a 0,4 V y 0,5 V de los electrodos preparados en (a,b) 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ y (c,d) 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄. Densidades de corriente normalizadas por masa.....115

Fig. 9 – Curvas cronoamperométricas a 0,4 V y 0,5 V de los electrodos preparados en (a,b) 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ y (c,d) 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄. Densidades de corriente normalizadas por área superficial electroactiva.117

Capítulo 5

Fig. 1 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de (a, b) PRC/BTC y (c, d) PRC/BMC.130

Fig. 2 – Perfiles de difracción de rayos X de las muestras PRC/BMC y PRC/BTC.131

Fig. 3 – Voltamperometría cíclica en 0,5 M H₂SO₄ de los electrodos PRC/BMC y PRC/BTC a temperatura ambiente. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$133

Fig. 4 – Voltamperometría cíclica en una solución 1 M CH₃OH/0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente para los catalizadores sintetizados. (a) Corriente normalizada por unidad de masa de Pt. (b) Corriente normalizada por unidad de área electroactiva. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$135

Fig. 5 – Resultados de ensayos potenciostáticos con los electrodos PRC/BTC y PRC/BMC en 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄. (a) Curvas cronoamperométricas a 0,4 V. (b) Actividad catalítica a diferentes potenciales normalizadas por unidad de masa de Pt y por unidad de área superficial electroactiva.136

Capítulo 6

- Fig. 1 – Difractogramas XRD de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C. La figura insertada muestra el patrón XRD de NiO puro.150
- Fig. 2– Espectros EDX de los catalizadores Pt-NiO soportados sobre carbón.....151
- Fig. 3 – Mapeo elemental EDX de los catalizadores Pt-NiO/C2.....151
- Fig. 4 – Imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula de los electrocatalizadores preparados (a) Pt/C, (b) Pt-NiO/C1 y (c) Pt-NiO/C2. (d) Imagen HRTEM del catalizador Pt-NiO/C2.....153
- Fig. 5 – (a) Voltamperogramas cíclicos de los diferentes catalizadores en una solución 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente y $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Curvas voltamperométricas correspondientes a la oxidación de CO electroadsorbido a subpotencial sobre los electrocatalizadores Pt/C, Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 en 0,1 M H₂SO₄ a 10 mV s^{-1}154
- Fig. 6 – (a) Voltamperogramas cíclicos estabilizados (ciclo 30°) de los diferentes electrodos en una solución 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente, la flecha indica la dirección del barrido. (b) Voltamperogramas de barrido lineal para la oxidación de etanol sobre el electrodo Pt-NiO/C2 a diferentes temperaturas. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$157
- Fig. 7 – Densidades de corriente para la oxidación de etanol (1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄) a diferentes potenciales y temperaturas (a) 0,3 V, (b) 0,4 V y (c) 0,5 V.159
- Fig. 8 – Gráficos de Arrhenius de la oxidación completa de etanol en una solución 1 M CH₃CH₂OH/ 0,5 M H₂SO₄ para (a) Pt/C, (b) Pt-NiO/C1 y (c) Pt-NiO/C2 a diferentes potenciales. (d) Energías de activación aparentes a diferentes potenciales. Los datos se tomaron de las corrientes en estado estacionario.160

Capítulo 7

- Fig. 1 – Difractogramas XRD de los catalizadores sintetizados M0, M10, M30 y M50. En el margen superior derecho se muestra el difractograma correspondiente a la muestra pura de Mn_3O_4 175
- Fig. 2 – Imagen TEM de las nanopartículas de óxido Mn_3O_4177
- Fig. 3 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores preparados.177
- Fig. 4 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados de los diferentes electrodos en 0,5 M H_2SO_4 a velocidad de barrido $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La imagen añadida muestra la región del pico asociado a la reducción de óxidos.....180
- Fig. 5 – Curvas voltamperométricas correspondientes a la oxidación de CO adsorbido a subpotencial en los diferentes electrodos. Ensayos realizados en una solución 0,1 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1}182
- Fig. 6 – Voltamperogramas cíclicos (ciclo 30°) normalizados por unidad masa de todos los electrodos en 1 M $\text{CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . La imagen insertada en el margen superior derecho muestra una ampliación de la región de potenciales comprendida entre 0,10 V y 0,50 V.184
- Fig. 7 – Respuesta cronoamperométrica de los catalizadores en una solución 1 M $\text{CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a (a) 0,4 V y (b) 0,5 V.186

Nomenclatura

Abreviaturas

A	Área superficial circular
AFC	Celda de combustible alcalina
a_{fcc}	Parámetro de red con estructura cúbica centrada en las caras
BMC	Biocarbón proveniente de celulosa microcristalina sin tratar
BTC	Biocarbón de celulosa microcristalina pre-tratada con solución acuosa de ácido fosfórico al 5 % p/p
C	Constante relacionada con la energía de adsorción
CA	Cronoamperometría
CE	Contraelectrodo
CG	Negro de carbón o negro de humo conductor
CGA	Negro de carbón pretratado por oxidación química
CSA	Área superficial máxima teórica
CV	Carbono vítreo
DAFC	Celda de combustible de alcohol directo
d_c	tamaño de cristalita
d_p	tamaño de partícula
DEFC	Celda de combustible de etanol directo
DEMS	Espectroscopia de masa diferencial electroquímica
DFAFCs	Celdas de ácido fórmico directo
DHFCs	Celdas de hidrógeno directo
dI/dt	Pendiente en la región lineal correspondiente al decaimiento de la corriente
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
E_{a,app}	Energía de activación aparente

E_{ánodo}	Potencial del ánodo
E_{celda}	Potencial de celda
E_{termo}	Potencial ideal predicho termodinámicamente
ECS	Electrodo de calomel saturado
ECSA	Área electroactiva por unidad de masa
EDX	Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X
EG	Etilenglicol
ER	Electrodo de referencia
ERH	Electrodo de referencia de hidrógeno
ET	Electrodo de trabajo
FTIR	Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
h_v	Energía de excitación
ICP-AES	Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo
I₀	Corriente al comienzo de la polarización
j	Densidad de corriente
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
M	Volumen molar del gas
MCFC	Celda de combustible de carbonatos fundidos
N_A	Número de Avogadro (6,022×10 ²³ átomos/mol)
NT	Nanotubos de carbono
NTA	Nanotubos de carbono pretratados por oxidación química
P	presión parcial del adsorbato
P₀	presión de saturación del N ₂ a 77 K
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFCs	Tipo membrana de intercambio protónico

Q_{CO}	Área integrada bajo el pico de oxidación de la monocapa de CO
Q_{UPD-Cu}	Carga involucrada en la disolución del cobre
R	Resistencia medida, h es el espesor de la pastilla y
S_{BET}	Área superficial calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TON	Número de conversión, ‘turnover’
V	Volumen de gas adsorbido en condiciones normales, 760 mmHg y 273,15 K
VC	Voltamperometría cíclica
V_m	Volumen de gas requerido para formar una monocapa
w_{Pt+Ru}	Masa de Pt y Ru sobre el electrode
We	Densidad de energía de la celda
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

Letras griegas

$\beta_{2\theta}$	Anchura a media altura del pico de difracción
δ	Envenenamiento
$\Delta G_{\text{ánodo}}$	Variación de la energía de Gibbs de la oxidación del alcohol en medio ácido
ΔG_{termo}	Variación de la energía de Gibbs de la combustión completa del alcohol en presencia de oxígeno
ΔH_{termo}	variación de entalpía de la combustión
ϵ_{rev}	Eficiencia de energía reversible
η_{act}	Pérdidas por activación
η_{ohm}	Pérdidas óhmicas
η_{conc}	Pérdidas concentración

$\% \eta$	Porcentaje de utilización de platino
λ	Longitud de onda de la radiación
ρ	Densidad
σ	Conductividad
τ	Tensión en la red cristalina
v	Velocidad de barrido
Ψ	Función de trabajo
Ω	Área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida en la monocapa

1 | Introducción

Capítulo 1

Introducción

Las fuentes de energía primaria para generar tanto energía estacionaria como energía móvil provienen de combustibles fósiles, entre los que se incluyen carbón, hidrocarburos líquidos (petróleo) e hidrocarburos gaseosos (gas natural). La disminución de estos recursos no renovables, el incremento de la demanda y el costo, junto con la incertidumbre del suministro constante de petróleo, promueven la búsqueda de nuevos sistemas alternativos para la generación de energía eléctrica. Adicionalmente, hay una mayor preocupación a nivel mundial acerca del aumento de las emisiones de gases que producen efecto invernadero y que contaminan el medio ambiente. En este contexto es donde la utilización de celdas de combustible como remplazo de las fuentes convencionales empieza a generar más interés a nivel mundial.

En este capítulo se presentan las características de las celdas de combustibles, los posibles tipos, las reacciones involucradas, y se da una descripción más detallada entorno a catalizadores anódicos. Por último, se discuten las propiedades que afectan el comportamiento de los electrocatalizadores (soporte carbonoso, composición, tamaño de partícula y estructura).

1.1 Celdas de combustible. Principios de funcionamiento

En los sistemas convencionales de generación de energía, la energía química contenida en un combustible, primero se transforma en energía térmica mediante un proceso de combustión directa, seguidamente se transforma en energía mecánica y finalmente, se genera energía eléctrica mediante el uso de un generador. La eficiencia de este proceso de transformación se encuentra limitado instintivamente por la segunda ley de la termodinámica (eficiencia de Carnot). Contrariamente, una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que puede convertir el cambio de energía libre de una reacción química directamente en energía eléctrica (Fig. 1) [1][2].

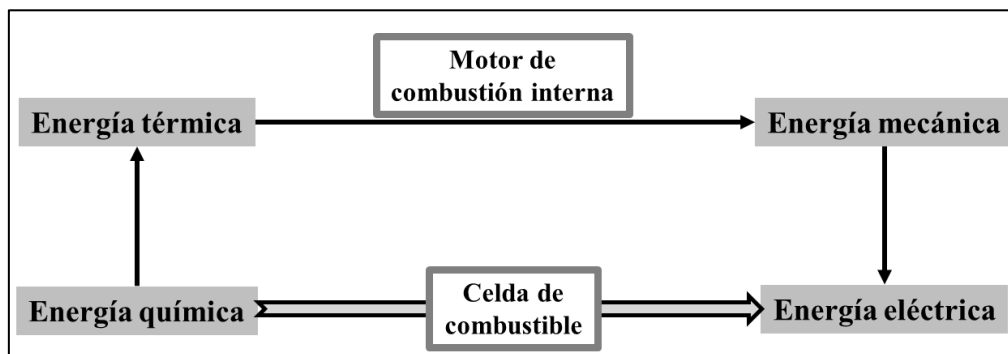


Fig. 1 – Diferencias en la ruta de conversión de energía química a eléctrica.

Una celda de combustible constituye un reactor electroquímico, el cual está compuesto por dos electrodos: el *ánodo* que es donde ocurre la oxidación del combustible y el *cátodo* en el cual se reduce el oxidante [3]. La Fig. 2 muestra de manera simplificada su funcionamiento. El ánodo y el cátodo están separados por un electrolito que evita el contacto directo entre ellos, y permite el transporte de especies iónicas. En forma general, el combustible pierde electrones en la superficie del ánodo y los electrones resultantes son conducidos a través de un circuito externo hasta alcanzar el cátodo, donde los electrones son

utilizados en la reacción de reducción del oxidante. De esta manera, se genera una corriente eléctrica a través del circuito externo y un transporte de iones a través del electrolito.

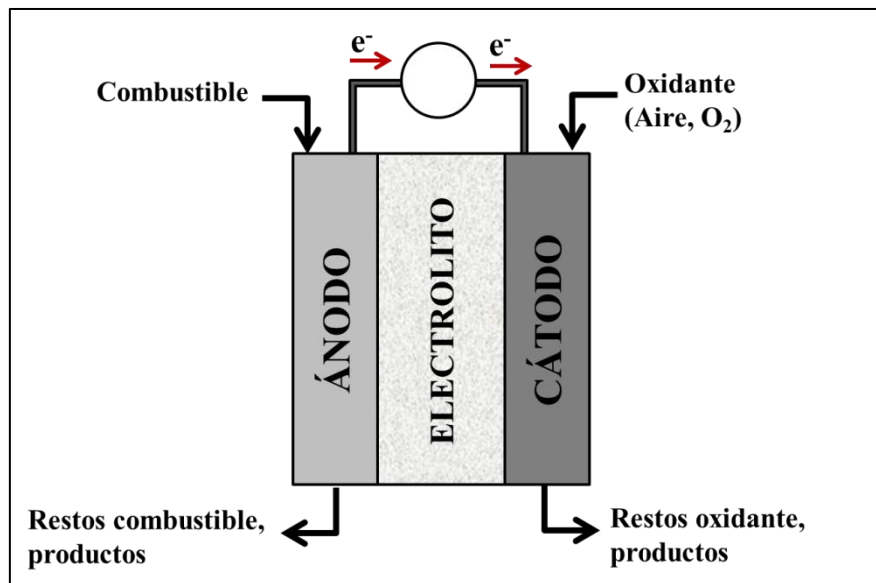


Fig. 2 – Representación simplificada del funcionamiento de una celda de combustible

1.2 Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible pueden tener múltiples configuraciones, pudiéndose clasificar principalmente de acuerdo a los reactivos empleados, el electrolito o el rango de temperatura de operación [4][5].

- Tipo de reactivo. Como combustible (agente reductor) puede usarse hidrógeno, metanol, monóxido de carbono, y otras sustancias orgánicas, incluso algunas sustancias inorgánicas como hidracina. Como agente oxidante se suele usar oxígeno puro, oxígeno contenido en aire, peróxido de hidrógeno y cloro.
- Tipo de electrolito. Las celdas que utilizan electrolito líquido se denominan alcalinas (generalmente con soluciones de KOH) o de electrolito ácido (con H_3PO_4). Por otra parte, también existen celdas con electrolitos sólidos

(polímeros conductores, óxidos, etc.) que reducen el daño corrosivo que podría causar la fuga de electrolito líquido sobre los materiales de la pila.

- Rango de temperatura. Se distinguen los sistemas que operan a baja temperatura, entre 120 a 150 °C, que incluyen las celdas con electrolito polimérico y alcalino. Las pilas que utilizan ácido fosfórico como electrolito operan a temperaturas intermedias, entre 150 a 250 °C y las de electrolitos sólidos funcionan principalmente a altas temperaturas (600–1000 °C). Trabajar a altas temperaturas es atractivo porque no requiere utilizar metales nobles como catalizadores, y se generan gases con alta energía térmica que pueden ser aprovechados en un sistema térmico integrado donde se gestionen adecuadamente las “energías residuales”.

En la Tabla 1 se describe de forma resumida las características de las diferentes celdas: alcalina (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido, (MCFC), de membrana de intercambio protónico (PEMFC), de óxido sólido (SOFC) y por último, la celda de combustible alimentada con alcoholes (DAFC).

Tabla 1 – Clasificación de las celdas de combustible según diferentes características [4].

Tipo de celda de combustible	Portador de carga	Tipo de electrolito	Temperatura de operación (°C)	Combustible
AFC	OH ⁻	Solución de hidróxidos (ej.: NaOH, KOH)	≈ 60–120	H ₂
PAFC	H ⁺	Ácido fosfórico	≈ 220	H ₂ puro
MCFC	CO ₃ ²⁻	Litio o carbonato de potasio	≈ 600–700	H ₂ , CO, CH ₄ y otros hidrocarburos
PEMFC	H ⁺	Polímero conductor (ej.: Nafion)	≈ 80	H ₂ puro
SOFC	O ²⁻	Óxido sólido (ej.: zirconia estabilizada con itrio)	≈ 700–1000	H ₂ , CO, CH ₄ y otros hidrocarburos
DAFC	H ⁺	Polímero sólido (ej.: Nafion®)	≈ 80	Metanol, etanol y otros alcoholes

1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs)

Las celdas de combustibles modernas emplean membranas ionoméricas de espesor submilimétrico que permiten el pasaje de un tipo de ion, y bloquean el pasaje de combustible y subproductos al otro electrodo. Por sus siglas en inglés, a las membranas de intercambio protónico se las suele mencionar como PEM y a las celdas de combustible que utilizan este tipo de electrolito se las designa como PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). Entre las PEMFCs se encuentran las celdas de hidrógeno directo (DHFCs), celdas de ácido fórmico directo (DFAFCs) y celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs). En particular, las celdas alimentadas con metanol y etanol se las refiere como DMFCs y DEFCs, respectivamente.

El ionómero más ampliamente utilizado es el denominado Nafion®, un politetrafluoroetileno persulfonatado desarrollado por DuPont, seguido por otros ionómeros de la familia de los compuestos poliaromáticos sulfonatos [6]. El Nafion® posee una cadena principal perfluorada altamente hidrófoba con varias cadenas laterales colgantes, cortas y flexibles, las cuales contienen grupos de ácido sulfónico fuertemente hidrofílicos. Esta estructura provoca que la membrana tenga una morfología compuesta por nanofases, mostrando excelentes propiedades térmicas, mecánicas y electroquímicas. La flexibilidad de la cadena lateral del Nafion permite la agregación de los sitios superácidos fluoroalquil sulfónicos en canales que conducen bien a los protones. Sin embargo, la conductividad protónica del Nafion® se reduce por encima de los 100 °C debido a las relajaciones morfológicas [7].

El núcleo de una celda de combustible de baja temperatura se conoce como ensamble electrodo–membrana (MEA: membrane electrode assembly), el cual comprende la membrana de intercambio protónico y ambos electrodos impregnados de catalizadores. La celda además cuenta con capas difusoras de gas acopladas a ambos lados del MEA y placas colectoras de corriente con campos de flujo. En la Fig. 3 se muestra un diseño típico. A mayor escala, las placas de flujo se duplican para formar placas bipolares, permitiendo que las celdas se coloquen en serie para lograr mayores voltajes [8].

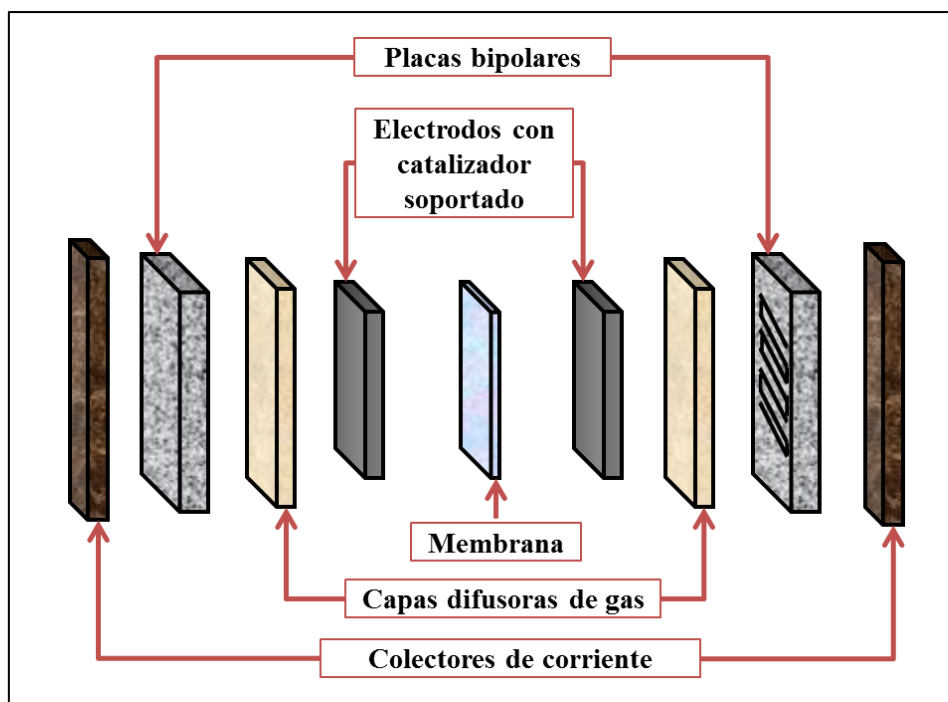


Fig. 3 – Ensamblaje electrodo–membrana: componentes de una celda de combustible [9].

Un problema de suma importancia es el control que se tiene sobre la unión de la fase reactante, el electrolito (PEM) y el electrocatalizador. Dicha unión ilustrada en la Fig. 4 se la conoce con el nombre de “región trifásica de reacción”. Una triple fase de reacción estable es crítica para un eficaz funcionamiento y una operación a largo plazo. Por lo tanto, la porosidad y la impregnación de la superficie del electrodo por el electrolito deben ajustarse adecuadamente para facilitar el acceso del reactante al catalizador [2][10].

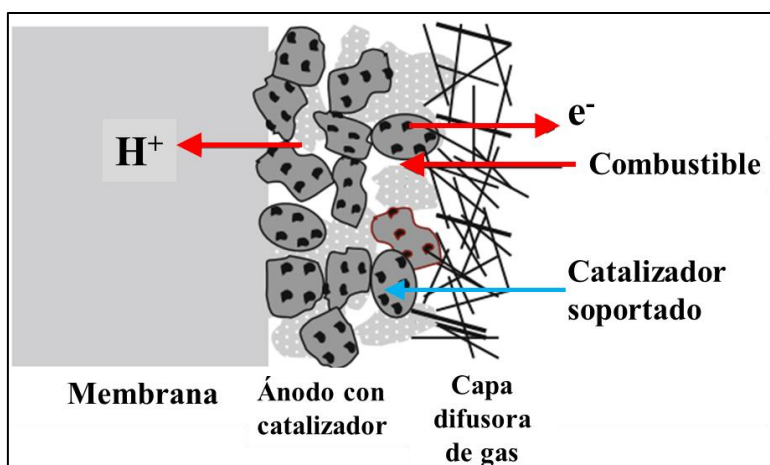
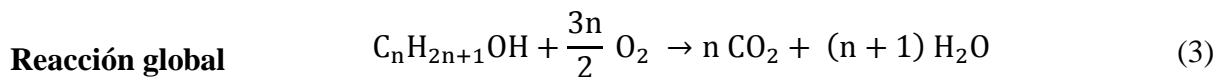
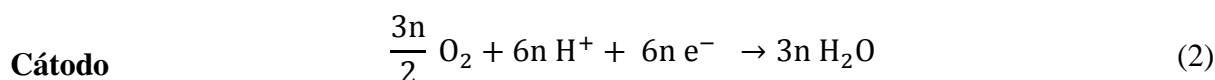
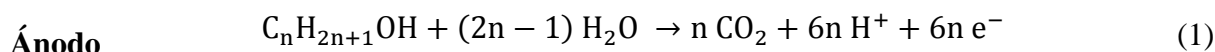


Fig. 4 – Esquema del ánodo con catalizador soportado que muestra la región trifásica de reacción donde coexisten el combustible (alcohol), la PEM y el catalizador [10].

En el caso de esta tesis, el estudio está dirigido en explorar catalizadores anódicos para celdas de combustible DMFC y DEFC. Por lo tanto, la situación analizada es la que se desarrolla durante la reacción de oxidación del alcohol sobre un catalizador de base-Pt.

1.4 Reacciones ideales en los electrodos: proceso anódico y catódico.

En una celda de combustible alimentada con alcoholes (DAFC) que utiliza un electrolito ácido se producen las siguientes semi-reacciones generales:



La ecuación (1) describe la reacción electroquímica entre el alcohol y el agua en el ánodo para producir dióxido de carbono (en el caso ideal), protones y electrones. En esta clase de celdas se recomienda utilizar electrolitos ácidos para favorecer la circulación del dióxido de carbono, ya que con el uso de electrolitos alcalinos se generan carbonatos insolubles que disminuyen la eficiencia energética de las celdas [1]. En las celdas PEMFCs, los protones migran a través de la membrana de electrolito polimérico hacia el cátodo, donde reaccionan con oxígeno (generalmente proveniente de aire) para producir agua, como muestra la reacción (2). Los electrones producidos en el ánodo circulan por el circuito externo donde se pueden aprovechar para producir trabajo útil. En la reacción global, ecuación (3), el alcohol y el oxígeno producen agua y dióxido de carbono (en el caso ideal). En un sistema

práctico, estas reacciones son promovidas mediante la incorporación de materiales electrocatalíticos de base-Pt en los electrodos.

Investigar electrodos para la oxidación de alcoholes es particularmente interesante debido a que este tipo de combustible tiene varias propiedades favorables, tales como una energía específica alta (4–9 kWh kg⁻¹ comparado a 33,3 kWh kg⁻¹ para la molécula de hidrógeno) y fácil manipulación (i.e., sencillo de almacenar y transportar usando la infraestructura existente). Además, algunos alcoholes como metanol, etanol y etilenglicol pueden obtenerse a partir de la biomasa. Por otro lado, son muy atractivos por varias ventajas: alta solubilidad en electrolitos acuosos, reactividad relativamente alta y baja toxicidad (excepto para el metanol). Se ha investigado la electrooxidación de diferentes alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, glicerol, propanol, butanol) y también otros compuestos relacionados (ácido fórmico, formaldehído, monóxido de carbono, etc.); en la Tabla 2 se listan las propiedades asociadas a la electrooxidación de algunos alcoholes. De acuerdo a estos datos, los potenciales de celda teóricos varían entre 1,0 y 1,2 V. Estos valores son muy similares al de la celda de combustible PEM alimentada con hidrógeno/oxígeno ($E^{\circ} = 1,23$ V). Asimismo, la energía específica de los alcoholes es muy parecida a la de la gasolina (10–11 kWh kg⁻¹), por eso estos compuestos son una buena alternativa a los hidrocarburos. Además, la eficiencia de energía reversible ϵ_{rev} es próxima a 1, mientras que la de la celda H₂/O₂ es 0,83 a 25 °C. A partir de estos datos, se puede notar que las moléculas orgánicas más prometedoras son las de metanol y etanol, lográndose los potenciales de celda y eficiencia energética reversible más altos bajo condiciones estándar [11].

Tabla 2 – Datos termodinámicos relacionados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes bajo condiciones estándar [11].

Combustible	$\Delta G^{\circ}_{\text{ánodo}}$ kJ mol ⁻¹	$E^{\circ}_{\text{ánodo}}$ V vs.ERH	$\Delta G^{\circ}_{\text{termo}}$ kJ mol ⁻¹	E°_{termo} V	W_e kWh kg ⁻¹	$\Delta H^{\circ}_{\text{termo}}$ kJ mol ⁻¹	ϵ_{rev}
CH ₃ OH	-9,3	0,016	-702	1,213	6,09	-726	0,967
C ₂ H ₅ OH	-97,3	0,084	-1325	1,145	8,00	-1367	0,969
C ₃ H ₇ OH	-171	0,098	-1963	1,131	9,09	-2027	0,968
n-C ₄ H ₉ OH	-409	0,177	-2436	1,052	9,14	-2676	0,910
CH ₂ OH-CH ₂ OH	-25,5	0,026	-1160,8	1,203	5,20	-1189	0,976
CH ₂ OH-CHOH -CH ₂ OH	1	-0,01	-1661,6	1,230	5,02	-1650	0,993

$\Delta G^{\circ}_{\text{ánodo}}$: variación de la energía de Gibbs de la oxidación del alcohol en medio ácido. $E^{\circ}_{\text{ánodo}}$: potencial del ánodo. $\Delta G^{\circ}_{\text{termo}}$: variación de la energía de Gibbs de la combustión completa del alcohol en presencia de oxígeno. E°_{termo} es el potencial ideal predicho termodinámicamente ($E^{\circ}_{\text{termo}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$) W_e : densidad de energía de la celda ($W_e = -\Delta G^{\circ}_{\text{termo}}/M$, donde M es el peso molecular) $\Delta H^{\circ}_{\text{termo}}$: variación de entalpía de la combustión a partir de datos termodinámicos. $\epsilon_{\text{rev}} = \Delta G^{\circ}_{\text{termo}} / \Delta H^{\circ}_{\text{termo}}$ (eficiencia de energía reversible).

De todas maneras, a pesar de existir una gran cantidad de publicaciones relacionadas con las DAFCs, aún existen diversos problemas electrocatalíticos a causa de la complejidad de los mecanismos de reacción implicados [11].

En el caso particular del metanol, en una situación ideal el metanol debería oxidarse espontáneamente cuando en el ánodo se alcanza un potencial de aproximadamente 0,016 V (vs. EEH). De igual manera, el oxígeno debería reducirse espontáneamente cuando el cátodo adopta un potencial por debajo de 1,23 V. Sin embargo, en la práctica, el potencial de la celda es menor que el ideal predicho termodinámicamente, debido a las pérdidas irreversibles que se generan una vez iniciado el flujo de corriente a través del circuito externo. Incluso cuando el potencial es medido a circuito abierto, se puede evidenciar esta pérdida de eficiencia [12].

Las disminuciones de potencial causadas por pérdidas irreversibles son también referidas como *polarizaciones de celda* o *sobrepotenciales de celda*. Los tres principales

factores que causan estas pérdidas irreversibles son: (i) pérdidas de activación causadas por la cinética de la reacción electroquímica en los electrodos, (ii) pérdidas óhmicas ocasionadas por las resistencias eléctricas al flujo de iones y electrones, y (iii) pérdidas por concentración o transferencia de masa debido a la escasez de reactantes en los sitios de reacción activos del electrodo y/o por sobreacumulación de agua que evita que los reactantes alcancen los sitios de reacción. Además, existen otras pérdidas, no menos importantes, como las ocasionadas por el pasaje de combustible y oxidante a través de la membrana (“crossover”), y las provocadas por posibles cortocircuitos en la celda [4]. Teniendo en cuenta la presencia de estas pérdidas, el potencial real de celda puede ser escrito como sigue:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{termo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} - \eta_{\text{otras}} \quad (4)$$

donde E_{celda} es el potencial de celda, E_{termo} es el potencial ideal predicho termodinámicamente ($E_{\text{termo}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$) y, η_{act} , η_{ohm} y η_{conc} representan las pérdidas por activación, óhmicas y concentración, respectivamente.

El comportamiento real de un sistema DMFC se esquematiza en la Fig. 5. Se puede observar como en la práctica se requiere un potencial mucho más positivo en el ánodo y un potencial más negativo en el cátodo para poder acelerar las reacciones y lograr una velocidad razonable.

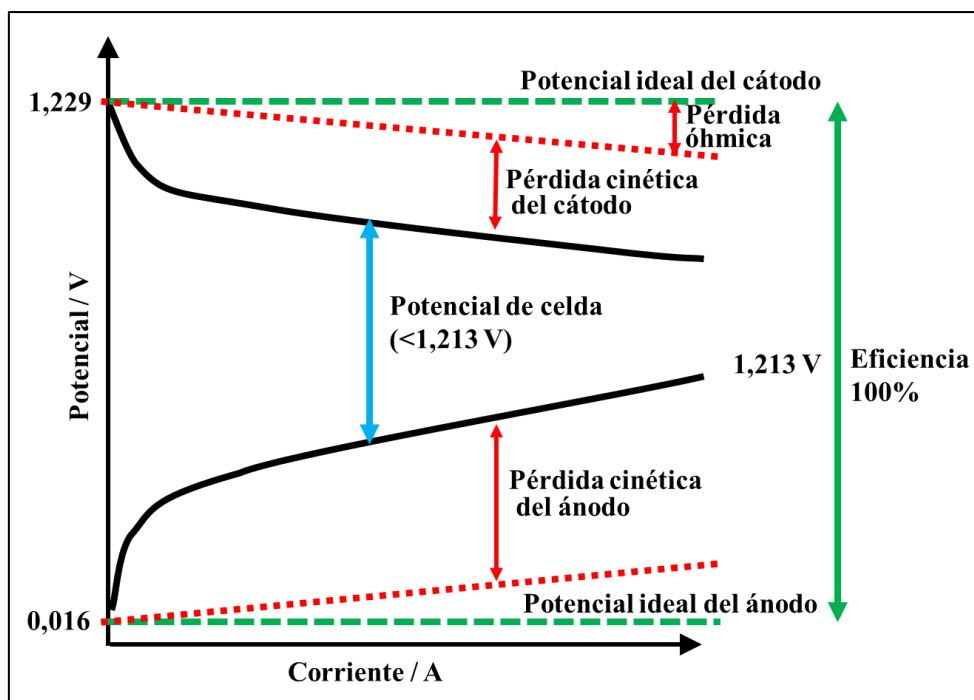


Fig. 5 – Curvas corriente vs. potencial del ánodo y del cátodo de una DMFC demostrando que los efectos de las pérdidas cinéticas y óhmicas reducen enormemente la eficiencia de la celda [1].

Las reacciones que ocurren tanto en el ánodo como en el cátodo, requieren la transferencia simultánea de varios electrones, lo cual es improbable. Por ende, las reacciones ocurren en varias etapas, transfiriéndose un electrón por vez. En la mayoría de los casos, hay una etapa más lenta y en la que determina la velocidad global de la reacción. Además, pueden existir varios caminos de reacción, uno de los cuales puede ser más eficiente a los fines buscados.

En este sentido es donde interviene la electrocatálisis. El grado de influencia de un electrodo en las velocidades de reacción difiere para cada reacción electroquímica. Como la oxidación de sustancias orgánicas procede a través de caminos de reacción paralelos, se busca un electrocatalizador que influencie selectivamente aquellos caminos que generan mayor rendimiento [5].

1.5 Electrocatalizadores anódicos

Las reacciones electroquímicas pueden ocurrir en varios pasos que involucren la adsorción o quimisorción de reactivos, intermediarios o productos. En general, los procesos de adsorción son determinantes en la velocidad global que alcanzan los procesos electroquímicos. Además de la concentración superficial, otros factores que pueden modificar la velocidad de reacción son la orientación de las especies sobre la superficie y sus enlaces con especies vecinas. Por lo tanto, un análisis de los fenómenos electrocatalíticos debe considerar las propiedades de adsorción del catalizador.

Los catalizadores metálicos son los más comúnmente utilizados y su actividad catalítica está relacionada con su posición en la tabla periódica, la cual depende de su estructura electrónica. La actividad catalítica más alta se encuentra en los metales de transición o metales-d (es decir, metales constituidos por átomos con configuración electrónica del orbital d parcialmente lleno de electrones). Los metales que se incluyen en esta categoría son los del subgrupo IVB a VIII B de la tabla periódica, principalmente los metales del grupo del platino, hierro, vanadio, molibdeno y manganeso. La actividad catalítica de los metales-sp (metales de los subgrupos IB, IIB, IIIA y IVA) es mucho menor; tal distinción entre metales de transición activos y metales de no-transición es condicional y algo ambigua [5].

1.5.1 Platino como el catalizador primordial

Debido a su estabilidad en contacto con la mayoría de las soluciones, tanto fuertemente ácidas como fuertemente alcalinas, el platino es uno de los metales más usados como electrocatalizador para la oxidación de moléculas orgánicas, entre ellas los alcoholes.

Además, mantiene sus propiedades en un amplio rango de potenciales. Todo esto hace que sea muy utilizado en celdas de combustible a pesar de su alto costo.

En su rol como catalizador, el platino es muy activo para la ruptura del enlace C–H y para la adsorción disociativa de los alcoholes; sin embargo, es poco activo para la ruptura del enlace C–C en etanol y alcoholes de cadena más larga. Usualmente durante la oxidación de alcoholes, se forman intermediarios como CO o –CO y –CHO que quedan fuertemente adsorbidos sobre la superficie catalítica de Pt, con lo cual se bloquean los sitios activos y el material queda “envenenado” por estas especies intermediarias. Por lo tanto, cuando se trata de oxidar etanol, la oxidación a CO₂ es más dificultosa que la del metanol. Además, las reacciones proceden a potenciales en los cuales el CO y otros subproductos quedan quimisorbidos y no se oxidan, lo cual resulta en un incremento del sobrepotencial y consecuentemente, en una importante pérdida de eficiencia [13].

1.5.2 Electrooxidación de metanol: mecanismo de reacción sobre platino

Los posibles mecanismos de reacción de la electrooxidación de metanol y etanol sobre platino se han estudiado desde los años 60 [14][15][16]; se sabe que son complejos y ocurren por vías de reacción paralelas (Fig. 6). Mediante métodos de espectroscopia, como espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopia de masa diferencial electroquímica (DEMS), entre otros, se han podido identificar diferentes productos e intermediarios de reacción [17].

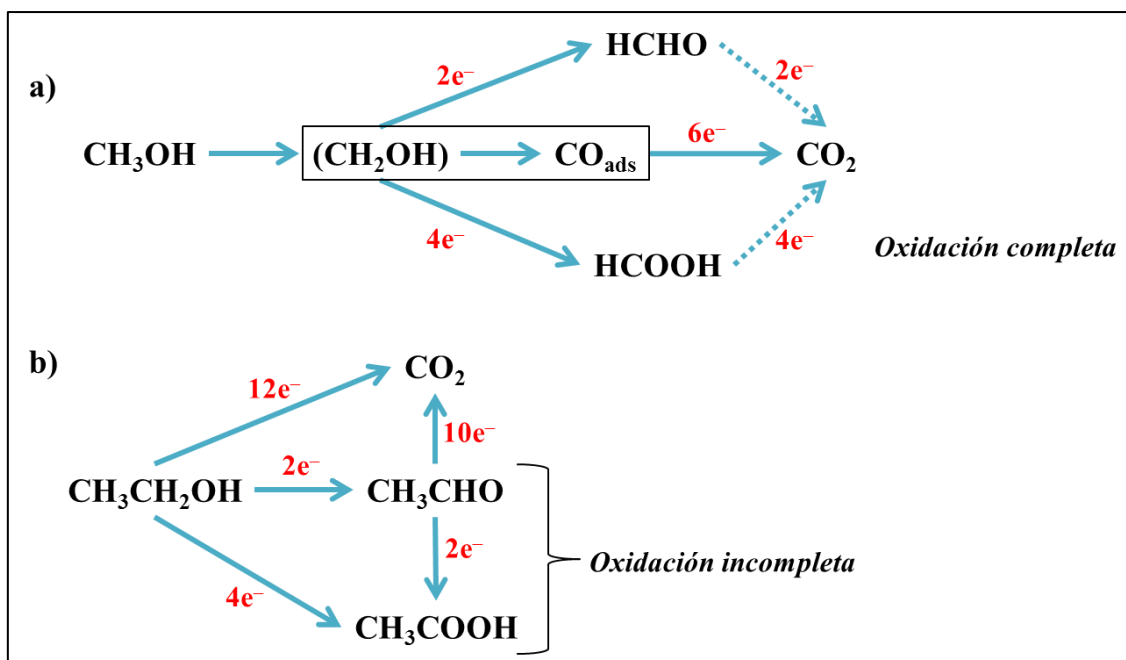
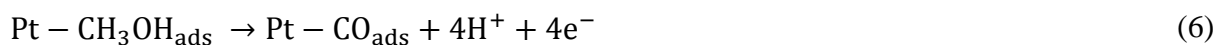


Fig. 6 – Esquema representativo de los posibles caminos paralelos de reacción para la electrooxidación de a) metanol y b) etanol sobre un electrodo de Pt [17].

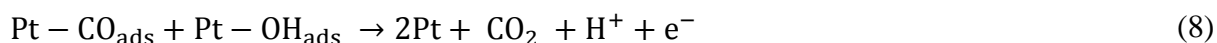
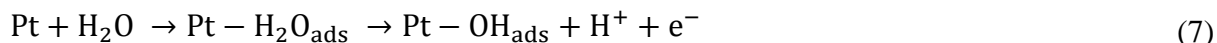
Como se mencionó anteriormente, el potencial de oxidación teórico del metanol (0,02 V) es menor al del hidrógeno (0,0 V), y en principio puede ser un combustible eficiente a bajas temperaturas. Sin embargo, para que se lleve a cabo la reacción se deben cumplir ciertas condiciones.

- 1) Se cree que la primera etapa de la electrooxidación es la **adsorción** (5) de la molécula de metanol, la cual requiere varios lugares vecinos en la superficie, seguida por reacciones de **deshidrogenación** (6) catalizadas por Pt.



Como el metanol es incapaz de desplazar los átomos de H adsorbidos, la adsorción solo puede comenzar a potenciales donde suficientes sitios de Pt se encuentran libres de H, es decir, a un potencial por encima de 0,3 V vs. ERH para un electrodo policristalino.

- 2) La segunda etapa comúnmente aceptada comprende la oxidación de CO adsorbido (CO_{ads}). La misma requiere la participación de especies oxigenadas formadas a partir de la **adsorción disociativa de agua** (7). Por último, las dos especies adsorbidas reaccionan (8) en un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) [10].



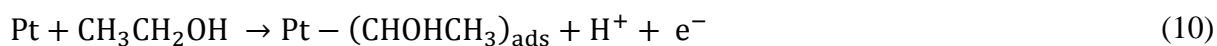
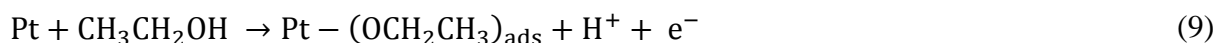
Sobre un electrodo de platino, se consigue una fuerte interacción de agua con la superficie catalítica a potenciales superiores a 0,4/0,45 V vs. ERH. Por lo tanto, la oxidación de metanol sobre un catalizador de Pt no puede ocurrir por debajo de 0,45 V. Además, la capa de adsorbato no muestra buena reactividad hasta 0,7 V, es decir, la oxidación sobre platino puro ocurre a potenciales con escaso interés tecnológico [18].

1.5.3 Electrooxidación de etanol: mecanismo de reacción sobre platino

En el afán de identificar los principales intermediarios y productos de la reacción de electrooxidación de etanol, todas las investigaciones coinciden en que la reacción es más lenta y significativamente más compleja que la reacción de oxidación de metanol. La oxidación de etanol se produce a través de múltiples pasos que involucran especies adsorbidas como acetil ($-\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$) y monóxido de carbono (CO_{ads}), y lleva a una variedad de productos de oxidación, por ejemplo, acetaldehído (CH_3CHO), ácido acético (CH_3COOH), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4), y en menor cantidad, acetato de etilo, etano, etilenglicol, ácido fórmico y otros. De hecho, la mayoría de los productos de la oxidación de etanol sobre electrodos de Pt son acetaldehído y ácido acético, en vez de dióxido de carbono, haciendo que la oxidación incompleta de etanol sea el principal problema de las DEFC. Principalmente, la dificultad de oxidar al etanol de manera completa a CO_2 se encuentra en la

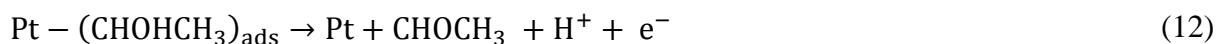
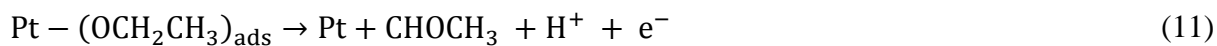
ruptura del enlace C–C, ya que bloquea la superficie oxidante y el enlace sp^2 es menos susceptible a reaccionar [19][20].

El mecanismo de la reacción de oxidación de etanol sobre ánodos de base-Pt se ha estudiado por diferentes métodos [10]. La vía de reacción en medio ácido involucra inicialmente la adsorción de etanol por medio de un O_{ads} o C_{ads} . Estas reacciones disociativas llevan a la formación de acetaldehído:



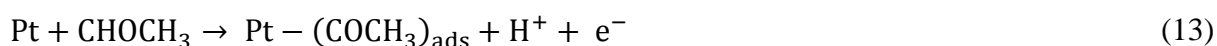
Se ha reportado la formación de acetaldehído a potenciales menores a 0,6 V vs. ERH. También ácido acético se puede formar como intermediario de esta reacción:

$$E < 0,6 \text{ V vs. ERH}$$



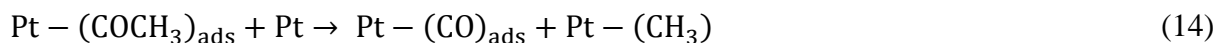
El siguiente paso es la formación de la especie Pt-COCH₃ de acuerdo a la siguiente reacción:

$$E < 0,4 \text{ V vs. ERH}$$



Estudios llevados a cabo por Lamy et al. muestran que el CO se adsorbe sobre Pt a potenciales menores que 0,3 V vs. ERH [21], mientras que Iwasita et al. encontraron trazas de CH₄ a potenciales menores a 0,4 V vs. ERH [22].

$$E > 0,3 \text{ V vs. ERH}$$

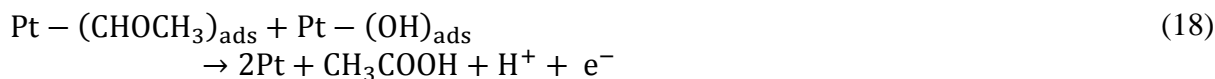
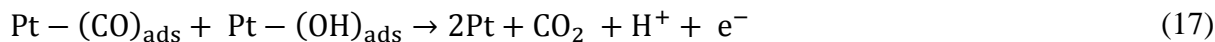


$$E < 0,4 \text{ V vs. ERH}$$



Por otro lado, Lamy et al. reportaron que a un potencial relativamente alto (0,6 V vs. ERH) ocurre la adsorción disociativa de las moléculas de agua sobre Pt, formando especies –OH (16) que además son capaces de oxidar los residuos alcohólicos. En este paso, varias reacciones suceden, incluyendo la oxidación de CO y acetaldehído:

$$E > 0,6 \text{ V vs. ERH}$$



La adsorción disociativa del etanol ocurre a potenciales más bajos sobre catalizadores binarios, tales como PtSn/C o PtRu/C, que sobre ánodos Pt/C. Esto se debe a que a potenciales menores se forman especies hidroxilo sobre sitios del metal utilizado como cocatalizador, lo cual favorece la oxidación de los adsorbatos que bloquean sitios activos del catalizador. El mecanismo anteriormente descrito se conoce como mecanismo bifuncional [10][20].

1.6 Desafíos de utilizar metanol y etanol como combustibles

Contrariamente a las celdas de combustible alimentadas con H_2 , las DAFCs no dependen de un proceso de generación del hidrógeno, como electrolizar agua o reformar gas natural. El almacenamiento y la distribución de hidrógeno requieren de una infraestructura completamente nueva, o modificar las existentes para poder ser considerado como combustible en sistemas de transporte. En este sentido, el hidrógeno tiene una gran barrera para insertarse en el mercado comercial, y alcoholes como metanol y etanol resultan más factibles para cumplir el rol de combustible en pilas de combustible de baja temperatura [23].

1.6.1 Desventajas del metanol

Indiscutiblemente el hidrogeno posee un contenido de energía específica por unidad de masa más elevado que el metanol. Sin embargo, debido a que el hidrógeno posee menor densidad, los alcoholes almacenan densidades de energía varias veces superiores a las del H_2 comprimido estándar (por ejemplo, 1 L de metanol y etanol equivalen energéticamente a 4,4 y 5,8 L, respectivamente, de gas de hidrógeno comprimido a 350 atm) [24]. Por lo tanto, el contenido de energía por unidad de masa de metanol resulta tres veces superior en comparación con el hidrógeno, ya que se necesitan dispositivos más grandes y pesados para almacenar al gas. De todas maneras, utilizando DMFCs también existen ciertas dificultades que deben resolverse:

- La velocidad de la reacción electroquímica es relativamente baja.
- Como a la celda de combustible se introduce metanol en solución acuosa, existe gran cantidad de agua que debe ser eliminada de alguna forma.
- El producto gaseoso de la reacción, CO_2 , necesita ser eliminado.

- Con la intención de acelerar las reacciones en los electrodos, se suele aumentar la temperatura pero solo será posible trabajando bajo alta presión, ya que la temperatura de ebullición del metanol es alrededor de 65 °C.
- El pasaje de metanol a través de la membrana conlleva a posibles daños y pérdida de eficiencia.
- Como el metanol es tóxico se deben tener ciertos cuidados con el escape de metanol y sus vapores en todas las etapas que involucra poner en marcha una celda de combustible alimentada con metanol [5].

1.6.2 Desventajas del etanol

Entre los alcoholes, el metanol es el más usado debido a su elevada densidad energética y cinética de electrooxidación relativamente alta. Sin embargo, tiene ciertas desventajas; es fácilmente inflamable, muy volátil (punto de ebullición 65 °C) y extremadamente tóxico, lo que lleva a problemas ambientales debido a su gran miscibilidad con el agua. Además, no es un alcohol por completo renovable, ya que es comúnmente producido a partir de hidrocarburos gaseosos o gas de síntesis (i.e., $H_2 + CO$) provenientes de la oxidación parcial de hidrocarburos de mayor peso molecular. En este marco, el etanol resulta ser una alternativa interesante debido a que puede ser fácilmente elaborado mediante fermentación de biomasa, incluso materia prima agrícola, y además es mucho menos tóxico. Desde un punto de vista operativo, otra ventaja que posee el etanol es que tiene menor difusividad en membranas poliméricas que el metanol. Como la cinética de la electrooxidación de etanol es lenta, una menor difusividad también conlleva a que el cátodo no se ve afectado [20].

Los inconvenientes de la utilización de etanol se encuentran en el mecanismo de reacción. La electrooxidación de etanol involucra 12 electrones intercambiados por molécula y la activación de la ruptura del enlace C–C es relativamente dificultosa a temperaturas moderadas (50 – 90 °C). Por lo cual, para mejorar la cinética de oxidación de etanol se requiere el desarrollo de electrocatalizadores capaces de romper el enlace C–C a bajas temperaturas y oxidar CO adsorbido a menores potenciales, i.e. disminuir el sobrepotencial de oxidación [25][26]. La permeación de etanol desde el ánodo al cátodo también significa un problema en DEFCs, porque ocasiona una electrooxidación “parasitaria” en el cátodo. Los efectos negativos del crossover de etanol incluyen despolarización del cátodo, envenenamiento del catalizador del cátodo por el etanol y sus intermediarios y reducción de la utilización de dicho combustible. Este fenómeno causa una disminución global de la eficiencia del sistema, siendo más acentuado este fenómeno a bajas densidades de corriente y altas concentraciones del alcohol [20].

1.7 Catalizadores de base-Pt soportados

La actividad catalítica de un electrodo está afectada no solo por la naturaleza del metal que lo compone sino también por parámetros tales como composición, estructura, morfología y tamaño de partícula. Además, el sustrato que soporta las partículas catalíticas puede modificar las propiedades del catalizador (i.e., interacción catalizador-soporte).

1.7.1 Soporte carbonoso

La utilización de catalizadores en forma de partículas soportadas sobre un sustrato es una alternativa más atractiva que la utilización de catalizadores compuestos completamente por Pt (no soportados). Los catalizadores soportados sobre sustratos de alta área superficial

muestran mayor actividad catalítica específica, debido a que una apropiada dispersión de partículas metálicas hace que un menor contenido del metal precioso sea adecuado para la operación de las celdas de combustible [27].

En la actualidad, materiales como el negro de carbón son los soportes más comúnmente en celdas de combustible, ya que presentan varias ventajas: (1) los catalizadores soportados sobre ellos tienen una estabilidad relativa mucho más grande en términos de aglomeración de partículas del catalizador en comparación con los catalizadores no soportados durante el funcionamiento de la celda, (2) la buena conductividad eléctrica del soporte carbonoso permite una transferencia electrónica desde los sitios catalíticos hacia el soporte, los colectores y el circuito externo, y (3) la pequeña dimensión de las partículas de catalizador (nanoescala) dispersadas sobre el soporte de carbón maximiza el área de contacto entre el catalizador y los reactivos.

