



I N C A P E



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para la obtención del grado académico de:
Doctora en Ingeniería Química en el campo de Catálisis
Heterogénea

DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES

ANÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DMFC

Tesista: Ing. Natalia S. Veizaga

Director: Dr. Sergio R. de Miguel

Jurados: Ing. Graciela Baronetti

Co-Director: Ing. Osvaldo A. Scelza

Dr. Carlos Pieck

Dr. Gabriel Planes

Año 2014

*A mis viejos, por acompañarme en los
caminos de la vida.*

*A Pola, mi apoyo incondicional, mi
contención diaria, gracias por tu gran amor.*

***“Si supiese que es lo que estoy haciendo,
no le llamaría investigación, verdad?”***

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a INCAPE, a la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por haber facilitado mi perfeccionamiento.

A mis directores, Sergio R. de Miguel y Osvaldo A. Scelza por sus contribuciones en la orientación durante el desarrollo de la tesis y por todo el apoyo brindado, sin el cual no hubiera sido posible la concreción de la misma.

A mis compañeros de laboratorio 48, en especial a Virginia I. Rodriguez y Miguel Á. Torres por su ayuda durante el desarrollo de la tesis.

A mis amigas del doctorado, Juli, Anita, Ampí, Debis, Adri, Vivi, Vani por todos los buenos momentos compartidos.

ÍNDICE.

Resumen

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN.	3
1.1. Origen y evolución de las celdas de combustible.....	3
1.2. El rol de la energía libre de Gibbs y el potencial de Nernst. Aspectos termodinámicos.....	5
1.3. Curva de polarización.	8
1.4. Clasificación de los diferentes tipos de celdas de combustibles.....	9
1.5. Celdas de combustible PEM y DMFC alimentadas con hidrógeno y metanol obtenidos a partir de recursos no renovables y renovables (biomasa).....	21
1.6. Los electrocatalizadores.	24
1.7. Elementos activos.....	33
1.8. Objetivos de la presente tesis.	39
1.9. Referencias.	42
CAPÍTULO 2:	47
2. ACONDICIONAMIENTO DE LOS SOPORTES Y PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	49
2.1. Introducción.....	49
2.2. Técnicas de caracterización utilizadas para el soporte.	50
2.2.1.Análisis de impurezas de los soportes.....	50
2.2.2.Determinación de las propiedades físicas: Fisisorción, área BET.....	50
2.2.3.Determinación del punto isoeléctrico.	54
2.3. El carbón como soporte de los catalizadores.	56
2.3.1.Acondicionamiento de los soportes.	57

2.4. Método de preparación de los catalizadores.	59
2.4.1. Impregnación convencional (IC): catalizadores Pt/C (C: carbón).	60
2.4.2. Método de reducción en fase líquida utilizando ácido fórmico (RF) como agente reductor: Catalizadores Pt/C.....	61
2.4.3. Método de reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio (RB) como agente reductor. Catalizadores Pt/C.....	63
2.4.4. Método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol (RE) como agente reductor.....	64
2.5. Caracterización de los catalizadores.	65
2.5.1. Quimisorción de hidrógeno.	65
2.5.2. Ensayos a temperatura programada.	66
2.5.2.1. Reducción a temperatura programada (RTP).	67
2.5.2.2. Desorción a Temperatura Programada (DTP).	68
2.5.3. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM).....	69
2.5.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	70
2.5.5. Difracción de rayos X (DRX).	73
2.5.6. Reacciones test de la fase metálica: deshidrogenación de ciclohexano (CH) e hidrogenación de benceno (Bz).	76
2.5.7. Hidrogenólisis de ciclopentano.....	77
2.5.8. Evaluación electroquímica.	79
2.5.8.1. Voltametría de Stripping CO.....	79
2.5.9. Descripción de la estación de ensayo DMFC.	83
2.6. Referencias.....	88
CAPÍTULO 3.....	91

3. EVALUACION Y CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES MONOMETALICOS DE Pt SOPORTADOS SOBRE DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS FUNCIONALIZADOS Y SIN FUNCIONALIZAR.	93
3.1. Introducción.....	93
3.2. Caracterización de los soportes empleados.....	94
3.2.1.Tratamiento de los soportes carbonosos.....	99
3.2.2.Determinación de la superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoeléctrico.....	101
3.2.3.Estudio de Desorción a Temperatura Programada (DTP).	105
3.2.4.Estudios de Reducción a Temperatura Programada (RTP).	108
3.3. Catalizadores monometálicos de Pt.	110
3.3.1.Estudio de catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre carbones sin funcionalizar.....	111
3.3.1.1.Catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida usando ácido fórmico como agente reductor.....	111
3.3.1.2.Catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida usando borohidruro de sodio como agente reductor.....	121
3.3.1.3.Estudio comparativo del comportamiento de los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida.....	128
3.3.1.4. Catalizadores preparados por Impregnación Convencional (IC). .	130
3.3.2.Estudio de catalizadores monometálicos soportados sobre soportes funcionalizados.....	133
3.3.2.1.Catalizadores monometálicos preparados por reducción en fase líquida con NaBH_4 0.4M y soportados sobre carbones funcionalizados.....	135
3.3.2.2.Catalizadores preparados mediante impregnación convencional y reducción en H_2 a 230 °C sobre soportes funcionalizados.	141
3.4. Conclusiones.....	146

3.5. Referencias.....	148
CAPÍTULO 4.....	153
4. ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETALICOS SOPORTADOS.....	155
4.1. Introducción.....	155
4.2. Estudios electroquímicos para la selección de la relación molar promotor/Pt en los electrocatalizadores de PtGe y PtIn sobre soportes no funcionalizados.....	157
4.3. Estudio de catalizadores bimetalicos soportados sobre carbones sin funcionalizar.....	163
4.3.1.Caracterización de los catalizadores de PtGe y PtIn preparados sobre soportes sin funcionalizar y reducidos con NaBH ₄	163
4.3.2.Preparación y caracterización de catalizadores de PtSn soportados sobre carbones usando el método de reducción en fase líquida con borohidruro de sodio.....	180
4.3.3.Catalizadores PtGe y PtIn preparados por el método de impregnación convencional (IC) y utilizando la relación molar de M/Pt= 0.33.....	191
4.3.4.Preparación y caracterización de catalizadores de PtSn soportados sobre carbones usando el método de impregnación convencional.....	203
4.4. Estudio de catalizadores bimetalicos soportados sobre carbones funcionalizados.....	209
4.4.1.Catalizadores de PtGe y PtIn preparados por reducción en fase líquida utilizando NaBH ₄ como agente reductor y utilizando como soportes materiales carbonosos funcionalizados.	210
4.4.2.Catalizadores PtGe y PtIn preparados por el método de impregnación convencional y utilizando la relación molar de M/Pt= 0.33 sobre soportes funcionalizados.....	218
4.5. Conclusiones	227
4.6. Referencias.....	229

CAPÍTULO 5	226
5. ENSAYO EN UNA CELDA DE METANOL DIRECTO (DMFC).	233
5.1. Introducción.....	233
5.2. Ensayos en la celda de metanol.....	234
5.3. Conclusiones.....	253
5.4. Referencias.	261
 CAPÍTULO 6	 263
CONCLUSIONES FINALES	257
 Perspectivas Futuras.....	 269

RESUMEN

Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, las más apropiadas para suministrar energía a dispositivos portátiles, vehículos eléctricos y medios de transporte, son las de electrolito polimérico (PEMFCs) y metanol directo (DMFCs) debido a sus bajas temperaturas de trabajo (60–120 °C) y a su rápida puesta en funcionamiento. Los catalizadores más utilizados en el ánodo de estas celdas son el platino y sus aleaciones.

En esta tesis se realizó el estudio de electrocatalizadores anódicos para celdas de combustible alimentadas con metanol directo (DMFC) sobre soportes carbonosos tales como carbón Vulcan, y otros más originales como nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNTs) y un carbón mesoporoso estructurado.

En primera instancia se estudiaron aspectos relacionados con los soportes, se modificó la química superficial de los mismos mediante tratamientos oxidativos, funcionalización con ácido cítrico y ácido nítrico, con el objetivo de evaluar la influencia que tenían los grupos funcionales sobre las características superficiales de los carbones.

Teniendo en cuenta que la catálisis es un fenómeno de superficies, un aspecto a considerar en el diseño de los catalizadores es que presenten un área superficial elevada. Con este propósito, la fase activa del catalizador se dispersa sobre un soporte conductor, que en este caso es carbón. Sin embargo, el desarrollo de las DMFC, desde el punto de vista de los electrocatalizadores, está limitado por el envenenamiento del catalizador del ánodo con CO. Por ello, gran parte de las investigaciones están dirigidas a la preparación de ánodos tolerantes al CO.

Se prepararon catalizadores monometálicos Pt/C de alta carga y sobre los diferentes soportes carbonosos funcionalizados y sin funcionalizar, mediante distintos métodos de impregnación, ya sea la deposición-reducción en fase líquida utilizando ácido fórmico ó borohidruro de sodio como agente reductor en diferentes concentraciones, o impregnación convencional seguida de una reducción térmica a 230 °C en H₂. Mediante diferentes técnicas se caracterizaron dichos catalizadores, evaluando en qué condiciones se encontraba la fase

activa si como óxido o en estado metálico y mediante medidas electroquímicas de stripping de CO se evaluó la performance electroquímica del catalizador.

Otro de los puntos estudiados en esta tesis fue la utilización de diferentes cuplas bimetálicas con el objetivo de que el segundo metal cumpla con la función de aumentar la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador, a bajos sobrepotenciales, favoreciendo la oxidación electroquímica de los productos intermedios envenenantes en la oxidación del metanol.

Los catalizadores bimetálicos se prepararon sobre los distintos soportes carbonosos (funcionalizados y sin funcionalizar) y las cuplas elegidas para la preparación fueron PtGe y PtIn (cuplas prácticamente no estudiadas hasta el presente), y PtSn, variando la relación molar segundo metal/Pt. Se prepararon mediante deposición-reducción en fase líquida usando borohidruro de sodio o etilenglicol como agente reductor, y también se utilizó la impregnación convencional seguida del tratamiento reductivo en H₂ a 230 °C.

Las diferentes técnicas de caracterización permitieron determinar cómo se encontraban dichos metales sobre los catalizadores, además de poder evaluar electroquímicamente los catalizadores mediante stripping de CO y verificar los diferentes efectos promotores del Sn, Ge e In sobre el Pt.

Finalmente los electrocatalizadores seleccionados se pudieron ensayar en una celda prototipo de metanol directo, encontrando resultados de potencia en algunos casos superiores y en otros comparables a un catalizador comercial.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Origen y evolución de las celdas de combustible.

Aunque los principios de funcionamiento de las celdas de combustible fueron descubiertos en 1838 por Christian Friedrich Schoenbein, se considera a Sir William Robert Grove como el padre de las pilas de combustible [1]. En 1939, Grove demostró que la electrólisis del agua en ácido sulfúrico diluído era reversible. La primera pila de gas, como él las llamaba, estaba formada por cuatro celdas, cada una constituida por dos tubos invertidos sumergidos en ácido sulfúrico diluído, uno en O_2 y otro con H_2 , empleando hilos de platino como electrodos. Mediante la corriente generada por esta celda, Grove consiguió descomponer el agua de una quinta celda, generando O_2 y H_2 .

El término “pila de combustible” fue acuñado en 1889 por Mond y Langer, quienes construyeron una pila empleando aire y gas de hulla. Después del experimento de Grove, el verdadero interés en pilas de combustible, como un generador práctico, no se recuperó hasta comienzos de los años 1960 cuando, basados en los trabajos de Bacon [2], la NASA seleccionó las pilas de combustible para su programa espacial. Fueron pilas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini (1963) y Apolo (1969) de la NASA.

Actualmente uno de los factores que ha influenciado el desarrollo de las celdas de combustible ha sido el aumento en la preocupación por las consecuencias medioambientales del uso de combustibles fósiles en la producción de electricidad y la propulsión de vehículos. La dependencia de los países industrializados por el petróleo lleva a una crisis mundial. Sin embargo, lo más importante es la creciente conciencia mundial de cómo las actividades humanas influyen en el medio ambiente y cómo un desarrollo sustentable puede ser alcanzado aún cuando haya un crecimiento en la población mundial.

Las celdas de combustible pueden ayudar a reducir la dependencia por los combustibles fósiles y disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera, utilizando

como combustibles hidrógeno y alcoholes obtenidos a partir de biomasa. Asimismo las celdas de combustible tienen mayor eficiencia energética comparada con los motores térmicos [3].

Actualmente las pilas de combustible reciben una gran atención, y son muchos los fabricantes de vehículos que han construido prototipos propulsados por pilas de combustible, principalmente empleando hidrógeno como combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica en forma de corriente continua. Se diferencian de las pilas primarias y de las baterías en que no se tiene una cantidad de reactivo finita, sino que puede seguir produciendo electricidad de forma continua siempre que se vayan suministrando los reactivos desde el exterior.

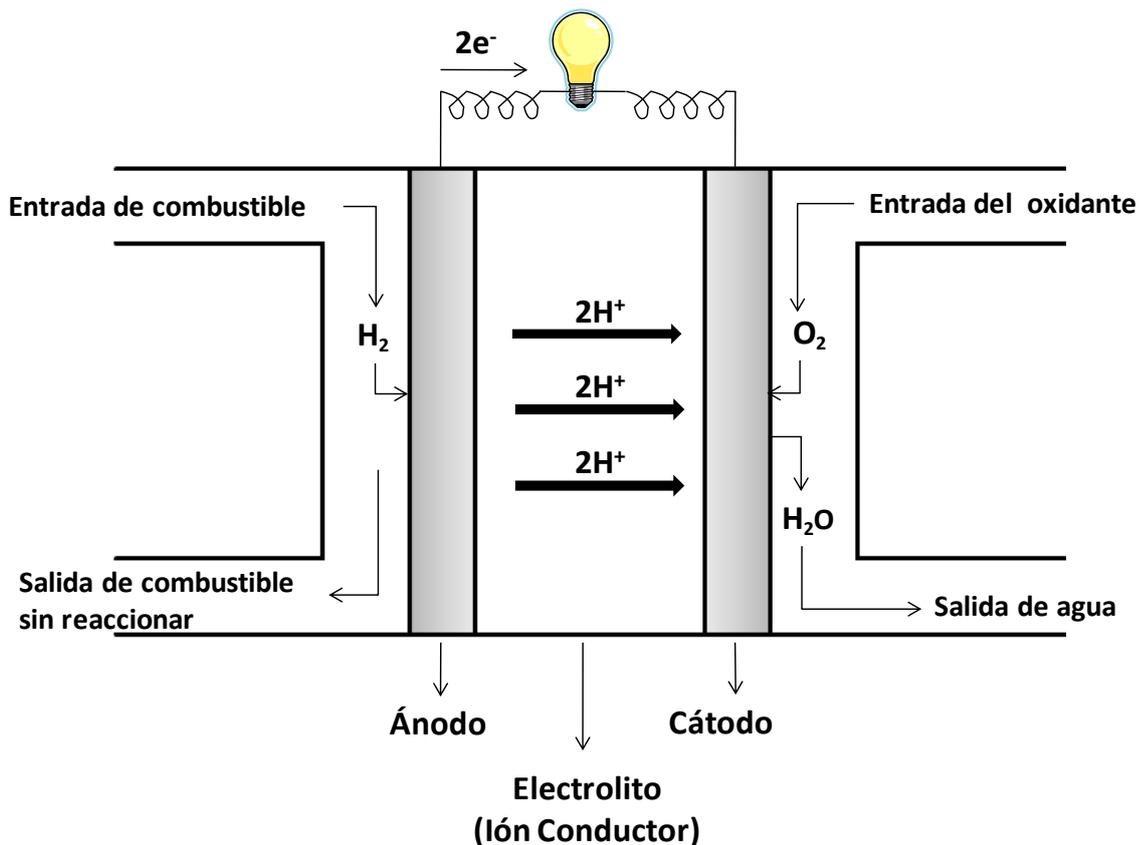


Figura 1.1. Esquema de una pila de combustible [3].

Una celda de combustible consiste en un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo), un electrolito (una membrana en el caso de una celda de combustible de intercambio protónico, PEM) y un sistema que conduce los electrones por el exterior de la pila y que conecta los electrodos (ánodo y cátodo) [4], como se observa en la Figura 1.1. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del combustible, que suele ser hidrógeno, metanol o etanol, metano, etc, mientras que en el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno, que puede ser alimentado puro o bien como aire directamente ya que el N_2 no interviene en la reacción. Tanto en el ánodo como en el cátodo se utilizan electrocatalizadores, que aceleran las velocidades de reacción de oxidación y de reducción respectivamente.

1.2. El rol de la energía libre de Gibbs y el potencial de Nernst. Aspectos termodinámicos.

Desde el punto de vista termodinámico, las celdas de combustible bajo condiciones ideales se pueden considerar que presentan una mayor eficiencia (40-50%) que los motores de combustión interna. Las primeras convierten directamente la energía química en energía eléctrica, mientras que en los motores de combustión interna, la conversión de energía térmica en mecánica está limitada por el ciclo de Carnot ya que siguen un ciclo termodinámico que consta de cuatro etapas (dos procesos isotérmicos y dos procesos adiabáticos). Además, tanto las celdas de combustible como las baterías tienen algunas ventajas adicionales provenientes principalmente de tener menos partes móviles que los motores de combustión interna, y en algunos casos ninguna, lo cual disminuye notablemente los costos de mantenimiento. Una diferencia entre las celdas de combustible y las baterías es que las primeras pueden funcionar por tiempos muy prolongados siempre que se las alimente con combustibles (o reactivos), mientras que las segundas se pueden descargar por su uso y en tal caso deben ser recargadas o bien reemplazadas.

Por otro lado, cuando una pila emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, únicamente se produce agua, electricidad y calor. Este elevado rendimiento y la baja emisión de contaminantes (por ejemplo, incluso cuando se usa metanol como

combustible, no se producen óxidos de nitrógeno) las hacen muy interesantes para aplicaciones en transportes. Otra ventaja es que las pilas de combustible son modulables en cuanto a potencia y tamaño, lo que las hace potencialmente adecuadas para cualquier tipo de aplicación (en transporte, generación de potencia, o para dispositivos de baja potencia). Uno de los problemas principales que presentan las pilas de combustible es su elevado costo de entrada en el mercado, por ejemplo, el alto costo de los catalizadores de metales nobles que se usan en los electrodos.

El máximo trabajo eléctrico (W_{el}) que puede obtenerse de una pila de combustible operando a temperatura y presión constantes, está dado por el cambio en energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -n F E \quad (1.1)$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday (96486 C mol^{-1}) y E es el potencial ideal de la pila. El cambio en la energía libre de Gibbs viene dado también por la siguiente función de estado:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.2)$$

donde ΔH y ΔS son el cambio de entalpía y entropía, respectivamente. La energía térmica total disponible es ΔH . En una pila de combustible reversible, la cantidad $T \Delta S$ representa el calor producido por la pila.

El cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción puede expresarse mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \frac{\prod_{(reactivos)}}{\prod_{(productos)}} \quad (1.3)$$

donde ΔG^0 es el cambio de energía libre de la reacción a una presión estándar (1 bar) y a una temperatura T estándar, y R es la constante de los gases. En condiciones normales de operación de la pila, los corchetes representan las actividades, concentraciones o presiones parciales de los reactivos o productos. Sustituyendo la ecuación 1.1 en la ecuación 1.3, se obtiene la relación:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{\text{(reactivos)}}}{\prod_{\text{(productos)}}} \quad (1.4)$$

que es la forma general de la ecuación de Nernst. El potencial reversible de la pila de combustible a la temperatura T, E°, se calcula a partir de ΔG° para la reacción de la pila a esa temperatura. El potencial de Nernst, E, da el potencial de circuito abierto ideal de la pila de combustible, y establece el límite superior o máxima eficiencia que puede lograr la misma. Para una pila de combustible, la energía útil entregada es la energía eléctrica producida, y la energía que consume la pila es la entalpía del hidrógeno. Suponiendo que toda la energía libre de Gibbs puede ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible (teórica), ε_r, de una pila de combustible de H₂/O₂ operando a 25 °C y 1 bar es:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 83\% \quad (1.5)$$

Si se divide ΔG y ΔH por nF, la eficiencia de la pila puede expresarse en término de dos potenciales. La eficiencia teórica es también conocida como eficiencia termodinámica.

La eficiencia real de la pila, ε, se define como el potencial real de la pila, E(i), a una dada densidad de corriente (i), dividido por el potencial reversible,

$$E_r = \varepsilon = \frac{E_i}{E_r} \quad (1.6)$$

En la práctica, una pila de combustible se opera en condiciones tales que no todo el combustible que alimenta a la misma es consumido, es decir, parte del combustible pasa sin reaccionar y además puede atravesar el electrolito hacia el cátodo (efecto denominado “crossover”). Por esta razón, hay otro parámetro que debe tenerse en cuenta para calcular la eficiencia de la pila y es el coeficiente de utilización de combustible, μ_c, y se define como el cociente entre la masa de combustible que reacciona respecto de la masa de combustible total que alimenta la pila. En este caso la eficiencia de la pila de combustible se expresa como [5]:

$$\varepsilon = \mu_c \frac{E_i}{E_r} \quad (1.7)$$

1.3. Curva de polarización.

El comportamiento de la pila se interpreta a partir de la curva de polarización, que representa la relación densidad de corriente-potencial de la pila. En la Figura 1.2 se muestra el perfil de una curva de polarización típica, que surge como consecuencia de un conjunto de fenómenos limitantes tales como los que se van a detallar a continuación.

Las pérdidas en una pila de combustible pueden dividirse en: el “crossover” del combustible y corrientes internas, pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de masa. Las primeras resultan del flujo de combustible y corriente eléctrica en el electrolito. Éste sólo debe transportar iones, pero siempre existe cierto flujo de combustible y electrones.

Las pérdidas por activación están causadas por las reacciones lentas que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Esta pérdida puede disminuirse mediante el desarrollo de catalizadores más activos que le confieren mayor velocidad de reacción.

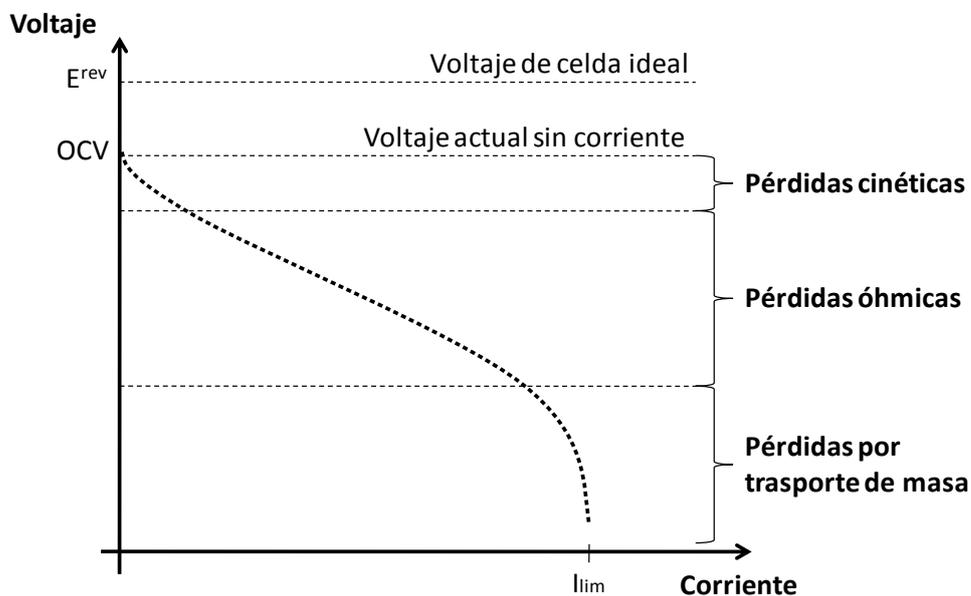


Figura 1.2. Curva de polarización de las celdas de combustibles. (I_{lim} : corriente límite, OCV voltaje a circuito abierto).

Las pérdidas óhmicas, son debidas a las resistencias iónicas y electrónicas (membrana, interface electrodo-membrana). Una membrana que posea una buena conductividad permite limitar estas pérdidas y así obtener para esta curva una pendiente pequeña.

Las pérdidas por transporte de masa son consecuencia de la disminución de la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos, debido a su consumo. A la máxima densidad de corriente (límite), la concentración de reactante en la superficie del electrodo es virtualmente cero; los reactivos son consumidos tan pronto como llegan al electrodo. La aparición de esta zona puede retardarse mediante la mejora de la ingeniería de las placas bipolares, capa difusora de gases (CDG) y capa activa (CA).

1.4. Clasificación de los diferentes tipos de celdas de combustibles.

En la actualidad se distinguen tres categorías de uso para las celdas: transporte, estacionarias y portátiles, y para cada caso, existen tipos de celdas específicas. En particular, los sistemas de pequeño porte (1-20 kW) que funcionan con hidrógeno reformado (el cual es proveniente de un proceso de reformado procedente de biomasa o combustibles no renovables) y aire, se emplean para la generación de electricidad en localidades remotas, en vehículos eléctricos híbridos asociados a baterías secundarias, y como fuente única de electricidad en vehículos pequeños, entre otros usos. Las unidades de mayor tamaño (40-250 kW) pueden utilizarse en vehículos eléctricos de gran porte (autobuses) o en la provisión de energía eléctrica doméstica para conjuntos integrados (hospitales, centros comerciales, etc.) y para localidades remotas. Las unidades aún mayores (250 kW – 20 MW) han sido consideradas para aplicaciones como niveladores de carga, cogeneración (utilización simultanea de electricidad y calor de un sistema de conversión de energía), aprovechamiento de desechos industriales, etc. [6].

Hay una gran variedad de celdas de combustible que se caracterizan principalmente por el tipo de electrolito que utilizan. Estas diferencias conducen a diferentes rangos de temperatura de trabajo que van desde temperaturas algo superiores a la ambiente hasta

temperaturas del orden de los 1000 °C. Las pilas que trabajan a baja temperatura (hasta 200 °C) necesitan del uso de metales nobles como electrocatalizadores para incrementar las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción. Por otro lado, en las pilas que trabajan a temperaturas elevadas (hasta 1000 °C) no es necesario el uso de metales nobles como el Pt para los electrodos, dado que a elevadas temperaturas pueden usarse metales no nobles (como Ni) como catalizadores, manteniendo la eficiencia catalítica y disminuyendo los costos de la celda. Además, estas temperaturas de trabajo permiten implementar procesos de cogeneración de energía. Por lo tanto, según el electrolito empleado (el cual a su vez delimita el margen de temperatura de trabajo), se pueden distinguir los siguientes tipos de pilas de combustible:

a) Pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline fuel Cells*).

b) Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*).

c) Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*).

d) Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*).

e) Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells o Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*).

f) Pilas de combustible de metanol directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*).

Pilas de combustible alcalinas (AFCs).

Las pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cells*) fueron las pioneras y se desarrollaron durante los años 60 en los programas espaciales americanos, para suministrar agua y energía eléctrica a los astronautas. Usan como electrolito hidróxido potásico concentrado dentro de una matriz de asbestos. Operan entre 90 y 200 °C utilizando oxígeno e hidrógeno comprimido alcanzando eficiencias de hasta el 70%. Existe una amplia gama de materiales que pueden utilizarse como catalizadores, como Ni, Pt u óxidos metálicos. La principal desventaja de este tipo de pila de combustible es el costo de fabricación junto con la sensibilidad del KOH para reaccionar con CO y CO₂ formando carbonatos. Esto requiere el

uso de H_2 muy puro. Si se pudiera solucionar el problema de la contaminación del electrolito por CO_2 , tendrían muchas aplicaciones tecnológicas. Se han desarrollado AFC para aplicaciones en transporte utilizando como catalizador Co para reducir costos (celdas ZEVCO (Zero Emission Vehicle Company)).

Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs).

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) son las más desarrolladas a nivel comercial y se utilizan en aplicaciones como hospitales, edificios gubernamentales, aeropuertos, etc. El electrolito es H_3PO_4 y se encuentra en una matriz de carburo de silicio y teflón. Los electrodos están hechos de papel de carbono cubierto con una fina dispersión de un catalizador (Pt). Las PAFCs operan entre 150-200 °C, generando electricidad a más del 40% de eficiencia y cerca del 85% del vapor que éstas generan es usado para cogeneración. De hecho, el uso de ácido fosfórico frente a otros electrolitos ácidos está justificado por la capacidad de operar a temperaturas por encima de la de ebullición del agua. Otra ventaja de usar PAFC es que pueden tolerar un contenido de CO de hasta un 1.5%, lo cual amplía el rango de elección de combustibles. Como principal desventaja está el uso de Pt como catalizador, que incrementa los costos de fabricación, y la naturaleza corrosiva del ácido fosfórico que afecta a los materiales, así como el hecho de que hay que reponer el electrolito líquido por pérdidas. También han sido utilizadas en diferentes medios de transporte, generación estacionaria de electricidad y aplicaciones militares.

Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFCs).

Las pilas de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*) evolucionaron desde las investigaciones realizadas a principios de los años 60 donde se buscaba una celda que trabajase directamente con carbón como combustible. Éstas operan a unos 650 °C usando Li_2CO_3 ó K_2CO_3 como electrolito y alcanzando eficiencias en el rango del 60% normalmente u 80% con cogeneración. El electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte ($LiAlO_2$). El ánodo está compuesto por níquel en forma de polvo

sinterizado, con porosidad elevada, al que normalmente se le suele añadir cromo para prevenir aglomeraciones. El cátodo está formado por óxido de níquel con algo de litio.

Una de sus mayores ventajas es que prácticamente se elimina la posible contaminación por CO debido a sus altas temperaturas de trabajo. Por otra parte, el uso del Ni como catalizador en los electrodos supone una ventaja adicional, ya que disminuye los costos de fabricación. Dentro de las desventajas figura la necesidad de tener dos flujos (O_2 y CO_2) en el cátodo y la formación de agua en el ánodo que podría diluir el combustible.

Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs).

Las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*) utilizan un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de electrolitos líquidos. Sin embargo, para que el material cerámico pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable, se necesitan temperaturas cercanas a los 1000 °C. El electrolito estándar es la zirconia estabilizada con Ytrio (YSZ), un conductor iónico excelente de iones óxido, O^{2-} , a altas temperaturas. Se pueden llegar a alcanzar eficiencias de hasta el 85% considerando la cogeneración de calor producido por el vapor que se forma. Debido a su alta temperatura de trabajo no son necesarios combustibles de alta pureza, pudiéndose alimentar directamente con gas natural, el cual puede primero reformarse a H_2 , obteniéndose de esa manera el combustible anódico de la celda. Por otro lado, el uso de altas temperaturas, además de facilitar la cogeneración, tiene algunos efectos negativos ya que impone limitaciones en las operaciones de larga duración. También el hecho de formarse vapor de agua en el ánodo podría diluir el combustible afectando negativamente al rendimiento.

El electrolito estándar utilizado en las SOFC, el YSZ, es un conductor iónico relativamente bueno desde 800 °C. Como ánodo se utiliza el cermet de Ni-YSZ y como cátodo el $LaMnO_3$ dopado con Sr. También existe la posibilidad de utilizar como electrolito un conductor protónico. En la actualidad los sistemas estacionarios de Siemens-Westhinghamson son los más desarrollados para generación y cogeneración de electricidad y calor, con potencias del orden de hasta 300 kW. Además, existen numerosas compañías de

renombrado como Rolls Royce o BMW, que están invirtiendo en la aplicación comercial de las SOFCs. También, BMW presentó en el 2001 el modelo 745-hL, el primer coche en el mundo que usa energía eléctrica suministrada por lo que denominan una SOFC-APU (unidad auxiliar de suministro eléctrico).

Pilas de combustible de electrolito polimérico sólido (PEMFCs).

Entre los distintos tipos de pilas de combustible, las de membrana de intercambio protónico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*) son las que pueden funcionar en un rango de temperaturas de 60-120 °C y presiones moderadas (1-8 bar) y producen baja emisión de SO_x y NO_x . No tienen reformado interno de combustible, de modo que deben alimentarse directamente con H_2 de pureza superior a 99.95%, o en el caso de trabajar con metano, alcohol o nafta, debe colocarse previamente a la celda un reformador que permita obtener H_2 de dicha pureza. El uso de metanol como combustible en lugar de H_2 en pilas PEM es de gran interés práctico, pues permite su utilización en la microgeneración de energía, con la posibilidad de reemplazar en el futuro cercano a las baterías recargables en aplicaciones tales como telefonía celular, laptops, etc. [7]. Un esquema de esta celda se muestra en la Figura 1.3.

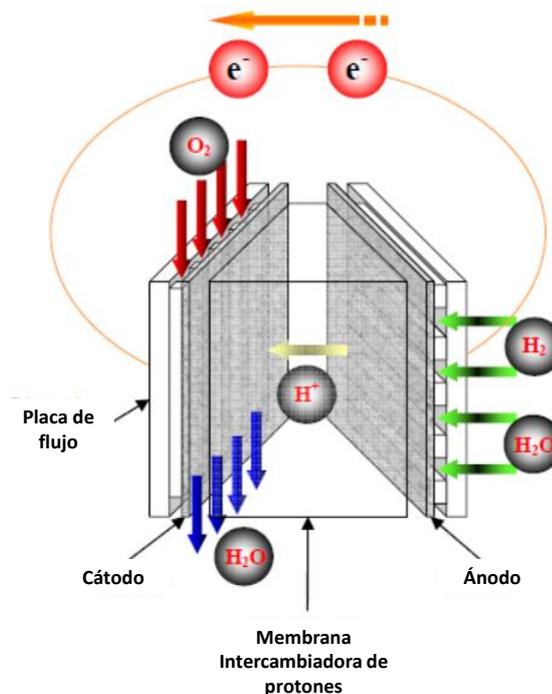


Figura 1.3. Funcionamiento y componentes de una celda PEMFC.

A continuación se describen las reacciones que ocurren al utilizar hidrógeno como combustible:

El H₂ se oxida en el ánodo a protones más electrones según la siguiente hemireacción electroquímica:



Estos protones son transportados del ánodo al cátodo a través de la membrana, mientras que los electrones son colectados por un circuito eléctrico externo, que conecta el ánodo con el cátodo, generando una corriente eléctrica (I). El circuito se cierra en el cátodo, donde los protones y electrones contribuyen a la reducción del oxígeno para formar agua según la siguiente hemireacción electroquímica:



Finalmente, la reacción global que se obtiene como combinación de las dos reacciones (ecuaciones 1.8 y 1.9) no es otra que la inversa de la electrólisis del agua. Si además, se incluyen los términos térmico y eléctrico en la ecuación final, ésta se escribe como:



donde Q es el calor generado en la reacción (que en algunas ocasiones se utiliza para la cogeneración de energía eléctrica mediante, por ejemplo, calentar agua cuyo vapor alimenta una turbina) y ΔU es la fuerza electromotriz o diferencia de potencial generada por la pila, resultando en el caso de una monopila alimentada con gases puros (H₂ y O₂) a una presión de 1 bar, un valor de 1.23 V a temperatura ambiente y de 1.18 V a 80 °C.

La función de la membrana es la de transportar los protones del ánodo al cátodo. Está constituida por un polímero que posee funciones iónicas que son el origen de este fenómeno de transporte. Estos polímeros son llamados generalmente "ionómeros" y presentan un grado de funcionalización iónica intermedia entre un polímero neutro y un polielectrolito fuertemente funcionalizado.

De todos los ionómeros existentes, el que ha sido hasta ahora más estudiado es el Nafion® [8], un ionómero perfluorosulfonado. En la actualidad, las membranas de Nafion son las más comúnmente empleadas en las pilas de combustible. La presencia de funciones iónicas en el polímero favorece la separación de fases entre los dominios iónicos hidrofílicos y la matriz polimérica mayormente hidrofóbica. Esta separación resulta una competencia entre las interacciones atractivas (dipolares, Van der Waals) y repulsivas (estéricas, hidrofóbicas) entre los dominios iónicos y no iónicos del polímero, y depende fuertemente de parámetros exteriores tales como la temperatura y grado de humidificación.

Esta membrana se caracteriza por un esqueleto tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfónicos que le confieren carga negativa fija, como se observa en la Figura 1.4:

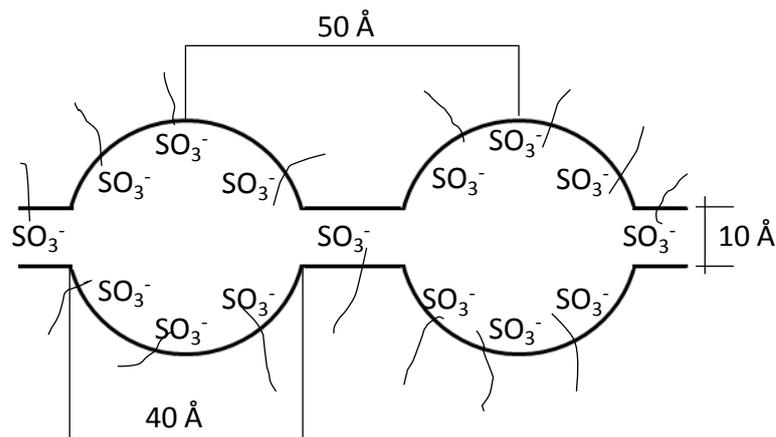


Figura 1.4. Modelo de la estructura del Nafion según Gierke [9].

Una de las propiedades más importantes de la membrana, su conductividad protónica, depende de la densidad, la distribución de los grupos iónicos, su acidez y el grado de hidratación, entre otros. Para que esta membrana sea conductora de protones, deberá encontrarse fuertemente hidratada. Los gases de entrada deben ser humidificados para evitar la deshidratación de la membrana pero evitando la inundación de los electrodos, por lo que el balance de la humedad es clave en las pilas PEM actuales. Además la membrana debe poseer buenas propiedades mecánicas, y ser muy estable térmica y químicamente para

soportar el ambiente óxido-reductor. Finalmente, la membrana idealmente debería ser impermeable a los reactivos: hidrógeno (o alcoholes) y oxígeno.

Aunque han sido investigados una gran variedad de catalizadores catódicos, hasta el momento los catalizadores basados en Pt son los más activos para la reacción de reducción de oxígeno. Las pequeñas partículas de Pt sobre carbón (tales como coloides) exhiben una buena performance. Debido a la baja temperatura en las celdas PEM, las cargas metálicas para los catalizadores de oxígeno son significativas para compensar la lenta cinética de reacción [10].

Si se usa hidrógeno puro como combustible, la performance del ánodo es excelente con un catalizador de Pt puro, dado que cataliza la oxidación de hidrógeno. Desafortunadamente, en un sistema práctico la corriente de combustible contiene ciertas trazas de elementos o compuestos tales como CO, S y NH₃. Todas estas sustancias pueden, en mayor o menor medida, envenenar el catalizador anódico, por lo cual se agregan otros compuestos al Pt para darle más resistencia.

El CO es uno de los principales contaminantes de las celdas a bajas temperaturas [11-13]. En PEMFC y PAFC el envenenamiento por CO ocurre por la adsorción de las especies sobre los sitios activos del platino, y por lo tanto estos sitios no son accesibles para reaccionar con H₂. Para reactivar la superficie, el CO debería ser oxidado a CO₂. La utilización de catalizadores alternativos basados en mezclas o aleaciones de Pt y otros materiales con capacidad de formar CO₂ a bajos potenciales, produce un aumento de la tolerancia al CO y, en este caso, el contenido de CO en el hidrógeno podría alcanzar niveles del orden de 20 ppm [14].

Pilas de combustible de metanol directo (DMFCs).

Los problemas actuales de almacenamiento y distribución del hidrógeno como combustible han originado una búsqueda constante de combustibles alternativos que faciliten su uso, principalmente cuando se considera la aplicación de las celdas de combustible en vehículos. De los diferentes combustibles que pueden ser oxidados en un

ánodo, el metanol es el que ha despertado mayor interés. Las celdas que operan directamente con metanol (*Direct Methanol Fuel Cells*) tienen como principio la oxidación del alcohol en el ánodo que puede ser introducido en la celda como líquido o como gas, son celdas que trabajan a bajas temperaturas entre 60 - 120 °C. Si bien el electrolito puede ser una disolución ácida, la mayoría de los desarrollos actuales se basan en la tecnología de la celda de electrolito polimérico sólido [15]. La Figura 1.5 muestra un esquema de funcionamiento de esta celda.

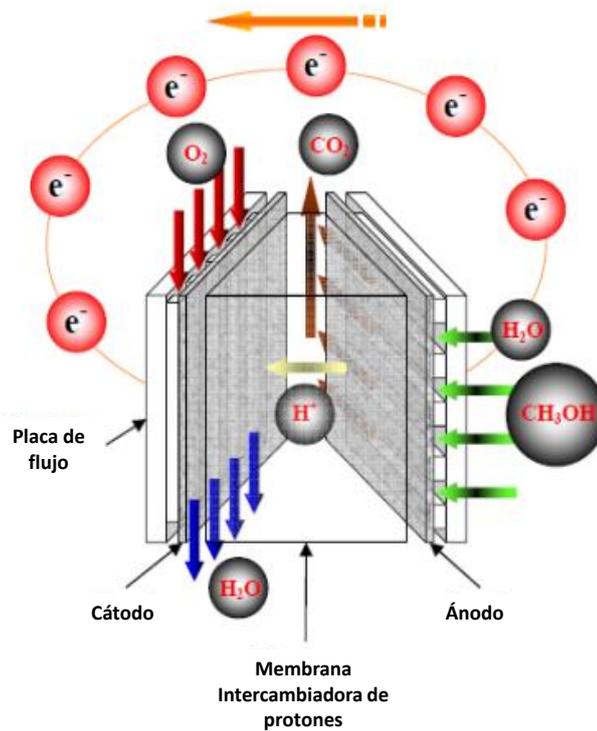
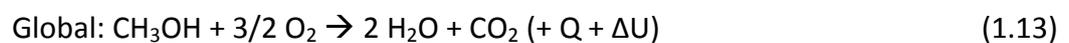


Figura 1.5. Funcionamiento y componentes de una celda DMFC.

En una pila de combustible alimentada con metanol directo (DMFC), las reacciones equivalentes son las siguientes:



La fuerza electromotriz o potencial de la pila es en este caso de 1.18 V a temperatura ambiente, sin embargo en la práctica los potenciales alcanzados son mucho más bajos (0.4 – 0.5 V) que este valor teórico, debido mayormente a la permeabilidad (“crossover”) del metanol a través de la membrana y a la baja cinética de oxidación del mismo. Si bien los componentes son semejantes a los que forman una batería (ánodo, cátodo y electrolito), ésta difiere de una pila de combustible en que es un dispositivo de almacenamiento de energía, que suministra potencia hasta que uno de los reactivos almacenados en la misma batería se consume (si se trata de baterías secundarias, se puede regenerar este reactivo mediante la recarga). Por el contrario, las pilas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación del combustible, el oxidante a los electrodos y la actividad electrocatalítica.

Como muestran estas reacciones, la oxidación del metanol involucra seis electrones que no pueden ser transferidos en una única etapa. El proceso de oxidación produce la formación de intermediarios, algunos de ellos perjudiciales como el CO, que se pueden adsorber en la superficie bloqueando los sitios catalíticos [15-16].

El uso de metanol como combustible, principalmente cuando proviene de fuentes renovables de energía (por ejemplo biomasa), constituye una alternativa de alto significado en cuanto a que se logra un menor impacto ambiental, debido a la emisión de pocos contaminantes (agua en mayor cantidad y CO₂). En general, la literatura considera como combustibles más limpios al hidrógeno gaseoso, metanol y etanol. Sin embargo, dentro de ese grupo de combustibles, el metanol tiene varias ventajas comparativas respecto de los otros, las que se mencionan a continuación:

- 1- El metanol es líquido a presión y temperatura ambiente. La naturaleza líquida del metanol implica una importante ventaja sobre otros combustibles tales como hidrógeno, gas o gas natural comprimido (GNC), estos últimos son gases en condiciones normales, por lo cual por razones de volumen requieren que sean comprimidos o licuados para su transporte. Estos procesos de compresión y licuefacción requieren consumos importantes y adicionales de energía.

2- El metanol tiene la más elevada relación energía/contenido de carbón. Esta relación tiene importancia en cuanto a su vinculación con el mayor o menor grado de polución. La relación de la energía de producción de hidrógeno con respecto al número de átomos de carbono es mayor para el metanol que para cualquier otro tipo de alcohol.

3- Los alcoholes aparecen como una de las mejores moléculas orgánicas para las celdas de combustible, principalmente aquellos con el menor contenido de carbono, ya que pueden mezclarse con agua en un amplio rango de concentraciones, propiedad que no es aplicable a cualquier otro tipo de molécula orgánica.

4- En general, el comportamiento electrocatalítico es mejor cuando se usan pequeñas moléculas. Ésta es otra ventaja que tiene el metanol respecto del etanol. Puede considerarse que la molécula de etanol se une al catalizador en una sola etapa sin que los átomos de hidrógeno unidos al carbono secundario sean reducidos. De este modo puede justificarse que sea liberada menor energía, y además el fenómeno puede estar acompañado por la formación de ésteres.

En el caso de las celdas que usan alcoholes como combustibles, existen tres problemas: i) el pasaje (“crossover”) del alcohol a través de la membrana, el cual produce un potencial mixto en el cátodo, además del envenenamiento del catalizador por la adsorción de los intermediarios [17]; ii) la cinética lenta de reducción de oxígeno [18]; y iii) la lenta oxidación del alcohol por la formación de intermediarios adsorbidos, entre ellos el monóxido de carbono [19].

Con el fin de resolver estos problemas se ha intentado desarrollar membranas menos permeables que el Nafion®, para disminuir el paso de los alcoholes hasta el cátodo [16-17], así como también se ha intentado modificar las existentes para aumentar la temperatura de trabajo [16,20]. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, las membranas de Nafion® continúan siendo los materiales más utilizados como electrolitos.

El “crossover” de metanol depende de numerosos factores, uno de los más importantes es la permeabilidad/espesor de la membrana, la concentración de metanol

alimentada como combustible, la temperatura de operación y la performance del ánodo en sí mismo.

Una membrana delgada en la celda tiende a dar menor resistencia, pero tiene una alta permeabilidad al metanol líquido [21].

El efecto del “crossover” también depende de la concentración de la alimentación de metanol, encontrándose que la concentración óptima de la solución de metanol en agua es 1 o 2M [22]. Una alta concentración como también una alta temperatura en la celda, incrementa la difusión de metanol a través de la membrana [23-24] y por lo tanto la performance de la celda disminuye. Un ánodo óptimo debería oxidar la mayor cantidad posible de metanol de la alimentación y en consecuencia el metanol disponible para el crossover disminuiría.

La presencia de este fenómeno (“crossover”) disminuye la eficiencia de la DMFC por dos razones: en primer lugar el metanol que atraviesa la membrana puede ser oxidado y la presencia de productos oxidados derivados del metanol producen un efecto desactivante en el cátodo; y en segundo lugar el “crossover” de metanol debe considerarse como una pérdida de combustible.

Por otra parte, para aumentar la cinética de la reacción catódica (reducción de oxígeno), se han empleado catalizadores bimetálicos de Pt con otros metales, como Fe y Co, sin mejoras sustanciales en la eficiencia de la celda [19].

Por último, al igual que en las PEMFCs, para conseguir que los ánodos sean más tolerantes a la presencia de CO, se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos o trimetálicos basados en Pt, que forman especies oxigenadas a potenciales menos positivos o modifican el estado electrónico del Pt, oxidando de esta forma el CO a dióxido de carbono. Para el caso de la oxidación de metanol, donde se forman intermediarios como el ácido fórmico, el formaldehído y el CO, los mejores materiales encontrados hasta ahora son las aleaciones de Pt con Sn, Mo, Ru, Pb, Bi, etc. [25-27].

1.5. Celdas de combustible PEM y DMFC alimentadas con hidrógeno y metanol obtenidos a partir de recursos no renovables y renovables (biomasa).

Para las celdas de baja temperatura (PEMFC y DMFC), se utilizan el hidrógeno y el metanol como combustibles. Estos compuestos pueden ser producidos por diversas fuentes tanto no renovables, como los combustibles fósiles, y renovables como la materia orgánica o biomasa. En la Figura 1.6 se describen las principales vías, no todas, de producción de hidrógeno y metanol en la actualidad, los cuales podrían alimentar a celdas de combustible de baja temperatura.

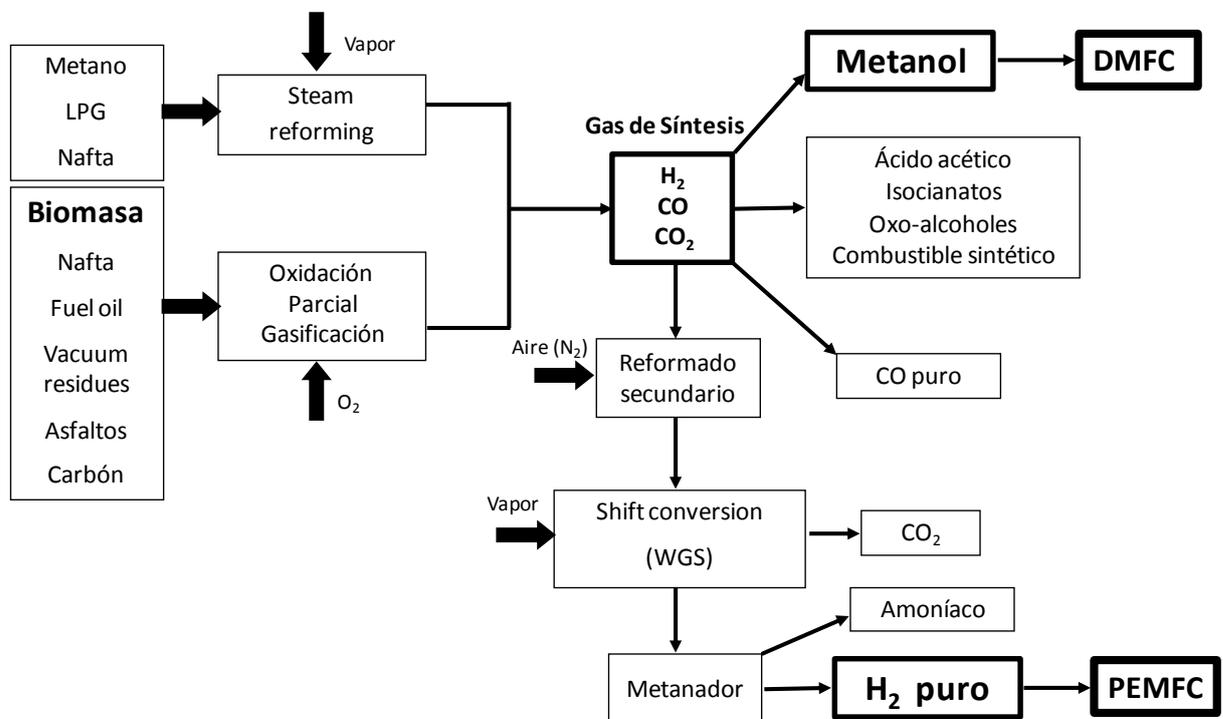


Figura 1.6. Tecnologías actuales de producción de H₂ y metanol a partir de hidrocarburos o biomasa, y su alimentación a celdas de combustible de baja temperatura [28].

Si el hidrógeno se obtiene a partir de un combustible fósil, como es el carbón, el petróleo o el gas natural, durante su producción se producen emisiones de CO₂. A este hidrógeno se lo denomina hidrógeno sucio, porque ha implicado la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por el contrario, si el hidrógeno se obtiene a partir de

agua y con el aporte energético de energías renovables, durante la vida completa del hidrógeno no se habrían producido emisiones de CO₂. En el caso de la biomasa el tema de las emisiones de CO₂ es más complejo, ya que para la producción de hidrógeno se ha emitido CO₂, sin embargo ese CO₂ fue capturado previamente por las plantas, durante la fotosíntesis, para la producción de la propia biomasa [29].

El hidrógeno también puede ser producido a partir de hidrocarburos mediante procesos de reformado. El reformado de vapor, o reformado catalítico de un hidrocarburo liviano, como el gas natural, bajo una atmósfera de vapor de agua, es la tecnología dominante para la producción de hidrógeno. El hidrógeno producido por este proceso necesita una purificación antes de ser utilizado en procesos posteriores [28].

El reformado de vapor (steam reforming) es un proceso petroquímico que consiste en hacer reaccionar metano, o más comúnmente gas natural, y vapor a alta temperatura. Se producen dos reacciones, la reacción de reformado, que es fuertemente endotérmica, y debe llevarse a cabo a alta temperatura, y la otra reacción, llamada “water gas shift”, que es exotérmica. Una de las principales desventajas que se observan en este proceso es la poca pureza del hidrógeno obtenido, la cual debe ser mejorada para muchas de las aplicaciones de hoy en día, en las que se requiere un H₂ de alta pureza, como para el caso de las celdas de combustibles PEM [30].

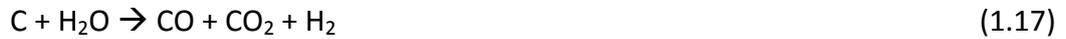
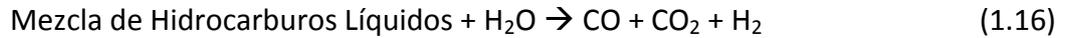
Por otra parte, el metanol se sintetiza mediante un proceso catalítico a partir de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Esta reacción emplea moderadas temperaturas y presiones (T= 220 –280 °C, P= 50 atm).



Los catalizadores usados están basados en cobre. El gas de síntesis (CO+CO₂+H₂) se puede obtener de distintas formas. Actualmente el proceso más ampliamente usado para la obtención del gas de síntesis es a partir del reformado del gas natural (metano) en presencia de vapor de agua.



Sin embargo el gas de síntesis también se puede obtener a partir del reformado de mezclas de hidrocarburos líquidos o carbón, en presencia de agua.



Asimismo, la producción de hidrógeno y de alcoholes como metanol a partir de la biomasa ofrece la ventaja de proporcionar un portador renovable de energía con una importante reducción de las emisiones de CO₂.

La biomasa puede ser convertida en hidrógeno a partir de distintos métodos [31]:

- ❖ Gasificación seguida de una reacción shift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (1.18)
- ❖ Pirolisis de la biomasa para formar un bioaceite que puede ser convertido a continuación en hidrógeno a través de un reformado catalítico de vapor y una reacción shift.
- ❖ Oxidación parcial de la biomasa con agua en estado supercrítico.
- ❖ Fermentación de la materia orgánica por bacterias capaces de producir hidrógeno.

Además la gasificación de la biomasa permite obtener gas de síntesis (CO + H₂) a temperaturas de 800–1000 °C en atmósfera de O₂ o vapor de H₂O. El gas de síntesis obtenido puede utilizarse como combustible directo, como fuente de H₂ o como materia prima química para producir metanol y también para naftas o diesel mediante el proceso Fischer-Tropsch. La gasificación, dada la severidad del tratamiento, está particularmente indicada para el tratamiento de residuos vegetales difícilmente aprovechables por otras vías. Asimismo, la posibilidad de obtener hidrógeno parece particularmente atractiva dado que se postula como futuro vector energético en sustitución de los combustibles fósiles actuales, una vez que se solucionen los problemas tecnológicos relacionados con su almacenamiento, transporte y ,sobre todo, con el desarrollo factible de pilas de combustible.

La obtención de hidrógeno por gasificación de biomasa se presenta como una opción interesante, ya que tiene la ventaja sobre el procedimiento clásico (reformado de metano

con vapor de agua) de emplear un residuo y no una materia prima química no renovable. Por lo tanto, se consigue realizar la doble tarea de eliminar dicho residuo y a la vez, valorizarlo. La gasificación de residuos vegetales, no obstante, presenta una serie de desafíos. Por un lado, desarrollar catalizadores que maximicen la producción de hidrógeno a las elevadas temperaturas de trabajo con la mayor vida útil posible. Por otra parte, conseguir el mínimo contenido posible de CO en la corriente de hidrógeno obtenida considerando su futura aplicación como combustible en una pila. Esto resulta imprescindible para evitar el envenenamiento de los electrodos (basados en Pt, Pd o Ni habitualmente) por el CO, lo cual imposibilita su funcionamiento. No obstante, a pesar de estas dificultades, la gasificación de residuos vegetales para obtener hidrógeno presenta un futuro esperanzador [29]. En conclusión, resulta factible obtener tanto H₂ como metanol a partir de recursos no renovables (gas natural) y/o de recursos renovables (biomasa), los que pueden alimentar a celdas de combustible tipo PEMFC y DMFC, respectivamente, tal como se esquematiza en la Figura 1.1, con el objetivo de producir energía eléctrica.