Las propiedades físicas y químicas dependen del tipo de material carbonoso, y asu vez influyen sobre las propiedades de los catalizadores metálicos soportados, pudiendo afectar el tamaño de partícula, la morfología, la distribución de tamaños, el grado de aleación, la estabilidad y la dispersión. Incluso, como el catalizador está unido al soporte, existe un efecto de interacción por el cual el material soporte puede modificar el carácter electrónico de las partículas catalíticas. Los materiales carbonosos presentan grupos oxigenados en su superficie, y la interacción metal–soporte involucra transferencia de electrones entre el metal y estos átomos de oxígeno. Esta interacción puede resultar beneficiosa aumentando la actividad de los sitios catalíticos y originando mayor número de sitios activos [27]. En consecuencia, un aspecto que muy estudiado es la optimización de la química superficial con el propósito de mejorar esta interacción. Generalmente, se utilizan tratamientos oxidativos para crear grupos funcionales. Sin embargo, la funcionalización del soporte tiene dos efectos contrapuestos. Por un lado, los grupos funcionales mejoran la dispersión y la estabilidad del

catalizador y evitan la aglomeración de partículas. Por otro lado, un alto grado de oxidación del material soporte puede deteriorar su conductividad [28].

La estabilidad del material soporte es una característica de suma importancia, por ende la resistencia a la corrosión se convierte en un factor esencial en el momento de elegir un buen soporte catalítico. Debido a la presencia de oxígeno, el soporte puede sufrir corrosión, llevando a que se degrade y en un corto período de tiempo se pierde significativa cantidad de carbono. Lo anterior representa un problema potencial en las celdas de combustible. Afortunadamente, en el caso de las PEMFC que operan a temperaturas debajo de 100 °C, el ambiente de funcionamiento de la celda no se considera perjudicial para la estabilidad del sustrato [27].

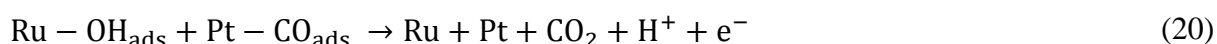
En resumen, con el objetivo de mejorar el rendimiento del catalizador, deben realizarse ciertas consideraciones previas respecto a las propiedades del soporte: área específica, porosidad, morfología, grupos funcionales presentes en la superficie, conductividad electrónica, resistencia a la corrosión, entre otras.

1.7.2 Efecto de la composición

Como bien se explicó en la Sección 1.5.1, el platino es el metal primordial para la electrooxidación de alcoholes, pero es susceptible a envenenarse con especies intermediarias de reacción disminuyendo su efectividad. Partiendo de esta problemática, se ha invertido mucho esfuerzo en mejorar el rendimiento del catalizador y disminuir su costo mediante la fabricación de aleaciones de base-Pt con un segundo metal, o incluso un tercer metal, como componente de la aleación [9]. Generalmente, el platino aleado con un segundo metal puede mejorar su actividad catalítica a través de los siguientes efectos: (1) **efecto bifuncional**, donde el segundo componente provee reactantes necesarios para liberar los sitios ocupados

(OH_{ads}); (2) **efecto ligando** (electrónico), en el cual el segundo componente altera las propiedades electrónicas de metal catalíticamente activo para afectar la adsorción/desorción de los reactivos/intermediarios/”contaminantes”; y (3) **efecto de ensamblado** (morfológico), en el cual la disolución del componente activo (Pt) con el metal catalíticamente inerte cambia la distribución de los sitios activos, por lo cual se generan diferentes caminos de reacción [29].

El modelo bifuncional fue presentado por primera vez en la electrocatálisis por Watanabe y Motoo [30], quienes investigaron la oxidación de CO a CO₂ sobre una superficie de Pt modificada mediante la electrodeposición de Ru. El rol del Ru es suministrar grupos OH adsorbidos, proveniente de la reacción de adsorción disociativa de agua (19), para lograr la oxidación de especies orgánicas que se encuentran adsorbidas en sitios de Pt cercanos (20). La atracción del rutenio reside en que la especie OH_{ads} se genera a potenciales 0,2–0,3 V menores que sobre la superficie de platino puro. Sin embargo, la dificultad es encontrar una composición óptima de co-catalizador que lleve a que la proporción y los tipos de moléculas adsorbidas sobre la aleación sean los que maximicen la actividad catalítica del electrocatalizador hacia la oxidación del alcohol. Por ejemplo, la adsorción de moléculas como CO y HCOOH es igual de sencilla sobre sitios Ru–Ru, Pt–Pt y Pt–Ru, y la composición óptima de Ru es 50 % at. Para metanol, la situación difiere, ya que la adsorción de la molécula ocurre en pasos consecutivos, siendo entre 20 y 25 % at. la composición óptima de Ru en el sistema PtRu [31].



Aunque es indiscutible la existencia del mecanismo bifuncional, muchas investigaciones se enfocan en develar cuanto aporta en el rendimiento global de los

catalizadores y la importancia de que también se consideren la participación de efectos electrónicos o estéricos. El efecto electrónico se origina por las interacciones que se dan entre la banda-d incompleta de los sitios superficiales metálicos con los orbitales moleculares de los reactivos y productos. La incorporación de otro metal como el Ru modifica la estructura electrónica de los átomos vecinos de Pt, y por ende afecta la superficie electrocatalítica (efecto ligando). Estos cambios en la estructura electrónica tienen muchas repercusiones, por ejemplo, la deshidrogenación del alcohol va a ocurrir a potencial diferente, al igual que la adsorción de CO y también existirán modificaciones en la intensidad de la adsorción de las demás moléculas sobre la superficie catalítica.

En general, se acepta que predomina el mecanismo bifuncional sobre el efecto ligando [32]. Algunos autores determinaron que al depositar Ru sobre Pt, el efecto ligando contribuye un 20 % a la oxidación de CO y el 80% restante de la mejora se debe al mecanismo bifuncional [33][34]. En la literatura, se mencionan varios metales que contribuyen a mejorar el comportamiento electrocatalítico de Pt puro: Ru, Co, Sn, Bi, Mo, Pd, Cu, Ni, etc. ([9] y referencias citadas).

La complejidad de los estudios se intensifica cuando el combustible es un alcohol con mayor peso molecular, como el etanol, ya que los electrocatalizadores deben activar no solo la deshidrogenación, sino también la ruptura de enlaces tipo C-C [35]. Para estos casos, varios grupos de investigación desarrollaron estudios teóricos con el objetivo de orientar posibles combinaciones, estructuras y composiciones que aumenten la reactividad. Por ejemplo, Nørskov y coautores presentaron bases de datos con la intención de proponer diferentes combinaciones metálicas interesantes para ser investigadas experimentalmente. Entre los metales que proponen para generar aleaciones catalíticamente interesantes se encuentran Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au [36][37][38].

Por último, cabe mencionar que los óxidos metálicos también se han tenido en cuenta en las investigaciones, comprobándose que pueden incrementar la actividad catalítica y estabilidad de los electrocatalizadores [9]. Además, la incorporación de estos materiales reducen considerablemente la cantidad del metal noble y promueven la oxidación de CO adsorbido. Algunos óxidos que resultaron de gran interés son MnO_2 , RuO_2 , CeO_2 , MoO_2 , IrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , etc. [9][39][40].

1.7.3 Efecto del tamaño de partícula

Para comparar la efectividad de sistemas catalíticos generalmente se utiliza el valor de actividad másica, definida como la corriente normalizada por la cantidad de metal noble a un potencial específico. Para disminuir la cantidad de platino de los electrodos de una PEMFC es necesario incrementar la actividad másica, y esto se logra incrementando la superficie expuesta de catalizador, es decir, disminuyendo el tamaño de partícula. Por esta razón, los materiales nanométricos de base-Pt se han mostrado como más activos electroquímicamente (considerando actividad catalítica normalizada por masa) que los catalizadores conformados exclusivamente por Pt ('bulk'). Sin embargo, muchos estudios han informado que no siempre se cumple que a menor tamaño de partícula mayor actividad [41]. Por ejemplo, Bergamaski et al. [42], estudiaron los efectos del tamaño de partícula en la electrooxidación de metanol sobre catalizadores Pt/C y hallaron un rango de tamaño de partículas óptimo de 3 a 10 nm, fuera de este rango la eficiencia disminuye debido a razones morfológicas e intensidad de energía de enlaces entre Pt y especies oxigenadas.

La tendencia entre la actividad y el tamaño de partícula no está completamente comprendida. Para poder explicarla se recurre a razones relacionadas con efectos cuánticos en el tamaño, sensibilidad estructural que es dependiente de la geometría superficial, estado

electrónico del catalizador, interacción metal-soporte, entre otros [43]. Investigaciones llevadas a cabo tanto por Park et al. [44] como por Arenz et al. [45] revelan la importancia de los defectos superficiales para explicar los comportamientos observados a diferentes tamaños de partículas. Por un lado, Park et al. enuncian que la electrooxidación de metanol hacia CO₂ se ve impedida por la disminución de defectos tipo terraza cuando las nanopartículas son menores a 4 nm. Aunque Arenz et al. también resaltan este motivo, ellos determinaron que una disminución del tamaño de partícula aumenta la oxofilicidad, por ende las reacciones de oxidación de CO y especies intermediarias deberían ser más activas a menor tamaño de partícula. No obstante, otros autores observaron una actividad reducida de Pt/C para la electrooxidación de metanol ante tamaños de partículas menores a 5 nm, y lo atribuyen al incremento de las fuerzas de enlace Pt–CO y Pt–OH [46][47].

Por último, es importante mencionar por qué la interacción metal–soporte puede ser de cierta manera responsable del cambio de actividad. Cuando las partículas de Pt son más pequeñas existe una fracción más alta de átomos en contacto con el soporte carbonoso, por consiguiente mejora la transferencia de carga entre el soporte de carbono y partículas de Pt y probablemente modifica la actividad catalítica [48][41].

1.7.4 Efecto de la estructura

Los materiales anisotrópicos son aquellos que exhiben diferentes funcionalidades espaciales y de propiedades a lo largo de las dimensiones. La síntesis de nanoestructuras anisotrópicas permite que a escala nanométrica los materiales posean más propiedades y en mayor proporción que las disponibles al trabajar en macroescala. De acuerdo a los factores termodinámicos y cinéticos del método de síntesis empleado se pueden producir nanopartículas de metales nobles con diferentes formas, por ejemplo alambres, varillas,

cubos, octaedros, pirámides [43]. Fabricar distintas formas produce que ciertos arreglos geométricos de los átomos superficiales se destaquen en dicha nanoestructura, y eso mismo conlleva a que se exhiban diversas propiedades catalíticas. Por ejemplo, los nanodiscos de Pt poseen un dominio de orden bidimensional (111) sobre la superficie y una alta densidad de sitios de borde de escalón con orientaciones (110) y (100), dichas características mostraron ser altamente activas hacia las reacciones de oxidación de CO y metanol [12].

Como se mencionó anteriormente, las reacciones de oxidación de alcoholes son transformaciones que involucran múltiples pasos de adsorción por lo que resultan sensibles a la orientación de la superficie metálica. Se ha observado que la superficie Pt (111) tiene la menor actividad y potencial de inicio para la oxidación de metanol, pero la mayor tolerancia al envenenamiento por CO en comparación con los planos cristalinos (100) y (110). Para la oxidación de etanol también se ha observado que el Pt (111) responde como el más activo entre los tres planos fundamentales [11][17]. Las correspondencias entre estructura superficial y actividad se deben principalmente al porcentaje de átomos existentes sobre bordes y esquinas. Si las nanoestructuras de las partículas de Pt pueden ser controladas para optimizar la relación de los planos expuestos, la actividad catalítica de las nanopartículas puede ser incrementada y por lo tanto, se podría minimizar la carga de platino del sistema [43].

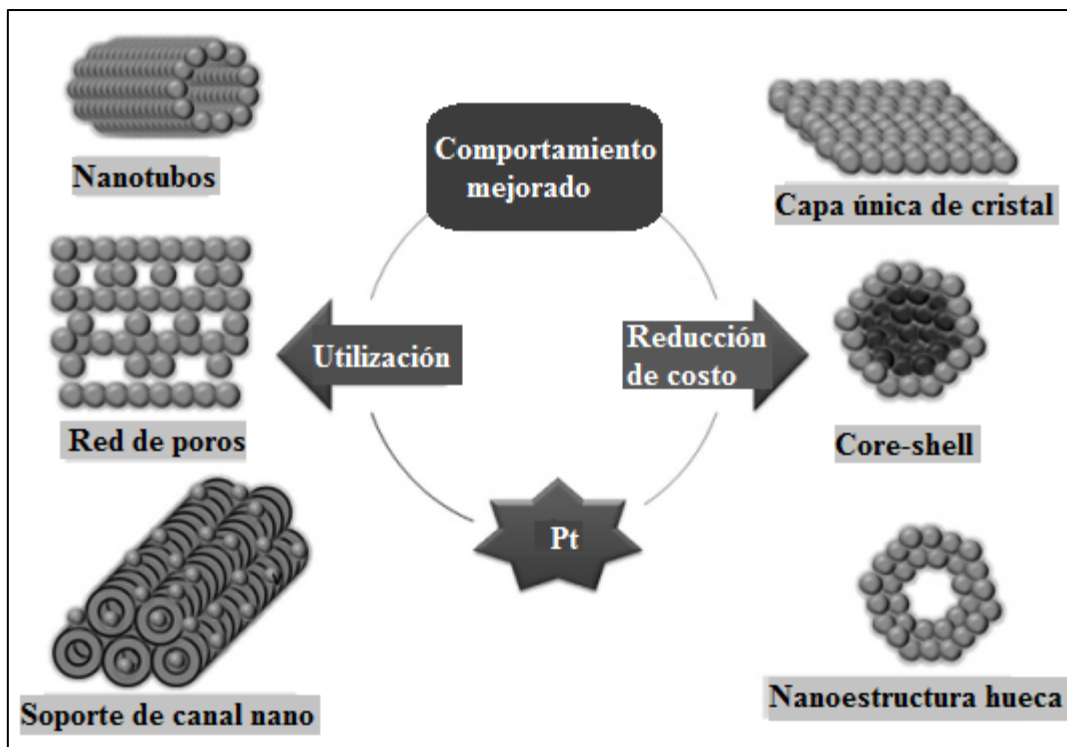


Fig. 7 – Diversos diseños para optimizar los catalizadores nanoestructuras de base-Pt [7].

En la Fig. 7 se muestran distintas estrategias para reducir los costos de fabricación e incrementar la eficiencia de utilización de tal manera de alcanzar una actividad catalítica más alta. Por un lado, el uso de platino puede ser mejorado si se utiliza morfología nanotubular, estructuras porosas o materiales de soporte nanoestructurados con nanocanales [49][50]. Por otro lado, para efectivizar el costo de los electrocatalizadores se debería reducir la cantidad de Pt sin comprometer su actividad catalítica, por ejemplo mediante el uso de una capa única de cristal, nanoestructuras huecas de Pt o también a través de ensambles tipo core-shell [7]. El diseño de electrocatalizadores tipo core-shell ofrece un diseño de catalizador más provechoso, porque muestra un camino prometedor para el remplazo de metales nobles costosos como el platino. Las investigaciones han evidenciado que tales estructuras además de incrementar la actividad catalítica hasta cuatro veces, lograron buena resistencia a la disolución bajo las condiciones de operación [51][52]. Los catalizadores core-shell generalmente están compuestos de un material que forma un núcleo, rodeado por una capa

muy delgada de otro material, siendo este último normalmente el metal más activo. Por ejemplo, un núcleo menos costoso hace posible reducir la cantidad de platino en el exterior de nanopartículas [12]. Este tipo de estructura provoca un efecto sinérgico sobre las propiedades electroquímicas, ya que el núcleo modifica la tensión en la red cristalina. Además, la combinación con otros metales puede favorecer el mecanismo bifuncional, el efecto ligando e incluso, cambios en el empaquetamiento atómico de la superficie. Se han reportado que estos cambios aumentan la electronegatividad y la fuerza de adsorción de especies, tales como oxígeno e hidróxidos, y por ende la electrooxidación de moléculas carbonosas se ve facilitada [53].

1.8 Referencias

- [1] M.F. Hogarth, G.A. Hards, *Platinum Metals Review* 40 (1996) 150.
- [2] B. Viswanathan, *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. Elsevier, Amsterdam (2017).
- [3] Z. Qi, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. CRC Press, Boca Raton (2014).
- [4] S.T. Revankar, P. Majumdar, *Fuel cells: principles, design, and analysis*. CRC press, Boca Ratón (2014).
- [5] V. S. Bagotsky, *Fuel cells: problems and solutions*. John Wiley & Sons, Hoboken (2012).
- [6] A. Wieckowski, J.K. Nørskov (eds.), *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis*. John Wiley & Sons, Hoboken (2010).
- [7] H. Liu, J Zhang (eds.), *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells From Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [8] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 61.

- [9] Y. Wang (ed.), *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cell*. Pan Stanford Publishing, Singapore (2017).
- [10] H.R. Corti, E.R. Gonzalez, E. R. (eds.), *Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications*. Springer, Dordrecht (2013).
- [11] Z. X. Liang, T. S. Zhao, *Catalysts for Alcohol-Fuelled Direct Oxidation Fuel Cells*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2012).
- [12] D.Y. Leung, J. Xuan (eds.), *Micro & nano-engineering of fuel cells*. CRC Press, Leiden (2015).
- [13] P. J. Kulesza, I. S. Pieta, I. A. Rutkowska, A. Wadas, et al., *Electrochimica Acta* 110 (2013) 474.
- [14] M. Breiter, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 14 (1967) 407.
- [15] W. Vielstich, *Chemie Ingenieur Technik*, 35 (1963) 362.
- [16] V.S. Bagotsky, Y.B. Vasilyev, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 869.
- [17] M. Shao (ed.), *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach*. Springer, London (2013).
- [18] T. Iwasita, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3663.
- [19] B. Hoyos, *El Mecanismo de la Electro-oxidación de Metanol y Etanol: una revisión bibliográfica*, DYNA 69-137 (2002) 10.
- [20] J. Sanchez-Monreal, P.A. García-Salaberri, M. Vera, *Journal of Power Sources* 363 (2017) 341.
- [21] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563-1 (2004) 81.
- [22] T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochimica Acta* 39-4 (1994) 531.
- [23] K.M. McGrath, G.K. Surya Prakash y G.A. Olah, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 10-7 (2004) 1063.

- [24] T. Uda, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) A261.
- [25] P.B. Balbuena, V. R. Subramanian (eds.), *Theory and Experiment in Electrocatalysis*, Springer (2010).
- [26] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, et al., *Applied Catalysis B: Environmentak* 46 (2003) 273.
- [27] E. Antolini, *Applied Catalysis: Environmental* 88 (2009) 1.
- [28] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner a, M.J. Lázaro, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 144.
- [29] J. Zhang (ed.), *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer, London (2008).
- [30] M. Watanabe, S. Motoo, *Journal Electroanalytical Chemistry* 60-3 (1975) 275.
- [31] S. Wasmus, A. Küver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461 (1999) 14.
- [32] J.S. Spendelow, P.K. Babu, A. Wieckowski, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9 (2005) 37.
- [33] C. Lu, R.I. Masel, *Journal Physical Chemistry B* 105 (2001) 9793.
- [34] C. Lu, C. Rice C, R.I. Masel, P.K. Babu, P. Waszczuk, H.S. Kim, et al., *Journal Physical Chemistry B* 106 (2002) 9581.
- [35] U.B. Demirci, Review, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 11.
- [36] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *Journal of Molecular Catalysis. A* 115 (1997) 421.
- [37] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Advances in Catalysis* 45 (2000) 71.
- [38] J. Greeley, J.K. Nørskov, M.Maurikakis, *Annual Review of Physical Chemistry* 53 (2002) 319.
- [39] K. Lasch, L. Jorissen, J. Garche, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 225.

- [40] G. Ranga Rao, P. Justin, S.K. Meher, *Catalysis Surveys from Asia* 15 (2011) 221.
- [41] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 298.
- [42] K. Bergamaski, A.L.N. Pinheiro, E. Teixeira-Neto y F.C. Nart, *Journal Physical Chemistry B* 110 (2006) 19271.
- [43] S.E.H. Murph, S.M. Serkiz, E.B. Fox, H. Colon-Mercado, L. Sexton, M. Siegfried, *Fluorine-Related Nanoscience with Energy Applications*, Capítulo 8. En: D.J. Nelson y C.N. Brammer (eds.). American Chemical Society, Washington DC (2011).
- [44] S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver, *Langmuir* 18 (2002) 5792.
- [45] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Journal American Chemical Society* 127 (2005) 6819.
- [46] N. Muthuswamy, J.L. Gomez de la Fuente, P. Ochal, R. Giri, S. Raaen, S. Sunde, M. Rønning, D. Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3803.
- [47] J. Perez, V.A. Paganin, E. Antolini, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 654 (2011) 108.
- [48] L.S. Park, K.W. Park, J.H. Choi, C.R. Park, Y.E. Sung, *Carbon* 45 (2007) 28.
- [49] C. Zhang, A. Zhu, R. Huang, Q. Zhang, Q. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8246.
- [50] K.R. Deepthi, T. Imai, Y. Xu, A. Dakshanamoorthy, G.V. Ramesh, H. Abe, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17 (2017) 2991.
- [51] Y-N Wu, S-J Liao, Z-X Liang, L-J Yang, R-F Wang, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 805.
- [52] R. Wang, H. Li, H. Feng, H. Wang, Z. Lei, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 839.
- [53] T-Y Chen, T-J Mark Luo, Y-W Yang, Y-C Wei, et al., *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16969.

2 | Detalles experimentales y caracterización

Capítulo 2

Detalles experimentales y caracterización

En este capítulo se describe la preparación y caracterización de los electrocatalizadores soportados que fueron empleados durante el desarrollo de esta tesis. Inicialmente, se detallan los sustratos carbonosos y los procedimientos de síntesis de los catalizadores de base platino. A continuación, se presentan las técnicas de caracterización tanto fisicoquímicas como electroquímicas empleadas para conocer las propiedades de cada sistema catalítico sintetizado: morfología, tamaño y distribución de partícula, composición, área superficial electroactiva, entre otros. Por último, se describe la instrumentación electroquímica requerida para realizar el análisis del comportamiento electrocatalítico de las muestras sintetizadas.

2.1 Sustratos carbonosos

Se encuentra bien documentado en la literatura que los catalizadores soportados presentan en general actividad catalítica y estabilidad superior con respecto a los catalizadores no soportados [1][2]. Para conseguir propiedades electroquímicas mejoradas es necesario que las partículas metálicas tengan tamaños nanométricos y se encuentren homogéneamente distribuidas sobre la superficie de un material soporte adecuado. En general, como material soporte de las partículas metálicas se emplean diferentes tipos de materiales carbonosos debido a su estabilidad química tanto en medio ácido como en medio alcalino, buena conductividad eléctrica y alta área superficial específica.

A modo de guía, un soporte ideal para electrocatalizadores debe ofrecer las siguientes propiedades: (i) buena conductividad eléctrica, (ii) adecuada interacción catalizador–soporte para lograr procesos de transferencia de carga efectivos, (iii) elevada área superficial específica, (iv) estructura mesoporosa que permita el mayor contacto posible entre las nanopartículas catalíticas y los reactivos y (v) buena resistencia a la corrosión. La elección del soporte va a determinar en cierta medida el comportamiento, la actividad y la duración del catalizador, así como también la relación costo–eficiencia y el rendimiento global de la celda de combustible [3].

2.1.1 Negro de carbón o negro de humo conductor (CG)

Los materiales llamados habitualmente como negro de carbón o negro de humo son los más utilizados como soportes de catalizadores de base-Pt en muchos estudios y aplicaciones comerciales. Comúnmente, provienen de la pirólisis de hidrocarburos como el gas natural, o residuos de petróleo provenientes de su procesamiento. De acuerdo al proceso y fuente de extracción, se lograrán variaciones en la morfología y distribución de tamaño de

partícula. En general, estos carbones consisten en partículas semiesféricas con un diámetro promedio de menos de 50 nm. Las partículas pueden unirse y formar agregados de partículas con estructuras policristalinas, de agrupaciones 3D no discretas y diámetros de alrededor de 250 nm. Cada partícula está compuesta por varias capas “turboestráticas” espaciadas 0,35–0,38 nm. Entre lo más interesante de estos carbones se encuentra su bajo costo y disponibilidad en el mercado, por ende ayudan a disminuir el costo global de las celdas de combustible [3].

En el trabajo de tesis se utilizó el negro de carbón denominado Vulcan XC-72R, fabricado por Cabot Corporation. Este material, ofrece una gran área superficial BET, aproximadamente $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y posee un diámetro de partícula promedio de 40 nm [4].

2.1.2 Nanotubos de carbono (NT)

Dentro de la familia de los materiales carbonosos nanoestructurados se encuentran los nanotubos de carbono que despertaron gran interés durante los últimos 35 años debido a que presentan grandes áreas superficiales específicas y propiedades eléctricas y estructurales mejoradas con respecto a los soportes carbonosos tradicionales. Además, presentan mayor resistencia a la corrosión en comparación con el negro de carbón [5][6]. De acuerdo a su estructura los nanotubos de carbono pueden clasificarse básicamente en dos tipos (Fig. 1): nanotubos de carbono de pared única (SWCNT: single-walled carbon nanotubes) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT: multiwalled carbon nanotubes).

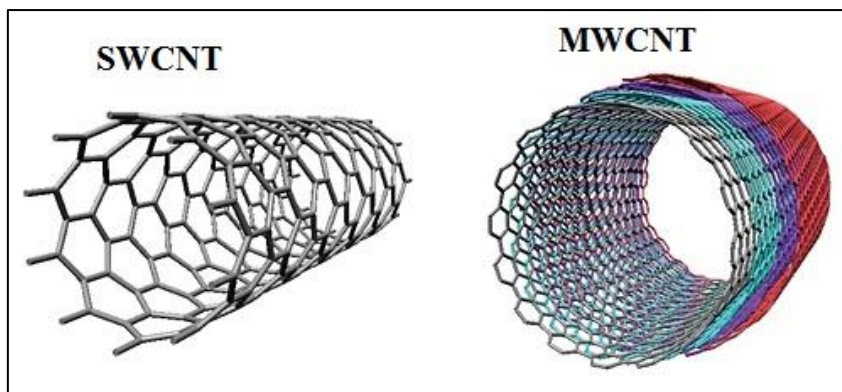


Fig. 1 – Tipos básicos de nanotubos de carbono: nanotubos de pared única (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT) [7].

En esta tesis se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple suministrados por Aldrich, con un contenido de carbón del 98%, un diámetro exterior de aproximadamente 10 nm, una longitud entre 3 y 6 μm y un área superficial específica de $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [4].

2.1.3 Funcionalización de los materiales carbonosos

La generación de grupos funcionales en la superficie del material carbonoso permite modificar las propiedades físicas y químicas superficiales del material, produciendo mejoras en propiedades, tales como la hidrofiliidad, adsorción y capacidad de intercambio iónico [8][9][10]. Los grupos funcionales que se incorporen en la superficie dependerán de la naturaleza del sustrato y de la técnica empleada para la funcionalización.

Los sustratos carbonosos anteriormente descritos, denominados CG y NT, se sometieron a una activación por oxidación química. Este tratamiento consistió en colocar 1 g del sustrato en 300 mL de solución 5 M HNO_3 y luego llevar la mezcla a 60 °C. A continuación, se agitó y se mantuvo en estas condiciones durante 3 h. Cumplido dicho período de tiempo, se filtró y el material resultante se lavó reiteradamente con agua.

En la siguiente etapa del tratamiento, se colocó el sólido en una solución NaOH de pH = 14 y se dejó durante 1,3 h para que se impregne bien el sólido con esta solución. Por último, se filtró, lavó y dejó secar en horno a 50 °C. Para lograr un buen lavado del sólido, este se enjuagó reiteradas veces con agua bidestilada y etanol.

Al negro de carbón Vulcan XC-72 pretratado se lo denomina “CGA”, mientras que a los nanotubos de carbono de pared múltiple se lo nombra como “NTA”.

2.1.4 Biocarbones

Los biocarbones se obtuvieron a partir de la pirólisis rápida a 350 °C de celulosa microcristalina sin tratar (BMC) y celulosa microcristalina pre-tratada con solución acuosa de ácido fosfórico al 5 % p/p (BTC). En lo que respecta al pretratamiento, la mezcla de celulosa y solución ácida se mantuvo a una temperatura entre 70–80 °C bajo continua agitación magnética durante 2 h. Luego, la mezcla se filtró y el material celulósico recolectado se secó a 40 °C en condiciones de vacío moderado [11].

La pirólisis rápida de la celulosa se realizó dentro de un reactor horizontal con presencia de flujo de nitrógeno (0,06 L min⁻¹), operando en un rango de temperatura de 250–500 °C. La unidad de pirólisis involucró un sistema de alimentación, sistema de pirólisis al vacío y un sistema de condensación [12][13]. Posteriormente, una muestra de celulosa (1 g) se trituró y tamizó hasta lograr un tamaño de 10–20 mesh¹, y se colocó en un recipiente de cuarzo deslizante para alimentarlo dentro del horno de pirólisis durante 20 min a las

¹ MESH: medida para especificar a las mallas de los tamices y se refiere al número de aperturas por pulgada lineal, cuanto más grande es el “MESH” menor la apertura. Un tamaño de 10–20 mesh significa que es un rango de partículas que pasan por la malla número 10 (2,00 mm) y son retenidas en la malla número 20 (0,84 mm).

condiciones de vacío y rango de temperaturas fijadas. Completado esta parte del proceso, el pirolizado fue extraído del condensado junto con los solventes orgánicos.

Los materiales BMC y BTC poseen áreas superficiales determinadas por el método BET de 200 y 550 m² g⁻¹, respectivamente. La síntesis de los biocarbones estuvo a cargo de M.L. Nieva Lobos y E.L. Moyano pertenecientes al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas de Córdoba (INFIQC, Universidad Nacional de Córdoba) [11].

2.2 Metodología de síntesis de los catalizadores de base-Pt

2.2.1 Síntesis en dos etapas utilizando reducción química y remplazo galvánico

Las partículas con nanoestructura core-shell pueden ofrecer actividades mejoradas con respecto a las partículas formadas por una solución sólida de metales, debido a que las nanoestructuras presentan efectos estructurales y electrónicos, y dan lugar a un mejor aprovechamiento del metal noble que actúa como catalizador de la reacción. Además, como permite reducir considerablemente el contenido de platino en los electrodos, se abaratan los costos de fabricación de celdas de combustible de baja temperatura [14].

Para obtener catalizadores con estructura core-shell se utilizó un proceso de dos etapas: i) reducción química de iones Cu²⁺ para generar nanopartículas de cobre depositadas sobre el sustrato carbonoso particulado y ii) posterior remplazo galvánico parcial de átomos de Cu por platino y rutenio a partir de soluciones precursoras de las sales de dichos metales [15]. La Fig. 2 describe brevemente el proceso de síntesis de las nanopartículas con estructura core-shell Cu@Pt-Ru soportadas sobre carbón.

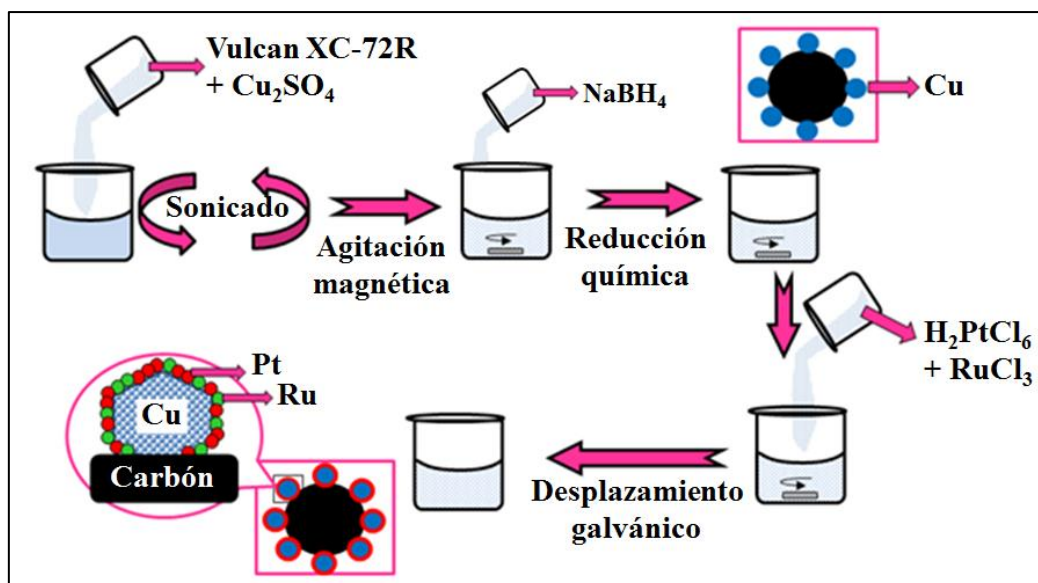


Fig. 2 – Síntesis de nanocatalizadores Cu@Pt-Ru/C con estructura core-shell.

En la primera etapa, una dada cantidad de CuSO_4 se disolvió en una solución buffer de ácido cítrico/citrato de sodio ($\text{pH} = 3$) bajo agitación moderada, y luego se incorporó una predeterminada cantidad de material carbonoso. A continuación, la mezcla resultante se colocó en un baño de ultrasonidos durante 45 min. Posteriormente, el metal precursor se redujo mediante agregado de NaBH_4 sólido en una relación molar 3:1 respecto al metal bajo agitación moderada. A continuación, se recolectó el material Cu/C mediante filtración por succión, lavándose reiteradas veces con agua y etanol. Finalmente, el material se secó en estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$, durante al menos 12 h. En la segunda etapa se suspendió el material obtenido en la etapa anterior, Cu/C, en una solución buffer de ácido cítrico/citrato de sodio y se sometió a ultrasonido por 30 min. Seguidamente, se agregaron cantidades adecuadas de soluciones acuosas diluidas de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y se dejó reaccionar el sistema durante al menos 2 h bajo agitación magnética moderada. Por último, el producto sólido que se consiguió al final de la reacción fue recolectado a través de filtrado por succión, se lavó reiteradas veces y se secó en estufa durante toda la noche.

2.2.2 Método de polioles asistido por microondas utilizando etilenglicol como solvente y reductor

El método de polioles asistido por radiación de microondas es un método simple y rápido para obtener nanopartículas de base-Pt con una distribución de tamaños muy homogénea. En esta tesis se ha optado por utilizar al etilenglicol como solvente y como reductor. Por esta razón, se lo considera como una vía efectiva para la obtención de catalizadores con tamaño nanométrico [16][17]. La síntesis se describe brevemente en la Fig. 3.

Las nanopartículas de los catalizadores de base-Pt fueron preparadas de la siguiente manera: se dispersaron cantidades adecuadas de material carbonoso y óxido de metal (NiO o Mn_3O_4) en etilenglicol (EG) por medio de agitación magnética durante aproximadamente 24 h para asegurar una buena dispersión. Posteriormente, se ajustó el pH de la mezcla a ~10 mediante el agregado gota a gota de una solución 0,5 M KOH en EG. Bajo agitación continua, se agregaron diferentes volúmenes de soluciones acuosas diluidas de los metales nobles de interés. Durante el desarrollo de esta tesis se utilizaron soluciones 38,6 mM H_2PtCl_6 y 20 mM $RuCl_3$. La reducción de las nanopartículas metálicas se logró por calentamiento de la mezcla en un horno microondas de tipo comercial (2450 MHz, 700 W). El calentamiento se realizó aplicando cuatro pulsos de 30 s encendido / 30 s apagado. Finalmente, la mezcla resultante se filtró, y el sólido recolectado se lavó en reiteradas oportunidades. Posteriormente, el sólido recolectado se secó en la estufa por al menos 12 h a 60 °C [18].

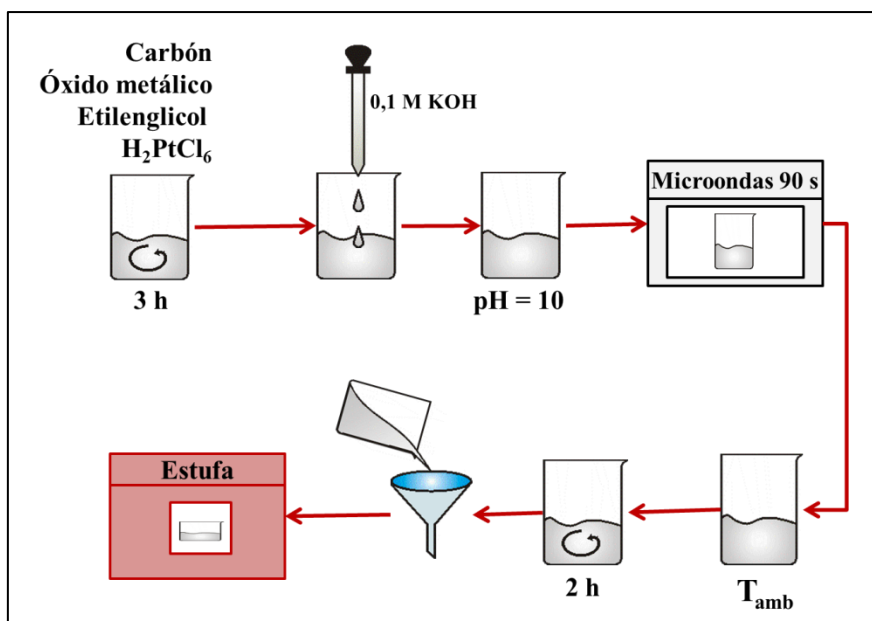


Fig. 3 – Síntesis de catalizadores nanoestructurados soportados mediante método de polioles asistido por microondas con EG.

2.2.3 Síntesis de los óxidos utilizados como co-catalizador del Pt

❖ Nanopartículas de NiO

La síntesis de NiO se realizó en un medio alcalino mediante el un método de precipitación hidrotérmal utilizando un surfactante mixto como plantilla. El surfactante estaba compuesto por tosilato de cetiltrimetilamonio (CTAT, surfactante catiónico, $PM = 455,7 \text{ g mol}^{-1}$) y el copolímero anfifílico Pluronic F68 ($PEO_{76}PPO_{29}PEO_{76}$, $PM = 8400 \text{ g mol}^{-1}$, PEO: polioxietileno y PPO: polioxipropileno). Se conoce que este método genera homogeneidad y monodispersión del producto formado con una significativa disminución del tamaño de partícula.

De manera resumida, se preparó una solución constituida por ácido plurónico F68 y CTAT en una relación 1:3 M. Posteriormente, a esta mezcla de surfactantes se le agregó una solución $1,185 \text{ mol dm}^{-3}$ de $NiCl_2$ y se llevó el pH a ~ 12 por la adición gota a gota de 20 mL de solución $1,375 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH. El producto resultante, el cual poseía una relación composición molar 1:2:0,0417:0,0014:289 $NiCl_2:NaOH:C-TAT:F68:H_2O$, se mezcló

mediante agitación magnética durante 10 min y luego se conservó 48 h en un autoclave a 100 °C. Por último, este material se calcinó en un flujo de aire a través del incremento de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 540 °C y se mantuvo por 5 h a 540 °C [18].

❖ **Nanopartículas de Mn₃O₄**

La síntesis de las nanopartículas de Mn₃O₄ consistió en una serie de pasos muy similar al descrito para la síntesis de nanopartículas de NiO. También se empleó el método de precipitación hidrotérmal utilizando un surfactante mixto (Pluronic F68–CTAT) como plantilla

A una solución de Pluronic F68-CTAT (relación molar 1:3) se le agregó una solución acuosa 1,185 M de MnSO₄. Luego, por agregado gota a gota de 20 mL de una solución 1,375 M de NaOH se llevó el pH a 9,8. El producto resultante poseía una coloración amarronada y una composición molar 1 MnSO₄ : 0,0417 CTAT : 0,0014 F68 : 289 H₂O; la misma se agitó magnéticamente durante 10 min y se mantuvo 48 h en un autoclave a 100°C. El sólido se filtró y lavó con agua bidestilada y se secó a temperatura ambiente. Finalmente, se calcinó en un flujo de aire incrementando desde temperatura ambiente hasta 400 °C y se mantuvo por 4 h a 400 °C.

La síntesis tanto de las nanopartículas de NiO como las nanopartículas de Mn₃O₄ estuvo a cargo de M.E. Brigante perteneciente al Instituto de Química del Sur (INQUISUR, Universidad Nacional del Sur).

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica

Una forma de comprobar que los métodos de síntesis cumplieron con el propósito, es analizar las muestras a través de diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas. A partir de las mismas, se pueden recoger datos químicos, estructurales, morfológicos y superficiales que evidencian la eficiencia de la síntesis y el tipo de muestra lograda.

A continuación, se enumeran las técnicas de caracterización que fueron utilizadas durante el desarrollo del trabajo experimental, acompañada por un breve fundamento teórico. Además, se indica la información que puede ser extraída, tratamientos previos requeridos para poder caracterizar las muestras y descripción técnica de los equipos empleados.

2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los catalizadores se sometieron a la técnica de difracción de rayos X (XRD) para estudiar la estructura de los materiales sintetizados.

Esta técnica consiste en irradiar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, sobre la muestra a analizar. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva y, por difracción, se genera un patrón de intensidades que depende de la distancia entre los planos interatómicos “*d*” y el ángulo de difracción θ (ver Fig. 4). Lo anterior satisface la ley de Bragg (1) [19].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

donde θ es el ángulo entre los rayos X y la fila de átomos, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X y d es la distancia entre las filas adyacente.

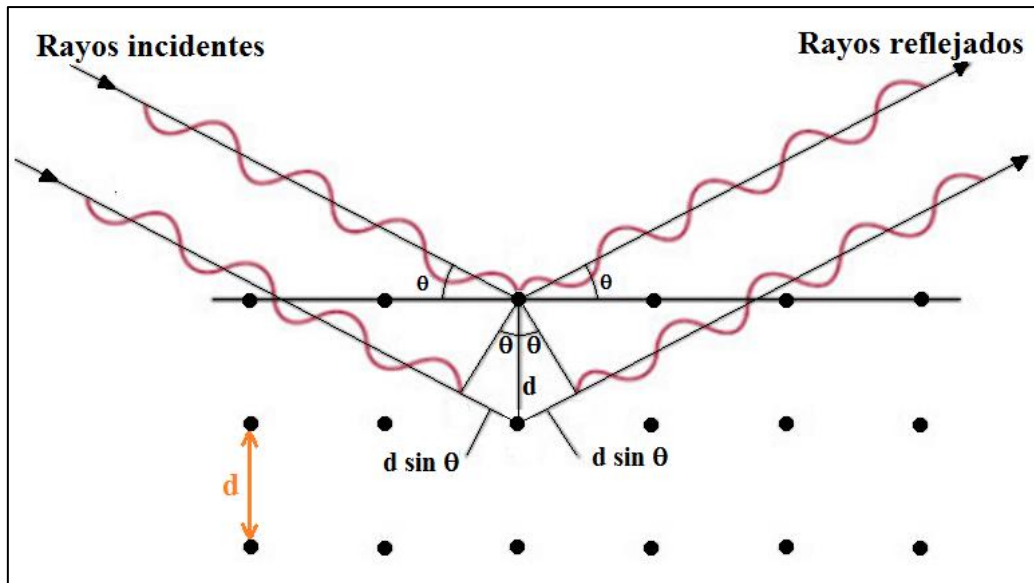


Fig. 4 – Reflexión de rayos X a partir de dos filas de átomos.

La difracción de rayos de una muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas presentes, debido a que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este análisis no logra una identificación completa, porque también puede estar conformada en parte por sólidos amorfos. Al ser irradiados, estos sólidos con estructura indefinida incrementan las interacciones destructivas y no permiten detectar los rayos difractados.

Por otro lado, la ecuación de Scherrer (2) [20] permite calcular el tamaño medio de cristalita de los catalizadores de base Pt sin tener en cuenta imperfecciones en la red cristalina.

$$d_{Pt,XRD} = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2)$$

donde $d_{Pt,XRD}$ es el tamaño de cristal promedio, λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm), $\beta_{2\theta}$ es la anchura a media altura del pico de difracción (expresada en radianes)

y θ es la posición angular del pico de difracción de máxima intensidad (en radianes). El factor 0,94 proviene de considerar un cristal con geometría esférica (o morfología cubo-octaédrica).

Cuando se analizan catalizadores soportados se debe evitar la influencia del sustrato carbonoso en la región cercana a $2\theta = 25^\circ$, por esta razón en lo posible se seleccionan los datos del pico (220) de la estructura fcc del platino para determinar el tamaño de cristalita.

En los estudios reportados en esta tesis, antes de las mediciones, se tamizaron las muestras de catalizador pulverizada para asegurar una orientación aleatoria de las partículas cristalinas y para que al incidir el haz de rayos X se cumpla las condiciones de la ley de Bragg. La colección de datos se realizó con un difractómetro Rigaku Dmax III C con fuente de radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$, operando a 40 keV y una velocidad de barrido de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; temperatura ambiente (25°C); $2\theta = 30\text{--}80^\circ$. Para la identificación, los resultados colectados se compararon con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas A.S.T.M. del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.). Los difractogramas se analizaron con el programa MDI JADE 7, y la forma de los picos se ajustó con la función asimétrica pseudo-Voigt a través de un método de refinamiento de mínimos cuadrados basado en el algoritmo de Marquardt de diferencia finita.

2.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, o espectroscopia electrónica para análisis químico, es la técnica analítica de superficie más ampliamente usada. Este procedimiento analítico permite conocer la composición superficial de la muestra, las relaciones atómicas superficiales y también el grado de oxidación de los elementos que la conforman. Por XPS se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno y del helio.

La técnica XPS interpreta el efecto fotoelectrónico (Fig. 5) provocado por irradiar una muestra con un haz de rayos X monoenergético de alta energía.

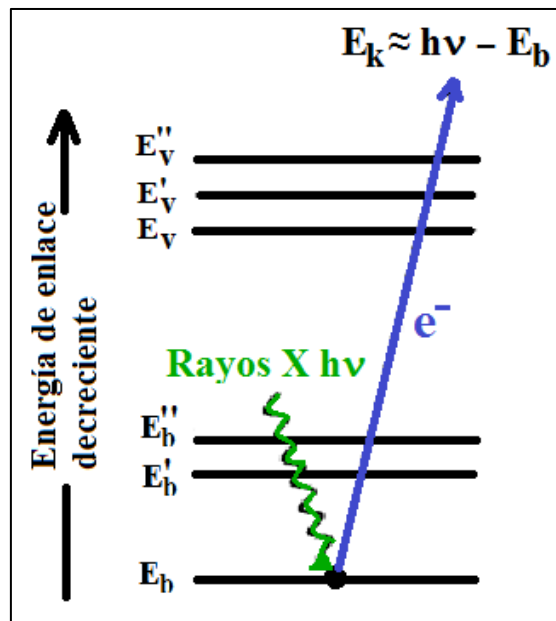


Fig. 5 – Efecto fotoelectrónico. E_b , E_b' y E_b'' representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores (E_v , E_v' y E_v'') representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

La incidencia de los fotones de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra genera, por efecto fotoelectrónico, la emisión de los electrones internos en un estado excitado y desprendiendo cierta energía cinética. La energía cinética de un electrón emitido (E_k) se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón (E_b) se puede calcular mediante la siguiente ecuación (3):

$$E_k = h\nu - E_b - \psi \quad (3)$$

donde $h\nu$ es la energía de excitación y ψ la función de trabajo que depende del espectrómetro utilizado.

Al analizar el flujo de electrones emitidos mediante este procedimiento, se obtiene un espectro XPS que relaciona la intensidad del flujo de electrones en función de la energía

cinética de los mismos. Cada elemento se caracteriza por tener una energía de enlace asociada a cada orbital atómico, es decir, cada elemento dará lugar a una serie de picos característicos en el espectro fotoelectrónico a unas energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las respectivas energías de enlace. Por lo tanto, la presencia de picos a ciertas energías indica la presencia de un elemento específico en la muestra de interés y la concentración atómica de este elemento se conoce a partir de la intensidad de los picos. Además, el entorno químico del átomo (estado de oxidación y coordinación) se puede evaluar mediante la observación de pequeñas variaciones en las energías registradas.

Los espectros XPS se registraron con un espectrómetro PHI 548 equipado con un analizador de espejos cilíndrico de doble paso y usando una radiación no-monocromática Al K α a 300 W y 20 mA. Respecto a la resolución de los espectros, se tomó una energía de paso de 50 eV, logrando una resolución absoluta de aproximadamente $\pm 0,5$ eV. La presión base de operación fue cercana a 5×10^{-9} Torr. Todas las energías de enlace se refirieron a la línea 1s del carbono fijado en 285,0 eV. La información cuantitativa se obtuvo tras sustraer el ruido de fondo (background) a los espectros utilizando el método de Shirley y ajustando las curvas con una combinación de funciones Gaussiana-Lorentziana. La estimación de las relaciones atómicas se calculó a partir del área integrada de los picos luego de la sustracción del background y aplicando los factores de sensibilidad correspondientes a un error absoluto aproximado del 20 %.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido acoplada con una sonda de microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (SEM-EDX)

La microscopia electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Se puede recolectar información sobre la morfología, la estructura y el tamaño. Al estar equipado internamente con un detector de energía dispersiva (EDX), también permite realizar un análisis espectrográfico de la composición química volumétrica de la muestra (bulk).

Las radiaciones más importantes que resultan de la interacción del haz incidente y la muestra son debidas a electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los secundarios tienen baja energía y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) por la colisión con el haz incidente. Con los mismos se obtienen imágenes tipo 3D. Los electrones retrodispersados provienen de electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función de la topografía de la muestra.

El espectro de radiación X emitido por la muestra en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante energía dispersiva. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya energía es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa λ .

La Fig. 6 muestra brevemente el funcionamiento interno del microscopio SEM-EDX.