1.6. Los electrocatalizadores.

La función básica de un electrocatalizador es proporcionar un entorno propicio para las reacciones electroquímicas. Los principales procesos que ocurren en la capa del catalizador incluyen el transporte de masa, las reacciones interfaciales en los sitios electroquímicamente activos, el transporte de protones en la fase de electrolitos, y la conducción de electrones.

En el caso de las pilas de combustible que tienen como electrolito una membrana de intercambio de protones (PEMFC y DMFC), el ensamblaje membrana-electrodos, o MEA, tiene dos capas de catalizador que juegan un papel determinante definiendo su funcionamiento y rendimiento. Por un lado está el electrocatalizador del ánodo (reacción de oxidación del alcohol) y por el otro el del cátodo (reacción de reducción del oxígeno).

Para desempeñar su tarea correctamente un electrocatalizador debe cumplir varios requisitos. Es necesario que tenga alta actividad para la oxidación electroquímica del

combustible en el ánodo, ya sea metanol o etanol, y para la reducción de oxígeno en el cátodo. Otro requisito clave es la durabilidad, porque se espera que la celda de combustible tenga vida útil del orden de varias decenas de miles de horas [32]. Además, debería tener buena conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas de carácter óhmico, ser barato de fabricar y poder producirse en grandes cantidades con una buena reproducibilidad [33].

En el diseño de un electrocatalizador óptimo hay otras propiedades que se deben tener en cuenta, tales como una buena interacción con la membrana, buen acceso del gas reactante y estabilidad en contacto con los reactivos, productos y electrolitos.

La investigación llevada a cabo durante varias décadas ha mostrado que los catalizadores de platino o aleaciones de platino son los más efectivos para estos tipos de pilas, tanto en términos de actividad como de estabilidad [33].

Para conseguir el máximo de centros activos de catalizador y así obtener el máximo posible de superficie específica, se deposita el catalizador sobre un soporte. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas metálicas del catalizador, mayor será la superficie específica, en términos de área/peso del metal. Se ha probado que es posible obtener la misma densidad de corriente con electrocatalizadores de platino utilizando cantidades mucho menores de este metal, si éste se encuentra soportado, a diferencia de lo que ocurre cuando se encuentra sin soportar [34]. El uso de un soporte adecuado permite una mejor dispersión de la fase activa del catalizador y supone un gran ahorro en el precio de las pilas debido al elevado precio de metales preciosos como el platino.

El soporte también debe tener unos requisitos mínimos, tales como buena conductividad eléctrica, buena interacción con la membrana, adecuada porosidad y alta estabilidad.

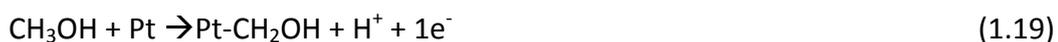
En el caso de las pilas de combustible alimentadas con metanol, el CO es un producto intermediario de la electro-oxidación del metanol que se adsorbe en la superficie del Pt bloqueando zonas activas y ocasionando un descenso de la eficiencia catalítica. Por este motivo lo que se busca en esta tesis es encontrar un catalizador que tolere el CO y CO₂, y que no pierda actividad. Varias investigaciones han mostrado que al introducir otro metal

como el Ru o Sn, aleado con el Pt, se facilita la adsorción de especies oxigenadas a bajos potenciales, y así se facilita la oxidación del CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento de Pt por CO.

En la actualidad hay varios aspectos de las pilas de combustible de metanol directo que todavía deben ser mejorados para su introducción en el mercado. Consisten principalmente en desarrollar un electrocatalizador que pueda aumentar la velocidad de la oxidación de metanol en el ánodo, desarrollar membranas que tengan alta conductividad iónica y baja permeabilidad para el metanol, y el desarrollo de electrocatalizadores de alta actividad para la reducción del oxígeno en el cátodo y tolerantes al metanol [16].

La electrooxidación de metanol sobre Pt consta de varias etapas intermedias como la deshidrogenación, quimisorción de especies como el CO, adsorción de OH (o H₂O), reacción química entre el CO y el OH adsorbidos y desorción del CO₂. Uno de estos pasos es limitante de la velocidad de reacción dependiendo de la temperatura de operación y la superficie catalítica (orientación cristalográfica, presencia de defectos, etc.).

Una secuencia de pasos de deshidrogenación da lugar a residuos metanólicos adsorbidos, acorde con el siguiente esquema:



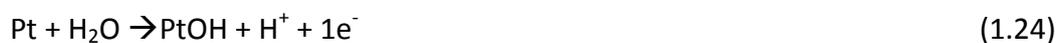
Un reordenamiento superficial de los intermediarios de la oxidación de metanol da monóxido de carbono, unidos linealmente o en forma de puente a los sitios de Pt:



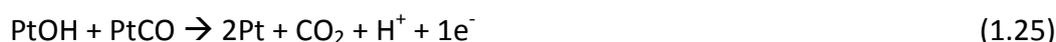
ó



En ausencia de un elemento promotor, la descarga de agua ocurre a altos sobrepotenciales anódicos sobre Pt con la formación de especies Pt-OH en la superficie del catalizador.



El paso final es la reacción de los grupos Pt-OH con residuos metanólicos vecinos, para dar dióxido de carbono:



El proceso de oxidación total de metanol a dióxido de carbono ocurre a través de un proceso de donación de 6 electrones. Sobre una superficie de Pt puro, la quimisorción disociativa de agua sobre Pt es la velocidad limitante de la reacción a potenciales cercanos a los 0.7 V vs RHE (electrodo de referencia de hidrógeno) [16].

Aunque se han propuesto varias teorías para explicar el efecto promotor de varios elementos adicionales al metal activo, el tema sigue estando abierto. Se ha determinado que los metales de transición mejoran el comportamiento electrocatalítico de los electrodos, ya sea minimizando las especies químicas que envenenan al catalizador, o aumentando el proceso de oxidación principal. Existen tres hipótesis principales [35]:

- ❖ Teoría electrónica: sugiere que los promotores metálicos alteran las propiedades electrónicas del sustrato (metal activo), o bien actúan como intermediarios redox. El efecto ligando está relacionado con la promoción sinérgica de la electro-oxidación de moléculas orgánicas al formar aleaciones, produciendo un incremento en vacancias de banda *d* del Pt.

- ❖ Teoría efecto estérico: Contempla los átomos del elemento adicional como agentes bloqueantes para la reacción de formación del veneno, suponiendo que se produce en más sitios de los que se requiere para la reacción principal.

- ❖ Teoría mecanismo bifuncional: recurre al mecanismo por el cual la reacción de oxidación, ya sea la del metanol o la del producto intermedio, está favorecida por la

adsorción de radicales de oxígeno o de hidróxido sobre los promotores o átomos adyacentes a las especies reaccionantes.

El mecanismo bifuncional se basa en la inclusión de átomos de un metal en la estructura cristalina de otro. En este tipo de mecanismo uno de los átomos metálicos realiza la oxidación parcial del combustible y otro lleva a cabo la formación de hidroxilo a partir del agua presente en el medio; al realizar estos procesos de manera independiente a una distancia muy corta se favorece el proceso catalítico.

A partir de la teoría electrónica y bifuncional se concluye que la función del segundo elemento es aumentar la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador, a bajos sobrepotenciales, favoreciendo la oxidación electroquímica de los productos intermedios envenenantes en la oxidación del metanol.

Por lo tanto, se observa en el siguiente esquema (Figura 1.7) las posibles reacciones de oxidación de metanol y sus productos.

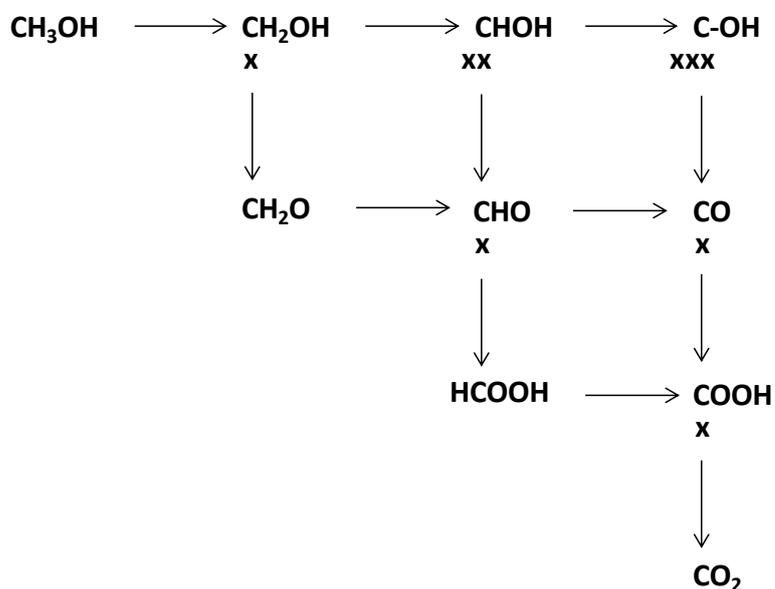


Figura 1.7. Esquema de reacción de la oxidación de metanol donde se muestran todos los productos y caminos de reacción posibles. (Carrete, 2001) [3].

El esquema anterior muestra los posibles caminos de reacción y sus productos, y cada etapa representa la transferencia de un electrón.

Los compuestos estables son los que se encuentran en la hipotenusa de la Figura 1.7, de izquierda a derecha tienen lugar las reacciones de deshidrogenación, y las reacciones de oxidación por adsorción de OH ocurren en dirección perpendicular. El esquema ilustra que el CO no es un intermediario obligatorio durante la reacción de oxidación a CO₂. Sin embargo, no ha sido publicado ningún artículo que muestre una reacción o camino paralelo.

En los últimos años se ha llevado a cabo un gran número de investigaciones para establecer la mejor composición del electrocatalizador, además de determinar el mecanismo de la oxidación de metanol e identificar las especies intermediarias [36]. Desde un punto de vista general, la mayor parte de las reacciones de electrooxidación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (metanol, etanol, formaldehído, ácido fórmico) requieren un catalizador que contenga platino. Sin embargo, todas estas reacciones producen CO que queda fuertemente adsorbido al Pt, por lo que la mayor parte de los trabajos van dirigidos a modificar el entorno del Pt mediante el agregado de otros elementos [16].

La electrooxidación de metanol también es una reacción sensible a la estructura cristalina del catalizador, y diversos estudios han determinado que se requieren estructuras con un alto número de coordinación o superficies con un gran número de defectos para llevarla a cabo. Estos sitios son capaces de quimisorber moléculas que contienen átomos de oxígeno a bajos sobrepotenciales, esto es, a potenciales no muy alejados del potencial de equilibrio. En el sistema Pt-Ru, por ejemplo, tiene lugar la adsorción de moléculas de agua en el Ru a bajos potenciales, mientras que la quimisorción y deshidrogenación del metanol se produce sobre tres átomos de Pt colindantes, resultando en CO adsorbido fuertemente sobre el Pt. La eliminación del CO mediante su oxidación, que suele ser la etapa limitante en el sistema Pt-Ru, requiere de grupos OH adsorbidos en los átomos de Ru adyacentes. Por tanto, la presencia de Ru aleado al Pt favorece la oxidación de los productos intermediarios de reacción aumentando la velocidad del proceso [16].

Diversos estudios han mostrado que la adición de metales de transición aleados con el Pt puede aumentar considerablemente la actividad catalítica del catalizador. Se ha

encontrado que elementos como el Re, Ru, Os, Rh, Mo, Pb, Bi y Sn tienen un efecto promotor de la actividad catalítica para la oxidación del metanol. El factor determinante es la adsorción de especies que contienen oxígeno, que son necesarias para la oxidación de las especies intermediarias de la oxidación de metanol adsorbidas al Pt, sobre el metal secundario a potenciales inferiores que para el Pt.

Soportes carbonosos.

Los soportes para electrocatalizadores de pilas de combustible deben tener ciertas propiedades para poder maximizar la actividad catalítica. Entre las propiedades se pueden destacar:

- ❖ Buena conductividad eléctrica
- ❖ Buena interacción con la membrana
- ❖ Estabilidad térmica y química
- ❖ Adecuada porosidad para permitir el acceso del gas reactante y evacuación de

los productos.

Los materiales carbonosos cumplen estos requisitos y se utilizan generalmente como soportes de electrocatalizadores para pilas de combustible.

En el desarrollo de esta tesis se utilizaron diferentes soportes carbonosos: carbón Vulcan (XC-72), nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNTs) y un carbón mesoporoso.

El carbón Vulcan es un carbón gráfico manufacturado por pirólisis de hidrocarburos, tales como gas natural o derivados del procesamiento de petróleo, en un horno, a una temperatura de 1400 °C, y suministrando aire en cantidades limitadas. Debido a su bajo costo y alta disponibilidad, este carbón comercial (XC-72) que presenta una razonable área superficial para poder anclar altas cargas de la fase metálica, es uno de los soportes de electrocatalizadores más utilizados en las celdas de combustible [16].

Por su parte, la estructura tubular de los nanotubos de carbón de pared múltiple los hace únicos entre las diferentes formas de los carbones gráficos, y, por lo tanto, pueden ser

explorados como una alternativa de soporte catalítico para electrocatalizadores heterogéneos, debido a su alta área superficial, excelente conductividad electrónica y alta estabilidad química. Convencionalmente los nanotubos de carbón están hechos de tubos cilíndricos de una red de carbón hexagonal sin costura sintetizados en una única capa (single-wall) o en varias capas (multiwall) [37].

Con respecto a los carbones mesoporosos estructurados, éstos han recibido una gran atención en los últimos años debido a su uso potencial como soportes catalíticos. Ellos tienen tamaños de poros controlados, altas superficies específicas y grandes volúmenes de poros, encontrándose que pueden mejorar el transporte de masa de reactivos y productos en procesos electroquímicos [38-40]. Los procesos de síntesis involucran la infiltración de los poros del formato (template) con el adecuado precursor de carbón, su carbonización y la posterior remoción de dicho formato (template) [41]. La elevada área superficial y la gran cantidad de mesoporos presentes en los carbones mesoporosos ordenados conduce a catalizadores con alta dispersión metálica y buen flujo de reactivos. De esta manera, los catalizadores soportados sobre estos carbones mostraron actividades catalíticas que los correspondientes soportados sobre carbones grafiticos no estructurados. Su estabilidad térmica es buena y debe remarcarse que los métodos de síntesis son simples y económicos [37]. En nuestro caso, el precursor del carbón mesoporoso utilizado fue preparado mediante polimerización de resorcinol y formaldehído, siendo el acetato de sodio el catalizador y usando como agente estructurante un polielectrolito catiónico.

Para alcanzar una alta dispersión de la fase activa (metálica) del catalizador sobre los soportes es preferible, según algunos autores, realizar un proceso de tratamiento químico de los mismos (funcionalización). La funcionalización consiste en la creación de especies químicas en la superficie del soporte, las cuales podrían afectar el anclaje de las partículas metálicas y así mejorar la dispersión y distribución de la fase activa del catalizador. Figueredo et al. [42] modificaron por diferentes tratamientos químicos y térmicos las propiedades superficiales de los carbones. Se encargaron de estudiar la oxidación en fase gas sobre carbones activados observando que dichos tratamientos incrementaron principalmente la concentración de grupos superficiales hidroxilos y carbonilos. Por el contrario, los tratamientos de oxidación en fase líquida aumentaron especialmente la

concentración de grupos ácidos carboxílicos. Chen et al. [43] estudiaron la influencia de la superficie funcionalizada vía oxidación química sobre las propiedades de los nanotubos de carbón, encontrando que la funcionalización con H_2O_2 , mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ o solución de KMnO_4 no puede cambiar la estructura bulk de los nanotubos de carbón bajo las condiciones empleadas (95 °C, 110 min), pero sin embargo las capas de la superficie de carbón pueden reaccionar con los oxidantes y generar diferentes contenidos de grupos funcionales oxigenados. El tipo y contenido de los grupos funcionales formados depende del oxidante empleado. La formación de estos grupos, los grupos carboxílicos, puede decrecer el punto de carga cero (pH_{PZC}) y mejorar la hidrofiliidad de la superficie de los nanotubos. Por lo tanto, la dispersión de las partículas de Pd-Pt soportadas sobre carbón puede verse incrementada debido a la presencia de estos grupos. Poh et. al. [44] funcionalizaron diferentes materiales carbonosos para celdas de combustible con solución de ácido cítrico y $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ bajo condiciones severas y observaron mediante caracterización por TEM, XRD, FTIR y TGA que se producen más grupos funcionales como carboxilos e hidróxidos con ácido cítrico que con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ y así se podrían depositar más nanopartículas de platino sobre la superficie de los materiales carbonosos, notando que una alta densidad de grupos funcionales podría facilitar la dispersión de los catalizadores de Pt y tal vez mejorar la eliminación de intermediarios de CO durante la electro-oxidación de metanol. Por otra parte, Fraga et. al. [45] analizaron el efecto de los tratamientos de oxidación de los soportes sobre las propiedades de los catalizadores de platino soportadas sobre carbón, observándose que los tratamientos oxidativos en el carbón inducen la creación de sitios ácidos superficiales y simultáneamente la destrucción de sitios básicos superficiales. Estos tratamientos oxidantes incrementaron la hidrofiliidad, haciendo la superficie del soporte más accesible al precursor del metal durante la impregnación. Por otro lado, algunas conclusiones encontradas por Salgado et al. [46] sobre la preparación de electrocatalizadores de Pt sobre carbones funcionalizados para la reacción de oxidación de metanol fueron que la superficie BET de los carbones era más afectada después de los tratamientos de funcionalización con la mezcla de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, seguida por HNO_3 que con H_2O_2 y atmósfera de helio, debido a que la solución de HNO_3 podría penetrar en la estructura del carbón decreciendo el área superficial. Para estos autores, la presencia de grupos oxigenados sobre el soporte de carbón da una significativa mejora en la actividad

electrocatalítica de los catalizadores de Pt para la reacción de oxidación de metanol debido a un efecto sinérgico entre las nanopartículas de metal y el soporte. Por el contrario, otros autores reportaron que la presencia de grupos oxigenados superficiales sobre el carbón decrece la dispersión del metal. Guerrero-Ruiz et al. [47] corroboraron que la presencia de grupos oxigenados disminuye la interacción metal-soporte. Para otros autores, la disminución en la dispersión de Pt con el incremento total de oxígeno superficial es debido a la reducción del número de sitios básicos superficiales, los cuales podrían ser considerados como centros de adsorción fuerte del anión cloroplatinato (PtCl_6^{2-}). El contenido de platino depositado por adsorción en los catalizadores también dependería de los tratamientos de oxidación sobre el carbón [48-50].

Por lo tanto, uno de los aspectos a estudiar en el desarrollo de esta tesis fue la influencia que tenían los grupos superficiales sobre la superficie de los carbones dado que en la literatura se han encontrado resultados contradictorios acerca del efecto que causa la funcionalización. En efecto, no hay hasta ahora certeza de que los grupos funcionales oxigenados actúen como sitios de anclaje para los metales activos ni que promuevan una mayor dispersión de la fase metálica.

1.7. Elementos activos.

Otro de los puntos a estudiar en esta tesis fue la utilización de diferentes cuplas bimetalicas con el objetivo de que el segundo metal cumpla con la función de aumentar la adsorción de grupos OH en la superficie del catalizador, a bajos sobrepotenciales, favoreciendo la oxidación electroquímica de los productos intermediarios envenenantes en la oxidación del metanol.

Uno de los roles de los elementos agregados en la estructura del Pt/C es facilitar la oxidación de CO sobre la superficie del catalizador, vía el mecanismo bifuncional o mediante el efecto de ligando, o una combinación de ambos, como se describió anteriormente. Mediante este mecanismo bifuncional se mejora la oxidación de CO por el catalizador a través de la formación de una buena dispersión de oxi-hidróxidos sobre la superficie del

mismo. El efecto de esos grupos es que el inicio del potencial de oxidación de CO (onset) se desplace a valores más bajos [51].

La Figura 1.8 ilustra las energías de enlace del M-O para elementos de los diferentes grupos de la tabla periódica [52], lo cual permite preparar catalizadores más adecuados que incluyan los elementos oxofílicos en la estructura del catalizador.

El mecanismo bifuncional de electrooxidación de CO es promovido a través de la formación de grupos OH sobre sitios oxofílicos:



y luego se produce el proceso de “spillover” de moléculas de CO a la vecindad de sitios ocupados por especies OH y la consiguiente oxidación de CO:



Teóricamente, la energía de enlace de M-O debería estar alrededor de la energía de enlace del Pt-CO (590 kJ/mol). De esta forma, al ser más débil el enlace M-O que el Pt-CO, se rompería más fácilmente el enlace y así se podría producir la oxidación de CO a CO₂. Por lo tanto, el Mo, Ru, Os, Sn y Re, son los elementos más estudiados hasta la actualidad para ser agregados a la superficie activa del Pt.

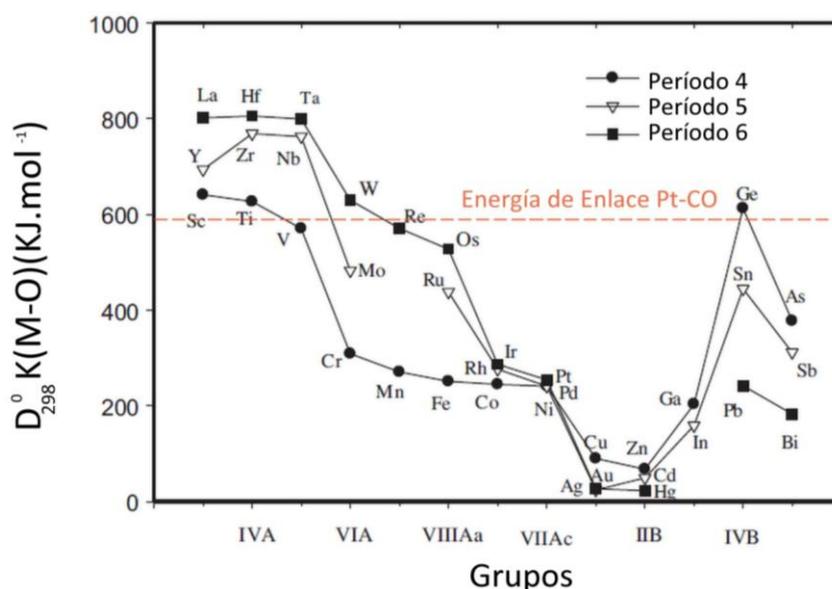


Figura 1.8. Energía de disociación del enlace M-O en moléculas diatómicas en función de los diferentes grupos de la tabla periódica [52].

En la actualidad los dos principales problemas que dificultan la comercialización de las celdas DMFC son la baja actividad de los catalizadores anódicos y el pasaje de metanol a través de la membrana de protones que causa graves inconvenientes al cátodo. Las celdas DMFC emplean metanol como combustible y la oxidación anódica de metanol es el paso limitante, y es principalmente debido a la baja velocidad de oxidación de los intermediarios de CO formados sobre los sitios activos de Pt. Hasta el momento el catalizador PtRu ha sido estudiado con bastante detalle en las celdas DMFC, dado que el Pt es el responsable de la activación de metanol para formar los intermediarios CO, mientras que el Ru es el responsable de la conversión de CO a CO₂ [53]. Sahin et al. [54] estudiaron el efecto de la adición de Ru en electrocatalizadores anódicos de PtRu para celdas DMFC comparadas con los catalizadores de Pt/C, encontrando que la actividad electrocatalítica de la oxidación de metanol mejora con la adición de Ru. Definitivamente, el catalizador PtRu (25:1) tiene una importante actividad electrocatalítica, alta resistencia al CO, y una mejor estabilidad a largos tiempos que los catalizadores de PtRu (3:1), PtRu (1:1) y Pt. Por su parte, Antolini [55] analizó profundamente la disolución del Ru en los catalizadores PtRu durante la operación de la celda, estableciendo que los catalizadores de PtRu son sustancialmente estables y comúnmente son usados en la celda a potenciales anódicos menores que 0.5 V vs DHE (electrodo dinámico de H₂). Pero por diferentes razones, el potencial puede superar los 0.5 V vs. DHE. En este caso, el PtRu no es estable y el Ru puede disolverse. La pérdida de Ru afecta la actividad catalítica del ánodo y cátodo. Generalmente la actividad del PtRu para la reacción de oxidación de metanol, disminuye con la pérdida de Ru. Además varios grupos de investigación han estudiado y comparado los catalizadores de PtRu aleados con los que tienen Pt y óxidos de rutenio, con Ru no aleado con el Pt. Observaron que ambos eran activos para la oxidación de metanol, pero el catalizador que tiene menor cantidad de óxidos de Ru y que está caracterizado por una menor energía de enlace Ru-O (la aleación PtRu) obtuvo mejores resultados. La diferencia en los resultados electroquímicos se interpreta como que es necesario que haya especies oxigenadas que no estén fuertemente enlazadas a la superficie del catalizador, para que puedan ser transferidas a los residuos de la oxidación de metanol adsorbidos sobre el Pt [15].

En resumen, los electrocatalizadores para DMFC basados en PtRu presentan muy buena actividad. La forma preferible en la que se debe encontrar el Ru aún es tema de

discusión, ya que el grado de aleación en el que se encuentran el Pt y el Ru y el contenido de RuO_xH_y son dos factores importantes en la determinación de la actividad catalítica. Aunque algunos autores consideran que el catalizador Pt-RuO_x es ligeramente más activo que la forma aleada PtRu, esta última es la recomendada debido a su mayor estabilidad [56]. Dubau et al. [57] reportaron que el Ru decorando el catalizador de Pt/C presenta una mejor tolerancia al CO que la aleación de PtRu/C, preparado con la misma relación atómica Pt/Ru.

Por su parte Lim et al. [58] estudiaron catalizadores PtSn/C con diferentes relaciones molares logrando una alta dispersión y tolerancia al CO, concluyendo que la mejora en la actividad electrocatalítica y la durabilidad de los catalizadores PtSn/C para la oxidación de metanol y CO puede ser explicada por los efectos bifuncional y de ligando. De acuerdo a estos autores, el metanol prefiere unirse con los átomos de Pt, deshidrogenar y formar intermediarios CO_{ad} como las principales especies envenenantes del Pt.



Debido a la mayor afinidad del Sn o de los óxidos de Sn hacia las especies que contienen oxígeno, una superficie oxigenada como las especies OH_{ad} es creada por disociación de agua sobre sitios de Sn u óxidos de Sn a menores potenciales que sobre los sitios de Pt (ecuaciones 1.29 y 1.30), los cuales promueven la oxidación de CO adsorbido a CO_2 , resultando en una disminución el envenenamiento por CO (ecuaciones 1.31 y 1.32) y mejorando de este modo la tolerancia al CO.



Por otra parte, el Sn cambia las propiedades químicas del Pt en la superficie, de manera que la resistencia del enlace Pt-CO se reduce y el envenenamiento producido por el CO es menor. Ambos efectos conducen a una mayor actividad catalítica y durabilidad para la oxidación total de metanol sobre los catalizadores de PtSn/C comparados con los

catalizadores de Pt/C. Herranz et al. [59] evaluaron el efecto de la estructura cristalina de la fase intermetálica PtSn sobre la electro-oxidación de CO. Dos muestras fueron sintetizadas, una de Pt₃Sn (fase fcc) y la otra de PtSn (fase hcp) sobre carbón mediante el método de reacción superficial controlada. Los resultados mostraron que la performance catalítica de la fase fcc es mayor que la de la fase hcp hacia la oxidación de metanol debido al efecto de dilución de los sitios de Sn en la superficie del catalizador que dificulta la oxidación de CH₃OH en la etapa temprana (deshidrogenación de metanol). Sin embargo, los potenciales de inicio de oxidación de CO (onset) fueron similares, lo que mostró que la mejora en la oxidación de CO es debida a la nucleación de los grupos OH y no depende de la carga del metal.

También se observó que la formación de una aleación no es una condición necesaria para alcanzar la oxidación efectiva de CO [60]. Es posible mejorar la electrooxidación de CO, con catalizadores basados en Pt y con una decoración superficial por otros metales ó grupos. [61-65]. El rol de la adición de un metal es la de promover la actividad catalítica. Sin embargo es una necesidad del promotor estar en la vecindad de los sitios de platino con el fin de ser eficaz en la electrooxidación de CO [57]. Neto et al. [66] analizaron comparativamente los electrocatalizadores PtSn/C, PtRu/C y PtSnRu/C para la oxidación de metanol y etanol, preparados por el método de etilenglicol. Observaron por difracción de rayos X que el electrocatalizador PtRu/C mostraba una estructura fcc típica de la aleación, mientras que los catalizadores de PtSn/C y PtSnRu/C mostraban una estructura fcc típica de la aleación del Pt con la presencia de una fase separada de SnO₂. Mediante cronoamperometría pudieron determinar que los catalizadores PtSn/C fueron más activos que los PtRu/C y PtSnRu/C para la oxidación de metanol y etanol a temperatura ambiente. El rendimiento superior del catalizador de PtSn/C podría deberse a que sólo una parte del Sn se encuentra aleado con el Pt, lo cual cambiaría las propiedades electrónicas del Pt y probablemente modifique la habilidad del Pt a adsorber metanol o etanol y disociar el enlace C-H, mientras que por otra parte se encontró que las especies SnO₂ facilitan la oxidación de los intermediarios CO adsorbidos (mecanismo bifuncional). Además Colmati et al. [67] usaron electrocatalizadores de PtSn/C preparados por reducción con ácido fórmico, observando que los catalizadores que exhiben un moderado grado de aleación muestran un rendimiento superior para la oxidación de metanol.

El rol de especies superficiales de molibdeno en la oxidación de metanol sobre el electrodo de platino fue originalmente investigado por Nakajima y Kita [68]. Ellos encontraron que el par redox de Mo(III)/Mo(IV) juega un rol importante en la actividad catalítica de los electrodos de Pt incluso a altas temperaturas (80 °C). Ordoñez et al. [69] caracterizaron los catalizadores de PtMo/C por voltametría cíclica en solución de metanol con H₂SO₄ como soporte electrolítico, encontrando una alta actividad anódica hacia la oxidación de metanol con bajas cargas de molibdeno. Pinheiro et al. [70] indicaron que los catalizadores de PtMo no fueron muy efectivos para la iniciación de la reacción de oxidación de metanol cuando se los compara con los catalizadores de PtRu ó PtRuMo, sin embargo el aumento de la corriente de oxidación a altos potenciales denota una buena tolerancia del PtMo a las especies envenenantes (principalmente CO).

El catalizador PtBi fue estudiado por Casado-Rivera et al. [71], indicando que dicho catalizador tiene alta tolerancia al envenenamiento por CO, a su vez exhibe un mayor rendimiento en términos de densidad de corriente e inicio de potencial de oxidación que el catalizador de Pt/C y esta mejora en la performance puede ser debida a factores geométricos y electrónicos.

El Os también fue estudiado como agregado a los catalizadores de PtRu por Ley et al. [52], encontrándose una performance muy buena para los catalizadores PtRuOs, dado que el Os es un buen candidato para alearse con el PtRu, y modifica las propiedades de adsorción del PtRu debido a su capacidad para adsorber agua y por lo tanto oxígeno, en soluciones ácidas a potenciales ligeramente más negativos que el Ru.

El catalizador PtPb también fue estudiado por Ranjan et al. [72] por ser resistente al envenenamiento por CO cuando se usa ácido fórmico como combustible, mientras que el Pt puro envenena su superficie inmediatamente. A su vez el catalizador de PtPb es mucho más resistente al envenenamiento con azufre que el Pt puro. Esta resistencia al envenenamiento aun está en discusión pero una de las posibilidades a las que arriban dichos autores es que el CO no se uniría (o lo haría muy débilmente en comparación con el Pt puro) a una superficie de PtPb. Asimismo especulan con que se forma CO durante la oxidación de ácido fórmico,

pero se retira fácilmente de la superficie, y otra de las posibilidades que plantean es que el ácido fórmico puede ser oxidado mediante una vía que no implica la formación de CO.

La cupla PtGe, uno de los sistemas bimetálicos estudiados en esta tesis, ha sido muy poco investigado en la literatura. En efecto, sólo se pudo encontrar en bibliografía el estudio que realizó Crabb et al. [73], el cual preparó catalizadores PtGe mediante la técnica de deposición superficial controlada, encontrándose un efecto promocional del GeO₂ a bajos sobrepotenciales, aunque este efecto no es muy significativo y no cambia con el contenido de Ge. Una disminución de la cantidad total de CO fue observada en los catalizadores de PtGe cuando se realizaban los “stripping” de CO, indicando que los sitios de Pt pudieron ser cubiertos o alterados por la adición de Ge. Por lo tanto, la adición de Ge parece influir significativamente en las propiedades de la adsorción de CO sobre la superficie de Pt.

Por otro lado, otra cupla bimetálica estudiada en la tesis y que no aparece en la bibliografía para celdas de combustible es el PtIn. Sólo aparece una referencia bibliográfica acerca de electrocatalizadores PtSnIn (Chu et al. [74]), en la que se destacó el efecto promotor del In sobre la electrooxidación de etanol, lo cual podría indicar que podría ser útil para la electrooxidación de metanol, por lo que resultó de gran interés investigar el comportamiento electroquímico en una celda de metanol directo de dichas cuplas bimetálicas. También en esta tesis se estudió la cupla bimetálica de PtSn, de la cual sí existían antecedentes bibliográficos y se la utilizó a modo comparativo en cuanto a la respuesta electroquímica con respecto a las cuplas más originales de PtGe y PtIn.

1.8. Objetivos de la presente tesis.

Teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos ya descriptos se puede observar una falta de estudios sistemáticos sobre los métodos de preparación de electrocatalizadores y sobre nuevas cuplas bimetálicas con potencialidad para su desempeño en celdas de combustible de metanol directo. Es por ello que la tesis se basó en el estudio exhaustivo de dos diferentes métodos de preparación de catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre tres materiales carbonosos, uno de ellos un carbón muy usado como es el Carbón

Vulcan, y los otros dos son soportes más novedosos como los nanotubos de carbón de pared múltiple y el carbón mesoporoso. Con respecto a los catalizadores bimetálicos se estudiaron en la presente tesis dos cuplas muy originales, las cuales prácticamente no aparecen en la bibliografía, y con buena potencialidad, como son PtGe y PtIn. Además se estudió al PtSn como catalizador de comparación. Por consiguiente se han planteado los siguientes objetivos específicos para la presente tesis:

- ❖ Conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los tres soportes utilizados. Influencia de los tratamientos de purificación y funcionalización con diferentes ácidos sobre sus comportamientos como soportes catalíticos.

- ❖ Estudio sistemático de distintos métodos de preparación de los electrocatalizadores, ya sea por deposición-reducción en fase líquida utilizando diferentes agentes reductores (ácido fórmico, borohidruro de sodio, etilenglicol) en diferentes concentraciones, como por el método de impregnación convencional seguido de una reducción térmica con H₂. Utilización de diferentes relaciones molares M/Pt (M= Ge, In, Sn) para los catalizadores bimetálicos y su influencia en su comportamiento electroquímico. El objetivo buscado es encontrar condiciones de deposición de los elementos activos más adecuadas para la preparación de catalizadores que brinden una buena actividad electroquímica para la oxidación de metanol.

- ❖ Caracterización de los catalizadores monometálicos de Pt depositados sobre los diferentes soportes carbonosos mediante técnicas de quimisorción de hidrógeno, reacciones sondas de la fase metálica, DRX, XPS, Reducción y Desorción a Temperatura Programada, Microscopía Electrónica de Transmisión.

- ❖ Caracterización mediante las diferentes técnicas ya mencionadas de las distintas cuplas bimetálicas, PtGe, PtIn, PtSn, preparadas mediante deposición-reducción en fase líquida y por impregnación convencional.

- ❖ Análisis electroquímico de los catalizadores mono y bimetálicos en una semi-celda (stripping de CO, voltametría cíclica de metanol y cronoamperometría), tratando de

encontrar correlaciones entre el comportamiento electroquímico y las características de la fase metálica de los diferentes catalizadores.

❖ Evaluación en una celda real alimentada con metanol (en dos condiciones de temperatura y de presión de oxígeno en el cátodo), de catalizadores bimetálicos que aparenten poseer mejor performance electroquímica y su comparación con catalizadores comerciales.

1.9. Referencias.

- [1] W. R. Grove. *Phil. Mag.* 14 (1839) 127.
- [2] F. T. Bacon. *BEAMA Journal* 6 (1954) 61.
- [3] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming. *Fuel Cell- Fundamentals and applications.* *Fuel Cell* 1 (2001) 5.
- [4] *Fuel Cell Handbook 2004 (Seventh edition).* W. Virginia (Editor); Wiley, Chichester, UK; (2004).
- [5] *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications;* J. Zhang (Editor); Springer; Londres; (2008).
- [6] *Fuel Cells Technology and Applications, vol. 1 y 3.* W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Editores); Wiley, Chichester, (2003).
- [7] B. C. H. Steele, A. Heinzl. *Nature* 414 (2001) 345.
- [8] K. A. Mauritz, R. B. Moore. *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535.
- [9] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 19 (1981) 1687.
- [10] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand. *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001) 85.
- [11] S. Gottesfeld, J. Pafford. *Journal of electrochemical society* 135 (1988) 2651.
- [12] K. Kolbrecka, J. Przyluski. *Electrochemical Acta* 39 (1994) 1591.
- [13] H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila. *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3838.
- [14] S. Mukerjee, S. Srinivasan. *Fuel Cells Technology and Applications vol. 3, parte 3.* W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Editores), Wiley/VCH, Chichester, (2003).
- [15] S. Mukerjee, S. Srinivasan. *Fuel Cells Technology and Applications vol. 3, parte 6.* W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Editores), Wiley/VCH, Chichester, (2003).
- [16] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: from fundamental aspects to technology development. *Fuel Cell* 1 (2001) 133.
- [17] A. Heinzl, V. M. Barragan, J. *Power Sources* 84 (1999) 70.
- [18] S. Mukerjee, S. Srinivasan. *Fuel Cells Technology and Applications vol. 2.* W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Editores), Wiley/VCH, Chichester, (2003).
- [19] A. Hamnett. *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications.* A. Wieckowski, M. Dekker (Editores), NewYork, (1999).

- [20] L. A. Diaz, G. C. Abuin, H. Corti. *Journal of Membrane Science* 411–412 (2012) 35–44.
- [21] W. H. Lizcano Valbuena, V. A. Paganin, C. A. P. Leite, F. Galembeck, E. R. Gonzalez. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3869.
- [22] M. P. Hogarth, T. R. Ralph. *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 46.
- [23] V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 297.
- [24] A. Kuver, K. Potje-Kamloth. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 2527.
- [25] T. Iwasita. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
- [26] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich. *Langmuir* 16 (2000) 522.
- [27] A. Kuver, W. Vielstich. *Journal of Power Sources* 74 (1998) 211-218.
- [28] Conferencia M Laborde, Universidad de buenos aires, Marzo 2004.
- [29] C. Fernandez, B. Bolaños. *Energéticas del hidrógeno, Contexto, estado actual y perspectivas de futuro. Capítulo 3. Sistema de energía del hidrógeno* (2005).
- [30] D. L. Trimm, Z. I. Osan. *Catalysis Reviews* 43 (2001) 31.
- [31] D. A. Bowen, F. Lau, R. Zabransky, R. Remick, R. Slimane, S. Doong. *Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass*. Gas Technology Institute (GTI). Illinois. USA 2003.
- [32] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K-I. Kimijima, N. Iwashita. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904.
- [33] Hoogers G. *Fuel cell technology handbook*. CRC Press., ISBN 0-8493-0877-1 (2003).
- [34] T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating. *Electrochemical Society*. 144 (1997) 3845.
- [35] A. S. Aricó, V. Baglio, V. Antonucci. *Direct Methanol fuel cell*. Nova Science Publishers ISBN: 978-1-60876-865-3. New York (2012).
- [36] R. Parsons, T. Van der Noot. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 257 (1988) 9.
- [37] E. Antolini. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 1.
- [38] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec. *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [39] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 412 (2001) 169.
- [40] F.B. Su, J.H. Zeng, X.Y. Bao, Y.S. Yu, J.Y. Lee, X.S. Zhao. *Chem. Mater.* 17 (2005) 3960.
- [41] A. Stein. *Adv. Mater.* 15 (2003) 763.

- [42] J.L.Figueiedo, M.F.R.Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M Órfão. *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [43] Chen J., Chen Q., Ma Q. *Journal of colloid and interface science* 730 (2012) 32.
- [44] C. K. Poh, S. H. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Y.Lee. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 70.
- [45] M. A. Fraga, E. Jordao, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Farias, J. L. Figueiredo. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 355.
- [46] J. R. C. Salgado, R. G. Duarte, L. M. Ilharco, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraira, M. G. S. Ferreira. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 496.
- [47] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodriguez-Ramos. *Appl. Catal. A* 173 (1998) 313.
- [48] P. Ehrburger, O.P. Majahan, P.L. Walker. *J. Catal.* 43 (1976) 61.
- [49] C. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso. *Langmuir* 10 (1994) 750.
- [50] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C.S.M. Lecea, H. Yamashita, M. Anpo. *Carbon* 33 (1995) 3.
- [51] S. M. M. Ehteshami, S. H. Chan. *Electrochimica Acta* 93 (2013) 334.
- [52] K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E.S. Smotkin. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 1543.
- [53] M. Y. Lo, I. H. Liao, C. C. Huang. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 731.
- [54] O. Sahin, H. Kivrak. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 901-909.
- [55] E. Antolini. *J. Solid State Electrochem* 15 (2011) 455.
- [56] E. Antolini. Platinum alloys as anode catalyst for direct methanol fuel cell. Chapter 6 "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: From fundamentals to applications". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7. Weinheim. (2009)
- [57] L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554/555 (2003) 407.
- [58] D-H Lim, D-H Choi, W-D Lee, H-I Lee. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 484.
- [59] T. Herranz, S. García, M. V. Martínez-Huerta, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, F. Somodi, I. Borbáth, K. Majrik, A. Tompos, S. Rojas. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7109.
- [60] F. Maillard, G.Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming. *Journal of Physical Chemistry B* 109

(2005) 16230.

[61] M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen. *Electrochimica Acta* 21 (1976) 869.

[62] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg. *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1181.

[63] A. Crown, I.R. Moraes, A. Wieckowski. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 333.

[64] J. R. Ferrell Iii, M.C. Kuo, J.A. Turner, A.M. Herring. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4927.

[65] M. A. Scibioh, S. K. Kim, E. A. Cho, T. H. Lim, S. A. Hong, H. Y. Ha. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 773.

[66] A. O. Neto, R. R. Dias, M. M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinacé. *Journal of Power Sources* 166 (2007) 87.

[67] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5496.

[68] H. Nakajima, H. Kita. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 849.

[69] L. C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramirez. *Catal. Today* 46 (2005) 107.

[70] A. L. N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E.C. de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 6 (2003) 1.

[71] E. Casado-Rivera, Z. Gál, A. C. D. Angelo, C. Lind, F.J. DiSalvo, H. D. Abruña. *Electrochemistry Special* 4 (2003) 193.

[72] C. Ranjan, R. Hoffmann, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 17357.

[73] E. M. Crabb, M.K. Ravikumar. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1033.

[74] D. Chu, Z. Li, X. Yuan, J. Li, X. Wei, Y. Wan. *Electrochimica Acta* 78 (2012) 644.

CAPÍTULO 2

ACONDICIONAMIENTO DE LOS SOPORTES Y PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2. ACONDICIONAMIENTO DE LOS SOPORTES Y PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.1. Introducción.

Es importante obtener información sobre actividad y performance de los catalizadores ya que de esta forma se podrán ajustar condiciones de trabajo para lograr la mayor vida útil posible de los mismos.

Los estudios de caracterización de los catalizadores son fundamentales por las siguientes razones: i) permiten determinar propiedades de los catalizadores tanto estructurales como electrónicas (por ejemplo: alta dispersión del metal o grado de interacción metal-metal), ii) permiten controlar la eficiencia en la preparación de los catalizadores (por ej. contenido metálico). Estos puntos se complementan, ya que la información aportada por la caracterización sirve para explicar el comportamiento catalítico, lo que a su vez permite mejorar el diseño de catalizadores en cuanto al desarrollo de determinadas propiedades que lo harían más activo, selectivo o estable. Se determinaron asimismo las propiedades texturales de los soportes como también el contenido de impurezas mediante EDX, determinación de superficie específica (fisisorción de N_2 y área BET) y medidas de punto isoeléctrico.

Es necesario caracterizar la fase activa del o de los metales, en cuanto a cantidad de átomos metálicos expuestos, tamaño de partícula metálica, estructura de la partícula metálica, estado de oxidación, interacciones metal-soporte, posibilidad de formación de aleaciones y composición de la misma. Para ello se utilizaron distintas técnicas de análisis: quimisorción de H_2 , reducción a temperatura programada (RTP), desorción a temperatura programada (DTP), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX), reacciones sondas de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenación de benceno, hidrogenólisis de

ciclopentano, stripping de CO, cronoamperometría y voltametría cíclica para la reacción de oxidación de metanol (MOR), y evaluación en una celda prototipo DMFC.

A continuación se describirán en detalle las diferentes técnicas de caracterización y evaluación usadas en la presente tesis.

2.2. Técnicas de caracterización utilizadas para el soporte.

2.2.1. Análisis de impurezas de los soportes.

El análisis de impurezas de los carbones se realizó por espectroscopía EDX sobre las cenizas de los carbones, las que se obtuvieron por quemado total de los mismos en una mufla a 700 °C. El análisis de impurezas fue realizado sobre los carbones mediante fluorescencia de rayos X en un equipo Phillips PW 1480 antes y después de los tratamientos de purificación con ácidos y tratamiento térmico con H₂. La muestra se colocó sobre un portamuestra de grafito y se examinó con un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM-35C equipado con un sistema dispersivo en energía marca EDAX [1].

2.2.2. Determinación de las propiedades físicas: Fisisorción, área BET.

La técnica de fisisorción se usa ampliamente para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poros de soportes y catalizadores.

Para conocer la extensión y las limitaciones de las medidas de fisisorción, es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción y determinar su dependencia con la porosidad y otros factores. El proceso de fisisorción (o adsorción física) se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente). La fisisorción de un gas sobre la superficie de un sólido es casi siempre exotérmica y puede cubrir más de una monocapa. El fenómeno de fisisorción se debe a fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. Éstas se pueden dividir en:

*Fuerzas de dispersión, o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula.

*Fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido. Tanto uno como el otro tipo de fuerzas producen energías de atracción del orden de 1-5 kJ/mol.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, y esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante, se puede describir mediante una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

La I.U.P.A.C. ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro: microporos (los que no excedan de 2 nm de diámetro), mesoporos, (poros hasta 50 nm) y macroporos (poros con un diámetro mayor de 50 nm).

Antes de proceder a realizar la adsorción, es necesario someter las muestras a un procedimiento experimental previo con el fin de limpiar la superficie desgasificándola (eliminación de los gases que puedan tener adsorbidos). Esto se realiza mediante la combinación de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar.

Es imprescindible realizar un vacío mínimo de 10^{-4} torr para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poros. La velocidad de desorción depende en gran medida de la temperatura, a mayor temperatura, más rápidamente se desgasificará la muestra. Debe tenerse en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto del aumento de la temperatura. Por esta razón el intervalo de temperaturas de desgasado es muy variable y puede oscilar entre los 100 °C y los 400 °C.

Las isotermas de adsorción de N₂ se determinan a temperaturas de 77 K y se utilizan generalmente métodos volumétricos. El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción comienza por, previamente desgasificada la muestra, introducir una cierta

cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, dejando el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio correspondiente a cada punto. Normalmente, para determinar el volumen muerto se usa helio.

Para la determinación de áreas superficiales se usa el método B.E.T como referencia patrón. Éste se basa parcialmente en la teoría de Langmuir e implica las siguientes hipótesis:

1. La superficie es intrínsecamente homogénea.
2. La superficie tiene una serie de centros activos, los cuales pueden adsorber moléculas, donde cada molécula ocupa una posición; cuando están todos los centros ocupados no se produce la adsorción de nuevas moléculas.
3. Todos estos centros son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas.

El método B.E.T. se basa en estas teorías pero las extiende a la formación de multicapas, y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las otras capas, pero todas las siguientes capas subsiguientes presentan el mismo calor de adsorción, siendo igual al calor latente de evaporación.

Si se suman todas las cantidades adsorbidas en todas las capas, se obtiene la ecuación B.E.T., que tiene la siguiente expresión:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

donde:

V es la cantidad o volumen adsorbido en el equilibrio a la presión p .

V_m es el volumen de la monocapa.

p_0 corresponde a la presión de saturación del gas.

c es una constante que viene dada por la expresión:

$$c = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{RT} \quad (2.2)$$

donde:

H_1 es el calor de adsorción de la monocapa.

H_2 es el calor latente de vaporización del adsorbato.

La ecuación BET presenta una relación lineal entre los factores

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} \text{ y } \frac{p}{p_0} \quad (2.3)$$

Normalmente el intervalo de linealidad de la isoterma de B.E.T. se cumple para valores entre 0.05 y 0.30 de p/p_0 . Si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato (a_m), el área se puede calcular a partir de n_m , según la expresión siguiente:

$$A_{\text{BET}} = n_m N_A a_m \quad (2.4)$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Emmett y Brunauer supusieron dos premisas: el valor de a_m para el nitrógeno es de 0.162 nm^2 , y que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida [2].

Para la determinación de superficie específica y volumen de poros se utilizó el equipo Accusorb, Modelo 2100E de Micromeritics. Para el desgasado de la muestra se hizo un tratamiento a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ con manta calefactora durante 2 h, y presión final 10^{-4} mmHg con sistema de bomba mecánica y difusora. El volumen muerto se determinó con He 5.0 (AGA 99.999%) a la temperatura del N_2 líquido (77 K). Se usó la isoterma de adsorción de N_2 (AGA 99.995%) a la temperatura del N_2 líquido (77 K). La pesada de la muestra se hizo en atmósfera de He (AGA 99.999%) a temperatura ambiente.

2.2.3. Determinación del punto isoeléctrico.

Los materiales carbonosos son un tipo especial de materiales anfóteros debido a que presentan una determinada distribución de grupos superficiales de distinta naturaleza que contienen oxígeno. En soluciones acuosas coexisten sitios superficiales con carga positiva y negativa, según el pH del medio. Sin embargo, los sitios en los que se originan cargas positivas no son los mismos en que aparecen cargas negativas y viceversa.

En contacto con agua, las superficies de los óxidos se cubren con grupos hidroxilo que pueden representarse en forma esquemática como S-OH donde S puede ser Al, Si, Ti, Fe, etc. Algunos de estos grupos pueden comportarse como ácidos de Brönsted, mientras que otros grupos hidroxilos pueden comportarse como bases de Brönsted, dando las siguientes reacciones:



La carga superficial resultante que surge del exceso de un tipo de sitio cargado sobre el otro, es función del pH de la solución. Hay un valor de pH para el cual la partícula no tiene carga neta (pH=PIE) (punto isoeléctrico, PIE). Este valor es característico del óxido o del material carbonoso y se llama punto de carga cero (P.C.C.) o punto isoeléctrico del soporte. Cuando las partículas del soporte se suspenden en solución acuosa con pH > PIE, las partículas adquieren carga negativa y adsorben cationes [3].

En forma inversa, a pH < PIE, se favorece la adsorción de aniones, tal como se esquematiza en la Figura 2.1. Hay que remarcar que el conocimiento del punto isoeléctrico (PIE), característico de cada material, es importante para seleccionar las condiciones de impregnación, es decir el pH de la solución impregnante y el tipo de precursor del metal, aniónico o catiónico, a utilizar [4].

pH estabilizados, para cada mL de solución titulante agregada. Con esto se obtuvo una curva de volumen agregado vs pH.

2.3. El carbón como soporte de los catalizadores.

Para el desarrollo de esta tesis, se utilizaron tres soportes carbonosos: carbón Vulcan XC-72 (VC), nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNTs) (NT) y carbón mesoporoso (MC). En la Tabla 2.1 se detallan las impurezas de los soportes.

Tabla 2.1. Impurezas de los soportes carbonosos utilizados.

Soporte	Impurezas
Vulcan XC-72	Al, Si, Ca, Mg, K, Zn y S: despreciable
Nanotubos de Carbón	Fe: 2%; Al: 1.5%; Si, S y Ca: trazas
Carbón Mesoporoso	Cl: 0.3%; S: despreciable

El carbón Vulcan XC-72 (Cabot Corp) tiene una superficie específica (S_{BET}) de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poro de $0.31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño medio de partícula de 40 nm. Los nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNTs de SUNANO; pureza > 90%, diámetro 10-30 nm, longitud 10 μm) tienen las siguientes propiedades texturales: $S_{\text{BET}} = 211 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, vol. poro = $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. El carbón mesoporoso fue sintetizado y provisto por el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina (CNEA), posee una $S_{\text{BET}} = 476 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un vol. poro = $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de poro de este último material carbonizado a 1000 °C se muestra en la Figura 2.2. El volumen total de poros ($p/p^\circ = 0.986$) es $0.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y el volumen de microporos es $0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. En la distribución del tamaño de poro de la Figura 2.1 se puede observar un máximo alrededor de los 9 nm. La micro (<2 nm) y meso-porosidad (entre 2 y 50 nm) es atribuída a la estructura del carbón, la cual consiste

en grupos (cluster) de esferas porosas uniformes en una matriz bastante regular. Por lo tanto, el material obtenido tiene una estructura de poro jerárquica (micro- y mesoporosidad) [5-6]. Las técnicas para determinar impurezas, superficie específica y volumen de poro se detallarán a continuación.

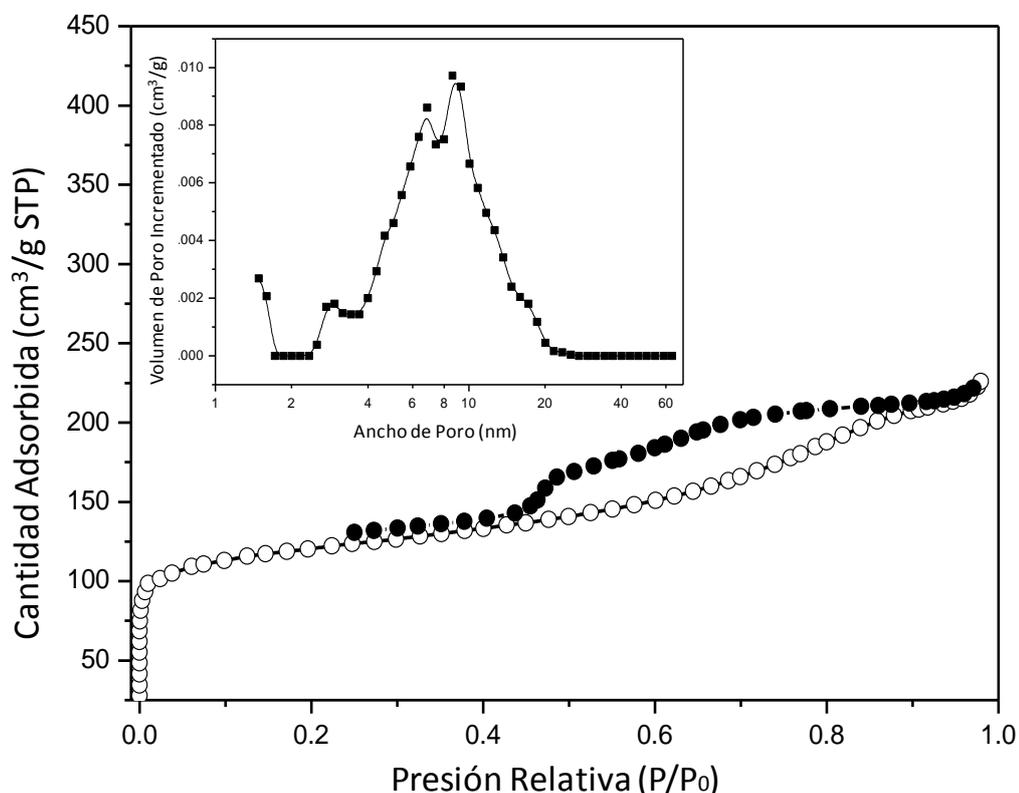


Figura 2.2. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro (DFT).