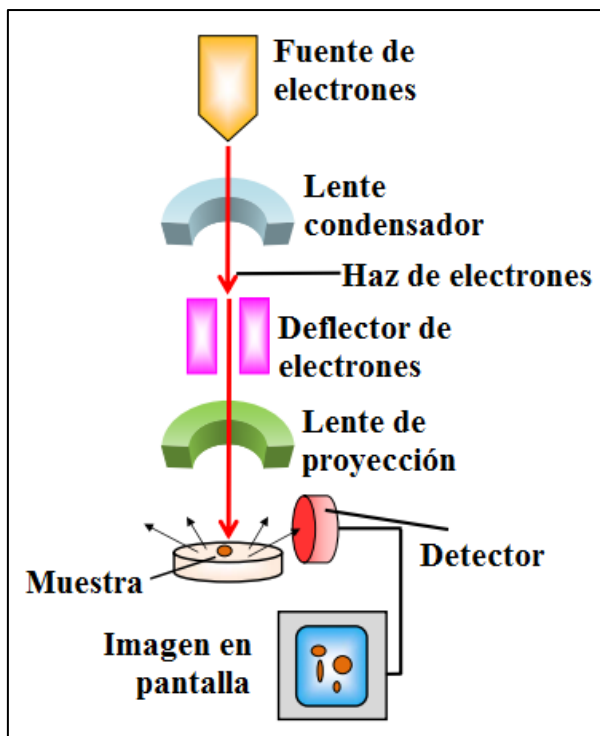


Fig. 6 – Esquema de funcionamiento del microscopio SEM-EDX.

Los catalizadores se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-35CF, el cual está equipado con una sonda de microanálisis de rayos X por energía dispersiva EDAX modelo DX-4. También se empleó el microscopio SEM LEO modelo 1450 VP equipado con una sonda de rayos X por energía dispersiva EDAX modelo Genesis 2000. Para el análisis, se dejó secar una pequeña cantidad de tinta preparada con el catalizador sobre un soporte de carbono vítreo y se introdujo en el equipo.

2.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

A través de la microscopia electrónica de transmisión se pueden obtener imágenes bidimensionales de la muestra con gran resolución. El contraste presente entre los átomos metálicos permite recoger información acerca del tamaño, distribución de tamaños, dispersión y morfología de las nanopartículas.

Brevemente, el funcionamiento del equipo consiste en generar un haz de electrones emitidos por un filamento de W o LaB₆, que son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Una vez que los electrones atravesaron la muestra, son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. Lentes proyectoras logran controlar la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente.

El usuario interpreta la imagen según la oscuridad de las distintas regiones observadas. Por ejemplo, a igual espesor de la muestra, sectores con mayor número atómico dispersan mayor cantidad de electrones, y por ende se obtienen regiones más oscuras. Lo mismo ocurre cuando a igual promedio en número atómico, se poseen regiones gruesas. Contrariamente, se observan zonas más claras o brillantes cuando los electrones atraviesan la muestra casi sin interactuar con ella, por ejemplo, en las regiones más delgadas.

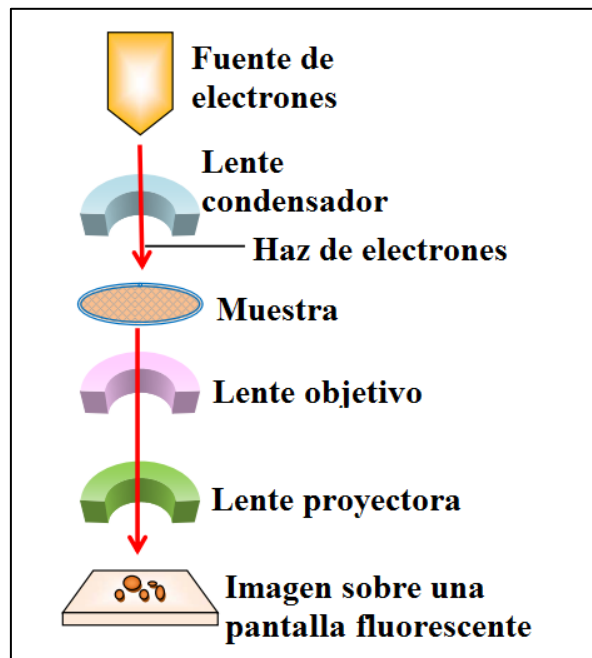


Fig. 7 – Esquema de funcionamiento del microscopio TEM.

Los catalizadores se estudiaron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo 100CX II. Para el análisis de la muestra, se diluyó 0,3 mL de tinta de catalizador en

0,7 mL de agua destilada. Seguidamente, se colocaron unas gotas de la muestra sobre una grilla de cobre y, una vez seco, se introdujo la grilla en el portamuestra del microscopio.

2.3.5 Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La técnica ICP-AES sirve para determinar simultáneamente y en forma cuantitativa la mayoría de los elementos químicos a bajos niveles de concentración e incluso trazas. Se basa en medir la emisión de radiación electromagnética, característica de átomos previamente excitados. Las emisiones tienen lugar cuando los electrones de los átomos neutros excitados regresan a los estados de energía inferiores. Los espectros de emisión atómica generados se componen de un número limitado de líneas espectrales bien definidas, debido a que los átomos en fase gaseosa no tienen estados de energía vibracional ni rotacional. La identificación es posible ya que cada elemento presenta un espectro característico.

En la Fig. 8 se esquematiza el proceso de la técnica ICP-AES. La muestra en forma líquida es convertida en aerosol en el sistema nebulizador por la acción del gas argón. A continuación, en la zona de ionización, se excitan los átomos por medio de un plasma constituido por un flujo de gas argón a altas temperaturas (10000 K), junto con la muestra a analizar. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. La relajación de los electrones excitados a medida que regresan al estado fundamental va acompañada de la emisión de fotones de luz con una energía característica del elemento. Debido a que la muestra contiene una mezcla de elementos, se emite simultáneamente un espectro de longitudes de onda de luz. Cuanto más intensa es esta luz, más concentrado está el elemento. Para determinar los elementos presentes y sus concentraciones, la radiación es dirigida a un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. Un detector mide

la intensidad de cada una de las radiaciones, relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

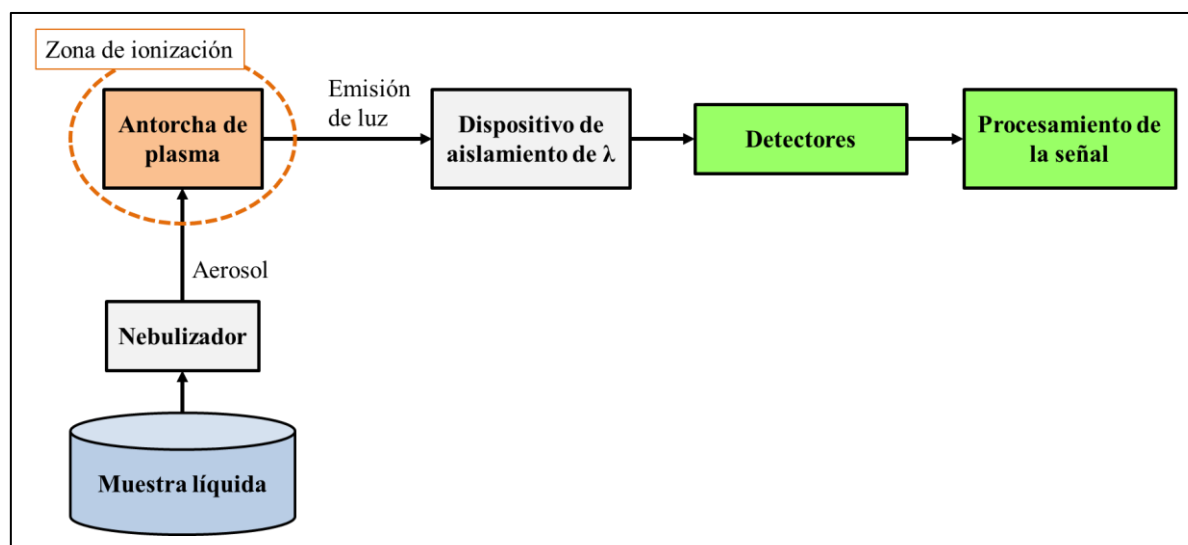


Fig. 8 – Esquema descriptivo de la técnica ICP-AES.

En esta tesis, la cantidad de metal presente en las muestras se estimó utilizando el equipo Shimadzu 1000 modelo III. Para formar la muestra líquida, se digirió 10 mg de muestra sólida de catalizador con agua regia (ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado en relación volumétrica 3:1) durante al menos 8 h y luego se separó la solución conteniendo los iones metálicos que estaban presentes en el catalizador soportado.

2.3.6 Conductividad eléctrica

El soporte principalmente cumple la función de reducir la caída óhmica y asegurar una distribución uniforme de las reacciones que se desarrollan sobre el catalizador. Un aspecto importante es conocer la capacidad que posee el soporte de conducir la corriente eléctrica a través de sí mismo. Una conductividad aceptable del soporte es indicio de que existirá un transporte eficiente de electrones para permitir que se lleven a cabo las reacciones de interés.

Para medir la conductividad eléctrica de los soportes carbonosos se prepararon pastillas compuestas de cada material empleando PVDF como aglutinante (5 % p/p respecto al peso de la pastilla). Las pastillas de polvo aglomerado de aproximadamente 0,5 cm de diámetro y 1,5 mm de espesor, se obtuvieron por compresión (0,1 Ton cm⁻²) a temperatura ambiente durante 5 min.

La conductividad eléctrica (σ) se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación (4):

$$\sigma = \frac{h}{R \times A} \quad (4)$$

donde R es la resistencia medida, h es el espesor de la pastilla y A es el área superficial circular.

El procedimiento utilizado para medir la resistencia óhmica es similar al reportado en la literatura [21][22]. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, se realizaron mediciones de resistencia de tres muestras diferentes de cada material a una presión de 150 kPa.

2.3.7 Área superficial por método BET

Determinar las características texturales de la superficie de un material es importante para conocer la superficie real que interacciona con el medio que lo rodea. En el caso de tratarse de un material poroso, determinar su superficie comprende contabilizar la rugosidad exterior y el interior poroso. La práctica más habitual para su determinación es la adsorción de gases.

Mediante el método BET (por sus autores, Brunauer, Emmet y Teller) [23] se estudia de manera generalizada la isoterma de adsorción-desorción física de N₂ a 77 K, la cual

representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio expresada como la presión parcial (P/P_0), donde P_0 representa la presión de vapor de nitrógeno a 77 K. Se asume que a bajas temperaturas el gas se adsorbe sobre la superficie sólida limpia y llena toda la superficie disponible; a medida que la presión aumenta se forman capas múltiples. La ecuación de BET (5) permite el cálculo de la “monocapa” sobre la superficie, y con el estudio de la isoterma completa de adsorción/desorción se pueden obtener distribuciones de micro/mesoporos, volumen de poros y otra información sobre la estructura porosa.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

donde V_a es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S_{BET}) se obtiene de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \Omega}{M} \quad (6)$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol), M es el volumen molar del gas y Ω es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida en la monocapa ($0,162 \text{ nm}^2$) [24].

Esta técnica se empleó para analizar las propiedades texturales de los soportes carbonosos. Se utilizó el analizador de área superficial y tamaño de poros Quantachrome Nova 1200e, operando entre 76 y 756,2 mmHg. Previamente, las muestras se limpiaron por degasificado en vacío durante 24 h a 120 °C.

2.4 Técnicas de caracterización electroquímica

Para saber si los catalizadores sintetizados cumplen con el propósito propuesto, además de determinar las características fisicoquímicas, deben caracterizarse por diferentes técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas consisten en provocar reacciones de transferencia de electrones y analizar la respuesta. Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica se debe perturbar el estado de equilibrio del sistema mediante una señal eléctrica. De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará, y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar al catalizador [25]. Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar según el tipo de perturbación aplicada al sistema, como muestra el siguiente diagrama (Fig. 9):

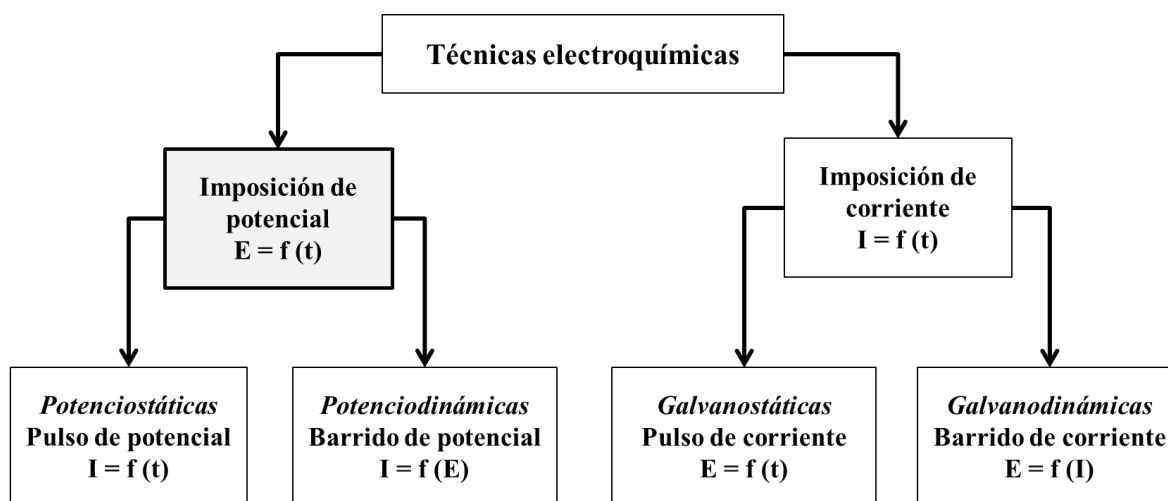


Fig. 9 – Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias.

Para llevar a cabo este tipo de caracterización se utiliza un sistema compuesto por tres electrodos: un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) confinados en una celda electroquímica con la solución electrolítica correspondiente. El electrodo de trabajo es el electrodo donde ocurre la reacción de interés. El electrodo de referencia es de potencial constante y conocido que permite referir

a que potencial ocurren los procesos de la celda. El contraelectrodo está conectado al ET y cumple la función de colector. Tanto el CE como el ER no deben interferir con el ET [26]. En la Fig. 10 se esquematiza los equipos y el montaje utilizado para la realización de las medidas electroquímicas.

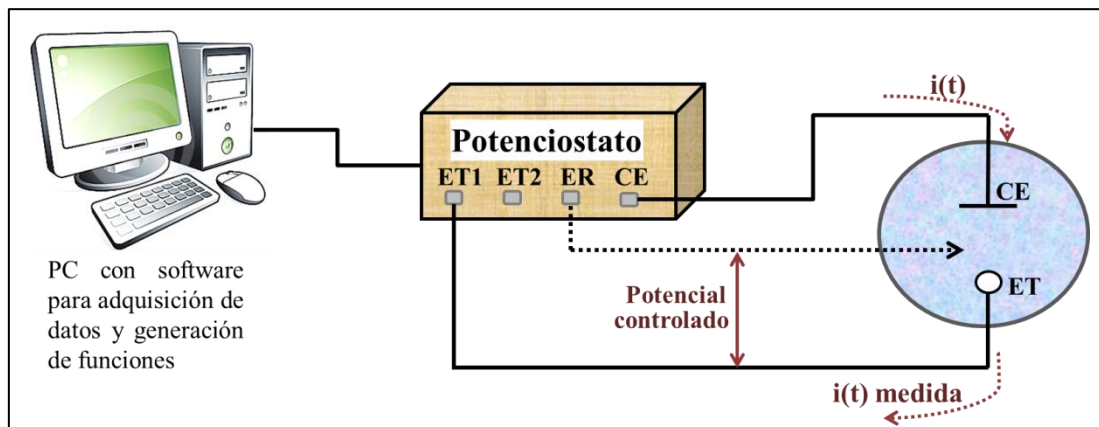


Fig. 10 – Representación de la disposición experimental para ensayos electroquímicos con potencial controlado.

2.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica potenciodinámica y se usa generalmente para el estudio de las reacciones presentes en celdas de combustible. En principio, se puede usar de manera cualitativa para comparar electrodos o soluciones en una ventana de corrientes y potenciales con cierta velocidad de barrido arbitraria [27].

Esta técnica consiste en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo en sentido directo (anódico) e inverso (catódico), o viceversa, también conocido como barrido triangular de potencial (Fig. 11). Es decir, el programa que se ejecuta aplica un potencial que varía linealmente desde un potencial inicial hasta un potencial final, repitiendo la secuencia las veces que se desee. La velocidad de barrido es constante y viene dada por $v = dE/dt$ ($V s^{-1}$). La curva resultante corriente versus potencial recibe el nombre de voltamperograma cíclico. Los parámetros más importantes para analizar en el caso de los electrocatalizadores

para la oxidación de alcoholes son las magnitudes que alcanzan las corrientes de pico, la relación entre ellas y los potenciales de inicio de los picos, así como también el potencial al cual se alcanza el máximo de corriente eléctrica.

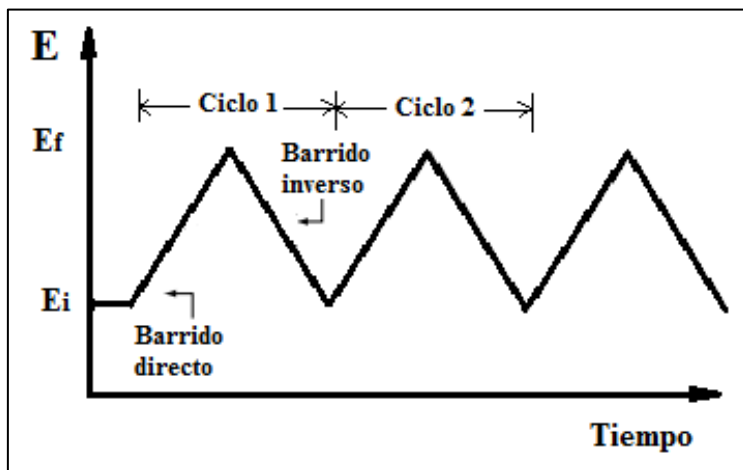


Fig. 11 – Tipo de perturbación implementada durante la técnica de voltamperometría cíclica.

En el estudio de celdas de combustible de alcohol directo, la VC es una herramienta muy útil para caracterizar y evaluar las propiedades intrínsecas de los electrocatalizadores [28]:

- Estado superficial de los catalizadores de base-Pt en medio ácido/alcalino en ausencia del alcohol.
- Indicación cualitativa de la actividad del catalizador hacia la electrooxidación del alcohol.
- Determinación del área superficial electroactiva de catalizadores utilizando diferentes adsorbatos, por ejemplo, en los catalizadores de base-Pt a partir del área del pico de adsorción/desorción de hidrógeno, remoción oxidativa de una monocapa de CO adsorbida a subpotencial (stripping de CO) y redisolución de una monocapa de cobre depositada a subpotencial (UPD-Cu)

Particularmente en el desarrollo de esta tesis, la VC se utilizó en una primera etapa para caracterizarlos en medio ácido (0,5 M H₂SO₄) de acuerdo al perfil que evidencian los catalizadores de base-Pt. Para lo anterior, se sometió a los electrodos a 30 ciclos en un rango de potencial de -0,25 a 0,5 V (vs. ECS) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. De esta manera, se aseguró obtener una respuesta estable y que los catalizadores se encuentren lo suficientemente activados para las posteriores experiencias enfocadas al estudio de sus propiedades electrocatalíticas. En una segunda etapa, se aplicaron 30 ciclos de VC a los electrodos sumergidos en una solución 1 M CH₃OH (o 1 M CH₃CH₂OH) / 0,5 M H₂SO₄, en un rango de potenciales de -0,2 a 0,9 V (vs. ECS) y a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

2.4.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica potencioestática y consiste en aplicar escalones de potencial al electrodo de trabajo desde un valor E_i en el cual no ocurren reacciones faradaicas hasta un potencial E_f donde la concentración de las especies electroactivas en la superficie alcanza condiciones de estado estacionario (Fig. 12). En esta técnica se monitorea la dependencia entre la corriente y el tiempo; el gráfico resultante se denomina cronoamperograma.

En este trabajo la reacción de interés es la oxidación de un alcohol, por ende, mediante un salto de potencial desde E_i en el cual no hay reacción hasta E_f se favorece la reacción Red → Ox + ne⁻. Inicialmente, la perturbación genera una elevada corriente instantánea debido a la corriente de la doble capa electroquímica y a la oxidación de la especie reducida (alcohol). Posteriormente, la corriente decae por acumulación de especies intermediarias adsorbidas sobre los sitios de reacción que evitan que la oxidación del alcohol ocurra; el reactivo se irá oxidando a medida que estos sitios activos se liberen.

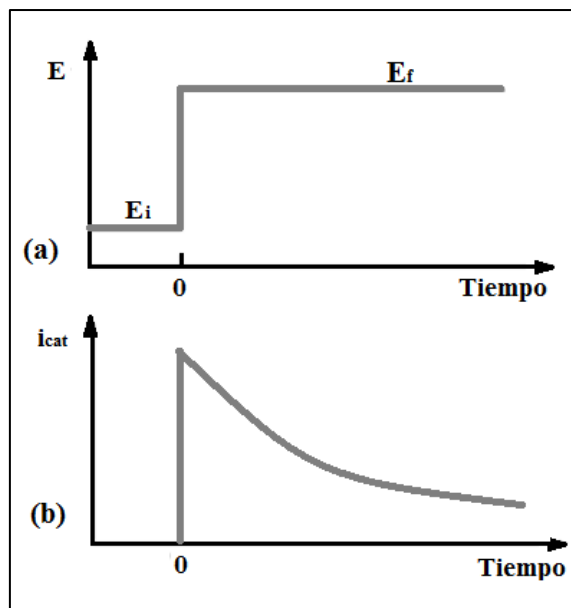


Fig. 12 – Cronoamperometría: (a) forma de la curva potencial vs. tiempo, (b) respuesta corriente vs. tiempo [26].

Mediante CA se analizó la actividad de los catalizadores en la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido. Previamente a estas experiencias, los catalizadores se activaron mediante VC en una solución 0,5 M H_2SO_4 . Los potenciales analizados son los de interés para el funcionamiento de una celda de combustible: 0,4 y 0,5 V.

2.4.3 Remoción oxidativa de una monocapa de CO adsorbida a subpotencial (stripping de CO)

El método para determinar el área electroactiva de un catalizador mediante stripping de CO, básicamente consiste en la adsorción a subpotencial y posterior remoción oxidativa de las moléculas de monóxido de carbono bajo condiciones potenciodinámicas. Generalmente se recurre a este método cuando las regiones de adsorción/desorción de hidrógeno son poco definidas por contribuciones de la doble capa, lo que sucede por ejemplo cuando se trabaja con sistemas Pt-Ru o por incorporación de óxidos metálicos [29]. Por ejemplo en el caso de catalizadores bimetálicos PtRu el método de adsorción de hidrógeno no puede utilizarse

porque el Ru es un metal oxofílico que adsorbe grupos OH (i.e., por adsorción disociativa de H₂O) en la misma zona donde se produce la adsorción de átomos hidrógeno sobre Pt. Este proceso causa distorsión en la región utilizada para determinar el área electroactiva de Pt y por ende lleva a una sobreestimación en el valor del área calculada a partir de la carga asociada al proceso de adsorción de hidrógeno.

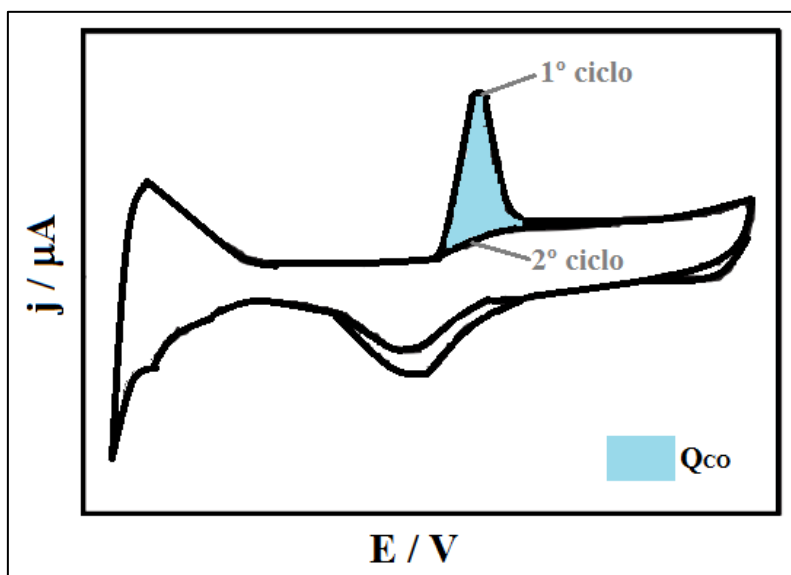
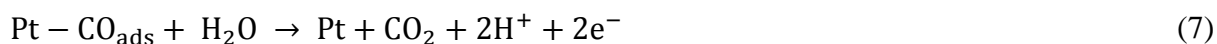


Fig. 13 – Voltamperogramas cíclicos resultantes de la experiencia de stripping de CO.

Para realizar esta medida se utilizó una solución 0,1 M H₂SO₄. Inicialmente, se burbujeó la celda con CO, dejando el electrodo a un potencial fijo de 0,091 V (vs. ECS) durante 30 min. A continuación, se burbujeó con N₂ a potencial de circuito abierto, con el fin de eliminar el CO presente en el electrolito. Por último, se aplicó un barrido de potencial desde 0,091 a 0,8 V, seguido por dos ciclos desde -0,25 a 0,8 V. En el barrido se debe notar un pico correspondiente a la electrooxidación irreversible de la monocapa de moléculas de CO adsorbidas sobre el electrodo como se muestra en la Fig. 13.



La oxidación de CO a CO₂ involucra dos electrones como muestra la ecuación (7). Por consiguiente, teniendo en cuenta que una molécula de CO se une con un átomo de Pt mediante una configuración de adsorción lineal (Pt-CO_{ads}), la carga requerida para oxidar una monocapa de CO adsorbida sobre Pt es igual a 420 μC cm⁻² [28]. El área electroactiva por unidad de masa ($ECSA_{CO}$) se calculó como sigue:

$$ECSA_{CO} = \frac{Q_{CO}}{420 \times w_{Pt}} \quad (8)$$

donde Q_{CO} (μC) representa el área integrada bajo el pico de oxidación de la monocapa de CO adsorbido y w_{Pt} (g) es la masa de Pt sobre el electrodo.

Las posibles maneras de adsorción sobre Ru son muy ambiguas [30]; en lo que respecta a este trabajo se asume que la monocapa de monóxido de carbono sobre una aleación Pt-Ru tiene igual relación de cubrimiento que sobre una superficie conformada por Pt. Por ende, también se considera 420 μC cm⁻² como la carga requerida para la oxidación de CO por unidad de área [31][32].

2.4.4 Deposición de una monocapa de Cu a subpotencial (UPD de Cu)

La deposición de una monocapa de cobre a subpotencial es un método alternativo con el que se puede estimar el área electroquímicamente activa (ECSA). Es muy útil para catalizadores soportados en carbón, ya que los átomos se adhieren solamente sobre la porción de superficie metálica. Entre las ventajas de este método se encuentra que no se desarrolla el efecto spillover $H_{ads/des}$, y además, es viable para caracterizar catalizadores soportados (e incluso no soportados) compuestos por Pt, Ru, y PtRu [30][33]. En el estudio particular de catalizadores de Pt, Ru y PtRu, la elección de adsorber átomos de Cu fue motivada por la

cercanía de los radios atómicos, Cu (0,128 nm), Ru (0,134 nm) y Pt (0,138 nm), y una región de potencial relativamente baja para la adecuada desorción de Cu. De cierta manera, este método puede corregir los efectos de la doble capa y la adsorción de oxígeno. Además, por medio de un estudio más avanzado, teniendo en cuenta las energías de adsorción de Cu sobre Pt y Ru, se podría determinar la composición superficial de los catalizadores [28][34].

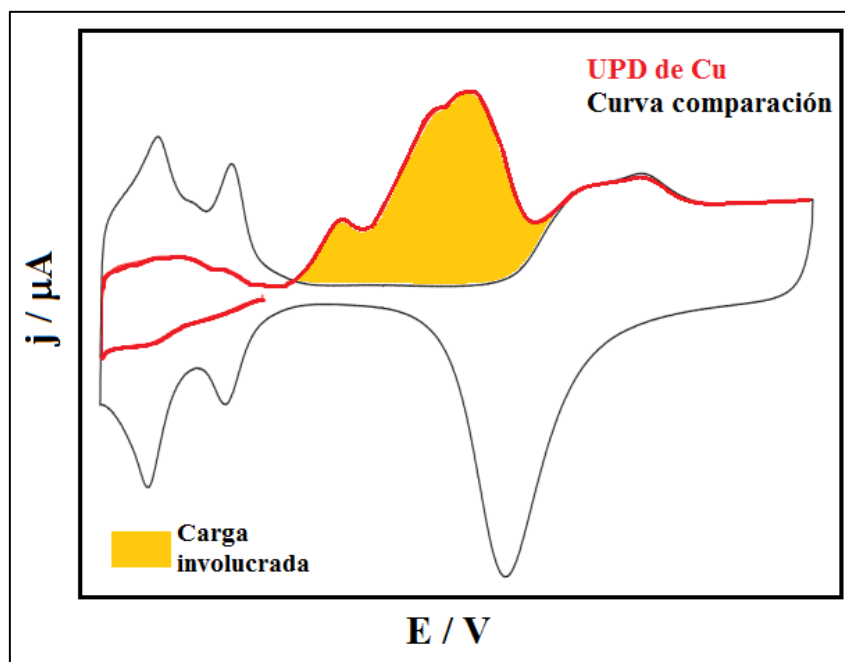
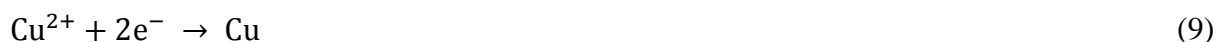


Fig. 14 – Voltamperogramas representativos para el cálculo de ECSA mediante UPD de Cu.

El fenómeno de UPD se refiere a la reducción de un metal sobre un sustrato metálico diferente a un potencial más positivo que el predicho por la ecuación de Nernst para la reducción en masa. La ecuación (9) representa el proceso de UPD de Cu. La carga correspondiente a la deposición de una monocapa de Cu por unidad de área es $420 \mu\text{C cm}^{-2}$.



Inicialmente, para llevar a cabo esta experiencia es necesario activar los electrodos, para lo cual se aplicaron 20 ciclos de VC en un rango de potencial de $-0,25$ a $0,8$ V en una solución $0,1$ M H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Posteriormente, para obtener

la curva VC de referencia o de comparación (línea negra en Fig. 14), se aplicaron 3 ciclos de VC entre $-0,25$ y $0,8$ V a 10 mV s^{-1} . Para evitar la formación de óxidos de rutenio, se impuso un potencial de $-0,2$ V durante 600 s. A continuación, se sumergió al electrodo en una solución 5 mM CuSO_4 en $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Para lograr la reducción de cobre y formar una monocapa a subpotencial se impuso un potencial de $0,059$ V (vs. ECS) durante 300 s. La disolución del cobre se evidenció mediante un barrido lineal desde $0,059$ V hasta $0,8$ V a 10 mV s^{-1} , porque este paso queda representado por un pico como el mostrado en la Fig. 14 (línea roja); el área bajo el pico es la carga necesaria para la disolución de la monocapa de Cu.

Luego, siendo Q_{UPD-Cu} (μC) la carga involucrada en la disolución del cobre, el área electroquímicamente activa por unidad de masa ($ECSA_{UPD-Cu}$, $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$) se calculó como sigue:

$$ECSA_{UPD-Cu} = \frac{Q_{UPD-Cu}}{420 \times W_{Pt+Ru}} \quad (10)$$

donde w_{Pt+Ru} (g) es la masa de Pt y Ru sobre el electrodo.

2.5 Instrumentación Electroquímica

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de vidrio de tres compartimentos (Fig. 10), a temperatura ambiente. Para todas las experiencias se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (ECS, $0,241$ V vs. EEH) que fue localizado en un capilar de Luggin. Como contraelectrodo se empleó un alambre de platino, el cual se separó del compartimento del electrodo de trabajo mediante un diafragma poroso de vidrio.

La preparación del electrodo de trabajo consistió, inicialmente, en acondicionar la superficie de una varilla de carbono vítreo (CV, área $0,07 \text{ cm}^2$) mediante pulido. Luego, se colocó $20 \mu\text{L}$ del catalizador en forma de tinta sobre dicha superficie y se dejó secar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min con una lámpara IR para asegurar la adherencia del catalizador sobre el soporte de carbono vítreo. La tinta de catalizador está compuesta por 5 mg de catalizador dispersados por ultrasonido en 3,98 mL de agua bidestilada, 1 mL de alcohol isopropílico y $20 \mu\text{L}$ de solución alcohólica de Nafion (5 % p/p) durante 30 minutos.

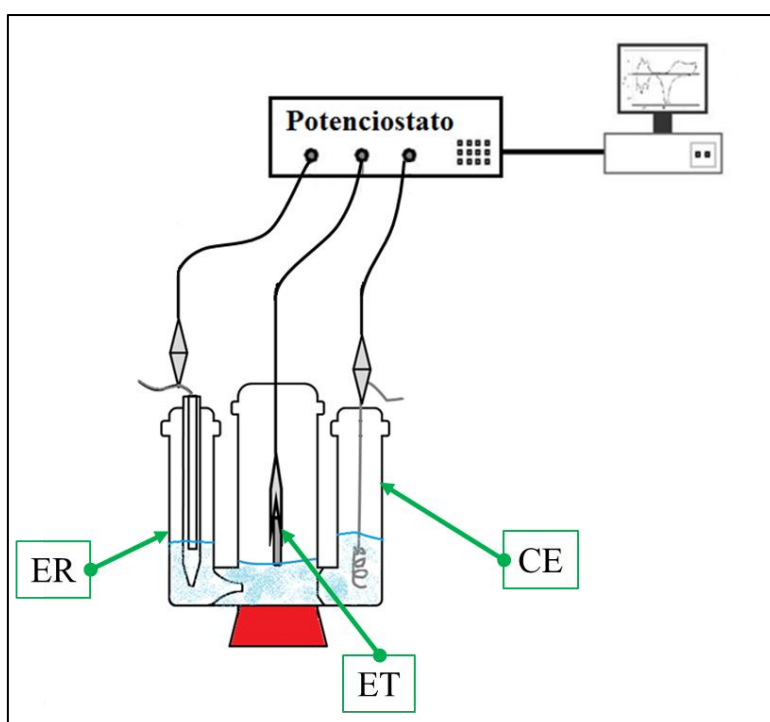


Fig. 15 – Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada.

Antes de comenzar cada experiencia, las soluciones fueron desaireadas mediante burbujeo de N_2 durante 30 min y luego se mantuvo la atmósfera inerte haciendo circular N_2 por encima de la solución electrolítica.

Las experiencias electroquímicas fueron llevadas a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato PAR 273, controlado con el software M250 Research Electrochemistry versión 4.41.

2.6 Referencia

- [1] Z. Qi, Proton Exchange Membrane Fuel Cells. CRC Press, Boca Ratón (2014).
- [2] H.R. Corti and E.R. Gonzalez, E. R. (eds.), Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications. Springer, Dordrecht (2013).
- [3] Y. Wang (ed.), Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cell. Pan Stanford Publishing, Singapore (2017).
- [4] V. Comignani, J.M. Sieben, M.D. Sanchez, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 24785.
- [5] D.Y.C. Leung y J. Xuan (eds.), Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells. CRC Press, Leiden (2015).
- [6] B. Viswanathan, Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications. Elsevier, Amsterdam (2017).
- [7] M. Foldvari – Research group, “The school of pharmacy” Disponible en internet: <https://uwaterloo.ca/foldvari-group/research-program/drug-delivery>.
- [8] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, P.M. Taberner, C.E. Mayer, Anales de la Asociación Química Argentina 81 (1993) 415.
- [9] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, Journal of Applied Electrochemistry 24 (1994) 58.
- [10] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer, New York (1999)
- [11] M.L. Nieva Lobos, J.M. Sieben, V. Comignani, M.M.E. Duarte, M.A. Volpe, E.L. Moyano, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 10695. M.L. Nieva, M.A. Volpe, E.L. Moyano, Cellulose 22 (2015) 215. A. Casoni M.L. Nieva, E.L. Moyano, M. Álvarez, A. Diez, Applied Catalysis. A 514 (2016) 235. A. Wieckowski, J. Nørskov. Fuel

- Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis. John Wiley & Sons, Hoboken (2010).
- [15] J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 8667.S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki and A.S. Bhalla, Langmuir 18 (2002) 5959.
- [17] N.N. Mallikarjuna y R.S. Varma, Crystal Growth & Design 7 (2007) 686.
- [18] V. Comignani, J.M. Sieben, M.E. Brigante, M.M.E. Duarte, Journal of Power Sources 278 (2015) 119.
- [19] R. Jenkins, R.L. Snyder. Introduction to X-Ray Powder Difractometry. John Wiley & Sons Inc., New York (1996).
- [20] B.E. Warren, X-ray diffraction. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley (1969).B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, Powder Technology 221 (2012) 351A. Celzard, J.F. Marêché, F. Payot, G. Furdin, Carbon 40 (2002) 2801.S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309.S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, 2ed, London (1982).
- [25] A.J. Bard y L.R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2ed. John Wiley & Sons, New York (2002).
- [26] J. Wang. Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons (2006).
- [27] R. Parsons y T. VanderNoot, Journal of Electroanalytical Chemistry 257 (1988) 9.
- [28] H. Liu y J. Zhang. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: from Fundamentals to Applications. Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [29] Z. Jusys 1, J. Kaiser, R.J. Behm, Electrochimica Acta 47 (2002) 3693.C.L. Green y A. Kucernak, Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 1036.

- [31] J. Zhang (ed.), PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Springer, London (2008).
- [32] S.T. Revankar, P. Majumdar, Fuel cells: principles, design, and analysis. CRC press, Boca Ratón (2014).
- [33] C.L. Green y A. Kucernak, Journal of Physical Chemistry B. 106 (2002) 11446.
- [34] M. Łukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, International Journal of Electrochemical Science, 11 (2016) 4442.

**3 | Catalizadores
nanoestructurados
Cu@Pt-Ru tipo
“core-shell” para la
oxidación de metanol
y etanol**

Capítulo 3

Catalizadores nanoestructurados Cu@Pt-Ru tipo “core-shell” para la oxidación de metanol y etanol

En este capítulo se evalúa el comportamiento de catalizadores con nanoestructura core-shell Cu@Pt-Ru soportados sobre un carbón comercial pretratado (negro de carbón Vulcan XC-72R) en la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido a temperatura ambiente. El estudio del funcionamiento de catalizadores con dicha nanoestructura se encuentra motivado por la intención de reducir la carga de los metales nobles Pt y Ru para abaratar costos. Además, se sabe que una estructura core-shell es capaz de originar efectos electrónicos entre sus componentes, lo que a vez repercute en una mejora apreciable en sus propiedades electrocatalíticas.

La síntesis de las nanopartículas core-shell se llevó a cabo mediante el método descrito en la sección 2.2.1. Posteriormente, los electrocatalizadores se sometieron a caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas.

3.1 Estado del arte

Con el propósito de mejorar la selectividad y la eficiencia del Pt hacia la electrooxidación de alcoholes se suele combinar al metal con uno o varios metales oxofílicos, tales como Ru, Sn, Mo, W, Ni, Os y Co para obtener catalizadores multimetálicos [1]–[9]. Sin embargo, la cantidad de platino en los electrodos debe reducirse a valores por debajo de $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ para que las pilas de combustible que funcionan a baja temperatura sean competitivas con las tecnologías convencionales de generación de energía eléctrica. Además de la composición y la estructura de los catalizadores, debe tenerse en cuenta su estabilidad a largo plazo en las condiciones de trabajo en las pilas de combustible [10][11].

Recientemente los investigadores han puesto su foco de atención en la síntesis de nanopartículas con estructura core-shell. Varios grupos han demostrado que los catalizadores con arquitectura core-shell preparados por desplazamiento galvánico o deposición de capas atómicas presentan un porcentaje de utilización del metal noble cercano al 100 %, vida útil extendida y actividad electroquímica y selectividad mejoradas frente a catalizadores convencionales [12]–[18]. Por ejemplo, Adzic et al. demostraron que electrocatalizadores formados por un núcleo metálico, constituido por uno o varios metales no nobles, rodeado por una monocapa de Pt exhiben actividades catalíticas mejoradas para la reducción de oxígeno (ORR) con respecto a Pt/C [12][19]–[21]. Chen et al. [17] y Yan et al. [22] reportaron que nanopartículas core-shell de Ru@Pt y Au@Pt presentan una mayor tolerancia al envenenamiento por CO y una actividad catalítica mejorada para la oxidación de alcoholes en comparación con nanopartículas de Pt. Se determinó que el comportamiento de los catalizadores dependía de la estructura cristalina del núcleo y de la tensión que se genera en la red cristalina del Pt en la interfase core-shell. Por su parte, Xu et al. [23] fabricaron estructuras core-shell tridimensionales nanoporosas formadas por un núcleo de Cu rodeado

por unas pocas capas de Pt o Pd. Estos materiales estructurados exhibieron actividad catalítica y estabilidad mejoradas para la oxidación de metanol y ácido acético con respecto a catalizadores Pt-Ru/C y Pd/C. Kaplan et al. [24] sintetizaron dos materiales core-shell, Ru@Pt y IrNi@PtRu, con alta utilización de Pt y baja carga de metal noble. Estos electrocatalizadores presentaron actividades en la oxidación de metanol y etilenglicol considerablemente superiores a la de los mejores catalizadores comerciales disponibles en la actualidad. Adicionalmente, Ammam y Easton [25] sintetizaron catalizadores core-shell Cu@Pt/C con alta actividad catalítica para la electrooxidación de etanol y buena estabilidad en ensayos de larga duración.

3.2 Detalles experimentales

La preparación de las nanopartículas core-shell involucró dos etapas. En la primera etapa, se obtuvieron partículas de Cu soportadas sobre el soporte carbonoso mediante la reducción del precursor del metal (CuSO_4) con NaBH_4 . A continuación, se buscó formar unas pocas capas del sistema bimetálico Pt-Ru sobre cada núcleo de Cu por desplazamiento galvánico parcial de Cu con Pt y Ru. De esta manera se sintetizaron cuatro catalizadores con diferentes cantidades de material precursor. En la Tabla 1 se especifica la carga metálica de Cu, Pt y Ru utilizada durante la preparación de las nanopartículas sobre el carbón pretratado (CGA).

Tabla 1 – Cantidades nominales usada en la síntesis de catalizadores Pt-Ru@Cu.

Catalizador	C mg ^a	Cu mg ^a	Pt % p/p ^b	Ru % p/p ^b	Pt:Ru ^c
Cu (1)	100	400	10	5	1,04
Cu (2)	100	400	10	10	0,52
Cu (3)	100	400	15	5	1,55
Cu (4)	100	400	15	10	0,78

^a Masa agregada durante la síntesis.

^b Porcentaje en peso respecto al carbón (Vulcan XC-72R pretratado).

^c Relación atómica nominal.

La estructura, distribución y morfología de los catalizadores se obtuvieron por microscopía TEM y XRD, y la composición por SEM-EDX e ICP-AES, en tanto que el comportamiento electroquímico se caracterizó por voltamperometría cíclica. La actividad catalítica de los materiales en la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido fue evaluada mediante ensayos potenciodinámicos (VC) y potenciostáticos (CA) a temperatura ambiente.

3.3 Caracterización fisicoquímica

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) de cada catalizador con estructura core-shell Cu@Pt-Ru/C y el del catalizador comercial Pt-Ru/C, utilizado como material de referencia. Para ajustar los perfiles de difracción de los catalizadores se utilizó la función pseudo-Voigt, mediante procedimientos de refinamiento no lineal de mínimos cuadrados en base al algoritmo de Marquardt de diferencias finitas.

Los difractogramas de todos los catalizadores sintetizados exhibieron tres picos ubicados a ángulos de Bragg de 40, 46 y 69 °, los cuales pueden asociarse a los planos (111), (200) y (220) de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del platino. Sin embargo, los picos de difracción de los catalizadores core-shell aparecen desplazados hacia valores de

ángulos 2θ mayores con respecto a los picos de reflexión del Pt puro. Tal desplazamiento pone en evidencia que ocurre una incorporación tanto de los átomos de Cu como de Ru en la estructura fcc del Pt, y confirma la formación de una solución sólida. Además, en los difractogramas no se observaron picos de Cu, sugiriendo que las nanopartículas están compuestas por un núcleo de Pt-Cu, rico en Cu, rodeado por unas pocas capas de una aleación bimetalica PtRu, rica en Pt [26]. Este comportamiento también se ha presentado en sistemas conformados por nanopartículas core-shell PdCu@Pt [27] y Au@Ag [28]. Shibata et al. [28] pudieron observar que cuando se trabaja con pequeñas nanopartículas ($d_p < 4,6$ nm), los metales se distribuyen aleatoriamente debido a la interdifusión de los mismos a través de la interfase corteza/núcleo. Sin embargo, este proceso se limita a las capas cercanas a la interfase y depende tanto del tamaño del núcleo como del diámetro total de la partícula. Por otra parte, cuando se tratan de nanopartículas de gran tamaño, la estructura core-shell se mantiene y la interdifusión solo ocurre en las capas cercanas a la superficie.

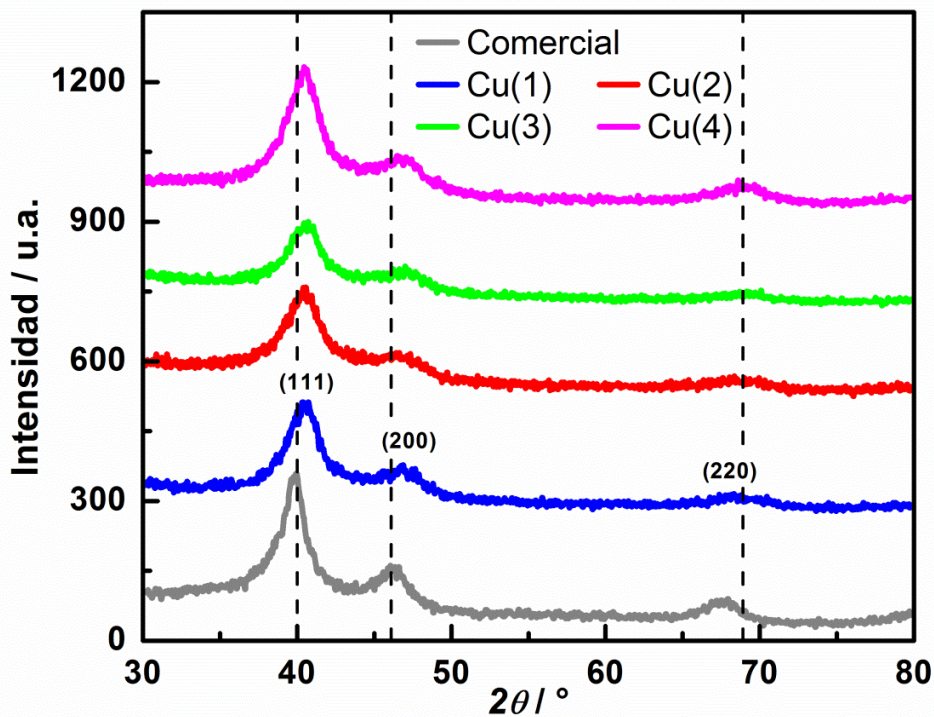


Fig. 1 – Difractogramas XRD correspondientes a los catalizadores Cu@Pt-Ru/C y al catalizador comercial Pt-Ru/C.

Para cada perfil de XRD se emplearon los picos (111), (200) y (220) de la estructura fcc para estimar los parámetros de red mediante la ley de Bragg (sección 2.3.1). Los valores de parámetro de red (a_{fcc}) calculados para los catalizadores Cu(1), Cu(2), Cu(3) y Cu(4) fueron 3,853; 3,852; 3,840 y 3,912 Å, respectivamente. Asimismo, la constante de red para el catalizador comercial resultó ser 3,917 Å. Analizando los datos, se puede notar que los valores de parámetro de red (a_{fcc}) disminuyen con el aumento en el contenido de Cu en la muestra. Esto se debe a que la incorporación de átomos de Cu en la red cristalina del Pt provoca una contracción, ya que el cobre posee un radio atómico menor que el del Pt (1,45 Å contra 1,77 Å). Consecuentemente, la constante de red del Pt disminuye.

Además, se recurrió a la ecuación de Debye-Scherrer [29] (ecuación 2, Sección 2.3.1) para estimar el tamaño de cristalita promedio (d_c) de los catalizadores Cu@Pt-Ru/C y Pt-Ru/C. Para el cálculo se utilizaron las características del pico más distintivo del difractograma del Pt, es decir el pico (111) localizado entre ángulos de Bragg de 39,8 y 40,7°. El tamaño de cristal promedio de los catalizadores Cu@Pt-Ru se ubicó en el rango 2,5–3,0 nm, mientras que para el catalizador comercial Pt-Ru/C se calculó un valor cercano a 3,0 nm.

Tabla 2 – Parámetros de caracterización de los catalizadores Pt-Ru@Cu y el catalizador comercial.

Catalizador	Pt % p/p	Pt % at. ^a	Ru % at. ^a	Cu % at. ^a	d_p nm ^b	ECSA m ² g ⁻¹ Pt-Ru ^c
Cu (1)	6,4	68,0	2,0	30,0	2,7	67,7
Cu (2)	9,0	77,5	2,0	20,5	2,7	65,1
Cu (3)	11,3	69,5	2,0	28,5	2,4	67,5
Cu (4)	15,0	74,5	2,0	23,5	2,4	67,4
Comercial	20,0	51,0	49,0	---	2,9	60,3

^a Composición atómica (EDX e ICP-AES).

^b Tamaño promedio de partícula (TEM), desviación estándar $\pm 0,3$ nm.

^c Área superficial específica determinada por combinación de Cu-UPD e ICP-AES.

Las imágenes TEM de los catalizadores nanoestructurados ternarios soportados sobre el material carbonoso particulado ($d_p \approx 40$ nm) y del catalizador comercial (Pt-Ru/C) se muestran en la Fig. 2. En los catalizadores Cu@Pt-Ru/C se encontró una gran cantidad de

nanopartículas las cuales, en general, poseen morfología semiesférica o irregular con tamaños que varían entre 2,4 y 2,7 nm (Tabla 2). La distribución de las mismas sobre toda la superficie del sustrato es relativamente homogénea. Este resultado es una consecuencia directa del método de preparación de los sistemas core-shell, ya que, en la segunda etapa de la preparación la disolución del cobre superficial y la consecuente reducción de platino y rutenio sobre las nanopartículas de Cu inhiben, en gran medida, la formación de aglomerados. No obstante, en algunos sectores del material soporte se observa la presencia de unos pocos aglomerados de partículas con tamaños entre 5 y 10 nm. Por su parte, el catalizador comercial posee tamaño promedio de partícula ligeramente mayor que el medido para los sistemas Cu@Pt-Ru soportados, incluso se observa que la superficie del material carbonoso se encuentra cubierta por una mayor cantidad de aglomerados que presentan tamaños entre 10 y 30 nm.