2.3.1. Acondicionamiento de los soportes.

Dado el contenido de las impurezas de los nanotubos de carbón, se planteó la necesidad de realizar un tratamiento de purificación para eliminar dichas impurezas inorgánicas. La purificación se realizó mediante tratamientos sucesivos con soluciones acuosas al 10 %p/p de HCl, HNO₃ y HF a temperatura ambiente durante 48 horas sin agitación. La relación entre el volumen de cada solución ácida y el peso de carbón fue de 30 mL g⁻¹. Luego de los tratamientos con HCl y HNO₃, el carbón se lavó con agua deionizada

hasta obtener un pH final de 4. Luego del tratamiento con HF, el carbón se lavó con agua deionizada hasta pH del agua y se secó a 120 °C durante 24 horas.

Los nanotubos tratados químicamente con ácidos se sometieron a un tratamiento térmico con 5 mL min⁻¹ g⁻¹ de hidrógeno a 850 °C durante 4 h a fin de eliminar las trazas de componentes sulfurados que tienen un efecto envenenante de la función metálica [7-8].

Para el desarrollo de la tesis, se trabajó con los soportes de dos maneras, por un lado los NT se utilizaron luego de la purificación con ácidos y tratamiento térmico con H₂, y por otro lado los VC y MC se utilizaron sin el tratamiento de purificación dado que no contenían impurezas significativas. Con el fin de contar con muestras de distinta química superficial, se sometió a los soportes (VC y MC sin purificar y NT posterior a la purificación) a tratamientos de funcionalización (creación de grupos superficiales oxigenados) que pueden afectar la deposición y características de la fase metálica que se va a depositar. Dichos tratamientos de funcionalización fueron:

a) **Funcionalización con ácido cítrico.** Se pesaron 10 g de carbón, los cuales fueron mezclados con 10 g de ácido cítrico (Sigma Aldrich, ACS reagent 99-102%) y 100 mL de agua destilada deionizada, con la asistencia de una vibración ultrasónica durante 15 min, y luego se evaporó hasta formar una pasta. Se secó en estufa a 100 °C durante 24 h, para eliminar completamente el agua remanente. Luego se calcinó la muestra a 300 °C por 30 min con pasaje constante de nitrógeno, sin post-lavado y filtrado, ya que la descomposición térmica del ácido cítrico es a 175 °C, según consta en el artículo de Poh et al. [9].

b) **Funcionalización con HNO₃.** Se funcionalizaron los soportes con ácido nítrico concentrado (65%) durante 8 h (ésto se realizó en un balón con condensador, hasta la temperatura de ebullición donde la misma se mantuvo en 94-96 °C aproximadamente). En todos los procedimientos oxidativos se utilizó una relación de 30 mL de solución/g de carbón. Luego del tratamiento, el soporte fue separado mediante filtración y finalmente fue lavado con agua destilada deionizada hasta pH del agua. Finalmente se secó en estufa a 110 °C durante una noche [10].

Por lo tanto, los soportes acondicionados y preparados para luego formular los catalizadores son los que se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Soportes utilizados para la preparación de los catalizadores, nomenclatura de identificación.

Soporte	Nomenclatura utilizada
Carbón Vulcan	VC
VC func. ác. cítrico 1%	VC-ác. cítrico
VC func. HNO₃ 65%	VC-HNO ₃
Nanotubos de carbón purificados	NT
NT func. ác. cítrico 1%	NT-ác. cítrico
NT func. HNO₃ 65%	NT-HNO ₃
Carbón Mesoporoso	MC
MC func. ác. cítrico 1%	MC-ác. cítrico
MC func. HNO₃ 65%	MC-HNO ₃

De ahora en adelante, cuando se mencionen los nanotubos de carbón de pared múltiple se debe saber que se trata de un soporte purificado, no así el VC y MC los cuales fueron usados sin purificación previa.

2.4. Método de preparación de los catalizadores.

Para la preparación de los catalizadores, tanto mono- como bimetalicos se utilizaron diferentes métodos de preparación:

- Impregnación convencional (IC), seguida de una reducción térmica con H₂ a 230 °C.
- Deposición-reducción en fase líquida utilizando ácido fórmico (HCOOH) (**RF**), borohidruro de sodio (NaBH₄) (**RB**) y etilenglicol (**RE**) como agentes reductores en diferentes concentraciones molares.

Los precursores y concentraciones aproximadas utilizados para el desarrollo de la tesis fueron ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) (Tetrahedron, A.C.S. Reagent) (30 g Pt/L), tetracloruro de Germanio GeCl_4 (Sigma Aldrich) (3 g Ge/L), nitrato de Indio $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar 99.99%) (6 g In/L) y cloruro estannoso SnCl_2 (Carlo Erba) (15 g Sn/L).

2.4.1. Impregnación convencional (IC): catalizadores Pt/C (C: carbón).

La impregnación utiliza soluciones acuosas del precursor de Pt (H_2PtCl_6) y se lleva a cabo en la interfase sólido-líquido. Consiste en mojar el soporte con una solución de la sal metálica y luego secarlo y reducir la sal a metal o llevarlo a su estado activo. Cuando un soporte se coloca en una solución que contiene un precursor del componente activo, pueden ocurrir varios fenómenos como intercambio iónico, disolución del soporte y formación de compuestos superficiales. La existencia de una fuerte interacción precursor metálico-soporte depende de la naturaleza del precursor, del medio en que éste se encuentra y de las características superficiales del soporte.

El método de impregnación es un método clásico en donde el soporte se impregna con el precursor del metal y luego se realiza una reducción en atmósfera de hidrógeno a temperatura. El soporte de carbono se adicionó a una solución de H_2PtCl_6 con agitación (500 rpm), con una relación de volumen de solución a masa de soporte de 30 mL g^{-1} , usando una concentración tal como para obtener 17 %p/p Pt/C. La agitación se mantuvo por 6 h a temperatura ambiente y luego se evaporó la suspensión a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo la agitación, para asegurar la completa y homogénea deposición del ácido cloroplatínico sobre el soporte de carbonoso [11]. Lo que se obtiene es una deposición por saturación del precursor de Pt sobre el soporte, que de otra manera no se lograría debido a la alta carga de Pt (17 %p/p) que está muy por encima de la adsorción de equilibrio de ácido cloroplatínico sobre el carbón. Cuando la suspensión alcanzó una consistencia de “barro” por la evaporación del solvente, se detuvo la agitación, y el secado se finalizó en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. La reducción del platino se llevó a cabo en un reactor a baja temperatura ($230 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 2 horas bajo flujo

de hidrógeno. La temperatura de reducción seleccionada en 230 °C corresponde al pico de reducción del Pt que sale luego de realizar un RTP (ver Figura 3.10, Capítulo 3)

De esta manera se prepararon los catalizadores mono y bimetálicos. La particularidad en la preparación de los bimetálicos es que se realiza una co-impregnación del carbón con los precursores de los otros metales, es decir PtGe, PtIn o PtSn. La carga de Pt para todos los catalizadores se mantuvo en 17 %, y se varió la carga del segundo metal.

La nomenclatura aquí utilizada será por ejemplo para los catalizadores monometálicos: Pt/VC. IC significa que se preparó un catalizador de Pt al 17% sobre carbón Vulcan (VC), mediante el método de impregnación convencional (IC), y para los catalizadores bimetálicos: PtGe/VC.IC significa que se preparó un catalizador con Pt al 17 % y Ge (se agregara la relación molar utilizada) sobre carbón Vulcan (VC), mediante el método de impregnación convencional (IC).

2.4.2. Método de reducción en fase líquida utilizando ácido fórmico (RF) como agente reductor: Catalizadores Pt/C.

Este método utiliza ácido fórmico como agente reductor. Los catalizadores de Pt/C fueron preparados usando diferentes concentraciones de ácido fórmico (HCOOH): 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M, con el objetivo de encontrar la concentración adecuada que logre el menor tamaño de partícula metálica y la mayor reducibilidad del metal (Pt).

En la preparación de los catalizadores de Pt/C mediante el método de deposición-reducción con ácido fórmico, se siguió la siguiente metodología para lograr la deposición de un 17% Pt sobre el carbón (los volúmenes que aparecen en el desarrollo de la técnica fueron calculados para una concentración de H_2PtCl_6 de 30 gPt/L).

1. Se preparó una suspensión de carbón y ácido fórmico (1 gC y 50 mL de HCOOH con la concentración deseada), y luego se sonicó durante 15 min.

2. Luego se agitó a 300 rpm con calefacción a baño maría a 50-60 °C durante 30 min.

3. Se realizó el primer agregado de ácido cloroplatínico (2 mL).

4. Luego de una hora de este agregado se adicionó 10 mL de ácido fórmico, de la concentración en estudio.

5. Después de 1 h se realizó el test de reducción. El mismo consistió en extraer una pequeña porción (1 mL) de muestra y colocarla en un tubo de ensayo, agregarle una pequeña porción de agua destilada (3 mL) y luego unas gotas de KI, mezclar suavemente y usando indicador de almidón (5 gotas) ver la coloración que se presentaba: Incoloro: indica platino reducido (Pt^0), coloreado: indica platino oxidado.

6. Si el ensayo anterior daba incoloro, se agregaban 2 mL más de H_2PtCl_6 . Luego de 2 h se realizaba nuevamente el test de reducción.

7. Si el punto 5 daba coloreado, se debía agregar una porción de HCOOH para favorecer la reducción del metal.

8. Si el punto 6, daba finalmente incoloro se agregaba la última porción de H_2PtCl_6 (1.94 ml). Transcurridas las 2 h se realizó el test de reducción y se evaluó si es necesario más agregado de HCOOH.

9. Finalizado el procedimiento de deposición-reducción, se dejó enfriar, se filtró con filtro de 0.45 μm de nitrato de celulosa, y se enjuagó con agua destilada y deionizada para eliminar los restos de cloro del catalizador. Se secó en estufa de vacío a 70 °C durante 3 h.

Tener en cuenta que si el test de reducción da coloreada la solución, se debe agregar más ácido fórmico debido a que la porción agregada al comienzo no alcanza a reducir el platino presente.

Para el test de reducibilidad se preparó una solución de KI (2 g/12.5 mL H_2O) y otra de almidón (0.25 g/25 mL H_2O), para lo cual se hizo una pasta con 1 g de almidón y una

pequeña cantidad de agua, se agregó 100 mL de agua en ebullición agitando y se hirvió durante 1 min, agitando. Se dejó enfriar para su posterior uso [12].

2.4.3. Método de reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio (RB) como agente reductor. Catalizadores Pt/C.

En este trabajo de tesis se utilizó también el borohidruro de sodio, NaBH_4 , como agente reductor, en diferentes concentraciones 0.2, 0.4 y 0.6 M, con la misma finalidad que el ácido fórmico, es decir encontrar la concentración adecuada que genere mayor reducibilidad y menor tamaño de partículas metálicas. Así se prepararon electrocatalizadores mono- y bimetálicos [13].

Los precursores de metales se redujeron con una solución de borohidruro de sodio, la cual se agregó en forma lenta al precursor bajo agitación magnética. La reducción se llevó a cabo a una temperatura de 50-60 °C. El catalizador se enjuagó, filtró y se dejó en estufa de vacío durante 3 horas a 70 °C.

Cuando se prepararon los catalizadores bimetálicos, se mezclaron previamente los dos metales y se los agregó a la suspensión carbonosa.

Al agregar la solución básica del reductor en etapas, la síntesis comienza a un pH fuertemente ácido y termina a un pH básico con el último agregado de borohidruro. A continuación se describe el procedimiento utilizando NaBH_4 0.4 M como agente reductor.

1. Se preparó una solución de ácido cloroplátinico de alta concentración aproximadamente 30 g Pt/L.

2. Preparación de 100 mL de NaBH_4 0.4 M en 1M de NaOH: se preparó una solución de 0.4 M de NaBH_4 a partir de polvo de borohidruro de sodio (Merck), agregando el mismo a una solución acuosa de NaOH 1M. Para ello se agregó 4 g de NaOH en 100 mL de agua destilada. Luego se adicionaron 1.5 g de NaBH_4 .

3. Se pesó 1 g del soporte carbonoso sobre el que se quiere depositar el metal. Las partículas de carbón deben estar completamente mojadas para maximizar la impregnación del precursor metálico. Por ejemplo, el carbón Vulcan tiene una alta área específica, y para poder mojar bien las partículas fue necesario un solvente con baja tensión superficial, por esta razón se agregaron 10 mL de etanol absoluto al recipiente que contenía el carbón. Luego se adicionaron 50 mL de agua destilada, y se colocó la suspensión en una plancha calefactora a 40 °C con agitación magnética.

4. Adición del precursor metálico: se adicionaron 5.94 mL de H_2PtCl_6 gota a gota a la suspensión en agitación. La suspensión se dejó durante 30 min a 40 °C bajo agitación para permitir la impregnación del precursor sobre el soporte de carbón y homogeneizar la temperatura.

5. Agregado del agente reductor: se agregaron 6.4 mL de 0.4 M de NaBH_4 gota a gota en cuatro etapas, 1.6 mL por etapa, cada 30 min.

6. El catalizador fue finalmente filtrado, enjuagado con agua destilada y se lo llevó a sequedad en estufa de vacío durante 3 h a 70 °C.

2.4.4. Método de reducción en fase líquida utilizando etilenglicol (RE) como agente reductor.

La utilización de etilenglicol como agente reductor proporciona un adecuado control en el tamaño de partícula metálica y a su vez garantiza una buena dispersión del metal sobre la superficie del soporte, como así también una destacable reducibilidad del metal [14].

Mediante este método se prepararon sólo catalizadores bimetálicos PtGe, PtIn, y PtSn, manteniendo la carga de Pt al 17% y variando la del segundo metal. Se utilizó una solución de etilenglicol (Merck)-agua destilada (2:1). Se puso a sonicar durante 20 min el carbón con la solución de etilenglicol-agua (se utiliza una relación de 100 mL solución/g C) en un balón de 500 mL, provisto de una termocupla para controlar la temperatura.

Seguidamente se agregó la sal de platino junto con el precursor metálico del otro metal (Ge, In ó Sn) previamente mezclados en un vaso de precipitado, a la muestra sonicada. Se colocó sobre la manta calefactora y se comenzó lentamente con el calentamiento. Una vez que se llegó a la temperatura de reflujo se lo mantuvo durante 2 h ($T_{\text{ebullición}} 117\text{ }^{\circ}\text{C}$). Transcurridas las 2 h se dejó enfriar, se filtró y se lavó con abundante agua destilada para eliminar trazas de etilenglicol y cloro. Se seca en estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h.

Tener en cuenta que la nomenclatura utilizada para la reducción en fase líquida será similar a la empleada en IC, sólo que cambiara IC por RF, RB o RE según el agente reductor utilizado.

2.5. Caracterización de los catalizadores.

2.5.1. Quimisorción de hidrógeno.

La adsorción de moléculas de gas o vapor sobre la superficie de un sólido es un fenómeno conocido, se debe diferenciar la adsorción física que involucra fuerzas débiles de atracción (como por ejemplo fuerzas de Van der Waals), que se da en casi todos los sólidos a bajas temperaturas, que es no selectiva e involucra la formación de multicapas, de la adsorción química, que implica fuerzas de interacción elevadas, similares a las de un enlace químico, que es selectiva y ocurre generalmente a altas temperaturas e involucra monocapas. La quimisorción se ha usado extensamente para medir el número de átomos metálicos superficiales y el tamaño promedio de las partículas metálicas [15].

En el presente trabajo de tesis se utilizó la quimisorción de hidrógeno para obtener las medidas de dispersión o de capacidad quimisoritiva. La quimisorción se llevó a cabo con hidrógeno a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un sistema volumétrico. El procedimiento general consiste en las siguientes etapas:

1. Desgasado de la muestra durante 1 h a temperatura ambiente en alto vacío (aproximadamente 10^{-5} torr).

2. Se realiza una reducción con pasaje de hidrógeno a 230 °C durante 2 h para el caso de los catalizadores impregnados convencionalmente en donde el Pt no se encuentra reducido. Para el caso de los catalizadores preparados por reducción en fase líquida este paso se elimina dado que el Pt ya se encuentra en estado metálico.

3. Se desgasifica durante 1 h a 230 °C en vacío (10^{-5} torr).

4. Se enfría hasta temperatura ambiente (25 °C) en vacío.

5. Se realiza un dosaje de hidrógeno a temperatura ambiente (hidrógeno total).

6. Se desgasifica a temperatura ambiente (se elimina el hidrógeno reversible).

7. Se realiza un nuevo dosaje de hidrógeno a temperatura ambiente (hidrógeno reversible).

Las isotermas de adsorción son lineales en el rango de presiones utilizadas (50-250 torr) y la monocapa de hidrógeno quimisorbido se calcula por extrapolación de la isoterma a presión cero.

Este procedimiento completo se aplica a los catalizadores preparados por el método de impregnación convencional. Cuando los catalizadores son preparados mediante el método de reducción en fase líquida, se realiza el punto 1- y luego del punto 5- en adelante.

2.5.2. Ensayos a temperatura programada.

Las técnicas de análisis que utilizan cambios programados de temperatura permiten conocer la fuerza y el número de sitios oxidados en el rango de las condiciones de reacción. Las técnicas más comunes son la reducción a temperatura programada (RTP) y la desorción a temperatura programada (DTP). Estos análisis implican el monitoreo de reacciones sobre catalizadores sólidos con diferentes gases, H₂ en el caso de RTP y un gas inerte en el caso de DTP, bajo varias condiciones de programación de temperatura.

2.5.2.1. Reducción a temperatura programada (RTP).

La reducción a temperatura programada (RTP) es una técnica que permite seguir el perfil de consumo de hidrógeno de un material que es reducido por una mezcla de gas hidrógeno con un inerte y sometido a un aumento de temperatura programado. La mezcla reductora circula por una de las ramas de una celda de conductividad térmica (rama de referencia), y luego lo hace a través de la muestra, que sufre un calentamiento programado, pasando después por la otra rama de la celda. Si la muestra consume o produce hidrógeno se producirán cambios en la concentración de la mezcla reductora alimentada, y en consecuencia habrá diferencia entre las conductividades térmicas de las corrientes gaseosas que circulan por ambas ramas de la celda. Estas diferencias se traducen en señales que se registran en función de la temperatura determinando el perfil de la reducción. Este perfil constará de un conjunto de picos a distintas temperaturas, cada uno correspondiente a la reducción de una determinada especie [16]. El área de integración bajo cada pico es una medida que puede relacionarse con la cantidad relativa de cada especie presente. Es una técnica muy sensible, ya que permite detectar consumos de hidrógeno del orden de 1 μmol , lo que la hace muy apta para trabajar con catalizadores de baja carga metálica y alta dispersión.

Los perfiles de reducción de temperatura programada pueden dar información acerca del grado de reducibilidad de las diferentes especies presentes en el catalizador. Para el caso de los sistemas bimetálicos o multimetálicos a través de la información obtenida en los ensayos de RTP se pueden inferir efectos tales como la correducción de metales, el probable efecto catalítico de un metal sobre la reducción del otro y la posible presencia de nuevas especies metálicas (aleaciones y/o formación de compuestos intermetálicos, como así también la presencia de especies metálicas separadas) [17-18].

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron en un equipo que consta, como se mencionó en el punto anterior, de un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a una estación de adquisición de datos. El detector tiene dos ramas, una de referencia y la otra de medición. Por ambas circula una mezcla de H_2/N_2 . La muestra

se coloca en un reactor de cuarzo, el cual se introduce en un horno eléctrico, que es manejado por un programador-controlador de temperatura, el cual realiza una rampa de calentamiento programada. A medida que circula la mezcla reductora y la mezcla se calienta, el cambio en la conductividad térmica de la mezcla se detecta con el TCD y se registra como una señal eléctrica. Durante la reducción de las muestras se genera agua, de allí que el gas que sale del reactor deba pasar por una trampa fría (para eliminar agua) antes de ingresar al detector de conductividad térmica.

Se utilizaron 100 mg de muestra que se calentaron a $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que una mezcla gaseosa de H_2 (5 %v/v)/ N_2 fluía a través del reactor (60 ml/min).

2.5.2.2. Desorción a Temperatura Programada (DTP).

La técnica de desorción a temperatura programada (DTP) es muy utilizada para determinar la química superficial de los soportes carbonosos y de catalizadores. Mediante esta técnica se puede observar una liberación de CO_2 a bajas temperaturas que puede ser atribuida a la descomposición térmica de los grupos ácidos fuertes (carboxílicos y sus derivados, tales como lactonas y anhídridos). Asimismo, en el DTP se puede observar la desorción de CO a altas temperaturas, esto proviene de la descomposición de los grupos ácidos débiles (quinonas, hidroquinonas y fenoles).

Esta técnica se aplica al estudio de una muestra que previamente se equilibra con un adsorbato bajo condiciones bien definidas. El aumento de energía térmica vence las energías de adsorción de las especies previamente adsorbidas y de este modo permite su desorción. A medida que las moléculas se desorben de la superficie son arrastradas por un gas carrier hasta un detector de conductividad térmica (TCD). Cabe remarcar que el TCD sólo brinda una cuantificación de las especies desorbidas, sin discriminar su naturaleza.

Los experimentos de desorción a temperatura programada se llevaron a cabo en un aparato que consistía de un reactor de flujo acoplado a un (TCD). Se utilizaron 100 mg de

muestra que se calentaron desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una programación de *temperatura* (6 °C/min) en flujo de helio (60 mL/min).

2.5.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite determinar la estructura interna de los distintos materiales, inclusive biológicos. Los materiales para TEM deben prepararse especialmente para transmitir los electrones a través de la muestra. En un microscopio electrónico de transmisión se irradia la muestra con un haz de electrones. Este haz pasa por una serie de colimadores que lo concentran. Luego una lente, capta los electrones y forma una primera imagen que es aumentada por una serie de lentes proyectoras para finalmente hacerla visible en una pantalla fluorescente, que puede ser fotografiada.

Se empleó un equipo JEOL 100CX con una resolución nominal de 6 Å, operó con un voltaje de aceleración de 100KV y rangos de amplificación de 80000x y 100000x (perteneciente al Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca). La muestra se coloca sobre una rejilla de cobre y se la dispersa en un solvente inerte como etanol con ayuda de ultrasonido. Finalmente se depositaron unas gotas de esta suspensión sobre la rejilla y se dejó secar para luego observarla con el microscopio.

Para determinar el tamaño se midieron aproximadamente 100 partículas en las micrografías TEM. La media aritmética (d_{in}), el promedio volumen área (d_{VA}) y el promedio volumen peso (d_{vw}) [19] fueron calculados con las siguientes fórmulas:

$$d_{in} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{media aritmética} \quad (2.7)$$

$$d_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{promedio volumen-área} \quad (2.8)$$

$$d_{vw} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{promedio volumen-peso} \quad (2.9)$$

Luego con los valores obtenidos de los recuentos se realizaron histogramas, donde se representan las frecuencias en que aparecen determinados valores de tamaños de partículas.

2.5.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La caracterización superficial de materiales carbonosos es importante para comprender mejor las interacciones entre los metales nobles y los soportes durante el proceso de impregnación, y contribuye a mejorar y controlar las técnicas de preparación de los catalizadores.

Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico. Al incidir los fotones sobre una muestra, tiene lugar el siguiente proceso:



donde el electrón es expelido desde la muestra con una cierta energía cinética E'_k . Según la energía del fotón incidente ($h\nu$), la emisión de los fotoelectrones puede tener lugar en la banda de valencia o en los niveles cercanos al núcleo. Cualquier nivel electrónico de cualquier átomo presente en la porción de muestra analizada por esta técnica contribuirá al flujo de fotoelectrones expelidos, a condición de que la energía del fotón $h\nu$ sea suficiente para arrancar el electrón del nivel considerado, y que el átomo tenga electrones internos. La primera condición está involucrada en la ecuación de la espectroscopía fotoelectrónica, y la segunda implica que cualquier átomo, excepto hidrógeno y helio, es detectable por medio de sus niveles electrónicos cercanos al núcleo y que cualquier banda de valencia es visible por XPS. La energía cinética del fotón expelido puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno (Figura 2.3). Como la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico [20-22].

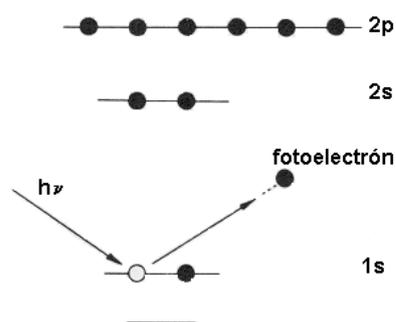


Figura 2.3. Esquema del proceso de emisión fotoelectrónica.

Con esta técnica se puede realizar un análisis atómico cualitativo y cuantitativo de la superficie muy exacto (la intensidad de la señal observada es función del número de átomos presentes en la muestra), y como, además, las secciones transversales de fotoionización a nivel del núcleo están bien determinadas, la composición atómica puede realizarse con bastante exactitud. La sensibilidad absoluta es de 0.5-5% de una monocapa según el material y los parámetros experimentales.

La técnica de XPS brinda buena información de los estados de oxidación y transferencia de carga de los elementos involucrados en el catalizador y, además, provee información importante acerca de otros fenómenos tales como el enriquecimiento superficial en aleaciones bimetálicas.

Los elementos básicos necesarios para realizar un experimento con XPS son una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, el sistema de tipo de detección y de control todo dentro de un sistema de vacío (Figura 2.4).

Las fuentes de fotones más comunes utilizan radiación MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) o radiación AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV), aunque actualmente se está tendiendo a utilizar radiación de sincrotrones de alto flujo de fotones. Los requerimientos más importantes de las fuentes son una alta intensidad y una banda estrecha de energía. Además, se requiere una señal visible para la línea de base usada.

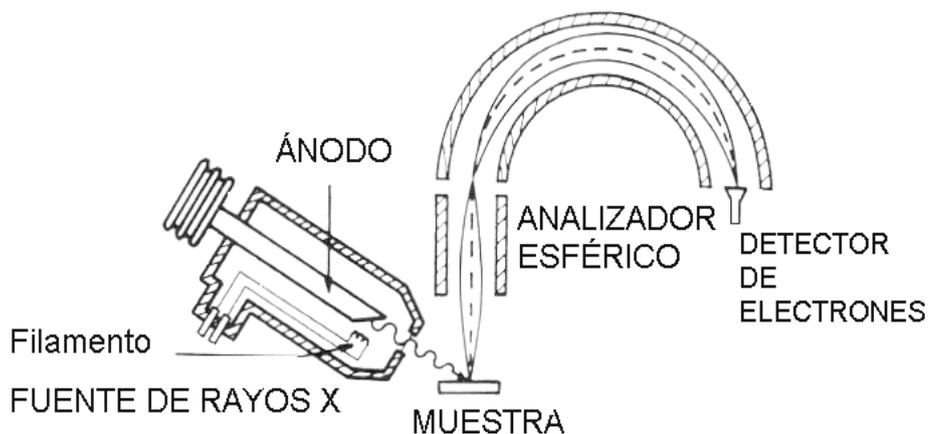


Figura 2.4. Esquema del analizador del XPS.

Una vez que los electrones dejan el átomo y están en el vacío, son recolectados por el analizador de electrones. Luego se determina la energía de enlace, “binding energy” (BE), que tenían antes de dejar el átomo y se cuentan estos electrones en función de su “binding energy” para obtener un espectro como el que muestra la Figura 2.2 correspondiente a una muestra con carbono y flúor.

El análisis se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Las muestras analizadas por XPS correspondientes a esta tesis fueron tratadas de la siguiente manera. A las muestras reducidas en fase líquida, se les realizó una evacuación en vacío a 100 °C (± 10 °C) durante 10 min en la cámara de pretratamiento, luego se la sometió a evacuación 2 h en ultra alto vacío previo a la lectura. A las muestras impregnadas convencionalmente (previamente se les había realizado una reducción en H₂ a 230 °C) se les realizó una leve reducción con mezcla H₂ (5%)/Ar a 230 °C durante 10 min para asegurar la reducción y luego fueron evacuadas durante dos horas en ultra alto vacío previo a las lecturas.

2.5.5. Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de un metal duro. Los tubos de rayos X actuales tienen un vacío permanente (10^{-6} mm Hg); los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo de Cu mediante una diferencia de potencial de unos 20-100 kV entre cátodo y ánodo [23].

Se demostró que los rayos difractados por los cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo la distancia interplanar del ángulo de difracción para una longitud de onda dada. La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente responde a la ecuación de Bragg según:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (2.11)$$

donde:

n tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d es el espacio interplanar.

θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada.

Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, sólo en casos muy aislados una muestra sólida es monocristalina. Normalmente la muestra será policristalina, es decir, se compone de multitud de diminutos cristales y estos cristales pueden tener orientaciones completamente al azar.

Uno de los dispositivos experimentales más utilizados en el método del polvo cristalino es el difractómetro de polvo. En este instrumento, un contador electrónico puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X (2θ : 0-180°). La muestra es

normalmente plana y es iluminada por un haz de rayos X divergente, que permite que la reflexión del haz se lleve a cabo por una cantidad de materia más importante, lo cual produce haces reflejados más intensos y más fáciles de detectar. Para que el haz reflejado sea focalizado de nuevo a la ventana de entrada del contador, es necesario que el portamuestra bisecte el ángulo que forma el haz incidente con el eje del contador. Mecánicamente el aparato funciona de forma tal que cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira un ángulo 2θ .

Entre las informaciones básicas que se pueden obtener de los datos de difracción se destacan los siguientes:

- ❖ El espaciado interplanar.
- ❖ Los índices de Miller de las reflexiones.
- ❖ Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- ❖ La intensidad de las reflexiones.
- ❖ La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- ❖ El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- ❖ La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales. La difracción de los rayos X se usa como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es más fácil si los constituyentes de las mezclas son conocidos.

En el diagrama de polvo de una mezcla de diversos compuestos cristalinos, las intensidades relativas de los diagramas superpuestos son proporcionales a las concentraciones de estos compuestos en la mezcla. Esto que en principio parece simple, es

en la práctica, un poco más complicado, ya que influyen en la intensidad de las reflexiones otros efectos como los de adsorción, el tamaño de grano de la muestra, la homogeneidad de la misma, etc. De todas maneras, la difracción de rayos X es la única técnica de análisis cuantitativo de fases cristalinas.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, se puede suponer que la amplitud de las líneas de difracción se deben exclusivamente a la medida del cristal, juntamente a la amplitud debida al instrumento. El diámetro de la partícula cristalina, d_p , se puede determinar por la ecuación de Scherrer [24] según:

$$d_p = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.12)$$

donde:

λ es la longitud de onda de la radiación X

k es la constante de Scherrer que adopta valores dentro del rango 0,84 y 0,89, dependiendo de la forma del cristal

B es la amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula y definida como: $B^2 = \beta^2 - b^2$, donde:

β es la amplitud experimental

b es la amplitud debida al instrumento, determinada por calibración.

Los catalizadores soportados sobre carbones se analizaron en un Difractómetro de Rayos X (DRX) marca Shimadzu utilizando un tubo de Rayos-X con radiación de $\text{Cu K}\alpha$, voltaje: 30 kV, corriente: 30 mA, aperturas de divergencia y de dispersión: 2 grados. Escaneo: modo continuo.

Las muestras secas fueron previamente molidas y colocadas en el portamuestras dando lugar al análisis detectando los ángulos de difracción para valores de 2θ dentro del rango de 10 y 100°. Las líneas de difracción se compararon con los patrones JCPDS para

identificar los compuestos analizados. Se calcularon los tamaños de partículas de los cristales metálicos utilizando la ecuación de Scherrer.

2.5.6. Reacciones test de la fase metálica: deshidrogenación de ciclohexano (CH) e hidrogenación de benceno (Bz).

El mecanismo de la deshidrogenación de ciclohexano involucra su adsorción sobre el componente metálico activo y la posterior eliminación de seis átomos de hidrógeno. Las etapas de la deshidrogenación que se muestran en la Figura 2.5 son las mismas que para la hidrogenación de benceno, a saber [25]:

- ❖ Pérdida de un átomo de hidrógeno y unión en la posición alfa (α) del ciclohexano al Pt.
- ❖ Desprendimiento de otro átomo de hidrógeno produciéndose una unión α - β con el Pt, que da lugar a un enlace π alqueno-banda d del Pt.
- ❖ Por sucesivas pérdidas de átomos de hidrógeno se llega al benceno adsorbido.
- ❖ Desorción del benceno. No se observan alquenos ni dialquenos intermedios, debido a la gran velocidad de la deshidrogenación.

Se ha propuesto otro mecanismo en una sola etapa en la cual la reacción se produce con la eliminación simultánea de los seis átomos de hidrógeno [26].

La deshidrogenación de ciclohexano es considerada una reacción no demandante [27] y por ello la actividad deshidrogenante puede correlacionarse con la fracción del metal expuesto. Asimismo puede brindar información acerca de modificaciones de la fase metálica en catalizadores bimetálicos. En efecto, el agregado de un segundo metal no activo a uno activo puede modificar no sólo la fracción del metal activo expuesto, sino también las propiedades electrónicas del componente activo, en cuyo caso se producirá un cambio de la energía de activación respecto del monometálico.

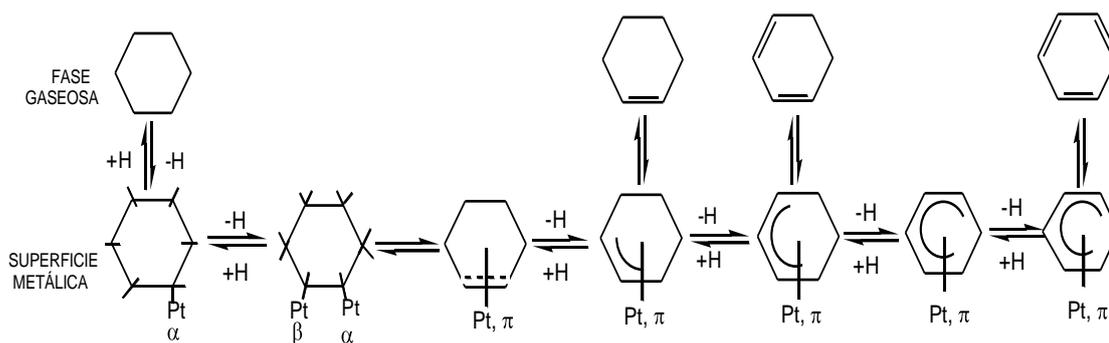


Figura 2.5. Mecanismo de deshidrogenación de ciclohexano y su inversa, la hidrogenación de benceno.

Para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), los catalizadores fueron reducidos “in situ” utilizando hidrógeno a 270 °C durante 2 h.

La reacción se llevó a cabo en un reactor flujo pistón diferencial con un flujo volumétrico de $6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. La relación H_2/CH fue de 26. La temperatura de reacción fue de 270 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5% (10-20 mg), condición de reactor diferencial. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

En la reacción de hidrogenación de benceno, los catalizadores fueron previamente reducidos (método de reducción en fase líquida detallado anteriormente), por lo que la reacción se llevó a cabo a 110 °C en un reactor flujo pistón diferencial con un flujo volumétrico de $6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. La relación H_2/Bz fue de 26.

2.5.7. Hidrogenólisis de ciclopentano.

La hidrogenólisis de un cicloalcano es una reacción que consume hidrógeno, que implica la ruptura de enlaces C-C y que da como producto el alcano de igual número de átomos de carbono. Esta reacción está muy favorecida termodinámicamente y es muy exotérmica. Su velocidad aumenta al aumentar la presión de hidrógeno. El mecanismo de la

hidrogenólisis de ciclopentano involucra la adsorción del ciclopentano sobre el metal (Pt), dando un compuesto intermediario, cuyo anillo se rompe dando pentano. Los pasos involucrados en esta reacción se pueden observar en la Figura 2.6.

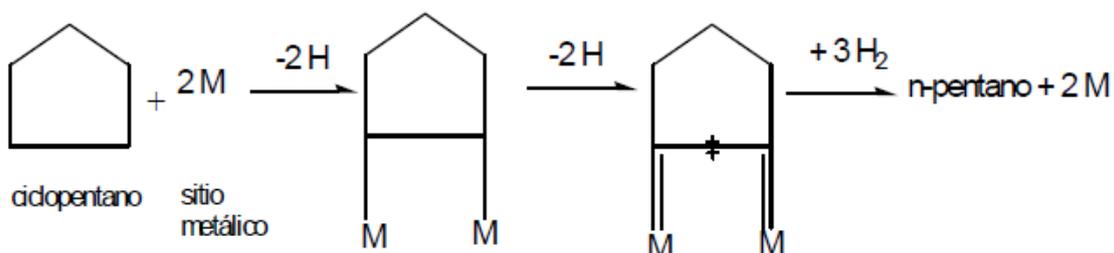


Figura 2.6. Esquema de hidrogenólisis de ciclopentano.

Las distintas etapas de reacción se indican a continuación [28-29]:

- ❖ Adsorción de dos átomos de carbono adyacentes del ciclopentano sobre dos sitios metálicos adyacentes, con ruptura de los correspondientes enlaces C-H.
- ❖ Pérdida de átomos de hidrógeno de los carbonos unidos al metal, aumentando la fuerza de unión C-Metal.
- ❖ Ruptura del enlace entre los dos carbonos.
- ❖ Hidrogenación de los carbonos insaturados dando lugar al n-pentano.

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano requiere la formación de una unión carbono-metal, que es difícil, necesita alta temperatura y un ensamble o agregado particular de átomos de Pt. Por lo tanto, está influenciada por el tamaño de partícula metálica, por lo que se considera una reacción demandante de la estructura metálica [30-31], tal como ya se mencionó.

Esta característica hace que sea adecuada para estudiar las modificaciones que ocurren en la fase metálica cuando se agrega Sn, Ge o In al Pt. La distribución de los

productos (n-pentano, ciclopentano y productos livianos) depende del tamaño de la partícula metálica [32].

Para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), los catalizadores fueron reducidos “in situ” utilizando hidrógeno durante 3 h a 320 °C.

La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo pistón volumétrico de 6 cm³ h⁻¹. La relación molar H₂/CP fue de 29. La temperatura de reacción fue de 320 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5% por la misma razón que para la deshidrogenación de ciclohexano. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa, usando una columna Cromosorb y la temperatura de trabajo de la columna fue de 25 °C. Se utilizó el mismo dispositivo experimental que para la deshidrogenación de ciclohexano.

2.5.8. Evaluación electroquímica.

2.5.8.1. Voltametría de Stripping CO.

La voltametría cíclica consiste en ciclar el potencial entre un valor mínimo y otro máximo, previamente elegidos, y registrar la corriente en esta región de ciclado. La representación resultante de potencial vs. corriente, se llama voltagrama. El barrido del potencial se realiza linealmente, y la velocidad de barrido puede controlarse en un amplio rango, típicamente entre 1 y 1000 mV s⁻¹.

Los catalizadores se caracterizaron por medio de la técnica de voltametría cíclica empleando un potencióstato/galvanostato (TEQ-02, Argentina) en una celda convencional de vidrio de 5 bocas, donde tres de las cuales estaban destinadas al electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia, las otras dos bocas se utilizaron para la entrada de gas al burbujeador y salida de gas como se observa en las Figuras 2.7 y 2.8.

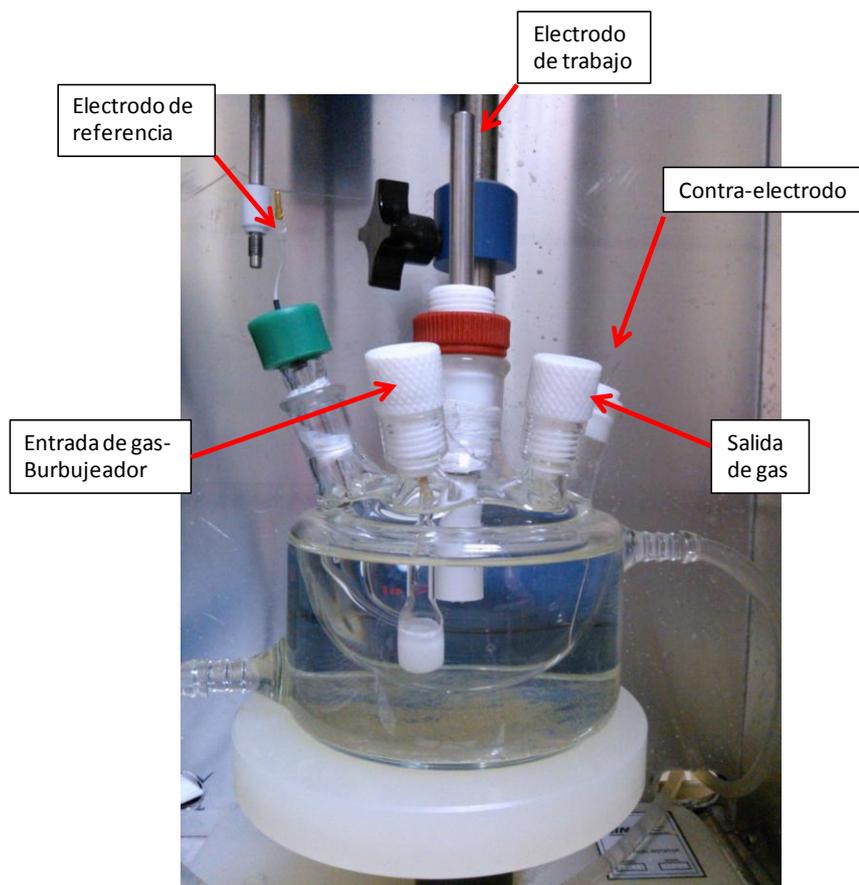


Figura 2.7. Semi-pila de combustible utilizada para las mediciones electroquímicas.

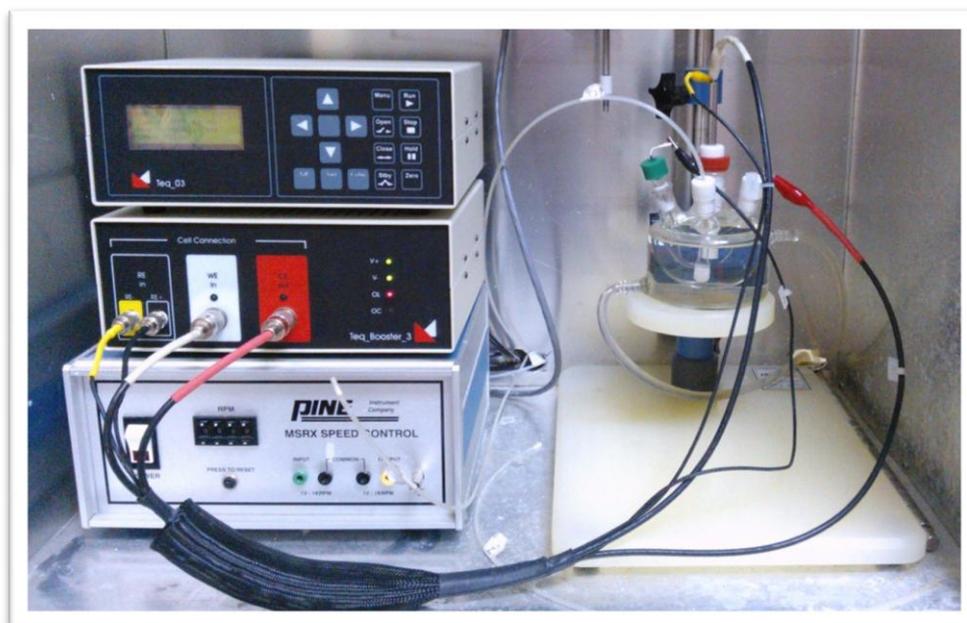


Figura 2.8. Equipo completo para la medición de actividad en la semi-celda, potenciosatato, booster y celda.

El electrodo de trabajo consistió en una capa activa hecha con una suspensión compuesta de 20 mg Pt/C, 80 μl de una solución 5 %p/p Nafion en alcohol (Ion Power Inc.), y 160 μl de isopropanol (MERCK). Luego de una homogenización en baño ultrasónico (30 min), se depositó una gota de 8 μl de esta suspensión en un electrodo de carbono vítreo (área 0.2 cm^2) previamente pulido con pasta de alúmina (Buehler Micropolish) hasta 1 μm , y enjuagado por 15 minutos en tres soluciones sucesivas de acetona, agua-etanol (1:1) y agua, en ese orden. La película resultante se secó en estufa durante 15 min a 90 $^{\circ}\text{C}$ para asegurar la adhesión al disco de carbono vítreo. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (30 $^{\circ}\text{C}$). El contraelectrodo era una lámina de Pt y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl. Como electrolito se utilizó una solución de 0.5 M H_2SO_4 (Merck) degasada con N_2 previamente antes de cada medición. El flujo del gas inerte se mantuvo por encima de la solución y se aplicaron 10 ciclos voltamétricos a 50 mVs^{-1} (-200 a + 1200 mV versus Ag/AgCl) para limpiar la superficie del catalizador.

De la voltametría cíclica se puede obtener información muy valiosa sobre los distintos procesos que suceden en la superficie de los electrodos. Así por ejemplo, en el caso de los catalizadores de Pt, el análisis y medida de la carga voltamétrica en la zona donde se producen los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones del electrolito se utiliza en la medida del área electroquímicamente activa o en la identificación de los sitios superficiales. En el electrodo conformado por las nanopartículas del catalizador de Pt, una reacción superficial como la formación de una monocapa adsorbida de hidrógeno y su posterior oxidación o reducción, produce una corriente de tipo farádico. La carga producida en esta reacción será proporcional al número de sitios activos y por tanto a la superficie accesible del electrodo.

En la técnica de “stripping” de CO, se hace burbujear CO (puro) en la solución electrolítica (H_2SO_4 0.5M). El CO se adsorbe en la superficie del Pt rápidamente formando una monocapa de CO sobre el Pt. Durante el proceso de adsorción de CO (1 h), el potencial de la celda se mantiene constante en 200 mV (valor menor que el potencial de oxidación de CO). Posteriormente un gas inerte como el nitrógeno o argón, se utiliza para purgar la solución electrolítica de CO, quedando de este modo dentro de la celda sólo el CO que se encuentra adsorbido sobre la superficie del Pt. Se puede entonces, manteniendo el caudal

de gas inerte, realizar un barrido de potencial para inducir la oxidación del CO. Cuando la superficie de Pt se encuentra bloqueada por la adsorción de la monocapa de CO, la adsorción de hidrógeno se torna imposible. Entonces, en el voltograma cíclico del catalizador de Pt en la región de potenciales de adsorción y desorción de hidrógeno no aparecen los picos característicos. Una vez que la capa de CO se remueve por oxidación a potenciales más elevados, la superficie del catalizador de Pt queda disponible nuevamente para la adsorción y desorción de hidrógeno, y aparecen los picos correspondientes. Para poder observar entonces este proceso de ocupación y liberación de los sitios activos del Pt por parte del CO, se programa la voltimetría para que el barrido de potencial comience hacia potenciales menores, partiendo del potencial de circuito abierto en atmósfera de N₂ y realizando el ciclado entre -200 y 1200 mV (vs. Ag/AgCl). De esta manera, en el primer ciclo no se observan los picos característicos en la región de adsorción/desorción de hidrógeno y a potenciales más elevados se genera el pico de “stripping” de CO, donde el CO se oxida a CO₂ liberando la superficie del Pt. En el segundo ciclo aparecen entonces los picos característicos del hidrógeno, el cual corresponde formalmente a una voltimetría convencional de un electrodo de Pt en presencia de hidrógeno.

La superficie específica electroquímicamente activa (EASS), un parámetro importante para comparar la actividad de los catalizadores, puede obtenerse de la voltimetría de stripping de CO a partir del pico de desorción de CO:

$$EASS = \frac{(Q_{CO}/q_{CO}^s)}{m_{Pt}} \quad (2.13)$$

donde m_{Pt} es la masa de platino, Q_{CO} es la carga requerida para la oxidación y desorción del CO y q_{CO}^s es un valor de referencia igual a 0.42 mC cm⁻² que, como en el caso de la adsorción/desorción de hidrógeno, resulta de considerar que por cada átomo de Pt se adsorbe un átomo de CO, teniendo en cuenta que en la reacción de oxidación de CO a CO₂ intervienen dos electrones y suponiendo una densidad superficial del Pt policristalino de 1,3.10¹⁵ átomos cm⁻² [33].

2.5.9. Descripción de la estación de ensayo DMFC.

Preparación de la MEA.

Se prepararon catalizadores anódicos y catódicos con una carga de 1 mg Pt/cm^2 , se utilizó membrana de Nafion 115 y el área geométrica de la celda utilizada fue de 4.62 cm^2 . La preparación de la MEA consistió básicamente en pesar el catalizador a evaluar (dada la carga de Pt utilizada 17% en los catalizadores anódicos se pesó alrededor de 27.72 mg, mientras que el cátodo se preparó con un catalizador comercial E-TEK al 30% para lo cual se pesó 15.4 mg), luego se le agregó solución de Nafion al 6% y se sonicó durante 10 min para lograr un íntimo contacto entre el Nafion y el catalizador. Posteriormente se secó la tinta debajo de una campana a temperatura ambiente. Una vez secas las tintas, se procedió a “pintar” el ánodo y cátodo sobre la tela de carbón (se cortó un cuadrado de $2.15 \text{ cm} \times 2.15 \text{ cm}$, Figura 2.14), se agregó a la tinta seca unas gotas de alcohol isopropílico (Merck). Una vez pintadas las telas (Figura 2.15) se las secó en estufa de vacío durante 1 hora a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Trascurrido dicho tiempo, se comenzó con el armado de la MEA propiamente dicho.

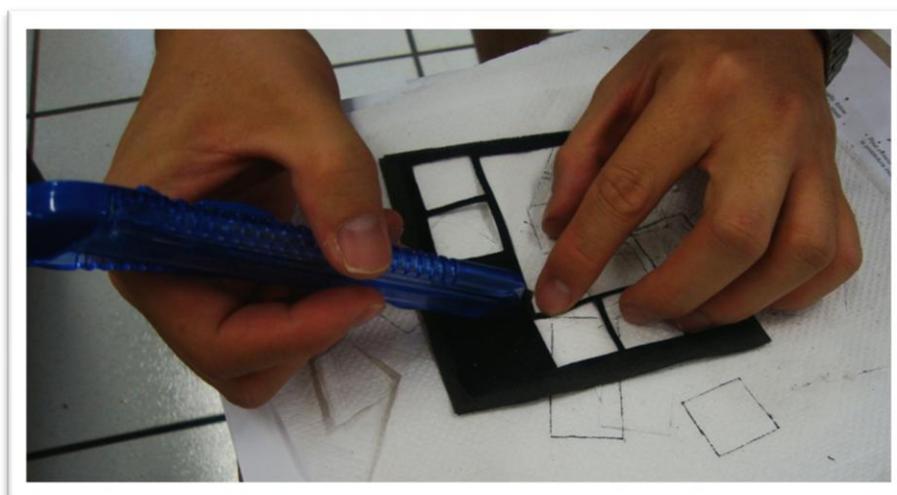


Figura 2.14. Cortado de tela de carbón de $2.15 \text{ cm} \times 2.15 \text{ cm}$.

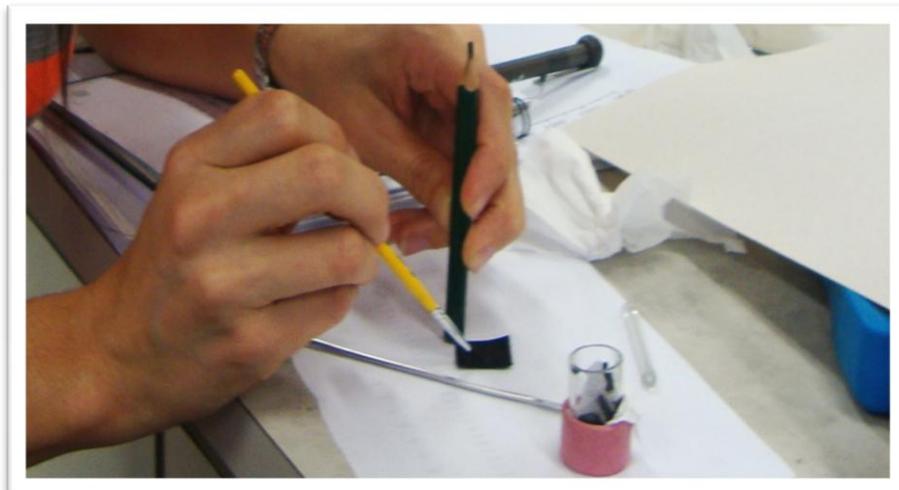


Figura 2.15. Pintado de las telas con tinta anódica y catódica.

Para el armado de la MEA, se colocó sobre una placa de acero inoxidable, como muestra la Figura 2.16, un marco de Teflon entramado.

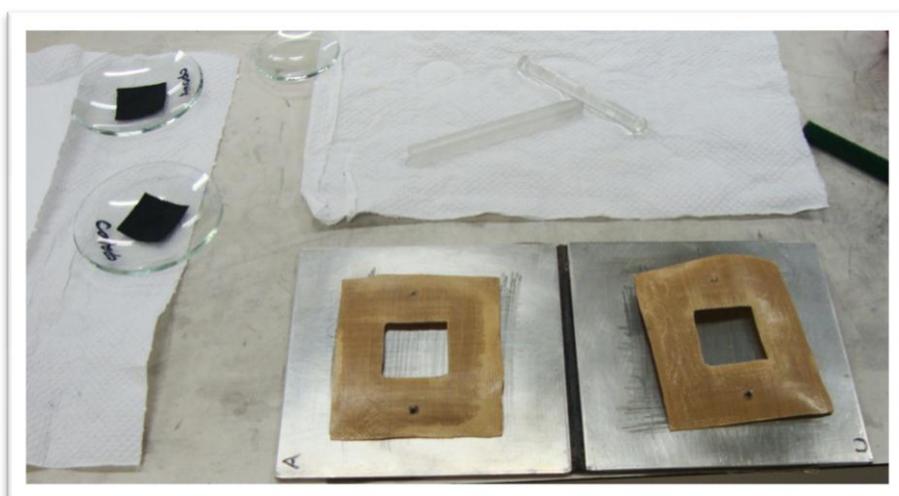


Figura 2.16. Armado de la MEA, paso 1.

En el cuadrado vacío que queda del Teflon entramado se colocó el ánodo o cátodo con la tinta hacia arriba, luego se colocó la membrana de Nafion 115, posteriormente el ánodo o cátodo con la tinta hacia abajo, y luego otra vez el teflón entramado, es decir que las tintas se encontraban enfrentadas pero separadas por la membrana de Nafion (Figura

2.17). Luego se cerró la placa de aluminio y se llevó a prensado. Se prensa durante 2 min a 125 °C y 50 Kg/cm².

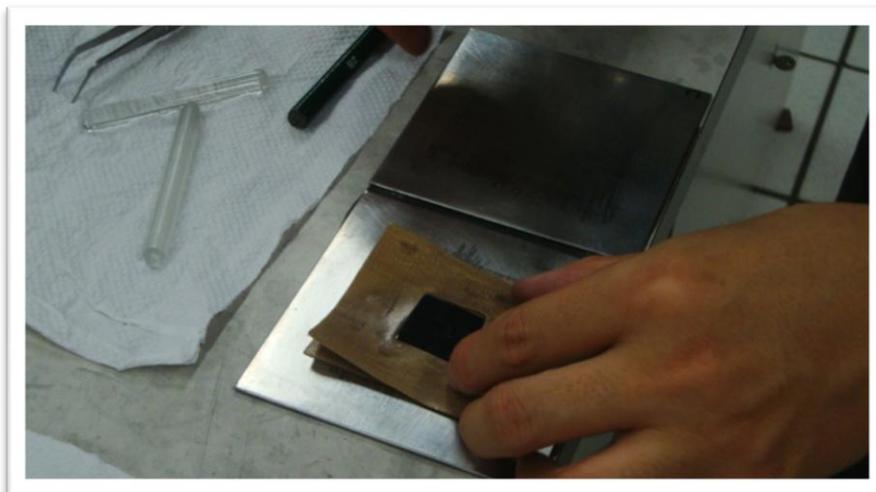


Figura 2.17. Armado de la MEA, paso 2.