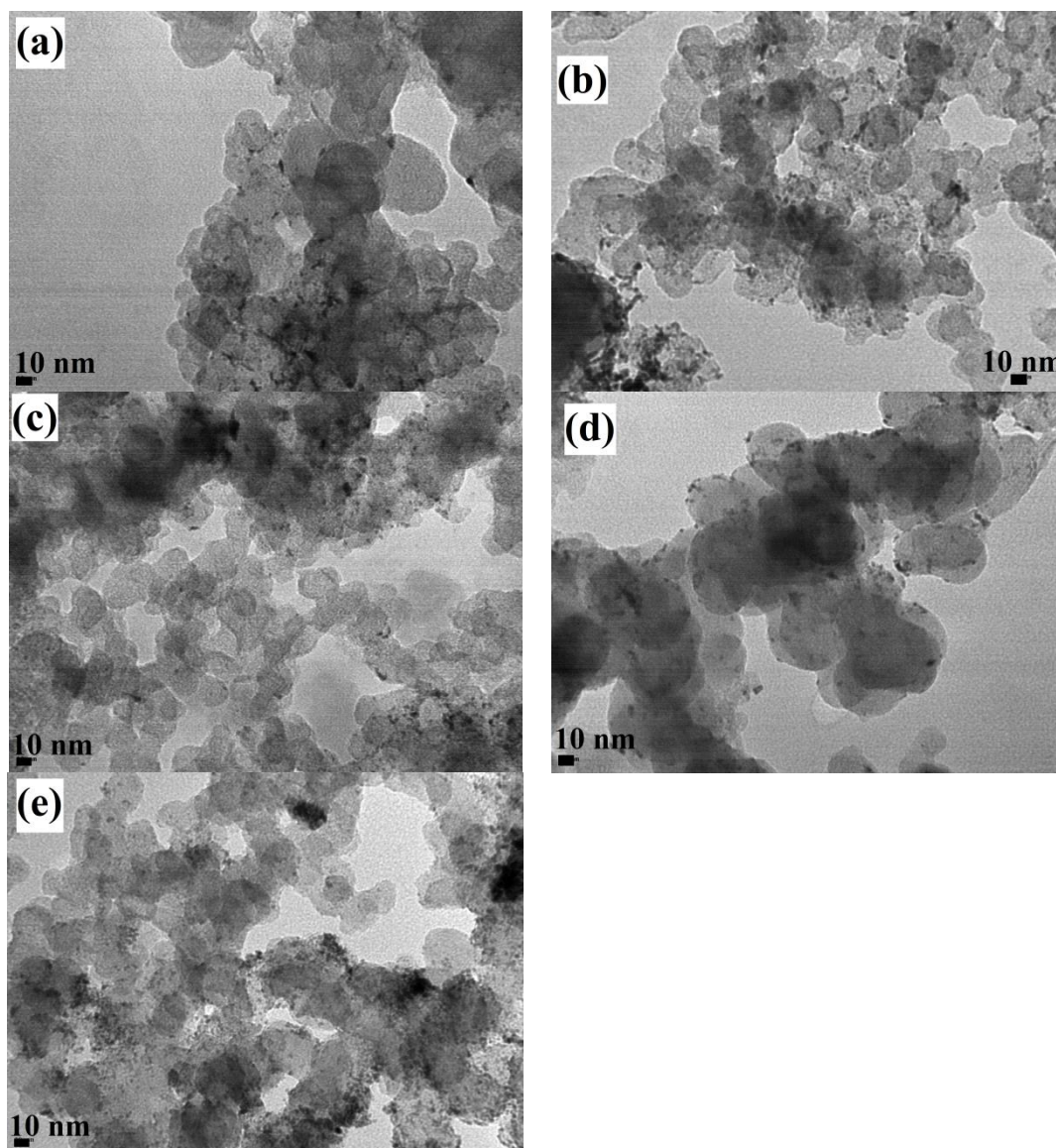


Fig. 2 – Imágenes TEM correspondientes a los catalizadores con estructura core-shell: (a) Cu(1), (b) Cu(2), (c) Cu(3) y (d) Cu(4), y al catalizador comercial Pt-Ru/C (e).

La composición de los catalizadores Cu@Pt-Ru se determinó mediante EDX e ICP-AES, y los valores resultantes se recopilan en la Tabla 2. El análisis por EDX muestra los espectros típicos, observándose el correspondiente al catalizador Cu(4) en la Fig. 3. Las composiciones obtenidas, tanto por microanálisis EDX como por ICP-AES, resultaron similares entre sí. Se ha observado que el Pt es el metal predominante con un contenido atómico entre 51 y 77,5 %, seguido por el Cu. Por su parte, el Ru presenta un contenido muy inferior al esperado, a pesar de la relación atómica Pt:Ru de partida entre las soluciones precursoras RuCl_3 y H_2PtCl_6 utilizadas en la síntesis (ver Tabla 1). Aunque la causa de este

fenómeno no está completamente comprendida, podría ser atribuida a que la cinética del remplazo galvánico de los átomos de Cu por iones Ru^{3+} es más lenta que la del remplazo de átomos de Cu por iones Pt^{4+} en las condiciones utilizadas durante la síntesis de los catalizadores.

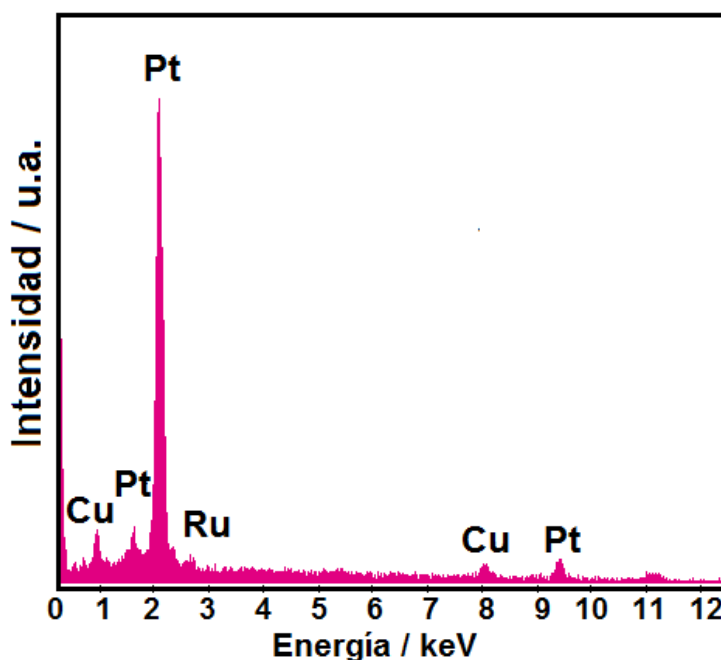


Fig. 3 – Espectro EDX del catalizador Cu(4).

En la Tabla 2 también se incluyen los valores de área superficial electroactiva por unidad de masa (ECSA). Se observa que este dato está débilmente afectado por el incremento de carga de platino en los catalizadores core-shell, indicando que la utilización de Pt disminuye de Cu(1) a Cu(4). De estos datos se puede descartar el diámetro de partícula como posible responsable de diferencias en el comportamiento electrocatalítico de los diferentes materiales, ya que no se aprecian grandes modificaciones en el tamaño de partícula y en el valor de ECSA ante una variación del contenido de Pt. Además, el área electroactiva de los catalizadores preparados resultó ser más alta que la informada para el catalizador Pt-Ru/C (Tabla 2). Esta diferencia puede explicarse en función del menor diámetro de partícula y el menor grado de aglomeración que presentan los catalizadores Cu@Pt-Ru/C.

3.4 Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica, los diferentes catalizadores se sometieron a voltamperometría cíclica (VC) en medio ácido. La solución electrolítica utilizada fue 0,5 M H₂SO₄ y se cicló cada electrodo entre 0 y 0,5 V (vs. ECS) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ (40 ciclos). Los voltamperogramas se muestran en la Fig. 4. Los perfiles VC muestran una región poco definida de la adsorción/desorción de hidrógeno. Este comportamiento se suele presentar en catalizadores conformados por partículas de base-Pt de tamaño nanométrico que se encuentran decorando un soporte carbonoso [1][2][30]. También se llevaron a cabo voltamperometrías con límite anódico de 1 V para evaluar la estabilidad de los sistemas core-shell (no mostrados en la figura). Los voltamperogramas obtenidos luego de varios barridos no exhibieron modificaciones. Por otro lado, durante el barrido triangular de potencial no se observaron picos anódicos ni catódicos asociados a la disolución tanto de átomos de Cu de la superficie, como del bulk del material [25]. Esto último refuerza la hipótesis que provino de la caracterización fisicoquímica, esto es que las nanopartículas obtenidas tienen una estructura core-shell constituida por una capa superficial enriquecida en Pt rodeando un núcleo formado por una aleación rica en Cu, en donde la presencia de la capa de metal noble impide la oxidación de Cu a Cu²⁺.

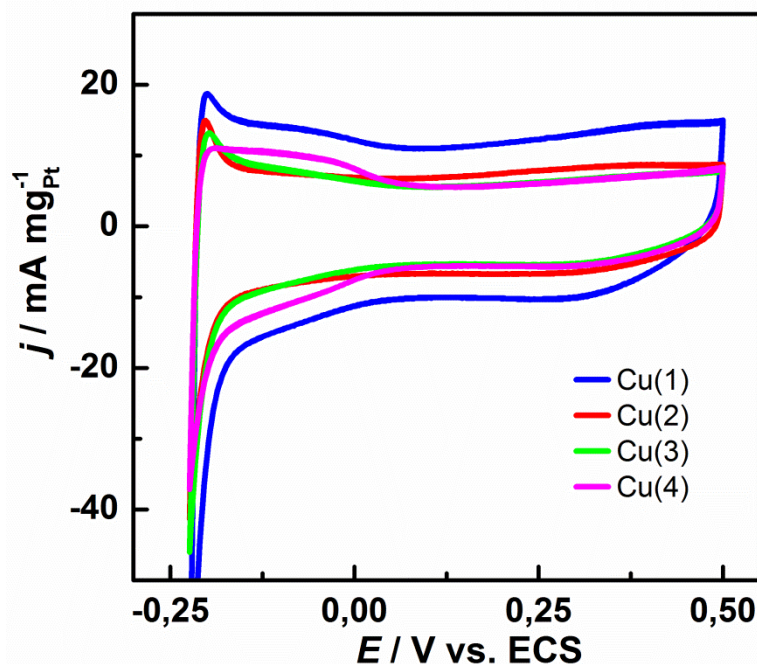


Fig. 4 – Voltamperogramas cíclicos estacionarios de los diferentes catalizadores soportados con estructura core-shell en 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente y $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.5 Electrooxidación de metanol y etanol

La Fig. 5 muestra las curvas de los ensayos de voltamperometría cíclica entre -0,2 y 0,9 V llevadas a cabo en soluciones de metanol (a) y etanol (b) 1 M en medio ácido (0,5 M H₂SO₄) a temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Las densidades de corriente se normalizaron por miligramo de Pt. Las curvas muestran la forma típica para las reacciones de electrooxidación de alcoholes sobre catalizadores de base-Pt. Durante el barrido hacia potenciales anódicos las curvas muestran un pico de oxidación y hacia potenciales catódicos exhiben otro pico de oxidación que se atribuye a la remoción de intermediarios carbonosos formados durante el barrido anódico que quedaron fuertemente adsorbidos sobre los sitios catalíticamente activos y a la oxidación de moléculas de los alcoholes cuando se liberan sitios activos de Pt. Luego de alcanzar un máximo en el barrido hacia potenciales anódicos, la corriente decae continuamente, y después empieza a aumentar

otra vez a potenciales mayores que 0,8 V debido a la formación de compuestos provenientes de la oxidación incompleta de los alcoholes [2].

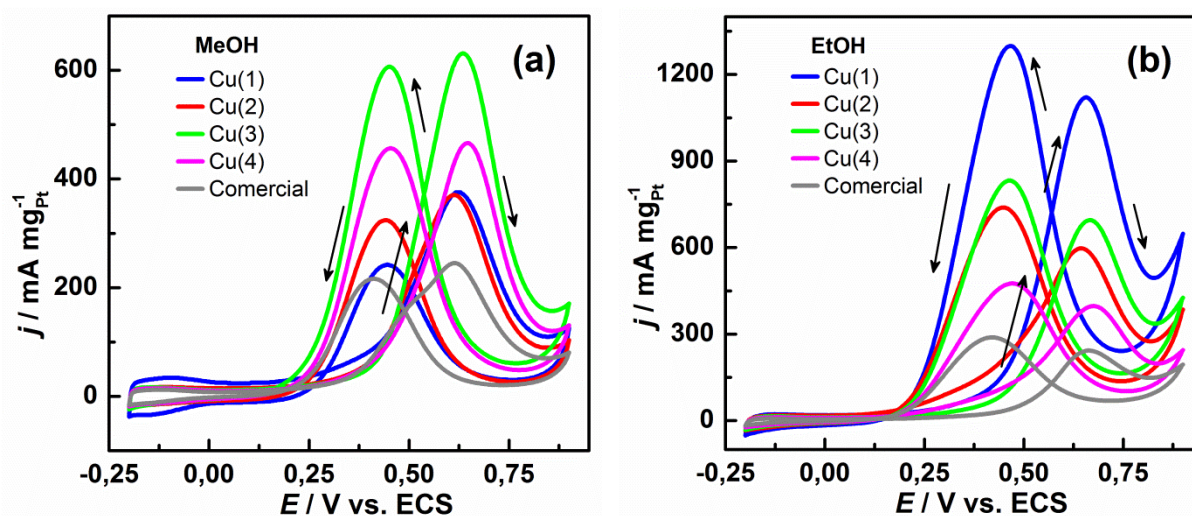


Fig. 5 – Curvas voltamperométricas estabilizadas para los diferentes electrodos Cu@Pt-Ru/C y para el catalizador comercial Pt-Ru/C en (a) 1 M CH₃OH/0,5 M H₂SO₄ y en (b) 1 M CH₃CH₂OH/0,5 M H₂SO₄. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.5.1 Oxidación de metanol

La oxidación de metanol comienza aproximadamente a un potencial de 0,25 V para todos los catalizadores sintetizados. Interesantemente, este potencial de inicio de reacción es muy similar al del catalizador comercial. El electrodo Cu(3) muestra la mayor actividad para la electrooxidación de metanol, mientras que la intensidad de corriente anódica de los demás electrodos durante el barrido hacia potenciales positivos sigue el orden $\text{Cu}(4) > \text{Cu}(2) > \text{Cu}(1) > \text{Comercial}$. La efectividad de los electrodos para la conversión de metanol a CO₂ puede ser evaluada rápidamente mediante la relación entre la densidad de corriente de pico en sentido directo (j_{pd}) e inverso (j_{pi}). En la Tabla 3 se observa que el valor j_{pa}/j_{pi} es casi idéntico para todos los catalizadores, sugiriendo que la tolerancia de envenenamiento por CO de los materiales core-shell Cu@Pt-Ru es comparable con la del catalizador comercial Pt-Ru/C.

Tabla 3 – Efectividad de los electrodos en la conversión a CO₂.

Catalizador	$j_{pd}^{MeOH} / j_{pi}^{MeOH}$	$j_{pd}^{EtOH} / j_{pi}^{EtOH}$
Cu (1)	1,55	0,86
Cu (2)	1,14	0,81
Cu (3)	1,04	0,84
Cu (4)	1,02	0,84
Comercial	1,13	0,84

Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos potencioestáticos a diferentes potenciales (0,3; 0,4; 0,5 y 0,6 V) durante 900 s. Los resultados se resumen en la Fig. 6–a. Como se puede ver, los diferentes electrodos presentan la misma tendencia que la observada en las curvas voltamperométricas. Las densidades de corriente más bajas se deben al bloqueo parcial de la superficie del catalizador por acumulación de especies que envenenan los sitios activos de Pt, como consecuencia de las diferentes reacciones y velocidades de difusión, y a una disminución de la concentración de las especies activas en la interfase [3][31]. También se nota que la corriente de oxidación de metanol se incrementa cuando el potencial se vuelve más positivo, pero decae debido a la baja velocidad de oxidación de CO_{ads} sobre las nanopartículas catalíticas [32]. En base a estos resultados, se desprende que el mejor catalizador para la electrooxidación del metanol es Cu(3), seguido por Cu(4), Cu(2) y Cu(1), en términos de la actividad decreciente. Sin embargo, a potenciales menores a 0,4 V, las actividades catalíticas de los catalizadores Cu(2) y Cu(1) son superadas por las del catalizador comercial Pt-Ru/C. En este punto debe notarse que la actividad catalítica de Cu(3) es mucho mayor que la de Cu(4), a pesar de que este último posee un contenido de platino más elevado. Ahn et al. [33] han reportado que la actividad catalítica de un material core-shell Co-Ru-Pt soportado sobre carbón incrementa con la concentración atómica superficial de Pt. La mejora en la actividad se atribuye a un incremento en la cantidad de monóxido de carbono adsorbido sobre la “corteza” de Pt al incrementar la concentración superficial de Pt. Esta discrepancia puede ser explicada considerando que la actividad de los catalizadores

core-shell también depende fuertemente del contenido de Cu en el núcleo. Xu et al. [23] indicó que la relación bimetalica en la subcapa del núcleo puede ser parcialmente responsable del comportamiento catalítico de los sistemas core-shell. Otro resultado a destacar es que la actividad catalítica del catalizador Cu(3) es aproximadamente dos veces más alta que la del catalizador Cu(1), incluso cuando ambos poseen similar composición global, tamaño de partícula y área superficial electroactiva. De igual manera, esta observación se puede justificar si la concentración de Pt presente sobre la superficie de las nanopartículas es mayor en el catalizador Cu(3) que en Cu(1).

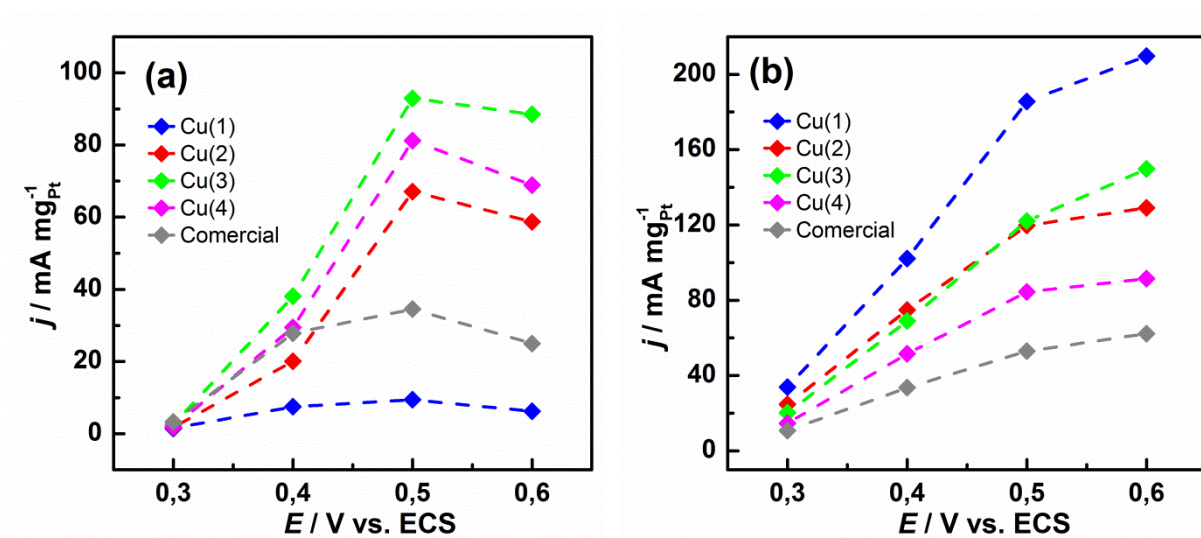


Fig. 6 – Comportamiento electrocatalítico en (a) 1 M $\text{CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y (b) 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Los datos se tomaron de los experimentos cronoamperométricos para diferentes potenciales después de 15 min de reacción.

3.5.2 Oxidación de etanol

Al analizar estos materiales como electrocatalizadores para la oxidación de etanol se encontró que el comienzo de la reacción se encuentra desplazado hacia potenciales más negativos en comparación a lo observado para la oxidación de metanol (aproximadamente 50 mV). En lo que se refiere al comportamiento del catalizador comercial, la reacción de oxidación comienza a un potencial aproximadamente de 0,4 V (Fig. 5). Esto quiere decir que efectivamente el núcleo rico en Cu causa un efecto favorable hacia la oxidación del alcohol cuando se utiliza el sistema core-shell Cu@Pt-Ru. Las causas probablemente sean que exista una limitación en la acumulación de residuos etanólicos sobre la superficie catalítica y/o que la ruptura del enlace C–C se vea beneficiada tanto por la estructura del material como por su composición. Además, se puede observar que las actividades catalíticas para la oxidación de etanol son superiores que las observadas para la oxidación de metanol. Este comportamiento podría relacionarse con el hecho de que existen diferencias en la adsorción de estas moléculas para el rango de potenciales comprendido entre 0,2 y 0,4 V [34], observándose discrepancias en el potencial de inicio de la reacción de oxidación.

La Fig. 6–b compila los resultados obtenidos a partir de ensayos potencioestáticos. Puede notarse que los diferentes electrodos presentan el mismo comportamiento que los observados en las curvas voltamperométricas, pero con densidades de corriente menores. En este caso, la mayor actividad catalítica para la electrooxidación de etanol se obtuvo con Cu(1), seguido en orden decreciente por Cu(2) > Cu(3) > Cu(4) > Comercial, aunque a potenciales mayores que 0,5 V la actividad catalítica de Cu(3) supera la de Cu(2). Contrariamente a lo encontrado para la reacción de oxidación de metanol, la oxidación de etanol se ve desfavorecida cuando aumenta la carga de platino. La razón para este comportamiento podría estar relacionada con el contenido de Cu en el núcleo de las partículas. Debido a que el núcleo es rico en cobre, este induce una mayor tensión en la red

cristalina de la capa externa rica en Pt. La disminución en el parámetro de red puede favorecer la ruptura del enlace C–C o puede reducir la energía de enlace de los intermediarios de reacción que se encuentran adsorbidos sobre los sitios activos, todo esto mejora la utilización del catalizador, y por ende también mejora su comportamiento electroquímico. Por otro lado, la ruptura del enlace C–C depende de factores, como longitud y ángulo de enlace, y también se sabe que es sensible a ciertos arreglos geométricos de los átomos metálicos en la superficie [35]. Este comportamiento fue observado por varios autores tanto teórica como experimentalmente para la reacción de reducción de oxígeno [14][36][37].

En general, tanto para la oxidación de metanol como la oxidación de etanol, el comportamiento mejorado de los catalizadores core-shell Cu@Pt-Ru con respecto al material comercial Pt-Ru/C puede ser atribuido a la modificación generada en la estructura electrónica superficial (cambios en la densidad de estados cercanos al nivel de Fermi) debido a tensiones en la red cristalina y efectos ligando superficiales [36][38]. En otras palabras, las tensiones que aparecen en la red cristalina de la capa superficial por efecto del núcleo rico en cobre reduce la distancia interatómica de los átomos de Pt en la corteza. Esto a su vez produce un corrimiento en la banda-d del metal noble que modifica la energía de enlace de los intermediarios adsorbidos, especialmente CO, en los sitios activos de Pt [13][14][39][40]. Además, la compresión originada en la red cristalina podría desarrollar una gran cantidad de defectos superficiales (bordes de grano y dislocaciones), los cuales exhiben una muy alta actividad catalítica para la oxidación de metanol y etanol [41]. Por otro lado, el menor grado de aglomeración de Cu@Pt-Ru y una leve mayor proporción de Pt en la superficie también pueden contribuir en cierta forma a mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores.

3.6 Conclusiones

Los catalizadores core-shell Cu@Pt-Ru soportados se sintetizaron satisfactoriamente mediante un proceso de dos etapas que involucra una reacción de desplazamiento galvánico. Los mismos exhibieron partículas con tamaños en el rango de 2,4–2,7 nm homogéneamente distribuidas sobre el soporte carbonoso. Los experimentos voltamperométricos y los análisis por XRD y EDX sugirieron que las partículas están constituidas por un núcleo rico en Cu rodeado por una capa externa rica en Pt. Tanto las medidas potenciodinámicas como las potencioestáticas mostraron que los electrocatalizadores core-shell poseen una actividad catalítica superior en la electrooxidación de los alcoholes en comparación con el material comercial Pt-Ru/C. Este comportamiento puede atribuirse al desajuste presente entre la red cristalina de la “corteza” rica en Pt y el núcleo rico en Cu, lo cual introduce tensiones en la red cristalina del Pt y modificaciones en la estructura electrónica superficial. Adicionalmente, es probable que el desarrollo de una gran cantidad de sitios defectuosos superficiales pueda contribuir al comportamiento mejorado de los materiales Cu@Pt-Ru. Además, se observaron comportamientos electroquímicos diferentes que están relacionados fuertemente con las condiciones de preparación: carga metálica y relación Pt:Ru. Esto último se debe a que las reacciones de remplazo galvánico de Cu superficial por Pt y Ru se producen a diferentes velocidades; de esta manera, al final de la síntesis se pueden conseguir variaciones en los tamaños de las nanopartículas, las cantidades de aglomerados y la composición atómica superficial de las nanopartículas. Incluso, se podrían evidenciar diferencias en la intensidad de las tensiones y efectos electrónicos de la red.

3.7 Referencias

- [1] E.M. Cunha, J. Ribeiro, K.B. Kokoh, A.R. de Andrade, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11034.
- [2] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9941.
- [3] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3313.
- [4] P.E. Tsiakaras, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 107.
- [5] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, et al., *Applied Catalysis B* 46 (2003) 273.
- [6] F. Kadirgan, A.M. Kannan, T. Atilan, S. Beyhan, S.S. Ozenler, S. Suzer, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9450.
- [7] T. Lopes, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5563.
- [8] H. Zhu, Y. Liu, L. Shen, Y. Wei, Z. Guo, H. Wang, et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3125.
- [9] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12911.
- [10] J.M. Léger, C. Coutanceau, C. Lamy, *Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell*. In: Koper MTM, editor. *Fuel cell catalysis: a surface science approach*. John Wiley & Sons, New Jersey (2009) 343-74.
- [11] H.E. Hoster, T. Iwasita, E. Baumgrtner, W. Vielstich, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 337.
- [12] J.X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y.M. Choi, D.A. Muller, et al., *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 17664.
- [13] D. Wang, H.L. Xin, Y. Yu, H. Wang, E. Rus, D.A. Muller, et al., *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 17298.

- [14] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, et al., *Nature Chemistry* 2 (2010) 454.
- [15] L. Wang, Y. Yamauchi, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 13636.
- [16] M. Shao, K. Shoemaker, A. Peles, K. Kaneko, L. Protsailo. *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 9253.
- [17] T.Y. Chen, T.J.M. Luo, Y.W. Yang, Y.C. Wei, K.W. Wang, T.L. Lin, et al., *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16969.
- [18] X. Jiang, T.M. Gür, F.B. Prinz, S.F. Bent, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 3024.
- [19] H.I. Karan, K. Sasaki, K. Kuttiyiel, C.A. Farberow, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, *ACS Catalysis* 2 (2012) 817.
- [20] Y. Xing, Y. Cai, M.B. Vukmirovic, W.P. Zhou, H. Karan, J.X. Wang, et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 3238.
- [21] K. Gong, D. Su, R.R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 14364.
- [22] S. Yan, S. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9636.
- [23] C. Xu, Y. Liu, J. Wang, H. Geng, H. Qiu, *Applied Materials & Interfaces* 3 (2011) 4626.
- [24] D. Kaplan, L. Burstein, Y. Rosenberg, E. Peled, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8286.
- [25] A. Ammam, E.B. Easton, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 79.
- [26] A. Sarkar, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 4725.
- [27] T. Cochell, A. Manthiram, *Langmuir* 28 (2012) 1579.
- [28] T. Shibata, B.A. Bunker, Z. Zhang, D. Meisel, C.F. Vardeman, J.D. Gezelter, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11989.
- [29] B.E. Warren, *X-ray diffraction*. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley (1969).
- [30] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 2770.

- [31] A. Hammett, Interfacial electrochemistry, A. Wieckowski (Ed.), Marcel Dekker New York (1999) 843.
- [32] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3851.
- [33] S.H. Ahn, I. Choi, O.J. Know, T. Li, J.J. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 41.
- [34] J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, A.P. Cox, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 127 (1997) 113.
- [35] S. Schauer mann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.J. Freund, *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002) 2532.
- [36] D. Wang, Xin HL, Wang H, Yu Y, et al., *Chemistry of Materials* 24 (2012) 2274.
- [37] M. Kettner, W.B. Schneider, A.A. Auer, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 15432.
- [38] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 8813.
- [39] A.U. Nilekar, S. Alayoglu, B. Eichhorn, M. Mavrikakis, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 7418.
- [40] C. Koenigsmann, A.C. Santulli, K. Gong, M.B. Vukmirovic, W. Zhou, E. Sutter, et al., *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 9783.
- [41] E.R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *Surface Science* 603 (2009) 1892.

4 | Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

Capítulo 4

Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

En este capítulo se examina la influencia de las características estructurales y composición superficial del sustrato carbonoso en las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell hacia la oxidación de metanol y etanol en medio ácido. Los carbones evaluados fueron: negro de carbón (CG), nanotubos de carbono de pared múltiple (NT) y estos mismos materiales pretratados por oxidación química (CGA y NTA). Las nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell se sintetizaron empleando el procedimiento descrito en la Sección 2.2.1. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas fisicoquímicas y electroquímicas.

4.1 Estado del arte

El comportamiento electrocatalítico de nanopartículas con estructura core-shell puede ser mejorado modulando los efectos que causan la tensión reticular en la interfase core-shell, modificando la estructura superficial electrónica y aumentando la eficiencia de utilización de Pt. Muchos estudios publicados en la literatura han evaluado la influencia de la naturaleza del núcleo, estructura del catalizador y composición sobre las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas core-shell en la oxidación de alcoholes. Sin embargo, en la literatura no existen publicaciones que evalúen la influencia del soporte carbonoso sobre las propiedades electrocatalíticas de materiales core-shell.

La naturaleza y estado del soporte carbonoso se sabe que juegan un rol crucial en la actividad del catalizador soportado. El sustrato no solo tiene influencia sobre la morfología, tamaño y distribución de las partículas, sino que también afecta la estructura electrónica del catalizador. Por ejemplo, el grado de grafitización (esto es, la extensión de la conjugación sp^2) [1], presencia de grupos funcionales en la superficie [2][3] y dopado con heteroátomos (N, S, P, B) [4][5] afectan la efectividad y el grado de transferencia electrónica desde las partículas al soporte. Por otro lado, las características estructurales y morfológicas (área superficial, porosidad, etc.) de los materiales soportes también afectan la actividad catalítica y selectividad hacia la oxidación de alcoholes [6].

4.2 Detalles experimentales

Las nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.2.1. En la primera etapa, se obtuvieron partículas de Cu y Ru soportadas sobre el sustrato carbonoso mediante la reducción de las soluciones precursoras (CuSO_4 y RuCl_3) con NaBH_4 . Paso seguido, se obtuvieron las nanopartículas trimetálicas soportadas mediante desplazamiento galvánico parcial de Cu por Pt. A diferencia del capítulo anterior, la solución precursora de Ru se colocó en la etapa inicial para intentar que las nanopartículas posean mayor contenido de este metal noble.

Las nanopartículas se sintetizaron con la misma composición nominal sobre 4 tipos de sustrato carbonosos, negro de carbón Vulcan XC-72R (CG) y nanotubos de carbono (NT), y estos mismos materiales activados por tratamiento oxidativo (CGA y NTA). Para sintetizar los catalizadores en cada uno se emplearon las siguientes cantidades nominales: 50 mg de material carbonoso, 20 mg de Cu y 20 % p/p de Pt y de Ru respecto del material carbonoso, de tal manera que la relación nominal Pt:Ru sea 1:1,93.

El área superficial específica de los carbones se determinó por el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) utilizando isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (ver Sección 2.3.7), mientras que la conductividad eléctrica fue medida utilizando el método de las cuatro puntas (ver Sección 2.3.6). La composición superficial de los sustratos fue analizada por espectroscopia XPS.

Las características fisicoquímicas de los catalizadores, tales como estructura, distribución, morfología y composición, se determinaron por XRD, XPS, TEM, SEM-EDX e ICP-AES, respectivamente. Además, se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales

(VC y CA) para caracterizar a los diferentes electrodos y para evaluar la actividad catalítica en la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido a temperatura ambiente.

4.3 Caracterización fisicoquímica

4.3.1 Soporte Carbonoso

Los valores de área superficial BET calculados a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C [V_{DR}-N₂] y de conductividad eléctrica de los soportes carbonosos se encuentran recopilados en la Tabla 1. Los materiales carbonosos exhibieron isothermas Tipo II, las cuales son características de sistemas constituidos por microporos y también por macroporos atribuidos a la aglomeración de las partículas [7][8]. El área superficial BET de CG resultó ser 228 m² g⁻¹ mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple presentaron un área BET hasta 2,6 veces mayor que el resto de los soportes (335 m² g⁻¹). Estos valores son comparables a resultados publicados en la literatura [9][10]. Contrario a lo esperado, los nanotubos de carbono de pared múltiple presentaron un valor de conductividad menor que el medido para el negro de carbón. Este resultado probablemente esté relacionado con las diferencias en el área de contacto y la densidad de empaquetamiento de las partículas bajo compresión, las cuales a su vez afectan la resistencia de contacto [11]. Por lo tanto, se puede suponer que la resistencia de contacto entre las partículas del negro de carbón es más pequeña que la de los nanotubos en las condiciones experimentales en las que se realizaron las medidas de resistencia. Este resultado está en concordancia con lo reportado por Marinho et al. [11]. Estos autores determinaron que la resistencia de contacto es mucho más marcada en los nanotubos que en el negro de carbón, especialmente cuando se aplican bajas presiones.

Por otro lado, se observó que después del pretratamiento de oxidación química de los materiales carbonosos originales, tanto el área BET como la porosidad decrecen alrededor de

4/ Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

un 50 % debido a la corrosión de la superficie, lo que a su vez causa un daño en la estructura de los poros. Este comportamiento coincide con los resultados reportados en la bibliografía [12][13][14]. También se encontró que la conductividad eléctrica desciende después del pretratamiento. Específicamente, los valores de conductividad de CG y NT se redujeron a un tercio de los valores iniciales probablemente debido a una disminución de los dominios gráfiticos. Una explicación generalmente aceptada es que el tratamiento oxidativo destruye parcialmente la red de enlaces C–C conjugados y los átomos de carbón decorados con grupos funcionales de oxígeno adoptan hibridación sp^3 . Por lo tanto, la transferencia electrónica en la superficie de las partículas se vuelve más dificultosa y la resistencia interfacial entre las partículas aumenta.

Tabla 1 Características texturales, conductividad eléctrica y composición elemental superficial de los diferentes soportes carbonosos.

Soportes	S_{BET} $m^2 g^{-1}$ ^a	V_{DR-N_2} $cm^3 g^{-1}$ ^a	σ $S cm^{-1}$ ^b	C % at. ^c	O % at. ^c
CG	228	0,36	1,395	92,9	1,4
CGA	92	0,34	0,383	90,5	4,2
NT	335	0,60	0,033	90,0	2,3
NTA	177	0,20	0,011	88,7	9,0

^a Área superficial BET y volumen total de microporos calculados por adsorción de N_2 .

^b Conductividad eléctrica.

^c Determinado por análisis XPS.

Para llevar a cabo una caracterización más completa de estos materiales, se analizó el contenido atómico de oxígeno en la superficie mediante la técnica XPS. En la Tabla 1 se aprecia que para los materiales CG y NT el porcentaje relativo de oxígeno incrementó notablemente después del tratamiento oxidativo con HNO_3 . El procedimiento aumentó la concentración atómica de oxígeno entre 200 y 290 % sobre la superficie de CG y NT, respectivamente, es decir, el grado de oxidación de la superficie de NTA es mayor que el de CGA. Los espectros del nivel 1s del O para las muestras de carbón sin tratar y con tratamiento químico se muestran en la Fig. 1. Las señales de XPS pueden ser

deconvolucionadas en tres picos localizados a energías de enlace de 535,4 eV, 533,6 eV y 532,1 eV. El pico localizado en 532,1 eV se asigna a la presencia de carbonilos o grupos quinónicos, mientras que el pico localizado en 533,6 eV se atribuye a un enlace simple entre oxígeno y carbono (i.e., fenol, lactonas o anhídridos), y el hombro que aparece a 535,4 eV probablemente se asocia a la presencia de agua quimisorbida [15][16]. Al observar los espectros, lo que se puede evidenciar inicialmente es que sobre CG, el pico referido a átomos de carbono unidos a grupos hidroxilo y epoxi tiene mayor intensidad que aquel atribuido a especies C=O, lo cual indica que las especies C–OH son los grupos funcionales dominantes. En cambio, en el espectro O 1s de NT se muestra que las especies con enlace doble tienen una contribución más alta que los grupos con enlace simple. Por consiguiente, la oxidación de CG resulta en un incremento de la cantidad relativa de grupos carbonilos y quinónicos, mientras que la oxidación de NT provoca un incremento del porcentaje de las funcionalidades tipo fenoles y éteres. Estos resultados sugieren que la oxidación de la superficie en las muestras CG y NT sigue diferentes mecanismos. Este resultado es consistente con lo encontrado en la literatura. La discrepancia observada puede asociarse a diferencias en el grado de interacción interlaminar presente entre las láminas de grafeno en los diferentes materiales carbonosos [17].

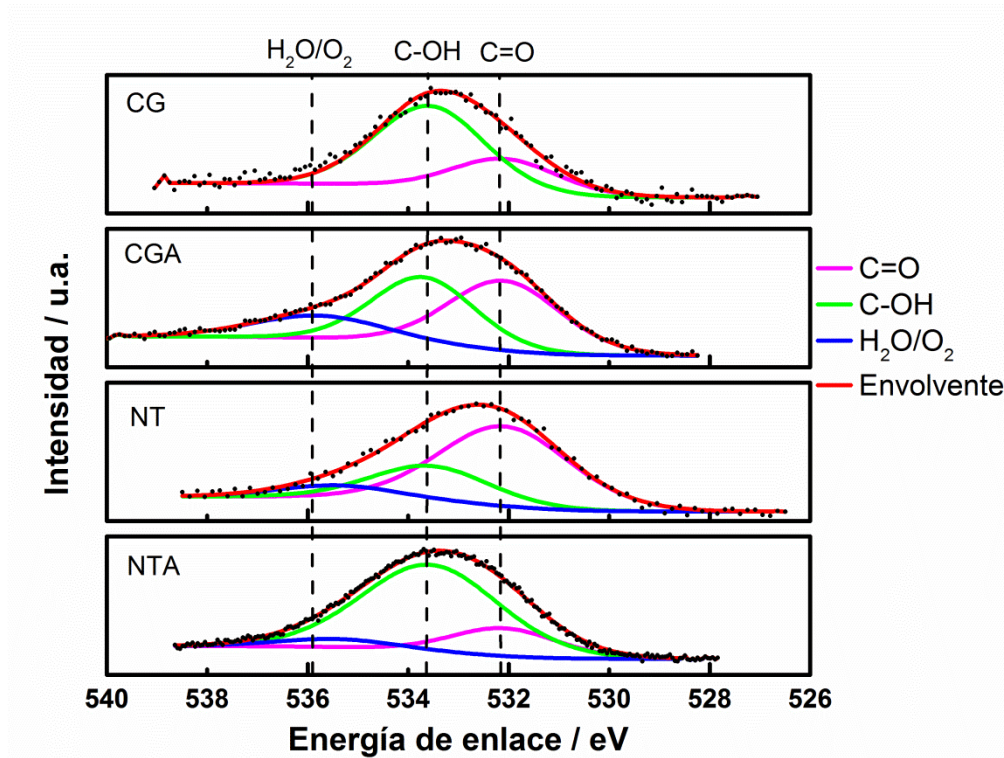


Fig. 1 – Espectros XPS del nivel 1s del O para los diferentes soportes carbonosos.

4.3.2 Catalizadores soportados

La Fig. 2 muestra las imágenes TEM y los correspondientes histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas Cu-Ru@Pt soportadas sobre los diferentes materiales carbonosos. Los tamaños promedio de partícula de los catalizadores sintetizados se incluyen en la Tabla 2. Como se muestra en las micrografías, los carbones aparecen cubiertos por nanopartículas con diámetros entre 2,9 y 4,8 nm, y pequeños aglomerados (~15 nm) compuestos por partículas más pequeñas. Las nanopartículas depositadas sobre los soportes CG y NT tienen diámetros promedio de 2,9 nm y 4,5 nm con valores de mediana de 2,66 y 3,93 nm, respectivamente. En cuanto a CGA, el diámetro promedio de las partículas Cu-Ru@Pt es 3,5 nm con una mediana de 3,1 nm, mientras que en las micrografías de Cu-Ru@Pt/NTA se observan partículas con un diámetro promedio de 4,3 nm y una mediana de 4,0 nm. Se puede notar que el área superficial específica y el volumen total de poro de los soportes no afectan directamente la distribución y tamaño de partícula, y tampoco el grado de

aglomeración de los catalizadores trimetálicos. La mejor distribución de partícula y el menor tamaño de partícula de la muestra PRC/CG respecto a PRC/NT pueden ser atribuidos a la mayor cantidad de grupos hidroxilo y epoxi presentes sobre la superficie del carbón Vulcan XC-72R, ya que estas especies pueden actuar como sitios de anclaje más efectivos para el crecimiento de partículas que las funcionalidades tipo carbonilo. Por otra parte, en las imágenes TEM se puede ver reflejado el efecto del pretratamiento oxidativo de los soportes carbonosos sobre la uniformidad de la distribución de tamaños, la dispersión y el grado de aglomeración. En general, los catalizadores preparados con los soportes carbonosos pretratados presentaron mejor dispersión de partícula y menor cantidad de aglomerados que aquellos preparados con los materiales originales. Lo anterior se debe a que los carbones pretratados poseen grupos superficiales oxigenados que actúan como sitios de anclaje, los cuales permiten inmovilizar a los precursores de Cu y Ru por medio de interacción electrostática, formación de compuestos de coordinación e interacciones de Van der Waals. La Fig. 2-d también muestra que los nanotubos sufrieron daños (paredes rotas y defectos superficiales) como consecuencia del pretratamiento oxidativo.

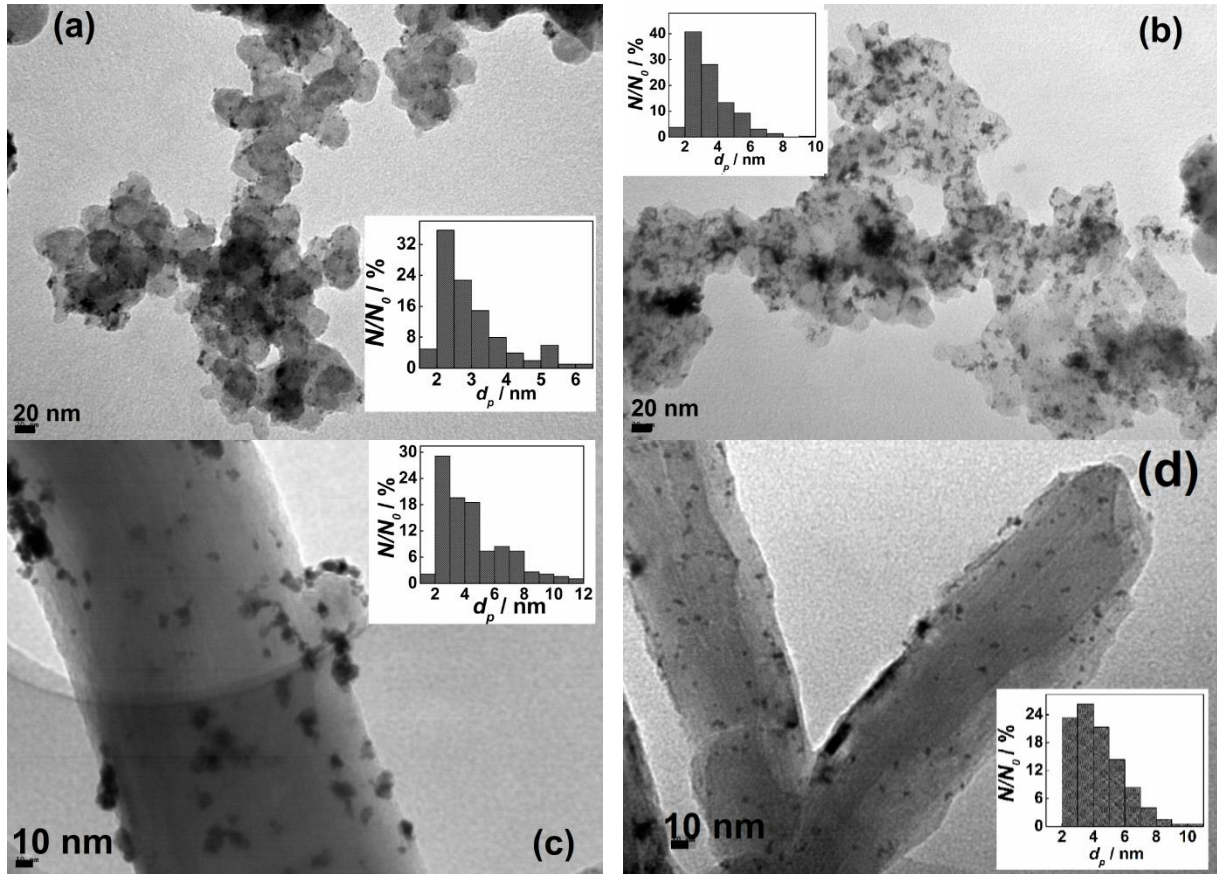


Fig. 2 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas trimetálicas soportadas sobre los diferentes sustratos carbonosos. (a) PRC/CG. (b) PRC/CGA. (c) PRC/NT. (d) PRC/NTA.

Tabla 2 – Parámetros característicos de las partículas.

Catalizadores	d_p nm ^a	d_c nm ^b	a Å ^c	τ % ^d
PRC/CG	2,9	2,6	3,917	-0,09
PRC/CGA	3,5	3,4	3,853	-1,75
PRC/NT	4,5	3,7	3,852	-1,77
PRC/NTA	4,1	3,5	3,839	-2,09

^a Tamaño promedio de partícula (TEM).

^b Diámetro de cristalita (XRD).

^c Parámetro de red cristalina.

^d Tensión en la red cristalina.

Los perfiles de difracción de rayos X de los diferentes catalizadores se recopilan en la Fig. 3. Todas las muestras presentaron los tres principales picos de difracción característicos de la estructura fcc del platino, localizados aproximadamente a ángulos de Bragg de 40, 47 y 68 °. Esto significa que los átomos de cobre y rutenio no existen como partículas individuales

sobre los sustratos de carbón. De manera similar a lo observado en el Capítulo 3, los picos son más anchos y presentan un leve corrimiento hacia ángulos mayores con respecto al difractograma correspondiente a Pt/C (no incluido). De acuerdo a la Tabla 2 y la Fig. 3, se puede observar una relación entre la amplitud de los picos y la disminución del tamaño de cristalita. El corrimiento de los picos de difracción hacia la derecha puede asociarse a la formación de una aleación entre Pt, Ru y Cu, como consecuencia de la interdifusión de los átomos metálicos a través de la interfase core-shell [18][19]. La tensión en la red cristalina (τ) en las partículas pseudo core-shell Cu-Ru@Pt relativa al bulk Pt (constante de red de 3,921 Å) puede ser determinada por la siguiente expresión [20][21]:

$$\tau = \left(\frac{a_{\text{CuRu@Pt}} - a_{\text{Pt}}}{a_{\text{Pt}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Los valores τ calculados se incluyen en la Tabla 2. La tensión de red de las nanopartículas depositadas sobre NT es casi 20 veces más alta que sobre CG. El anterior resultado no puede ser atribuido a un efecto causado por el tamaño de partícula, porque la tensión de red disminuye cuando el tamaño de partícula aumenta [22]. Probablemente, la diferencia observada en los valores de τ puede ser atribuida a las propiedades morfológicas y estructurales de los soportes. La oxidación en los soportes provoca una tensión en la red cristalina más marcada, aunque el aumento de τ en el negro de carbón es mucho más intenso que en los nanotubos de carbono. Recientemente, Daio et al. [23] estudiaron la influencia del material soporte sobre la evolución de la tensión en la red cristalina en nanopartículas de Pt y encontraron que cuanto más fuerte es la interacción entre el material soporte y el metal, más alta es la tensión en la red cristalina. En este caso, los átomos de metal interactúan fuertemente con las funcionalidades oxigenadas presentes en la superficie del carbón después del pretratamiento oxidativo, el cual a su vez induce una mayor tensión en la red cristalina de

las nanopartículas Cu-Ru@Pt. En otras palabras, la interacción entre metal-oxígeno no solo influye en el tamaño, la dispersión y los estados químicos de las partículas catalíticas, sino también crea más tensión en la red cristalina de dichas partículas soportadas.

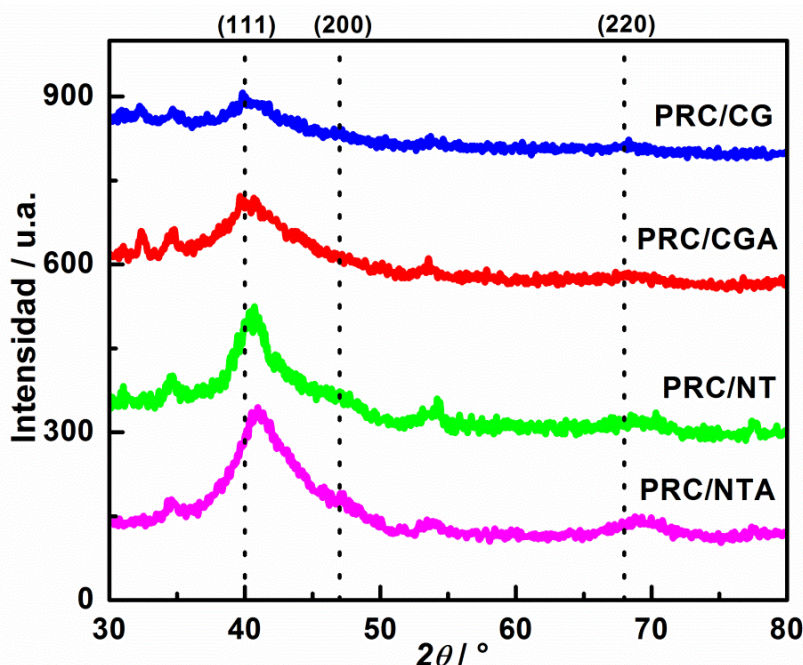


Fig. 3 – Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados sobre diferentes carbonos.

Por microanálisis EDX se confirmó que las nanopartículas soportadas sobre los diferentes materiales carbonosos contienen platino, rutenio y cobre. En la Tabla 3 se encuentran compiladas las composiciones atómicas de todas las muestras. Con excepción de la muestra CuRu@Pt/NT, la relación atómica de Pt:Ru:Cu en el bulk de las nanopartículas resultó ser de aproximadamente 1:1:1, lo cual difiere con respecto a la relación inicial de las sales precursoras (1:2:6). La disminución en la cantidad de Cu es consecuencia del remplazo galvánico parcial de Cu por Pt durante la segunda etapa de la síntesis. Por otro lado, la cantidad de Ru más baja respecto a la esperada según la masa inicial de precursor, probablemente es debida a que una cantidad significativa de átomos de Ru se desprenden de la superficie de las nanopartículas Cu-Ru durante el desplazamiento galvánico parcial de Cu.

Tabla 3 – Energías de enlace y contenidos relativos de Pt, Ru y Cu de los catalizadores.

Catalizadores	Energía de enlace / eV				XPS / % at.			EDX / % at.		
	Pt 4f _{7/2}	Ru 3d _{5/2}	Ru 3p _{3/2}	Cu 2p _{3/2}	Pt	Ru	Cu	Pt	Ru	Cu
PRC/CG	71,3	281,5	462,3	932,0	34,2	44,6	21,2	29,8	32,4	37,8
PRC/CGA	71,3	281,2	461,9	931,9	37,5	39,3	23,2	25,5	26,3	48,3
PRC/NT	71,2	281,3	462,1	931,8	30,4	40,4	29,2	42,6	38,7	18,7
PRC/NTA	70,9	282,4	462,7	933,6	34,3	41,2	24,5	30,5	33,9	35,7

En lo que concierne a la composición y estado químico de los átomos superficiales, los mismos se evaluaron mediante espectroscopia de fotoelectrones. La Fig. 4 exhibe los espectros de alta resolución XPS correspondientes a diferentes niveles internos de los elementos Pt, Cu, Ru y C, mientras que en la Tabla 3 se muestran las energías de enlace y las composiciones atómicas de la superficie obtenidas a partir de la deconvolución de los espectros. Es interesante notar que la composición sobre la superficie y la de las regiones próximas a la superficie son diferentes a la composición del bulk de las nanopartículas.

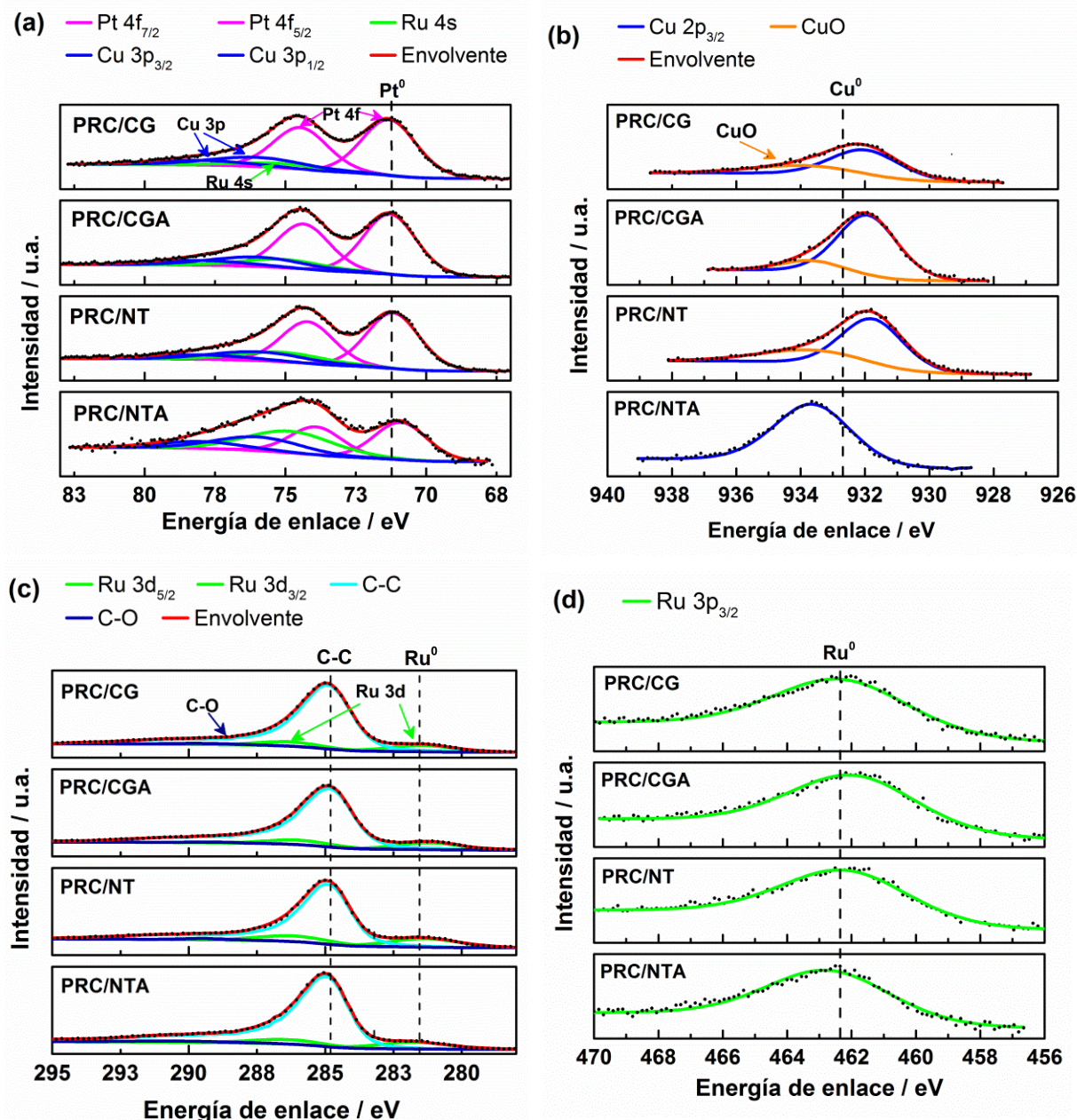


Fig. 4 – Perfiles XPS de las regiones Pt 4f (a), Cu 2p (b), Ru 3d (c) y Ru 3p (d).

La Fig. 4-a muestra los espectros del nivel 4f del Pt para todos los catalizadores sintetizados. En este espectro las señales solapadas de Cu 3p y Ru 4s se dedujeron a partir de las señales de las regiones Cu 2p_{3/2} y Ru 3p_{3/2} presentes en la Fig. 4-c y Fig. 4-d, respectivamente. Los picos localizados aproximadamente a 71 y 74 eV se asignan al Pt metálico en los niveles 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente. Los picos Pt 4f_{7/2} aparecieron en posiciones de energía que concuerdan satisfactoriamente con las esperadas para muestras

bulk de platino [24]. La posición del pico $4f_{7/2}$ en Pt/C y PtRu/C está marcada con una línea punteada y se localiza a 71,1 eV [25][26]. Como se puede notar, el pico $4f_{7/2}$ del Pt se encuentra corrido hacia la derecha en comparación con Pt/C y PtRu/C [25][26][27], sugiriendo que existe una interacción electrónica entre los átomos de Pt (superficiales y los más próximos a la superficie) y los demás metales presentes en la aleación superficial o en el núcleo. Por otro lado, este desplazamiento podría asociarse también a la existencia de una interacción entre el Pt y el soporte carbonoso [28][29][30]. Además, la señal $2p_{3/2}$ del Cu (Fig. 4–b) se puede deconvolucionar en dos picos localizados a energías de enlace de aproximadamente 932,0 y 932,7 eV. El pico principal que aparece a 932,0 eV es atribuido a la presencia de Cu metálico, el cual se aprecia a energías de enlace de 932,7 eV para muestras bulk. Mientras que el pico que aparece a 933,6 eV se asocia a la presencia de CuO y está en congruencia con los valores de energías para este material puro [31]. Es interesante notar que para Cu metálico hay un corrimiento entre 0,7 y 1,1 eV hacia energías de enlace menores, esto revela la formación de una aleación entre Pt y Cu en las capas más externas de las nanopartículas. Por otro lado, aunque la señal de Cu observada para PRC/NTA puede ser asignada completamente a CuO, la concentración de CuO en esta muestra posiblemente sea muy pequeña y por ende, no detectable mediante difracción de rayos X. Esto significa que la aparición de óxido cúprico sobre la superficie del catalizador PRC/NTA es probablemente consecuencia de la exposición de la muestra al O_2 de la atmósfera durante su manipulación. El espectro de la región 3d del Ru (Fig. 4–c) muestra un importante solapamiento con la región correspondiente al nivel 1s del C. Adicionalmente, el C 1s también se encuentra influenciado por los grupos funcionales del sustrato. Por lo tanto, los picos referidos al sustrato original se consideraron para una apropiada deconvolución de dichas regiones. De esta forma, la región de Ru 3d se pudo deconvolucionar en dos picos separados por una banda de energía de 5 eV (281,4 eV y 286,4 eV). En lo que respecta a la región $3p_{3/2}$, la

misma se caracteriza por un pico simple centrado a $\sim 462,3$ eV (Fig. 4-d), el cual puede asociarse a la presencia de Ru^0 [26][31]. También se observa un leve corrimiento del pico al compararlo con el rutenio bulk, esto puede originarse por una transferencia electrónica desde Ru hacia Pt dentro de la solución sólida formada en la proximidad de la superficie, ya que la función trabajo del Pt es más grande que la del Ru [32].

Adicionalmente, al comparar los resultados de EDX y XPS en la Tabla 3 se puede observar un enriquecimiento de Pt y Ru cerca de la superficie de las nanopartículas. La superficie enriquecida por PtRu del catalizador Cu-Ru@Pt confirma la estructura pseudo core-shell de las nanopartículas. Además, es interesante notar que el mayor componente sobre la superficie es el Ru. Este resultado sugiere que durante la reacción de remplazo galvánico, los átomos de platino depositados sobre la superficie de las nanopartículas difunden al interior del núcleo bimetálico a través de defectos de vacancias entre los bordes del núcleo y la corteza, mientras que los átomos de rutenio migran en dirección opuesta debido a la mayor fracción de volumen y menor curvatura de las capas más externas [33]. Otra explicación posible es que la disolución de los átomos de Cu en la superficie deje al descubierto zonas del núcleo donde se encuentran ubicados los átomos de Ru, las cuales son seguidamente cubiertas por átomos de Pt.

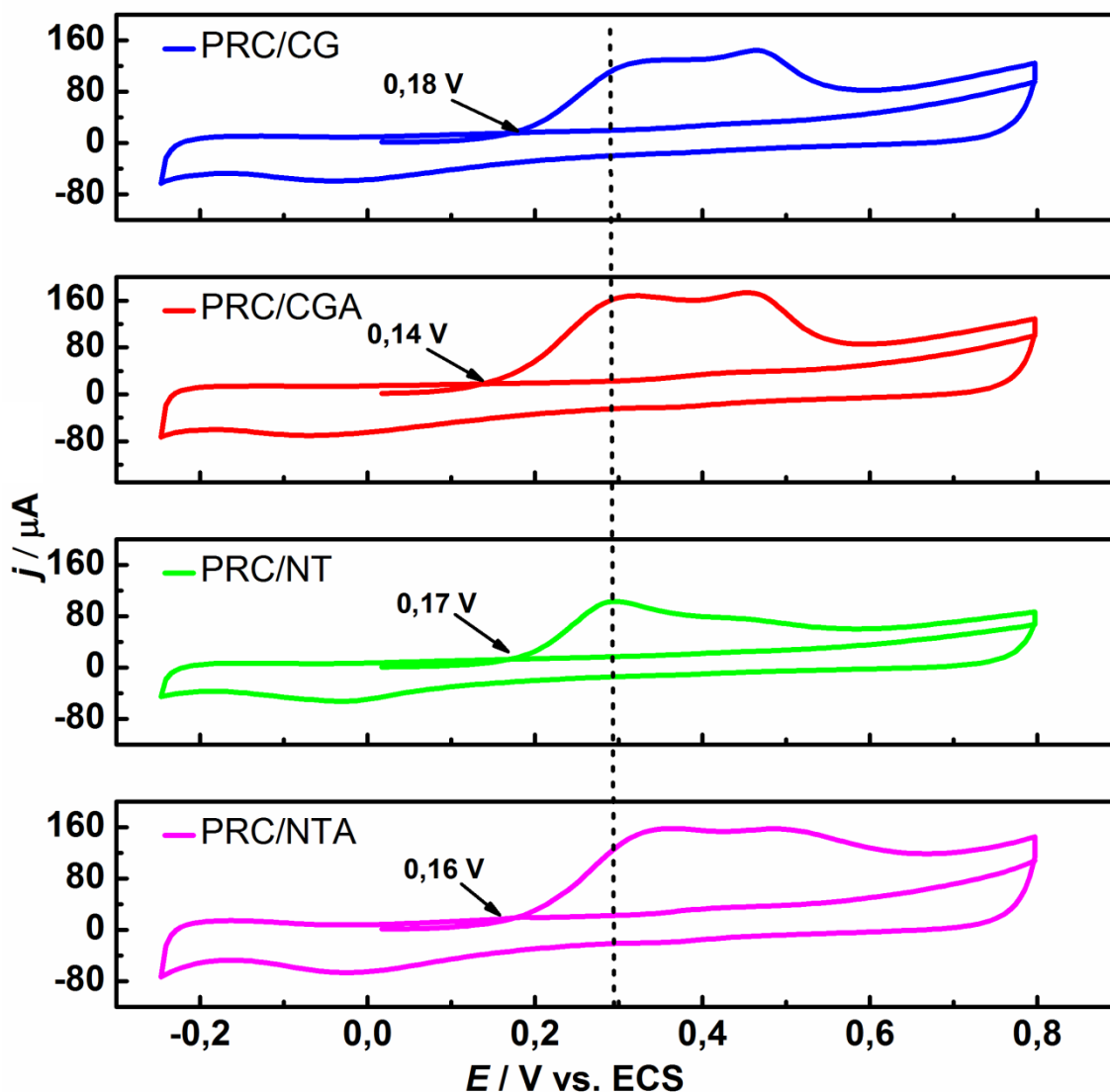


Fig. 5 – Stripping de CO: Curvas de VC de remoción de CO adsorbido sobre los electrodos preparados en $0,1$ M H_2SO_4 , $v = 10$ mV s^{-1} .

Para estimar el área superficial electroactiva (ECSA) se utilizó el método de stripping de CO; esta técnica ayuda a obtener una visión más clara del estado superficial de los materiales catalíticos sin provocar la destrucción de la muestra. En la Fig. 5 se muestran los voltamperogramas correspondientes a los diferentes materiales a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} en $0,1$ M H_2SO_4 como electrolito. El inicio de la oxidación de CO ocurre a $0,18$; $0,14$; $0,17$ y $0,16$ V sobre PRC/CG, PRC/CGA, PRC/NT y PRC/NTA, respectivamente. Los resultados indican que el tratamiento de activación de los soportes tiene un pequeño impacto sobre la oxidación de monóxido de carbono. Es decir, la electrooxidación de CO sobre las

nanopartículas soportadas sobre los materiales oxidados se encuentra promovida con respecto a los catalizadores soportados sobre los materiales sin tratar. También se puede apreciar la presencia de dos picos de oxidación del CO adsorbido solapados a potenciales de 0,32 y 0,48 V. Wang y Abruña [34] indicaron que la aparición de múltiples picos durante la oxidación de CO puede asignarse a la oxidación de la molécula adsorbida en diferentes regiones de la superficie del catalizador (con diferentes propiedades electrónicas y de tensión en la red cristalina). Por un lado, las moléculas de CO_{ads} son probablemente oxidadas a bajos potenciales (zona del primer pico) en zonas donde existen defectos superficiales y sitios de Pt cercanos a los de Ru (o sitios Cu-Ru) y esas regiones pueden luego cubrirse de especies OH_{ads}, las cuales inhiben su repoblación con moléculas de CO. Por otro lado, la oxidación de moléculas de CO adsorbidas en regiones menos activas (sitios de Pt distanciados de sitios Ru/Cu o defectos de terraza) ocurre a sobrepotenciales más elevados (segundo pico). Los valores de las áreas superficiales electroactivas por unidad de masa de catalizador (ECSA) se encuentran incluidas en la Tabla 4. Los valores de ECSA estimados resultaron ser de 120 m² g⁻¹ para PRC/CG, 130,3 m² g⁻¹ para PRC/CGA, 51,3 m² g⁻¹ para PRC/NT y 97,2 m² g⁻¹ para PRC/NTA. El catalizador PRC/CGA presenta menor variación de ECSA respecto del PRC/CG (8 %), mientras que PRC/NTA exhibe un ECSA 53 % más alto en comparación al PRC/NT. El menor incremento en el valor de ECSA de PRC/CGA puede deberse a la combinación de dos fenómenos que progresan en direcciones opuestas: el incremento en el tamaño de partícula que reduce la utilización de Pt, y la mejora en la dispersión de las nanopartículas debido a la presencia de mayor cantidad de sitios de anclaje (grupos funcionales con oxígeno) para la deposición de Ru y Cu. En cuanto al mayor incremento en ECSA de PRC/NTA, este puede deberse a un menor tamaño de partícula y una mayor dispersión de las nanopartículas soportadas. A partir de este ensayo, también se visualiza una diferencia significativa en la forma de las curvas obtenidas, particularmente cuando se

4/ Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

compara la curva correspondiente al catalizador soportado sobre NT respecto a las demás. Este comportamiento podría atribuirse a que la distribución superficial de los metales en las nanopartículas es diferente. La eficiencia de utilización de Pt también se incluye en la Tabla 4.

Tabla 4 – Carga de metal y ECSA de los diferentes catalizadores soportados sobre carbón.

Catalizadores	Carga de Pt $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ^a	Composición % p/p ^b			ECSA $\text{m}^2 \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ (Stripping CO)	% η ^c
		Pt	Ru	Cu		
PRC/CG	34,4	50,6	28,5	20,9	120,1	80,0
PRC/CGA	40,7	46,5	24,8	28,7	130,3	99,2
PRC/NT	66,1	61,0	29,2	9,8	51,3	60,0
PRC/NTA	53,8	51,1	29,4	19,5	97,2	92,6

^a Carga de Pt según ICP-AES por unidad de área geométrica de electrodo.

^b Contenido de los metales sobre el soporte carbonoso. Datos provenientes de los análisis de ICP-AES y EDX.

^c Utilización de Pt, % $\eta = (\text{ECSA}/\text{CSA}) \times 100$. Área superficial química (CSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) = $6000 / (\rho d_p)$, donde ρ es la densidad del sistema trimetálico (g cm^{-3}).

4.4 Electrooxidación de metanol y etanol

4.4.1 Estudios potenciodinámicos

Las curvas de voltamperometría cíclica correspondientes a la electrooxidación de metanol y etanol para los diferentes catalizadores se muestran en las Fig. 6–a y 6–b. Todas las curvas presentan la forma típica para la electrooxidación de moléculas orgánicas. El pico durante el barrido hacia potenciales positivos es característico de la electrooxidación de las moléculas de $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$ sobre el catalizador de base-Pt. Luego de alcanzar un máximo, la densidad de corriente desciende progresivamente debido a la formación de óxido en los sitios activos y a la acumulación de intermediarios adsorbidos; a continuación comienza a crecer nuevamente a potenciales superiores a 0,85 V por la oxidación incompleta del alcohol. En el barrido hacia potenciales catódicos, se observa un pico de oxidación en torno a un potencial positivo menor (~0,45 V) y el proceso de oxidación se desarrolla con alta

corrientes de activación. Este segundo pico anódico se asocia a la remoción/oxidación de subproductos adsorbidos y CO, y/o a la oxidación de moléculas de alcohol sobre los sitios libres de catalizador.

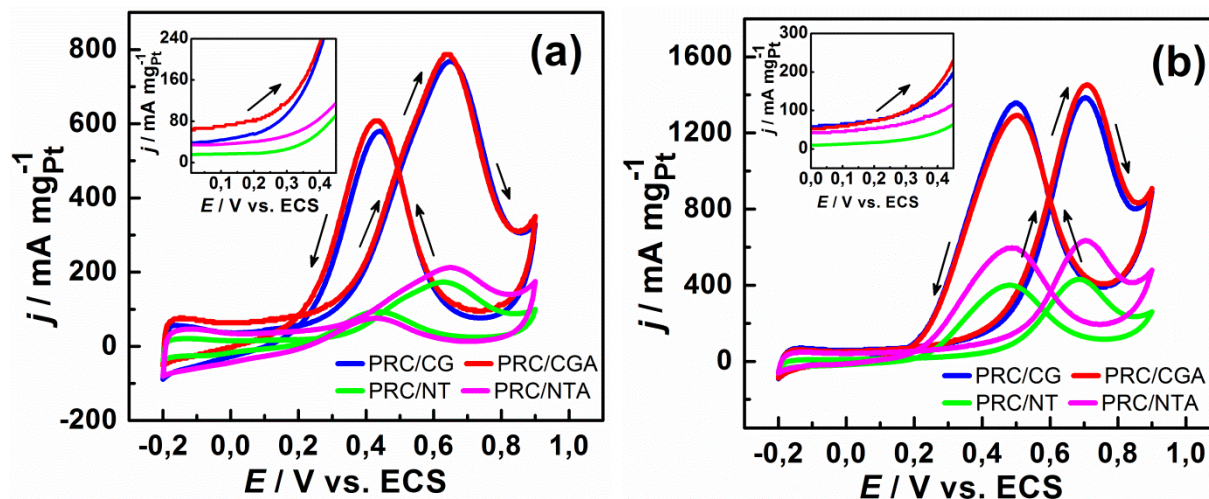


Fig. 6 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados de los diferentes electrodos en (a) 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ y (b) 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄. Las flechas indican el sentido del barrido. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Densidad de corriente normalizada por unidad de masa.

Los electrodos presentaron similares potenciales de inicio (E_{inicio}) y potenciales de pico (E_p) para las reacciones de electrooxidación de metanol y etanol. El potencial de inicio de la oxidación de metanol y etanol sobre los catalizadores PRC/CG y PRC/CGA fue de 0,20 V, mientras que las reacciones de oxidación sobre PRC/NT y PRC/NTA iniciaron en 0,32 V. Sin embargo, mirando la zona entre 0,1 y 0,4 V magnificada (insertadas en Fig. 6–a y 6–b), se puede notar que sobre los catalizadores PRC/CGA y PRC/NTA las reacciones de oxidación comenzaron a potenciales 20 mV más bajos con respecto a los catalizadores preparados sobre los materiales sin tratar. Este resultado puede ser originado por la alta cantidad de grupos funcionales oxigenados sobre los soportes CGA y NTA. Además, hay que considerar que las interacciones electrónicas en la interfase metal–soporte provocan una disminución en la energía de enlace de los intermediarios adsorbidos, y por otra parte los grupos funcionales oxigenados facilitan la adsorción disociativa de las moléculas de agua [2][35]. Asimismo, parte de los grupos funcionales oxigenados también crean tensiones en la

red cristalina de las nanopartículas soportadas. Tal compresión en la red cristalina debilita la fuerza de enlace entre los intermediarios quimisorbidos y los sitios activos de Pt [24][36].

En todo el rango de potencial, las partículas pseudo core-shell trimetálicas soportadas sobre CG y CGA exhibieron una actividad catalítica para la electrooxidación de metanol y etanol aproximadamente cuatro veces mayor que aquella medida para los catalizadores soportados sobre NT y NTA. Adicionalmente, las experiencias mostraron que los catalizadores sintetizados son más activos para la oxidación de etanol que para la oxidación de metanol. Se midieron densidades de corriente de pico por unidad masa para la oxidación de metanol y etanol en el barrido anódico de 790 y 1450 $A g_{Pt}^{-1}$ para PRC/CGA, 760 y 1380 $A g_{Pt}^{-1}$ para PRC/CG, 210 y 630 $A g_{Pt}^{-1}$ para PRC/NTA y 170 y 430 $A g_{Pt}^{-1}$ para PRC/NT. Contrariamente, las densidades de corriente de pico normalizadas por unidad de área activa de los electrodos PRC/CG y PRC/NT fueron más altas que aquellas para las partículas trimetálicas soportadas sobre los materiales carbonosos pretratados (Fig. 7-a y b). Las densidades de corriente de pico específicas para la oxidación de metanol y etanol fueron 0,33 y 0,57 $mA cm^{-2}$ para PRC/CG, 0,20 y 0,35 $mA cm^{-2}$ para PRC/NT, 0,29 y 0,50 $mA cm^{-2}$ para PRC/CGA y 0,12 y 0,32 $mA cm^{-2}$ para PRC/NTA. La actividad másica se relaciona principalmente con la utilización de platino y la influencia del co-catalizador y del soporte carbonoso sobre la mejora en la actividad, mientras que la actividad específica está directamente relacionada con el número de sitios activos sobre la superficie catalítica. Para explicar estos resultados contradictorios, se debe considerar que la actividad másica resulta de la combinación de la actividad por unidad de área, el área específica, la utilización del platino y la interacción Pt-soporte, como también del efecto del co-catalizador presente. También es necesario considerar la disminución de la conductividad eléctrica del soporte (es decir, reducción en el tamaño de los dominios gráfiticos) debido al daño ocasionado por el tratamiento oxidativo. Teniendo en cuenta que los electrocatalizadores tienen similar

4/ Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

composición superficial, se puede suponer que la actividad másica observada en los experimentos de voltamperometría cíclica es principalmente consecuencia de la alta eficiencia de utilización de Pt sobre los materiales CGA y NTA. Además, una mayor interacción metal–soporte conduce a una mayor tensión en la red cristalina y a efectos electrónicos más significativos en las nanopartículas con estructura pseudo core-shell. En el caso de las actividades referidas al área superficial, se puede decir que el desempeño inferior de PRC/CGA respecto a PRC/CG y de PRC/NTA respecto a PRC/NT podría ser atribuido a la reducción en la conductividad eléctrica del material soporte luego del tratamiento oxidativo. La mejora de ECSA después del tratamiento oxidativo de los soportes no es suficiente para compensar la dramática disminución en la conductividad de los mismos. Por otro lado, las discrepancias encontradas en las actividades normalizadas por unidad de masa y por unidad de área entre los catalizadores PRC/CG y PRC/NT, y entre PRC/CGA y PRC/NTA pueden ser explicadas mediante las diferencias presentes en los valores de ECSA y las conductividades eléctricas de los soportes carbonosos.

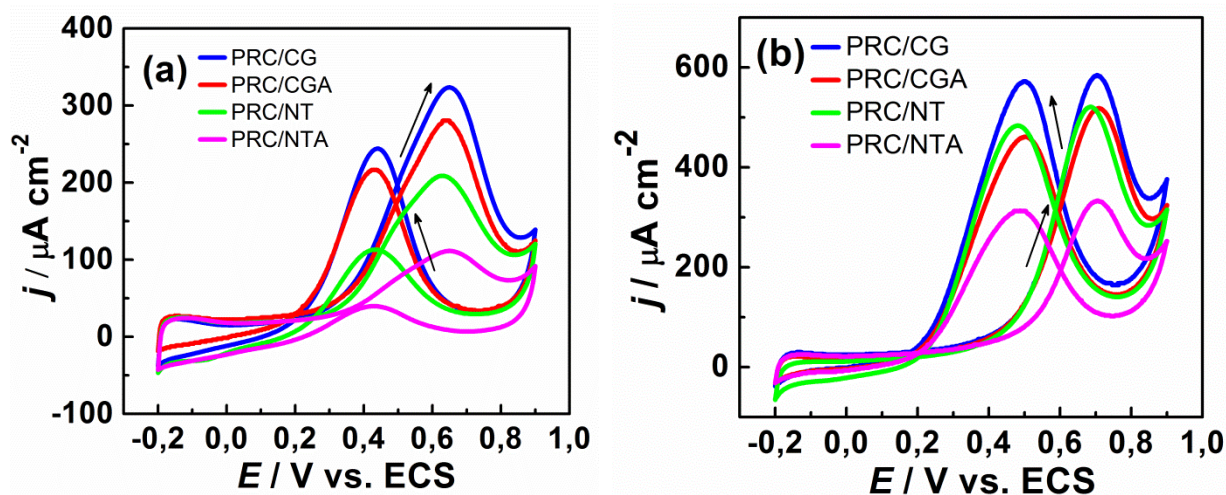


Fig. 7 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados para los diferentes electrodos en (a) 1 M CH_3OH / 0,5 M H_2SO_4 y (b) 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / 0,5 M H_2SO_4 . Las flechas indican la dirección del barrido. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Las densidades de corriente están normalizadas por unidad de área superficial electroactiva.

De manera resumida, se puede decir que el desempeño catalítico de las nanopartículas trimetálicas soportadas depende del tipo y cantidad de funcionalidades superficiales

oxigenadas; dichas características afectan el tamaño de partícula, dispersión y grado de aglomeración, así como también la tensión en la red cristalina de la capa externa de las nanopartículas Cu-Ru@Pt. Además, la actividad catalítica de los electrodos está fuertemente relacionada con la conductividad eléctrica del material soporte. La interacción metal–soporte, la cual es diferente para cada material carbonoso, puede también contribuir al comportamiento observada de los catalizadores presentados en este capítulo. El soporte carbonoso provoca cambios en la estructura electrónica de las nanopartículas trimetálicas, tal efecto causa un debilitamiento en la energía de enlace de las especies intermediarias adsorbidas que actúan como veneno del catalizador. Sin embargo, existen otros factores, tales como tamaño y distribución de poros, que no pueden ser descartados como posibles causantes del comportamiento catalíticos de los electrodos estudiados.

4.4.2 Estudios potencioestáticos

Para evaluar la actividad catalítica bajo condiciones más cercanas al funcionamiento de un electrodo anódico en una celda de combustible, se realizaron ensayos potencioestáticos y luego, se comparó la respuesta de los catalizadores sintetizados con la de un catalizador comercial en la región de potencial que es relevante para la oxidación de metanol y etanol (0,3–0,4 V) (Fig. 8 y Fig. 9). Las curvas j vs. t muestran que los catalizadores sintetizados siguen la misma tendencia observada en los experimentos potenciodinámicos. Por ejemplo, PRC/CGA presentó la mayor actividad másica para la oxidación de metanol y etanol en medio ácido a 0,4 V (201 y 205 mA mg_{Pt}⁻¹), seguido por PRC/CG (195 y 180 mA mg_{Pt}⁻¹), PRC/NTA (26 y 63 mA mg_{Pt}⁻¹) y PRC/NT (22 y 54 mA mg_{Pt}⁻¹). Al mismo potencial, el catalizador comercial presentó densidades de corriente de 15 y 31 mA mg_{Pt}⁻¹ para las reacciones de oxidación de metanol y etanol, respectivamente [37]. Notablemente, las actividades catalíticas de las nanopartículas trimetálicas core-shell soportadas sobre CGA y

4/ Influencia del sustrato carbonoso en la actividad electrocatalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt

CG son aproximadamente 13 y 7 veces más altas que aquellas obtenidas con el material comercial, respectivamente. Mientras que en el caso de PRC/NTA y PRC/NT, las densidades de corriente por unidad de masa para ambas reacciones son 100 % superiores que las reportadas para el sistema comercial PtRu/C [37].

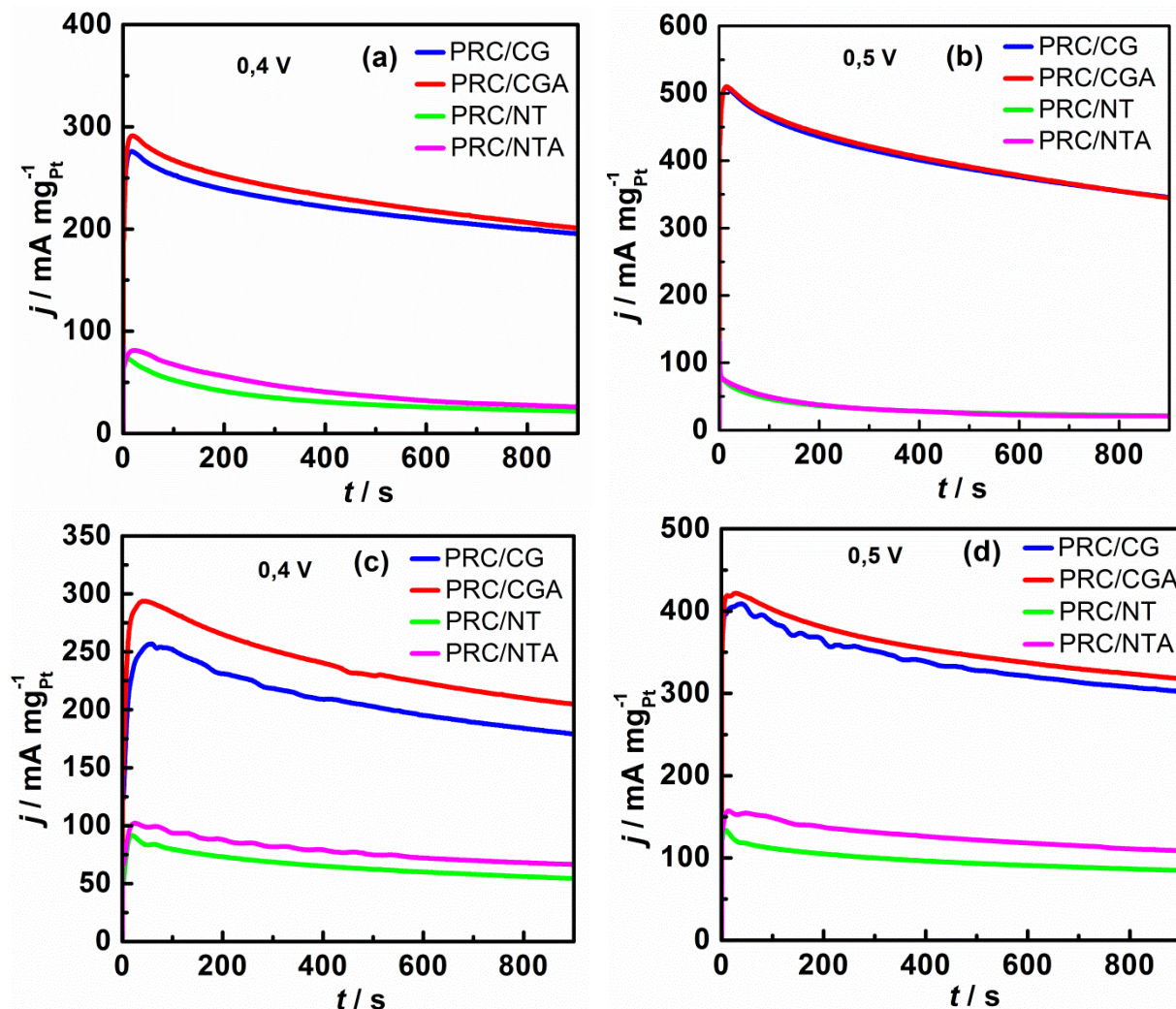


Fig. 8 – Curvas cronoamperométricas a 0,4 V y 0,5 V de los electrodos preparados en (a,b) 1 M $\text{CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y (c,d) 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Densidades de corriente normalizadas por masa.

Por otra parte, la velocidad de envenenamiento (δ) puede ser calculada a partir de las mediciones cronoamperométricas mediante la siguiente ecuación [38]:

$$\delta = \frac{100}{I_0} \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t > 500 \text{ s}} \quad (2)$$

donde $(dI/dt)_{t>500s}$ es la pendiente de la sección lineal de la curva ($A s^{-1}$) e I_0 es la corriente determinada por la intersección de la regresión lineal con el eje de ordenadas (A). Las velocidades de envenenamiento a 0,4 V para las reacciones de oxidación de metanol y etanol resultaron ser 0,024 % s^{-1} para el electrodo PRC/CGA, 0,026 y 0,018 % s^{-1} para PRC/CG, 0,031 y 0,020 % s^{-1} para PRC/NTA y 0,036 y 0,024 % s^{-1} para el electrodo PRC/NT. Es interesante resaltar que la velocidad de envenenamiento de los electrodos se vio influenciada por la naturaleza del soporte carbonoso y su grado de interacción con las nanopartículas. Por otro lado, a tiempos largos los electrodos sintetizados mostraron entre 1,5 y 2 veces menores velocidades de envenenamiento que las correspondientes al catalizador comercial PtRu/C (0,047 % s^{-1} para electrooxidación de metanol y 0,052 % s^{-1} para la electrooxidación de etanol [37]).

El aumento significativo en la actividad catalítica y la mayor tolerancia al envenenamiento de los catalizadores sintetizados, en comparación con el electrodo comercial, pueden atribuirse a que los catalizadores pseudo core-shell poseen valores de ECSA superiores y eficiencias de utilización de Pt más altas. Otras características que promueven este mejor rendimiento catalítico podrían ser la modificación de la estructura electrónica superficial del Pt debido al corrimiento de la posición de la banda-d del metal y los efectos de tensión en la red cristalina de la capa externa rica en Pt, así como también la interacción que se origina entre las nanopartículas pseudo core-shell y el soporte carbonoso. De acuerdo a los resultados, la presencia de cobre en la aleación trimetálica juega un rol importante. Por un lado, la incorporación de átomos de Cu causa una reducción de la distancia interatómica Pt-Pt y por otro lado, modifica la estructura electrónica de los átomos de Pt [20], facilitando la oxidación de los intermediarios adsorbidos.

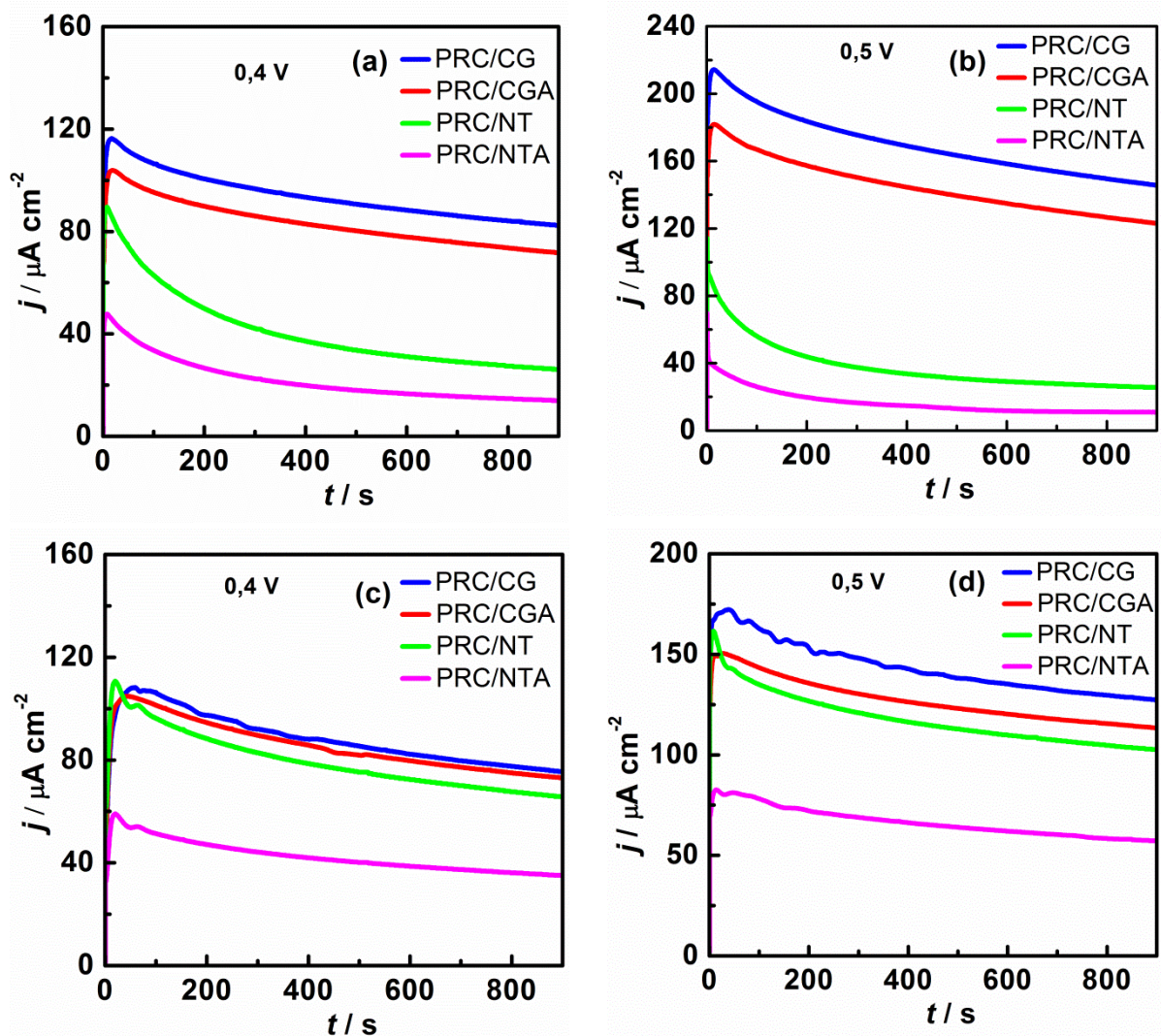


Fig. 9 – Curvas cronoamperométricas a 0,4 V y 0,5 V de los electrodos preparados en (a,b) 1 M CH_3OH / 0,5 M H_2SO_4 y (c,d) 1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / 0,5 M H_2SO_4 . Densidades de corriente normalizadas por área superficial electroactiva.

Por último, se comparó la actividad catalítica del electrodo soportado trimetálico que resultó más activo con algunos datos disponibles en la literatura. Con el electrodo PRC/CGA se consiguió una actividad másica mejor que aquella reportada por otros autores para la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido. Por ejemplo, Wu et al. reportaron una actividad catalítica de $128 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0,45 V (vs. ECS) para la electrooxidación de etanol sobre un electrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}/\text{C}$ ($d_p = 2 \text{ nm}$ y contenido de Pt = 22 % p/p) el cual fue sintetizado usando reacciones microfluídicas en reactores de tubo capilar [39], mientras que Asgardi et al. reportaron una densidad de corriente de $127,8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0,31 V (vs. ECS)

para la electrooxidación de etanol sobre un electrodo $\text{Pt}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}/\text{C}$ ($d_p = 5$ nm, contenido metálico = 19 % p/p y ECSA = $87,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sintetizado mediante el método de reducción química con ácido fórmico [3]. En otro trabajo, Li et al. reportaron que un catalizador de Pt ($d_p = 5$ nm, ECSA = $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y carga de Pt = 25 % p/p) soportado sobre un compuesto de VulcanXC72R–fosfuro de cobre (1:1) mostró una actividad catalítica de aproximadamente 106 y $75 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0,6 V (vs. ECS) para la electrooxidación de metanol y etanol, respectivamente [40]. Recientemente, Poochai et al. obtuvieron una actividad catalítica de 54 $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0,46 V (vs. ECS) para la electrooxidación de metanol sobre un catalizador core-shell Cu@PtRu ($d_p = 9,6$ nm y ECSA = $31,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) soportado sobre un papel de carbón [41]. Cao et al. [42] estudiaron la electrooxidación de metanol en medio ácido sobre nanopartículas Pt-Cu jerárquicas ramificadas ($d_p = 30$ nm y ECSA = $51,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los autores obtuvieron una actividad catalítica de $97,6 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a 0,57 V (vs. ECS). En términos generales, se podría decir que los catalizadores pseudo core-shell trimetálicos sintetizados en este trabajo pueden ser considerados como materiales anódicos prometedores para celdas de combustible alimentadas con alcoholes.

4.5 Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la influencia de la naturaleza y condición superficial del sustrato carbonoso sobre la actividad catalítica de nanopartículas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell en la oxidación de metanol y etanol en medio ácido. El método de síntesis en dos etapas permitió obtener partículas Cu-Ru@Pt, con tamaños entre 3 y 4 nm depositadas sobre negro de carbón (CG), nanotubos de carbono de pared múltiple (NT) y estos mismos materiales modificados mediante un tratamiento oxidativo (CGA y NTA). Los diferentes análisis fisicoquímicos y electroquímicos indicaron que las partículas están formadas por un

núcleo rico en Cu y Ru rodeado por un cascarón rico en Pt. Los resultados de XRD y TEM dejan entrever que la naturaleza y el estado de los sustratos tienen una influencia importante en la tensión de la red cristalina de las nanopartículas y en el tamaño y distribución de las mismas. Además, por XPS se observó que existe una fuerte interacción electrónica entre la superficie de las partículas catalíticas y el sustrato carbonoso.

El desempeño electrocatalítico se evaluó mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los datos obtenidos mostraron que el catalizador trimetálico Cu-Ru@Pt soportado sobre negro de carbón pretratado posee el mejor comportamiento para la oxidación de metanol y etanol, en términos de potencial de inicio de reacción, velocidad de envenenamiento y actividad másica. Además, los catalizadores soportados sobre negro de carbón original y tratado (PRC/CG y PRC/CGA) exhibieron actividades catalíticas hasta cuatro veces superiores que las de los catalizadores soportados sobre NT y NTA. Estos resultados pueden ser explicados en parte, mediante la interacción soporte–metal y la eficiencia de utilización de Pt presente en estos sistemas estudiados. Otra característica que también puede explicar este comportamiento es la conductividad eléctrica de los soportes.

Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas sobre negro de carbón pretratado arrojaron valores de actividad entre 13 a 7 veces mayores que las del catalizador comercial PtRu/C para las reacciones de metanol y etanol, respectivamente. Adicionalmente, la velocidad de envenenamiento de PRC/CGA para ambos alcoholes resultó ser alrededor de 1,5 veces menor que la correspondiente al material comercial. Basándose en estos resultados, el catalizador sintetizado PRC/CGA parece ser un material de electrodo prometedor para celdas de combustible alimentadas con alcoholes.

4.6 Referencias

[1] J. Ma, A. Habrioux, A.S. Gago, N. Alonso-Vante, ECS Transactions 45 (2013) 25.

- [2] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *ChemCatChem* 2 (2010) 182.
- [3] J. Asgardí, J.C. Calderón, F. Alcaide, A. Querejeta, L. Calvillo, M.J. Lázaro, G. García, E. Pastor, *Applied Catalysis B* 168-169 (2015) 33.
- [4] L-M Zhang, X-L Sui, L. Zhao, J-J Zhang, D-M Gu, Z-B Wang, *Carbon* 108 (2016) 561.
- [5] C. Alegre, D. Sebastián, M.E. Gálvez, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Applied Catalysis B* 192 (2016) 260.
- [6] F.A. Viva, M.M. Bruno, M. Jobbágy, H.R. Corti, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 4097.
- [7] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 375.
- [8] F. Li, Y. Wang, D. Wang, F. Wei, *Carbon* 42 (2004) 2375.
- [9] S.M. Senthil Kumar, J. Soler Herrero, S. Irusta, K. Scott, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 647 (2010) 211.
- [10] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs P, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon* 43 (2005) 786.
- [11] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, *Powder Technology* 221 (2012) 351.
- [12] A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A* 192 (2000) 29.
- [13] A. Boyano, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 623.
- [14] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, *Carbon* 43 (2005) 3132.
- [15] D. Lennon, D.T. Lundie, S.D. Jackson, G.J. Kelly, S.F. Parker, *Langmuir* 18 (2002) 4667.
- [16] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16869.

- [17] K.G. Gallagher, G. Yushin, T.F. Fuller, *Journal of the Electrochemical Society*. 157 (2010) B820.
- [18] J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8667.
- [19] T. Cochell, A. Manthiram, *Langmuir* 28 (2012) 1579.
- [20] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M.F. Toney, A. Nilsson, *Nature Chemistry* 2 (2010) 454.
- [21] Y. Xing, Y. Cai, M.B. Vukmirovic, W-P Zhou, H. Karan, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 3238.
- [22] M.G. Montes de Oca, H. Kumarakuru, D. Cherns, D.J. Fermín, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 10489.
- [23] T. Daio, A. Staykov, L. Guo, J. Liu, M. Tanaka, S.M. Lyth, K. Sasaki, *Scientific Reports* 5 (2015) 13126.
- [24] J. Chastai, Editor. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, USA: Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [25] G. Selvarani, S. Maheswari, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukla, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B1354.
- [26] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 8028.
- [27] H. Wang, R. Wang, H. Li, Q. Wang, J. Kang, Z. Lei, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 839.
- [28] J. Xie, Q. Zhang, L. Gu, S. Xu, P. Wang, J. Liu, Y. Ding, Y.F. Yao, C. Nan, M. Zhao, Y. You, Z. Zou, *Nano Energy* 21 (2016) 247.
- [29] A. Sarkar, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 4725.

- [30] J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Ding, X. Sun, T-K Sham, *Chemical Physics Letters* 437 (2007) 229.
- [31] J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 754.
- [32] M. Watanabe, H. Uchida, *Electrocatalysis at Platinum and Bimetallic Alloys*. En: M.T.M. Koper editor. *Fuel cell catalysis: a surface science approach*. John Wiley & Sons, New Jersey (2009) 317.
- [33] T. Shibata, B.A. Bunker, Z. Zhang, D. Meisel, C.F. Vardeman, J.D. Gezelter, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11989.
- [34] H. Wang, H.D. Abruña, *Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (2015) 1899.
- [35] X. Lu, W-L Yim, B.H.R. Suryanto, C. Zhao C, *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 2901.
- [36] V. Celorrio, M.G. Montes de Oca, D. Plana, R. Moliner, M.J. Lazaro, D.J. Fermín, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 6275.
- [37] J.M. Sieben, A.E. Alvarez, V. Comignani, M.M.E. Duarte, *International of Journal Hydrogen Energy* 39 (2014) 11547.
- [38] J. Jiang, A. Kucernak, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 543 (2003) 187.
- [39] F. Wu F, D. Zhang, M. Peng, Z. Yu, X. Wang, G. Guo, Y. Sun, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 4952.
- [40] R. Li, Z. Ma, F. Zhang, H. Meng, M. Wang, X-Q Bao, B. Tang, X. Wang, *Electrochimica Acta* 220 (2016) 193.
- [41] C. Pochai, W. Veerasai, E. Somsook, S. Dangtip, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 1243.
- [42] Y. Cao, Y. Yang, Y. Shan, Z. Huang, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 5998.

5 | Biocarbones: un soporte alternativo de catalizadores para la electrooxidación de metanol

Capítulo 5

Biocarbones: un soporte alternativo de catalizadores para la electrooxidación de metanol

Siguiendo con la línea de explorar estrategias prometedoras para obtener catalizadores rentables, duraderos y altamente activos con bajo contenido de Pt, en este capítulo se evalúa la posibilidad de emplear biocarbones como material soporte de nanopartículas core-shell Cu-Ru@Pt para la electrooxidación de metanol en medio ácido, a temperatura ambiente. Los biocarbones empleados en este capítulo provienen de la pirólisis rápida de celulosa microcristalina y celulosa microcristalina pretratada con ácido fosfórico, mientras que las nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell fueron sintetizadas siguiendo el mismo procedimiento utilizado en los capítulos previos.

Para evaluar las propiedades de los biocarbones como nuevos soportes, los sistemas sintetizados se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas y electroquímicas.