Una vez lista la MEA (Figura 2.18) se pudo ensamblar en la celda y se comenzó con las mediciones.

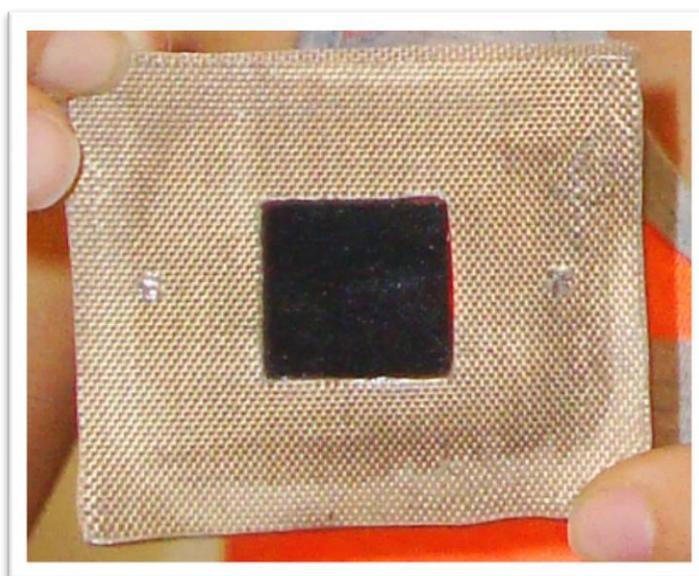


Figura 2.18. MEA finalizada y lista para ser utilizada.

Las medidas de polarización de la celda fueron llevadas a cabo en el equipo que se describe a continuación a 70 °C y 1 atm de presión de oxígeno en el cátodo, luego a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo, con circulación constante de una solución 2M de CH₃OH en el ánodo.

La Figura 2.19 representa un esquema de la estación de evaluación utilizada para la caracterización de los catalizadores, mostrando los componentes para el control operacional de los parámetros y también para la adquisición de datos. El equipo de evaluación constaba de dos controladores digitales comerciales de calor para ajustar independientemente la temperatura de la celda y del gas reactivo (oxígeno), elementos de calefacción necesarios y termocuplas. El regulador de presión (Parker) y el controlador de flujo (Matheson) fueron utilizados para ajustar independientemente la presión y el flujo de reactivo. Es de indicar que se requirió un control cuidadoso del contenido de agua en la membrana polimérica, dado que una deficiencia podría causar una disminución en la conductividad iónica y esto podría producir un incremento de la resistencia interna de la celda. Este control del contenido de agua se llevó a cabo en un humidificador de gas, el cual estaba colocado antes del ingreso a la celda. Esto se hizo burbujeando el oxígeno en agua contenido en una botella de acero inoxidable térmicamente aislada que puede ser termostatizada a la temperatura deseada. El sistema de adquisición de datos se realizó manualmente, la corriente se estableció a través de una fuente (cuyo valor se medía en un amperímetro) y se determinaba para cada corriente el voltaje que circulaba por la celda.

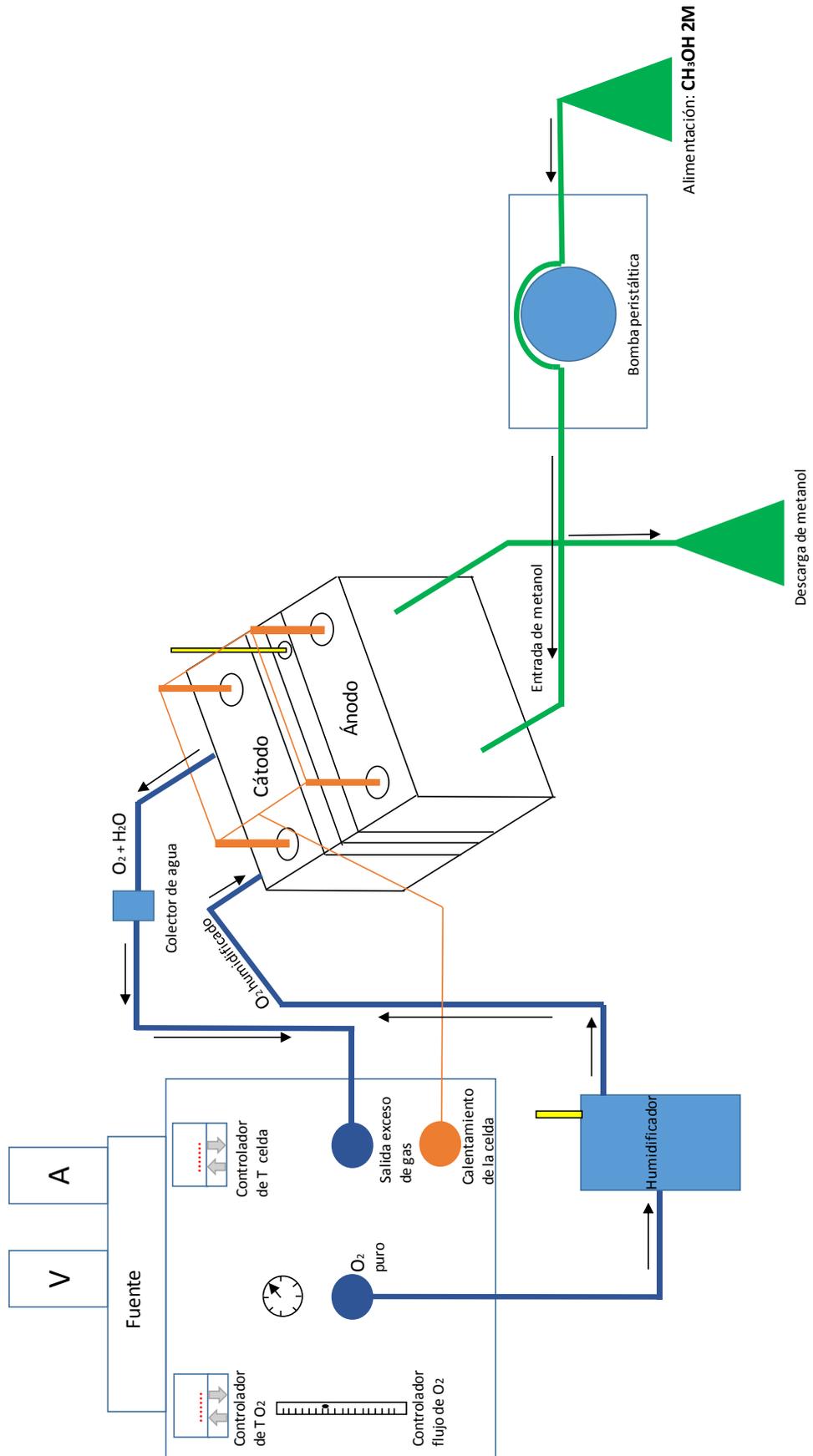


Figura 2.19. Esquema ilustrativo del sistema de testeo para la celda alimentada con metanol directo (DMFC).

2.6. Referencias.

- [1] Manual del equipo SEM marca JOEL-JMS-35C.
- [2] M. Yates. Técnicas de Análisis y caracterización de materiales, Cap 2- Madrid 2002.
- [3] J. P. Brunelle. *Pure & Applied Chemistry* 50 (1978) 1211.
- [4] M. B. Palmer, M. A. Vannice, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 30 (1980) 205).
- [5] M. M. Bruno, N. G. Cotella, M. C. Miras, C. Barbero. *Colloids Surf A* 362 (2010) 28.
- [6] M. M. Bruno, H. R. Corti, J. Balach, G. N. Cotella, C. A Barbero. *Funct Mater Lett* 2 (2009) 135.
- [7] G. C. Torres, E. L. Jablonski, G. T. Baronetti, A. A. Castro, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. D. Blanco, M. A. Peña Jimenez, J. L. G. Fierro. *Applied Cat. A General* 161 (1997) 213.
- [8] I. M. J. Vilella, S. R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, Á. Linares-Solano, O. A. Scelza. *Applied Cat A General* 281 (2005) 247.
- [9] C. K. Poh, S. H. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Y Lee. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 70.
- [10] M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria, J. L. Figueiredo. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 355.
- [11] S. R. de Miguel, J. I. Vilella, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, C. Salinas-Martinez de Lecea; A. Linares-Solano. *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 237.
- [12] F. J. Nores-Pondal, I. M. J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, H. R. Corti. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.
- [13] F. J. Nores Pondal. Tesis Doctoral. Buenos Aires-Argentina: CNEA-2009.
- [14] L. Weon-Doo, L. Dong-Ha, C. Hee-Joon, L. Ho-In. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 12629.
- [15] J. E. Benson, M. Boudart.. *J Catal* 4 (1965) 704.
- [16] H. Knözinger, E. Taglauer, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Characterization of solid catalysts Chapter 3, Wiley/VCH, New York/Weinheim, (1997) 676.
- [17] J. Falconer, J. Schuwarz. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (1983) 141.
- [18] D. Vermaire, P. Van Berge. *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [19] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani. *Appl. Catal. A. General* (2006)177.
- [20] J. Alvarez, M. C. Asensio. *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic*

Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis. Ed. J. L. Fierro 57 (1990) 79.

- [21] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (1993).
- [22] L. Fierro. Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis. Ed. J. L. Fierro 57 (1990) 1.
- [23] Curso de posgrado "Caracterización de materiales porosos" FIQ-UNL- 2005.
- [24] A. L. Patterson. Physical Review. 56 (1939) 978.
- [25] J. Germain. Catalytic Conversion of Hydrocarbon, New York, 1969.
- [26] A. Balandin. Z. F. Khim 31 (1957) 745.
- [27] D. W. Blakely, G. A. Somorjai. Journal of Catal. 42 (1976) 181.
- [28] J. Sinfelt, Journal of. Catal. 29 (1973) 308.
- [29] J. Sinfelt, J. Carter, D. Yates. Journal of Catal. 24 (1974) 283.
- [30] J. Von Schaik, R. Dessing, V. Ponec. J. Catal. 38 (1975) 293.
- [31] M. Boudart. Adv. Catal. 20 (1969) 153.
- [32] F. G. Gault. Adv. Catal 30 (1981) 1.
- [33] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming. Faraday Discuss 125 (2004) 357.

CAPÍTULO 3

***EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y
CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pt SOPORTADOS
SOBRE DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS
FUNCIONALIZADOS Y SIN FUNCIONALIZAR***

3. EVALUACION Y CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES MONOMETALICOS DE Pt SOPORTADOS SOBRE DIFERENTES MATERIALES CARBONOSOS FUNCIONALIZADOS Y SIN FUNCIONALIZAR.

3.1. Introducción.

Las pilas de combustible son una fuente de energía muy prometedora debido a su bajo nivel de emisiones contaminantes y a su alta eficiencia de conversión de energía. Un elemento constitutivo esencial de las pilas de combustible son los electrocatalizadores, cuya función consiste en proporcionar un entorno propicio para las reacciones electroquímicas.

Las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbón siguen siendo una de las opciones de electrocatalizadores para las pilas de combustible, debido a su elevada actividad electrocatalítica tanto para la oxidación de hidrógeno y metanol en el ánodo, como para la reducción de oxígeno en el cátodo. Se sabe que la actividad catalítica de las partículas depende de la forma, la distribución de partículas y la dispersión [1-5]. Por lo tanto resultaría de gran importancia el desarrollo de un método que genere una alta dispersión de nanopartículas de Pt con una estrecha distribución de tamaños de partículas. Muchos métodos han sido empleados para la preparación de electrocatalizadores como: la impregnación húmeda [6-9], la deposición electroquímica [10-12], métodos de reducción en fase líquida utilizando diferentes agentes reductores como NaBH_4 [13-14], N_2H_4 [15], etilenglicol [16] y ácido fórmico [17-19], el método coloidal [20] y de microemulsión [21-22]. Dado que el uso de los diferentes métodos de preparación de un catalizador con altas cargas no garantiza por sí mismo una buena dispersión de la fase metálica [23], resulta necesario encontrar las condiciones óptimas de cada método para lograr ese objetivo durante la síntesis.

Se conoce que los tratamientos de oxidación del carbón tienen una fuerte influencia sobre la performance electrocatalítica de los metales [24]. Estos tratamientos son

frecuentemente llevados a cabo con agentes líquidos [25], los cuales producen diferentes contenidos de grupos funcionales oxigenados (ej. grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas y éteres) [26]. Sin embargo, la naturaleza de la estructura carbón-oxígeno y su relación con la actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol no ha sido establecida completamente. Los grupos oxigenados superficiales creados durante la oxidación del soporte podrían actuar como centros de anclaje para el precursor metálico, pero también se conoce a partir de mediciones eléctricas que los nanotubos funcionalizados reducen significativamente su conductividad [27-30]. Otros autores aseguran que la disminución en la dispersión del Pt con el aumento de grupos oxigenados superficiales es debida a la reducción de sitios básicos, los cuales son centros de fuerte adsorción del PtCl_6^{2-} [31]. Como se puede observar, hay una gran discrepancia en cuanto al efecto de estos grupos funcionales creados durante los tratamientos oxidativos de los carbones.

En este capítulo se presenta una caracterización de los soportes empleados durante el desarrollo de la tesis y la caracterización de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre carbones (carbón Vulcan (VC), nanotubos de carbón de pared múltiple (NT) y carbón mesoporoso (MC)) sin funcionalizar y funcionalizados. El objetivo buscado es encontrar las condiciones de deposición más adecuadas para la preparación de catalizadores que brinden una buena actividad electroquímica para la oxidación de metanol y evaluar su comportamiento electroquímico para luego compararlo con los catalizadores bimetálicos. En este capítulo se explorarán algunas técnicas de preparación de los catalizadores monometálicos para luego utilizarlas comparativamente en la preparación de los catalizadores bimetálicos.

3.2. Caracterización de los soportes empleados.

El carbón es uno de los elementos más abundante en la naturaleza. Se forman muchos alótropos dependiendo de su hibridación específica y la unión de átomos que lo rodean. El carbono con hibridación sp^3 forma una red tetraédrica, que da lugar al diamante. El carbono con hibridación sp^2 forma grafito (dispuestos en láminas hexagonales),

buckminsterfullerenos (60 átomos de carbono que forman una esfera), o nanotubos de carbón (tubos largos y huecos de carbono), dependiendo de las condiciones en las que se forman.

Algunos alótropos de carbón, tales como el grafito o diamante, se forman de manera natural y se conocen desde la antigüedad, mientras que los buckminsterfullerenos y los nanotubos de carbón fueron descubiertos hace unas décadas [32].

Dada la abundancia y versatilidad del carbono, lo hace uno de los materiales más estudiados e investigados en nanotecnología, y sus alótropos tienen una amplia gama de propiedades útiles, tales como resistencia a la tracción, conductividad térmica y eléctrica y altos puntos de fusión. El carbono amorfo (no cristalino) y grafitico son los dos alótropos más comunes, ellos constituyen la mayoría de los compuestos de carbono naturales tales como el carbón y el hollín.

La química del carbón es muy compleja debido a la tendencia del elemento a formar enlaces homonucleares en tres geometrías de enlace. Su moderada electronegatividad le permite formar enlaces covalentes fuertes con los principales elementos. Con su configuración electrónica externa $2s^2, 2p^2$, los orbitales de valencia se hibridizan para dar el estado elemental, orbitales sp , sp^2 o sp^3 [33]. En la hibridación sp^2 , los orbitales híbridos dejan un orbital atómico de no enlace por cada átomo de carbón. Estos orbitales interactúan entre sí formando los llamados enlaces “débiles” que pueden disponerse como dobles enlaces localizados, aislados o conjugados, ya sea como en la molécula de alquenos o como en los enlaces aromáticos deslocalizados que otorgan propiedades metálicas al grafito. La hibridación sp^2 conduce a láminas que, en la variedad ideal libre de defectos, están conformadas por hexágonos de átomos de carbón, constituyendo así las denominadas capas de grafeno. Si las capas de grafeno se apilan regularmente en dos dimensiones se obtiene grafito, como se observa en la Figura 3.1.

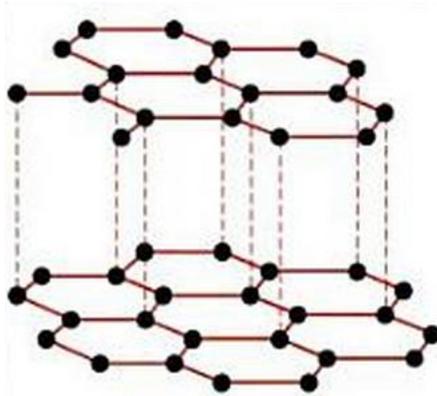


Figura 3.1. Estructura modelo del grafito.

La fuerza de enlace de los orbitales sp^2 conduce a una pobre reactividad química en las capas de grafeno, las que presentan reactividad sólo en sus bordes donde la falta de átomos de carbono da lugar a enlaces con resonancia o móviles.

La hibridación sp^3 conduce a la estructura de diamante, como se visualiza en la Figura 3.2. El diamante es un material isotrópico cuya estructura se construye a partir de un tetraedro que comparte todos sus vértices con otros átomos de carbón. Es un aislante eléctrico y muy buen conductor térmico con alta dureza. Su reactividad química es muy limitada, pero puede transformarse catalíticamente en grafito.

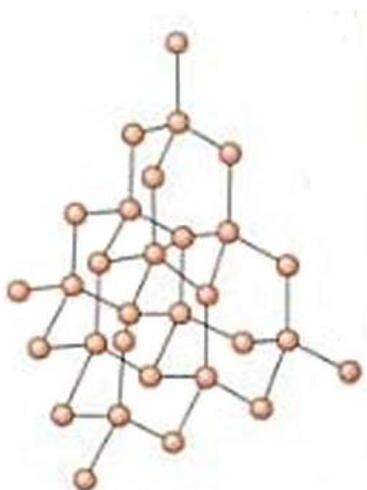


Figura 3.2. Estructura modelo del diamante.

Tal como se mencionó, en las estructuras gráficas la hibridación sp^2 conduce a un arreglo planar del carbono (plano basal) con enlaces más fuertes entre los átomos de carbón dentro de los planos. Las fuerzas de enlace interplanares son tan débiles que pequeños cambios en la estructura electrónica de los planos adyacentes hace que la estructura se agrande e incorpore un gran número de heteroelementos y compuestos moleculares. Además de la reactividad hacia la intercalación, el grafito es bastante inerte a otros compuestos químicos. La capa de grafeno tiene inercia química, no puede ser atacada por oxígeno molecular o atómico. Sólo ocurren reacciones en los sitios defectuosos (átomos faltantes o en los que no son hexágonos) y sobre el perímetro de la capa de grafeno (o bordes de los planos basales) que en conjunto forman las caras prismáticas del cristal de grafito.

En síntesis, el diamante y el grafito son dos modificaciones del carbono con similares fuerzas de enlace entre los átomos de carbono; la diferente hibridación produce una diferente orientación en la interacción covalente. La forma de dos dimensiones de carbono delimitada en una configuración sp^2 se denomina grafeno [33]. El grafeno es sólo de un átomo de espesor, y representa la base para los otros tipos de carbón. Los fullerenos son los cortes de grafeno en forma de una bola, en los nanotubos de carbono se enrollan las hojas de grafeno y se forma grafito por el apilamiento de capas de grafeno (ver Figura. 3.3).

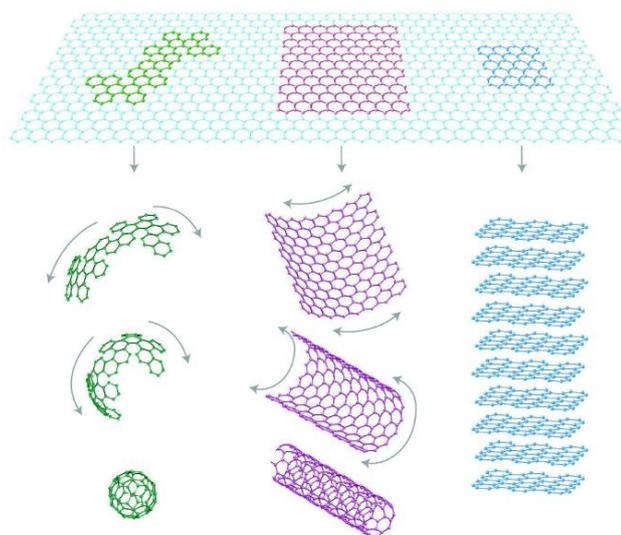


Figura 3.3. Ilustración de cómo el grafeno puede ser transformado en fullereno, nanotubo de carbono y grafito.

Recientemente, el carbón mesoporoso con estructura controlada se utilizó como soporte de los electrocatalizadores para las celdas de combustible exhibiendo actividades prometedoras. El control de los parámetros estructurales tales como el área superficial, el tamaño de poros, y morfología de las partículas podrían proveer un muy buen ajuste de la electroactividad del catalizador final. En cambio, el carbón Vulcan XC-72, el soporte carbonoso más común utilizado en los electrocatalizadores de las celdas de combustible, tiene una estructura de partícula mucho más simple y una menor área superficial, lo cual podría no proveer el mejor sustrato para las partículas metálicas. Los carbones estructurados permiten la preparación de catalizadores con nanopartículas altamente dispersas, mientras que la mesoporosidad garantiza el fácil camino de difusión para reactivos y subproductos. Por otra parte, la microporosidad superficial inherente proporciona buenos sitios de anclaje físicos para las capas de catalizador depositados [34].

Existen varios métodos para obtener carbones estructurados [35-37]. Uno de los más utilizados es por réplica de una plantilla inorgánica (inorganic template) el cual produce partículas de carbón de tamaño pequeño y estrecha distribución de mesoporos (<15nm). Sin embargo, son necesarios muchos pasos, y, consecuentemente, el costo de producción se incrementa. La fabricación del carbón estructurado utilizando una plantilla orgánica (organic template) es una ruta más robusta y directa para obtener un carbón con una distribución ajustable de mesoporos de gran tamaño (> 15nm) [38-39]. Para esta tesis se utilizó un carbón mesoporoso sintetizado en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la CNEA. Este soporte fue preparado por carbonización de un polímero resorcinol-formaldehído, tiene microporos (<2nm) y grandes mesoporos (15 a 30 nm). La estructura de dicho carbón puede observarse en la Figura 3.4, obtenida del trabajo de Thomas et al. [40].

El desarrollo de catalizadores altamente eficientes para celdas de combustible de metanol directo requiere de materiales catalíticos activos que deben ser depositados fuertemente en un soporte conductor, inerte y que permita una buena dispersión e interacción de los metales soportados, además de presentar una buena estabilidad durante largos tiempos de funcionamiento de la celda.

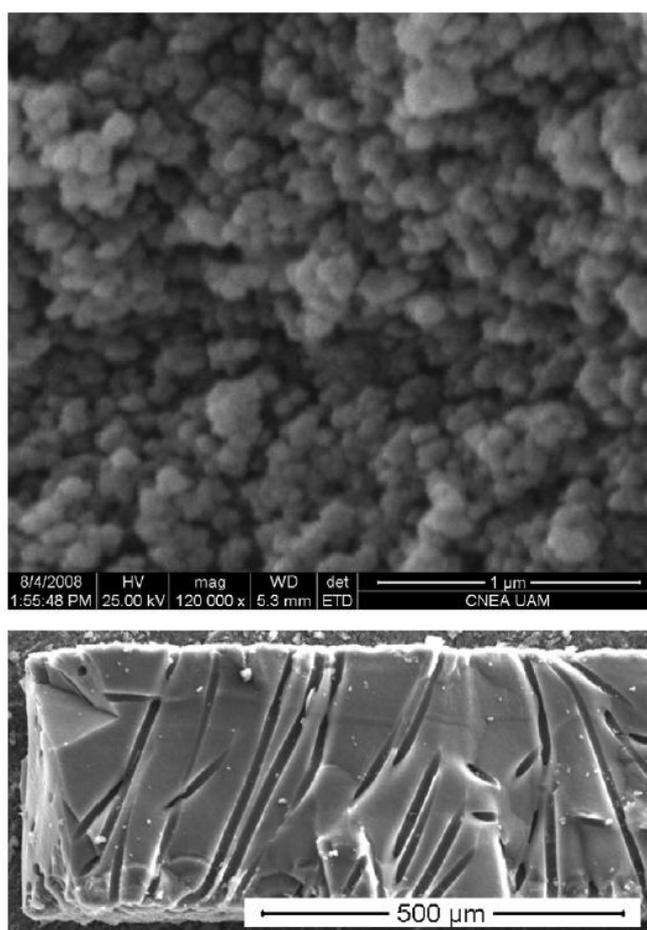


Figura 3.4. Fotografías SEM del carbón mesoporoso.

3.2.1. Tratamiento de los soportes carbonosos.

El soporte puede influenciar potencialmente la actividad de los catalizadores. Este efecto de interacción puede ser explicado por dos caminos distintos. Primero, el soporte puede modificar el carácter electrónico de las partículas de los catalizadores, este efecto electrónico podría afectar los sitios activos presentes sobre la superficie catalítica. El segundo es un efecto geométrico, el soporte podría modificar también la forma de las partículas de catalizador, es decir, esos efectos podrían cambiar la actividad de los sitios catalíticos sobre la superficie metálica y modificar el número de sitios activos presentes [31].

Para el desarrollo de esta tesis se utilizaron tres soportes carbonosos: carbón Vulcan (VC), nanotubos de carbón de pared múltiple (NT) y un carbón mesoporoso (MC). A partir de

los análisis realizados por EDAX, pudo determinarse que los NT presentaban un contenido alto de impurezas inorgánicas (6.25%), principalmente Fe y Al, incorporados al material durante su síntesis, por lo que resultó necesario someterlo a un tratamiento de purificación mediante tratamientos con ácidos y luego mediante tratamiento térmico con H₂, tal como se describió en el Capítulo 2. En la Tabla 3.1 se observan las impurezas de los nanotubos de carbón antes y después de la purificación con los ácidos y posterior tratamiento térmico. Gracias a los tratamientos de purificación, los contenidos de impurezas inorgánicas de los NT pudieron reducirse drásticamente desde 6.25% hasta 0.45%. De ahora en adelante la nomenclatura de NT indicará los nanotubos de carbón purificado y NT* nanotubos de carbón sin purificar.

Tabla 3.1. Impurezas de los nanotubos de carbón, antes y después de la purificación.

Nanotubos de carbón		
Impurezas	NT* (% p/p)	NT (% p/p)
Fe	2.78 %	0.21 %
Al	2.02 %	0.01 %
Cl	0.86 %	0.23 %
Si	0.34 %	0.01 %
S	0.10 %	0.01 %
Ca	0.05 %	0.01 %
Total impurezas	6.25 %	0.45 %

Por su parte, las impurezas que contenían tanto el VC como el MC no eran de gran importancia, por lo cual estos carbones no fueron sometidos a ningún tratamiento de purificación. En este sentido el contenido total de impurezas inorgánicas del VC fue de 0.45% (0.01% Fe, 0.01% Al, 0.07% Si, 0.25% S, 0.05% Ca, 0.01% Mg, 0.05% Zn), mientras que el correspondiente al MC fue de 0.90% (0.48% Na, 0.02% Al, 0.13% Si, 0.06% P, 0.05% S, 0.04 % Cl, 0.01% K, 0.03% Ca, 0.08% Fe), por lo que el contenido de S es despreciable frente al contenido de la carga metálica de Pt.

3.2.2. Determinación de la superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoeléctrico.

La Tabla 3.2 muestra los valores de superficie específica (S_{BET}), el volumen de poro (V_{poro}) y el punto isoeléctrico (PIE) de los diferentes soportes carbonosos. Este último parámetro permite determinar las características ácidas o básicas de los diferentes soportes carbonosos funcionalizados y sin funcionalizar. Con el fin de contar con muestras de distinta química superficial, se sometió a los soportes a tratamientos de funcionalización (creación de grupos superficiales oxigenados), los cuales podrían afectar la deposición y las características de la fase metálica. Los tratamientos de funcionalización se llevaron a cabo con ácido nítrico o con ácido cítrico, y están descritos en el Capítulo 2.

Tabla 3.2. Superficie específica, volumen de poro y punto isoeléctrico de los diferentes soportes carbonosos

Soportes	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{poro} ($cm^3 g^{-1}$)	PIE
Carbón Vulcan (VC)	240	0.31	7.4
VC-ác. cítrico	87	0.19	4.52
VC-HNO ₃	192	0.22	4.21
Nanotubos de carbón (NT*)	211	0.46	4.6
NT	198	0.42	7
NT-ác. cítrico	102	0.26	5.64
NT-HNO ₃	214	0.43	4.50
Carbón Mesoporoso (MC)	410	0.58	7.4
MC ác. cítrico	311	0.50	6.34
MC-HNO ₃	366	0.52	2.83

(NT*: nanotubos de carbón sin purificar).

Analizando los resultados de superficie específica que se muestran en la Tabla 3.2, se observó que en los NT sin purificar no existe una variación importante en la superficie específica con respecto a los purificados. Cabe destacar que tanto el VC como el MC no fueron purificados ya que tenían pocas impurezas inorgánicas. En cuanto a la funcionalización con HNO_3 no se observaron caídas importantes en el área del soporte, mientras que la funcionalización de los materiales con ácido cítrico produjo una disminución muy pronunciada de la superficie. Solhy et al. [41] informaron sobre la existencia de dos regímenes cinéticos para la oxidación de los nanotubos de carbón con HNO_3 asociados con una rápida formación de grupos carboxílicos para un tiempo de reacción menor a 1 h, y una velocidad de funcionalización más lenta después de 1h. Relacionaron el primer paso con el consumo de carbón amorfo presente sobre la superficie de los nanotubos y la funcionalización de los defectos de los NT en lugar de un ataque directo a las capas de grafeno. El segundo paso fue relacionado con un cambio en la morfología intrínseca debido a la destrucción parcial o disminución de las paredes de los microporos, número de paredes y puntas cerradas debido al bloqueo de los nanotubos por partículas de Fe, los cuales podrían catalizar el quemado parcial del soporte. Por lo tanto, la destrucción parcial de las paredes de los microporos y el número de paredes podría contribuir a la disminución del área superficial, mientras que la apertura de las puntas de los NT podría contribuir al aumento del área superficial. Entonces, a partir de estos efectos opuestos se puede observar una leve disminución de las propiedades texturales del NT- HNO_3 . De la misma manera estos efectos podrían llegar a explicar el porqué de la disminución en el S_{BET} y el volumen de poro encontrado en el soporte NT funcionalizado con ácido cítrico. En este caso, la menor superficie específica podría deberse a la destrucción parcial de las paredes de microporos (al igual que lo que sucede con ácido nítrico) y a la incapacidad del ácido cítrico (un ácido más débil que el nítrico) de abrir las puntas de los nanotubos y, por lo tanto, desfavorecer el aumento de área superficial.

La disminución del volumen de microporos y el área específica en los soportes VC y MC funcionalizados con HNO_3 y con ácido cítrico son concordantes con resultados previos encontrados por diferentes autores [42-43]. El decrecimiento en el volumen de poros y en la superficie específica después de la oxidación con ácido nítrico o con ácido cítrico puede ser

explicado por el colapso de las paredes de poros debido al ataque de los ácidos concentrados.

El conocimiento del punto isoeléctrico (PIE), característico de cada material, es importante para seleccionar las condiciones de impregnación, es decir el pH de la solución impregnante y el tipo de precursor del metal, aniónico o catiónico a utilizar.

De la Tabla 3.2 se observa que tanto los nanotubos de carbón purificados (NT) como el carbón Vulcan (VC) y el carbón mesoporoso (MC), que contienen pocos grupos ácidos, tal como se verá más adelante a partir de experimentos de DTP, presentan un pH prácticamente neutro (entre 7 y 7.4), lo cual podría ser atribuido a la eliminación de los grupos ácidos oxigenados y a un consecuente incremento en la basicidad debido a defectos en la estructura y/o a una alta exposición de los sitios π capaces de actuar como donadores de electrones [44]. Luego de la funcionalización de los tres soportes con ácido cítrico, el PIE de los mismos decrece, tal como se muestra en la Tabla 3.2, siendo esta disminución más pronunciada cuando los soportes son funcionalizados con el oxidante más fuerte, que es el HNO_3 .

El precursor del metal activo que se utiliza en el desarrollo de esta tesis es aniónico, el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), un ácido fuerte, que en la solución impregnante puede alcanzar un pH muy bajo, siempre menor que los PIE de los diferentes materiales carbonosos. En consecuencia, en estas condiciones utilizando este precursor aniónico, es factible de lograr una buena deposición e interacción del metal con el soporte carbonoso.

En la Figura 3.5 se observan las cantidades añadidas de ácido o base en función del pH para los diferentes soportes, después de que el PIE ha sido determinado. Examinando las curvas se puede observar que tanto el VC como los NT y el MC presentan un comportamiento anfótero que se traduce en una inversión de la señal de polarización cuando se pasa de medio ácido a medio más básico que el PIE. Sin embargo, se debe señalar que para todos los soportes hay un intervalo en el que la adsorción de aniones o cationes no es muy significativa (pH= 4-9). Por consiguiente, la adsorción de PtCl_6^{-2} será más significativa a pH menores a 4 [45].

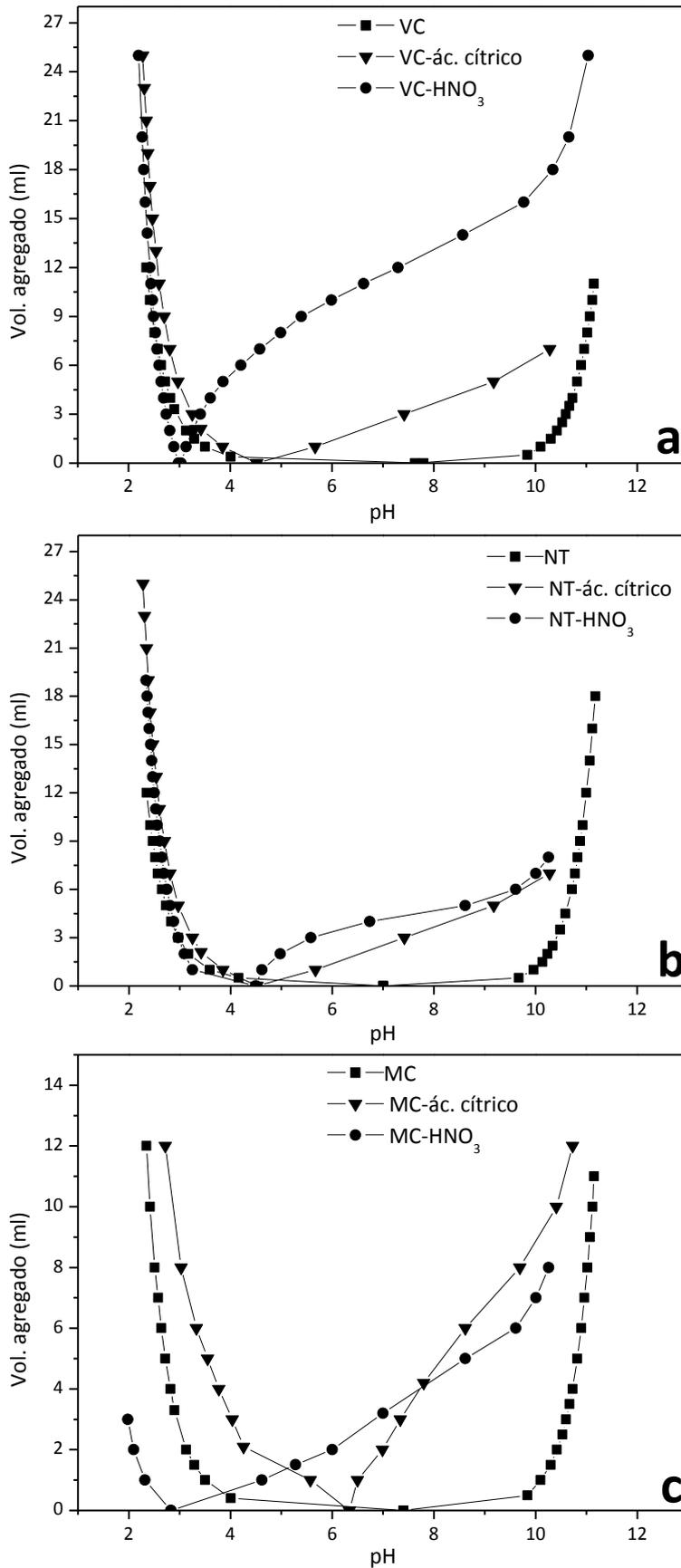


Figura 3.5. Volumen agregado de ácido o base vs. pH de los soportes carbonosos.

3.2.3. Estudio de Desorción a Temperatura Programada (DTP).

Soportes: VC y MC sin purificar, NT purificado.

Los experimentos de DTP pueden usarse para caracterizar los grupos superficiales oxigenados presentes en los diferentes materiales carbonosos. En la Figura 3.6 se observan los perfiles de Desorción a Temperatura Programada (DTP) de los tres soportes utilizados, mostrando que el MC es el que presenta (cualitativamente) una cantidad algo mayor de grupos funcionales que desorben CO y CO₂ a distintas temperaturas, mientras que los perfiles de DTP de los NT purificados y del VC presentan como una línea de base indicando ausencia o muy poca cantidad de grupos sobre el soporte.

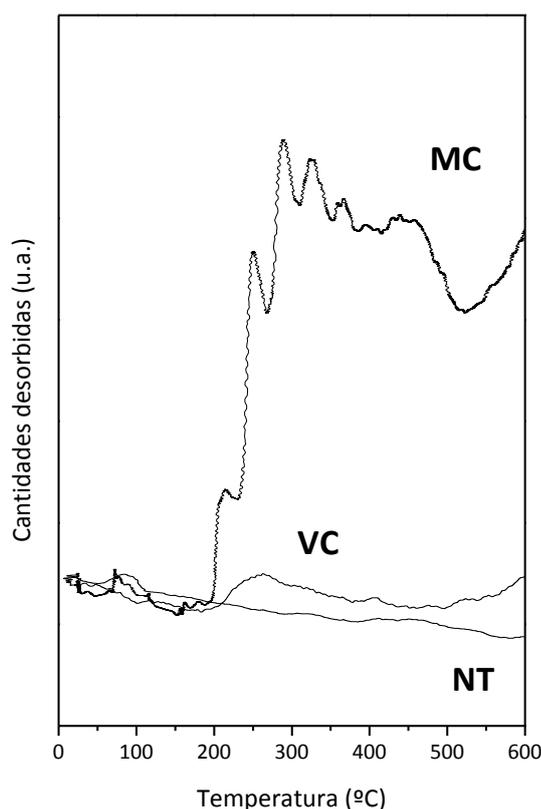


Figura 3.6. Perfiles de DTP de los soportes: VC (carbón Vulcan), NT (Nanotubos de carbón purificados y MC (carbón Mesoporoso).

Si se comparan los resultados de punto isoeléctrico con los perfiles de DTP, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Tanto el VC como los NT purificados no tienen grupos funcionales de acuerdo a los perfiles de DTP, por lo que su PIE es neutro.

2. El carbón mesoporoso, si bien tiene pocos grupos funcionales, su cantidad no es importante, por lo cual es posible que el carbón tenga carácter neutro, siendo su PIE cercano a 7.

Soportes funcionalizados.

El propósito de los tratamientos de funcionalización es promover la creación de grupos superficiales que contengan oxígeno sobre los soportes, los cuales podrían: i) mejorar la interacción soporte-solvente; ii) modificar las propiedades de adsorción del precursor metálico, permitir la nucleación y el crecimiento de nanopartículas sobre la superficie del soporte, mejorar la dispersión; y iii) modificar la conductividad eléctrica de los nanotubos.

Se sabe que los tratamientos de oxidación sobre el carbono conducen a la formación de diferentes grupos superficiales, principalmente ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, fenoles y grupos carbonilos. Los grupos carboxílicos y anhídridos son considerados como ácidos fuertes, mientras que los grupos lactonas, fenoles y carbonilos muestran propiedades más débiles [46-47].

Por otra parte, se ha informado de que los grupos ácidos más fuertes conducen a la desorción de CO₂ a bajas temperaturas (entre 200 y 500 °C) durante los experimentos de DTP, mientras que los sitios más débiles desorben CO a elevadas temperaturas (mayores a 500 °C) [48-49].

Los resultados de los perfiles de DTP obtenidos (Figura 3.7), indicarían que los tratamientos de funcionalización para los tres soportes con ácido nítrico producen alta densidad de grupos funcionales fuertes (desorción a baja temperatura) y débiles (desorción a alta temperatura), mientras que los funcionalizados con ácido cítrico generan grupos ácidos que desorben a temperaturas intermedias (entre 300 y 700 °C). Esto indicaría que las funcionalizaciones con los dos ácidos conducirían a la creación de grupos oxidados de diferente naturaleza.

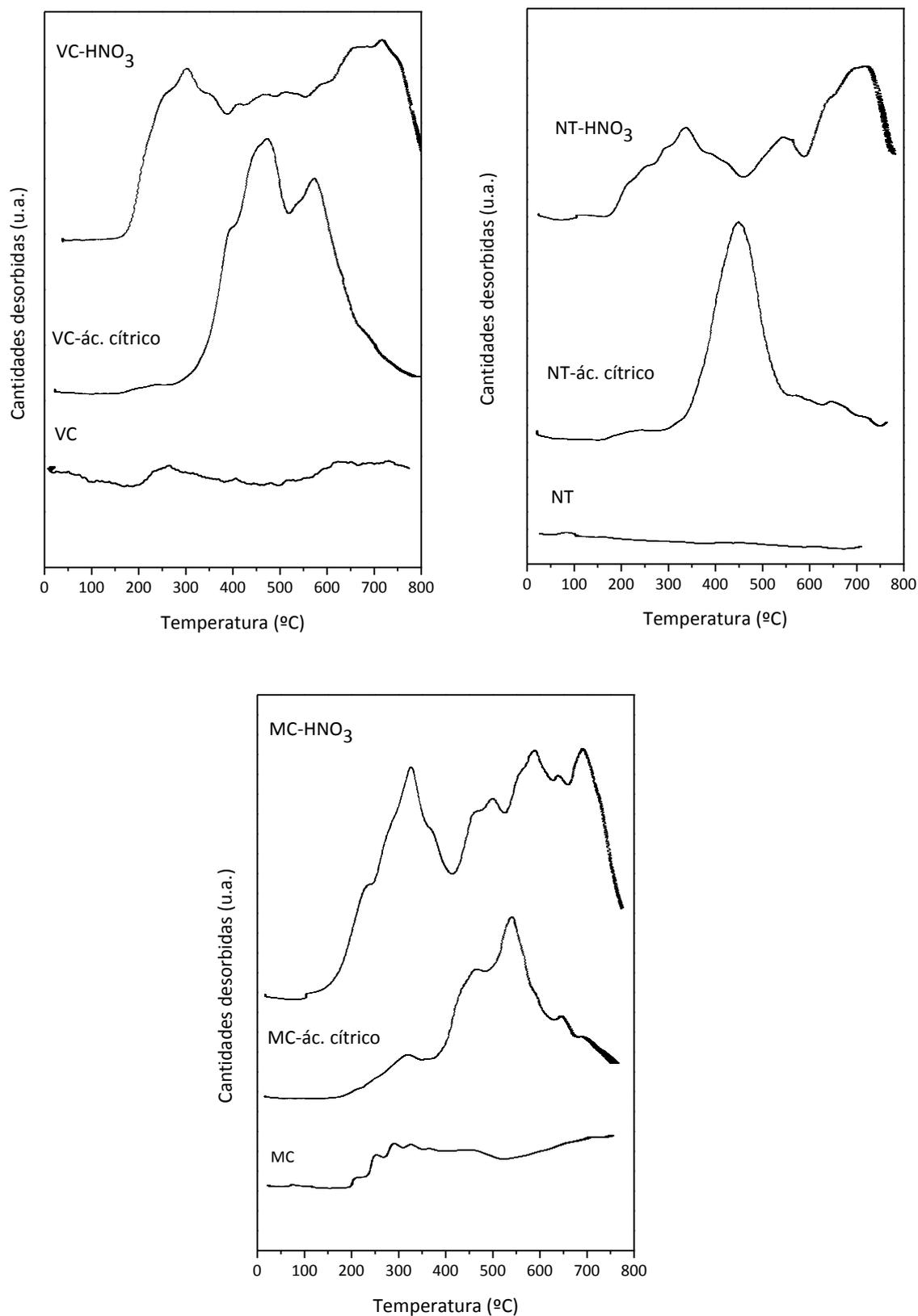


Figura 3.7. Perfiles de DTP de los soportes funcionalizados con diferentes agentes oxidantes comparados con su respectivo soporte sin funcionalizar.

Hasta el momento, el efecto de los tratamientos oxidativos ha producido resultados contradictorios en la literatura, por un lado se cree que los grupos funcionales creados sobre la superficie de los soportes carbonosos ayudan a mejorar el anclaje de los precursores metálicos, como así también mejoran la dispersión de las partículas metálicas [50], y por otro lado se piensa que la presencia de grupos oxigenados superficiales sobre el carbón desfavorece la dispersión del metal, ésto último puede ser debido a la destrucción de los sitios básicos durante el tratamiento oxidativo [31].

3.2.4. Estudios de Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Los perfiles de RTP de los soportes funcionalizados (antes de la impregnación con el o los metales) muestran consumo de hidrógeno, principalmente a altas temperaturas (> 500 °C), tal como se observa en la Figura 3.8. Los perfiles de RTP del VC y de los NT purificados, ambos sin funcionalizar, no muestran ningún consumo de hidrógeno, en concordancia con la falta de grupos funcionales de estos soportes, tal cual se observó en los experimentos de DTP. En cambio el carbón mesoporoso que tenía algunos grupos funcionales, presenta una zona de reducción de los mismos (principalmente aquellos que desorben CO) a temperaturas mayores de 500 °C.

El perfil de RTP del VC-HNO₃ muestra una zona de consumo de H₂ que comienza a los 550 °C, aproximadamente y finaliza a los 750 °C. Esta zona de reducción se corresponde con la desorción de CO a altas temperaturas en las determinaciones de DTP. Este pico de consumo de hidrógeno podría estar relacionado con la descomposición de grupos superficiales oxigenados (C[O]) que liberan CO, tal como fue planteado por otros autores [51-53]. En este sentido la desorción de grupos oxigenados superficiales débiles daría origen a nuevos sitios reactivos (C_f) sobre la superficie del carbón, los cuales podrían interactuar con hidrógeno a altas temperaturas, de acuerdo a las siguientes reacciones:



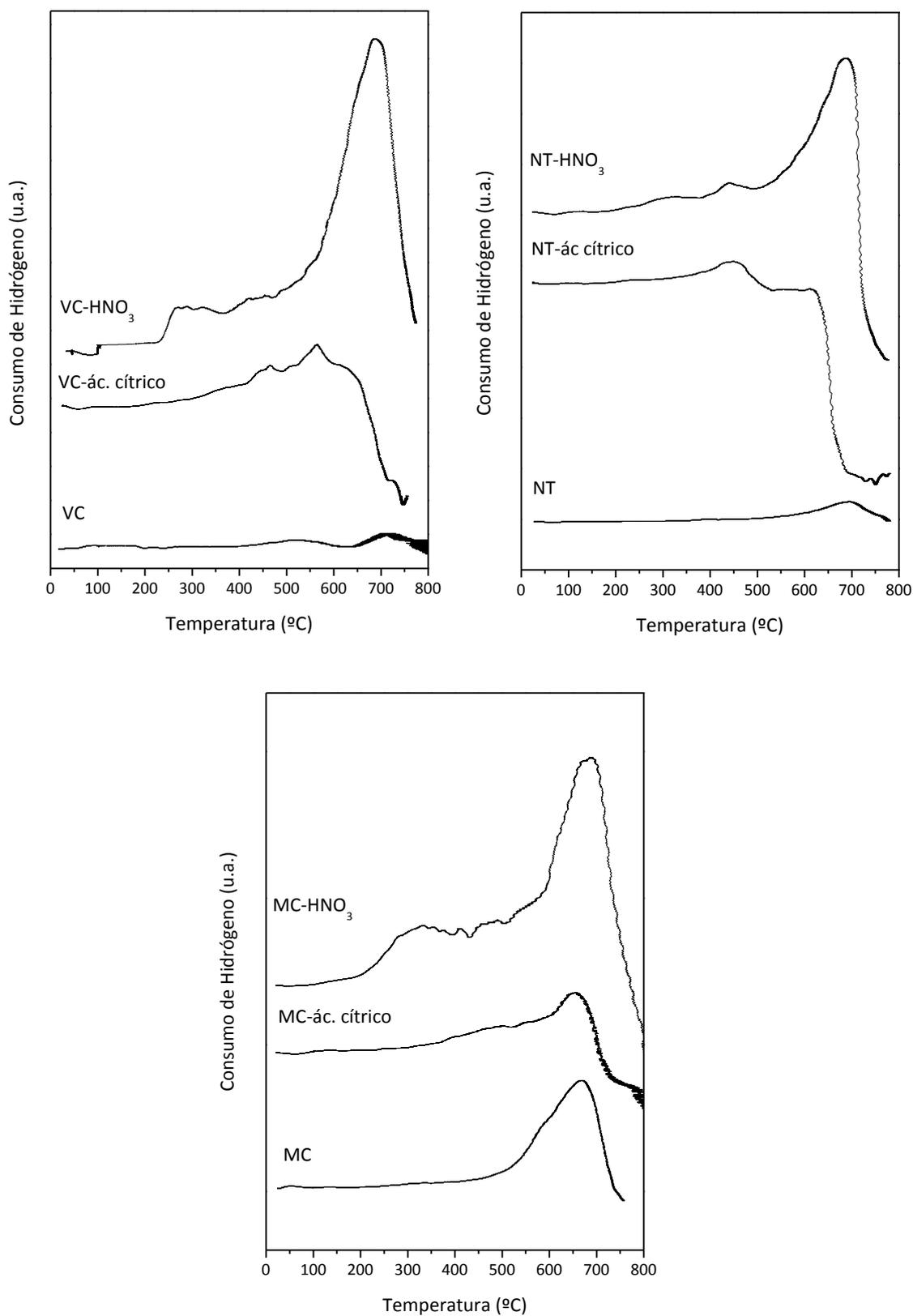


Figura 3.8. Perfiles de RTP de los soportes funcionalizados con diferentes agentes oxidantes comparados con su respectivo soporte sin funcionalizar.

La misma explicación puede aplicarse para las zonas de consumo de hidrógeno a altas temperaturas que se observan en los perfiles de RTP de los NT y del MC, ambos funcionalizados con HNO_3 .

Sin embargo, para los tres soportes funcionalizados con ácido cítrico, como las desorciones de grupos funcionales fueron menores (ver perfiles de DTP en la Figura 3.7), el pico de consumo de hidrógeno a altas temperaturas es mucho más pequeño.

3.3. Catalizadores monometálicos de Pt.

Se prepararon catalizadores monometálicos Pt(17%)/C sobre soportes sin funcionalizar y funcionalizados (las técnicas de funcionalización fueron descritas en el capítulo 2). Se utilizaron diferentes métodos de preparación, ya sea la reducción en fase líquida, utilizando ácido fórmico o borohidruro de sodio como agente reductor como así también la técnica de impregnación convencional seguida por un tratamiento térmico con H_2 a 230 °C. La Figura 3.9 muestra un esquema de como se desarrollarán las secciones de preparación de los diferentes catalizadores monometálicos de aquí en adelante.

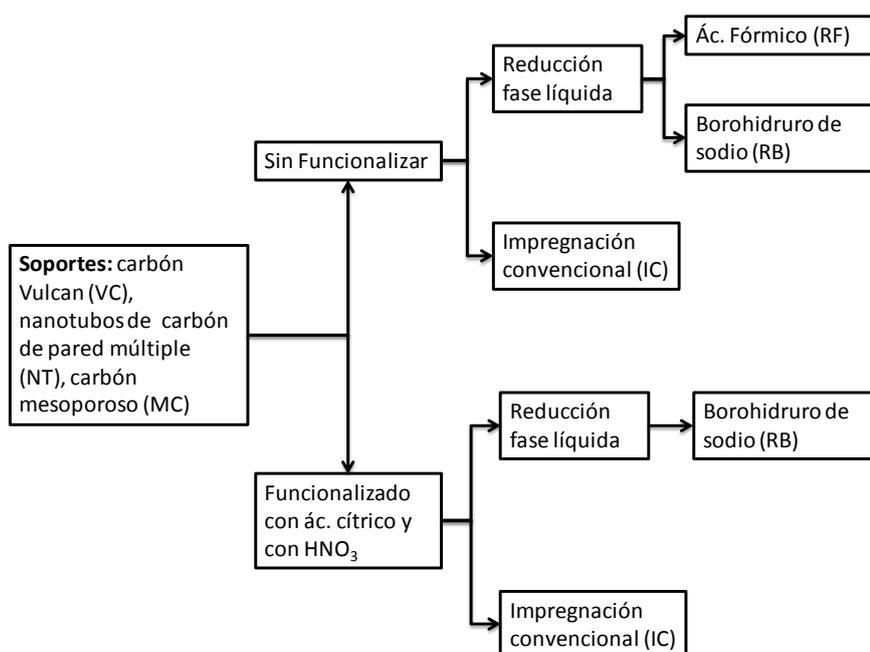


Figura 3.9. Esquema de la preparación de los catalizadores monometálicos.

3.3.1. Estudio de catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre carbones sin funcionalizar.

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pt sobre soportes sin funcionalizar por dos métodos diferentes: (a) deposición-reducción en fase líquida utilizando ácido fórmico (HCOOH - Cicarelli, grado analítico) o borohidruro de sodio (NaBH₄ - Merck, grado analítico) como agentes reductores, y ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆ - Tetrahedron, A.C.S. Reagent) como precursor metálico, y (b) impregnación convencional en medio acuoso con ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆ - Tetrahedron, A.C.S. Reagent) seguida de un tratamiento térmico con H₂ a 230 °C, tal como se detalla en el Capítulo 2.

La nomenclatura utilizada de aquí en adelante para nombrar el método de preparación será la siguiente, cuando los catalizadores son preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida usando ácido fórmico como agente reductor, se identificarán como **RF**, cuando el agente reductor es borohidruro de sodio, se identificarán como **RB**, y cuando se preparen catalizadores mediante el método de impregnación convencional, se identificarán como **IC**.

3.3.1.1. Catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida usando ácido fórmico como agente reductor.

La metodología seguida para la preparación de los catalizadores y la elección de la concentración óptima, consistió en preparar electrocatalizadores con una carga fija de Pt (17 %p/p)/VC con las diferentes concentraciones del agente reductor, caracterizarlos y evaluar cuál era la concentración adecuada que conduzca a un menor tamaño de partícula, buena dispersión y sobre todo una superficie específica electroquímicamente activa de Pt elevada como para ser utilizado como electrocatalizador anódico. Una vez seleccionada la concentración óptima de agente reductor, este valor fue utilizado para preparar los demás catalizadores soportados sobre nanotubos de carbón y carbón mesoporoso.

Tal cual fue descrito en el Capítulo 2, se prepararon catalizadores de Pt(17 %p/p) soportados sobre VC usando diferentes concentraciones de ácido fórmico (HCOOH-reductor) (0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.5M). La cantidad de ácido cloroplatínico se agregó en tres etapas bajo agitación, luego se adicionó el ácido fórmico a fin de asegurar la completa reducción del precursor metálico. Para realizar el seguimiento de la técnica de deposición-reducción con Pt, se llevó a cabo un test de reducibilidad usando ioduro de potasio y almidón como indicadores, test que fue descrito en el Capítulo 2. Analizando lo que ocurrió durante la preparación con las diferentes concentraciones del HCOOH, se observó que el tiempo necesario para reducir el metal durante cada adición del precursor metálico (Pt) fue aumentando con la disminución en la concentración del agente reductor. Asimismo, se pudo comprobar que durante el test de reducibilidad (descrito en el Capítulo 2), cuando se utilizó la concentración de ácido fórmico más baja (0.1M), fue necesario un agregado más de HCOOH para lograr la reducción del metal depositado. Por lo tanto, en primera instancia se prepararon los siguientes catalizadores:

Pt/VC. RF 0.1M

Pt/VC. RF 0.2M

Pt/VC. RF 0.3M

Pt/VC. RF 0.5M

Luego de completada la técnica de deposición-reducción, se analizó químicamente el contenido de Pt que no pudo ser depositado sobre el VC. En la Tabla 3.3 se puede observar que el contenido de Pt analizado en el líquido luego de la preparación de los catalizadores de Pt/VC es prácticamente indetectable. Por lo tanto, la técnica de deposición-reducción en fase líquida con HCOOH garantiza una completa deposición del precursor metálico sobre el VC. Similares resultados fueron encontrados cuando se utilizaron NT y MC como soportes.

Tabla 3.3. Cantidad inicial y final de Pt en solución de los diferentes catalizadores de Pt/VC con diferentes concentraciones de agente reductor.

Concentración del agente reductor utilizado.	Cantidad inicial de Pt en la solución (mmol)	Cantidad final de Pt en la solución (mmol)	%p/p Pt sobre VC
0.1 M ácido fórmico	1.03	0.01	16.76
0.2 M ácido fórmico	1.03	Indetectable	17
0.3 M ácido fórmico	1.03	Indetectable	17
0.5 M ácido fórmico	1.03	indetectable	17

Posteriormente se pretendió caracterizar el grado de reducibilidad del Pt depositado sobre los diferentes soportes, por lo tanto se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada (RTP) como muestra la Figura 3.10. Se puede observar una comparación de perfiles de RTP entre los catalizadores preparados por deposición-reducción con diferentes concentraciones de ácido fórmico con un catalizador de Pt preparado por impregnación convencional (IC) y sin ningún tratamiento de reducción. Este último catalizador preparado por IC y posterior secado estaba formado sólo por especies oxidadas de Pt. Del análisis de su perfil de reducción, se observa un pico muy pronunciado a 230 °C, atribuible a la reducción del complejo metálico depositado, en concordancia con lo encontrado en la bibliografía para catalizadores de Pt soportados sobre otros materiales carbonosos [49]. Por su parte los catalizadores preparados por deposición-reducción con ácido fórmico prácticamente no muestran ninguna zona de reducción del Pt a esta temperatura. Por consiguiente puede considerarse que estos catalizadores preparados mediante el método de deposición-reducción en fase líquida presentan el Pt en estado reducido o mayoritariamente reducido luego de su preparación.

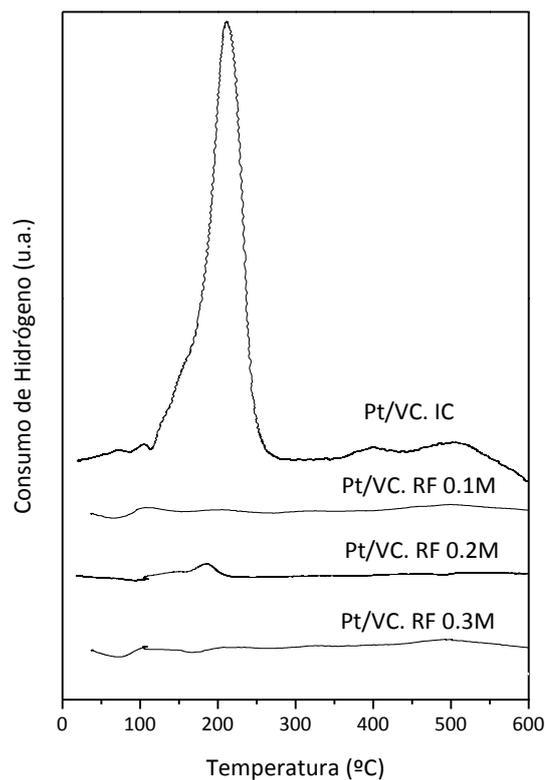


Figura 3.10. Perfiles de RTP de los catalizadores de Pt/VC reducidos con diferentes concentraciones de ácido fórmico y del catalizador de Pt/VC impregnado convencionalmente sin reducción previa.

Como el objetivo central era encontrar la concentración adecuada del agente reductor que condujera a un menor tamaño de partícula y, por ende, a una mayor dispersión de la fase metálica, en la Tabla 3.4 se muestran los resultados de tamaños de partículas (determinados por DRX) obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ácido fórmico, como así también los valores de dispersión de la fase metálica calculados mediante quimisorción de hidrógeno.

En la Tabla 3.4 se puede observar claramente que el menor tamaño de cristalita y la mayor dispersión se alcanza con una concentración 0.3M de ácido fórmico. Por lo tanto, se tomó esta concentración (0.3M) como la más adecuada y se decidió utilizarla para la preparación de catalizadores sobre los dos soportes restantes (NT y MC).

Tabla 3.4. Valores de dispersión metálica (obtenidos por quimisorción de H₂) y diámetro de cristalita obtenido por DRX (d_{DRX}) para los diferentes catalizadores preparados con ácido fórmico.

Catalizadores	Dispersión (%)	d_{DRX} (nm)
Pt/VC. RF 0.1 M	24	7
Pt/VC. RF 0.2 M	14	7
Pt/VC. RF 0.3 M	39	4
Pt/VC. RF 0.5 M	17	7

De la misma manera que se realizó la deposición-reducción del Pt sobre VC, se hizo para los catalizadores soportados sobre NT y MC, lográndose una completa deposición de Pt, en forma similar a lo encontrado con los catalizadores depositados sobre VC. Por lo tanto los catalizadores preparados fueron Pt/NT. RF 0.3M y Pt/MC. RF 0.3M.

La Figura 3.11 muestra los espectros de difracción de rayos X para los diferentes catalizadores preparados con ácido fórmico 0.3M. En todos los casos, los picos observados indican la presencia de la estructura cubica centrada (fcc) típica del platino metálico, representada por los planos (111), (200), (220) y (311), los cuales aparecen a 39.8°, 46.3°, 67.5° y 81.6°, respectivamente. El ensanchamiento del pico de difracción para el Pt/VC. RF 0.3M es indicativo de un tamaño de cristal pequeño como refleja la ecuación de Scherrer, ésto también es una evidencia del bajo grado de cristalinidad, típica de pequeños tamaños de cristalita.

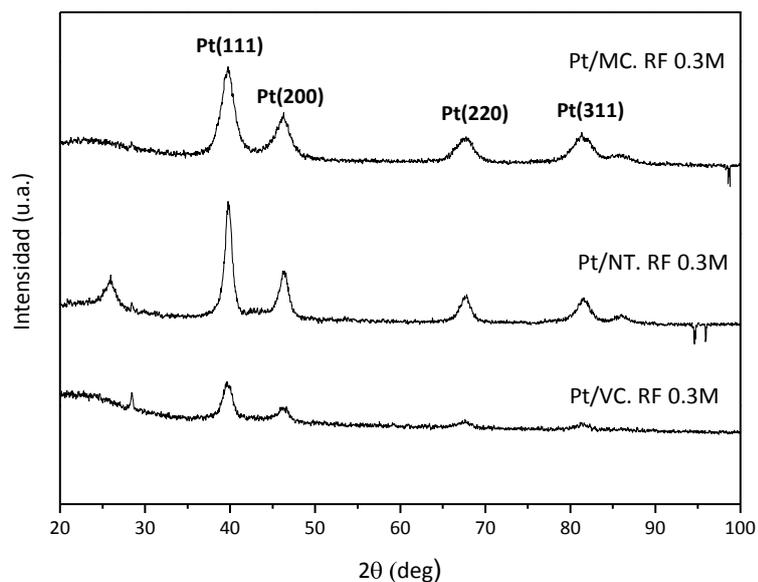


Figura 3.11. Difractograma de Rayos X de los catalizadores reducidos con HCOOH 0.3M.

En la Tabla 3.5 se muestran los tamaños de cristalita de los catalizadores de Pt determinados por DRX y las dispersiones del metal sobre los tres soportes obtenidas mediante quimisorción de hidrógeno, encontrándose una adecuada concordancia entre ellos.

Tabla 3.5. Valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de H_2 y diámetro de cristalita obtenido por DRX (d_{DRX}) para los diferentes catalizadores, utilizando la concentración de ácido fórmico 0.3M.

Catalizadores	Dispersión (%)	d_{DRX} (nm)
Pt/VC. RF 0.3 M	39	4
Pt/NT. RF 0.3 M	9	8
Pt/MC. RF 0.3 M	51	5

Seguidamente se analizó el grado de reducibilidad del Pt en los diferentes catalizadores, mediante XPS, evaluando lo que ocurre con el nivel del Pt 4f. A partir de la deconvolución de los espectros de los diferentes catalizadores, tal como se observa en la

Figura 3.12, se obtiene para los NT y MC un pico a 71.6 eV para la señal del Pt $4f_{7/2}$ y otro pico a (73.7 - 73.9) eV para la del Pt $4f_{5/2}$. Estos dos picos principales corresponden a Pt zerovalente. Sin embargo, en la deconvolución aparecen además dos picos pequeños a 73.7-73.9 eV y a 76.3-77.4 eV, los cuales corresponden a óxidos u oxiclорuros de Pt [54]. Para el catalizador soportado sobre VC, la señal que corresponde al Pt metálico presenta un corrimiento a menores energías de enlace que para el NT y MC, apareciendo el pico a 70.3 eV, probablemente debido a un efecto causado por el soporte. Los cambios observados en los espectros de XPS pueden ser atribuidos a que la interacción metal-soporte podría modificar en diferente grado (acorde al material carbonoso usado) las características electrónicas de las especies de Pt [55].

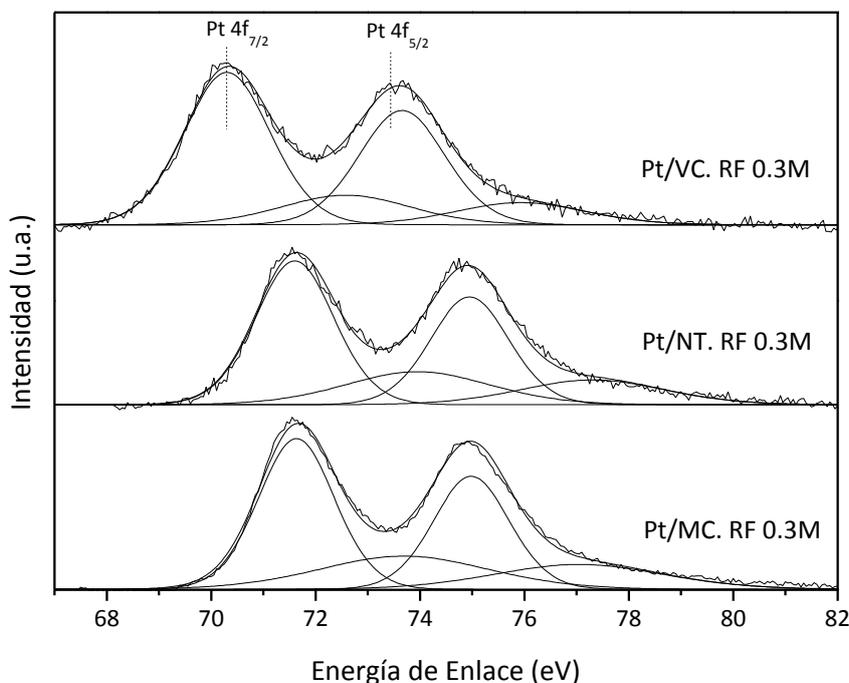


Figura 3.12. Perfiles de XPS para los catalizadores preparados por reducción con ácido fórmico 0.3M.

La Tabla 3.6 muestra la energía de enlace de los diferentes catalizadores como también la población relativa de las especies.

Para los tres catalizadores monometálicos, la concentración superficial de especies oxidadas de Pt fue menor al 35%, lo que significa que una importante cantidad de Pt

superficial está en estado zerovalente al cabo del tratamiento de deposición-reducción con ácido fórmico. Es importante destacar que una alta concentración de especies de Pt⁰ (77-78%) está presente en los catalizadores soportados sobre VC (Tabla 3.6). Prabhuram et al. [56], mostraron resultados similares para los catalizadores de Pt/VC preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida con ácido fórmico, encontrando por XPS que el 60% del Pt se encuentra en estado metálico. Hay que señalar que los perfiles de RTP (Figura 3.10) muestran una señal de reducción muy pequeña. Sin embargo, los resultados de XPS que analizan las primeras capas superficiales del metal depositado serían indicativos de la presencia de una fracción mayoritaria de Pt zerovalente junto con una pequeña cantidad de especies oxidadas de Pt.

Tabla 3.6. Energías de enlace de los niveles de Pt 4f para los diferentes catalizadores preparados con ácido fórmico 0.3M

Catalizadores	Especies	Energía de enlace del Pt 4f _{7/2} (eV)	Población relativa de especies (%)
Pt/VC. RF 0.3M	Pt ⁰	70.3	77.6
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	72.6	22.4
Pt/NT. RF 0.3M	Pt ⁰	71.6	70.3
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	73.9	29.7
Pt/MC. RF 0.3M	Pt ⁰	71.6	67.2
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	73.7	32.8

Teniendo en cuenta que por XPS se determinó que una fracción del Pt se encontraba oxidada, se realizaron experimentos a fin de completar dicha reducción con tratamientos térmicos en H₂ a 100 °C. Se encontró que los catalizadores preparados por la técnica de deposición-reducción con ácido fórmico resultaron ser muy sensibles a tratamientos térmicos con H₂, incluso a temperaturas relativamente bajas (100 °C). Todos los catalizadores sometidos a dicho tratamiento térmico con H₂, con el fin de lograr mayor reducibilidad del Pt, mostraron una importante caída en cuanto a la dispersión metálica,

probablemente debido al proceso de sinterización que se produce por una aglomeración de partículas favorecida por la alta carga metálica de estos catalizadores (17%).

La Figura 3.13 muestra los stripping de CO de los catalizadores monometálicos reducidos con HCOOH 0.3M, a partir de los cuales se calculó el área específica electroquímicamente activa (EASS), tal como se observa en la Tabla 3.7.

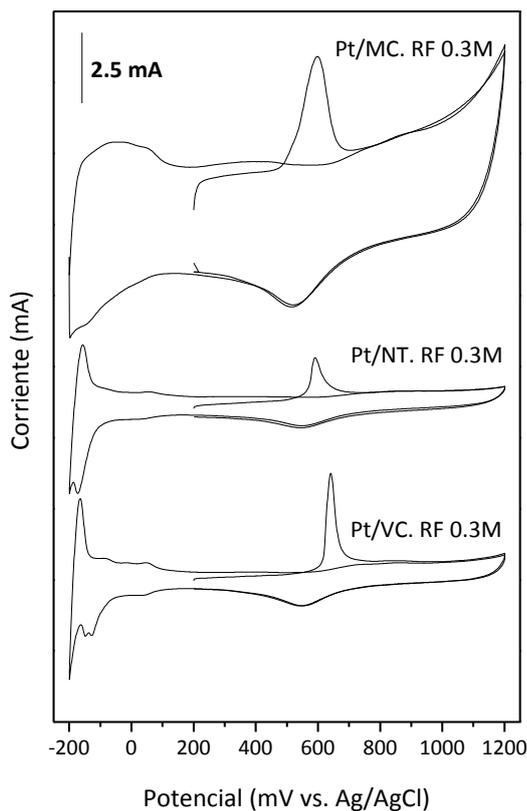


Figura 3.13. Stripping de CO de los catalizadores Pt/VC, Pt/NT y Pt/MC preparados por RF 0.3M. Solución electrolítica H₂SO₄ 0.5M, v= 25 mV/s.

De la voltametría cíclica de stripping de CO, podemos apreciar que el inicio de oxidación de CO para los catalizadores monometálicos comienza a los 500-550 mV vs. Ag/AgCl.

Tabla 3.7. Superficie específica electroquímicamente activa (EASS) de Pt de los catalizadores reducidos en fase líquida utilizando ácido fórmico 0.3 M como agente reductor.

Catalizadores	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. RF 0.3M	14
Pt/NT. RF 0.3M	19
Pt/MC. RF 0.3M	40

Finalmente, los catalizadores monometálicos de Pt/MC y Pt/VC preparados por RF 0.3M fueron caracterizados por microscopía de transmisión electrónica (TEM) para determinar la distribución de tamaño de partículas metálicas sobre cada soporte carbonoso y compararla con los datos obtenidos por otras técnicas.

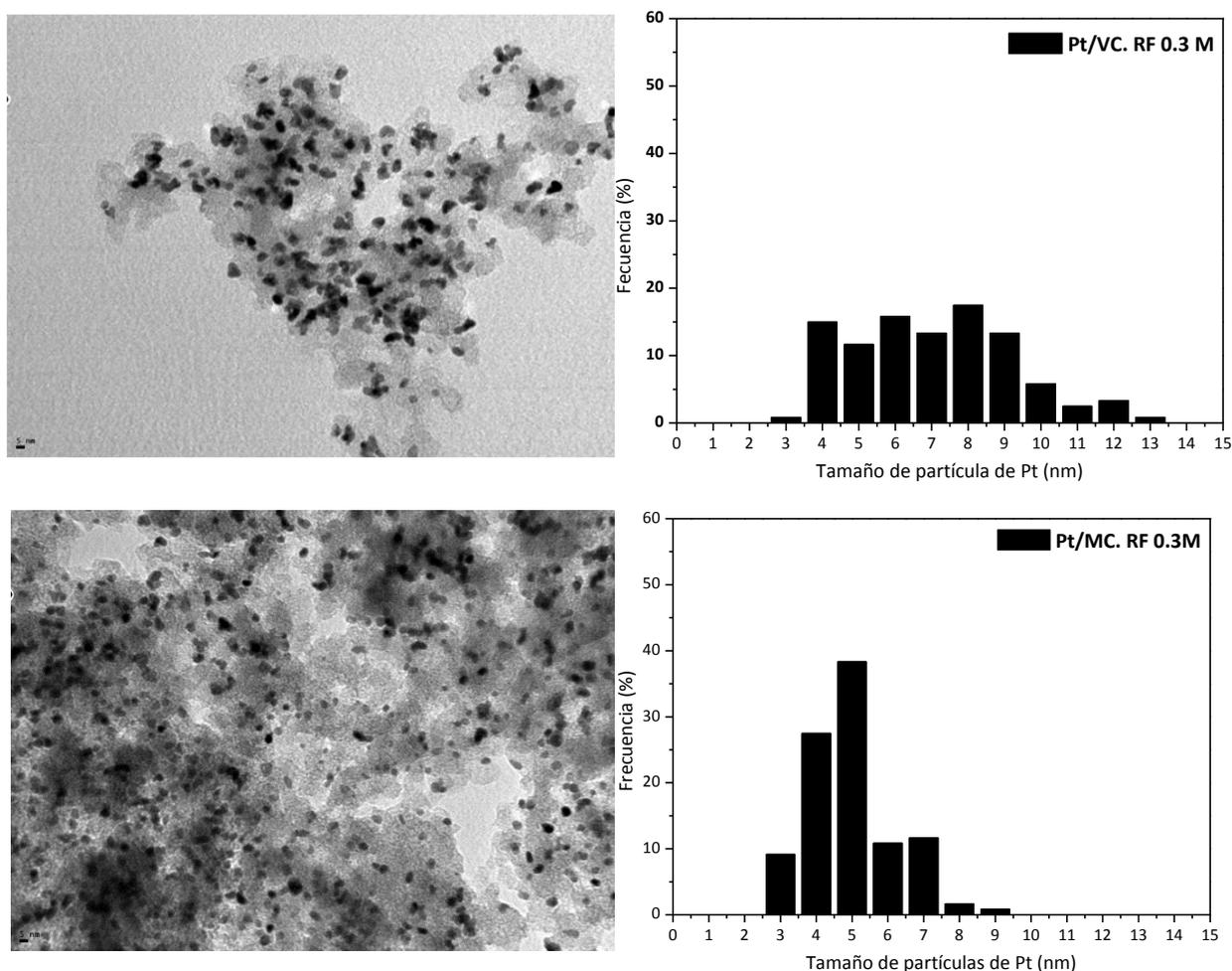


Figura 3.14. Distribución del diámetro de partícula obtenido por TEM, para los catalizadores Pt/VC. RF 0.3M (d= 6.6 nm) y Pt/MC. RF 0.3M (d= 4.55 nm).

El catalizador monometálico preparado sobre MC, que presentaba las mayores dispersiones metálicas y los valores más altos de EASS, mostró una distribución de tamaño de partícula principalmente comprendida entre 3 y 7 nm, con un tamaño medio de 4.5 nm.

Sobre el VC se observó una más amplia distribución de tamaños de partícula de Pt que va desde los 3 a los 13 nm, con un diámetro medio de 6.6 nm. Estos resultados fueron concordantes con la menor dispersión metálica y la baja área electroquímica que poseen dichos catalizadores.

Los resultados de TEM muestran la influencia que tiene no sólo el tamaño medio de partículas sino también la distribución de tamaños de partículas en el comportamiento electroquímico de los catalizadores monometálicos.

3.3.1.2. Catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida usando borohidruro de sodio como agente reductor.

Para la preparación de los catalizadores utilizando NaBH_4 como agente reductor, se estudiaron tres concentraciones posibles 0.2M, 0.4M y 0.6M, con el objetivo de encontrar catalizadores con pequeños tamaños de partículas y altas dispersiones metálicas. Sobre los tres soportes carbonosos se prepararon catalizadores con una carga fija de Pt del 17% y se probaron cada una de las concentraciones a estudiar, preparándose los siguientes catalizadores:

Pt/VC. RB 0.2M	Pt/NT. RB 0.2M	Pt/MC. RB 0.2M
Pt/VC. RB 0.4M	Pt/NT. RB 0.4M	Pt/MC. RB 0.4M
Pt/VC. RB 0.6M	Pt/NT. RB 0.6M	Pt/MC. RB 0.6M

Con el borohidruro de sodio como agente reductor también se demostró que es posible depositar y reducir el Pt agregado utilizando diferentes concentraciones del reductor, tal como se observó para el ácido fórmico. La Figura 3.15 muestra los experimentos de RTP donde se ve claramente que con diferentes concentraciones del

agente reductor no aparecen picos en la zona de reducción del óxido de Pt, lo cual indicaría que después de la preparación, el Pt se encuentra en estado zerovalente. Se debe aclarar que cuando se utilizó una concentración 0.2M del reductor, fue necesario agregar más contenido de NaBH_4 , ya que el estipulado no fue suficiente como para lograr la reducción del metal, lo que se comprobó mediante el test de reducibilidad descrito en el Capítulo 2.

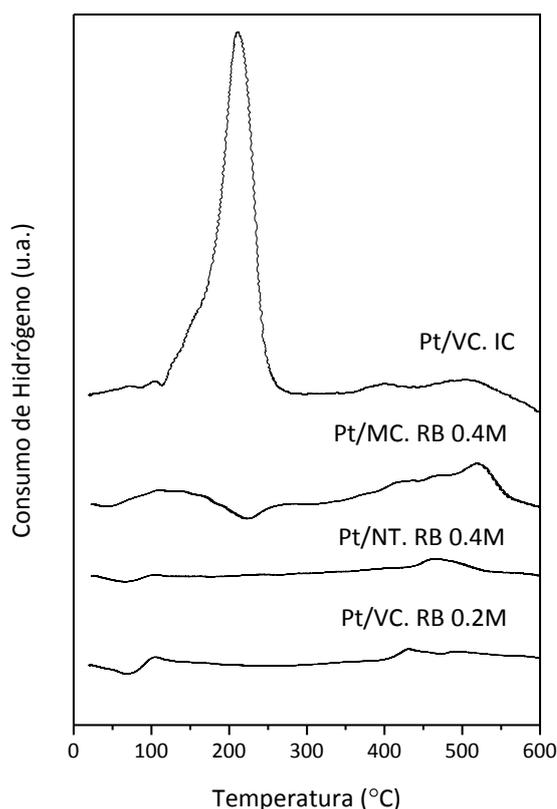


Figura 3.15. Perfiles de RTP de los catalizadores reducidos con diferentes concentraciones de borohidruro de sodio.

La Tabla 3.8 muestra los tamaños de cristalita de los catalizadores preparados con las distintas concentraciones de borohidruro de sodio, observándose que para los catalizadores soportados sobre VC los tamaños obtenidos con la concentración 0.2M y 0.4M fueron prácticamente similares, y con la concentración 0.6M el tamaño de cristalita de Pt aumentó notablemente. Para los catalizadores soportados sobre NT, los tamaños de cristalita determinados por DRX fueron similares para las tres concentraciones de NaBH_4 usados, mientras que para los soportados sobre MC, se observa un menor tamaño de cristalita para la concentración de 0.4M.

Tabla 3.8. Tamaño de cristalita obtenido por DRX (nm) para los catalizadores preparados con NaBH_4 .

Catalizadores	d_{DRX} (nm)
Pt/VC. RB 0.2M	6
Pt/VC. RB 0.4M	6
Pt/VC. RB 0.6 M	8
Pt/NT. RB 0.2M	6
Pt/NT. RB 0.4M	6
Pt/NT. RB 0.6M	6
Pt/MC. RB 0.2M	6
Pt/MC. RB 0.4M	5
Pt/MC. RB 0.6M	6

Por lo tanto la concentración de NaBH_4 seleccionada como “adecuada” para la preparación de los catalizadores fue la de 0.4M, dado que, como se mencionó anteriormente, cuando se utilizó la concentración 0.2M fue necesario agregar más borohidruro de sodio porque no logró reducir el Pt, y con la concentración 0.6M se generaron mayores tamaños de partícula, principalmente con VC y MC como soportes, con probables consecuencias sobre la EASS.

La caracterización mediante XPS permitió determinar el grado de reducibilidad del Pt depositado. A partir de los espectros de XPS de los diferentes catalizadores (Figura 3.16) se obtienen para los NT y MC dobletes con un pico a 71.2-71.6 eV para el Pt $4f_{7/2}$ y otro pico a 73.7 - 73.9 eV para el Pt $4f_{5/2}$. Para el catalizador soportado sobre Vulcan, la primera señal presenta un corrimiento de la señal a menores energías de enlace que para el NT y MC, apareciendo el pico a 70.6 eV, el cual probablemente se deba a un efecto causado por el tipo de soporte, pudiendo ser atribuidos a que la interacción metal-soporte podría modificar en diferente extensión (acorde al material carbonoso usado) las características electrónicas de las especies de Pt adsorbidas.

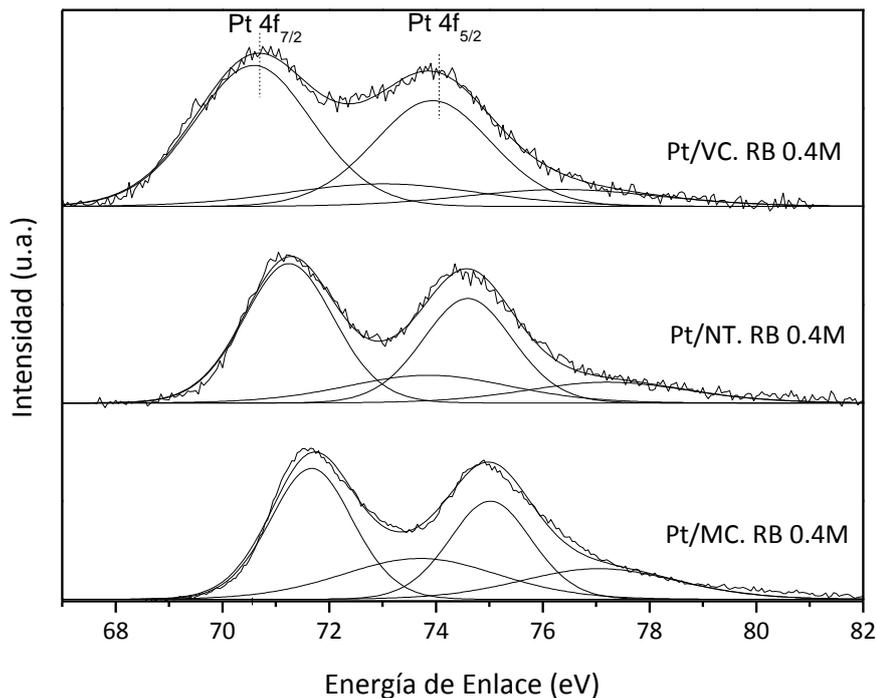


Figura 3.16. Perfiles de XPS de los catalizadores reducidos con borohidruro de sodio 0.4M sobre los diferentes soportes carbonosos.

A partir de la deconvolución de los espectros, tal como puede verse en la Figura 3.16, se pueden determinar los porcentajes de Pt en estado zerovalente y en estado oxidado. Como se puede observar de la Tabla 3.9 y en forma similar a lo encontrado para los catalizadores reducidos en fase líquida con ácido fórmico, se determinó un 65-80% de Pt en estado reducido, mientras que el restante porcentaje se encuentra oxidado. Debe destacarse que el catalizador soportado sobre VC presenta un mayor contenido de Pt superficial en estado metálico.

Tabla 3.9. Energías de enlace de los niveles de Pt 4f determinada por XPS para los diferentes catalizadores preparados por deposición-reducción con borohidruro de sodio.

Catalizadores	Especies	Energía de enlace del Pt 4f $_{7/2}$ (eV)	Población relativa de especies (%)
Pt/VC. RB 0.4M	Pt ⁰	70.6	79.1
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	73	20.9
Pt/NT. RB 0.4M	Pt ⁰	71.2	73.6
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	73.9	26.4
Pt/MC. RB 0.4M	Pt ⁰	71.6	64.8
	Pt ⁺² ; Pt ⁺⁴	73.7	35.2

La Tabla 3.10 muestra los valores de quimisorción de H₂, diámetro de cristalita y stripping de CO para los diferentes catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida utilizando NaBH₄ como agente reductor.

Se observó una mayor dispersión, un menor tamaño de cristalita y una mayor área expuesta de Pt en los catalizadores soportados sobre carbón mesoporoso. Los catalizadores de Pt/VC y Pt/NT presentaron una menor dispersión, un mayor tamaño de cristalita y, por ende, una menor EASS.

Tabla 3.10. Valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de H₂, diámetro de cristalita obtenido por DRX (d_{DRX}), y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) obtenida por stripping de CO, para los diferentes catalizadores, utilizando NaBH₄ 0.4M.

Catalizadores	Dispersión (%)	d_{DRX} (nm)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. RB 0.4M	34	6	12
Pt/NT. RB 0.4M	20	6	31
Pt/MC. RB 0.4M	49	5	48

La Figura 3.17 muestra los resultados de stripping de CO de los catalizadores de Pt, a partir de los cuales se pudo obtener el EASS que se detalla en la Tabla 3.10.

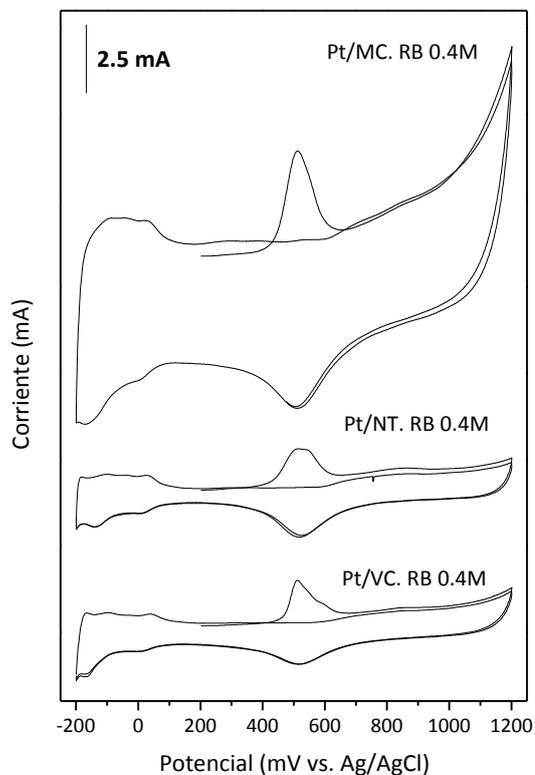


Figura 3.17. Stripping de CO de los catalizadores Pt/VC, Pt/NT y Pt/MC reducidos con NaBH_4 0.4M. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v= 25$ mV/s.

Finalmente, los catalizadores preparados por NaBH_4 0.4M fueron caracterizados por microscopía de transmisión electrónica (TEM) para determinar la distribución de tamaño de partícula metálica sobre cada soporte carbonoso.

Los resultados de TEM para el catalizador Pt/MC preparado con borohidruro de sodio como agente reductor concuerdan con los resultados de dispersión (ver Tabla 3.10), y muestran una estrecha distribución de tamaño de partícula que va desde 1.5 a 4 nm (con un diámetro medio de 2 nm), tal como se observa en la Figura 3.18 c). Gracias a esta estrecha distribución y al mínimo tamaño medio de partícula de Pt, la dispersión aumenta mucho y en consecuencia el área electroquímica expuesta (determinada por stripping de CO) presenta los valores más altos. Cabe destacar que la diferencia en el tamaño de las partículas

metálicas obtenida por TEM con respecto al DRX puede ser atribuida a que esta última técnica no logra detectar partículas muy pequeñas.

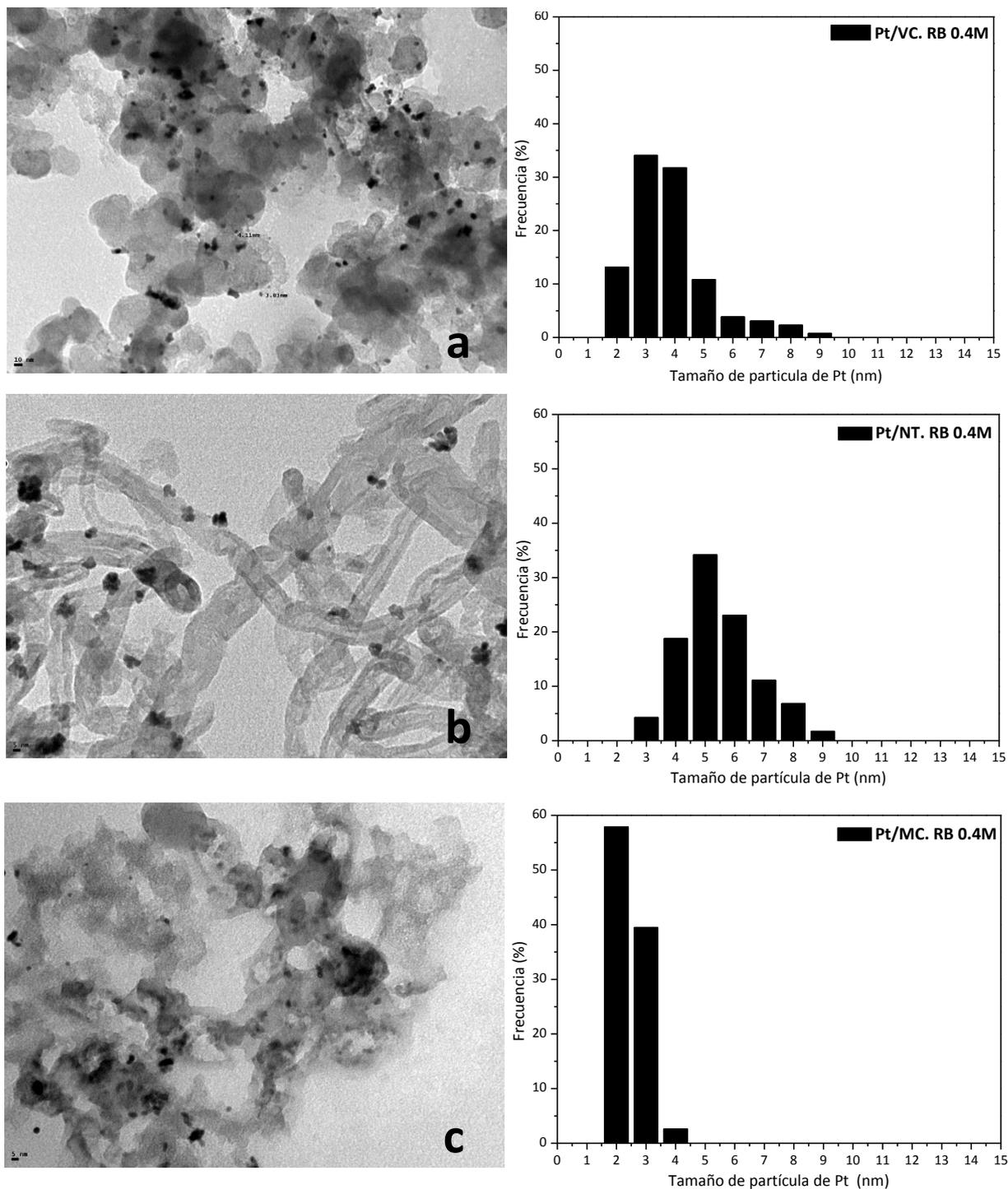


Figura 3.18. Distribución del diámetro de partícula obtenido por TEM, para los catalizadores **a)** Pt/VC. RB 0.4M ($d = 3.55$ nm), **b)** Pt/NT. RB 0.4M ($d = 5.05$ nm), **c)** Pt/MC. RB 0.4M ($d = 2.1$ nm).

Por su parte, sobre los NT y sobre el VC se observan distribuciones de tamaños de partícula de Pt mucho más amplias, que van desde los 3 a los 9 nm, con diámetros medios de 5 y 4 nm, respectivamente. Estos resultados son concordantes con la menor dispersión metálica y el área electroquímica más baja que poseen dichos catalizadores, como se observa en la Tabla 3.10.

En conclusión, la excelente performance electroquímica de los catalizadores de Pt soportados sobre carbón mesoporoso preparados por reducción en fase líquida sería debido a la buena interacción entre el Pt y los sitios de anclaje de este carbón, la cual conduce a una buena dispersión metálica con un diámetro medio de partícula pequeño y una estrecha distribución del tamaño de partícula.

Las características que debe poseer un adecuado soporte de carbón para los catalizadores de celdas de combustible tienen que combinar una buena conductividad electrónica para permitir el flujo de electrones, con una gran y accesible área superficial, y en este sentido, el carbón mesoporoso muestra una excelente conductividad eléctrica y, comparada con otros soportes, una elevada área superficial ($410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estos resultados son coincidentes con los resultados de Raghuveer y Manthiram [57], quienes concluyen que la mejor actividad del Pt/MC con respecto al Pt/VC es debida a la buena dispersión y utilización de los catalizadores de Pt, los cuales son novedosos dada su alta área superficial y su mesoporosidad. Otro hecho a tener en cuenta en los MC con respecto al VC y NT es la presencia de una moderada cantidad de grupos funcionales, los cuales podrían favorecer la interacción metal-soporte, conduciendo a altas dispersiones metálicas y áreas electroquímicas [34].

3.3.1.3. Estudio comparativo del comportamiento de los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida.

Los resultados de las Tablas 3.5 y 3.10 indican que los tres materiales carbonosos tienen diferentes características como soportes de electrocatalizadores preparados mediante reducción en fase líquida, tanto con ácido fórmico (RF) como con borohidruro de

sodio (RB). Para comprender mejor los resultados, la Figura 3.19 correlaciona el área electroquímica como una función de la dispersión metálica. En este sentido, ambos catalizadores de Pt soportados sobre nanotubos de carbón (los cuales poseen bajas dispersiones y valores intermedios de EASS) y sobre carbón mesoporoso (los cuales poseen altas dispersiones y altos valores de EASS) muestran una cierta correlación, mientras que los catalizadores soportados sobre VC no siguen este comportamiento, mostrando buenas dispersiones pero bajos valores de EASS.

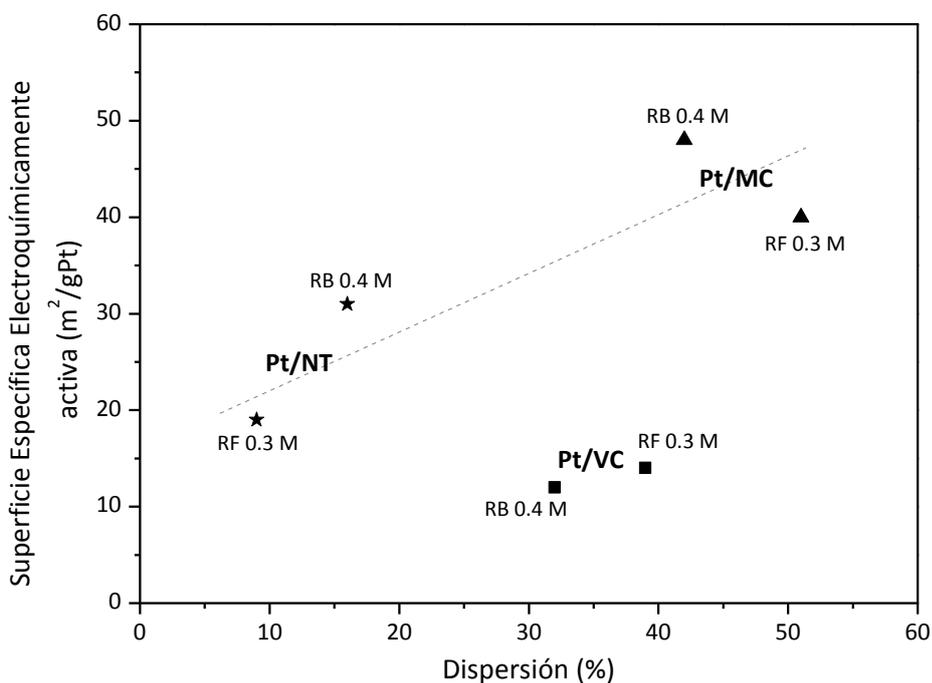


Figura 3.19. Superficie específica electroquímicamente activa (EASS) en función de la dispersión metálica calculada por quimisorción de H₂.

Con respecto al efecto del ácido fórmico y del borohidruro de sodio como agentes reductores durante la deposición del Pt, ambos tienen valores de dispersiones metálicas y áreas electroquímicas similares para cada soporte. Sin embargo, para los NT y MC hay un ligero incremento en el área electroquímica de los catalizadores preparados por reducción con borohidruro de sodio.

De manera similar se correlaciona el área electroquímica como una función del diámetro de cristalita determinado por DRX, tal como se muestra en la Figura 3.20. En este

sentido, ambos catalizadores soportados sobre carbón mesoporoso muestran muy alta actividad electroquímica y pequeños tamaños de cristalita, mientras que los catalizadores soportados sobre nanotubos de carbón presentan mayores diámetros de cristalita y menores actividades electroquímicas. Al igual de lo ocurrido en la Figura 3.19, los catalizadores de Pt soportados sobre VC no siguieron la misma tendencia que los otros, mostrando tamaños de cristalita entre 4 y 6 nm y muy bajos valores de superficie electroquímicamente activa.

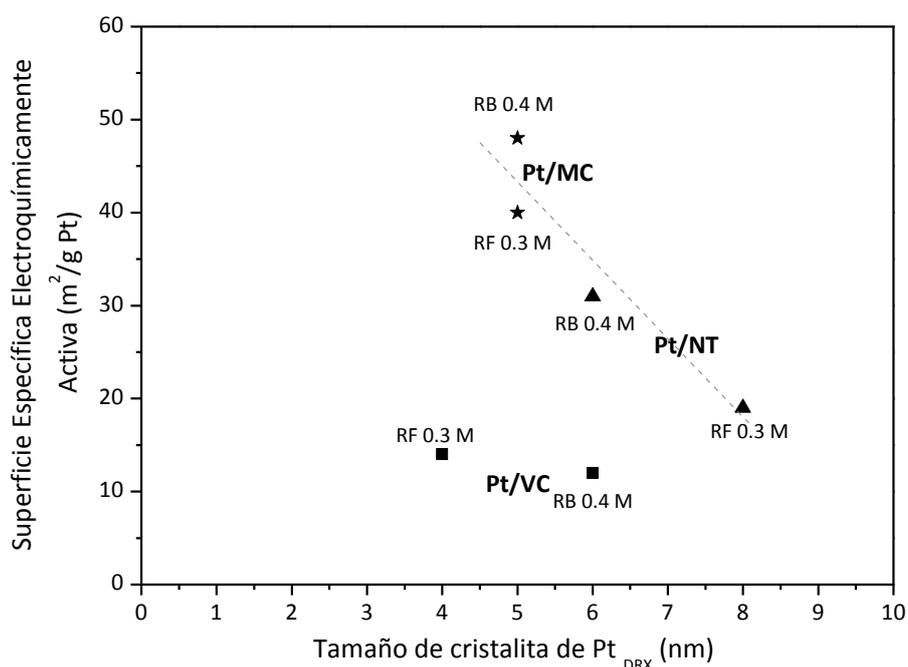


Figura 3.20. Superficie específica electroquímicamente activa (EASS) en función del diámetro de cristalita determinado por DRX.

3.3.1.4. Catalizadores preparados por Impregnación Convencional (IC).

Se comparó el comportamiento de los catalizadores preparados mediante la técnica de deposición-reducción en fase líquida con el método de impregnación convencional (IC) (descrito en el Capítulo 2) seguido de una reducción con hidrógeno a 230 °C. Cabe destacar que durante la preparación de las muestras por impregnación convencional, se pusieron en contacto el precursor metálico, H_2PtCl_6 , con el material carbonoso durante un determinado

tiempo. A diferencia del método de deposición-reducción en fase líquida, durante la impregnación convencional el precursor metálico se deposita sobre el carbón como tal, por lo cual se debe realizar un tratamiento térmico posterior de reducción en H₂ para llevarlo a un estado metálico y, por ende, activo catalíticamente. La temperatura de reducción (230 °C) fue seleccionada a partir del perfil de RTP del catalizador de Pt/VC impregnado convencionalmente (ver Figuras 3.10 y 3.15). Por lo tanto, se prepararon tres catalizadores mediante IC soportados sobre los tres carbones utilizados en el desarrollo de la tesis. Cabe aclarar que en todos ellos el contenido de Pt depositado fue del 17%.

Pt/VC. IC

Pt/NT. IC

Pt/MC. IC

La Tabla 3.11 muestra los resultados de dispersión metálica, diámetros de cristalita obtenidos por DRX y áreas electroquímicas obtenidas a partir de stripping de CO. Los catalizadores IC mostraron una tendencia similar en dispersión metálica y tamaño de cristal que los catalizadores correspondientes reducidos en fase líquida (Tabla 3.5 y 3.10). El área electroquímica de los catalizadores preparados por IC es similar a los preparados por reducción en fase líquida en el caso de los soportados sobre VC, pero menor cuando se usan como soportes NT y MC.

Tabla 3.11. Valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de H₂, diámetro de cristalita obtenido por DRX (d_{DRX}), y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) obtenida por stripping de CO para los diferentes catalizadores, utilizando IC como método de preparación.

Catalizadores	Dispersión (%)	d_{DRX} (nm)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. IC	23	6	16
Pt/NT. IC	14	6	15
Pt/MC. IC	42	-	12

Hay una diferencia fundamental cuando se comparan las áreas electroquímicas de los catalizadores soportados sobre MC preparados por IC y por reducción en fase líquida. Para

ampliar dicha discusión se realizó la caracterización por TEM del catalizador Pt/MC. IC como se observa en la Figura 3.21.

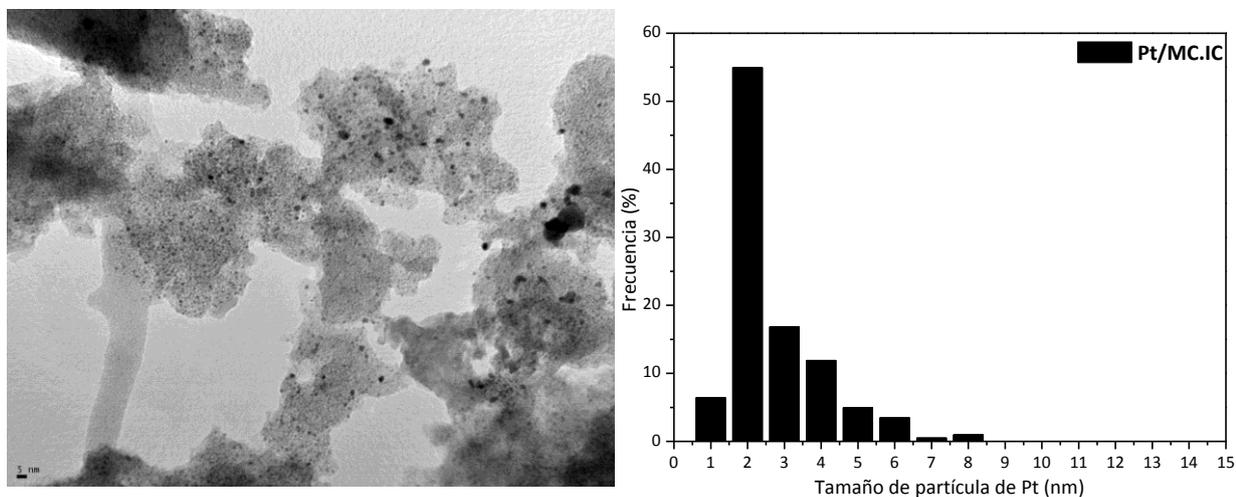


Figura 3.21. Distribución del diámetro de partícula obtenido por TEM, para el catalizador Pt/MC. IC ($d = 2.2$ nm).

A pesar de mantener una buena dispersión metálica y de tener un pequeño diámetro medio de partícula (2.2 nm), el área electroquímica del catalizador de Pt/MC impregnado convencionalmente (ver Tabla 3.11) disminuye notablemente con respecto a las de los reducidos en fase líquida. Sin embargo, la distribución de tamaños de partícula determinado por TEM no es tan angosta como en el caso del Pt/MC.RB y presenta algunos tamaños de partículas que llegan hasta 8 nm, tal cual puede verse en la Figura 3.21. Por consiguiente, las causas de este inadecuado comportamiento electroquímico podrían deberse a esta diferente distribución de partículas y posiblemente a que una importante porción del metal activo se encuentre en el interior de poros inaccesibles y esto haría que no esté disponible electroquímicamente. Por lo tanto, esta técnica de impregnación parecería ser menos adecuada para la preparación de electrocatalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos sin funcionalizar.

En conclusión, la técnica de deposición-reducción en fase líquida con ácido fórmico o borohidruro de sodio para preparar Pt(17%) garantiza una completa deposición del precursor metálico sobre los soportes carbonosos y un excelente grado de reducibilidad de

la fase metálica, evitando así los tratamientos térmicos reductivos a elevadas temperaturas que pueden provocar sinterización de la fase metálica. Asimismo, la preparación de catalizadores de Pt por deposición-reducción en fase líquida usando una concentración de ácido fórmico 0.3M o una concentración de borohidruro de sodio 0.2M ó 0.4M conduce a catalizadores con altas dispersiones y tamaños de partícula pequeños.

La técnica de impregnación convencional de Pt sobre soportes no funcionalizados no resultó tan adecuada para la preparación de los catalizadores de Pt con alto contenido del metal (17%), dado que en algunos casos (como NT y MC) los catalizadores presentan un peor comportamiento electroquímico que los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida.

La performance electroquímica de los catalizadores de Pt preparados por reducción en fase líquida es fuertemente dependiente de la dispersión metálica, de la distribución del tamaño de partícula y de la naturaleza de los materiales carbonosos usados como soportes.

El buen comportamiento que presenta el carbón mesoporoso como soporte de los electrocatalizadores monometálicos de Pt es debido a la buena interacción entre el Pt y los sitios de anclaje de este carbón, lo que conduce a una dispersión muy buena de las partículas metálicas (diámetro medio de partícula pequeño y estrecha distribución de tamaños de partícula), comparado con el VC y los NT.

3.3.2. Estudio de catalizadores monometálicos soportados sobre soportes funcionalizados.

Los grupos funcionales creados sobre la superficie del soporte podrían ser responsables de la alta resistividad al envenenamiento por CO, ya que podrían funcionar como sitios de anclaje para el precursor metálico y fortalecer la interacción metal-soporte [58], que podría ser beneficiosa para la transferencia de electrones entre el metal y los materiales carbonosos soportados durante la reacción electroquímica.

Acorde con las referencias [59-62], la electrooxidación de CO podría ser posible sólo cuando hay formación de Pt-OH_{ads} en la superficie de los catalizadores de Pt:



Teóricamente, el potencial requerido para la formación de Pt-OH_{ads} en medio ácido es 0.62 V a 25 °C [63]. Con la presencia de OH_{ads} (Pt-OH_{ads}) la electrooxidación de CO adsorbido sobre la superficie de Pt puede ser expresada como:



Por lo tanto, la adsorción de moléculas de CO puede ser eliminada por electrooxidación a CO₂, por especies que contienen oxígeno, por ejemplo, la activación de moléculas de agua, más probablemente en la forma OH_{ads}. Sobre una superficie de Pt solo, se genera una competencia entre el CO y la adsorción de H₂O [64].

Sin embargo, los últimos estudios sobre el uso de NT como soporte de electrocatalizadores están orientados a optimizar su química superficial con el fin de mejorar la interacción metal-soporte. Debido a su naturaleza inerte, los NT sólo contienen una pequeña cantidad de grupos oxigenados superficiales. Sin embargo, su superficie química puede ser modificada por tratamientos oxidativos en fase gas o fase líquida con el fin de crear grupos funcionales [65-67]. Tal como se mencionó anteriormente, estos grupos funcionales pueden afectar significativamente la performance de los electrocatalizadores y son responsables de las propiedades redox ácido-base de los NT. Sin embargo, el efecto de estos grupos sobre la dispersión y anclaje del Pt no está bien establecido. Algunos autores han determinado que la presencia de grupos oxigenados superficiales es necesaria para una buena dispersión del Pt [68-69], mientras que otros argumentan que no influyen, o que causan un efecto negativo sobre la dispersión de la fase activa [70].

La investigación ha demostrado que la superficie química de los soportes produce una influencia en la performance de los electrocatalizadores. Los soportes carbonosos no son materiales inertes y durante la reacción electroquímica, la interacción metal-soporte es atribuida a la presencia de efectos electrónicos platino-soporte. La interacción específica metal-soporte involucra la transferencia de electrones de los "clusters" de Pt a los átomos de

oxígeno sobre la superficie del soporte [71]. Esta interacción es considerada beneficiosa para el mejoramiento de las propiedades catalíticas y la estabilidad electrocatalítica. Sin embargo, la funcionalización de los soportes resulta en una disminución de la conductividad eléctrica. Por lo tanto, puesto que el proceso de funcionalización parece tener efectos opuestos sobre la performance electrocatalítica, se necesitan más estudios para lograr dilucidar cuál es el efecto que causan los grupos funcionales sobre la superficie del soporte.

3.3.2.1. Catalizadores monometálicos preparados por reducción en fase líquida con NaBH_4 0.4M y soportados sobre carbones funcionalizados.

Se prepararon catalizadores monometálicos de Pt con una carga del 17 % y sobre soportes funcionalizados con ácido cítrico y ácido nítrico como se describe en el Capítulo 2. Para la preparación de estos catalizadores, se utilizó la técnica de deposición-reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio como agente reductor con una concentración de 0.4M. Tal como se discutió previamente, tanto el uso de borohidruro de sodio como el de ácido fórmico como agentes reductores condujeron a catalizadores con similares características y comportamientos electrocatalíticos, por consiguiente para la preparación de estos catalizadores soportados sobre carbones funcionalizados se eligió trabajar con borohidruro de sodio. El motivo de la selección de la concentración del agente reductor surgió del estudio realizado previamente sobre los soportes sin funcionalizar, en donde se comprobó que utilizando una concentración de 0.4M de NaBH_4 se obtuvieron catalizadores con buenas dispersiones y pequeños tamaños de partículas. Los catalizadores preparados mediante deposición-reducción en fase líquida fueron:

Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M

Pt/VC- HNO_3 . RB 0.4M

Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M

Pt/NT- HNO_3 . RB 0.4M

Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M

Pt/MC- HNO_3 . RB 0.4M

Mediante los perfiles de RTP (Figura 3.22) de algunos de los catalizadores de Pt preparados por deposición-reducción en fase líquida y sobre soportes funcionalizados, se

demostró, tal como se había visto en la sección anterior, que la reducción en fase líquida logra reducir el Pt al estado metálico, es por eso que sobre los soportes funcionalizados (con ácidos nítrico o cítrico) tampoco se observa ningún pico de consumo de hidrógeno en la zona de reducción del Pt (aprox. 200 °C). Sólo se destaca un pico de reducción ancho a elevadas temperaturas (> 400 °C), que se debería a una interacción del hidrógeno atómico con sitios reactivos insaturados formados luego de la desorción de los grupos funcionales presentes en el soporte [45].