5.1 Estado del arte

Los biocarbones son materiales carbonosos provenientes de la conversión termoquímica (pirólisis) de biomasa en ausencia de oxígeno. En la actualidad estos materiales han recibido mucha atención debido a su bajo costo de fabricación y a su amplia gama de aplicaciones en diversas industrias [1]. Principalmente los biocarbones se emplean en la enmienda del suelo para mitigar la emisión de gases que podrían causar efecto invernadero y para mejorar la salud del suelo. La morfología superficial, es decir, distribución de poro, área superficial específica y funcionalidad superficial, son las propiedades claves para utilizar efectivamente a los biocarbones como material adsorbente o secuestrante de gases y metales pesados. Por otro lado, si los biocarbones presentan elevada conductividad eléctrica, buena porosidad y excelente estabilidad a la corrosión pueden ser usados como material de electrodo en supercondensadores o como material soporte de catalizadores en celdas de combustible [2]

Recientemente, diferentes materiales carbonosos nanoestructurados, tales como nanoláminas de grafeno, nanotubos de carbón, arreglos de carbón con nanoporos ordenados, entre otros, se han utilizado como soportes de catalizadores en procesos electrocatalíticos. Sin embargo, estos materiales son costosos y su aplicación es limitada en comparación con los carbones comerciales utilizados como el negro de carbón Vulcan XC-72R. Sin embargo, este material también presenta algunas limitaciones como son baja área superficial, gran cantidad de microporos que son inadecuados para una elevada velocidad de transferencia de masa en medio líquido, y susceptibilidad a la corrosión en las condiciones de operación de celdas de combustible. Por el contrario, los materiales de carbón derivados de la biomasa son baratos y abundantes, y pueden ser fácilmente preparados mediante un gran número de procesos. Además, a partir de diferentes fuentes de biomasa pueden fabricarse nanoestructuras

ordenadas con elevada área superficial y porosidad controlada. En la literatura se encontró que el proceso de pirólisis de celulosa microcristalina MC (no tratada o previamente lavada con ácido fosfórico) lleva a la formación de bioaceites con concentraciones relativamente altas de azúcares anhidros valiosos como levoglucosano y levoglucosenona [4]. En dicho proceso, también se obtienen biocarbones como material residual del proceso de pirólisis a baja temperatura. Estos carbones obtenidos de la biomasa podrían ser considerados como materiales adecuados para ser utilizados como soporte de catalizadores en electrodos para celdas de combustible de baja temperatura [5][6].

5.2 Detalles experimentales

En este caso, se utilizó la misma metodología empleada en el capítulo anterior. Se sintetizaron nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell partiendo de iguales composiciones nominales (Tabla 1). Las nanopartículas se soportaron sobre dos tipos de biocarbones producidos por pirólisis rápida de celulosa microcristalina sin tratar (BMC) y celulosa microcristalina pretratada con ácido fosfórico (BTC). Los catalizadores obtenidos se denominan PRC/BMC y PRC/BTC.

Tabla 1 – Catalizadores Cu-Ru@Pt sintetizados sobre biocarbones.

Catalizador	C mg ^a	Cu mg ^a	Pt % p/p ^b	Ru % p/p ^b	Pt:Ru ^c
PRC/BMC	50,0	20,0	20,0	20,0	1:1,93
PRC/BTC					

^a Masa de biocarbón agregado durante la síntesis.

^b Porcentaje en peso respecto al carbón. Contenido nominal.

^c Relación atómica nominal.

Los catalizadores soportados se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas y electroquímicas. Además, para evaluar las propiedades de los biocarbones como soporte de catalizador se eligió la electrooxidación de metanol en medio ácido. Se estudió la influencia

de estos soportes alternativos sobre la actividad catalítica de las nanopartículas trimetálicas. También se comparó el desempeño catalítico de los electrodos preparados con otros catalizadores basados en Pt, con una carga de Pt similar o superior y soportados sobre Vulcan XC72-R.

5.3 Caracterización fisicoquímica

5.3.1 Soporte alternativo: biocarbones

Análisis iniciales realizados mediante XRD y SEM indicaron que la celulosa microcristalina (MC) y la celulosa microcristalina impregnada con ácido fosfórico (TC) difieren principalmente en sus características morfológicas, lo cual concuerda con los resultados reportados en la literatura [7][8]. El tratamiento con ácido fosfórico efectivamente causó que el material TC presente una combinación de regiones similares a las observadas en MC junto con regiones con estructura amorfa [4]. El material TC presenta una gran cantidad de aglomerados, donde las fibras tienen una longitud considerablemente reducida respecto a las del material MC, y también contiene una gran cantidad de defectos superficiales, tales como terrazas, escalones y dislocaciones. Estas alteraciones morfológicas pueden atribuirse a la deshidratación superficial del polímero, la cual es promovida por el ácido fosfórico [9].

Luego de la pirólisis rápida a 350 °C, los materiales también fueron analizados con el objetivo de poder justificar su influencia en la electrooxidación de metanol. Se llevaron a cabo isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, difracción de rayos X y espectroscopia FT-IR, entre otros. Los resultados compilados en la Tabla 2 muestran que el tratamiento con ácido fosfórico aumenta el contenido de carbono y a su vez disminuye el contenido de oxígeno presente en la muestra BTC. Además, este material presenta también trazas remanentes de P. Por otro lado, la muestra BMC tiene una área superficial tres veces

menor que el material BTC ($199 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contra $557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). El diámetro de poro promedio de los biocarbones es de 3,0 y 2,4 nm para BMC y BTC, respectivamente. De esta manera, tanto BMC como BTC pueden considerarse principalmente como materiales microporosos. En cuanto al análisis por espectroscopia FT-IR, se encontró que no hay diferencias significativas de grupos funcionales superficiales presentes entre ambos biocarbones [10].

Tabla 2 – Propiedades fisicoquímicas de los biocarbones.

Muestras	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ^a	V_{TPoro} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ^a	D_{Poro} nm	C % p/p	H % p/p	N % p/p	O % p/p ^b	P % p/p
BMC	199	0,264	3,0	58,42	2,88	0,07	36,13	ND ^c
BTC	557	0,220	2,4	70,56	3,54	0,13	23,66	0,21

^a Área superficial BET y volumen total poro calculados por adsorción de N_2 .

^b Calculado por diferencia teniendo en cuenta el contenido de cenizas.

^c No detectado.

5.3.1 Catalizadores soportados

Las composiciones atómicas, el diámetro promedio de las nanopartículas (d_p) y el área superficial de los catalizadores se encuentran incluidas en la Tabla 3. De acuerdo a estos resultados, la composición de los sistemas core-shell trimetálicos podría depender de la presencia de grupos oxigenados superficiales y los defectos presentes en la superficie de los materiales carbonosos (terrazas, escalones y dislocaciones). Otros grupos de investigación han reportado resultados similares a los obtenidos en este capítulo [11][12][13]. Estudios previos refuerzan la idea de que la interfase es fuertemente distorsionada cuando el material carbonoso es activado y esta superficie modificada puede cambiar el potencial real del electrodo, modificando las condiciones de formación de las nanopartículas de rutenio y cobre [12]. En otras palabras, el proceso de activación superficial del material carbonoso lleva a cambios en su función trabajo, lo cual a su vez influye en la interacción de los iones metálicos en solución con el soporte.

Tabla 3 – Composición y parámetros característicos de los catalizadores Cu-Ru@Pt

Catalizador /Biocarbón	Pt % at. ^a	Ru % at. ^a	Cu % at. ^a	Pt:Ru	d _p nm ^b	ECSA m ² g ⁻¹ Pt ^c	d _c nm ^d	a _{fcc} nm
PRC/BMC	46,8	32,3	20,9	1,45	3,5	16,7	2,9	0,3844
PRC/BTC	43,1	41,9	15,0	1,03	2,9	37,6	2,6	0,3861

^a Composición atómica según análisis EDX.

^b Tamaño promedio de partícula (TEM).

^c Área superficial específica determinada por combinación de Cu-UPD e ICP-AES.

^d Diámetro de cristalita determinado mediante datos de XRD, utilizando la ecuación de Scherrer.

Las micrografías TEM de las nanopartículas core-shell soportadas sobre los biocarbones BMC y BTC, y sus respectivos histogramas de distribución de tamaño de partícula se muestran en la Fig. 1. Los análisis indicaron que las nanopartículas son prácticamente esféricas con diámetros entre 2 y 5 nm. Las nanopartículas de PRC/BMC tienen un tamaño promedio de partícula de $3,5 \pm 0,7$ nm, mientras que las nanopartículas observadas en las imágenes TEM del catalizador PRC/BTC tienen un diámetro promedio de $2,9 \pm 0,5$ nm. En las micrografías también se observaron algunas aglomeraciones de alrededor de 15 nm y ambos catalizadores exhibieron una estrecha distribución de tamaño de partícula.

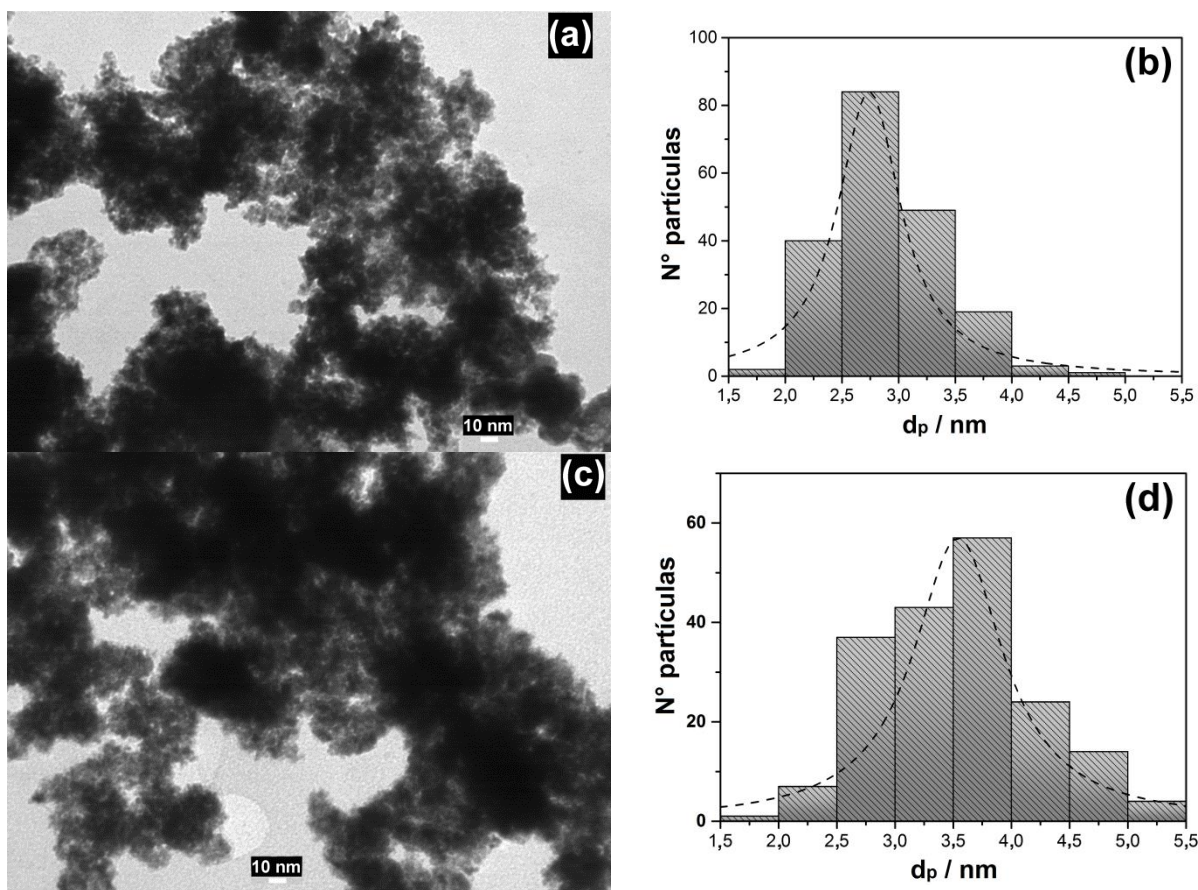


Fig. 1 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de (a, b) PRC/BTC y (c, d) PRC/BMC.

La Fig. 2 presenta los perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados. Los difractogramas exhiben los picos característicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt. Sin embargo, estos picos se encuentran corridos hacia ángulos de Bragg mayores con respecto al metal puro. Estas características sugieren la existencia de una solución sólida entre Pt, Cu y Ru. En la muestra PRC/BMC las reflexiones de los planos cristalinos (111), (200) y (220) están localizadas a ángulos 2θ de 40,24; 46,13 y 69,33 °, con distancia entre planos de 0,2240; 0,1966 y 0,1354 nm, mientras que en el catalizador PRC/BTC las reflexiones están ubicadas a ángulos de Bragg de 40,43; 47,06 y 68,72 °, con espaciamiento entre planos de 0,2229; 0,1929 y 0,1365 nm. El leve corrimiento hacia ángulos 2θ mayores observado en la muestra PRC/BTC podría estar relacionado con una diferencia de composición entre ambos catalizadores. Además, no se observaron otros

picos que indiquen la presencia de otras fases, ya sea de Ru hcp, Cu fcc, óxidos de rutenio u óxidos de cobre.

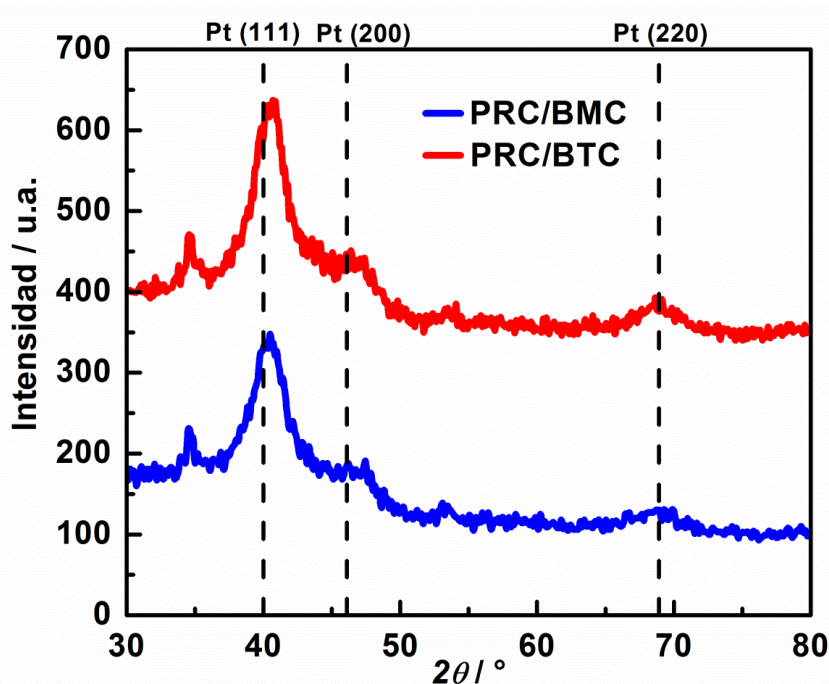


Fig. 2 – Perfiles de difracción de rayos X de las muestras PRC/BMC y PRC/BTC.

A partir de la fórmula de Scherrer (ecuación 2, Sección 2.3.1) [14] y utilizando la información proveniente de las reflexiones correspondientes a los planos cristalinos (111) y (220) del platino, se calculó el tamaño de cristalita (d_c). Los valores d_c calculados y los parámetros de red de las muestras se incluyen en la Tabla 3. Los resultados de XRD concuerdan con aquellos obtenidos de los análisis TEM. El parámetro de red manifiesta la contracción de la red cristalina a causa del remplazo de átomos Cu y Ru ($d_{Cu} = 1,45 \text{ \AA}$, $d_{Ru} = 1,78 \text{ \AA}$) por átomos de Pt ($d_{Pt} = 1,77 \text{ \AA}$). Además, la tensión de la red generada entre el núcleo bimetalico de Cu-Ru y la corteza rica en Pt también puede contribuir a los cambios observados en el parámetro de la red cristalina del Pt.

Lo anteriormente expuesto podría indicar que las nanopartículas se encuentran formadas por un núcleo enriquecido por Cu y Ru, rodeado por una corteza rica en Pt

(estructura pseudo core-shell). Esta estructura se forma como consecuencia de la interdifusión espontánea entre los diferentes átomos metálicos durante la reacción de desplazamiento galvánico parcial. La presencia de defectos de vacancia en la interfase entre el núcleo Cu-Ru y la corteza Pt podría ser la causante del proceso de formación de una solución sólida en estas partículas con diámetros inferiores a los 5 nm. Esto se debe a que los defectos llevan a una menor barrera energética que promueve la difusión en la interfase [15][16][17].

5.4 Caracterización electroquímica

El área electroactiva de los diferentes electrocatalizadores se determinó mediante el empleo del método de UPD de cobre descrito en la Sección 2.4.4. Los resultados presentes en la Tabla 3 indican que el electrocatalizador PRC/BTC tiene el doble de área electroactiva por unidad de masa que la muestra PRC/BMC ($38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contra $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Durante la caracterización fisicoquímica, se notó que el pretratamiento con ácido fosfórico de la microcelulosa cristalina tiene una influencia importante sobre el tamaño y la dispersión de las partículas, lo que se asocia al hecho de que los defectos superficiales mejoran la adsorción de los iones metálicos sobre la superficie del material carbonoso. En otras palabras, los defectos estructurales (terrazas, escalones y dislocaciones) se comportan como centros de nucleación o sitios de anclaje para la formación de partículas [11][12]. La concentración de defectos debe ser más alta en BTC que en BMC, debido a que el primer material presenta un área superficial específica mucho mayor que la generada en el biocarbón fabricado a partir de la microcelulosa sin activar (Tabla 2), Por consiguiente, el soporte BTC promueve más eficientemente la dispersión de las nanopartículas de Cu-Ru que el biocarbón proveniente de la celulosa microcristalina sin tratar.

En la Fig. 3 se exponen las respuestas de los catalizadores Cu-Ru@Pt soportados sobre biocarbones frente a ensayos de voltamperometría cíclica, llevados a cabo en una solución 0,5 M de H₂SO₄. Las curvas potenciodinámicas no muestran presencia de picos anódicos o catódicos relacionados con la disolución de Cu derivado de los catalizadores trimetálicos soportados sobre carbón, sugiriendo que el núcleo Cu-Ru está completamente encapsulado por al menos una monocapa de Pt. Este comportamiento se reportó en otras estructuras analizadas previamente [18].

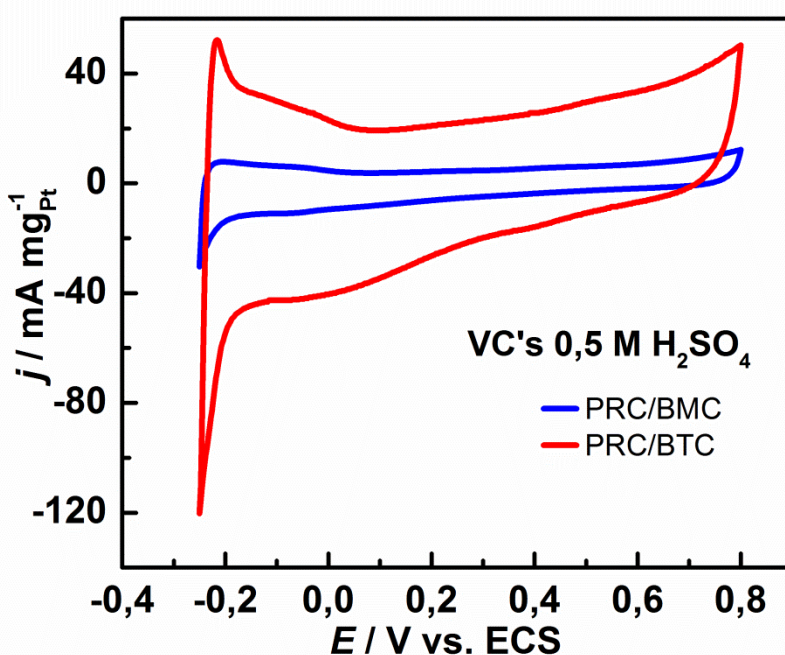


Fig. 3 – Voltamperometría cíclica en 0,5 M H₂SO₄ de los electrodos PRC/BMC y PRC/BTC a temperatura ambiente. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Además, la región de potencial entre $-0,25$ y $0,0$ V muestra los rasgos característicos de los catalizadores Pt-Ru nanoparticulados soportados sobre materiales carbonosos, presentando una región de UPD de hidrógeno poco definida así como también un hombro a aproximadamente $0,0$ V asociado a la adsorción reversible de especies $-\text{OH}$ sobre átomos de Ru [19]. Este resultado es consistente con lo observado en el análisis XRD.

Por otro lado, se puede observar que la carga de la doble capa del electrodo PRC/BTC es alrededor de cuatro veces mayor que la del electrodo PRC/BMC. Esta diferencia puede ser consecuencia de la mayor área específica del biocarbón. El tratamiento de la celulosa microcristalina con ácido permite el desarrollo de una porosidad extensa en la estructura del material carbonoso. Tales observaciones se confirmaron mediante el cálculo del área superficial BET y el volumen total de poro (Tabla 2).

5.5 Electrooxidación de metanol

5.5.1 Estudios potenciodinámicos

Los voltamperogramas cíclicos mostrados en la Fig. 4 corresponden a la electrooxidación de metanol a temperatura ambiente con los electrocatalizadores soportados sobre los biocarbones. Para estos ensayos se utilizó una solución 1 M CH₃OH/0,5 M H₂SO₄ y el potencial de los electrodos se varió cíclicamente entre -0,2 V y 0,9 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. La electrooxidación de metanol comienza a un potencial de aproximadamente 0,27 V para el electrodo PRC/BTC, mientras que dicha reacción se inicia a un potencial mayor (0,38 V) cuando se utiliza el electrodo PRC/BMC. También se observa que en la región de potencial comprendida entre 0,3 y 0,5 V la actividad electrocatalítica de PRC/BTC es cuatro veces mayor que la del electrodo PRC/BMC. Sin embargo, para potenciales cercanos al pico esta diferencia se reduce alrededor del 25 %. La densidad de corriente de pico de la oxidación del alcohol es de 228 mA mg⁻¹ (610 μA cm⁻²) para PRC/BTC y de 71 mA mg⁻¹ (420 μA cm⁻²) para el electrodo PRC/BMC. Relacionando los resultados de caracterización fisicoquímica y respuesta electroquímica, se puede notar que la mejora en la actividad electrocatalítica y el menor potencial de inicio de reacción de las nanopartículas trimetálicas soportadas sobre BTC están fuertemente asociados con su gran

área superficial específica y con la elevada cantidad de defectos superficiales presentes sobre su superficie. Cabe recordar que las características superficiales del biocarbón BTC hacen posible que se obtengan nanopartículas trimetálicas de menor tamaño y con mejor distribución que aquellas obtenidas con el biocarbón sintetizado a partir de la microcelulosa sin tratar.

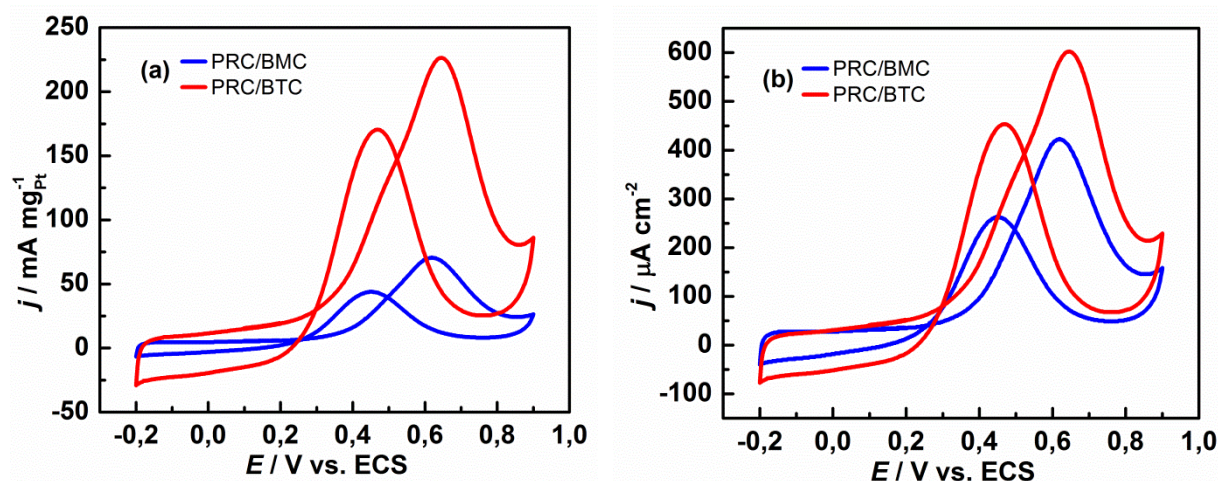


Fig. 4 – Voltamperometría cíclica en una solución 1 M CH₃OH/0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente para los catalizadores sintetizados. (a) Corriente normalizada por unidad de masa de Pt. (b) Corriente normalizada por unidad de área electroactiva. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

5.5.2 Estudios potencioestáticos

Para evaluar la estabilidad y la velocidad de envenenamiento de los catalizadores soportados sobre los biocarbones se realizaron experimentos potencioestáticos a diferentes potenciales. La Fig. 5–a muestra las curvas cronoamperométricas de los electrodos a 0,4 V y la Fig. 5–b compila las actividades electrocatalíticas por miligramo de Pt y por cm² de área electroactiva a diferentes potenciales. Se puede observar que la actividad catalítica de oxidación de metanol para ambos electrodos aumenta hasta un potencial de 0,5 V y luego cae como consecuencia de la acumulación de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores [20]. En este caso, la actividad catalítica de PRC/BTC es 5, 9 y 12 veces mayor que la obtenida para PRC/BMC a 0,3 V, 0,4 V y 0,5 V, respectivamente. La

discrepancia entre los resultados de los experimentos potenciostáticos y los potenciostáticos puede atribuirse a diferencias significativas en la extensión de acumulación de los intermediarios adsorbidos, especialmente CO, sobre la muestra PRC/BMC.

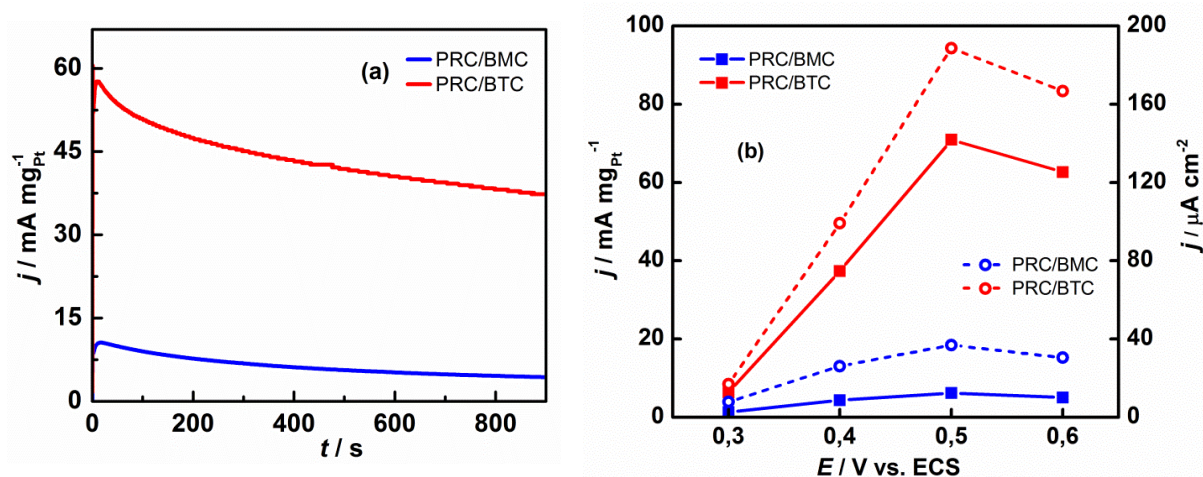


Fig. 5 – Resultados de ensayos potenciostáticos con los electrodos PRC/BTC y PRC/BMC en 1 M CH_3OH / 0,5 M H_2SO_4 . (a) Curvas cronoamperométricas a 0,4 V. (b) Actividad catalítica a diferentes potenciales normalizadas por unidad de masa de Pt y por unidad de área superficial electroactiva.

Por otro lado, la actividad catalítica de PRC/BTC se comparó con la actividad del catalizador comercial Pt-Ru/C (20 % p/p Pt + 10 % p/p Ru en carbón, $d_p = 2,9$ nm y $\text{ECSA} = 60,3$ m^2 g^{-1}) analizado en el Capítulo 3 [18]. La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados resultó ser 9 y 3 veces mayor que aquella obtenida con el sistema comercial a 0,4 V y 0,5 V, respectivamente. Esta diferencia podría ser explicada tanto por los efectos electrónicos y de tensión que se presentan cuando las nanopartículas tienen una estructura core-shell, como por los cambios electrónicos en la banda-d de la corteza rica en Pt causados por su interacción con la superficie altamente defectuosa del soporte carbonoso. En este estudio se atribuye el comportamiento catalítico mejorado del electrodo PRC/BTC, principalmente a la estructura pseudo core-shell de las nanopartículas metálicas. De acuerdo a análisis teóricos y a estudios experimentales, la proximidad atómica de dos elementos metálicos distintos provoca tensiones en la red cristalina de la corteza y efectos electrónicos (efectos de ligando) que inducen un corrimiento negativo de la banda-d del Pt y empujan a

los orbitales antienlazantes del metal por debajo del nivel de Fermi. Como consecuencia de estos efectos se incrementan los sitios ocupados y los enlaces Pt-adsorbato se vuelven más débiles [21][22][23]. Goto et al. [22] llegaron a la conclusión que un núcleo de Ru puede modificar electrónicamente una superficie compuesta de átomos de Pt y debilitar el enlace Pt-CO_{ads} sobre las nanopartículas Ru@Pt, mientras que para Strasser et al. [21], la compresión de la red cristalina de la capa externa de Pt es más responsable de la reactividad excepcional de las nanopartículas Cu@Pt con estructura core-shell que los efectos de ligando. Chen et al. [24] indicaron que la mejora en la electroactividad de nanopartículas Ru@Pt para la oxidación de metanol puede ser causada por las tensiones por compresión que aparecen por un desajuste de la red cristalina entre la corteza de Pt y el núcleo de Ru.

Con el propósito de completar la información sobre el desempeño de los catalizadores trimetálicos soportados sobre los biocarbones, se calcularon la velocidad de envenenamiento (δ) y el número de conversión (*TON*, turnover). La velocidad de envenenamiento se determinó mediante la ecuación (1) [25]:

$$\delta = \frac{100}{I_0} \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t>500s} \quad (1)$$

donde $(dI/dt)_{t>500s}$ es la pendiente de la parte lineal de la curva corriente-tiempo ($A s^{-1}$) e I_0 es la corriente determinada por la intersección de la recta de regresión con el eje y (A).

Además, el valor de *TON* fue determinado con la siguiente expresión [26]:

$$TON \left(\frac{\text{molecules}}{\text{sites} \cdot s} \right) = \frac{j N_A}{n F 1,30 \times 10^{15}} \quad (2)$$

donde N_A es el número de Avogadro, F es la constante de Faraday, j es la densidad de corriente medida a 900 s ($A cm^{-2}$), n es el número de electrones generados cuando una

molécula metanol es oxidada a CO₂ y $1,30 \times 10^{15}$ es la cantidad superficial promedio de átomos de Pt por cm² de área electroactiva [27].

Tabla 4 – Velocidad de envenenamiento (δ) y número de conversión (TON) para la reacción de oxidación de metanol con los electrodos PRC/BMC y PRC/BTC a diferentes potenciales.

Catalizador /Biocarbón	0,4 V		0,5 V	
	δ	TON	δ	TON
	% s ⁻¹	molec. sitio ⁻¹ s ⁻¹	% s ⁻¹	molec. sitio ⁻¹ s ⁻¹
PRC/BMC	0,044	0,021	0,048	0,029
PRC/BTC	0,024	0,079	0,026	0,151

Los valores de velocidad de envenenamiento y TON para la reacción de oxidación de metanol a 0,4 y 0,5 V se compilan en la Tabla 4. Se puede observar que la velocidad de envenenamiento de las nanopartículas pseudo core-shell disminuye un 50 % cuando el soporte biocarbón es activado con ácido fosfórico. Además, la velocidad de envenenamiento permanece casi constante cuando el potencial aumenta. Este comportamiento concuerda bien con resultados reportados previamente [28]. Por otro lado, los TON del electrodo PRC/BTC son entre 4 y 5 veces mayores que aquellos calculados para el electrodo PRC/BMC. Es interesante notar que la mejora del parámetro TON con la aplicación de potencial es más evidente en los catalizadores trimetálicos soportados sobre el biocarbón BTC. El valor de TON a 0,5 V es el doble que a 0,4 V para PRC/BTC, mientras que al aumentar el potencial aplicado en 0,1 V solo crece alrededor del 14 % para PRC/BMC.

En general, puede decirse que el electrodo PRC/BTC es capaz de catalizar la oxidación de metanol más eficientemente que el electrodo PRC/BMC. Este comportamiento puede explicarse fundamentalmente en función de la mayor cantidad de defectos estructurales presentes en la superficie del biocarbón BTC. Estos defectos facilitan la oxidación de las especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas core-shell, ya sea por presencia de grupos OH adsorbidos en la vecindad de sitios activos de Pt (es decir, mecanismo bifuncional) o por modificación de la estructura electrónica de la capa externa rica en Pt en

las nanopartículas core-shell por efecto de un proceso en el que el soporte le cede electrones al metal (esto es, interacción metal–soporte) [12][29][30].

El electrocatalizador Cu-Ru@Pt/BTC tiene un comportamiento electrocatalítico prometedor cuando se lo compara con varios electrocatalizadores soportados sobre buckypapers (papel formado por nanotubos de carbono) [13], xerogeles [31], carbones mesoporosos [33]–[37], nanofibras de carbono [38] y negro de carbón [39] que poseen similar o mayor carga de Pt. Por ejemplo, Su et al. [35][37] prepararon y caracterizaron nanopartículas de Pt y Pt-Ru soportadas sobre diferentes materiales carbonosos porosos dopados con nitrógeno, y reportaron actividades catalíticas entre 250 y 350 A mg⁻¹ para catalizadores con 40 % p/p de Pt y soportes con áreas BET de aproximadamente 1200 m² g⁻¹. Sebastián et al. [38] reportaron densidades de corriente de pico en el rango de 200-250 mA mg⁻¹ para catalizadores con cargas de Pt de 20 % p/p y nanofibras de carbón con áreas BET entre 120 y 185 m² g⁻¹. Por su parte, Calderón et al. reportaron actividades catalíticas entre 100 y 300 mA mg⁻¹ para catalizadores (20 % p/p) soportados sobre xerogeles con áreas superficiales BET entre 600-750 m² g⁻¹ [11][40].

Otra particularidad encontrada es que el catalizador Cu-Ru@Pt/BTC también es comparable con catalizadores conformados por Pt y soportados sobre otros materiales carbonosos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa. Zhou et al. [41] sintetizaron un carbón mesoporoso (ODC) con un área BET de 840 m² g⁻¹ a partir de pulpa de Okara (un subproducto de la producción de leche de soja y tofu) y lo usaron como soporte de nanopartículas de Pt. Los autores reportaron una densidad de corriente de pico de 294 mA mg⁻¹ para el catalizador Pt/OCD constituido por nanopartículas con tamaño promedio de 3 nm, y un ECSA de 58,2 m² g⁻¹ para una carga de catalizador de 20 % p/p. Por otra parte, Fang et al. [42], prepararon esferas de carbón poroso a partir de pectina (área BET = 2440 m² g⁻¹) como material soporte para electrocatalizadores de Pt, reportando una densidad de corriente

de pico de 450 mA mg^{-1} y una actividad catalítica de 50 mA mg^{-1} a $0,65 \text{ V}$ vs ECS, para catalizadores conformados por nanoalambres de Pt de 3 nm de diámetro y 50 nm de longitud, área superficial específica de $55,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $\sim 23 \%$ p/p de Pt.

5.6 Conclusiones parciales

Se sintetizaron nanopartículas trimetálicas Cu-Ru@Pt con estructura pseudo core-shell soportadas sobre dos biocarbones, BMC y BTC. Los materiales biocarbonosos generados fácilmente por pirolisis de microcelulosa a baja temperatura resultaron ser adecuados como soporte de catalizador para la electrooxidación de metanol en medio ácido. El catalizador soportado sobre el biocarbón BTC presentó una mayor área electroactiva en comparación con aquel soportado sobre BMC debido las características de su superficie luego del tratamiento con ácido fosfórico. Esto es, el tratamiento con H_3PO_4 generó mayor cantidad de imperfecciones en BTC pero sin afectar su conductividad eléctrica. Las imperfecciones en este material probablemente se desempeñaron como sitios de anclaje para la formación de las nanopartículas, promoviendo la formación de partículas mejor uniformemente distribuidas y de menor tamaño que sobre BMC. Estas características también pueden justificar el comportamiento observado en la electrooxidación del alcohol en medio ácido. Por ejemplo, entre $0,3$ y $0,5 \text{ V}$ la actividad electrocatalítica de PRC/BTC fue hasta cuatro veces mayor que la del electrodo PRC/BMC. Por último, en los catalizadores PRC/BTC también se observó un comportamiento electrocatalítico prometedor en comparación con otros electrocatalizadores que poseen similar o mayor carga másica de Pt usando materiales carbonosos convencionales como soporte del o los metales nobles.

5.7 Referencias

- [1] a) T.R. Brown, M.M. Wright, R.C. Brown, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5 (2011) 54. b) M.J. Antal, M. Grønli, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1619. c) S. Meyer, B. Glaser, P. Quicker, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 9473.
- [2] Q. Kezhen, K. Ajay, Z. Hailin, B. Danielle, H. Raymond, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1055.
- [3] a) S. Wang, H. Wang, Q. Yin, L. Zhu, S. Yin, *New Journal of Chemistry* 38 (2014) 4471. b) L. Zhu, S. Yin, Q. Yin, H. Wang, S. Wang, *Energy Science & Engineering* 3 (2015) 126.
- [4] M.L. Nieva, M.A. Volpe, E.L. Moyano, *Cellulose* 22 (2015) 215.
- [5] a) Z. Xiao, Z. Jianbing, L. Liang, L. Chenyang, L. Changpeng, L. Jianhui, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 154-155 (2014) 177. b) Y. Huijuan, W. Hui, J. Shan, M. Yanjiao, V. Linkov, W. Rongfang, *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014) 1503.
- [6] a) H. Chuanlong, W. Shiping, W. Jing, L. Mingming, D. Jiang, L. Haoran, et al., *Nano Research* 7 (2014) 1809. b) G. Chao-Zhong, L. Wen-Li, C. Chang-Guo, *Journal of Power Sources* 269 (2014) 841.
- [7] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *Journal of Applied Electrochemistry* 483 (2008) 483.
- [8] J. Zhang, J. Zhang, L. Lin, T. Chen, J. Zhang, S. Liu, et al., *Molecules* 14 (2009) 5027.
- [9] H. Zhao, J. Kwak, Z. Zhang, H. Brown, B. Arey, J. Holladay, *Carbohydrate Polymers* 68 (2007) 235.
- [10] M.L. Nieva Lobos, J.M. Sieben, V. Comignani, M.M.E. Duarte, M.A. Volpe, E.L. Moyano, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 10695. J.C. Calderón, N.

- Mahata, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, V.R. Fernandes, C.M. Rangel, et al. International of Journal Hydrogen Energy 37 (2012) 7200.
- [12] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, Chem Cat Chem 2 (2010) 182.
- [13] J.M. Sieben, A. Anson-Casaos, M.T. Martínez, E. Morallon, Journal of Power Sources 242 (2013) 7.
- [14] B.E. Warren, X-ray diffraction. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley (1969)
- [15] T. Shibata, B.A. Bunker, Z. Zhang, D. Meisel, C.F. Vardeman, J. Gezelter, Journal of the American Chemical Society 124 (2002) 11989.
- [16] Y-C Hsieh, Y. Zhang, D. Su, V. Volkov, et al., Nature communication 4 (2013) artículo n° 2466.
- [17] L. Han, H. Liu, P. Cui, Z. Peng, S. Zhang y J. Yang, Scientific Reports 4 (2014) 6414.
- [18] J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte. International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 8667.
- [19] J.M. Sieben, A.E. Alvarez, V. Comignani, M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 11547.
- [20] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, Electrochimica Acta 48 (2003) 3851.
- [21] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, et al. Nature Chemistry 2 (2010) 454.
- [22] S. Goto, S. Hosoi, R. Arai, S. Tanaka, M. Umeda, M. Yoshimoto, et al. Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 2634.
- [23] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, Nature Materials 7 (2008) 333.
- [24] T-Y Chen, T-JM Luo, Y-W Yang, Y-C Wei, K-W Wang, T-L Lin, et al. Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 16969.
- [25] J. Jiang, A. Kucernak, Journal of Electroanalytical Chemistry. 543 (2003) 187.

- [26] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Applied Catalysis* 56 (2005) 9.
- [27] W. Chrzanowaki, A. Wieckowski. Marcel Dekker, New York: (1999) 950.
- [28] A. Casoni, M.L. Nievas, E.L. Moyano, M. Alvarez, A. Diez, M. Dennehy, et al., *Applied Catalysis A* 514 (2016) 235.
- [29] C.T. Hsieh, J.L. Gu, D.Y. Tzou, Y.C. Chu, Y.C. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10345.
- [30] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, *Journal of Applied Electrochemistry*. 24 (1994) 58.
- [31] C. Alegre, L. Calvillo, R. Moliner, J.A. Gonzalez-Expósito, O. Guillen-Villafuerte, M.V. Martínez Huerta, et al., *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4226.
- [32] J.H. Kim, S.Y. Kwon, D. Bhattacharjya, G.S. Chai, J-S Yu, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 133.
- [33] Y. Zhang, R. Zhu, Y. Cui, J. Zhong, X. Zhang, J. Chen, *Nanotechnology* 25 (2014) 135.
- [34] F. Su, C.K. Poh, Z. Tian, G. Xu, G. Koh, Z. Wang, *Energy Fuels* 24 (2010) 3727.
- [35] Z. Liu, F. Su, X. Zhang, S.W. Tay, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011) 3824.
- [36] F. Su, Z. Tian, C.K. Poh, Z. Wang, S.H. Lim, Z. Liu, et al, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 832.
- [37] D. Sebastián, I. Suelves, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Applied Catalysis B* 132 (2013) 13.
- [38] C.W. Kuo, I.T. Lu, L.C. Chang, Y.C. Hsieh, Y.C. Tseng, P.W. Wu, et al., *Journal of Power Sources* 240 (2013) 122.
- [39]

- [40] J.C. Calderon, G. García, L. Calvillo, J.L. Rodríguez, M.J. Lazaro, E. Pastor, Applied Catalysis B 165 (2015) 676.
- [41] T. Zhou, H. Wang, H. Feng, R. Wang, Fuel Cells 14 (2014) 296.
- [42] Y. Fan, P.F. Liu, Z.J. Yang, T.W. Jiang, K.L. Yao, R. Han, et al., Electrochimica Acta 163 (2015) 140.

6 | Nanopartículas de Pt-NiO soportadas para la electrooxidación de etanol en medio ácido

Capítulo 6

Nanopartículas de Pt-NiO soportadas para la electrooxidación de etanol en medio ácido

En este y en el próximo capítulo se estudia la influencia de óxidos metálicos en la actividad electrocatalítica de nanopartículas de Pt y PtRu soportadas sobre negro de carbón.

En este capítulo se evalúa específicamente la influencia del óxido de níquel en la actividad catalítica de nanopartículas de Pt soportadas para la electrooxidación de etanol en un rango de temperatura entre 23–60 °C. El óxido de níquel se obtuvo a partir del empleo de un método hidrotérmal (síntesis llevada a cabo por M.E. Brigante – INQUISUR), mientras que las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbón Vulcan XC-72R activado se sintetizaron por reducción química mediante el método de polioles asistido por microondas (Sección 2.2.2). Se evaluaron catalizadores con dos contenidos diferentes de NiO. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microanálisis por dispersión de energías de rayos X, espectrometría de emisión

atómica por plasma de acoplamiento inductivo y también mediante el empleo de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

6.1 Estado del arte

En los últimos años, las investigaciones relacionadas con el desarrollo de electrocatalizadores para celdas de combustible de baja temperatura se han enfocado principalmente en el desarrollo de catalizadores multifuncionales con bajo contenido de Pt. Para alcanzar las metas propuestas por el Departamento de Energía de Estados Unidos de Norteamérica (DOE), se han desarrollado electrocatalizadores multimetálicos con bajo contenido de Pt. Por ejemplo, se han sintetizado sistemas multimetálicos Pt-Rh-SnO₂/C [1], Pt-Ru-Mo [2], PtRuIrSn [3], PtSnM/C (M: Ni, Co, Rh y Pd) [4] y también nanopartículas de Pt combinados con óxidos metálicos, tales como, PtSnO_x [5], PtCeO₂/C [6], Pt-MnO₂/C [7], Pt-RuO₂/C [8] y Pt-ZrO₂/C [9]. Otra estrategia empleada con gran éxito, y que ha sido abordada en capítulos anteriores, es la de preparar catalizadores con estructura core-shell [10][11][12]. Alternativamente en los últimos años diferentes grupos de investigación se han enfocado en el desarrollo de nanoestructuras bimetálicas Pt-M (M: Cu, Ag y Co) con morfologías bien definidas [13][14][15].

En este capítulo se estudia la influencia de nanopartículas de óxido de níquel como co-catalizador de Pt en la electrooxidación de etanol en medio ácido. El níquel, sus hidróxidos y óxidos, tienen un uso muy amplio en diversas áreas de la electroquímica, incluyendo celdas de combustible, supercondensadores, reactores filtro prensa para tratamiento de agua contaminada y sensores electroquímicos. Su atractivo se debe, principalmente, a su gran estabilidad en medio alcalino, su capacidad como catalizador en reacciones que involucran pequeñas moléculas orgánicas, así como también por su

abundancia en la naturaleza y bajo costo [16]. La bibliografía disponible en lo que respecta al uso de óxido de níquel como co-catalizador de Pt para la oxidación de alcoholes en celdas de combustible de baja temperatura es bastante limitada. Existen algunos trabajos en los que se estudió su efecto co-catalítico en sistemas de base-Pt para la oxidación de metanol [17][18][19] y ácido fórmico en medio ácido [20][21][22]. También existen algunos trabajos en los cuales se utiliza al NiO para promover la electrooxidación de metanol y etanol en medio alcalino de nanopartículas de Pt y Pd [23]–[26].

6.2 Detalles experimentales

Los catalizadores que se estudian en este capítulo se sintetizaron mediante el método de polioles asistido por microondas descrito en la Sección 2.2.2. En la primera etapa, el sustrato Vulcan XC-72R pretratado químicamente junto con cantidades adecuadas de platino y óxido de níquel (Tabla 1), se dispersaron en etilenglicol mediante agitación magnética y ultrasonido. Posteriormente, se ajustó el pH a 10 y se calentó en microondas durante 90 s. La mezcla resultante se filtró, el sólido colectado se lavó varias veces con agua y etanol, y luego se dejó secar durante 24 h a 60 °C.

Tabla 1 – Composición nominal de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C.

Catalizadores	C mg	Pt mg	Pt % p/p ^a	NiO % p/p ^a	Pt % at. ^b	NiO % at. ^b
Pt/C	100	25	20	0,0	100,0	0,0
Pt-NiO/C1	100	25	20	2,5	79,0	21,0
Pt-NiO/C2	100	25	20	5,0	64,5	35,5

^a Contenido nominal de Pt y NiO en el carbón Vulcan activado.

^b Relación atómica nominal.

Los catalizadores conteniendo NiO se denominan Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 para hacer referencia a los dos contenidos de óxido de níquel evaluados (21,0 y 35,5 % at.). Con fines

comparativos, también se sintetizó un catalizador conformado por nanopartículas de Pt soportadas sin óxido de níquel, denominado Pt/C.

Las propiedades estructurales y morfológicas, la distribución de tamaño de partícula y la composición de los catalizadores se analizaron con las técnicas: XRD, TEM, SEM-EDX e ICP-AES. Las características electroquímicas se estudiaron mediante técnicas convencionales (VC y CA) para la electrooxidación de etanol en medio ácido, en un rango de temperatura de 25 a 60 °C.

6.3 Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de rayos-X de los catalizadores sintetizados se muestran en la Fig. 1. Para un análisis más detallado de los patrones de difracción se incluye también el correspondiente al óxido de níquel puro. Todos los catalizadores mostraron tres picos de difracción localizados aproximadamente en ángulos de Bragg de 40, 47 y 68 °, los cuales pueden ser asignados a los planos (111), (200) y (220) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras del platino. Particularmente, el pico de reflexión (111), el de mayor intensidad, se centra en ángulos de Bragg de 39,905; 40,003 y 40,006 ° para Pt/C, Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2, respectivamente, y corresponden a un espaciamiento entre planos cristalinos (d) entre 2,257 y 2,252 Å. En la Tabla 2 se recopilan los valores calculados de las constantes de red cristalina. De acuerdo al análisis de los resultados, se pudo concluir que la presencia de óxido de níquel no provoca ningún cambio apreciable en la red cristalina del platino. Por lo tanto, el leve corrimiento de los picos de difracción observado en los difractogramas podría atribuirse a los diferentes tamaños de partícula presentes sobre el soporte carbonoso [27]. Además, no se observaron cambios apreciables en la relación de las áreas de los picos (111),

(200) y (220), indicando que las muestras no poseen orientación preferencial de los planos cristalinos.

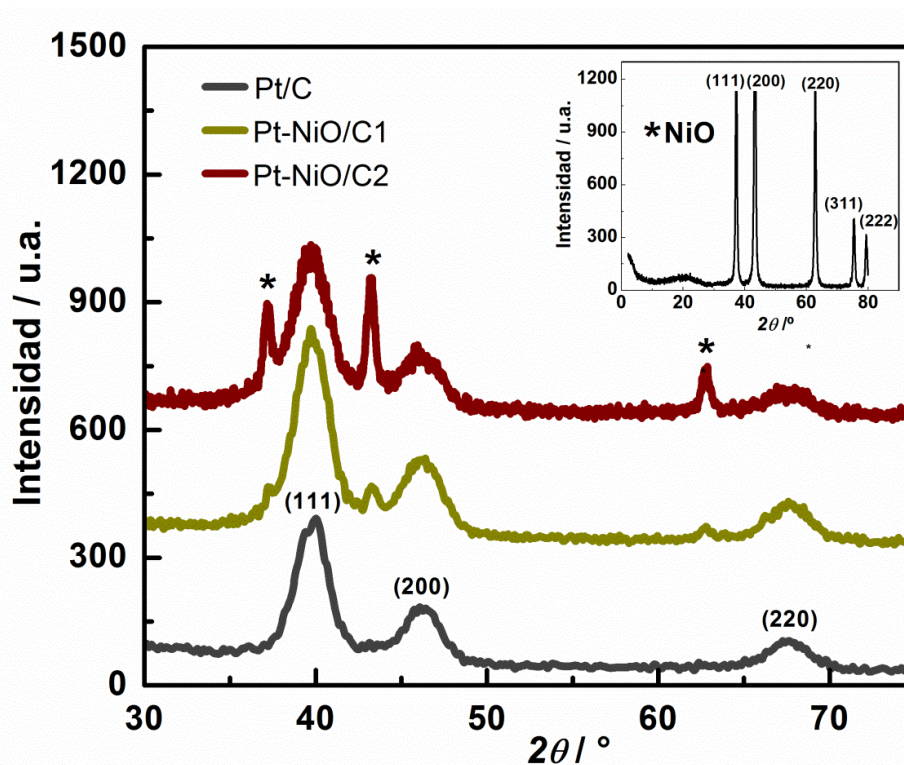


Fig. 1 – Difractogramas XRD de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C. La figura insertada muestra el patrón XRD de NiO puro.