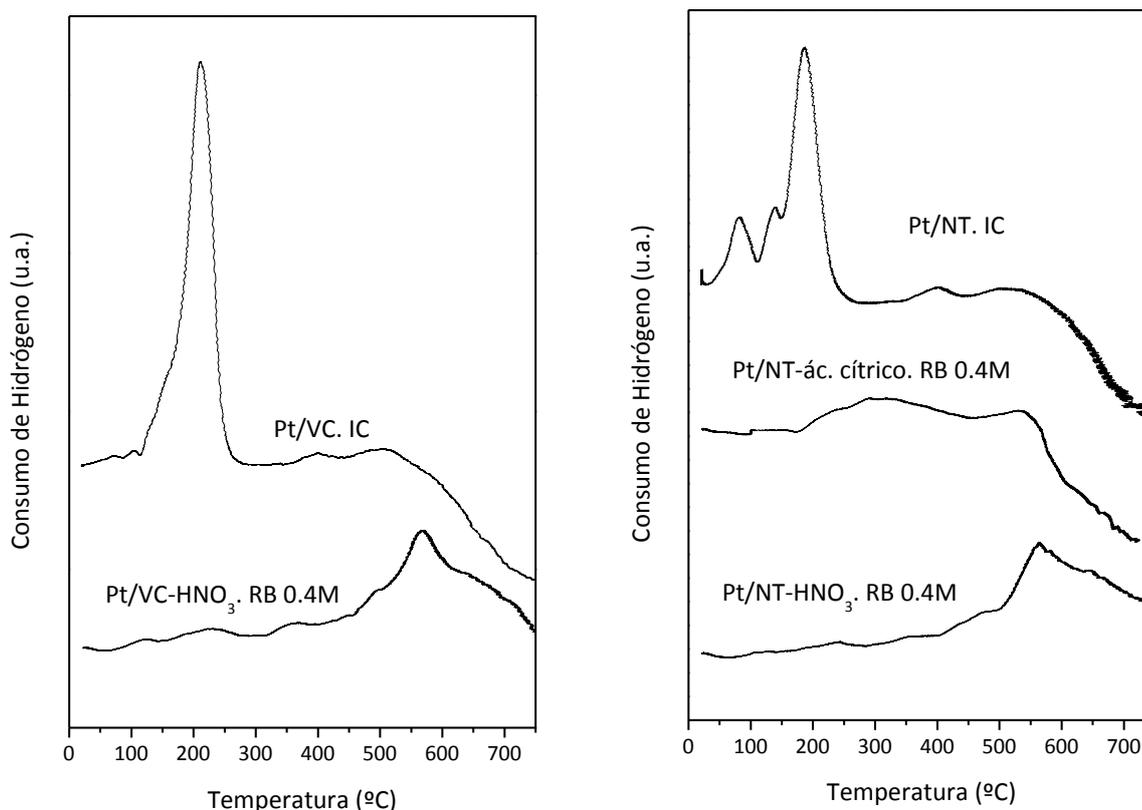


Figura 3.22. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos soportados sobre carbones funcionalizados y reducidos en fase líquida.

Por otro lado, la fase metálica de dichos catalizadores fue caracterizada mediante la reacción sonda de hidrogenación de benceno (Tabla 3.12). Esta reacción es insensible a la estructura [72-73], observándose en la Tabla 3.12 una comparación de los valores de actividad inicial (R_{Bz}^0) para los catalizadores monometálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida y soportados sobre los diferentes carbones sin funcionalizar y funcionalizados con ácido cítrico y ácido nítrico. Dichos valores de R_{Bz}^0 no se modificaron

sustancialmente con el cambio de soporte y el tipo de funcionalización. Por su parte, los valores de energía de activación de la reacción (E_{aBz}), que puede dar una idea de la posible modificación de los sitios activos de reacción, si bien no cambian demasiado, se observa un leve decrecimiento de dichos valores para los catalizadores soportados sobre NT y MC funcionalizados (con respecto a los soportados sobre los mismos materiales pero no funcionalizados), principalmente para los tratados con ácido nítrico. Éstos pequeños cambios en la energía de activación podrían estar indicando una modificación de la interacción sitio activo-soporte producto de la funcionalización del material carbonoso.

Tabla 3.12. Reacción sonda para la fase metálica de los catalizadores monometálicos reducidos en fase líquida utilizando borohidruro de sodio 0.4M (R_{Bz}^0 : velocidad inicial y E_{aBz} : energía de activación de la reacción de benceno).

Catalizadores	R_{Bz}^0 (mol/h g Pt)	E_{aBz} (kcal/mol)
Pt/VC. RB 0.4M	2.6	10.1
Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	3.0	10.4
Pt/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	3.6	9.6
Pt/NT. RB 0.4M	3.9	13.5
Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	3.4	11.8
Pt/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	2.6	11.2
Pt/MC. RB 0.4M	3.7	12.3
Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	3.2	11.7
Pt/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	2.3	10.4

En la Tabla 3.13 se muestran los valores de dispersión metálica y los tamaños de cristalita calculados por DRX de los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados y sin funcionalizar.

Los catalizadores monometálicos preparados sobre VC y NT funcionalizados presentan un aumento en la dispersión metálica con respecto a los correspondientes catalizadores preparados sobre los carbones sin funcionalizar. Esto puede deberse a que la

creación de grupos oxigenados sobre la superficie de los soportes favorece la interacción entre la superficie del soporte y la fase activa, tal como ha sido encontrado por otros autores [74]. Los resultados de dispersión metálica son concordantes con los datos de tamaños de cristalita obtenidos mediante DRX. Este efecto de aumento de la dispersión metálica no se observa para los catalizadores soportados sobre los carbones mesoporosos funcionalizados.

Tabla 3.13. Valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de H₂ y diámetro de cristalita obtenido por DRX, de los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados.

Catalizadores	Dispersión (%)	d _{DRX} (nm)
Pt/VC. RB 0.4M	32	6
Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	46	6
Pt/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	51	5
Pt/NT. RB 0.4M	20	6
Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	46	5
Pt/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	42	6
Pt/MC. RB 0.4M	50	5
Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	44	7
Pt/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	nd	6

nd: no determinado

Poh et al. [75], encontraron resultados similares sobre los soportes funcionalizados, obteniendo dispersiones de las nanopartículas de Pt más homogéneas sobre los soportes funcionalizados que sobre los sin funcionalizar, atribuyéndoselo a la presencia de grupos funcionales sobre la superficie del carbón.

Estos tratamientos de funcionalización, aparte de modificar la química superficial, cambian alguna de las propiedades originales del soporte como su textura, morfología o incluso su estructura, tal cual fue ya presentado previamente en la Tabla 3.2.

La Figura 3.23 muestra los resultados de stripping de CO de los catalizadores de Pt soportados sobre los diferentes materiales carbonosos sin funcionalizar y funcionalizados con ácido cítrico y HNO₃. A partir de dichas voltametrías cíclicas se pudieron obtener los

valores de áreas electroquímicas (EASS) que se detallan en la Tabla 3.14, además de los valores del potencial de inicio de la oxidación (potencial “onset”) de CO.

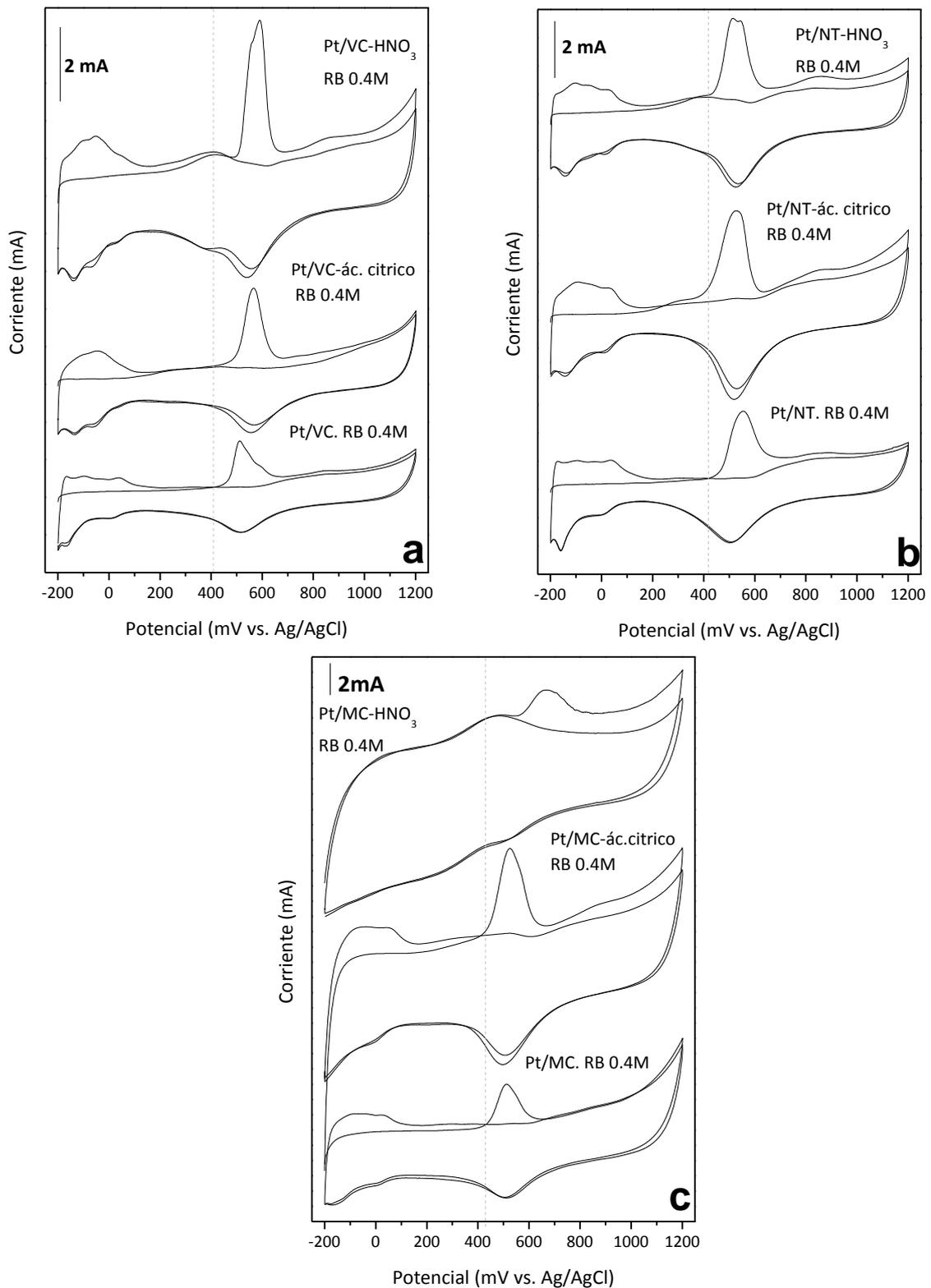


Figura 3.23. Stripping de CO de los electrocatalizadores monometálicos soportados sobre carbones funcionalizados: a) VC; b) NT; c) MC. Solución electrolítica H₂SO₄ 0.5M, $v = 25\text{mV/s}$.

Se observa claramente que los catalizadores preparados sobre soportes funcionalizados con ácido cítrico (VC y MC) presentan un menor potencial de inicio de oxidación que los catalizadores sobre soportes funcionalizados con ácido nítrico, incluso que las muestras sobre soportes sin funcionalizar. En el caso de los NT, ambos catalizadores funcionalizados presentan un potencial de inicio de oxidación menor que el del catalizador soportado sin funcionalizar. En todos los casos, se observa que los valores de EASS para los catalizadores soportados sobre los carbones funcionalizados aumentan respecto de los catalizadores sobre soportes sin funcionalizar, lo cual está de acuerdo con el aumento de la dispersión metálica observada anteriormente.

Tabla 3.14. Potencial de inicio de oxidación de CO y valores de EASS de los catalizadores de Pt preparados sobre diferentes soportes carbonosos (funcionalizados y sin funcionalizar).

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. RB 0.4M	407	12
Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	330	21
Pt/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	470	31
Pt/NT. RB 0.4M	419	31
Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	260	38
Pt/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	364	33
Pt/MC. RB 0.4M	429	48
Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	405	65
Pt/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	469	52

Investigaciones anteriores han mostrado que la deposición de Pt sobre NT puede exhibir alta actividad para la electrooxidación de metanol como también para la electroreducción de oxígeno. Pero un pretratamiento oxidativo sobre los NT podría ser beneficioso para una deposición homogénea del metal y su mejor performance catalítica [76].

En conclusión, a partir de la comparación de los resultados de caracterización entre los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida soportados sobre materiales carbonosos funcionalizados y sin funcionalizar, se observan algunas modificaciones en la forma de interacción Pt-soporte, producto de la incidencia de los grupos funcionales desarrollados en el soporte, lo cual conduciría a una mejora de la dispersión del Pt y del área electroquímica, principalmente para los catalizadores soportados sobre VC y NT. Asimismo, la disminución del potencial de inicio de oxidación de CO en los catalizadores sobre soportes funcionalizados es un hecho muy positivo, ya que permitiría diseñar catalizadores que oxiden más fácilmente el CO (veneno del Pt) a CO₂, y por ende presenten un mejor comportamiento en la electrooxidación de metanol.

3.3.2.2. Catalizadores preparados mediante impregnación convencional y reducción en H₂ a 230 °C sobre soportes funcionalizados.

Se prepararon catalizadores monometálicos sobre VC y NT funcionalizados mediante el método de impregnación convencional con posterior reducción con H₂ a 230 °C durante 2 hs, descrito en el Capítulo 2. La carga de Pt utilizada para todos los catalizadores fue del 17 %p/p. Debido al comportamiento electroquímico poco eficiente de los catalizadores soportados sobre MC sin funcionalizar y preparados por IC, el estudio de los catalizadores IC soportados sobre carbones funcionalizados sólo se llevo a cabo sobre VC y NT. De esta forma, se prepararon los siguientes catalizadores:

Pt/VC ác. cítrico. IC

Pt/VC HNO₃. IC

Pt/NT ác. cítrico. IC

Pt/NT HNO₃. IC

Mediante RTP se evaluaron los perfiles de reducción de los catalizadores de Pt soportados sobre carbones funcionalizados y se analizó qué influencia causaban los grupos funcionales sobre la superficie del catalizador, como se muestra en la Figura 3.24.

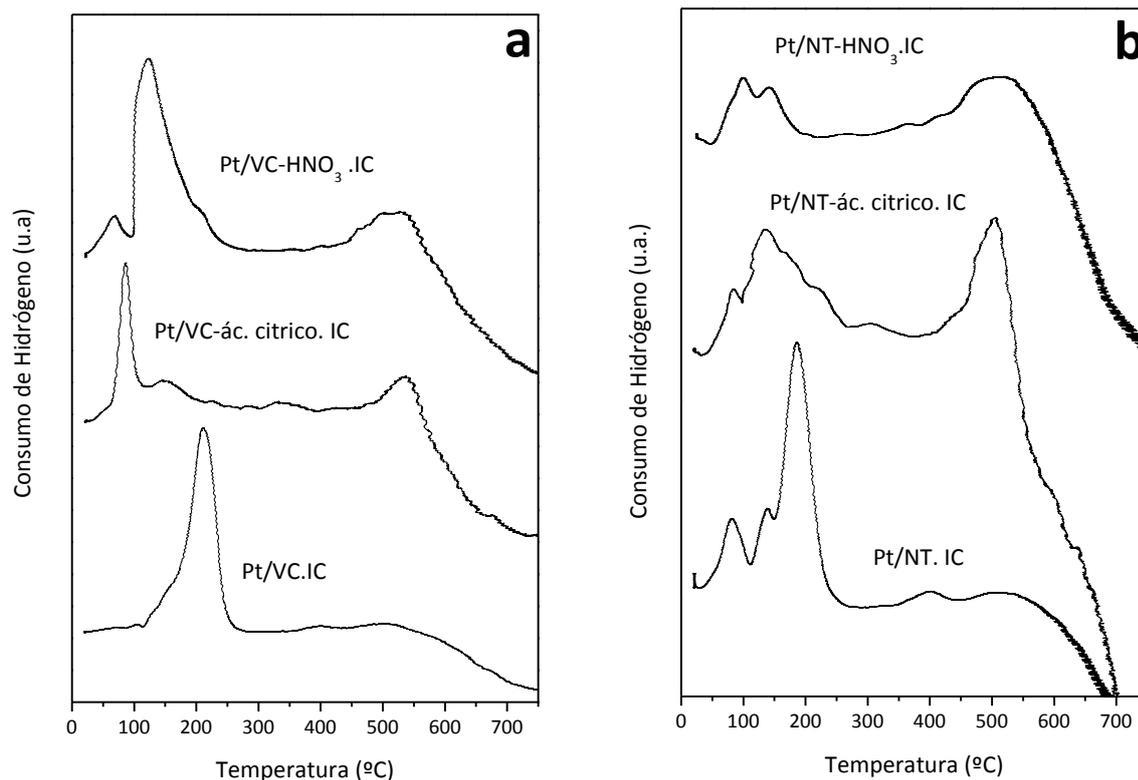


Figura 3.24. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos preparados sobre soportes funcionalizados empleando el método de IC: a) sobre VC funcionalizados, b) sobre NT funcionalizados.

Para los catalizadores preparados sobre VC y NT no funcionalizados se muestra un pico de reducción con un máximo alrededor de los 200 °C, que podría corresponder a la reducción de complejos del precursor de Pt depositados, tal como se ha encontrado en la literatura para los RTP de los catalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos con diferentes grado de oxidación superficial [50, 77-79].

A su vez, los perfiles de RTP de los catalizadores sobre VC funcionalizados con ácido cítrico y HNO₃ (Figura 3.24 a), presentan el pico de reducción de Pt a menores temperaturas (entre 80-120 °C), lo cual podría deberse a la presencia de diferentes especies de Pt más fácilmente reducibles. Para el caso de los NT funcionalizados (Figura 3.24 b), se observa también este desplazamiento del pico de Pt a menores temperaturas, si bien no es tan marcado como en el caso del VC funcionalizado. Aquí puede verse la incidencia de los grupos

funcionales que podrían favorecer la adsorción de diferentes especies de Pt que se reducen a menores temperaturas que en los catalizadores con soportes sin funcionalizar.

Sobre dichos catalizadores soportados sobre materiales carbonosos funcionalizados, se aprecia además una zona de consumo de hidrógeno a elevadas temperaturas (mayor a 450 °C), la cual tendría relación con la desorción de grupos funcionales más débiles y con la creación de sitios reactivos insaturados, los cuales puede interaccionar con H₂.

Los diferentes catalizadores monometálicos preparados sobre VC y NT funcionalizados con ácido cítrico y ácido nítrico fueron caracterizados mediante una reacción sonda de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano), quimisorción de hidrógeno (dispersión) y voltametría cíclica de oxidación de CO. Los resultados se muestran en la Tabla 3.15 y se comparan con los obtenidos para los correspondientes catalizadores monometálicos con soportes no funcionalizados.

Con respecto a la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, la cual es una reacción insensible a la estructura, los valores de actividad inicial (R_{CH}^0) de los catalizadores preparados con soportes funcionalizados fueron inferiores que los correspondientes preparados con soportes sin funcionalizar, mientras que se observó un aumento de la energía de activación (E_{aCH}) para esta reacción para los catalizadores con soportes funcionalizados. Esta modificación de la energía de activación, más pronunciada para el caso de los nanotubos, estaría indicando un cambio en el tipo de interacción del metal activo con el soporte, probablemente debido a la influencia de los grupos oxigenados sobre las características de adsorción del precursor metálico sobre el soporte.

Con respecto a la dispersión metálica, se observó un pequeño decrecimiento de la misma para los soportados sobre VC funcionalizados, mientras que hay un efecto positivo para el caso de los soportados sobre NT funcionalizados.

Tabla 3.15. Reacción sonda de la fase metálica (R_{CH}^0 : velocidad inicial y E_{aCH} : energía de activación de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano), quimisorción de hidrógeno (dispersión) y voltametría cíclica de oxidación de CO para los diferentes catalizadores monometálicos preparados sobre VC y NT funcionalizados con ácido cítrico y HNO_3 comparados con los monometálicos sobre carbones sin funcionalizar.

Catalizadores	R_{CH}^0 (mol/h g Pt)	E_{aCH} (Kcal/mol)	Dispersión (%)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. IC	6.6	28.1	23	16
Pt/VC-ác. cítrico. IC	0.6	*	10	88
Pt/VC- HNO_3 . IC	2.9	30.8	16	75
Pt/NT. IC	5.5	21.4	14	15
Pt/NT-ác. cítrico. IC	1.4	29.5	17	95
Pt/NT- HNO_3 . IC	2.4	31.1	26	120

*no pudo determinarse debido a su baja actividad.

El hecho más importante fue observado a partir de los voltagramas cíclicos de stripping de CO (Figura 3.25 y valores de EASS en Tabla 3.15), en donde se aprecia la incidencia de los grupos funcionales creados en el soporte, los cuales aumentan en forma muy pronunciada el área electroquímica del Pt, tanto para el VC como para los NT funcionalizados con ácido cítrico y HNO_3 . Por otro lado, los grupos funcionales en estos catalizadores monometálicos favorecen la oxidación de CO a menores potenciales, dado que la oxidación de CO en el Pt/VC. IC comienza a los 494 mV, mientras que en los catalizadores de Pt/VC soportado sobre carbones funcionalizados el inicio de oxidación se da a partir de los 325 mV para el Pt/VC-ác. cítrico.IC y 360 mV para el Pt/VC- HNO_3 . IC. Un comportamiento muy similar fue observado para el catalizador de Pt/NT.IC donde el inicio de oxidación ocurre a los 433 mV, mientras que para los catalizadores de Pt soportados sobre NT-ác. cítrico el inicio de oxidación se da a 287 mV, y para el Pt/NT- HNO_3 . IC a los 370 mV. En ambos grupos de catalizadores se observa la misma tendencia, que la funcionalización de los soportes con ácido cítrico desplaza el inicio de oxidación de CO a menores potenciales que la funcionalización con HNO_3 . En concordancia con nuestros resultados, Stevanovic et al. [80],

consideraron que el incremento en la actividad del Pt sobre carbones oxidados (con respecto a los soportados sobre carbones no oxidados) puede ser debido al efecto promotor sobre la oxidación del CO_{ads} .

Los resultados podrían interpretarse considerando que el desarrollo de grupos funcionales a partir de los diferentes tratamientos con ácido nítrico o ácido cítrico permitiría mejorar el entorno de adsorción del Pt sobre el carbón, aumentando la interacción entre el precursor metálico y el soporte, en concordancia con lo observado por Yu et al. [81]. Por consiguiente la creación de grupos funcionales sobre la estructura del soporte modifica la química superficial de los mismos, y también la forma de interacción metal-soporte.

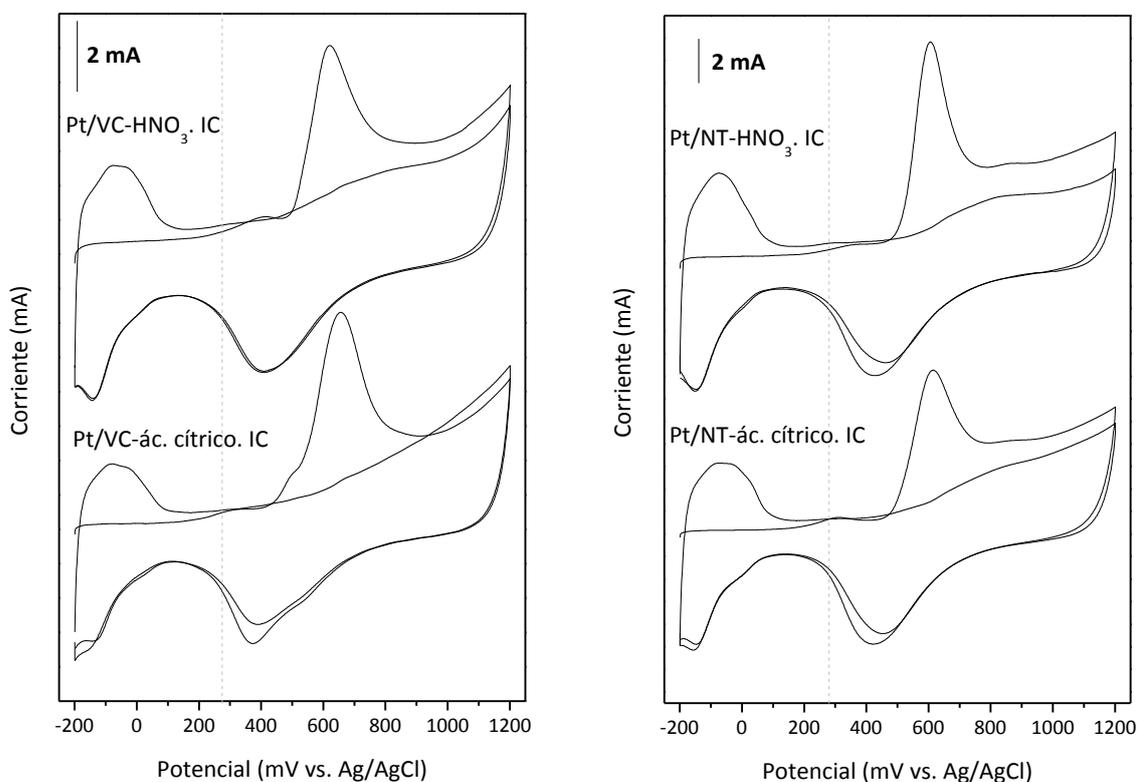


Figura 3.25. Stripping de CO de los catalizadores de Pt soportados sobre carbones funcionalizados, preparados por el método de IC. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v= 25$ mV/s.

3.4. Conclusiones.

En este capítulo se realizó un estudio exhaustivo de las diferentes características texturales y superficiales de los soportes carbonosos utilizados (carbón Vulcan, nanotubos de carbón y carbón mesoporoso). Asimismo, se estudió la influencia de las diferentes formas de preparación de catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre las características de la fase metálica obtenida y sobre su comportamiento electroquímico. Se realizó un estudio sistemático relacionado con la técnica de deposición-reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio o ácido fórmico como agentes reductores. También se comparó este método de preparación con la técnica de impregnación convencional seguida de una reducción con H_2 a 230 °C. Posteriormente, se realizó un estudio de los catalizadores de Pt soportados sobre los mismos carbones pero sometidos a tratamientos de funcionalización con diferentes agentes oxidantes, tales como ácido cítrico y ácido nítrico, a fin de determinar la incidencia de los grupos funcionales del soporte carbonoso.

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas utilizadas son las siguientes:

La técnica de deposición-reducción en fase líquida con ácido fórmico o borohidruro de sodio para preparar catalizadores de Pt de alta carga soportados garantiza una completa deposición del precursor metálico sobre el soporte carbonoso y un excelente grado de reducibilidad de la fase metálica, evitando de esta forma los tratamientos térmicos reductivos a altas temperaturas.

La preparación de los catalizadores de Pt mediante deposición-reducción en fase líquida usando una concentración de ácido fórmico igual a 0.3M o una concentración de borohidruro de sodio de 0.2 o 0.4 M permite obtener catalizadores con una muy buena dispersión metálica y muy bajos tamaños de partícula.

Por su parte, la técnica de impregnación convencional no sería adecuada para la preparación de catalizadores de Pt de alta carga, mostrando que el catalizador impregnado y

soportado sobre los tres materiales carbonosos sin funcionalización muestran muy bajos valores de área electroquímica (EASS).

El comportamiento electroquímico de los catalizadores de Pt preparados por reducción en fase líquida depende fuertemente de la dispersión metálica, de la distribución de tamaños de partícula y de la naturaleza del material carbonoso usado como soporte.

El excelente comportamiento del carbón mesoporoso como soporte de electrocatalizadores de Pt preparados por reducción en fase líquida sería debido a la buena interacción entre el Pt y los sitios de adsorción de este carbón, lo cual conduce a la formación de partículas metálicas muy pequeñas y por ende muy dispersas.

Los tratamientos de funcionalización de los soportes con ácido cítrico y ácido nítrico conducen a la creación de grupos oxidados de diferente naturaleza sobre la superficie carbonosa.

Los catalizadores preparados tanto por deposición-reducción en fase líquida como impregnados convencionalmente, y soportados sobre carbones funcionalizados muestran un cambio en el tipo de interacción del metal activo con el soporte, probablemente debido a la influencia de los grupos oxigenados sobre las características de adsorción del precursor metálico sobre el soporte. Dicha modificación en la interacción metal-material carbonoso mejora su comportamiento electroquímico ya que favorece la oxidación de CO a menores potenciales.

3.5. Referencias.

- [1] T. S. Armadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed. *Science* 272 (1996) 1924.
- [2] S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver. *Langmuir* 18 (2002) 5792.
- [3] S. Mukerjee, J. Mcbreen. *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 163.
- [4] R. Narayanan, M. A. El-Sayed. *Nano Lett.* 4 (2004) 1343.
- [5] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N.M. Markovic. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819.
- [6] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z.H. Zhou, G. Sun, Q. Xin. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
- [7] V. Lordi, N. Yao, J. Wei. *Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
- [8] Y. Xing, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19255.
- [9] M. Endo, Y. A. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. *Nano Lett.* 3 (2003) 723.
- [10] I. Lee, K.Y. Chan, D.L. Philips. *Ultramicroscopy* 75 (1998) 69.
- [11] F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1805.
- [12] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3851.
- [13] J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez. *Eclat Quim* 28 (2003) 77.
- [14] J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez. *J. Electrochem Soc* 151 (2004) A 2143.
- [15] J. Zhang, X. Wang, C. Wu, H. Wang, B. Yi, H. Zhang. *React Kinetic Catal Lett* 83 (2004) 229.
- [16] Y. Xing. *J. Phys Chem B* 108 (2004) 19255.
- [17] E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, A. L. N Pinheiro, J. Perez. *Proceso de obtencion de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da reducao por ácido. Brazilian patent INPI 003121; 1997.*
- [18] W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, E. R. Gonzalez. *Electrochim Acta* 47 (2002) 3715.
- [19] F. J. Nores-Pondal, I. M. J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S. R. de Miguel, O. A. Scelza. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 8193.

- [20] M. Götz, H. Wendt. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3637.
- [21] L. Li, M. Huang, J. Liu, Y. Guo. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1090.
- [22] C.M.Y. Yeung, K. M. K. Yu, Q. J. Fu, D. Thompsett, M. I. Petch, S. C. Tsang. *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005) 18010.
- [23] B. Fang, N. K. Chaudhan, M-S. Kim, J-H. Kim, J-S. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15330.
- [24] W. Chen, Q. Xin, G. Sun, Q. Wang, Q. Mao, H. Su. *J. PowerSources* 180 (2008) 199.
- [25] B.K. Pradhan, N.K. Sandle. *Carbon* 37 (1999) 1323.
- [26] A.R. Bonesi, M.S. Moreno, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5999.
- [27] H. Vu, F. Goncalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [28] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Carbon* 48 (2010) 4421.
- [29] M. Burghard, *Surf. Sci. Rep.* 58 (2005) 1.
- [30] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmchen, C. Roy. *Carbon* 39 (2001) 1147.
- [31] E. Antolini. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 1.
- [32] (<http://www.invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod/>)
- [33] Tesis Julieta Vilella. Capítulo 1. Estudio sobre catalizadores metálicos soportados sobre carbón granular, fibras y fieltros de carbón activado. (2002).
- [34] M. M. Bruno, E. A. Franceschini, G. A. Planes, H. R. Corti. *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 257.
- [35] K. P. Gierszal, T. W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23263.
- [36] J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 218.
- [37] Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao. *Chem. Mater.* 20 (2008) 932.
- [38] M. M. Bruno, N. G. Cotella, M. C. Miras, T. Koch, S. Seidler, C. Barbero, *Colloids Surf. A* 358 (2010) 13.
- [39] M. M. Bruno, N. G. Cotella, M. C. Miras, C. Barbero. *Colloids Surf. A* 362 (2010) 28.
- [40] Y. R. J. Thomas, M. M. Bruno, H. R. Corti. *Microporous and Mesoporous Materials* 155 (2012) 47.

- [41] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J. J. M. Orfão, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194.
- [42] E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M. Fernando, R. Perera, J. L. Figueiredo. *Carbon* 39 (2001) 175.
- [43] J. L. Gómez de la Fuente, S. Rojas, M. V. Martinez-Huerta, P. Terreros, M. A. Peña, J. L. G. Fierro. *Carbon* 44 (2006) 1919.
- [44] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir* 10 (1994) 750.
- [45] P. D. Zgolicz, J. P. Stassi, M. J. Yañez, O. A. Scelza, S. R. De Miguel. (2012). *Journal of Catalysis* 290 (2012) 37.
- [46] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao. *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [47] H. P. Boehm. *Carbón* 40 (2002) 145.
- [48] M. C. Román-Martinez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Yamashita, M. Ampo. *Carbon* 33 (1995) 3.
- [49] S. R. de Miguel, M.C. Román-Martinez, E. Jablonski, J.L.G.Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza, *J. Catal.* 184 (1999) 514.
- [50] A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodriguez-Reinoso. *App. Cat. A.* 173 (1998) 247.
- [51] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea. *Carbon* 31 (1993) 895.
- [52] M. H. Treptau, D. J. Miller. *Carbon* 29 (1991) 531.
- [53] J. M. Calo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea. *Carbon* 35 (1997) 543.
- [54] D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg. *Handbook of X-rayphotoelectronspectroscopy*. Perkin-Elmer CO: PhysicalElectronics; 1979.
- [55] A. K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M. S. Hegde. *J Electroanalytical Chem* 504 (2001) 111.
- [56] J. Prabhuram, T. S. Zhao, C. W. Wong, J. W. Guoet. *J Power Sources* 134 (2004) 1.
- [57] V. Raghuv eer, A. Manthiram. *Electrochem Solid-State Lett* 7 (2004) A 336.
- [58] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au. *Appl Catal A* 277 (2004) 1.

- [59] A. M. de Becdelievre, J. de Becdelievra. *J Electroanal Chem* 294 (1990) 97.
- [60] B. Beden, C. Lamy. *Electrochim Acta* 35 (1990) 691.
- [61] V. E. Kazarinov, V. N. Andreev, A. V. Shlepakov. *Electrochim Acta* 34 (1989) 905.
- [62] G. Hoogers, D. Thompsett.. *Cattech* 3 (2000) 106.
- [63] H. B. Zhang, G. D. Lin, Z. H. Zhou, X. Dong, T. Chen. *Carbon* 40 (2002) 2429.
- [64] E. M. Crabb, M. K. Ravikumar. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1033.
- [65] L. Calvillo, M. J. Lázaro, I. Suelves, Y. Echegoyen, E. G. Bordejé, R. Moliner, J. Nanosci, *Nanotechnology* 9 (2009) 4353.
- [66] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Chem-Eur. J.* 8 (2002) 1151.
- [67] M.L. Toebes, J. M. P. van Heeswijk, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. *Carbon* 42 (2004) 307.
- [68] A. Guha, W. Lu, A. Zawodzinski Jr., D. A. Schiraldi. *Carbon* 45 (2007) 1506.
- [69] J. Guo, G. Sun, Q. Wang, G. Wang, Z. Zhou, S. Tang, L. Jiang, B. Zhou, Q. Xin. *Carbon* 44 (2006) 152.
- [70] F. Zaragoza-Martín, D. Sopeña-Escario, E. Murallón, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. *Power Sources* 171 (2007) 302.
- [71] X. Yu, S. Ye. *J. Power Sources* 172 (2007) 133.
- [72] D. Poondi, M. A. Vannice. *Journal of Catalysis* 161 (1996) 742.
- [73] G. Haller. *Journal of Catalysis* 216 (2003) 12.
- [74] D. Sebastian, I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lazaro. *Carbon* 48 (2010) 4421.
- [75] K. Poh, S. H. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Y. Lee. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 70.
- [76] L. Li, G. Wu, B-Q Xu. *Carbon* 44 (2006) 2973.
- [77] M. J. Vilella, S. R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O. Scelza, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 247.
- [78] N. Mahata, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 159.
- [79] A. B. da Silva, E. Jordão, M. J. Mendes, P. Fouilloux. *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1997) 253.
- [80] S. Stevanovic, V. Panic, D. Tripkovic, V. M. Javanovic. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 18.

[81] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. L. Tan, S.C. Ng, H. S. O Chan, G. Q. Xu, T. S. A. Hor.
Chem. Mater. 10 (1998) 718.

CAPÍTULO 4

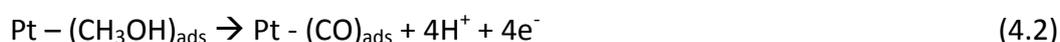
ESTUDIO DE CATALIZADORES

BIMETÁLICOS SOPORTADOS

4. ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETALICOS SOPORTADOS.

4.1. Introducción.

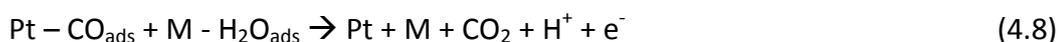
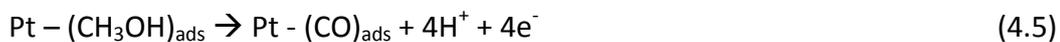
Cuando se utiliza metanol como combustible, se sabe que la reacción de oxidación de metanol es muy lenta que requiere múltiples sitios activos para la adsorción de metanol y sitios que puedan donar especies OH para la desorción de residuos de metanol adsorbido [1]. La reacción de oxidación de metanol ha sido ampliamente estudiada, encontrándose que los principales productos de reacción son CO₂ [2], cantidades significativas de formaldehído [3-4], ácido fórmico [2] y metil formiato [4-5]. Muchos estudios concluyeron que la reacción puede proceder acorde a múltiples mecanismos. Sin embargo, es ampliamente aceptado que las reacciones más significativas son la adsorción de metanol y la oxidación de CO acorde a un simplificado mecanismo de reacción.



EL Pt es el metal más activo para la adsorción disociativa de metanol, pero como es conocido a temperatura ambiente o moderada es rápidamente envenenado por el CO. Es por esta razón que el Pt necesita el agregado de un segundo o tercer metal para mejorar la reacción de electrooxidación de metanol. La mejor performance de estos catalizadores binarios o ternarios para la reacción de oxidación de metanol (MOR) con respecto al Pt solo fue atribuido a un efecto bifuncional (mecanismo promotor) [6-7] y/o a la interacción electrónica entre el Pt y el metal aleado (mecanismo electrónico).

Acorde con el mecanismo promotor, la oxidación de las especies de oxígeno fuertemente adsorbidas se facilita con la presencia de óxidos de M (segundo metal) mediante el suministro de átomos de oxígeno en un sitio adyacente a un potencial más bajo que el logrado por el Pt puro. El mecanismo de electrooxidación de metanol en una aleación

binaria compuesta por Pt y un segundo metal (M) y capaz de activar agua a bajos potenciales es la siguiente [8-12]:



El mecanismo intrínseco postula que la presencia de M modifica la estructura electrónica del Pt, y como una consecuencia, la adsorción de especies que contienen oxígeno o incluso la adsorción disociativa de metanol.

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos se pensó en primera instancia utilizar los conocimientos y resultados adquiridos en los catalizadores monometálicos para aplicarlo en los bimetálicos. Por esta razón uno de los agentes reductores utilizados en la deposición-reducción en fase líquida fue el borohidruro de sodio (NaBH_4) porque resultó un buen agente oxidante durante la preparación de los catalizadores monometálicos, y por otro lado se decidió utilizar además etilenglicol como agente reductor, dado que según bibliografía, el procedimiento para la deposición-reducción era algo más severo que con el NaBH_4 , y esto podría conducir a una diferente interacción Pt-promotor en los catalizadores bimetálicos.

A continuación se plantean las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio. Dicho agente oxidante genera cuatro moles de hidrógeno y uno de metaborato de sodio cuando un mol de borohidruro reacciona con dos moles de H_2O :



la reacción exotérmica libera aproximadamente 55 kJ de calor por mol de hidrógeno. En el caso en donde se utiliza el NaBH_4 como agente reductor de los metales Pt^{+4} y M^{2+} las reacciones de reducción pueden expresarse como sigue:



La reducción con etilenglicol como agente reductor ha recibido gran atención ya que proporciona satisfactoriamente un tamaño de partículas controlado y una alta dispersión sin necesidad de ningún estabilizador adicional [13-15]. En la reducción con etilenglicol, el glicolato producido de la oxidación de etilenglicol actúa como un estabilizador para los coloides metálicos, por lo que se pueden obtener catalizadores bien dispersos de Pt/C, según indica la bibliografía [16]. El etilenglicol puro es generalmente usado como un solvente en la reducción convencional con polyol, y el tamaño de partículas de Pt aumenta con la velocidad de reacción para la reducción de Pt [17]. Sin embargo, se ha estudiado que si se trabaja con el eteilenglicol en forma acuosa (no puro) como agente reductor, es posible disminuir la velocidad de reducción para un mejor control del tamaño de partículas [16]. La reducción del ácido cloroplatínico a Pt metálico con etilenglicol se lleva a cabo de la siguiente manera [18]:



4.2. Estudios electroquímicos para la selección de la relación molar promotor/Pt en los electrocatalizadores de PtGe y PtIn sobre soportes no funcionalizados.

Con respecto a la preparación de los catalizadores bimetálicos de PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes materiales carbonosos, se utilizó la técnica de deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio (RB) y etilenglicol (RE) como agentes reductores, y variando la relación molar entre el promotor y el metal activo, utilizando una

carga fija de Pt igual a 17 %p/p. Para ello se realizaron estudios previos electroquímicos de stripping de CO a fin de optimizar la relación molar entre el segundo metal y el Pt. Esta selección se realizó en base al mejor comportamiento del promotor sobre el Pt para lograr una más fácil oxidación de CO, esto es a menores potenciales.

Los experimentos de stripping de CO se realizaron sobre electrocatalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT con relaciones molares (entre el segundo metal (M) y el Pt) de 0.2 y 0.33, preparados por el método de deposición-reducción en fase líquida tanto con borohidruro de sodio como con etilenglicol.

En la Figura 4.1 se aprecian los voltagramas cíclicos de stripping de CO para los catalizadores de PtGe soportados sobre ambos soportes carbonosos (VC y NT) y preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH_4 y con etilenglicol. Asimismo en cada figura se aprecia el potencial de inicio de la oxidación de CO.

Para el catalizador monometálico de Pt preparado por RB y soportado sobre VC se presenta un solo pico de oxidación de CO aproximadamente a 0.51 V vs. Ag/AgCl. En el catalizador de PtGe/VC. RB y con relación molar Ge/Pt igual a 0.2 (Figura 4.1 a), aparece un pico similar al del Pt pero un poco más ancho. Sin embargo en el catalizador PtGe/VC. RB y con relación molar Ge/Pt igual a 0.33, existe un desdoblamiento del pico de oxidación de CO en donde aparece un pico principal (a similares potenciales que en el monometálico) debido a la oxidación de CO adsorbido fuertemente sobre sitios metálicos, y además un pico más pequeño a 0.4 V vs. Ag/AgCl, que es debido a la oxidación de CO adsorbido más débilmente sobre otros sitios metálicos, probablemente influenciados por la presencia del Ge en las cercanías del Pt. Asimismo, se observa en ambos catalizadores bimetalicos que el potencial de inicio de la oxidación ("onset") se sitúa en 0.24 V y 0.28 V para los catalizadores con relaciones molares de 0.33 y 0.2, respectivamente, mientras que el del monometálico se encuentra en 0.4 V vs. Ag/AgCl. Por lo tanto, se aprecia un mayor efecto promotor del Ge facilitando la oxidación del monóxido de carbono a menores potenciales, en el catalizador de PtGe con relación 0.33 que con una relación molar de 0.2. Esta mayor influencia del Ge sobre el Pt para la mayor relación molar se aprecia no sólo en la aparición de un nuevo pico de oxidación de CO a menores potenciales sino también en el menor potencial "onset".

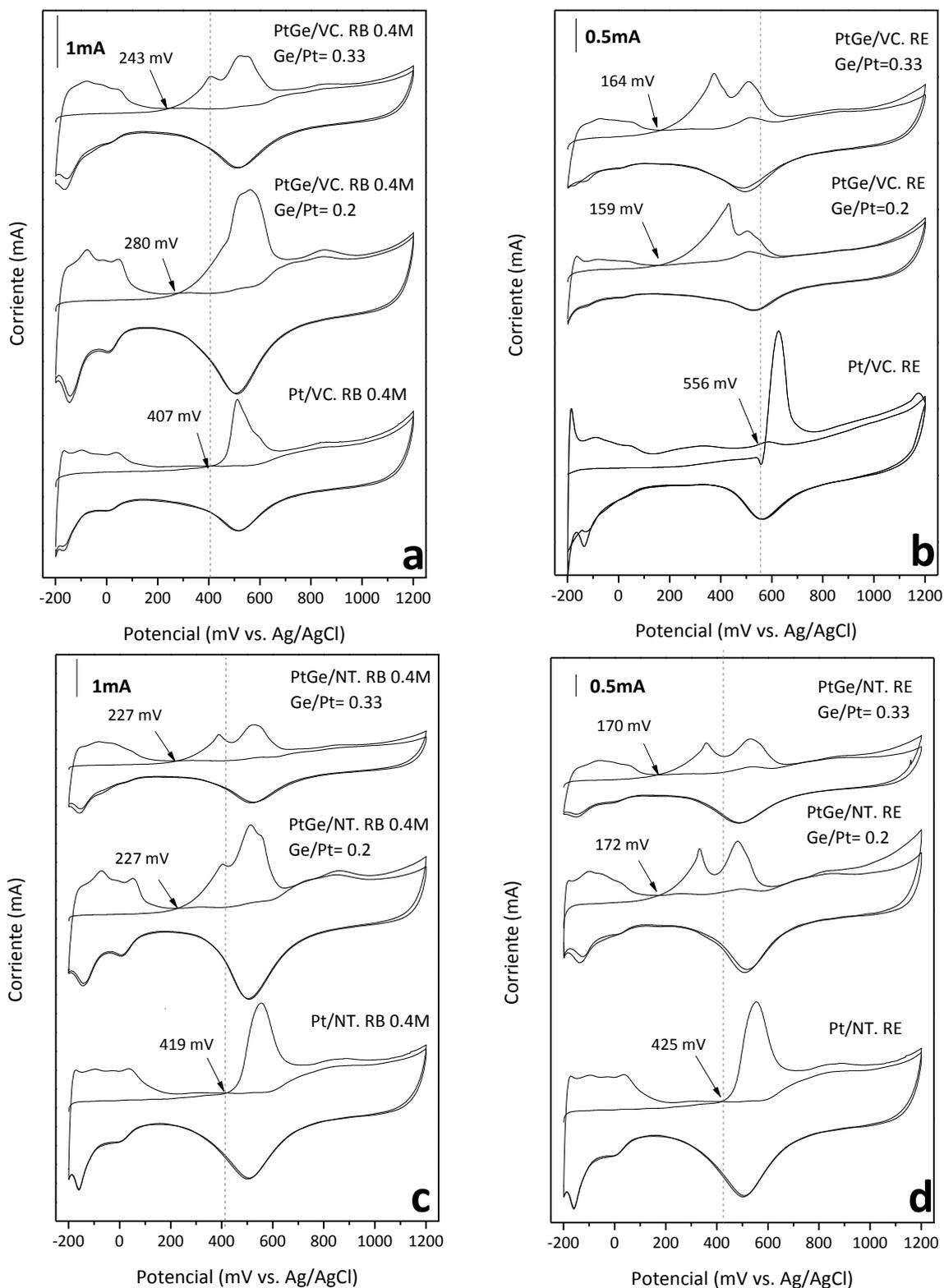


Figura 4.1. Stripping de CO para los catalizadores PtGe preparados sobre diferentes soportes carbonosos y reducidos con distintos agentes reductores. (RB: reducido con NaBH_4 ; RE: reducido con etilenglicol). Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M. $v = 25$ mV/s.

Los voltagramas cíclicos obtenidos para los catalizadores de PtGe/VC. RE (Figura 4.1 b) presentaron tanto para las relaciones molares Ge/Pt de 0.2 como 0.33 un desdoblamiento del pico de oxidación de CO, a diferencia de lo que sucede con el monometálico correspondiente, que sólo presenta un pico principal a 0.62 V. Ambos catalizadores bimetalicos mostraron un pico a potenciales similares al del monometálico, y un pico de oxidación de CO a menores potenciales, apareciendo a 0.38 V y 0.42 V, respectivamente. En ambos casos el potencial de inicio de oxidación fue similar (0.16 V).

Del análisis de los voltagramas comparativos de los catalizadores de PtGe soportados sobre nanotubos de carbón y preparados por deposición-reducción con borohidruro y etilenglicol, se observa en las Figuras 4.1 c y 4.1 d que prácticamente los efectos promotores del Ge sobre el Pt fueron muy parecidos cuando se utilizan relaciones molares de 0.2 y 0.33. En efecto, tanto los perfiles de oxidación de CO, que en todos los casos se desdoblaban en dos picos, como los potenciales de inicio de oxidación fueron similares.

En conclusión, teniendo en cuenta el análisis comparativo realizado para los catalizadores de PtGe soportados sobre VC y NT y preparados por los dos métodos de deposición- reducción, se concluye que el efecto promotor del Ge sobre el Pt es algo mayor en algunos casos, e igual en otros cuando se utiliza una relación molar Ge/Pt de 0.33 con respecto a 0.2. Por consiguiente se selecciona esta relación molar de 0.33 para la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores de PtGe soportados sobre los diferentes soportes carbonosos.

A fin de determinar la relación molar In/Pt más adecuada para la preparación de los catalizadores de PtIn, se realizó un análisis similar al efectuado para los catalizadores de PtGe, observándose en la Figura 4.2 los estudios de voltametría cíclica de oxidación de CO para los catalizadores de PtIn soportados sobre VC y NT preparados por la técnica de deposición-reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio y etilenglicol como agentes reductores.

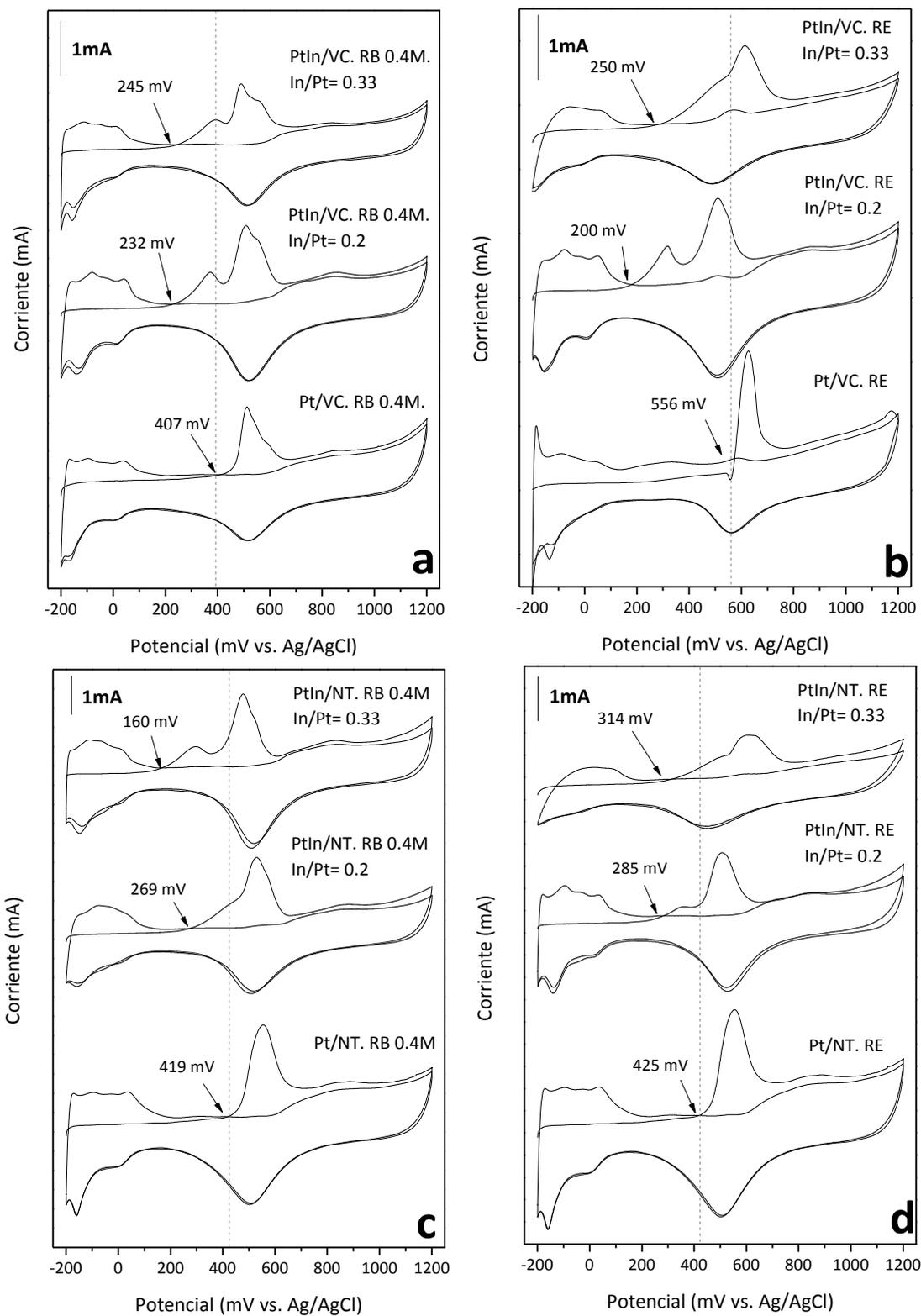


Figura 4.2. Stripping de CO para los catalizadores PtIn preparados sobre diferentes soportes carbonosos y reducidos con distintos agentes reductores. (RB: reducido con NaBH_4 ; RE: reducido con etilenglicol). Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M. $v = 25$ mV/s.

Comparando los stripping de CO de los catalizadores de PtIn a igual soporte carbonoso y a igual método de preparación, se puede concluir que en general tanto los perfiles de oxidación de CO como los potenciales “onset” son similares para los correspondientes catalizadores de PtIn preparados utilizando relaciones molares In/Pt de 0.2 y 0.33. En conclusión se decidió preparar los catalizadores de PtIn, al igual que los de PtGe, con una relación molar promotor/Pt igual a 0.33, ya que en estas condiciones se obtienen catalizadores con un importante efecto promotor del segundo metal sobre el Pt, lo cual se traduce en electrocatalizadores con una mayor tolerancia al CO facilitando de esta forma la oxidación del CO a menores potenciales.

Con respecto al tipo de reductor (borohidruro de sodio o etilenglicol) usado en la técnica de deposición-reducción en fase líquida, se observaron en los experimentos de stripping de CO que usando cualquiera de ambos reductores, tanto el Ge como el In presentaron un buen comportamiento como promotores del Pt, ya que ambos facilitan la oxidación del CO a menores potenciales, tal como se aprecia en las Figuras 4.1 y 4.2. Sin embargo estudios posteriores realizados en celdas de metanol, los cuales serán presentados y discutidos en el Capítulo 5 correspondiente a las evaluaciones en celdas reales de DMFC, permitieron determinar que los catalizadores preparados por reducción en fase líquida con borohidruro de sodio tienen un comportamiento más promisorio que el preparado por reducción en fase líquida usando etilenglicol como agente reductor. En conclusión todos los catalizadores preparados en la tesis por reducción en fase líquida fueron sintetizados utilizando borohidruro de sodio como reductor.

En la Figura 4.3 se muestra como estará desarrollado el Capítulo 4 con respecto a la preparación de los catalizadores bimetálicos.

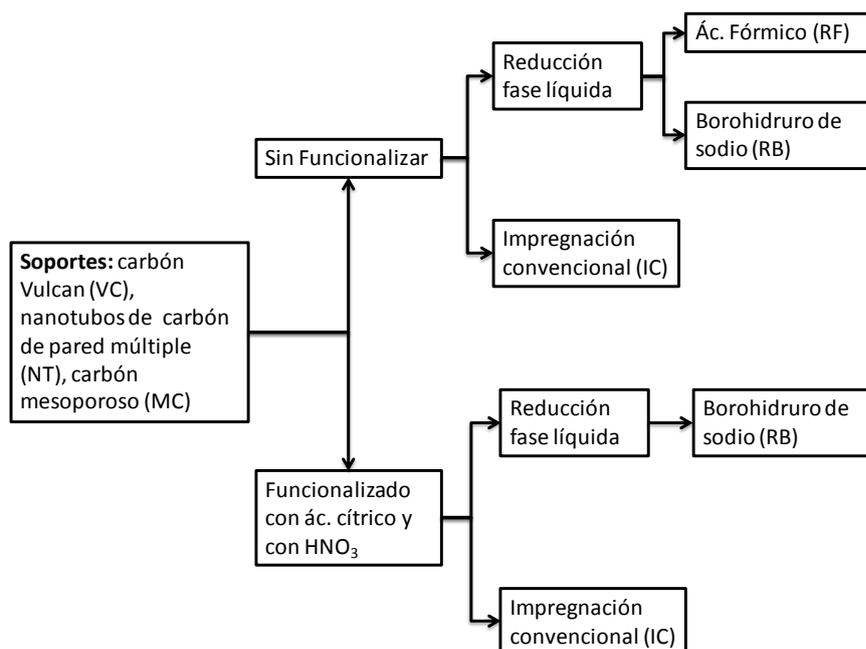


Figura 4.3. Diagrama de bloques- Organigrama del capítulo.

4.3. Estudio de catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones sin funcionalizar.

4.3.1. Caracterización de los catalizadores de PtGe y PtIn preparados sobre soportes sin funcionalizar y reducidos con NaBH_4 .

De lo anterior surge que la relación molar promotor/Pt de 0.33 utilizada para la preparación de los catalizadores conduce a resultados promisorios en cuanto a una mayor tolerancia al CO. A continuación se discutirá en forma conjunta y comparativa la caracterización de los catalizadores PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes carbones (VC, NT y MC) preparados por reducción con borohidruro de sodio y relación molar M/Pt=0.33.

Primeramente se analizó el grado de reducibilidad de los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida. En cuanto a los perfiles de Reducción a Temperatura Programada (RTP), ellos fueron determinados sobre los diferentes

catalizadores de PtGe y PtIn preparados por deposición-reducción en fase líquida y soportados sobre VC, NT y MC. La Figura 4.4 muestra una comparación de los perfiles de los catalizadores bimetálicos PtGe y PtIn soportados sobre VC con los perfiles de RTP de Ge/VC e In/VC preparados por el mismo método, y el perfil de Pt/VC preparado por impregnación convencional. Este último catalizador fue utilizado como referencia ya que se encuentra oxidado luego de su etapa de preparación. La carga de Pt de todos los catalizadores preparados fue del 17 %p/p.

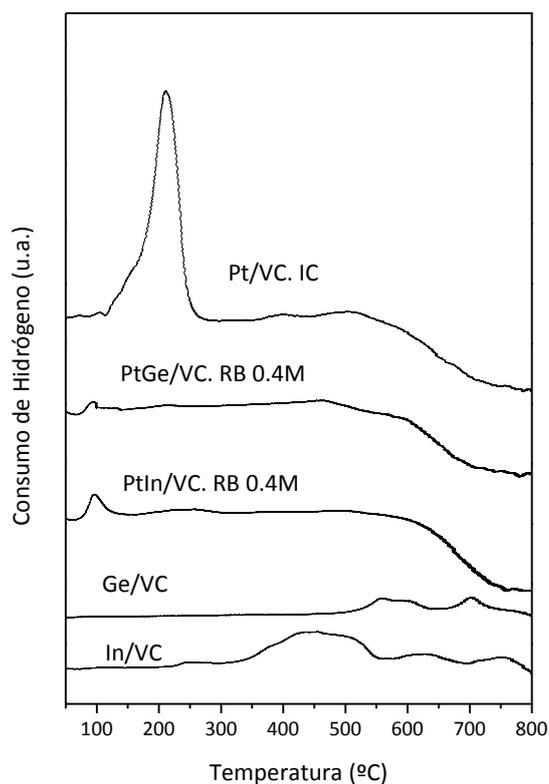


Figura 4.4. Perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre VC y preparados por reducción con borohidruro de sodio (RB) e impregnación convencional (IC).

En la Figura 4.4 se observa que el catalizador Pt/VC preparado por impregnación convencional (IC) presenta un pico de reducción bien definido a 210-220 °C (máximo del pico). Este pico corresponde a la reducción de oxiclорuros de Pt, de acuerdo con otros resultados obtenidos sobre catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales carbonosos [19]. Los catalizadores monometálicos Ge/VC e In/VC muestran temperaturas de reducción mayores a 300 °C, siendo la reducción del Ge más dificultosa que la de In. Los

perfiles de RTP del PtGe y PtIn soportados sobre VC no muestran un pico de reducción importante en la zona de temperatura donde el Pt es reducido en los catalizadores impregnados, y por otro lado tampoco hay picos a altas temperaturas. Estos resultados podrían indicar que después de la deposición-reducción en fase líquida, la fracción principal de Pt estaría como Pt(0). Cabe destacar que mediante dicha caracterización no fue posible obtener información sobre el grado de reducibilidad del Ge y del In. Resultados análogos fueron obtenidos para las muestras bimetálicas PtGe y PtIn soportadas sobre los otros materiales carbonosos (NT y MC).

Para poder completar la información de reducibilidad que nos suministra el RTP, los catalizadores bimetálicos de PtGe y PtIn fueron caracterizados mediante XPS.

Cuando se realizaron los espectros fotoelectrónicos de Rayos X (XPS) de las muestras que contenían In se encontró que era muy difícil diferenciar la presencia de In oxidado de la de In reducido dado que las energías de enlace son similares, encontrándose para el In_2O_3 energías de enlace que van entre 444.3 y 445.1 eV y para In metálico entre 443.6 y 444.6 eV [20]. Por lo tanto se decidió registrar la señal AUGER (In MNN) correspondiente a esta especie, la cual presenta una diferencia entre In oxidado e In reducido de aproximadamente 5 eV, y así poder precisar la información del grado de reducibilidad del In en estos catalizadores.

Se preparó un catalizador de In/VC por impregnación convencional, sin la etapa de reducción, a fin de asegurar que todo el In depositado sobre el carbón estaba en estado oxidado. Y por otro lado se tomó el catalizador de PtIn/VC. RB 0.4M para estudiar en qué estado se encontraba el In depositado. A ambas muestras se las caracterizó por XPS evaluando el pico AUGER de In (Figura 4.5).

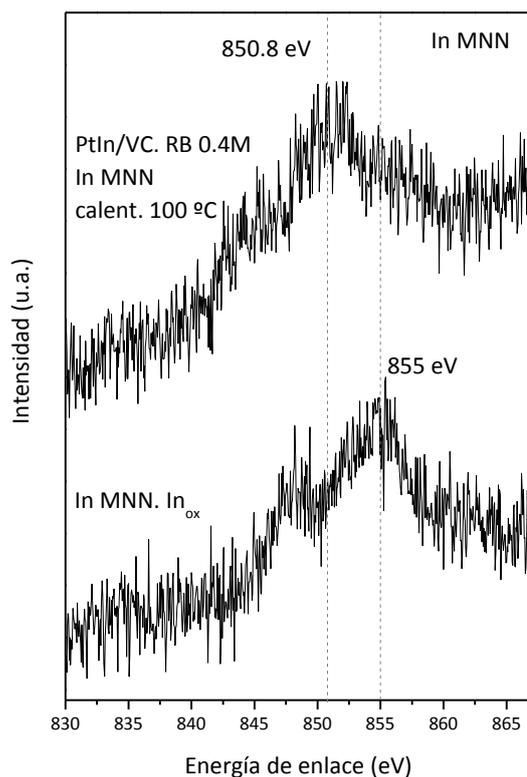


Figura 4.5. Perfiles de XPS del In MNN para un catalizador de In/VC. IC y otro de PtIn/VC. RB 0.4M.

La Figura 4.5 muestra claramente la diferencia que existe entre los picos Auger de un In oxidado y uno reducido. La señal del In oxidado presenta un pico a 855 eV, mientras que la del catalizador reducido se encuentra aproximadamente 5 eV menos que la del In oxidado. Esto significa que una gran proporción de In en los catalizadores bimetálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida se encuentran en estado zerovalente.

Otra forma de corroborar esta apreciación, fue deconvolucionar los picos del In 3d_{5/2} de todos los catalizadores reducidos en fase líquida y compararlo con el In 3d_{5/2} del catalizador de In/VC preparado por impregnación convencional, el cual se encuentra totalmente oxidado (ver Figura 4.6)

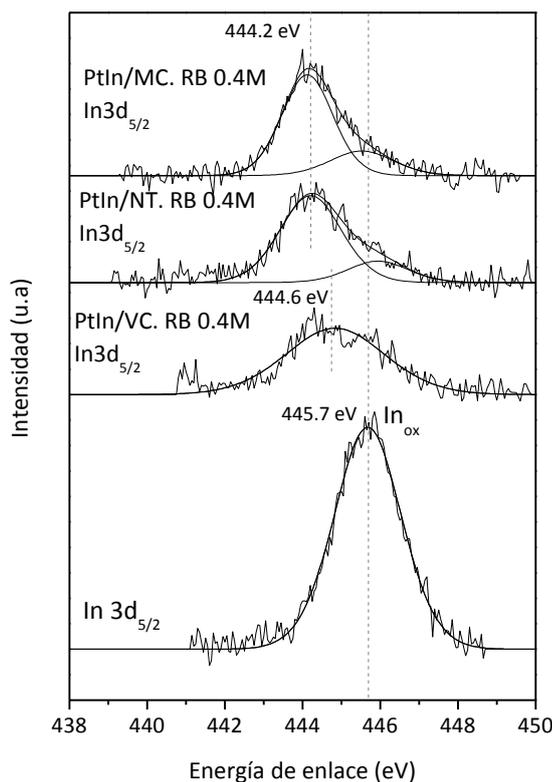


Figura 4.6. Perfiles de XPS del In 3d_{5/2} de las diferentes catalizadores reducidos en fase líquida.

Aquí se observa que el pico de In oxidado sale aproximadamente a 445.7 eV (este valor corresponde al In oxidado que provee la biblioteca del NIST), mientras que los picos de In reducido salen a 444.2 - 444.6 eV. Por lo tanto podemos asegurar que la reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio como agente reductor logra reducir el In al estado metálico en una fracción mayoritaria. En este sentido la proporción de In oxidado sería pequeña, menor a 20%.

En cuanto a la deconvolución de la señal del Pt 4f de las muestras reducidas en fase líquida de los catalizadores de PtIn soportadas sobre los diferentes carbones, muestran un comportamiento similar, como se observa en la Figura 4.7.

Para la deconvolución de los picos del Pt 4f se utilizó una relación de intensidad del Pt 4f_{7/2} a Pt 4f_{5/2} de 1:0.75 y una separación entre la señal del doblete del Pt 4f de 3.35 eV [21-22].

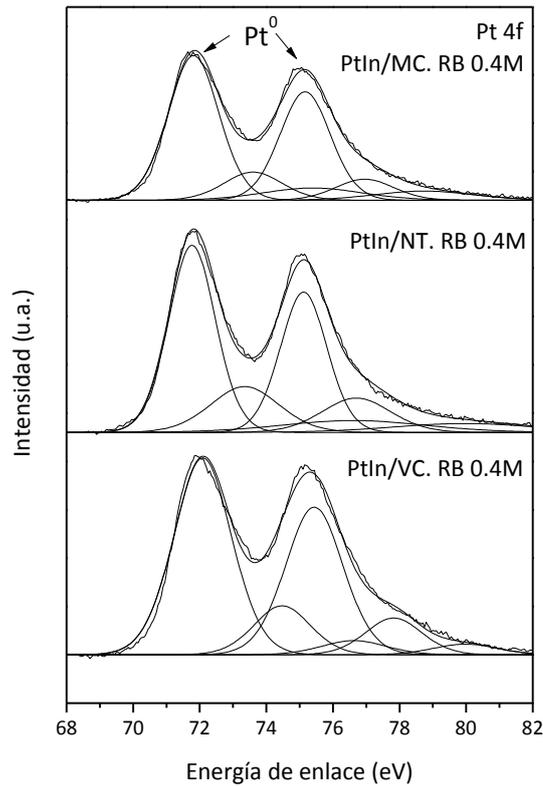


Figura 4.7. Deconvolución del Pt 4f de los catalizadores de PtIn soportados sobre diferentes carbones y reducidos con NaBH_4 0.4M.

En todos los casos se obtuvo un pico 71.8 - 71.9 eV para la señal del Pt $4f_{7/2}$ y otro pico a 74.6-75.0 eV para el Pt $4f_{5/2}$. Estos picos se pueden asignar al Pt en estado zerovalente. Además se obtuvieron dos dobletes, uno a baja energía de enlace (alrededor de 73.3 - 74 eV para el Pt $4f_{7/2}$ y otro a 76.6 - 77 eV para el Pt $4f_{5/2}$) el cual puede ser asignado a especies de Pt (II) y un segundo doblete a mayor energía de enlace (alrededor de 75.3 - 76 eV para el Pt $4f_{7/2}$ y otro a 78.8 - 80 eV para el Pt $4f_{5/2}$) el cual podría corresponder a especies de Pt (IV) [23].

En cuanto a los catalizadores de PtGe sobre los diferentes soportes carbonosos se encontró un similar comportamiento del Pt, y en cuanto al Ge pudimos evidenciar que la reducción en fase líquida no logra reducir el Pt, por lo que en las muestras caracterizadas por XPS se pudo corroborar que todo el Ge agregado se encuentra en estado oxidado. (Figura 4.8). Con respecto al perfil de XPS del Pt 4f, éste pudo deconvolucionarse en el doblete

correspondiente a Pt zerovalente (71.8 y 75 eV) y un par de dobletes correspondientes al Pt^{+2} que aparecen a 73.5 – 76.6 eV y al Pt^{+4} apareciendo a 78.2 – 81.5 eV, correspondientes al Pt oxidado.

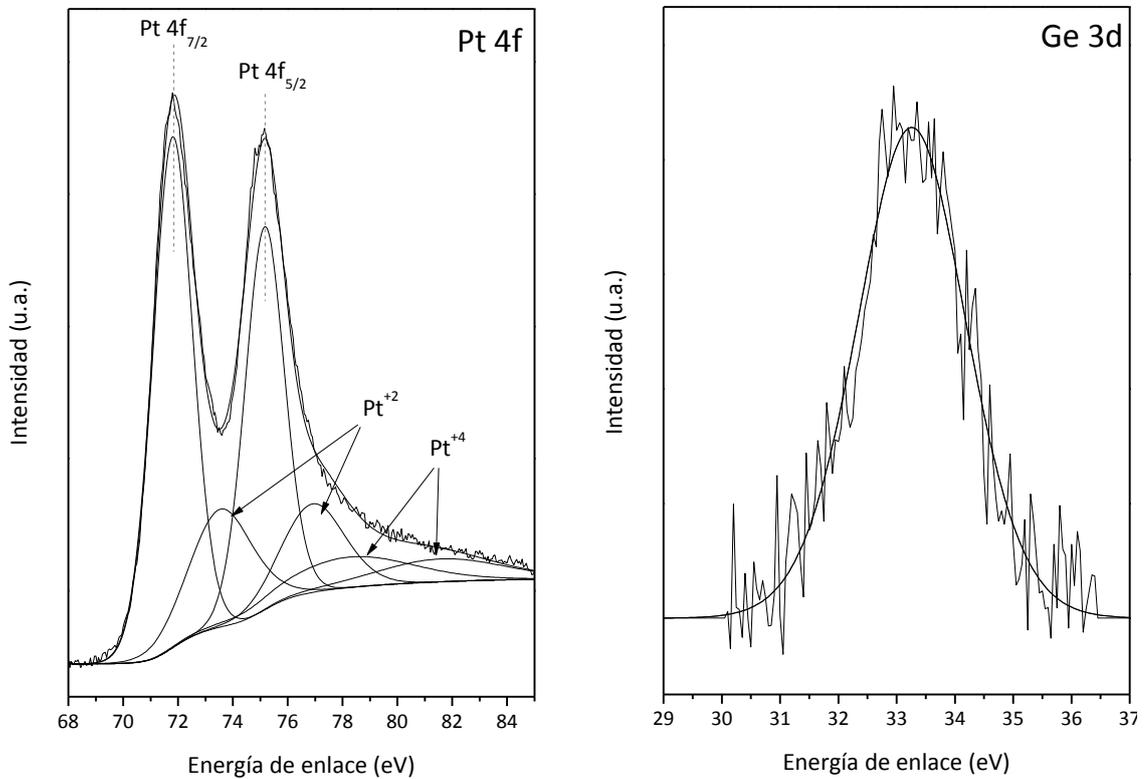


Figura 4.8. Perfiles de XPS del catalizador de PtGe/VC. RB 0.4M

Tanto para los catalizadores de PtGe como PtIn la concentración de las especies oxidadas superficiales de Pt fue menor al 35%, lo cual estaría indicando que una fracción mayoritaria (> 65%) de especies de Pt está en estado metálico para los catalizadores soportados sobre los diferentes soportes carbonosos.

En la Figura 4.9, se muestran los difractogramas de rayos-X de los diferentes catalizadores bimetálicos. En todos los casos los picos observados indican la presencia de estructuras cúbicas centradas en las caras (fcc), típicas del Pt metálico, representadas por los planos (111), (200), (220) y (311), las cuales aparecen a 2θ igual a 39.8, 46.3, 67.5 y 81.6°, respectivamente. Teniendo en cuenta lo explicado en el Capítulo 2, se puede suponer que el

ensanchamiento de los picos de difracción se debe exclusivamente al tamaño del cristal metálico.

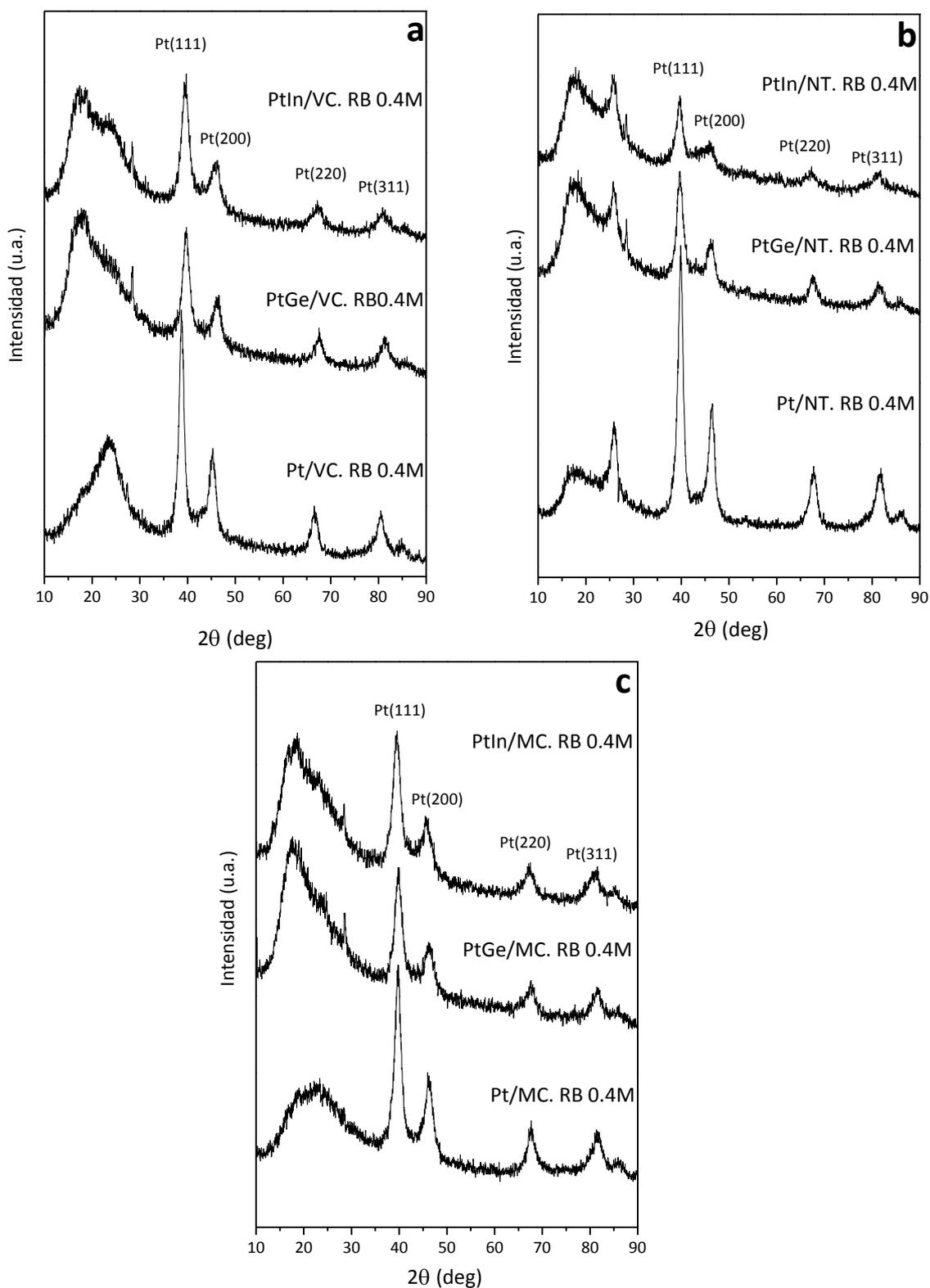


Figura 4.9. Perfiles de DRX de los catalizadores PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes carbones y reducidos con NaBH₄. a) sobre VC, b) sobre NT y c) sobre MC.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de la capacidad quimisorptiva de H₂ y los tamaños de cristalita obtenidos, los cuales fueron determinados utilizando la ecuación de Scherrer [24] a partir del ensanchamiento del pico (111) a 39.8°.

Tabla 4.1. Capacidad quimisorptiva de H₂ y diámetro de cristalita obtenido por DRX para las diferentes muestras soportadas sobre los diferentes materiales carbonosos.

Catalizadores	Capacidad quimisorptiva de	
	H ₂ (μmol H ₂ / g cat)	d _{DRX} (nm)
Pt/VC. RB 0.4M	138	6
PtGe/VC. RB 0.4M	214	4
PtIn/VC. RB 0.4M	166	4
Pt/NT. RB 0.4M	83	6
PtGe/NT. RB 0.4M	184	-
PtIn/NT. RB 0.4M	180	5
Pt/MC. RB 0.4M	212	5
PtGe/MC. RB 0.4M	169	6
PtIn/MC. RB 0.4M	123	8

Los catalizadores bimetálicos de PtGe y PtIn soportados sobre VC y sobre NT presentaron una pequeña disminución en los valores de tamaños de cristalita medios con respecto a los valores presentados por los catalizadores monometálicos correspondientes, mientras que los catalizadores soportados sobre MC mostraron mayores tamaños de cristalita que los presentados por el monometálico correspondiente.

Los resultados de tamaño de cristal obtenidos por DRX están en concordancia con los valores de capacidad quimisorptiva de H₂ (mostrados en la Tabla 4.1), que también representan una medida indirecta del tamaño de partícula, los cuales indican que la quimisorción de H₂ aumenta para los catalizadores bimetálicos soportados sobre VC y NT con respecto a los catalizadores monometálicos soportados sobre los mismos materiales. Tal como fue mencionado previamente, la característica en cuanto a tamaño de cristalita de los

catalizadores bimetálicos soportados sobre MC es opuesta ya que estos catalizadores bimetálicos presentan menores capacidades quimisorbtivas y mayores tamaños de cristal que los correspondientes monometálicos. Estos resultados estarían indicando una fuerte influencia del soporte sobre las características de la fase metálica.

Otra técnica para caracterizar la fase metálica fue la hidrogenación de benceno (Bz). La hidrogenación de Bz es una reacción insensible a la estructura la cual puede ser llevada a cabo sobre un sitio metálico activo [25-26]. En consecuencia los valores de la velocidad inicial (R_{Bz}^0) podrían estar relacionadas con la cantidad de sitios activos superficiales expuestos. Igualmente los cambios en la energía de activación (E_{aBz}) pueden estar relacionados con modificaciones electrónicas de los sitios activos. Esta reacción sonda de la fase metálica puede ser utilizada para la caracterización de catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida a baja temperatura, ya que la temperatura usada para la reacción es también baja, y en estas condiciones no se alterarían las características de los catalizadores por la temperatura. La Tabla 4.2 muestra los resultados de velocidad inicial de reacción (R_{Bz}^0) y los valores de energía de activación en hidrogenación de benceno (E_{aBz}) para los diferentes catalizadores mono y bimetálicos.

Tabla 4.2. Energía de activación (E_{aBz}) y velocidad inicial de reacción (R_{Bz}^0) en hidrogenación de benceno a 110 °C para los diferentes catalizadores.

Catalizadores	R_{Bz}^0 (mol/h g Pt)	E_{aBz} (Kcal/mol)
Pt/VC. RB 0.4M	2.6	10
PtGe/VC. RB 0.4M	-	-
PtIn/VC. RB 0.4M	3.9	12
Pt/NT. RB 0.4M	3.9	14
PtGe/NT. RB 0.4M	5.2	17
PtIn/NT. RB 0.4M	4.1	12
Pt/MC. RB 0.4M	3.7	12
PtGe/MC. RB 0.4M	1.3	10
PtIn/MC. RB 0.4M	3.7	13

Se observa que hay leves modificaciones de la velocidad inicial cuando se adiciona el segundo metal Ge o In al Pt. Sin embargo, los valores de R_{Bz}^0 de los catalizadores bimetalicos soportados sobre VC y NT son mayores que los valores de los correspondientes monometálicos, lo cual concuerda con los resultados de quimisorción y DRX. Los resultados muestran que no hay un importante efecto de bloqueo o dilución de ambos promotores sobre el Pt los cuales podrían estar presentes sobre la fase metálica, ya que tanto la quimisorción de H_2 como los valores de R_{Bz}^0 no disminuyen con la adición del segundo metal. Además, la energía de activación se modifica ligeramente por la adición del segundo metal sobre el Pt en todos los soportes, indicando así la baja interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal, Ge o In. Por lo tanto, estos resultados estarían indicando principalmente la existencia de efectos geométricos probablemente relacionados con la decoración de Ge e In en el entorno a las pequeñas partículas de Pt que podrían estar presentes en los catalizadores bimetalicos sobre VC y NT. Con respecto a los catalizadores bimetalicos de PtGe y PtIn soportados sobre carbón mesoporoso (MC), los valores de R_{Bz}^0 disminuyen o son iguales al del Pt, concordando también con los datos de capacidad quimisorción y DRX. Al igual que con los otros soportes, no se aprecian cambios significativos en los valores de energía de activación, y por ende pocas modificaciones electrónicas.

La Figura 4.10 muestra los voltogramas de stripping de CO correspondientes a los catalizadores de Pt (utilizado en forma comparativa), PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes materiales carbonosos.

Cuando la superficie metálica es cubierta por una monocapa de CO, se inhibe la electroadsorción de hidrógeno atómico y se puede entonces realizar un barrido de potencial para inducir la oxidación del monóxido de carbono, la cual produce un pico de oxidación de CO a CO_2 a un determinado potencial. Para el catalizador monometálico de Pt/VC se presenta un pico principal de oxidación de CO aproximadamente a 0.51 V vs. Ag/AgCl. Este valor es similar al obtenido por Vidakovic et al. [27] quien encontró un valor de 0.536 V vs. Ag/AgCl para un catalizador de Pt no soportado.

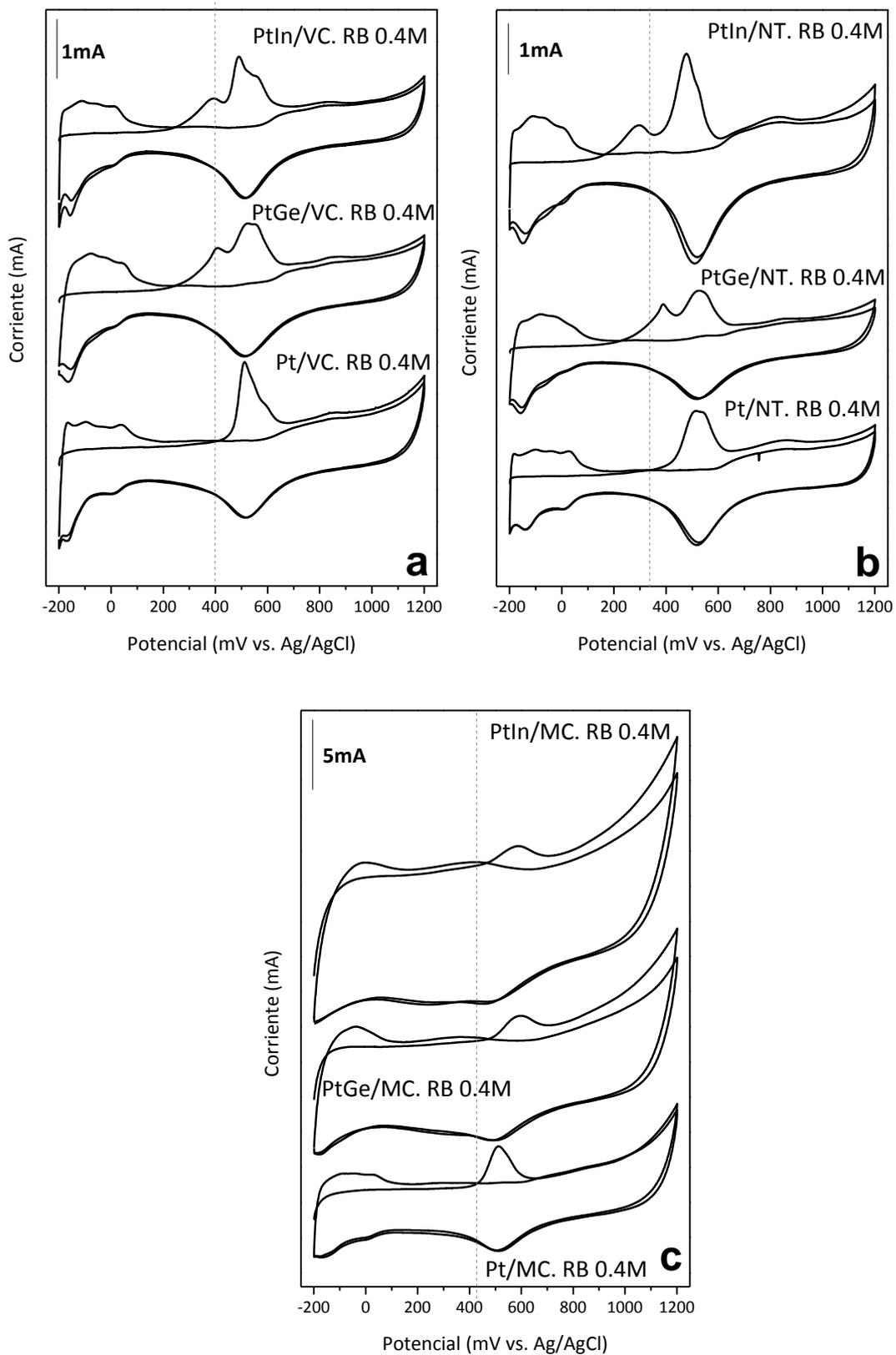


Figura 4.10. Stripping de CO de los diferentes catalizadores bimetalicos. a) sobre VC, b) sobre NT y c) sobre MC. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v = 25\text{mV/s}$.

En ambos catalizadores bimetálicos (PtGe y PtIn) soportados sobre VC (Figura 4.10 a), existe un desdoblamiento del pico de CO, apareciendo un pico principal a potenciales similares al del catalizador monometálico, debido a la oxidación de CO adsorbido fuertemente sobre los sitios metálicos. Además, un nuevo y más pequeño pico de oxidación de CO aparece a los 0.4 V vs. Ag/AgCl, el cual puede ser atribuido a la oxidación de CO adsorbido más débilmente sobre otros sitios metálicos, probablemente influenciados por la presencia del segundo metal en la vecindad del Pt. Asimismo se observa en ambos catalizadores bimetálicos que el potencial de comienzo de la oxidación (“onset”) se sitúa en 0.22 V, mientras que el del monometálico se encuentra en 0.4 V vs. Ag/AgCl. Por lo tanto se aprecia claramente el efecto promotor tanto del Ge como del In sobre el metal activo, facilitando de este modo la oxidación del monóxido de carbono a menores potenciales. Un similar efecto promotor del Ge sobre el Pt fue observado por Crabb y Ravikumar en el único trabajo publicado sobre esta cupla bimetálica [28].

Similares efectos, aunque con pequeñas diferencias a lo observado para los catalizadores soportados sobre VC, se aprecian con los catalizadores soportados sobre NT (Figura 4.10 b). Así para el catalizador monometálico de Pt/NT, el potencial de comienzo de la oxidación (“onset”) se encuentra a 0.35 V, mientras que dicho potencial (“onset”) se desplaza a menores potenciales: 0.22 V para el PtGe/NT y 0.16 V para el PtIn/NT. Con respecto al máximo del pico de oxidación, en el catalizador monometálico Pt/NT aparece un pico ancho con máximo entre 0.51 y 0.54 V vs. Ag/AgCl. Por su parte ambos catalizadores bimetálicos soportados sobre NT presentan un pico de oxidación similar al del monometálico (0.53 V y 0.48 V para PtGe y PtIn, respectivamente), y otro pico u hombro de oxidación a menores potenciales (0.39 V y 0.29 V vs. Ag/AgCl para PtGe y PtIn, respectivamente). Por lo tanto se observa aquí también el efecto promotor del Ge y del In sobre el Pt.

El comportamiento de los catalizadores bimetálicos soportados sobre el MC es diferente al observado para VC y NT. Analizando lo que ocurre en el MC (Figura 4.10 c), se observa un pico principal de oxidación de CO a 0.52 V para el monometálico y a 0.58 para los catalizadores bimetálicos PtGe/MC y PtIn/MC, mientras que el potencial de inicio de oxidación de CO aparece a 0.42 V en el monometálico y para los bimetálicos se desplaza a mayores potenciales, a valores de 0.47 V, en sentido opuesto a lo que ocurre con los

catalizadores bimetalicos soportados sobre VC y NT. Es decir el desplazamiento del potencial “onset” hacia mayores valores, indica una más difícil oxidación del CO sobre estos electrocatalizadores bimetalicos que sobre el monometalico. Asimismo, a diferencia de los otros dos soportes (VC y NT), no existe otro pico de oxidación a menores potenciales, por lo cual no podría hablarse de efectos promotores del Ge y del In sobre el Pt en este último soporte. Este comportamiento diferente del MC como soporte de los catalizadores bimetalicos de PtGe y PtIn podría deberse a la mayor resistividad que ofrece el carbón mesoporoso, tal como se analiza en la bibliografía [29], y a probables efectos bloqueantes del Ge y del In sobre el Pt en este soporte.

Con respecto a los valores de superficie especifica electroquímicamente activa (EASS) mostrados en Tabla 4.3, determinados a partir de la cuantificación de los picos de oxidación de CO en los experimentos de stripping de CO, pudo observarse que sólo los catalizadores bimetalicos soportados sobre VC aumentaron sus valores con respecto al correspondiente monometalico, mientras que los catalizadores bimetalicos soportados sobre NT presentaron valores similares al monometalico, y por su parte los catalizadores de PtGe y PtIn/MC disminuyeron fuertemente los valores de área electroquímica respecto al Pt/MC. Aquí también se observa un importante efecto de bloqueo del segundo metal sobre el Pt en el carbón mesoporoso.

Tabla 4.3. Inicio de oxidación de CO y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) para los diferentes catalizadores obtenidos por voltametría de stripping de CO.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m²/g Pt)
Pt/VC. RB 0.4M	407	12
PtGe/VC. RB 0.4M	220	20
PtIn/VC. RB 0.4M	220	18
Pt/NT. RB 0.4M	330	31
PtGe/NT. RB 0.4M	220	20
PtIn/NT. RB 0.4M	160	28
Pt/MC. RB 0.4M	429	48
PtGe/MC. RB 0.4M	470	27
PtIn/MC. RB 0.4M	470	25

Finalmente, los catalizadores PtGe/VC, PtIn/VC y PtGe/NT que fueron los que mostraron un fuerte efecto promotor del segundo metal sobre el Pt, facilitando la oxidación de CO a menores potenciales, fueron caracterizados por microscopía de transmisión electrónica (TEM) para determinar el tamaño promedio y la distribución de tamaños de partículas metálicas sobre cada soporte carbonoso. Los resultados están indicados en la Figura 4.11.

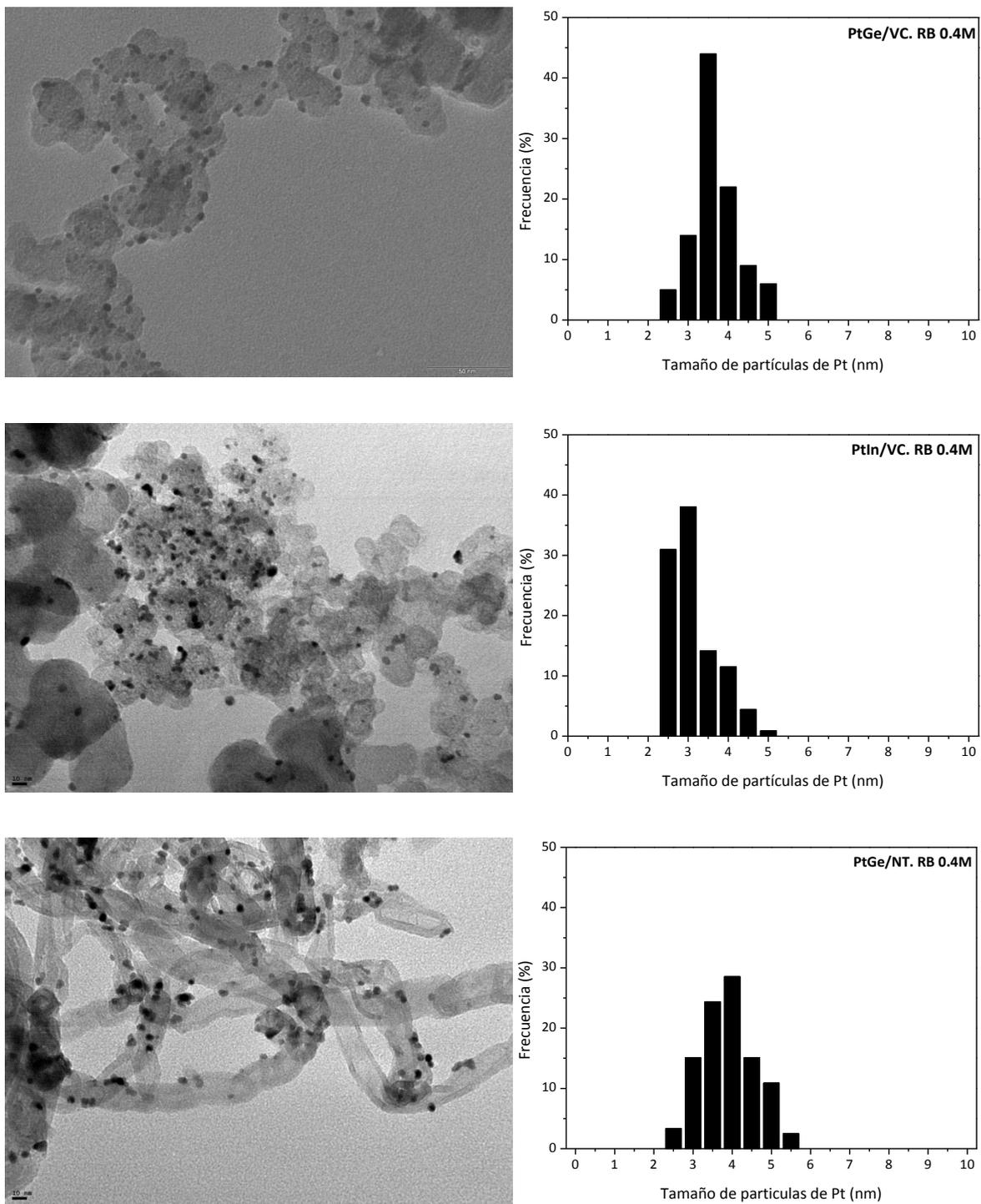


Figura 4.11. Imágenes de TEM correspondientes a los tres catalizadores bimetalícos, PtGe y PtIn soportados sobre VC, y PtGe soportado sobre NT, junto con sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño de partículas.

Hay que tener en cuenta que la distribución de tamaños de partículas de ambos catalizadores monometálicos soportados sobre VC y NT mostraron un amplio rango de tamaño de partículas de Pt de 3 a 10 nm, con un tamaño de partícula medio de 6 y 5 nm, respectivamente, tal como fue mostrado y discutido en el Capítulo 3 correspondiente a los catalizadores monometálicos, y en un trabajo ya publicado en una revista de la especialidad [30].

Las imágenes de TEM correspondientes a los tres catalizadores bimetálicos, PtGe y PtIn soportados sobre VC, y PtGe soportado sobre NT, junto con sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño de partículas, se muestran en la Figura 4.11. Estos catalizadores bimetálicos muestran una distribución más homogénea y estrecha de tamaño de partículas que los correspondientes catalizadores de Pt. El diámetro medio de las partículas de los catalizadores de PtGe/VC, PtIn/VC y PtGe/NT fue de 3.5, 3 y 3.7 respectivamente, y todos los catalizadores mostraron una estrecha distribución de partículas que va desde los 2 a 5 nm. Estos resultados son concordantes con el aumento en la capacidad de quimisorción de hidrógeno y el menor tamaño de cristal encontrado por DRX para los catalizadores bimetálicos con respecto a los correspondientes monometálicos.

Esto indica que la presencia de ambos promotores (Ge ó In) durante la preparación por deposición-reducción en fase líquida en las muestras produce catalizadores con una disminución del tamaño de partícula (determinada por quimisorción de hidrógeno, DRX y TEM) y una distribución más estrecha de tamaños (determinada por TEM), con respecto a los correspondientes catalizadores monometálicos. La técnica de deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio utilizada para la preparación de los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT permite obtener una fase metálica con una distribución estrecha de tamaños de partícula (de 2 a 5 nm) con respecto al catalizador de Pt, lo cual indica que el Ge o el In favorecen la dispersión de los catalizadores. A partir de las técnicas de caracterización ya discutidas (DRX, XPS, quimisorción de H₂, hidrogenación de benceno, TEM), los efectos principales involucrados fueron principalmente del tipo geométricos, en donde la presencia de Ge o In en los alrededores de las partículas nuevas y pequeñas, probablemente por un efecto decorativo del Ge o In alrededor del Pt, podría producir un importante efecto promotor facilitando la oxidación de CO a CO₂ (observada en

los experimentos de stripping de CO), logrando así electrocatalizadores más tolerantes a la presencia de CO.

Se podría pensar que:

El método de deposición-reducción en fase líquida (con borohidruro de sodio) sobre los catalizadores bimetálicos PtGe y PtIn conduce a una buena reducibilidad del platino. Sin embargo, las especies de Ge se presentan en estado oxidado, mientras que se observa una reducción casi total de la especies de In.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno y reacción sonda de la fase metálica (hidrogenación de benceno) indican una baja interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal, Ge o In. Sin embargo, la presencia de efectos geométricos relacionada con la probable decoración del Ge o In alrededor de las pequeñas partículas de Pt, parece ser importante.

La presencia de Ge e In en la cercanía de las pequeñas partículas de Pt produce un importante efecto promotor facilitando la oxidación de CO a CO₂ (observada en los stripping de CO).

4.3.2. Preparación y caracterización de catalizadores de PtSn soportados sobre carbones usando el método de reducción en fase líquida con borohidruro de sodio.

A modo comparativo se estudiaron los catalizadores de PtSn preparados mediante reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y la relación molar Sn/Pt=0.33 (recordando que la carga de Pt está fija en 17 %p/p).

En la Figura 4.12 se observan los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los diferentes catalizadores PtSn preparados por deposición-reducción en fase líquida usando borohidruro de sodio como agente reductor y sobre los diferentes soportes carbonosos, tal como se mostró en los catalizadores de PtGe y PtIn. Los perfiles de RTP de los catalizadores de PtSn soportados sobre VC, NT y MC no muestran prácticamente ninguna

zona de reducción en la zona donde se reduce el Pt en los catalizadores impregnados, ni tampoco posteriormente. Estos resultados indicarían que la mayoría del Pt se encontraría en estado metálico (Pt^0). Sin embargo estos resultados no permiten sacar conclusiones acerca del grado de reducibilidad que alcanzaría el Sn durante la preparación.

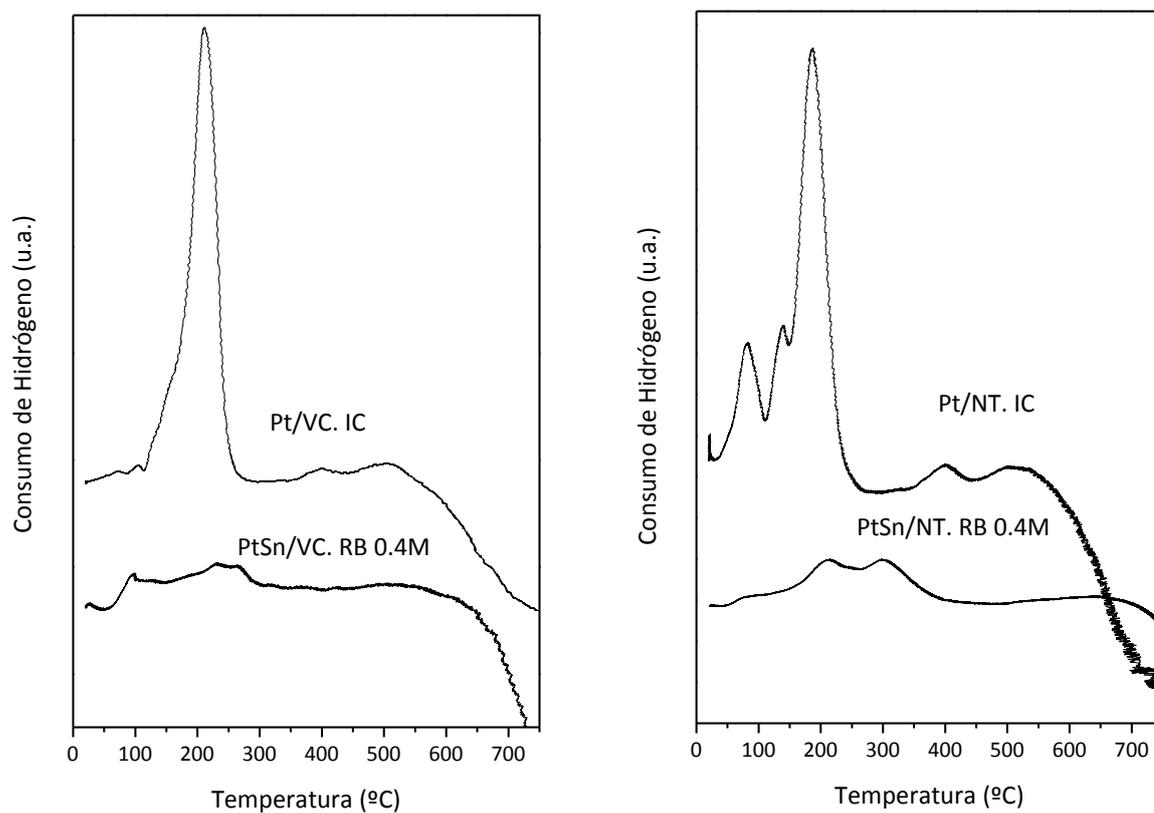


Figura 4.12. Perfiles de RTP de los catalizadores bimetalicos de PtSn soportados sobre VC, NT y MC preparados por RB e IC.

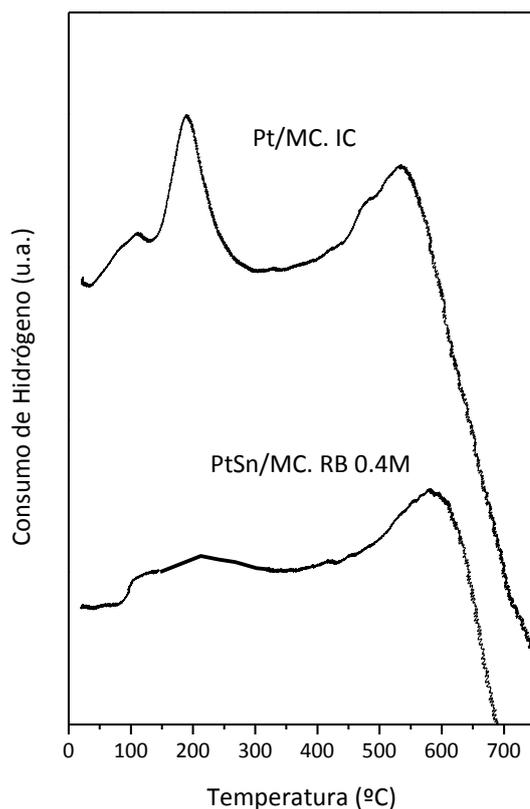


Figura 4.12. (continuación) Perfiles de RTP de los catalizadores bimetalícos de PtSn soportados sobre VC, NT y MC preparados por RB e IC.

Al igual que lo que ocurre con las cuplas de PtGe y PtIn, para poder completar la información de reducibilidad, los catalizadores bimetalícos de PtSn soportados sobre VC y NT fueron caracterizados mediante XPS, como se observa en la Figura 4.13.

A partir de la deconvolución de los espectros del Pt4f de las diferentes muestras soportadas sobre los diferentes soportes carbonosos se obtuvo un pico a 71.8 eV para la señal del Pt 4f_{7/2} y otro pico a 75.0 eV para el Pt 4f_{5/2}. Estos picos se pueden asignar a Pt en estado zerovalente. Además están presentes otros dos pequeños dobletes uno a 74.3 y 77.8 eV y el otro a 75.5 eV y 78.4 - 78.8 eV, correspondientes a óxidos u oxicluros de Pt [23]. Las concentraciones de las especies oxidadas superficiales fueron menores de 35 %, lo cual significa que la gran mayoría de especies superficiales de Pt (> 65%) está en estado metálico en los catalizadores bimetalícos soportados sobre VC y sobre NT.

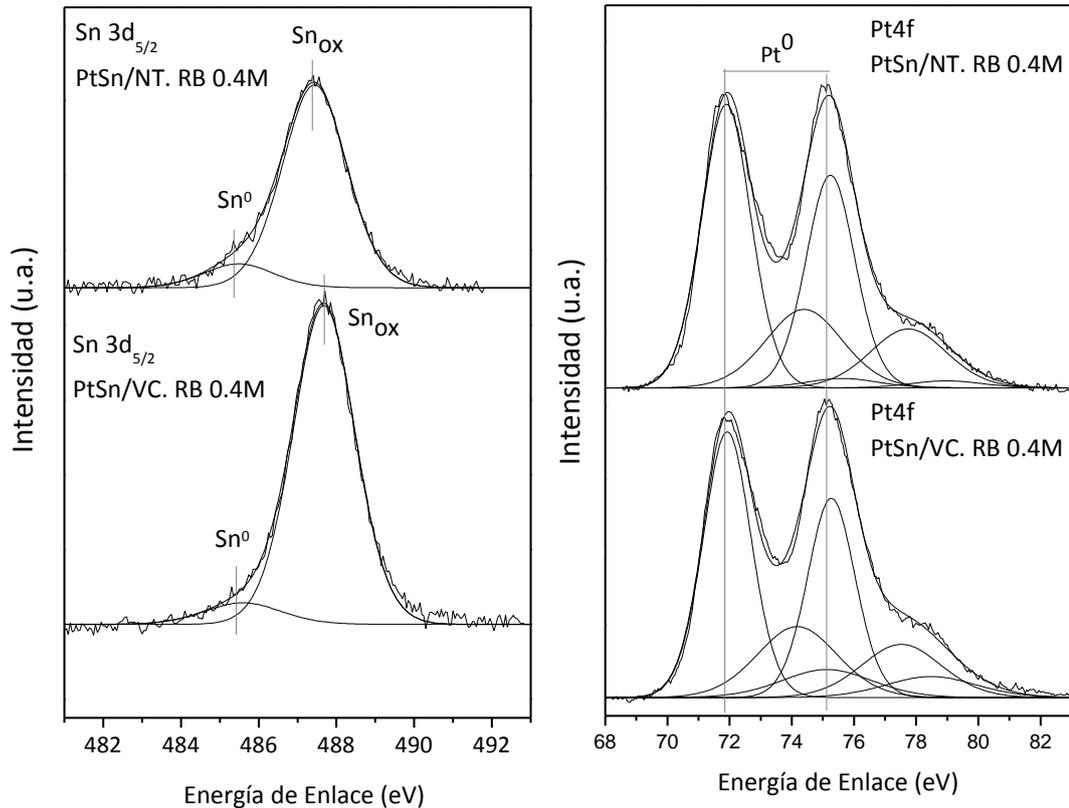


Figura 4.13. XPS (señales de Sn 3d y Pt 4f) de los catalizadores de PtSn soportados sobre VC y NT preparados mediante el método de reducción en fase líquida usando NaBH_4 0.4M como agente reductor.

Con respecto al estado de oxidación del Sn, los resultados de XPS correspondientes a la señal del Sn 3d fueron claros y mostraron que el Sn luego del tratamiento de preparación de los catalizadores de PtSn se encontraba en su gran mayoría formando especies oxidadas, sólo una pequeña porción se detectó como Sn^0 (entre un 10-15%), el cual podría estar formando una aleación con el Pt metálico. Un comportamiento similar en cuanto a reducibilidad de los metales fue encontrado para el catalizador de PtSn/MC.

En cuanto a la capacidad quimisorptiva (Tabla 4.4), se presentaron tres alternativas, el catalizador bimetalico soportado sobre VC presentó capacidades quimisorptivas totales de hidrógeno mayores que el correspondiente monometálico, el catalizador bimetalico soportado sobre NT presentó una quimisorción similar a la del monometálico, mientras que un comportamiento diferente fue observado para el catalizador bimetalico soportado sobre

MC en donde la capacidad quimisorbtiva del catalizador bimetálico cae notablemente respecto del monometálico. Esto significa que hay una influencia importante del tipo de soporte en la estructura de la fase metálica depositada.

Tabla 4.4. Valores de capacidad quimisorbtiva de H₂ y tamaño de cristalita calculados por DRX para las distintas muestras de PtSn.

Catalizadores	Capacidad quimisorbtiva de	
	H ₂ (μmol H ₂ / g cat)	d _{DRX} (nm)
Pt/VC. RB 0.4M	138	6
PtSn/VC. RB 0.4M	196	5
Pt/NT. RB 0.4M	83	6
PtSn/NT. RB 0.4M	75	7
Pt/MC. RB 0.4M	212	5
PtSn/MC. RB 0.4M	95	6

En la Figura 4.14 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores de PtSn soportados sobre VC, NT y MC respectivamente. En todos los casos los picos observados indicaron la presencia de estructuras cubicas centradas en las caras (fcc), típicas del platino metálico, representadas por los planos (111), (200), (220) y (311), las cuales aparecen a 2θ de 39.8, 46.3, 67.5 y 81.6°, respectivamente. El ensanchamiento de los picos de difracción son indicativos de los tamaños de partícula. En la Tabla 4.4 aparecen los resultados de los tamaños de cristal medios obtenidos, los cuales fueron determinados utilizando la ecuación de Scherrer a partir del ensanchamiento del pico (111) de 39.8°.

Los resultados de DRX muestran un comportamiento coherente con los resultados de capacidad quimisorbtiva, presentando los catalizadores bimetálicos soportados sobre VC y MC un menor tamaño de cristal que aquéllos sobre NT (Tabla 4.4). Esto significa que hay pequeñas modificaciones del tamaños de cristal en los catalizadores bimetálicos, teniendo el tipo de soporte carbonoso una influencia decisiva. Cabe destacar que, además de este

efecto del soporte carbonoso, podrían existir efectos geométricos y electrónicos producto de la presencia conjunta del promotor (Sn) en las cercanías del Pt.