En los difractogramas de Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 también se observaron otros picos en ángulos 2θ de 37, 43, 63 y 75 ° los cuales se asignan respectivamente a los planos (111), (200), (220) y (311) de NiO. Considerando la información encontrada en la base de datos JCPDS, los picos de difracción pueden ser indexados a la fase cúbica centrada en las caras de NiO (fase bunsenita) con un parámetro de red de 4,1776 Å. Además, el pico de reflexión (200) es más intenso que los otros, sugiriendo una mayor contribución de esta familia de planos {100} en el material nanoestructurado. Este resultado concuerda con estudios previos [28][29].

El tamaño promedio de cristalita de Pt se estimó con los picos de difracción (111) y (220) mediante la ecuación de Debye-Scherrer [30] (ecuación 2, Sección 2.3.1), determinándose valores promedio entre 3,4 y 3,7 nm (Tabla 2).

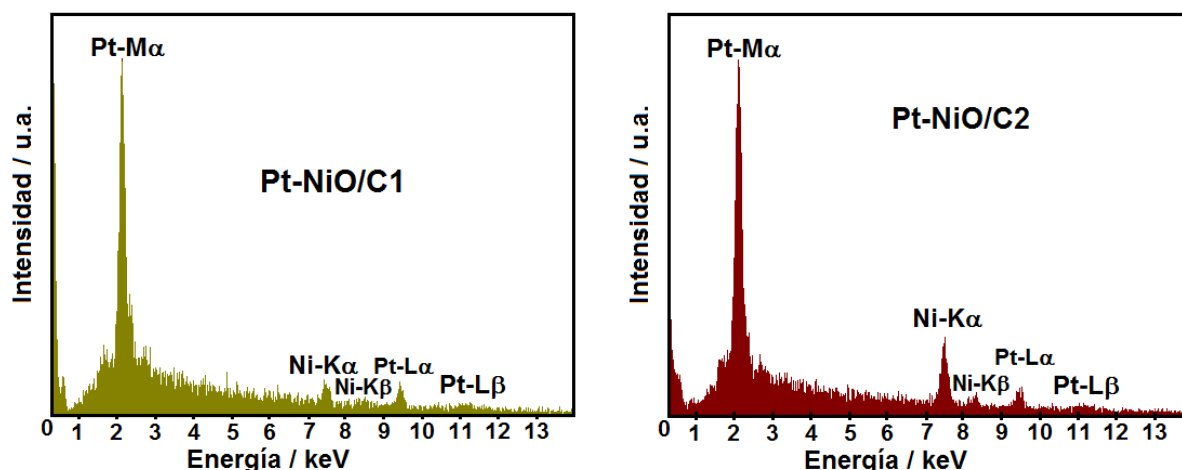


Fig. 2– Espectros EDX de los catalizadores Pt-NiO soportados sobre carbón.

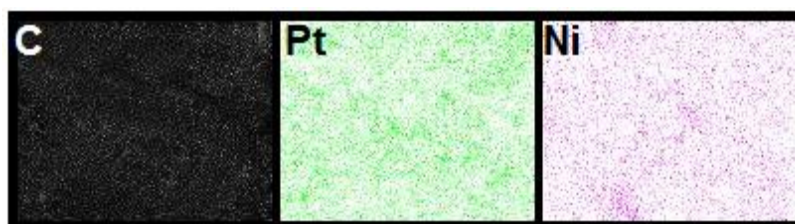


Fig. 3 – Mapeo elemental EDX de los catalizadores Pt-NiO/C2.

La composición atómica en volumen de los catalizadores Pt-NiO/C se determinó mediante la técnica EDX (Fig. 2) y los resultados se reportan en la Tabla 2. El contenido de Ni en los catalizadores en varios sectores de los polvos es de aproximadamente 19 % at. y 35 % at. para Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2, respectivamente. Estos contenidos de Ni son muy próximos a los valores nominales reportados en la Tabla 1. La distribución de los elementos (C, Ni y Pt) también se determinó haciendo un mapeo EDX de la superficie de los catalizadores (Fig. 3). En los catalizadores Pt-NiO/C se encontró una dispersión y composición uniforme tanto de Pt como Ni, sin ningún tipo de disposición preferencial de dichos elementos sobre el material carbonoso.

Tabla 2 – Composición y parámetros característicos de los catalizadores Pt/C y Pt-NiO/C.

Catalizadores	Pt % at. ^a	Ni % at. ^a	Pt:Ni	Pt % p/p ^b	a_{fcc} Å	d_c nm ^c	d_p nm ^d	ECSA $m^2 g^{-1}$ ^e	η_{Pt} %
Pt/C	100,0	0,0	–	19,87	3,915	3,7	4,5	59,8	78,9
Pt-NiO/C1	81,3	18,7	4,4	20,00	3,912	3,6	4,3	62,5	80,2
Pt-NiO/C2	65,1	34,9	1,9	19,95	3,912	3,4	4,1	64,9	78,8

^a Composición atómica medida por EDX ($\pm 1,4$ at.%).

^b Carga de Pt determinada por ICP-AES.

^c Tamaño de cristalita de Pt calculado con la ecuación de Debye-Scherrer ($\pm 0,3$ nm).

^d Tamaño de partícula promedio determinado por TEM ($\pm 0,6$ nm).

^e Área superficial electroquímica por unidad de masa determinada mediante el método de stripping de CO y análisis de ICP-AES ($\pm 2,1 m^2 g^{-1}$).

La Fig. 4 muestra las micrografías TEM representativas de los distintos catalizadores. Para obtener la distribución de tamaño de partícula se midieron en forma aleatoria cien partículas en cada muestra. Los tamaños de partícula promedio se reportan en la Tabla 2. Las micrografías evidencian la presencia de nanopartículas casi esféricas con una distribución de tamaño relativamente estrecha, las cuales aparecen distribuidas regularmente sobre el soporte carbonoso. Sin embargo, también se observa en todas las muestras algunos pequeños aglomerados con diámetros en el rango de 8 a 12 nm. El catalizador Pt/C presenta nanopartículas con un diámetro promedio de 4,5 nm y una mediana de 4,2 nm, mientras que los catalizadores Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 tienen tamaño promedio de partícula de 4,3 y 4,1 nm con valores de mediana de 4,4 y 3,9 nm, respectivamente. Los tamaños de partícula promedio determinados por TEM concuerdan bien con los resultados previos obtenidos del análisis de los difractogramas. Lo anterior sugiere que las nanopartículas de NiO promueven la formación de nanopartículas más pequeñas de Pt durante la reducción química de los iones $PtCl_6^{2-}$ con EG. Este resultado está en concordancia con resultados reportados en la literatura [31][32]. La reducción del tamaño de partícula es posible debido a la fuerte absorción de la radiación de microondas y el rápido calentamiento del sustrato carbonoso luego de la adición de nanopartículas de NiO. Este proceso se asocia a un cambio en la constante dieléctrica y tangente de pérdida del medio de reacción [33]. Una imagen TEM de alta resolución

(HRTEM) del catalizador Pt-NiO/C2 (Fig. 4–d) demuestra que las nanopartículas de Pt y NiO se encuentran muy próximas entre sí.

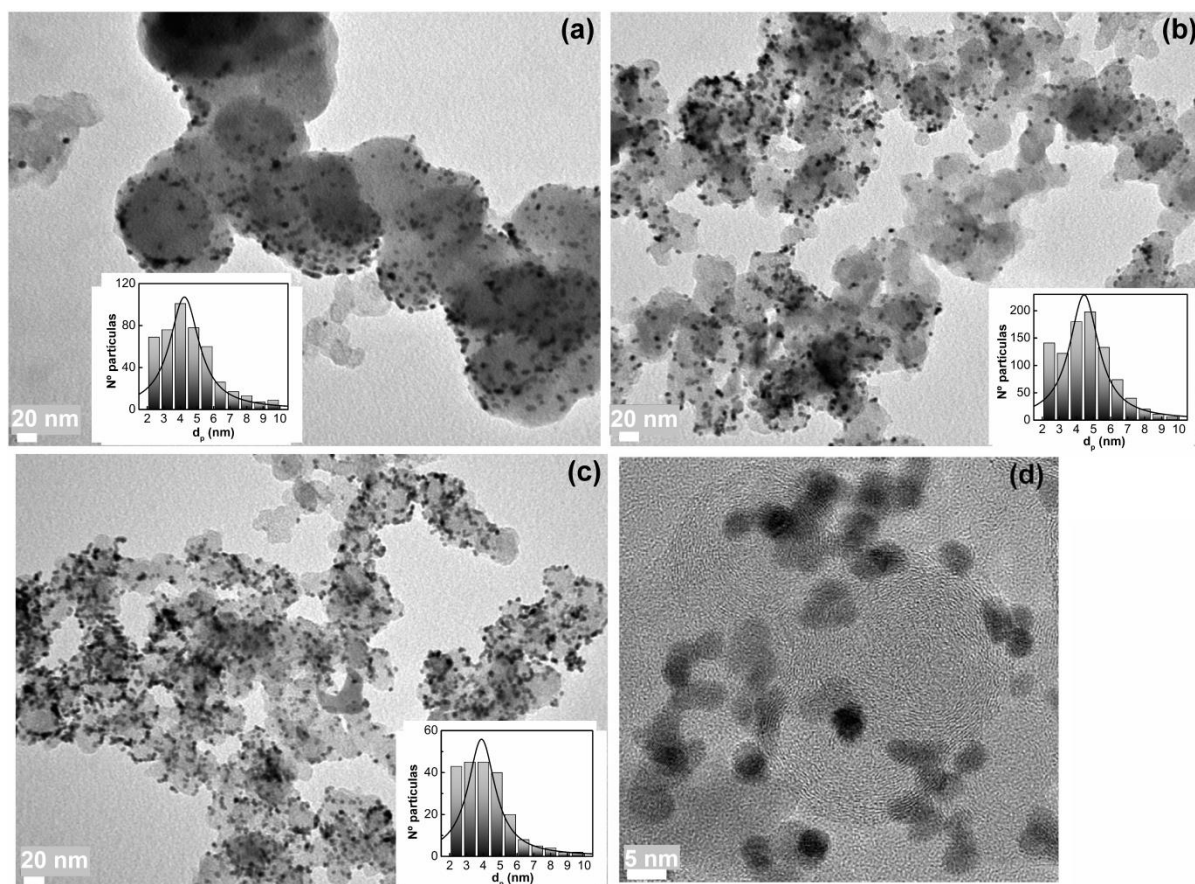


Fig. 4 – Imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula de los electrocatalizadores preparados (a) Pt/C, (b) Pt-NiO/C1 y (c) Pt-NiO/C2. (d) Imagen HRTEM del catalizador Pt-NiO/C2.

6.4 Caracterización electroquímica

La respuesta voltamperométrica de los electrodos Pt-NiO/C y Pt/C en una solución ácida 0,5 M H_2SO_4 se presenta en la Fig. 5–a. Las curvas exhiben los picos de adsorción/desorción de hidrógeno bien definidos en el rango de potenciales entre $-0,25$ V y $0,1$ V. Puede notarse que los electrodos Pt-NiO/C y Pt/C tienen básicamente las mismas características voltamperométricas, es decir, regiones adsorción/desorción de hidrógeno y de formación/reducción de óxido de Pt. La carga voltamperométrica asociada con estos picos es mayor para los electrodos Pt-NiO/C que para el catalizador Pt/C, lo cual se corresponde con

la tendencia observada en el área superficial electroquímicamente activa de tales catalizadores sintetizados. Además, el pico asociado con la reducción de las especies superficiales oxigenadas sobre Pt y los picos de adsorción de hidrógeno de los catalizadores Pt-NiO/C muestran un leve corrimiento hacia potenciales más negativos. Esto puede ser atribuido a una modificación en la tensión de los enlaces Pt-O y Pt-H en presencia de las partículas de NiO, o a diferencias en la habilidad de reducción de óxidos superficiales y adsorción de hidrógeno de cada material [34][35][36].

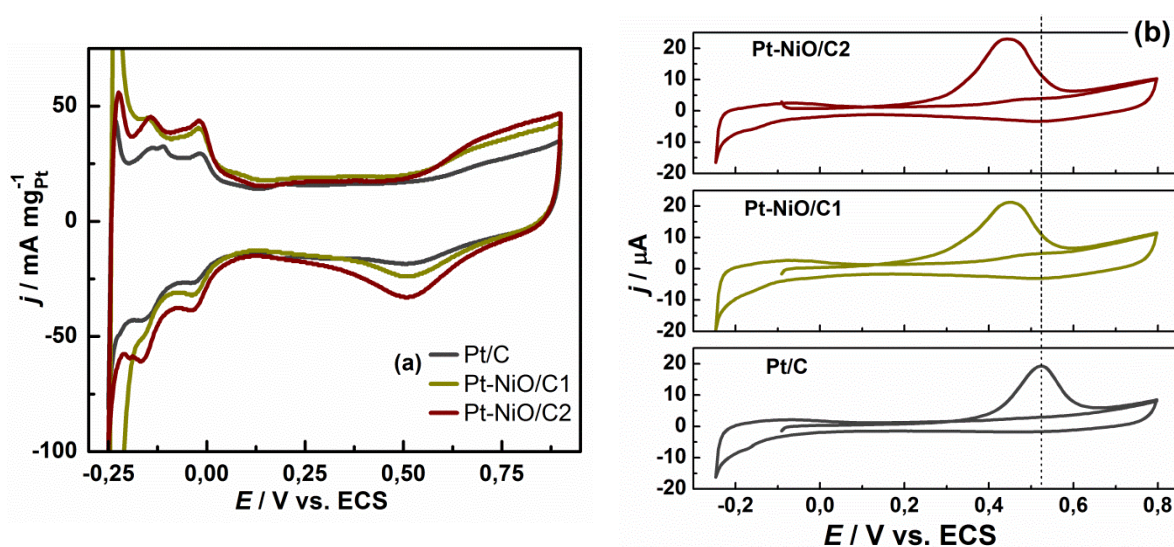


Fig. 5 – (a) Voltamperogramas cíclicos de los diferentes catalizadores en una solución 0,5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente y $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Curvas voltamperométricas correspondientes a la oxidación de CO electroadsorbido a subpotencial sobre los electrocatalizadores Pt/C, Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 en 0,1 M H_2SO_4 a 10 mV s^{-1} .

Los catalizadores sintetizados también fueron evaluados mediante el método de stripping de CO en una solución 0,1 M H_2SO_4 , a una velocidad de 10 mV s^{-1} y temperatura ambiente. La Fig. 5–b muestra la respuesta electroquímica de los diferentes materiales. Para la comparación se evaluaron el potencial de inicio de la oxidación y el potencial de pico [37]. Sobre el electrodo Pt/C se registró que la oxidación de CO_{ads} comienza en 0,38 V, mientras que sobre los catalizadores de base-Pt conteniendo NiO comienza en 0,25 V. Además, el pico que representa la remoción de CO sobre el electrodo Pt-NiO/C se localiza en 0,45 V, 80 mV desplazado hacia potenciales más negativos respecto al potencial de pico obtenido con Pt/C

(0,53 V). Esto significa que la remoción de CO sobre Pt-NiO/C es significativamente más fácil que sobre Pt/C. Probablemente, la cercanía lograda entre las partículas de Pt y NiO promueva la oxidación de CO_{ads} en sitios activos de Pt por medio de un mecanismo bifuncional similar al postulado para el sistema bimetálico Pt-Ru.

El área superficial electroactiva de los catalizadores Pt/C, Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 se determinó tanto a partir de la carga eléctrica empleada en la adsorción de hidrógeno como de la carga de desorción involucrada en la remoción oxidativa de CO adsorbido a subpotencial. Los valores de área superficial electroquímicamente activa obtenidos utilizando los diferentes procedimientos fueron muy similares, indicando que con ambas técnicas pueden obtenerse resultados con precisión comparable. El área superficial electroquímicamente activa por unidad de masa (ECSA) para los diferentes electrodos se reporta en la Tabla 2. Los valores de ECSA promedio calculados para Pt/C, Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 fueron de 59,8 m² g⁻¹, 62,5 m² g⁻¹ y 64,9 m² g⁻¹, respectivamente.

Por otra parte, a partir de la ecuación (1) se puede calcular el área superficial máxima teórica de catalizadores de base-Pt en ausencia de aglomerados, asumiendo partículas homogéneamente distribuidas y con morfología esférica o cúbica [38][39].

$$CSA = \frac{6 \times 10^3}{\rho d_c} \quad (1)$$

donde ρ es la densidad del Pt (21,4 g cm⁻³) y d_c (nm) es el tamaño de cristalita promedio de las nanopartículas obtenido por XRD. Además, la eficiencia de utilización de platino (% η_{Pt}) puede ser estimada mediante la ecuación (2):

$$\% \eta_{Pt} = \frac{ECSA}{CSA} \times 100 \quad (2)$$

La eficiencia de utilización de metal noble para catalizadores de base-Pt es un importante parámetro, porque refleja el número de sitios de Pt superficiales disponibles para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas. Los valores de % η_{Pt} resultaron ser entre 79 y 80 %, indicando un alto grado de utilización del metal noble. (Tabla 2). Esta alta utilización de Pt es típica de los catalizadores preparados con el método de polioles asistido con microondas utilizando EG como reductor y como medio de reacción (solvente) [40][41].

6.5 Electrooxidación de etanol

6.5.1 Experimentos potenciodinámicos

Los electrodos Pt-NiO/C y Pt/C fueron evaluados en la electrooxidación de etanol en medio ácido; los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y las correspondientes curvas voltamperométricas estabilizadas se muestran en la Fig. 6-a. Las densidades de corriente se presentan normalizadas por miligramo de Pt y por unidad de área superficial activa (gráfico insertado). En los resultados se observa que en presencia de NiO, la reacción de oxidación de etanol comienza a potenciales menores (entre 0,1 y 0,15 V) en comparación al catalizador Pt/C. Las curvas también muestran que el electrodo Pt-NiO/C2 es el que posee la mayor actividad para la oxidación de etanol, mientras que la intensidad de la corriente durante el barrido anódico decrece en el orden Pt-NiO/C2 > Pt-NiO/C1 > Pt/C. Concretamente, se puede ver que la presencia de óxido de níquel lleva a una mejora significativa de la actividad catalítica para la reacción de oxidación de etanol en la región comprendida entre 0,25 V y 0,55 V (un rango relevante en la operación de celdas de combustible de baja temperatura). La densidad de corriente de pico en los electrodos Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 se alcanza aproximadamente a 0,66 V, esto es cerca de 50 mV más negativo que con Pt/C, indicando que la oxidación del alcohol se encuentra facilitada y

necesita menor sobrepotencial sobre estos electrodos. Además, la densidad de corriente de pico de Pt-NiO/C1 y Pt-NiO/C2 es de 1,5 a 2,1 veces más alta que la del sistema Pt/C.

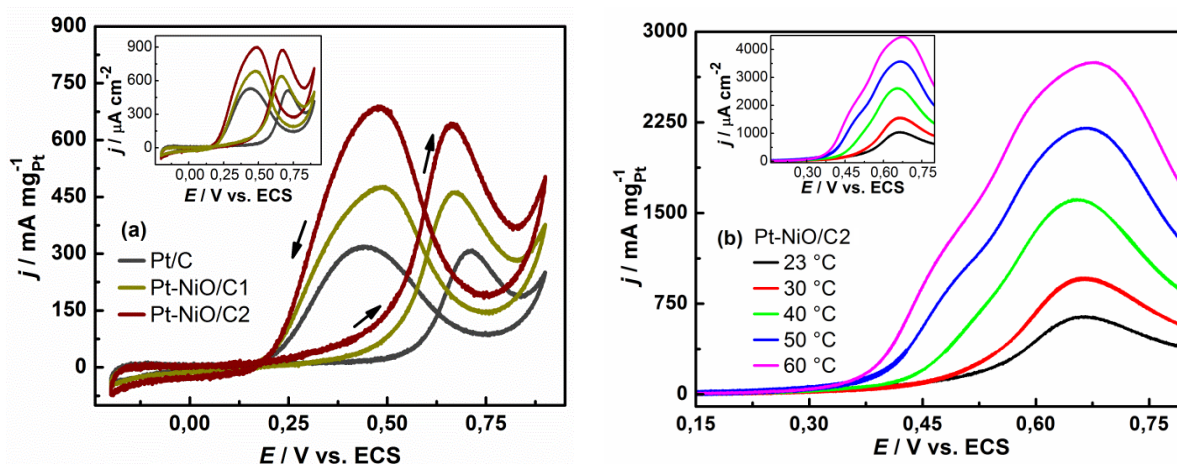


Fig. 6 – (a) Voltamperogramas cíclicos estabilizados (ciclo 30°) de los diferentes electrodos en una solución 1 M CH_3CH_2OH / 0,5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente, la flecha indica la dirección del barrido. (b) Voltamperogramas de barrido lineal para la oxidación de etanol sobre el electrodo Pt-NiO/C2 a diferentes temperaturas. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

El efecto de la temperatura en la actividad catalítica del electrodo Pt-NiO/C2 se muestra en la Fig. 6–b. Como se puede notar, al incrementar la temperatura, el potencial de inicio disminuye levemente. Además, la densidad de corriente de pico de Pt-NiO/C2 aumenta de 644 a 2750 mA mg^{-1} cuando la temperatura pasa de 23 a 60 °C debido al efecto de la temperatura en la cinética de la reacción de oxidación del alcohol. Los otros catalizadores muestran similar tendencia para la electrooxidación de etanol pero con actividades inferiores. Según Sun et al. [42], la disminución del potencial de inicio y el incremento de la densidad de corriente con el aumento de temperatura se pueden atribuir a una mayor velocidad de reacción para la oxidación completa de CH_3CH_2OH a CO_2 (es decir, la ruptura del enlace C–C se produce con mayor facilidad debido a la activación térmica) y a una menor cantidad de subproductos provenientes de la oxidación incompleta (acetaldehído y ácido acético). Asimismo, el aumento de la velocidad de la reacción de adsorción disociativa del H_2O (formación de $-OH_{ads}$) con la temperatura también puede contribuir a la mejora en la oxidación del alcohol [43][44].

6.5.2 Experimentos potencioestáticos

El ensayo de voltamperometría cíclica puede ser usado solamente para obtener información cualitativa concerniente al comportamiento electrocatalítico de los catalizadores soportados durante la oxidación de etanol, porque estas condiciones experimentales son de naturaleza transitoria. Para obtener condiciones de reacción más realistas se debe trabajar bajo condiciones potencioestáticas. Por lo tanto, la actividad electrocatalítica y las propiedades cinéticas de los electrodos en la oxidación de etanol se determinaron con la información extraída de experimentos cronoamperométricos.

Bajo esta modalidad, se llevaron a cabo mediciones de la corriente transitoria a un potencial constante durante 900 s. En la Fig. 7 se exponen las respuestas de los catalizadores a tres potenciales (0,3 V, 0,4 V y 0,5 V) y a diferentes temperaturas. Como se esperaba, la tendencia de las actividades catalíticas en estado estacionario resultó muy similar a aquella procedente de los ensayos de voltamperometría cíclica, pero con valores de densidad de corriente más bajos. Las menores magnitudes de densidad de corriente son consecuencia del bloqueo parcial de los sitios activos debido a la acumulación intermediarios adsorbidos (CO, CH₃CHO, CH₃COOH, etc.) originados a diferentes velocidades de reacción y difusión [45][46]. Los resultados indican que las actividades por unidad de masa sobre Pt-NiO/C2 son entre 1,9 y 3,3 veces más grandes que sobre Pt/C. Estos resultados concuerdan bien con las tendencias observadas en los ensayos potenciodinámicos.

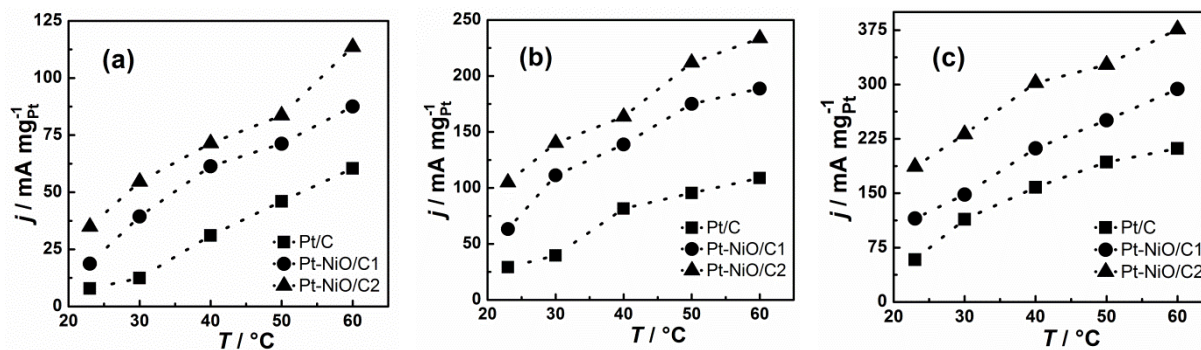


Fig. 7 – Densidades de corriente para la oxidación de etanol (1 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / 0,5 M H_2SO_4) a diferentes potenciales y temperaturas (a) 0,3 V, (b) 0,4 V y (c) 0,5 V.

Con el propósito de evaluar la dependencia de la temperatura en la electrooxidación de etanol utilizando los presentes catalizadores, se obtuvo la energía de activación aparente ($E_{a,app}$) a diferentes potenciales mediante regresión lineal de los gráficos de Arrhenius ($\log j$ vs. $1/T$) mostrados en las Fig. 8 a–c. Los valores de $E_{a,app}$ para la oxidación de etanol sobre los electrodos se graficaron en función del potencial aplicado (Fig. 8–d). Todos los catalizadores mostraron un descenso constante de la energía de activación ante el incremento del potencial aplicado, pero esta disminución resultó menos pronunciada cuando el potencial de electrodo cambia de 0,4 V a 0,5 V. De acuerdo a este estudio, se encontró que la energía de activación aparente para la oxidación de etanol tiene el siguiente orden: $\text{Pt-NiO/C2} < \text{Pt-NiO/C1} < \text{Pt/C}$. Por ejemplo, a 0,3 V el valor de $E_{a,app}$ para el catalizador Pt-NiO/C2 fue de 24 kJ mol^{-1} , mientras que Pt/C presentó un valor mayor ($\sim 48 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es decir, la energía de activación aparente de la reacción de oxidación de etanol decrece con el contenido de óxido de níquel. Las energías obtenidas en esta experiencia resultaron comparables con aquellas calculadas para catalizadores de Pt [42][47] y de base-Pt [2][48]. Sin embargo, estos resultados discrepan con los calculados por otros autores [49][50]. Por un lado, Colmati et al. [49] informaron valores de energía de aproximadamente 26 , 31 y 42 kJ mol^{-1} para la reacción de oxidación del alcohol sobre electrodos de Pt/C, Pt-Ru/C y $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$ operando bajo un potencial de celda de 0,4 V ($\sim 0,3 \text{ V}$ vs. ECS) y un rango de temperatura de $70\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$,

mientras que Gupta y Data [50] reportaron $E_{a,app}$ de alrededor de 37 kJ mol^{-1} en mediciones potenciodinámicas para la reacción completa sobre varios catalizadores Pt-Sn/C a $0,3 \text{ V}$ vs. ECS (rango de temperatura $10\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$).

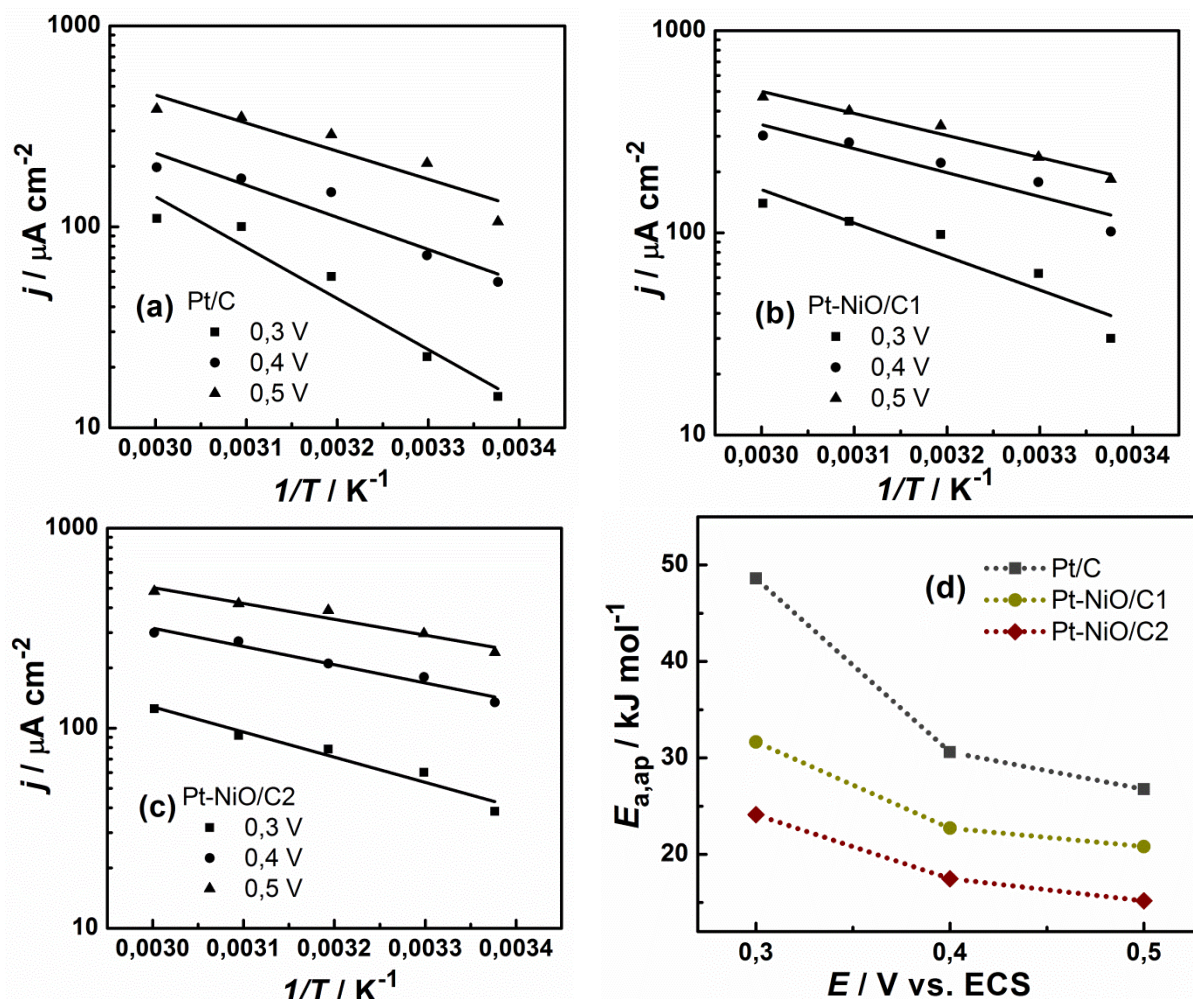


Fig. 8 – Gráficos de Arrhenius de la oxidación completa de etanol en una solución $1 \text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ para (a) Pt/C, (b) Pt-NiO/C1 y (c) Pt-NiO/C2 a diferentes potenciales. (d) Energías de activación aparentes a diferentes potenciales. Los datos se tomaron de las corrientes en estado estacionario.

Cabe recordar que la electrooxidación de etanol puede llevarse a cabo a través de diferentes caminos de reacción que transcurren en paralelo (es decir, formación de CO_2 , CH_3CHO y CH_3COOH), los cuales tienen diferentes energías de activación [42][51]. Por lo tanto, en muchos casos, la comparación se vuelve muy dificultosa ya que las condiciones experimentales reportadas en la literatura son muy variadas (configuración electroquímica,

concentración de electrolito, rango de temperatura, concentración de etanol, composición del catalizador, entre otros). De todas maneras, el efecto del NiO en la electrooxidación de etanol puede ser evaluado a partir de la información extraída del análisis cinético.

A pesar de que no se realizó un análisis cinético completo, la racionalización del gráfico de Arrhenius permite comprobar que la electrooxidación de etanol se facilita por la adición del óxido de níquel. Puede inferirse que las nanopartículas de NiO promueven la oxidación de intermediarios de reacción (por ejemplo, CO y CH₃CHO adsorbidos) a potenciales más bajos que sobre catalizadores Pt/C. Esta explicación es congruente con los resultados obtenidos a partir del ensayo de stripping de CO. Artículos previos proveen evidencias que soportan dicha idea. Park et al. [52][53] reportaron que la presencia de NiO y Ni(OH)₂ sobre electrodos de Pt/Ni y Pt/Ru/Ni mejoran la habilidad de los catalizadores para oxidar moléculas de metanol en medio ácido. Los autores concluyen que estas especies podrían promover la oxidación de CO mediante un proceso redox superficial. El rol del óxido de níquel en la electrooxidación de ácido fórmico sobre electrodos de Pt modificado por NiO_x y de CG modificados por NiO_x-Pt fue evaluado por El-Nagar et al. [20][21]. Los autores sugirieron que el NiO_x se comporta como un catalizador mediador, el cual facilita la transferencia de carga y/o remueve la especie que actúa como veneno del catalizador (i.e., CO). Por su parte, Liang et al. [54] y Wang et al. [55] indicaron que la mejora en la tolerancia al CO de los electrodos PtRuNi/C puede ser asociada con un efecto ‘spillover’ de hidrógeno de los hidróxidos de níquel sobre la superficie catalítica (es decir, H_{ads} posicionados sobre sitios de Pt que migran hacia oxo-hidróxidos de níquel vecinos). Por otro lado, Shen et al. [23][25] sugirieron que NiO puede promover la oxidación de intermediarios de reacción adsorbidos de forma similar a como lo hace el Ru en catalizadores bimetálicos Pt-Ru, es decir, por medio de especies OH_{ads} formadas sobre la superficie del metal que promueven la oxidación de CO_{ads}.

Varios estudios reportaron que la electrooxidación del alcohol a bajas temperaturas y altas concentraciones de etanol ($\geq 1 \text{ mol dm}^{-3}$) lleva a la formación de acetaldehído y ácido acético, con una pequeña cantidad de CO_2 , siendo CH_3CHO el producto principal [5][56][57][58]. En base a los resultados y comparándolos con lo reportado previamente, es probable que las partículas de óxido de níquel promuevan la activación de los enlaces C–H y O–H de la molécula de etanol en vez del enlace C–C. Esto sugiere que el NiO solamente actúa como un proveedor de oxígenos en la interfase entre las nanopartículas de Pt y óxido. Además, las nanopartículas de óxido de Ni próximas a las partículas de metal noble podrían modificar la estructura electrónica del platino en el nivel de Fermi, debilitando la adsorción de los intermediarios de reacción sobre la superficie metálica (es decir, se disminuye el envenenamiento del catalizador) [45]. Asimismo, mediante la rotura del enlace C–C, adsorbatos de etanol y acetaldehído pueden reaccionar y formar CO_{ads} u otros intermediarios $\text{CH}_{x,\text{ads}}$, y finalmente ser oxidados a CO_2 a temperaturas superiores de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para poder evaluar los resultados obtenidos se debe realizar una comparación con los existentes en la literatura. Sin embargo, no existe información disponible sobre el comportamiento de catalizadores de base-Pt que utilicen NiO como co-catalizador para la electrooxidación de etanol en medio ácido. La mayoría de la información disponible en la literatura trata sobre la oxidación de alcoholes en medio alcalino utilizando catalizadores bimetalicos Pt-NiO y Pd-NiO [59]. No obstante, el comportamiento catalítico del electrodo con 35 at. % Ni (Pt-NiO/C2) en el rango de temperatura $23\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ es realmente bueno cuando se compara su respuesta con otros materiales de base-Pt conteniendo diferentes metales y óxidos metálicos. Por ejemplo, Spinace et al. [60] y Parreira et al. [61] reportaron densidades de corriente en el rango de $6\text{--}16 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ para la electrooxidación de etanol ($1 \text{ M CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) usando diferentes electrocatalizadores PtSnNi/C a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Recientemente, Beyhan et al. [4] obtuvieron una actividad catalítica de $50 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$

6/ Nanopartículas de Pt-NiO soportadas para la electrooxidación de etanol en medio ácido

(0,15 mA cm_{Pt}⁻²) a 0,5 V vs. ERH para electrodos PtSnNi/C en 1 M CH₃CH₂OH / 0,1 M HClO₄ a temperatura ambiente. García et al. [2] estudiaron la electrooxidación de etanol sobre catalizadores PtRuMo con diferentes contenidos de Mo y reportaron actividades catalíticas entre 0,02 y 0,15 mA cm_{Pt}⁻² a 0,5 V (vs. ERH) en un rango de temperatura de 30–70 °C, mientras que otros investigadores [57] también reportaron una actividad catalítica de 197 mA mg_{Pt}⁻¹ a 0,6 V (ENH) para nanofibras de carbón embebidas en PtRu/TiO₂ en 2 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente. Por su parte, Silva et al. [62] prepararon catalizadores Pt₃Sn y PtSnO₂ con diferentes grados de aleación y reportaron actividades catalíticas de aproximadamente 45 y 5 mA mg_{Pt}⁻¹, respectivamente, para la electrooxidación de etanol (1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M HClO₄) a 0,6 V (ERH) y temperatura ambiente.

Por último, la estabilidad de los catalizadores Pt-NiO/C fue testada en experimentos potencioestáticos llevados a cabo durante 12 h a 0,6 V y 60 °C. Mediante análisis de ICP no se detectaron iones de níquel en la solución 1 M CH₃CH₂OH / 0,5 M H₂SO₄, indicando que las nanopartículas de óxido de níquel en los catalizadores base-Pt son estables a la corrosión en medio ácido. Un comportamiento similar fue reportado en la literatura [52][53]. Estos autores concluyeron que la formación de hidróxidos u óxidos de níquel en catalizadores PtNi/C y PtRuNi/C inhiben la disolución de níquel en medio ácido durante el proceso electrocatalítico.

Considerando los excelentes resultados obtenidos con la muestra Pt-NiO/C2 y teniendo en cuenta la buena estabilidad del sistema, este material puede ser considerado como un catalizador muy prometedor para su uso en la electrooxidación de etanol en medio ácido.

6.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se investigó la influencia de NiO en catalizadores de base-Pt soportados en un sustrato carbonoso para la electrooxidación de etanol en medio ácido en el rango de temperatura 23–60 °C.

Experimentos de stripping de CO indican que la remoción de CO adsorbido sobre los electrodos PtNiO/C es significativamente más fácil que en el catalizador Pt/C, lo cual significa que la proximidad entre Pt y partículas de NiO facilitan la oxidación de monóxido de carbono a través del mecanismo bifuncional.

Las curvas de voltamperometría cíclica y los experimentos potencioestáticos demuestran que la actividad catalítica de los materiales estudiados tiene el siguiente orden $\text{Pt/C} < \text{Pt-NiO/C1} < \text{Pt-NiO/C2}$ en el rango completo de temperatura. Para todos los catalizadores, la energía de activación experimenta un descenso constante al incrementar el potencial, pero esta disminución es menos pronunciada de 0,4 a 0,5 V. Las energías de activación aparente para la oxidación completa de etanol sigue la tendencia $\text{Pt-NiO/C2} < \text{Pt-NiO/C1} < \text{Pt/C}$, es decir que el sistema Pt-NiO/C2 posee una menor barrera energética para que la reacción de interés se lleve a cabo. El mejor comportamiento del catalizador Pt-NiO/C2 en comparación con Pt/C se atribuye a la activación de los enlaces C–H y O–H, gracias a la adsorción de especies conteniendo oxígeno sobre las moléculas de NiO y a modificaciones en la densidad de los estados a nivel de Fermi sobre los átomos de Pt superficiales. La actividad catalítica mejorada de la muestra Pt-NiO/C2 se puede asociar a un aumento en la velocidad de deshidrogenación del alcohol debida a un incremento considerable de especies OH_{ads} disponibles sobre la superficie del catalizador, más que a la facilitación de a la ruptura de enlaces C–C que permiten completar la oxidación de etanol hacia CO_2 .

6.7 Referencias

- [1] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R.R. Adzic, *Nature Materials* 8 (2009) 325.
- [2] G. García, N. Tsiouvaras, E. Pastor, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, M.V. Martínez-Huerta, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7131.
- [3] K. Fatih, V. Neburchilov, V. Alzate, R. Neagu, H. Wang, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7168.
- [4] S. Beyhan, C. Coutanceau, J.M. Leger, T.W. Napporn, F. Kadirgan, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 6830.
- [5] L. Jiang, L. Colmenares, Z. Jusys, G.Q. Sun, R.J. Behm, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 377.
- [6] L. Yu, J. Xi, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15938.
- [7] S.K. Meher, G.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 4888.
- [8] L. Cao, F. Scheiba, C. Roth, F. Schweiger, C. Cremers, U. Stimming, H. Fuess, L. Chen, W. Zhu, X. Qiu, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 5315.
- [9] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L.Q. Chen, X. Qiu, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1087.
- [10] J.M. Sieben, A.E. Alvarez, V. Comignani, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 11547.
- [11] J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8667.
- [12] A. Ammam, E.B. Easton, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 79.
- [13] M. Gong, G. Fu, Y. Chen, Y. Tang, T. Lu, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 7301.

- [14] G.T. Fu, R.G. Ma, X.Q. Gao, Y. Chen, Y.W. Tang, T.H. Lu, J.M. Lee, *Nanoscale* 6 (2014) 12310.
- [15] J. Xu, X. Liu, Y. Chen, Y. Zhou, T. Lu, Y. Tang, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23659.
- [16] Y. Miao, L. Ouyang, S. Zhou, L. Xu, Z. Yang, M. Xiao, R. Ouyang, *Biosensors and Bioelectronics* 53 (2014) 428.
- [17] R.S. Amin, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatiba, M. Elsayed Youssef, A.A. Elzatahry, *Electrochimica Acta* 59 (2012) 499.
- [18] B. Park, E.J. Cairns, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 75.
- [19] D.B. Kim, H.J. Chun, Y.K. Lee, H.H. Kwon, H.I. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 313.
- [20] G.A. El-Nagar, A.M. Mohammad, M.S. El-Deab, B.E. El-Anadouli, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012) F249.
- [21] G.A. El-Nagar, A.M. Mohammad, M.S. El-Deab, B.E. El-Anadouli, *Electrochimica Acta* 94 (2013) 62.
- [22] M.K. Kumar, N.S. Jha, S. Mohan, S.K. Jha, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12572.
- [23] P.K. Shen, C. Xu, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 184.
- [24] F. Hu, C. Chen, Z. Wang, G. Wei, P.K. Shen, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1087.
- [25] C. Xu, P.K. Shen, Y. Liu, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 527.
- [26] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2610.
- [27] C. Roth, M. Gotees, H. Fuess, *Journal of Applied Electrochemistry*. 31 (2001) 793.
- [28] M.A. Peck, M.A. Langell, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 4483.
- [29] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 2609.
- [30] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, Reading (1969).

- [31] H. Chen, J. Duan, X. Zhang, Y. Zhang, C. Guo, L. Nie, X. Liu, *Materials Letters* 26 (2014) 9.
- [32] P. Justin, G.R. Rao, *Catalysis Today* 141 (2009) 138.
- [33] E.A. Anumol, P. Kundu, P.A. Deshpande, G. Madras, N. Ravishankar, *ACS Nano* 5 (2011) 8049.
- [34] J.K. Nørskov, J. Rossmeisi, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17886.
- [35] J.R. Kitchin, N.A. Khan, M.A. Barteau, J.G. Chen, B.Y.T.E. Madey, *Surface Science* 544 (2003) 295.
- [36] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 3750.
- [37] F. Maillard, A. Bonnefont, M. Chatenet, L. Guetaz, B. Doisneau-Cottignies, H. Roussel, U. Stimming, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 811.
- [38] E.R. Savinova, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *Surface Science* 603 (2009) 1892.
- [39] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 1555.
- [40] S. Song, J. Liu, J. Shi, H. Liu, V. Maragou, Y. Wang, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B* 103 (2011) 287.
- [41] F.J. Nores-Pondal, I.M.J. Vilella, H. Troianic, M. Granada, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, H.R. Corti, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.
- [42] S. Sun, M.C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 2.
- [43] J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruna, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 49.

- [44] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 483.
- [45] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3313.
- [46] A. Hamnett, in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York (1999) 843.
- [47] E. Habibi, H. Razmi, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5442.
- [48] S.S. Gupta, J. Datta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 65.
- [49] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 98.
- [50] S.S. Gupta, S.S.J. Datta, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 682.
- [51] V. Rao, C. Cremers, U. Stimming, L. Cao, S. Sun, S. Yan, G. Sun, Q. Xin, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B1138.
- [52] K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, S.A. Lee, Y.E. Sung, H.Y. Ha, S.A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1869.
- [53] K.W. Park, J.H. Choi, Y.E. Sung, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 5851.
- [54] Y. Liang, H. Zhang, Z. Tian, X. Zhu, X. Wang, B. Yi, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 7828.
- [55] Z.B. Wang, P.J. Zuo, G.J. Wang, C.Y. Du, G.P. Yin, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 6582.
- [56] T.S. Almeida, K.B. Kokoh, A.R. De Andrade, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3803.
- [57] N. Nakagawa, Y. Ito, T. Tsujiguchi, H. Ishitobi, *Journal of Power Sources* 248 (2014) 330.
- [58] S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 995.

- [59] E. Antolini, Journal of Power Sources 170 (2007) 1.
- [60] E.V. Spinace, M. Linardi, A. Oliveira Neto, Electrochemistry Communications 7 (2005) 365.
- [61] L. Silveira Parreira, J.C. Martins da Silva, M. D'Villa-Silva, F. Carmona Simoes, S. Garcia, I. Gaubeur, M.A. Liuthevicene Cordeiro, E.R. Leite, M. Coelho dos Santos, Electrochimica Acta 96 (2013) 243.
- [62] J.C.M. Silva, L.S. Parreira, R.F.B. De Souza, M.L. Calegaro, E.V. Spinace, A.O. Neto, M.C. Santos, Applied Catalysis B 110 (2011) 141.

**7 | Nanopartículas
de PtRu soportadas
sobre
 $(100-x)\text{C}\cdot x\text{Mn}_3\text{O}_4$
para la
electrooxidación de
metanol**

Capítulo 7

Nanopartículas de PtRu soportadas sobre (100-x)C.xMn₃O₄ para la electrooxidación de metanol

El presente capítulo aborda la utilización de un sustrato híbrido conformado por óxido de manganeso (II, III) y negro de carbón pretratado mediante oxidación química para soportar nanopartículas bimetálicas PtRu. Para evaluar el rol que cumple este óxido metálico, se sintetizaron catalizadores con diferente composición inicial de la espinela de manganeso, PtRu/(100-x)C.xMn₃O₄. Las nanopartículas bimetálicas PtRu fueron sintetizadas utilizando la técnica de polioles asistida por microondas (Sección 2.2.2), empleando al etilenglicol como reductor y medio de reacción.

Cada catalizador se caracterizó fisicoquímicamente y electroquímicamente para posteriormente indagar sobre su comportamiento en la electrooxidación de metanol en medio ácido.

7.1 Estado del arte

Entre los metales puros, el platino es el mejor electrocatalizador para la oxidación de alcoholes en celdas de combustible de baja temperatura. Sin embargo, el Pt es muy costoso, escaso en la naturaleza y tiende a envenenarse fácilmente debido a la presencia de CO y otras especies intermediarias que se adsorben fuertemente sobre su superficie [1]. Además, cuando la superficie de platino se encuentra “contaminada” por las especies intermediarias, el potencial anódico aumenta más que el valor termodinámico necesario para obtener una velocidad de reacción razonable [2][3]. Muchos grupos de investigación exploraron diferentes opciones para combinar el platino con otros metales para facilitar la oxidación de los alcoholes. Una buena opción es alejar Pt con elementos oxofílicos como Ru, Sn, Mo, Co, Ni, etc. [4][5].

Otras propuesta para mejorar la actividad electrocatalítica de catalizadores de base-Pt hacia la oxidación de metanol consiste en agregar óxidos metálicos, nitratos y carbonatos a los materiales carbonosos para formar soportes híbridos [6][7]. La incorporación de otro compuesto oxofílico no solo conduce a maximizar el rendimiento del electrodo, sino que también, mejora la eficiencia económica de las celdas de combustible alimentadas con metanol. El soporte híbrido puede ayudar considerablemente a reducir la carga del metal noble y a promover la oxidación de los intermediarios posicionados sobre sitios de platino. Específicamente, los óxidos de metal son capaces de estabilizar la dispersión de partículas de Pt, así como también modificar su estructura electrónica [8][9]. Adicionalmente, la presencia de óxidos metálicos puede facilitar la adsorción disociativa de moléculas de agua a menores potenciales que sobre una superficie conformada solamente por platino; las especies OH generadas sobre los óxidos son capaces de promover la oxidación de CO adsorbido a CO₂ [10]. De acuerdo con lo anterior, recientes investigaciones han mostrado que los óxidos

mixtos de manganeso son candidatos prometedores para su uso en soportes híbridos de catalizadores [11][12][13], porque tienen una superficie lo suficientemente activa para incrementar la población de especies superficiales, tales como, átomos H_{ads} y grupos OH_{ads}.

Por otra parte, un método viable y rápido para sintetizar nanopartículas de base-Pt es la técnica de polioles asistida por microondas. Esta técnica resulta muy efectiva para conseguir nanopartículas de diámetros inferiores a 3 nm y con distribución de tamaños homogénea [14][15]. La radiación permite que el medio de reacción se caliente de una forma más rápida y homogénea que con otros métodos [16]. Además, se sabe que cuando ciertos sustratos son irradiados mediante el uso de microondas, se generan sitios activos de nucleación debido a la diferencia de temperatura entre el medio y la superficie del sustrato [17].

7.2 Detalles experimentales

De la misma manera que en el capítulo anterior, la técnica de polioles asistida por microondas (Sección 2.2.2) fue la elegida para sintetizar a los catalizadores conformados por nanopartículas PtRu, soportadas sobre un sustrato híbrido (100-x)C.xMn₃O₄.

Las nanopartículas se sintetizaron con la misma composición nominal sobre 4 sustratos híbridos: 100C.0Mn₃O₄ (M0), 90C.10Mn₃O₄ (M10), 70C.30Mn₃O₄ (M30) y 50C.50Mn₃O₄ (M50). En la Tabla 1 se detallan las cantidades y composiciones utilizadas durante la síntesis.

Tabla 1 – Catalizadores sintetizados PtRu/(100-x)C.xMn₃O₄.

Catalizador	Mn ₃ O ₄ mg ^a	C mg ^a	Pt % p/p ^b	Pt:Ru ^c
M0	0			
M10	10			
M30	30	100	25	0,75:0,25
M50	50			

^a Masa agregada durante la síntesis.

^b Porcentaje en peso respecto al carbón nominal (Vulcan XC-72R pretratado).

^c Relación atómica nominal.

Las características tales como estructura, distribución, morfología y composición de los catalizadores se obtuvieron con las técnicas: XRD, TEM, SEM-EDX e ICP-AES. Además, se caracterizaron a los materiales sintetizados mediante el uso de técnicas electroquímicas convencionales (VC y CA). Las propiedades electrocatalíticas de los materiales electródicos fueron evaluadas para la electrooxidación de metanol en medio ácido.

7.3 Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de rayos X de los diferentes catalizadores se muestran en la Fig. 1. En todas las muestras se observaron picos de difracción a ángulos 2θ de 40° y 47° atribuidos a la familia de planos cristalinos (111) y (200) de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt. Además, los catalizadores M10, M30 y M50 también presentaron los picos correspondientes a la estructura tetragonal del óxido de manganeso (II, III). Los picos de difracción asociados con los planos (103), (211) y (224), aparecen localizados a ángulos de Bragg de aproximadamente 32,3; 36,1 y 59,9 °, respectivamente. Además, se ha observado que los picos de difracción asociados al Pt (Tabla 2) poseen un pequeño corrimiento hacia valores de 2θ superiores respecto a los ángulos de posición de los picos de Pt puro, lo cual sugiere que las partículas podrían estar compuestas de una aleación de PtRu [18]. Esto último puede ser la causa de la ausencia de picos de difracción de Ru. Contrariamente, no se

observaron cambios en la posición de los picos de difracción de óxido de Mn luego del proceso de síntesis.

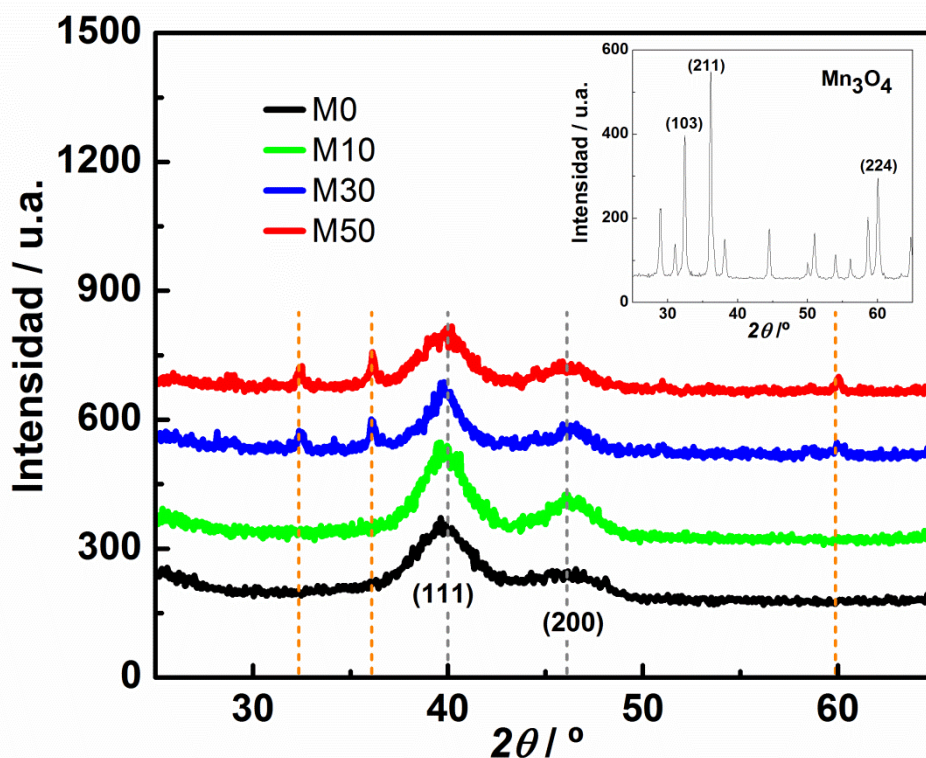


Fig. 1 – Difractogramas XRD de los catalizadores sintetizados M0, M10, M30 y M50. En el margen superior derecho se muestra el difractograma correspondiente a la muestra pura de Mn₃O₄.

Tabla 2 – Parámetros característicos de los catalizadores sintetizados PtRu/(100-x)C.xMn₃O₄.

Catalizadores	Pico (111) $2\theta / ^\circ$	a_{fcc} Å	d_p TEM nm
M0	39,91	3,897	2,9
M10	39,74	3,915	2,8
M30	39,80	3,910	2,7
M50	39,79	3,934	2,6

La imagen TEM del óxido de manganeso utilizado en el presente trabajo se muestra en la Fig. 2. Puede observarse que las partículas del óxido presentan predominantemente morfología octaédrica. El tamaño de partícula de la espinela de manganeso está en el rango de 20 a 40 nm, siendo este, muy similar al tamaño de partícula del carbón Vulcan XC-72R activado utilizado como soporte de catalizador. La Fig. 3 muestra las imágenes TEM de las

nanopartículas bimetálicas PtRu soportadas sobre carbón (M0) y los materiales híbridos (M10, M30 y M50), acompañadas de sus respectivos histogramas de distribución de tamaño de partícula. Las nanopartículas bimetálicas PtRu presentan morfología esférica con diámetros menores a 3 nm (Tabla 2). Se encontró que la distribución de las partículas depende del contenido del óxido incorporado en el soporte, aunque no es clara la dependencia que existe entre el contenido de óxido y el tamaño de partícula. De acuerdo a los resultados, el mayor tamaño de partícula se consiguió sobre el soporte conteniendo solo carbón (2,9 nm para M0), mientras que el tamaño promedio más chico se logró sobre el soporte 50C.50Mn₃O₄ (2,6 nm para M50). Respecto a la dispersión de las partículas, se observan aglomerados en la muestra M0. Como se ve en las imágenes TEM y los correspondientes histogramas, el tamaño promedio de las nanopartículas bimetálicas disminuye levemente y la distribución de partículas se vuelve más uniforme cuando el contenido de óxido aumenta de 0 a 50 % p/p. Por lo tanto, se consigue una distribución más uniforme de las nanopartículas bimetálicas PtRu sobre toda la superficie cuando se emplea un sustrato híbrido. Posiblemente esta mejora es debida a dos factores, la naturaleza oxofílica del óxido de manganeso (II, III) y el incremento del número de centros de nucleación para la formación de las partículas de catalizador durante la síntesis. De hecho, Nouralishahi et al. [17] también encontraron esta tendencia para electrocatalizadores Pt/MWCNT y propusieron la misma explicación a dicho efecto. No obstante, la presencia de óxido no es la única causa, sino también el método de síntesis, ya que la radiación de microondas permite un calentamiento rápido y homogéneo del medio de reacción. De acuerdo con los estudios llevados a cabo por Anumol et al. [16], la radiación de microondas conduce a una mejora en la cinética de reacción y a la formación de productos con tamaños y formas más uniformes.

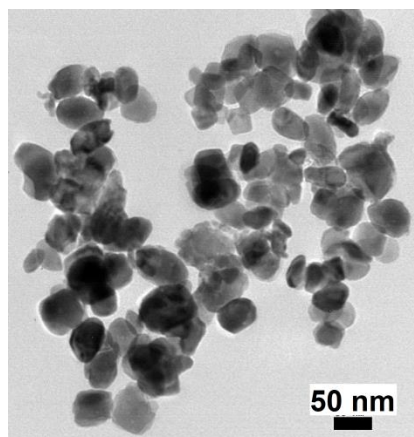


Fig. 2 – Imagen TEM de las nanopartículas de óxido Mn_3O_4 .

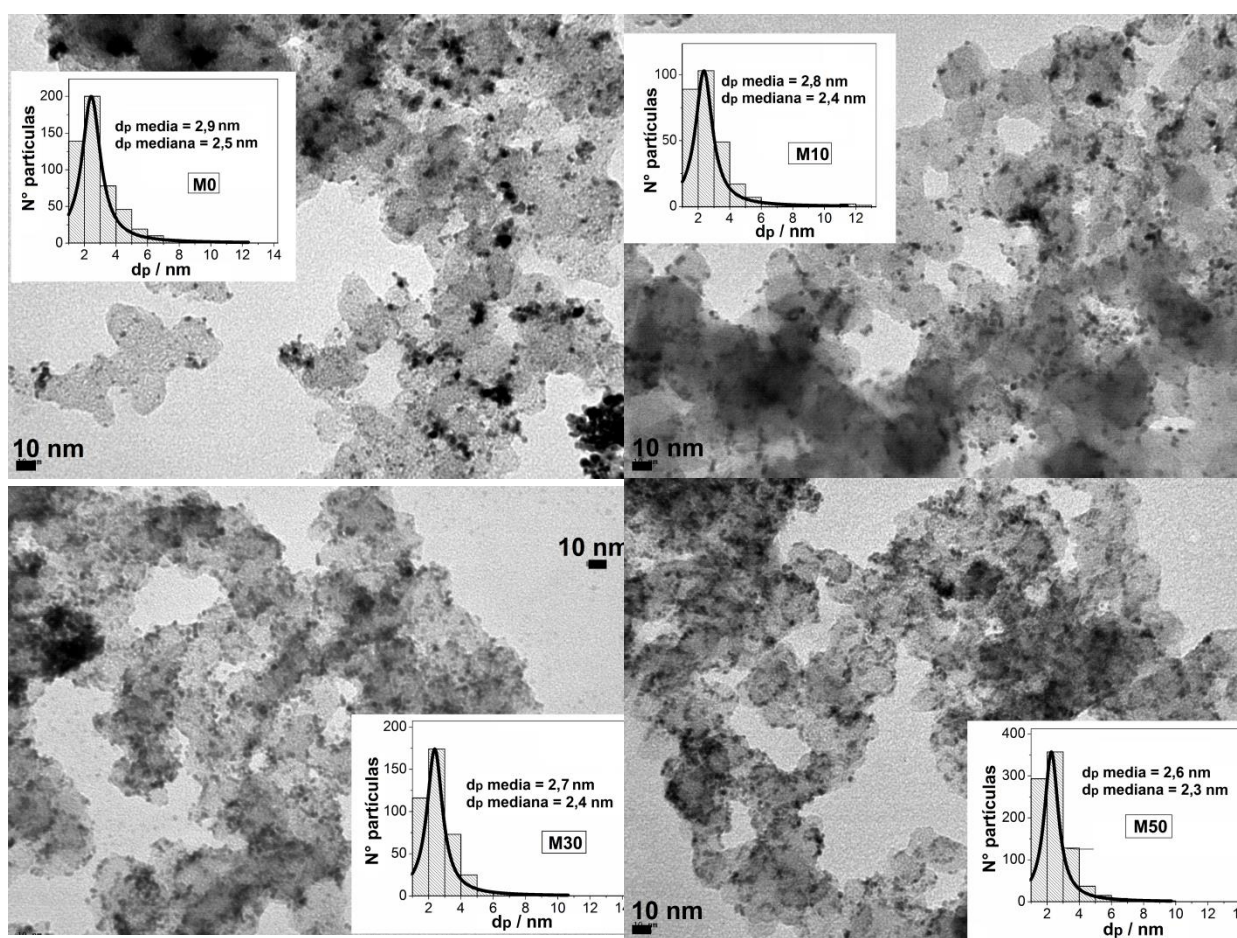


Fig. 3 – Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores preparados.

La composición de los catalizadores fue determinada por análisis EDX e ICP-AES, los resultados se resumen en la Tabla 3. Se puede observar que en todos los catalizadores soportados sobre el material híbrido la relación atómica Pt:Ru es similar (ca. 3,4:1). Esto indica que la composición del sistema bimetálico no se ve afectada por el aumento en el contenido de óxido de manganeso en el soporte, mientras que los estudios de ICP-AES revelan que el incremento en el contenido de Mn₃O₄ lleva a una mayor masa de los metales nobles sobre el soporte híbrido. El incremento observado en la carga de catalizador podría atribuirse a la mayor cantidad de sitios de nucleación disponibles donde Pt y Ru pueden reducirse en forma de nanopartículas durante el calentamiento por microondas del medio conformado por etilenglicol, precursores metálicos y el sustrato híbrido carbón-Mn₃O₄. Lo anterior es congruente con los resultados obtenidos por Anumol et al. [16], quienes también examinaron la relación entre la naturaleza del soporte y el número de sitios de nucleación.

Tabla 3 – Composición y área electroactiva de los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	% at. ^a			Relación ^a Pt:Ru	Carga de Mn ₃ O ₄ sobre carbón ^b % p/p	Carga de Pt sobre CV ^c µg cm ⁻²	ECSA ^d m ² g _{PtRu} ⁻¹
	Pt	Ru	Mn				
M0	82,1	17,9	0,0	4,6	0,0	87,7	54,8
M10	77,1	22,9	0,0	3,4	15,1	118,6	69,5
M30	60,7	18,0	21,3	3,4	31,7	181,0	70,1
M50	32,0	10,2	57,8	3,2	53,8	189,9	73,0

^a Composición atómica determinada por EDX.

^b Composición másica determinada por ICP-AES.

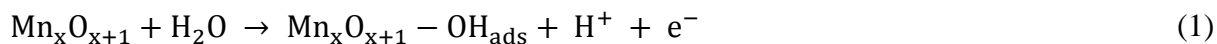
^c Carga de Pt por unidad de área geométrica de CV (electrodo de carbono vítreo). Datos extraídos de ICP-AES.

^d Área específica electroactiva por unidad de masa de Pt y Ru determinada por Stripping de CO y ICP-AES.

7.4 Caracterización electroquímica

Con el propósito de examinar las propiedades electroquímicas superficiales, los catalizadores se estudiaron por voltamperometría cíclica en una solución 0,5 M H₂SO₄ en un rango de potenciales comprendido entre -0,25 y 1,2 V (vs ECS) y a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ (Fig. 4). Las curvas de VC mostraron las regiones de potencial características

del Pt policristalino: adsorción/desorción de hidrógeno (-0,25 a 0,1 V), carga de la doble capa (0,1 a 0,25 V) y formación/desorción de óxidos de platino superficiales o Pt-OH_{ads} (0,25 a 1,2 V). La magnitud de la doble capa es la principal diferencia entre los diferentes sistemas. Las corrientes observadas tanto en la zona de UPD de hidrógeno como en la zona de doble capa electroquímica para los electrodos M10, M30 y M50 son más grandes que las generadas por el electrodo M0. Probablemente, en la primera región se debe a una mayor área superficial electroactiva, que se relaciona con la mejor dispersión de partículas y una estrecha distribución de tamaños de partícula; mientras que en la segunda región se relaciona con la presencia de más especies oxigenadas en la superficie del electrodo [14][20]. Esto se confirma porque al incrementarse el contenido de Mn₃O₄ y PtRu (Tabla 3), también lo hace la carga de la doble capa. Además, en los catalizadores M10, M30 y M50 se notan cambios en el comportamiento electroquímico ante la incorporación de óxido de manganeso al material carbonoso. La naturaleza oxofílica del óxido de Mn (II, III) permite la formación de -OH_{ads} a bajos potenciales, en un proceso semejante al observado sobre átomos de rutenio [21]:



Por lo tanto, el aumento de la carga de la doble capa puede ser atribuido a la formación de especies hidroxiladas generadas por la descarga del agua sobre el óxido de manganeso.

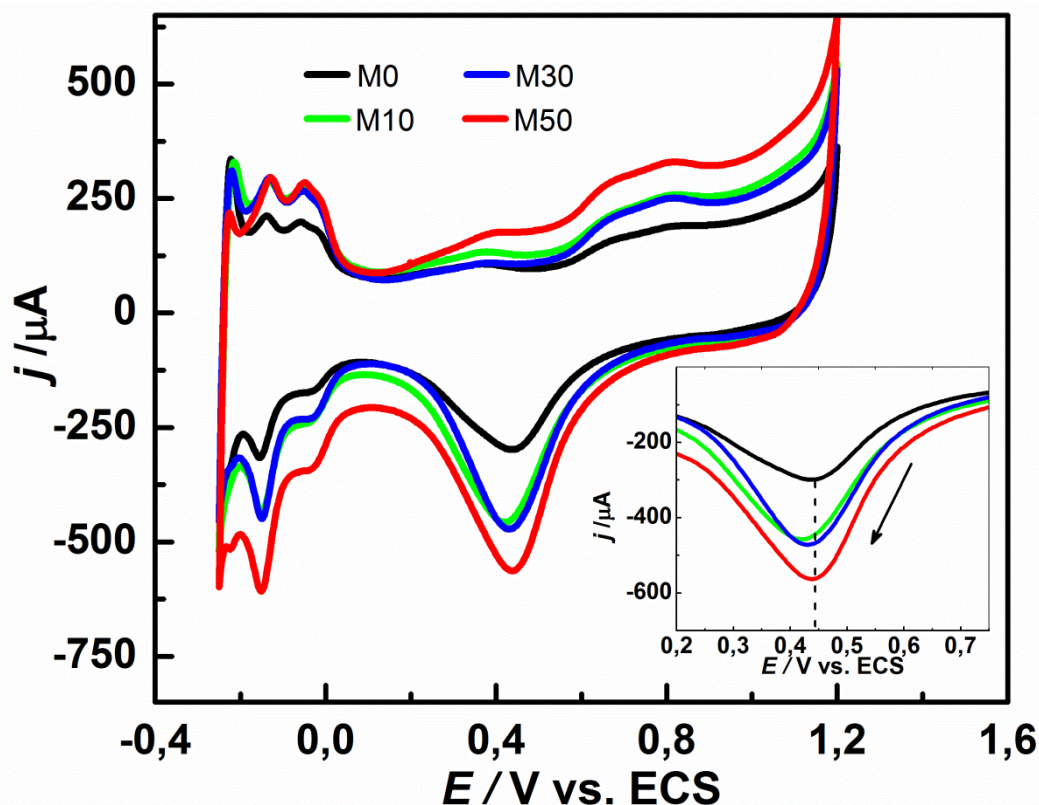


Fig. 4 – Voltamperogramas cíclicos estabilizados de los diferentes electrodos en 0,5 M H₂SO₄ a velocidad de barrido $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La imagen añadida muestra la región del pico asociado a la reducción de óxidos.

De forma paralela, la participación de Mn₃O₄ no solo resulta en el incremento de las corrientes de base, sino también en un incremento significativo de la oxofilicidad. Durante el barrido catódico, los óxidos superficiales formados durante la polarización anódica son reducidos, y por ende, se restaura la superficie inicial del metal (M). Sin embargo, cuanto más fuerte es la interacción M–OH_{ads}, menor es el potencial que se debe aplicar para que esta restauración suceda. En el barrido catódico (Fig. 4–b), el pico asociado a la reducción de óxidos (~0,45 V) se desplaza hacia potenciales más negativos cuando el contenido de Mn₃O₄ aumenta. Este corrimiento se relaciona con un incremento en la oxofilicidad de la superficie y la población de sitios M–OH_{ads} [22].

Por otro lado, el aumento de la oxofilicidad de los electrodos podría también ser explicado por el uso de nanopartículas de base-Pt. De acuerdo con Mayrhofer et al. [23] y

Arenz et al. [24], la oxofilicidad del platino aumenta por la disminución del tamaño de partícula. Sin embargo, en este caso, el cambio en la oxofilicidad es más probable que se origine por la variación en la carga de óxido de Mn (II, III), que por el efecto asociado a la disminución del tamaño de las partículas del sistema bimetálico PtRu [25].

Finalmente, se puede distinguir un pequeño pico en el barrido anódico, aproximadamente a 0,4 V. Además, puede observarse que la intensidad de dicho pico aumenta con el contenido de óxido. Este pico podría asociarse con un proceso farádico que involucra la intercalación/desintercalación de átomos H dentro de la red cristalina del Mn₃O₄. La reacción redox que toma lugar en el óxido puede ser representada por la siguiente ecuación:



Un comportamiento similar fue observado en otros catalizadores de base-Pt soportados sobre diferentes óxidos de metales de transición, por ejemplo, WO₃, V₂O₅, Nb₂O₅ y MoO₃ [26][27][7].

7.4.1 Área superficial electroquímicamente activa

La información sobre el área superficial electroquímicamente activa por unidad de masa de Pt (ECSA) de los electrocatalizadores ayuda a encontrar la relación que hay entre estructura-composición y su electroactividad, con el propósito de desarrollar materiales anódicos más eficientes para las celdas de combustible de metanol directo. En general, los valores de ECSA calculados mediante la adsorción de hidrógeno funcionan bien para algunos electrodos. Sin embargo, en estos catalizadores se presentan contribuciones pseudofarádicas en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno. Como consecuencia, la región de adsorción

de H se ve distorsionada y el cálculo de las áreas superficiales electroactivas mediante este método es erróneo. Por esta razón, se eligió el método de stripping de CO para determinar las magnitudes de ECSA. En la Fig. 5 se exhiben las curvas voltamperométricas resultantes, las mismas se realizaron en una solución 0,1 M H₂SO₄, a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹ y temperatura ambiente.

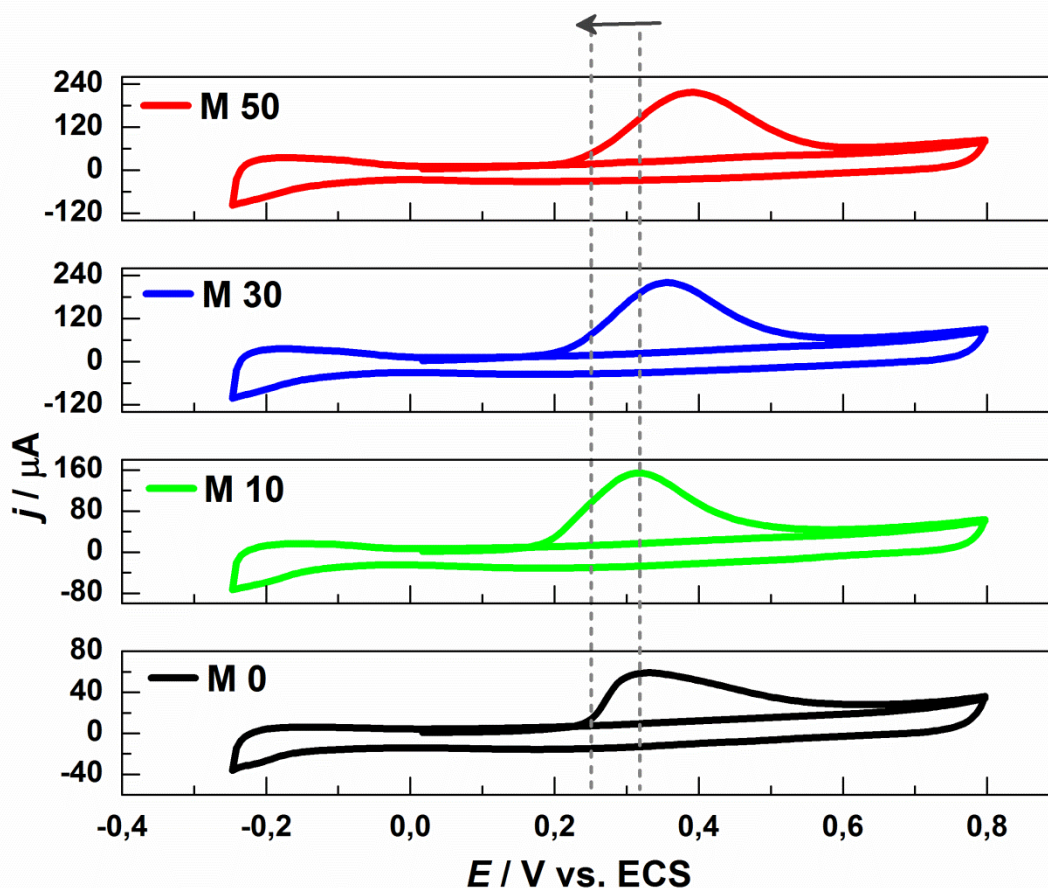


Fig. 5 – Curvas voltamperométricas correspondientes a la oxidación de CO adsorbido a subpotencial en los diferentes electrodos. Ensayos realizados en una solución 0,1 M H₂SO₄ a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

La muestra libre de Mn tiene un valor de ECSA de 54,8 m² g_{PtRu}⁻¹. Aunque los catalizadores soportados sobre (100-x)C.xMn₃O₄ lograron mayor ECSA, no se observaron grandes diferencias entre ellas. Los valores de ECSA para las muestras M10, M30 y M50 son 69,5; 70,1 y 73,0 m² g_{PtRu}⁻¹, respectivamente. En principio, estos resultados indican que las muestras conteniendo óxido de Mn poseen una mayor cantidad de sitios activos de Pt

disponibles para la electrooxidación de metanol en medio ácido. En la Fig. 5 se puede notar que el inicio de la oxidación de CO en el catalizador bimetalico soportado sobre los materiales híbridos está desplazado hacia potenciales más negativos con respecto a la muestra libre de Mn₃O₄. Esto indica que la incorporación del óxido de Mn mejora la habilidad del sistema bimetalico para oxidar al CO adsorbido [28][29].

En muchos estudios se han testeado diferentes sistemas conteniendo óxidos de metales de transición, y también se encontró que estas incorporaciones proveyeron mejoras significativas en las propiedades electrocatalíticas del Pt. Algunos ensayos fueron hechos con CeO₂ [30], W₁₈O₄₉ [26], TiO₂ [31], MoO₃, Nb₂O₅ [7], ZrO₂ [32], NiO [33], entre otros. Los resultados de ECSA presentados en este trabajo son comparables con aquellos obtenidos por Tan et al. [30] para catalizadores Pt-CeO₂/C y Pt-CeO₂-NiO/C (66,95 m² g⁻¹ y 69,06 m² g⁻¹, respectivamente).

7.5 Comportamiento electroquímico en la oxidación de metanol

7.5.1 Estudios potenciodinámicos

El comportamiento electrocatalítico de los materiales sintetizados se evaluó por voltamperometría cíclica en el rango de potenciales comprendido entre -0,2 y 0,9 V vs. ECS, a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ en 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ (Fig. 6). Las densidades de corriente se normalizaron por miligramo de PtRu. La oxidación de moléculas de metanol adsorbidas sobre la superficie catalítica se evidencia como un pico durante el barrido catódico, localizado en 0,7 V, mientras que en el barrido anódico aparece un pico asociado a la oxidación de especies carbonosas intermediarias fuertemente adsorbidas sobre la superficie de Pt y de moléculas de metanol en sitios reactivados [34].

Tanto la densidad de corriente del pico en sentido catódico como el potencial de inicio de oxidación siguen la tendencia: M10 > M30 > M0 > M50. Los electrodos M10 y M30 muestran mejor actividad catalítica que el electrodo M0. En el sentido catódico, las densidades de corriente de pico son 437,4 y 380,3 mA mg_{PtRu}⁻¹ para M10 y M30, respectivamente; mientras que es de 341,5 mA mg_{PtRu}⁻¹ para M0. Los experimentos electroquímicos indicaron que la adición de Mn₃O₄ en el soporte de carbón mejora la actividad catalítica del bimetálico PtRu hasta en un 30 %, excepto para la muestra M50. En el caso particular de M50, se observa una desviación significativa respecto al comportamiento de las demás muestras. Esa discrepancia puede ser atribuida a una fuerte disminución en la conductividad eléctrica (i.e., electrónica) del soporte, como consecuencia del alto contenido de óxido (50 % p/p). Este comportamiento es análogo al que se observó para otros sistemas de similares características al estudiado en este capítulo [35].

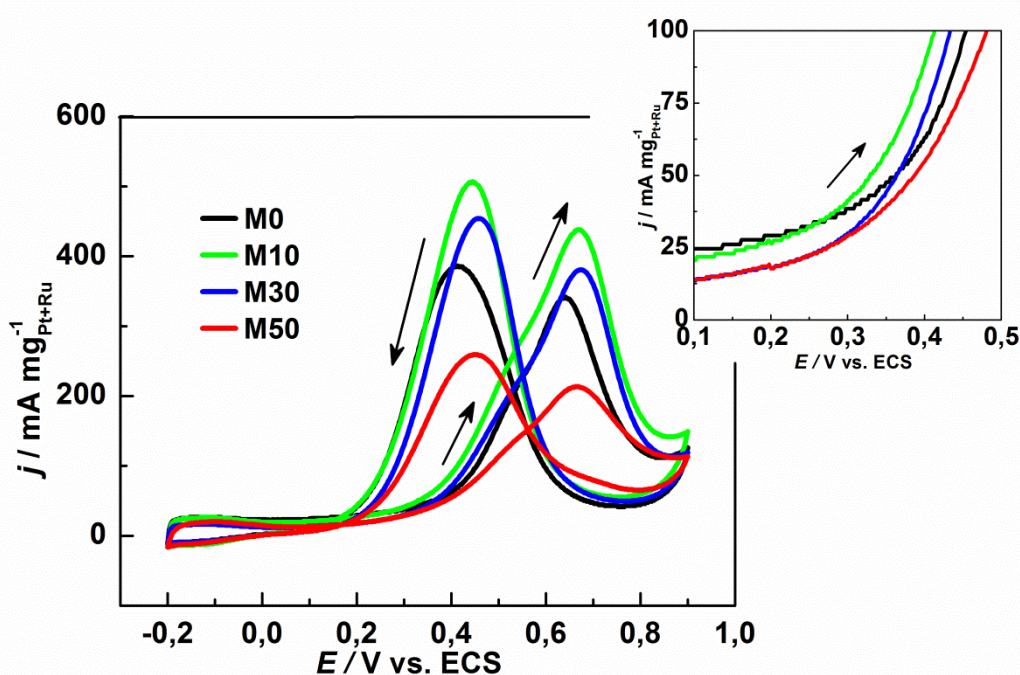
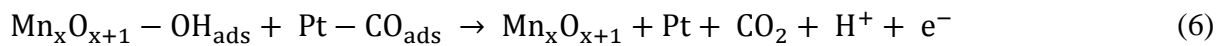
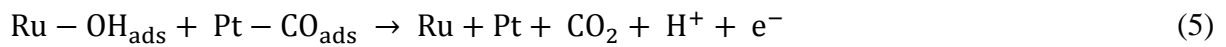
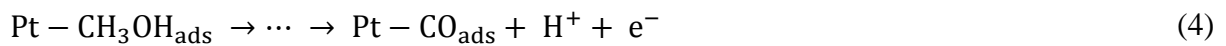


Fig. 6 – Voltamperogramas cíclicos (ciclo 30º) normalizados por unidad masa de todos los electrodos en 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ y a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. La imagen insertada en el margen superior derecho muestra una ampliación de la región de potenciales comprendida entre 0,10 V y 0,50 V.

La mejora en la actividad de las muestras M10 y M30 puede ser probablemente explicada a partir de la formación de una cantidad adicional de especies hidroxiladas en la superficie de las nanopartículas de Mn₃O₄, así como también sobre los átomos de Ru a través de las reacciones representadas por las ecuaciones (1) y (2). Estas especies facilitan la oxidación de los intermediarios de reacción adsorbidos sobre los átomos de Pt. Las ecuaciones siguientes resumen las reacciones que ocurrirían sobre los catalizadores:



A pesar de que las especies hidroxiladas juegan un rol importante en el mecanismo bifuncional, el consecuente incremento en la oxofilicidad con el menor tamaño de partícula PtRu podría llevar a una disminución en la actividad específica, porque las especies $-\text{OH}_{\text{ads}}$ pueden efectivamente bloquear los sitios activos requeridos para la adsorción de las moléculas del alcohol [23].

Otro fenómeno que podría contribuir a la mejora de la actividad catalítica involucra el proceso antes mencionado de intercalación/desintercalación de H dentro de la red cristalina de la espinela de manganeso. El proceso de deshidrogenación del metanol es catalizado por la pareja redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ mediante la producción de protones y electrones [36][37]. Por consiguiente, la utilización de un soporte híbrido podría conducir a una aceleración de la cinética de reacción [26].

Adicionalmente, la distribución superficial más homogénea de las nanopartículas bimetalicas PtRu con el agregado del óxido contribuye a la mejora de la electrooxidación de metanol. Como se mencionó anteriormente, la distribución de partículas es más uniforme

cuando el contenido de óxido es mayor. Esto último está en congruencia con la relación encontrada entre tamaño-distribución y ECSA calculados (Tabla 3).

Por último, el óxido incorporado puede mejorar indirectamente la oxidación de metanol. Los resultados de los ensayos de stripping de CO mostraron que existe un incremento en el área electroactiva disponible para que se lleven a cabo las reacciones. Los resultados también demostraron que las moléculas de CO_{ads} son oxidadas a menores potenciales sobre los catalizadores M10, M30 y M50 (Fig. 5). Esto último además es evidenciado cuando se comparan los potenciales de inicio de la oxidación de metanol (Fig. 6). Por ende, los sitios de platino para la adsorción de moléculas de metanol sobre las muestras M10, M30 y M50 pueden liberarse a sobrepotenciales menores que sobre el catalizador M0.

7.5.2 Estudios potencioestáticos

También se realizaron experimentos potencioestáticos a 0,4 V y 0,5 V; los resultados se muestran la Fig. 7. Las densidades de corriente normalizadas por unidad de masa para los catalizadores M10 y M30 resultan más altas que para el electrodo M0.

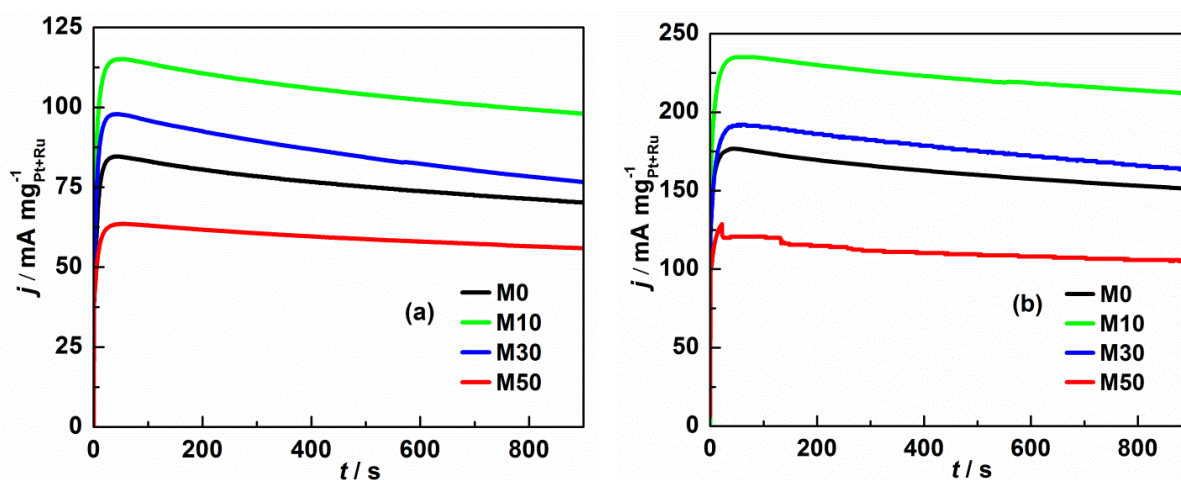


Fig. 7 – Respuesta cronoamperométrica de los catalizadores en una solución 1 M CH₃OH / 0,5 M H₂SO₄ a (a) 0,4 V y (b) 0,5 V.

El comportamiento electrocatalítico de los materiales sintetizados es aceptable comparado con otros resultados encontrados en la literatura. Por ejemplo, Liu et al. [38] investigaron la actividad electrocatalítica de un ánodo conformado por Pt soportado sobre CNT-rGO (nanotubos-óxido de grafeno reducido) para la electrooxidación de metanol, este material alcanzó una actividad de 120 mA mg_{Pt}⁻¹ a 0,6 V (vs. Ag/AgCl). Vu et al. [39] estudiaron varios sistemas de Pt-AlOOH-SiO₂/nanomaterial híbrido de grafeno con diferentes composiciones para la oxidación de metanol, los mismos mostraron actividades entre 25 y 100 mA mg_{Pt}⁻¹. Un catalizador compuesto de Pt y un soporte de nitruro de titanio fue investigado por Xiao et al. [40]. Los autores encontraron mejoras en la actividad y en la durabilidad del catalizador cuando se lo compara con el típico catalizador comercial Pt/C y reportaron una actividad de 64,92 mA mg_{Pt}⁻¹ para el catalizador Pt/TiNi a 0,6 V (vs Ag/AgCl).

Para completar la información sobre el efecto de Mn₃O₄ en sistemas bimetálicos PtRu, se determinó la velocidad de envenenamiento (δ , % s⁻¹) de los catalizadores sintetizados en la electrooxidación de metanol mediante la ecuación (7) propuesta por Jiang y Kucernak [41]:

$$\delta = \frac{100}{I_0} \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t > 500s} \quad (7)$$

donde $(dI/dt)_{t > 500s}$ describe la pendiente en la región lineal correspondiente al decaimiento de la corriente (A s⁻¹) e I_0 es la corriente al comienzo de la polarización, obtenida por extrapolación a partir de la recta de ajuste correspondiente al decaimiento lineal de corriente (A).

Las velocidades de envenenamientos (δ) a 0,4 V fueron 0,015; 0,013; 0,021 y 0,044 % s⁻¹ para M0, M10, M30 y M50, respectivamente. El comportamiento observado a 0,5 V es similar al anterior. Una vez más, la muestra M10 mostró el mejor comportamiento catalítico

porque presenta menor envenenamiento. En otras palabras, M10 tiene la mejor habilidad de oxidar las especies “contaminantes” del catalizador, de esta manera se liberan los sitios activos de Pt ocupados por moléculas de CO y otras especies intermediarias que son generadas durante la electrooxidación de metanol. Como además del CO existen otras especies adsorbidas que también envenenan al catalizador durante la oxidación del alcohol, se encontró que la tendencia de los valores δ difiere de aquella observada en la Fig. 5.

En general, puede decirse que el óxido metálico ofrece una variedad de estados de oxidación, el potencial para una conducción combinada iónica/electrónica y la habilidad de proveer una gran cantidad de grupos hidroxilo [10]. La movilidad protónica y electrónica generada afecta la reactividad global. Además, en cierta manera el óxido metálico desacelera los procesos de formación de óxidos superficiales sobre las partículas de platino, los cuales son catalíticamente inactivas [42]. Sin embargo, la utilización de un sustrato híbrido también ocasiona que se vea empobrecida la conductividad electrónica del sustrato en general. Por ende, es necesario hallar un punto de equilibrio cuando se desea incorporar óxido metálico.

7.6 Conclusiones parciales

En este capítulo se investigó la influencia de nanopartículas de Mn₃O₄ sobre la actividad electrocatalítica de nanopartículas bimetálicas PtRu para la oxidación de metanol. Las nanopartículas bimetálicas PtRu soportadas sobre un material híbrido carbón-óxido de manganeso (II, III) se sintetizaron exitosamente a través del método de polioles asistido por microondas utilizando etilenglicol como reductor y solvente. Se observó que la incorporación de nanopartículas de óxido de manganeso (II, III) al soporte carbonoso conduce a una mejor dispersión de partícula, menor tamaño de partícula y ausencia de aglomerados. La relaciones Pt:Ru que presentaron los catalizadores resultaron similares entre sí, indicando que la

composición del sistema bimetálico no se vio afectada por la incorporación del óxido en el soporte híbrido. No obstante, al incrementar el contenido de óxido se observó un aumento en la masa de los metales nobles sobre el soporte híbrido debido a la formación de más sitios de nucleación durante el calentamiento por microondas.

Los experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría revelaron que entre los diferentes electrodos estudiados, el mejor comportamiento electrocatalítico y la menor velocidad de envenenamiento se obtuvo con la muestra M10 (PtRu/90C.10Mn₃O₄), seguido por la muestra M30 (PtRu/70C.30Mn₃O₄). Esto puede explicarse, por un lado, a que la mayor área electroactiva se logró con nanopartículas depositadas sobre soportes híbridos. Por otro lado, las mejoras alcanzadas en la velocidad de reacción de la oxidación de metanol sobre nanopartículas PtRu pueden asociarse a la habilidad que posee Mn₃O₄ de proveer una gran cantidad de grupos hidroxilo y facilitar la etapa de deshidrogenación de las moléculas de metanol.

En contraste, las pruebas electroquímicas indicaron que la actividad desciende bruscamente cuando el contenido de Mn₃O₄ aumenta a 50 % p/p en el soporte híbrido. Este resultado puede ser asociado con una fuerte disminución en la conductividad electrónica del sustrato, ya que la espinela de manganeso es un material semiconductor.

7.7 Referencias

- [1] S.K. Meher y G.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 4888.
- [2] M. Wang et al., *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1037.
- [3] A.M. Sheikh, K.E.A Abd-Alftah y C. F. Malfatti, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 1 (2014) 1.

- [4] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T.J. Lafrenz, K.L. Ley y E.S. Smotkin, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 9997.
- [5] J. Zhang y H. Liu (eds.), *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications*. Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [6] R.S. Amin, K.M. El-Khatib, S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi y A.S. Arico, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 9782.
- [7] G.R. Rao, P. Justin y S. Meher, *Catalysis surveys from Asia* 15 (2011) 221.
- [8] W.Z. Li, L. Kovarik, D. Mei, M.H. Engelhard, F. Gao, J. Liu, Y. Wang y C.H. Peden, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 5475.
- [9] Y.H. Qin, Y.F. Li, R.L. Lv, T.L. Wang, W.G. Wang y C.W. Wang, *Journal of Power Sources* 278 (2015) 639.
- [10] P.J. Kulesza, I.S. Pieta, I.A. Rutkowska, A. Wadas, D. Marks, K. Klak, L. Stobinski y J.A. Cox, *Electrochimica Acta* 110 (2013) 474.
- [11] J.P. Brenet, *Journal of Power Sources* 4 (1979) 183.
- [12] F.H.B. Lima, M.L. Calegario y E.A. Ticianelli, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 590 (2006) 152.
- [13] F.H.B. Lima, M.L. Calegario y E.A. Ticianelli, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3732.
- [14] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki y A.S. Bhalla, *Langmuir* 18 (2002) 5959.
- [15] N.N. Mallikarjuna y R.S. Varma, *Crystal Growth & Design* 7 (2007) 686.
- [16] E.A. Anumol, P. Kundu, P.A. Deshpande, G. Madras y N. Ravishankar, *ACS Nano* 5 (2011) 8049.
- [17] A. Nouralishahi, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Rashidi y M.A. Choolaei, *Electrochimica Acta*, 147 (2014) 192.

- [18] A.S. Arico, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, V. Antonucci, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3950.
- [19] A.M. Castro Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli y E.R. Gonzalez, *Electrochemistry communications* 2 (2000) 222.
- [20] J. M. Sieben, M.M.E. Duarte y C.E. Mayer, *ChemCatChem* 2 (2010) 182.
- [21] A. Velázquez-Palenzuela, E. Brillas, C. Arias, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez y P.L. Cabot, *Journal of Catalysis* 298 (2013) 112.
- [22] S. St. John, R.W. Atkinson III, K.A. Unocic, R.R. Unocic, T.A. Zawodzinski Jr y A.B. Papandrew, *ACS Catalysis* 5 (2015) 7015.
- [23] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross y N.M. Markovic, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14433.
- [24] M. Arenz, K.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross y N.M. Markovic, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 6819.
- [25] A. Wieckowski, J.K. Nørskov, *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis* (2010).
- [26] F. Li, H. Gong, Y. Wang, H. Zhang, Y. Wang, S. Liu, S. Wang y C. Sun, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 20154.
- [27] S. Jayaraman, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck y E.W. McFarland, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 22958.
- [28] X. Peng, Y. Zhao, D. Chen, Y. Fan, X. Wang, W. Wang y J. Tian, *Electrochimica Acta* 136 (2014) 292.
- [29] C. Zhou, H. Wang, F. Peng, J. Liang, H. Yu y J. Yang, *Langmuir* 25 (2009) 7711.
- [30] Q. Tan, C. Du, Y. Sun, L. Du, G. Yin y Y. Gao, *Journal of Power Sources* 263 (2014) 310.

- [31] J-M Lee, S-B Han, J-Y Kim, Y-W Lee, A-R Ko, B. Roh, I. Hwang, K-W Park, Carbon 48 (2010) 2290.
- [32] R.S. Amin, A.E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed y K.M. El-Khatib, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 1846.
- [33] R.S. Amin, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, M. Elsayed Yousse y A.A: Elzatahry, Electrochimica Acta 59 (2012) 499.
- [34] J.M. Sieben, V. Comignani, A.E. Alvarez y M.M.E. Duarte, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 8667.
- [35] X. Yang, X. Wang, G. Zhang, J. Zheng, T. Wang, X. Liu, C. Shu, L. Jiang y C. Wang, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 11167.
- [36] J.S. Rebello, P.V. Samant, J.L. Figueiredo y J.B. Fernandes, Journal of Power Sources 153 (2016) 36.
- [37] J. Cai, Y. Huang, B. Huang, S. Zheng y Y. Guo, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 798.
- [38] G. Liu, Z. Pan, W. Li, K. Yu, G. Xia, Q. Zhao, S. Shi, G. Hu, C. Xiao y Z. Wei, Applied Surface Science 410 (2017) 70.
- [39] T.H.T. Vu, T.T.T. Tran, H.N.T. Le, L.T. Tran, P.H.T. Nguyen y N. Essayem, Journal of Power Sources 276 (2015) 340.
- [40] Y. Xiao, Z. Fu, G. Zhan, Z. Pan, C. Xiao, S. Wu, C. Chen, G. Hu y Z. Wei, Journal of Power Sources 273 (2015) 33.
- [41] J. Jiang y A. Kucernak, Journal of Electroanalytical Chemistry 543 (2003) 187.
- [42] K. Lasch, L. Jörissen y J Garche, Journal of Power Sources 84 (1999) 225.

8 | Conclusiones generales y perspectivas futuras

Capítulo 8

Conclusiones generales y perspectivas futuras

8.1 Conclusiones generales

Las síntesis propuestas para el desarrollo de esta tesis, tanto el proceso de dos etapas como la síntesis asistida por microondas, resultaron efectivas para obtener partículas de tamaño nanométrico soportadas sobre diferentes tipos de sustrato carbonoso. Se observó que tanto la distribución de tamaños y la dispersión de las nanopartículas dependen de la naturaleza del sustrato carbonoso.

Mediante técnicas fisicoquímicas (EDX, ICP-AES) se pudo comprobar que la composición atómica y masa de los catalizadores no varió significativamente de las condiciones iniciales (composición nominal). Específicamente, se obtuvieron catalizadores trimetálicos de base-Pt con estructura pseudo core-shell soportados sobre diferentes materiales carbonosos. Se demostró que las nanopartículas estaban formadas por un núcleo rico en Cu o en CuRu rodeado por unas pocas capas de una aleación rica en Pt. Se demostró que las tensiones que aparecen entre la red cristalina de la capa externa rica en Pt y el núcleo

rico en Cu, y los efectos electrónicos generados por la modificación de la ocupación de la banda d del metal noble son los causantes de la mejora en el comportamiento electrocatalítico de estos materiales durante la electrooxidación de metanol y etanol en medio ácido. Además, se observó que el comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados depende fuertemente de la relación atómica entre los metales y del espesor de la capa externa.

Como se mencionó anteriormente, uno de los puntos importantes en la preparación de electrocatalizadores es la elección del sustrato. En los capítulos 4 y 5 se evaluó el efecto de la naturaleza del sustrato en el comportamiento electrocatalítico de los sistemas catalíticos. Por medio de análisis de XPS, se observó que existe una fuerte interacción electrónica entre las partículas catalíticas y la superficie del sustrato carbonoso. El análisis realizado demostró que el empleo de un pretratamiento oxidativo en un determinado material carbonoso puede, por un lado dar lugar a la generación de una gran cantidad de sitios de anclaje para la nucleación de partículas metálicas y, por el otro, puede deteriorar la conductividad electrónica del sustrato y volverlo un soporte ineficiente para el catalizador.

Por último, se investigó la influencia de óxidos metálicos en los sistemas catalíticos. Se estudió la influencia del agregado de NiO y de Mn₃O₄ en catalizadores de base-Pt soportados sobre un sustrato carbonoso para la electrooxidación de alcoholes en medio ácido. En este caso se empleó la síntesis de polioles asistida por microondas. Se observó como este método disminuye enormemente el tiempo de síntesis. Además, como la radiación de microondas provee un calentamiento rápido y homogéneo, se promovió la reducción de nanopartículas distribuidas uniformemente sobre toda la superficie del sustrato, disminuyendo la cantidad de aglomerados. En cuanto al comportamiento catalítico, las mejoras alcanzadas en la velocidad de reacción de la oxidación de los alcoholes se atribuyen al incremento en la cantidad de grupos hidroxilados activos generados sobre la superficie de las partículas de óxidos metálicos. Se concluyó que las especies OH_{ads} disponibles sobre la

superficie del catalizador aumentan la velocidad de deshidrogenación del alcohol. Los resultados indicaron que la incorporación de óxido metálico no debe ser excesiva, ya que un catalizador con un alto contenido en estos materiales presenta una conductividad electrónica deficiente y por ende una actividad catalítica escasa.

En resumen, se pudo determinar que la variación de parámetros de fabricación de electrocatalizadores (composición metálica, estructura, método de síntesis, sustrato) dan lugar a alternativas para mejorar el desempeño de los catalizadores, disminuir el envenenamiento de Pt y reducir la masa de este metal tan costoso y escaso en la naturaleza.

8.2 Perspectivas futuras

El desarrollo de esta tesis provee de indicios para proponer nuevos sistemas catalíticos que resulten efectivos en la electrooxidación de alcoholes. Las líneas de investigación principalmente conducen a la fabricación de ánodos para celdas DAFCs a escala de laboratorio, ensamblado y su posterior utilización a mayor escala en celdas comerciales.

Otras posibles alternativas que pueden desarrollarse a partir de esta investigación son:

- Estudiar la oxidación de otros alcoholes de mayor peso molecular.
- Estudiar la cinética de las reacciones de oxidación de alcoholes mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIRS) in-situ.
- Utilizar otros tipos de biocarbones y agregado de otros óxidos metálicos.
- Analizar la alternativa de adherir otros polímeros conductores con buena estabilidad, que aumenten la conductividad eléctrica del soporte carbonoso.

8/ Conclusiones generales y perspectivas futuras

- Realizar mediciones electroquímicas de mayor duración con el propósito de estudiar la estabilidad de las nanopartículas soportadas.