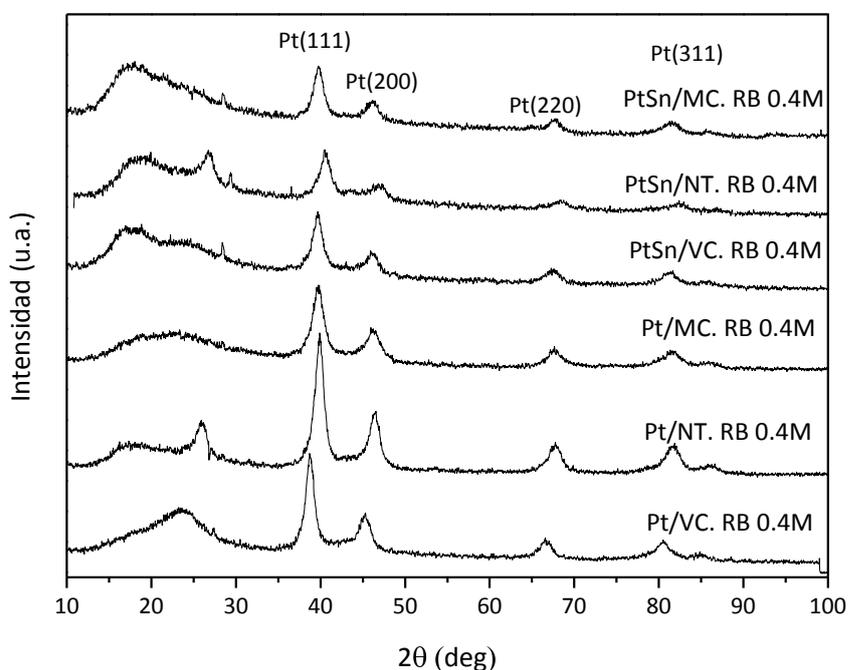


Figura 4.14. Perfiles de DRX de los catalizadores bimetalógicos PtSn soportados sobre los diferentes soportes carbonosos.

Asimismo mediante la reacción de hidrogenación de benceno se pudieron determinar otras características de la fase metálica de estos catalizadores bimetalógicos. La Tabla 4.5 muestra los resultados de velocidad de reacción (R_{Bz}^0) y energías de activación ($E_{a_{Bz}}$) de los catalizadores PtSn reducidos con borohidruro de sodio 0.4M.

A partir de la Tabla 4.5 se observa que hay leves modificaciones de la velocidad inicial cuando se adiciona el Sn al Pt en los tres tipos de soportes. Sin embargo se registran modificaciones de la energía de activación entre los catalizadores bimetalógicos y los correspondientes monometálicos, principalmente sobre el Carbón Vulcan, lo que indicaría la presencia de algunos efectos electrónicos.

Tabla 4.5. Velocidad inicial de reacción (R_{Bz}^0) y energía de activación ($E_{a_{Bz}}$) en hidrogenación de benceno a 110 °C para los diferentes catalizadores.

Catalizadores	R_{Bz}^0 (mol/h g Pt)	$E_{a_{Bz}}$ (Kcal/mol)
Pt/VC. RB 0.4M	2.6	10
PtSn/VC. RB 0.4M	2.2	15
Pt/NT. RB 0.4M	3.9	14
PtSn/NT. RB 0.4M	2.1	11
Pt/MC. RB 0.4M	3.7	12
PtSn/MC. RB 0.4M	5.6	13

La Figura 4.15 muestra los voltagramas cíclicos de stripping de CO correspondientes a los electrocatalizadores de Pt y PtSn sobre VC, NT y MC, respectivamente.

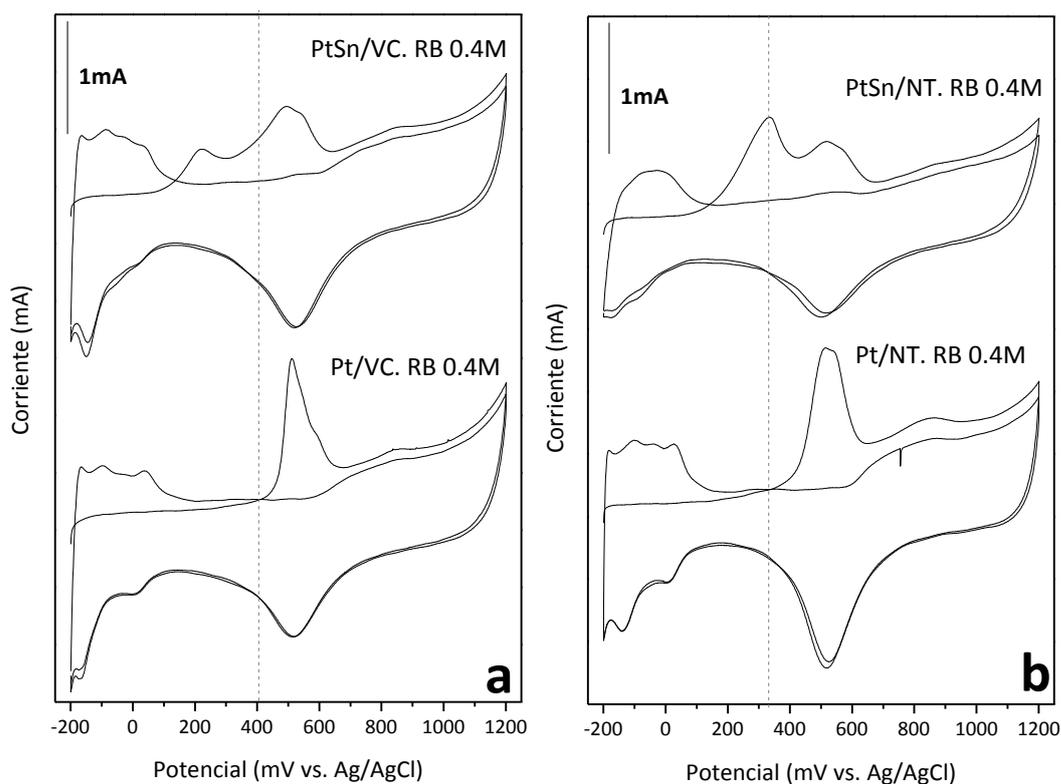


Figura 4.15. Voltagramas cíclicos de stripping de CO para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre a) VC, b) NT y c) MC. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v = 25mV/s$.

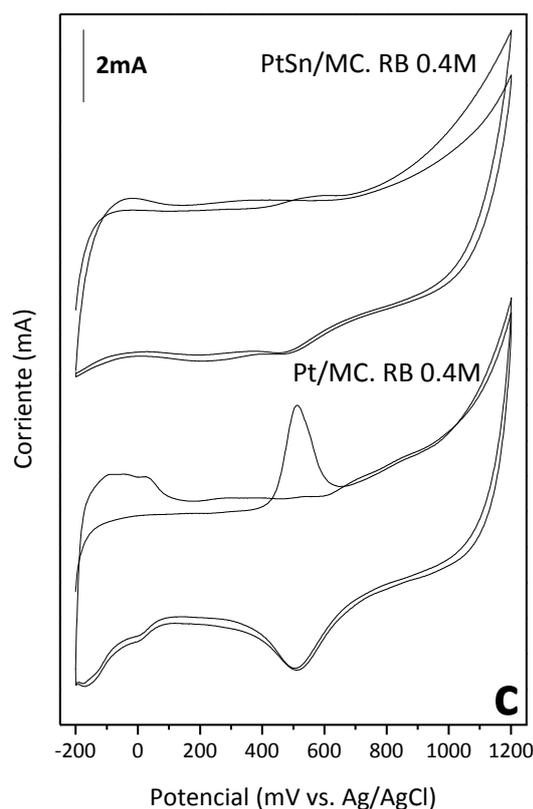


Figura 4.15. (continuación) Voltagramas cíclicos de stripping de CO para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre a) VC, b) NT y c) MC. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v=25\text{mV/s}$.

Para el catalizador monometálico de Pt sobre VC se presenta un pico principal de oxidación de CO aproximadamente a 0.51 V vs. Ag/AgCl. Este valor es similar al obtenido por Vidakovic et al. [27], quien encontró un valor de 0.536 V vs. Ag/AgCl para el potencial del pico de stripping de CO de un catalizador de Pt no soportado. En el electrocatalizador bimetalico soportado sobre VC, existe un desdoblamiento del pico de oxidación de CO, apareciendo un pico principal (a similares potenciales que en el monometálico) debido a la oxidación de CO adsorbido fuertemente en sitios metálicos, y además un pico más pequeño a 0.2 V vs. Ag/AgCl, que es debido a la oxidación de CO adsorbido más débilmente sobre otros sitios metálicos, probablemente influenciados por la presencia del promotor en las cercanías del Pt. Asimismo se observa en el catalizador bimetalico que el potencial de comienzo de la oxidación (“onset”) se sitúa en 0.1 V, mientras que el del monometálico se encuentra en 0.4 V vs. Ag/AgCl. Por lo tanto se aprecia claramente un importante efecto

promotor del Sn facilitando la oxidación del monóxido de carbono a potenciales muy bajos. (Figura 4.15 a)

Similares efectos, aunque con pequeñas diferencias a lo observado para los catalizadores soportados sobre VC, se aprecia con los catalizadores soportados sobre NT (Figura 4.15 b). Así para el catalizador monometálico de Pt/NT, el potencial de comienzo (“onset”) de la oxidación se encuentra a 0.33 V, mientras que dicho potencial (“onset”) se desplaza a menores potenciales (0.1 V) para el PtSn/NT. Con respecto al máximo del pico de oxidación, en el catalizador monometálico aparece un pico ancho con máximo entre 0.51 y 0.54 V vs. Ag/AgCl, mientras que ambos catalizadores bimetálicos presentan un pico de oxidación similar al del monometálico, y otro pico u hombro de oxidación a menores potenciales (0.33 V vs. Ag/AgCl). Por lo tanto se observa aquí también el importante efecto promotor del Sn sobre el Pt.

Los voltagramas cíclicos de oxidación de CO para el catalizador de PtSn/MC (Figura 4.15 c) no mostraron ningún pico de oxidación de CO, debido probablemente a importantes efectos de bloqueo del Sn sobre el metal activo, en concordancia con la disminución importante de la capacidad quimisorbtiva de H₂ (ver Tabla 4.4). En conclusión los sistemas bimetálicos de PtGe, PtIn y PtSn soportados sobre el carbón mesoporoso no presentan un buen comportamiento electroquímico.

La Tabla 4.6 muestra los potenciales de inicio de oxidación de CO y las áreas electroquímicas de los catalizadores bimetálicos en comparación con las de los monometálicos.

En dicha tabla se observa claramente como se desplaza el inicio de oxidación de CO a menores potenciales en los catalizadores de PtSn soportados sobre VC y NT. Con respecto a los valores de Superficie específica electroquímicamente activa (EASS) mostrados en la Tabla 4.6, determinadas a partir de los experimentos de stripping de CO, pudo observarse que el catalizador bimetálico soportado sobre VC no modificó sus valores con respecto a los monometálicos, en cambio en el catalizador bimetálico soportado sobre NT se observa una caída en el valor de EASS que podría deberse a un efecto geométrico que ejerce el Sn sobre los sitios activos de Pt.

Tabla 4.6. Potencial de inicio de oxidación de CO y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) para los catalizadores de PtSn soportados sobre diferentes materiales carbonosos, obtenidos por voltametría de stripping de CO.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. RB 0.4M	407	12
PtSn/VC. RB 0.4M	136	14
Pt/NT. RB 0.4M	330	31
PtSn/NT. RB 0.4M	140	15
Pt/MC. RB 0.4M	429	48
PtSn/MC. RB 0.4M	nd	nd

nd: no detectado

La oxidación temprana del CO_{ads} en los electrodos que contienen Sn, comparada con los electrodos de Pt, podría explicarse por la habilidad del Sn para adsorber OH a potenciales más negativos, comparada con las del Pt, y la reacción con las especies CO_{ads} vecinas sobre sitios de Pt (mecanismo bifuncional), o por la modificación de la banda electrónica d del Pt por el Sn [31]. En este sentido, los resultados de caracterización y de stripping de CO estarían indicando que existen efectos promotores del Sn sobre el Pt en los catalizadores soportados sobre VC y sobre NT. Esto se debería principalmente a la presencia de modificaciones geométricas producidas por el promotor que se encuentra situado en las cercanías de la fase metálica activa, aunque no deben descartarse modificaciones electrónicas del Sn sobre el platino, con probable formación de aleaciones, de acuerdo a los resultados de XPS y a la reacción sonda de hidrogenación de benceno.

Por último los catalizadores de PtSn preparados sobre VC y NT fueron caracterizados por TEM (Figura 4.16), encontrándose una distribución de tamaños de partículas bastante estrecha (2.5 a 5.5 nm) con similares tamaños medios de partícula sobre VC y NT de 3.7 nm.

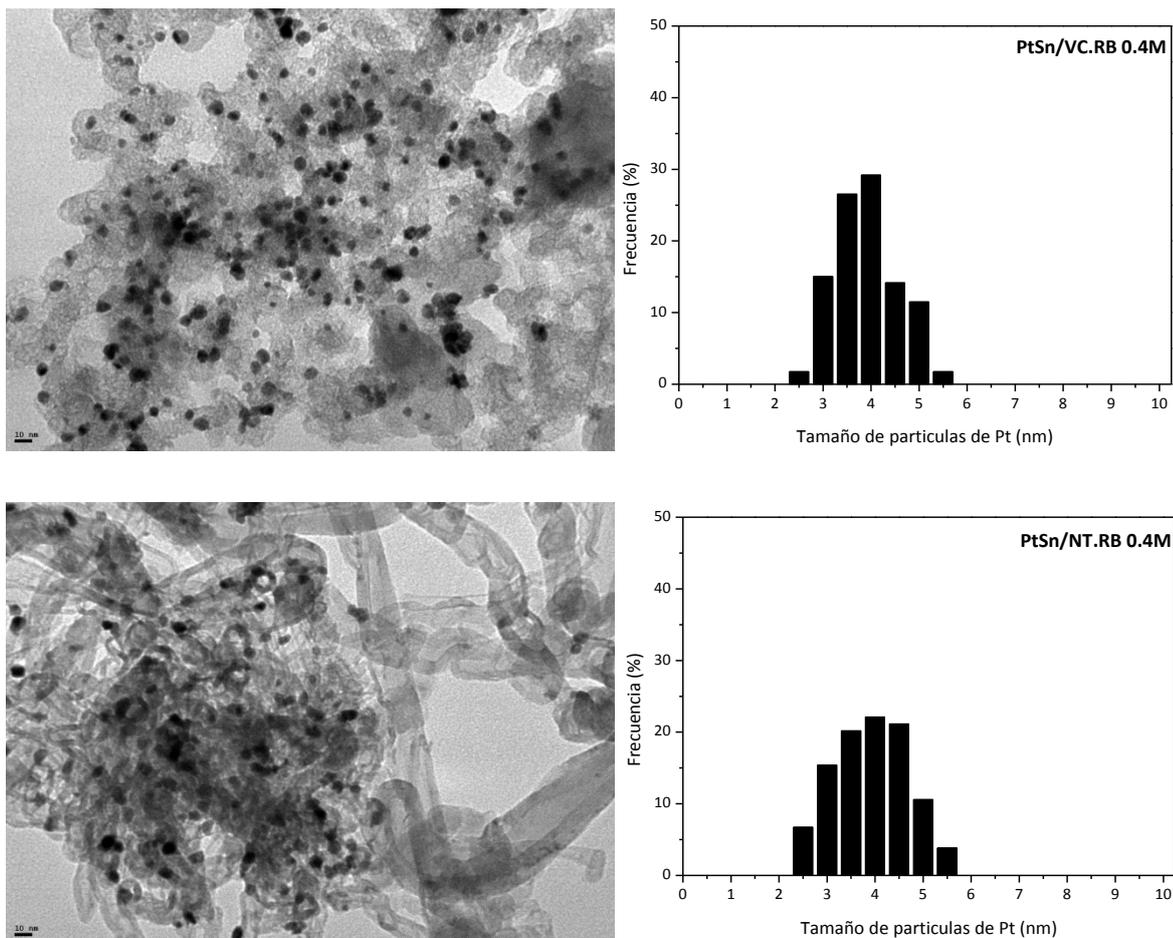


Figura 4.16. Imágenes de TEM correspondientes a los catalizadores bimetalógicos, PtSn soportados sobre VC y NT, junto con sus correspondientes histogramas de distribución de tamaño de partículas.

Teniendo en cuenta que los catalizadores monometalógicos soportados sobre VC y NT mostraron un amplio rango de tamaño de partículas de Pt de 3 a 10 nm, con un tamaño de partícula medio de 6 y 5 nm, respectivamente, tal como ya fue descrito en el Capítulo 3 correspondiente a los catalizadores monometalógicos, esto indica que la presencia de Sn modifica al Pt durante la deposición-reducción con borohidruro de sodio conduciendo a una disminución del tamaño de partícula y principalmente una distribución más estrecha de tamaños (determinada por TEM), con respecto a los correspondientes catalizadores monometalógicos, principalmente en los catalizadores soportados sobre VC y NT.

Por lo tanto, los resultados de caracterización y de stripping de CO estarían indicando que existen efectos promotores del Sn sobre el Pt en los catalizadores soportados sobre VC y NT. Esto se debería principalmente a la presencia de modificaciones geométricas producidas por el Sn que se encuentra situado en las cercanías de la fase metálica activa, y también a probables efectos electrónicos. Dichos efectos promotores facilitarían la oxidación de CO a CO₂ a bajos potenciales.

4.3.3. Catalizadores PtGe y PtIn preparados por el método de impregnación convencional (IC) y utilizando la relación molar de M/Pt= 0.33.

Mediante este método de impregnación se prepararon las dos cuplas bimetálicas PtGe y PtIn sobre los diferentes soportes carbonosos (VC, NT y MC) con la relación molar de 0.33 y una carga fija de Pt de 17 %p/p. Se pretende determinar si mediante este método de preparación se logra una mayor interacción entre los metales y si esto es favorable para obtener una mejor respuesta electroquímica de los catalizadores.

Los catalizadores fueron caracterizados utilizando RTP, quimisorción de hidrógeno, DRX, deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano, stripping de CO y se pudieron testear en una celda real de metanol directo los catalizadores que presentaban mejores performance dentro de la serie (estos resultados se mostraran más adelante). Se compararon dichos resultados con los catalizadores monometálicos preparados por el mismo método. Luego se podrá hacer una comparación más amplia con los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida.

Los tres soportes utilizados (VC, NT y MC) fueron caracterizados por RTP y sus resultados se muestran en la Figura 4.17. Si uno observa detenidamente el perfil de RTP del carbón mesoporoso (MC) existe una zona de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 400 °C que podría estar relacionado con la descomposición de grupos funcionales del soporte produciendo desorción de CO y la creación simultanea de sitios reactivos superficiales insaturados capaces de interaccionar con el H₂ a altas temperaturas. Por otro lado los soportes VC y NT que mostraron una menor concentración de grupos funcionales en

su estructura (ver Figura 3.6 –experimentos de DTP) muestran una zona de consumo de H_2 más pequeña y a temperaturas mayores a los 500 °C

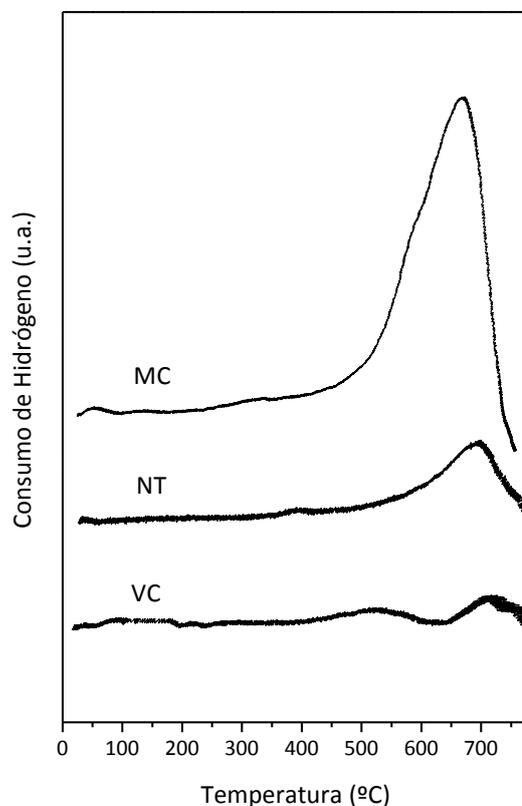


Figura 4.17. Perfiles de RTP de los soportes carbonosos utilizados para la preparación de los catalizadores.

En la Figura 4.18 se observan los perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos de Pt y de Ge soportados sobre los tres materiales carbonosos preparados por el método de IC, y los correspondientes a los catalizadores bimetálicos de PtGe.

Con respecto al perfil de RTP del Ge/NT, existe una zona de consumo de H_2 a altas temperaturas, observándose un pico ancho a muy altas temperaturas, mientras que para el caso del Ge depositado sobre el VC se observan dos picos uno que va desde 500 a 650 °C y otro de 650 a 750 °C. En el caso del Ge/MC el pico de reducción de Ge aparece entre 450-500 °C coincidiendo con el inicio de la zona de reducción de grupos funcionales del soporte MC. Cabe destacar que existe una diferencia en la temperatura del pico de reducción para los catalizadores de Ge/VC, Ge/NT y Ge/MC, lo cual podría estar causado por

la existencia de diferentes especies iónicas de Ge creadas durante la impregnación o también puede estar ocasionado por una diferente interacción entre las especies de Ge y cada soporte carbonoso.

Por otro lado, los perfiles de RTP para los monometálicos de Pt soportados sobre VC, NT y MC muestran un pico de reducción con un máximo alrededor de 190-210 °C que correspondería a la reducción del complejo metálico depositado. Adicionalmente los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt soportados sobre VC y NT muestran una pequeña zona de consumo de H₂ a temperaturas alrededor de 400 °C, mientras que los soportados sobre MC presentan un pico de consumo de H₂ con máximo alrededor de 500 °C, los cuales podrían ser debidos a la reducción de los grupos funcionales de cada soporte. Cabe destacar, que dicha reducción de grupos funcionales aparece a menores temperaturas que en los correspondientes perfiles de RTP de los soportes, por un efecto catalítico del Pt reducido. Asimismo se aprecia una zona de desorción de H₂ a temperaturas mayores de 500 °C.

Con respecto a la caracterización de los catalizadores bimetálicos, las Figuras 4.18 a), b), y c) muestran los perfiles de RTP de la serie de catalizadores PtGe preparados sobre VC, NT y MC. Los perfiles de PtGe sobre todos los soportes son similares, quizás con un pico más ancho (menos esbelto) sobre el soporte VC. Todos los perfiles muestran un importante pico de reducción a bajas temperaturas, en la zona de reducción del Pt, pero dichos picos son más anchos, lo que indicaría que hay una correducción de Pt con algunas especies de Ge. Asimismo se observa una zona de desorción a temperaturas mayores a los 540 °C.

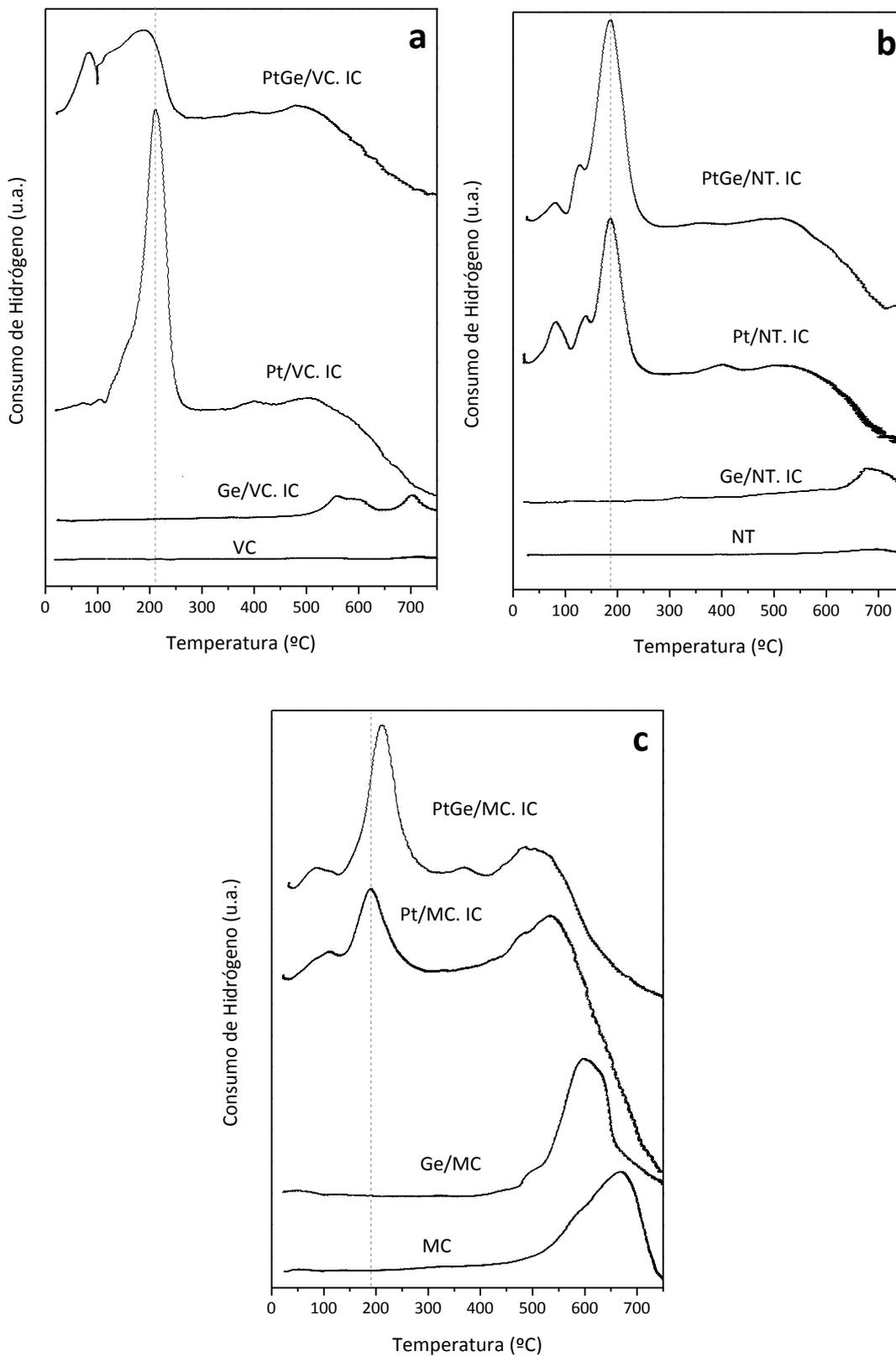


Figura 4.18. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos de Pt, Ge y los correspondientes a los catalizadores bimetalicos de PtGe soportados sobre a) VC, b) NT y c) MC.

La Figura 4.19 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos de Pt, de In y de los bimetálicos PtIn soportados sobre los diferentes materiales carbonosos VC, NT y MC.

Los perfiles de In/VC, In/NT e In/MC presentan una zona de consumo de hidrógeno entre 300 y 500 °C debido a la reducción parcial de especies oxidadas de In. En el catalizador de In/MC se agrega a mayores temperaturas una zona de reducción de los grupos funcionales de dicho soporte.

Los perfiles de PtIn sobre los diferentes soportes (Figura 4.19 a), b), y c)) presentan zonas de reducción a bajas temperaturas, en la zona de reducción del monometálico de Pt, pero más anchas o desdobladas en dos picos (como en el PtIn/MC), lo cual estaría indicando que existe una reducción conjunta de especies de Pt con In. Cabe destacar que la zona de reducción de In que aparece en los tres monometálicos de In soportados, no aparece en los RTP de los catalizadores bimetálicos de PtIn, lo cual reforzaría la idea de la reducción conjunta de ambos metales. Además los tres perfiles presentan una zona de desorción de H₂ a alta temperatura, similar a la presentada por el correspondiente monometálico de Pt. Asimismo el catalizador de PtIn/MC presenta una zona de reducción de los grupos funcionales del soporte con un máximo alrededor de 500 °C, similar al presentado por el Pt/MC.

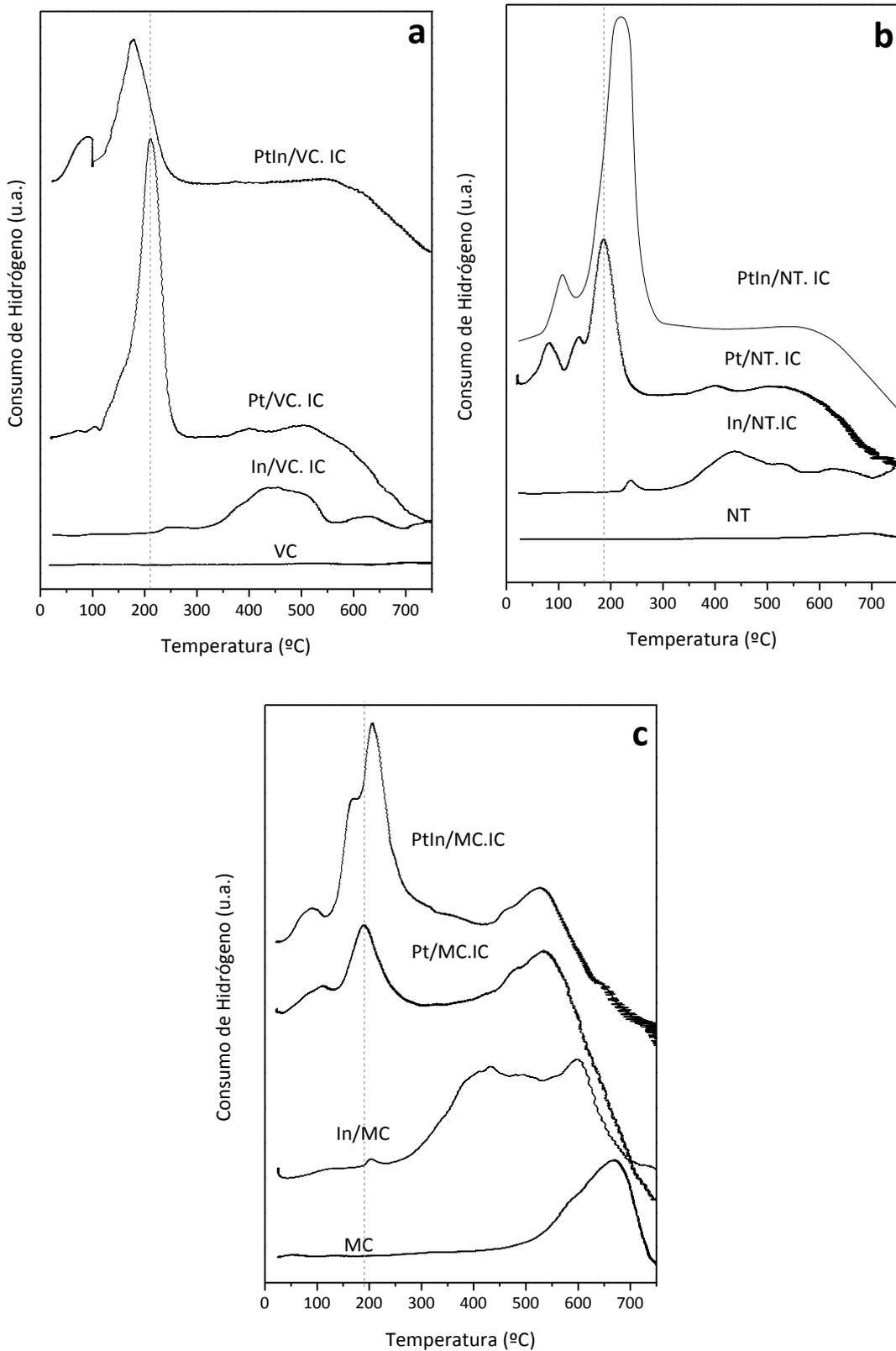


Figura 4.19. Perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos de Pt y de In y los correspondientes a los catalizadores bimetalicos de PtIn soportados sobre a) VC, b) NT y c) MC.

En conclusión, existen efectos catalíticos del Pt sobre la reducción tanto del Ge como del In en los diferentes catalizadores bimetálicos, lo cual se debería a la buena interacción entre Pt con Ge ó con In.

Con el objetivo de determinar el grado de reducibilidad de los metales en los catalizadores de PtGe/VC. IC, PtIn/VC. IC y PtIn/NT. IC, se realizaron determinaciones de XPS. Cabe destacar que dichos catalizadores fueron sometidos a una reducción en H₂ a 230 °C durante 2 h antes del análisis de XPS. En los tres catalizadores seleccionados el grado de reducibilidad del Pt fue similar al encontrado por reducción en fase líquida, obteniéndose especies oxidadas de Pt en una proporción menor al 35%, correspondientes a Pt⁺² y Pt⁺⁴. El Ge que contiene el catalizador de PtGe/VC. IC se encontró completamente oxidado en la posición de 31.2 eV. Analizando la deconvolución de In 3d_{5/2} de los catalizadores bimetálicos de PtIn (tal como se observa en la Figura 4.20) se observa que el In se encuentra reducido prácticamente en su totalidad tanto sobre el VC como NT.

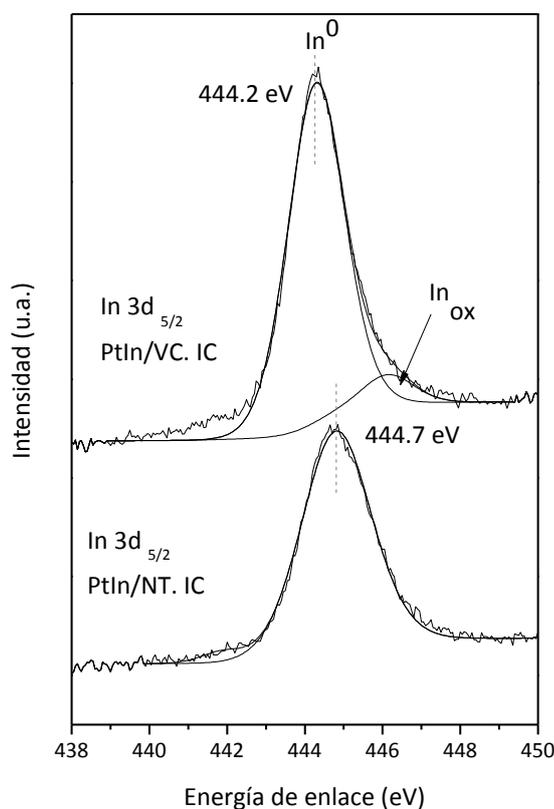


Figura 4.20. Perfiles de XPS del In 3d_{5/2} de las diferentes catalizadores preparados por IC seguidos de una reducción en H₂ a 230 °C.

Con el fin de encontrar más evidencias sobre la interacción Pt-promotor en los catalizadores preparados sobre VC, NT y MC se realizaron las reacciones sondas de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano -DCH- e hidrogenación de ciclopentano -HCP-), observándose los resultados en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Reacciones de deshidrogenación de ciclohexano (R_{CH}^0 : velocidad inicial y E_{aCH} : energía de activación) e hidrogenación de ciclopentano (R_{CP}^0 : velocidad inicial) para la fase metálica de los catalizadores bimetálicos preparados por IC y valores de capacidad quimisorbtiva de H_2 .

Catalizadores	R_{CH}^0 (mol/h g Pt)	E_{aCH} (Kcal/mol)	R_{CP}^0 (mol/h g Pt)	Capacidad quimisorbtiva ($\mu\text{mol } H_2/\text{g cat.}$)
Pt/VC. IC	6.6	28	1.1	117
PtGe/VC. IC	4.2	40	2.4	156
PtIn/VC. IC	3.9	31	0.2	67
Pt/NT. IC	5.5	21	2	101
PtGe/NT. IC	4.1	35	2.5	93
PtIn/NT. IC	4.7	32	0.05	19
Pt/MC. IC	11.1	26	0.5	212
PtGe/MC. IC	1.8	44	0.23	88
PtIn/MC. IC	2.5	34	0.03	82

Dicha tabla muestra los resultados de estas técnicas de caracterización para ambas series de catalizadores bimetálicos: la velocidad inicial de reacción (R_{CH}^0) y los valores de energía de activación (E_{aCH}) para la deshidrogenación de ciclohexano, y los valores de velocidad inicial de reacción (R_{CP}^0) para la hidrogenólisis de ciclopentano. Cabe destacar que la DCH es una reacción insensible a la estructura [32], la cual involucra un solo sitio expuesto de Pt metálico, mientras que la HCP es una reacción sensible a la estructura [33] la cual es llevada a cabo sobre un conjunto de átomos activos (ensamble). Para la DCH, los dos parámetros importantes son: la velocidad de reacción, ya que ésta puede ser tomada como una medida indirecta de la superficie expuesta de átomos de Pt, y la energía de activación,

que puede modificar su valor si se modifica la naturaleza de los sitios metálicos por algún efecto, tales como, la presencia de un segundo metal o las diferentes propiedades del soporte (modificación electrónica entre el metal-metal o interacción metal-soporte). Para la HCP, un cambio en la velocidad de reacción puede ser observada si existe una modificación de la fase metálica producida por algún efecto geométrico o electrónico. En efecto, la velocidad de reacción disminuye cuando se agrega tanto Ge como In al Pt ya que reduce la concentración del conjunto de átomos necesarios para esta reacción.

Sobre los catalizadores preparados sobre los tres soportes, se observa un aumento pronunciado del valor de la energía de activación en la DCH, principalmente en los catalizadores con Ge, lo cual indica que existe un efecto electrónico importante en los seis catalizadores bimetalicos, siendo dicho efecto más fuerte con Ge que con In. Con respecto a la reacción de HCP, los catalizadores de PtIn soportados sobre los tres soportes disminuyeron bruscamente su actividad, lo que se debería a la presencia de efectos geométricos del In sobre el Pt, principalmente de dilución, que traería como consecuencia la disminución de la concentración de ensambles metálicos necesarios para llevar a cabo esta reacción demandante a la estructura, dicho efecto también se confirma con la disminución de la capacidad quimisorbtiva en los catalizadores de PtIn. En conclusión los catalizadores de PtGe muestran principalmente un fuerte efecto de tipo electrónico, mientras que los catalizadores de PtIn presentarían un efecto electrónico menos intenso y un importante efecto geométrico de dilución. Los catalizadores soportados sobre MC además de presentar un efecto electrónico importante, presentan un efecto geométrico de dilución y principalmente de bloqueo muy destacable, lo que le hace disminuir bruscamente sus actividades iniciales en ambas reacciones sondas y su capacidad quimisorbtiva.

En cuanto a la capacidad quimisorbtiva (Tabla 4.7), se observa que en los catalizadores de PtIn soportados sobre VC y NT hay una caída importante de los valores, debido al importante efecto geométrico de dilución que presentan estos catalizadores, mientras que no hay cambios importantes en los de PtGe soportados sobre ambos materiales.

La Tabla 4.8 muestra los valores de inicio de oxidación de CO y las EASS de los electrocatalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre diferentes carbones, preparados por el

método de impregnación convencional seguido de una reducción con H₂ a 230 °C durante 2 h. La Figura 4.21 muestra ilustrativamente los ciclos obtenidos por voltametría cíclica de stripping de CO.

Tabla 4.8. Inicio de oxidación de CO y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) para los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre diferentes materiales carbonosos obtenidos por voltametría de stripping de CO.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. IC	497	16
PtGe/VC. IC	306	55
PtIn/VC. IC	240	66
Pt/NT. IC	432	15
PtGe/NT. IC	253	32
PtIn/NT. IC	213	73
Pt/MC. IC	473	12
PtGe/MC. IC	-	-
PtIn/MC. IC	-	-

Aquí se ve claramente que el efecto promotor causado por el agregado del segundo metal al Pt es importante dado que el potencial de inicio de oxidación de CO se desplaza a menores valores que en el monometálico correspondiente, esto se puede apreciar sólo en los catalizadores soportados sobre VC y NT. El efecto promotor causado por el In en las cercanías del Pt parecería ser un poco más importante dado que puede oxidar más rápidamente el CO a CO₂. Vidakovich et al. [27], establecieron que este efecto puede ser racionalizado en términos de una alta afinidad de las partículas de Pt a la adsorción de OH lo que a su vez aumenta la velocidad de oxidación de CO. Por lo tanto, la morfología de los catalizadores induce a la mejora de la velocidad de formación de OH. Estos efectos son observados cuando se adicionan componentes los cuales pueden donar OH a bajos sobrepotenciales. Existe un incremento notable en el EASS para los catalizadores bimetalicos

respecto de los monometálicos, probablemente debido a las modificaciones estructurales que produce el agregado del segundo metal.

Con respecto a los catalizadores preparados sobre MC resultó muy difícil evaluar el EASS y el potencial de inicio de oxidación de CO debido a que el efecto de bloqueo del segundo metal sobre el metal activo que ya se reflejó en las reacciones sondas y en la capacidad quimisorbtiva (Tabla 4.7) es muy marcado, ocasionando que las partículas de Pt no estén expuestas para ser utilizadas electroquímicamente.

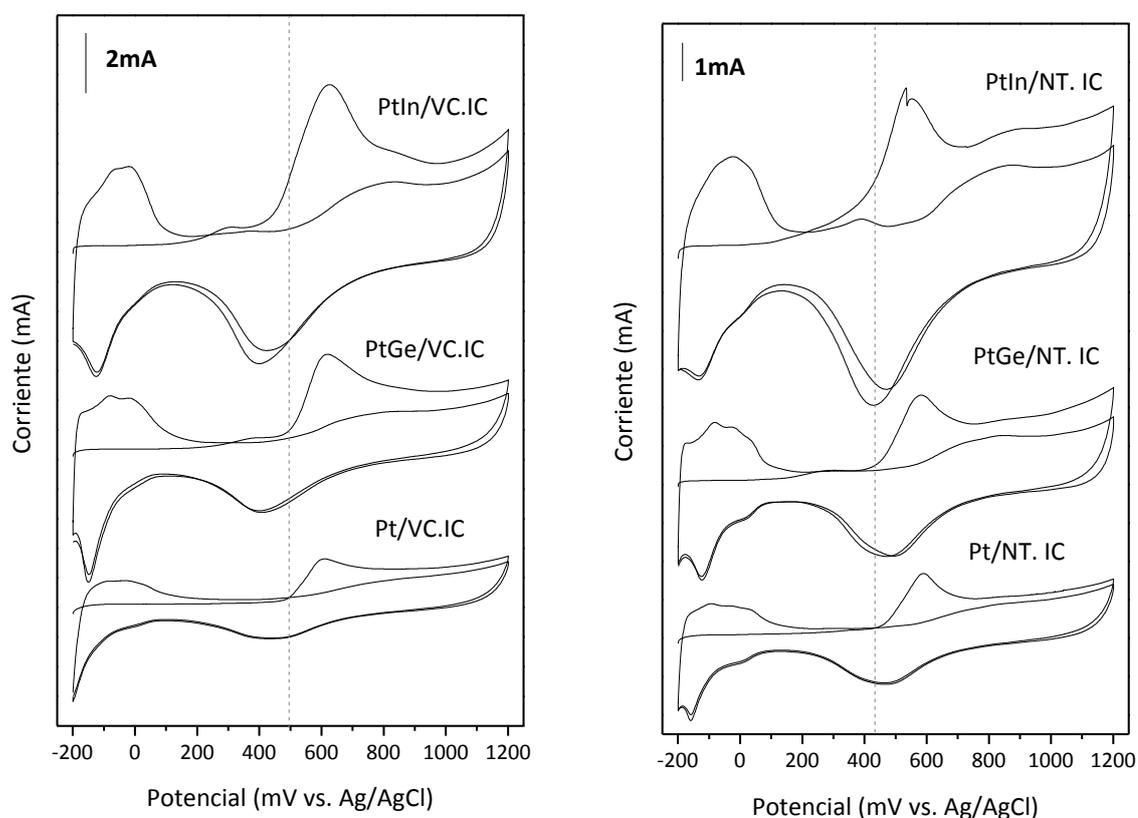


Figura 4.21. Stripping de CO de los electrocatalizadores mono- y bimetalicos preparados por IC sobre los diferentes soportes carbonosos. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v = 25$ mV/s.

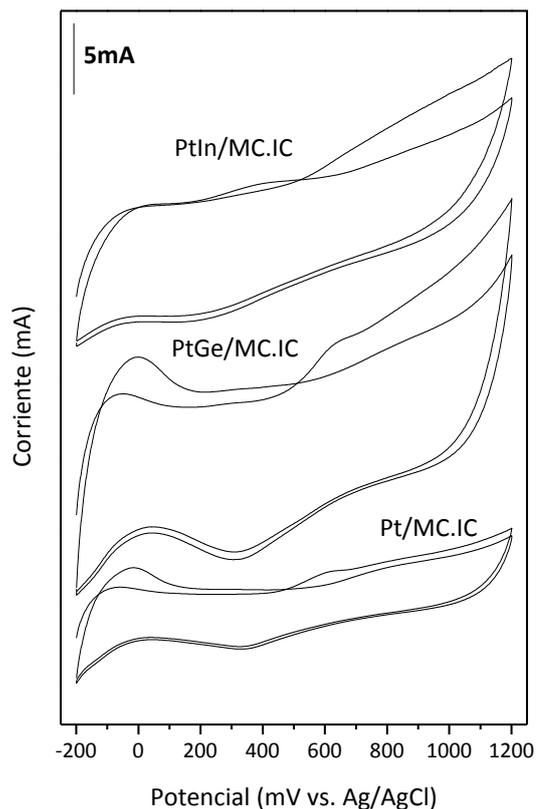


Figura 4.21. (continuación) Stripping de CO de los electrocatalizadores mono- y bimetálicos preparados por IC sobre los diferentes soportes carbonosos. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v= 25$ mV/s.

Tanto el potencial de inicio de oxidación que se presenta a menores potenciales como los altos valores de la actividad electroquímica (EASS) son indicadores de un importante efecto promotor del Ge y del In sobre el Pt cuando los catalizadores bimetálicos están soportados sobre VC y NT y preparados por impregnación convencional. La caracterización de estas muestras indican que con este método de impregnación seguida de una fuerte reducción en H_2 a 230 °C aumentan las interacciones electrónicas entre Pt-Ge y entre Pt-In. Estos catalizadores presentan una fase metálica diferente a los preparados por reducción en fase líquida, y sin embargo en la oxidación electroquímica de CO, tanto unos como otros presentan un buen comportamiento, facilitando la oxidación de CO a menores potenciales que los correspondientes monometálicos de Pt.

Con respecto a los catalizadores bimetálicos soportados sobre MC, éstos presentan una fase metálica muy diferente a la que se logra con los soportes VC y NT, en donde prevalecen los efectos de bloqueo del segundo metal sobre el Pt, por lo cual no sería apropiada para la oxidación electroquímica de CO.

4.3.4. Preparación y caracterización de catalizadores de PtSn soportados sobre carbones usando el método de impregnación convencional.

A modo comparativo se prepararon catalizadores de PtSn sobre los diferentes soportes carbonosos y preparados mediante el método de impregnación convencional (IC) seguidos de una reducción en atmósfera de H₂ a 230 °C durante 2 h.

En la Figura 4.22 se observan los perfiles de RTP de los catalizadores bimetálicos de PtSn y los monometálicos de Pt y Sn soportados sobre los diferentes carbones y preparados por IC. La carga de Pt fue del 17%, la relación atómica M/Pt igual a 0.33, y la carga del monometálico de estaño fue del 4 %p/p.

El perfil del monometálico de Sn soportado sobre MC no fue mostrado ya que es muy difícil diferenciar entre la reducción de los grupos funcionales y la reducción del Sn dado que estos dos efectos se superponen y ocurren a partir de los 500 °C.

Los perfiles de RTP para los monometálicos de Pt soportados sobre VC, NT y MC muestran un pico de reducción con un máximo alrededor de 190-210 °C que correspondería a la reducción del complejo metálico depositado (descripción más detallada en la Sección 4.5). Con respecto a la caracterización de los catalizadores bimetálicos, los perfiles de PtSn son similares sobre todos los soportes, quizás con un pico más ancho (menos esbelto) sobre el soporte VC. Todos los perfiles muestran un importante pico de reducción a bajas temperaturas, en la zona de reducción del Pt, pero dichos picos son más anchos, lo que indicaría que hay una reducción conjunta de Pt con especies de Sn. Esto también se verificaría en la ausencia de la zona de reducción de Sn a altas temperaturas (que sí aparece en los monometálicos de Sn soportados sobre VC y NT).

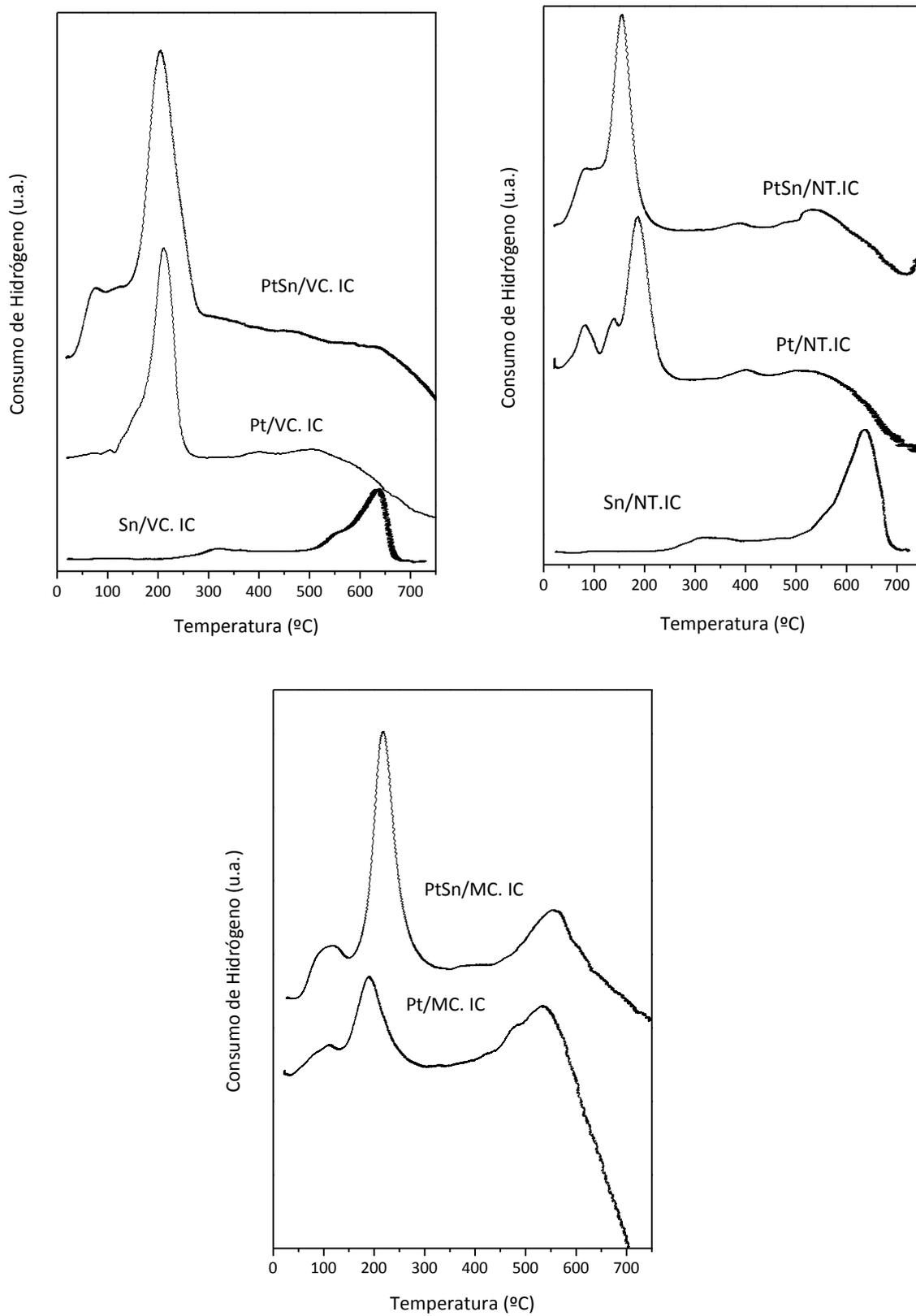


Figura 4.22. Perfiles de RTP de los catalizadores de PtSn preparados sobre los diferentes soportes carbonosos mediante el método de IC.

La Tabla 4.9 muestra la caracterización de la fase metálica a través de reacciones sondas, en donde se evalúan las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano, y medidas de capacidad quimisorbitiva.

Tabla 4.9. Reacciones de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenación de ciclopentano para la fase metálica de los catalizadores bimetalicos preparados por IC y valores de capacidad quimisorbitiva de H₂. (R⁰_{CH}: velocidad inicial y E_{aCH}: energía de activación de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, R⁰_{CP}: velocidad inicial de hidrogenólisis de ciclo pentano).

Catalizadores	R ⁰ _{CH} (mol/h g Pt)	E _{aCH} (Kcal/mol)	R ⁰ _{CP} (mol/h g Pt)	Capacidad quimisorbitiva (μmol H ₂ /g cat.)
Pt/VC. IC	6.6	28	1.1	117
PtSn/VC. IC	6.5	30	0.9	95
Pt/NT. IC	5.5	21	2	101
PtSn/NT. IC	3.4	29	3.2	128
Pt/MC. IC	11.1	26	0.5	212
PtSn/MC. IC	4.1	38	0.1	155

Para los catalizadores bimetalicos de PtSn impregnados y soportados sobre VC y NT, se observan pocos cambios significativos tanto en actividad hidrogenolítica como en capacidad quimisorbitiva, por lo cual habría muy poco efecto geométrico de bloqueo y dilución. Sin embargo las modificaciones de la energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, más pronunciadas para el PtSn/NT, serían indicativas de que el agregado de Sn provoca efectos electrónicos.

Por otro lado, para el catalizador de PtSn/MC se presenta un efecto electrónico destacado y un efecto geométrico importante debido al bloqueo/dilución del Sn sobre los sitios de Pt. Dicho efecto de dilución se corrobora por la disminución de la capacidad quimisorbitiva y de la actividad hidrogenolítica, mientras que un bloqueo importante es la causa de la disminución de la actividad deshidrogenante.

En cuanto a la caracterización por voltametría de stripping de CO (Figura 4.23), se observa un importante efecto promotor, similar al que presentan los catalizadores de PtSn preparados por reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. La Tabla 4.10 muestra los valores de los potenciales de inicio de oxidación de CO y EASS para los diferentes catalizadores. Es muy importante la disminución del potencial de inicio de oxidación de CO para los catalizadores de PtSn soportados tanto sobre Vulcan como sobre nanotubos, con respecto a sus correspondientes catalizadores monometálicos. Como puede observarse, la oxidación de CO en el PtSn/VC. IC comienza a los 200 mV, aproximadamente 250 mV antes que en el monometálico de Pt/VC. IC, mientras que en el catalizador de PtSn/NT. IC existe un desdoblamiento de los picos de CO, uno aparece a menor potencial (170 mV) correspondiente a la oxidación de CO adsorbido débilmente sobre los sitios metálicos de Pt, y otro a 550 mV correspondiente a la oxidación de CO adsorbido fuertemente sobre los sitios metálicos.

Asimismo se destaca un aumento significativo de los valores de EASS en los catalizadores bimetálicos soportados sobre VC y NT con respecto a sus correspondientes monometálicos. La presencia de modificaciones electrónicas podría ser la causa del buen comportamiento electroquímico de estos catalizadores en la oxidación de CO. Wang et al. [34] estudió el uso bien definido de aleaciones superficiales, observando un efecto de mejoramiento del Sn para la oxidación de CO. Ellos también presentaron un modelo en el cual el CO_{ads} que resulta de la deshidrogenación de metanol está en un estado diferente del que puede adsorberse directamente de la forma gaseosa.

Tabla 4.10. Potencial de inicio de oxidación de CO y EASS para los catalizadores de PtSn preparados sobre los diferentes soportes carbonosos mediante el método de IC.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC. IC	497	16
PtSn/VC. IC	201	47
Pt/NT. IC	432	15
PtSn/NT. IC	116	85
Pt/MC. IC	471	12
PtSn/MC. IC	nd	nd

nd: no detectado

Al igual de lo que ocurría con los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre MC y preparados por IC, es muy difícil definir un área electroquímica en los catalizadores de PtSn/MC dado que la respuesta a la oxidación de CO es despreciable. De acuerdo a los resultados de caracterización de la fase metálica (Tabla 4.9), también existe un importante efecto de bloqueo del Sn sobre los sitios de Pt, que sería responsable de este comportamiento electroquímico.

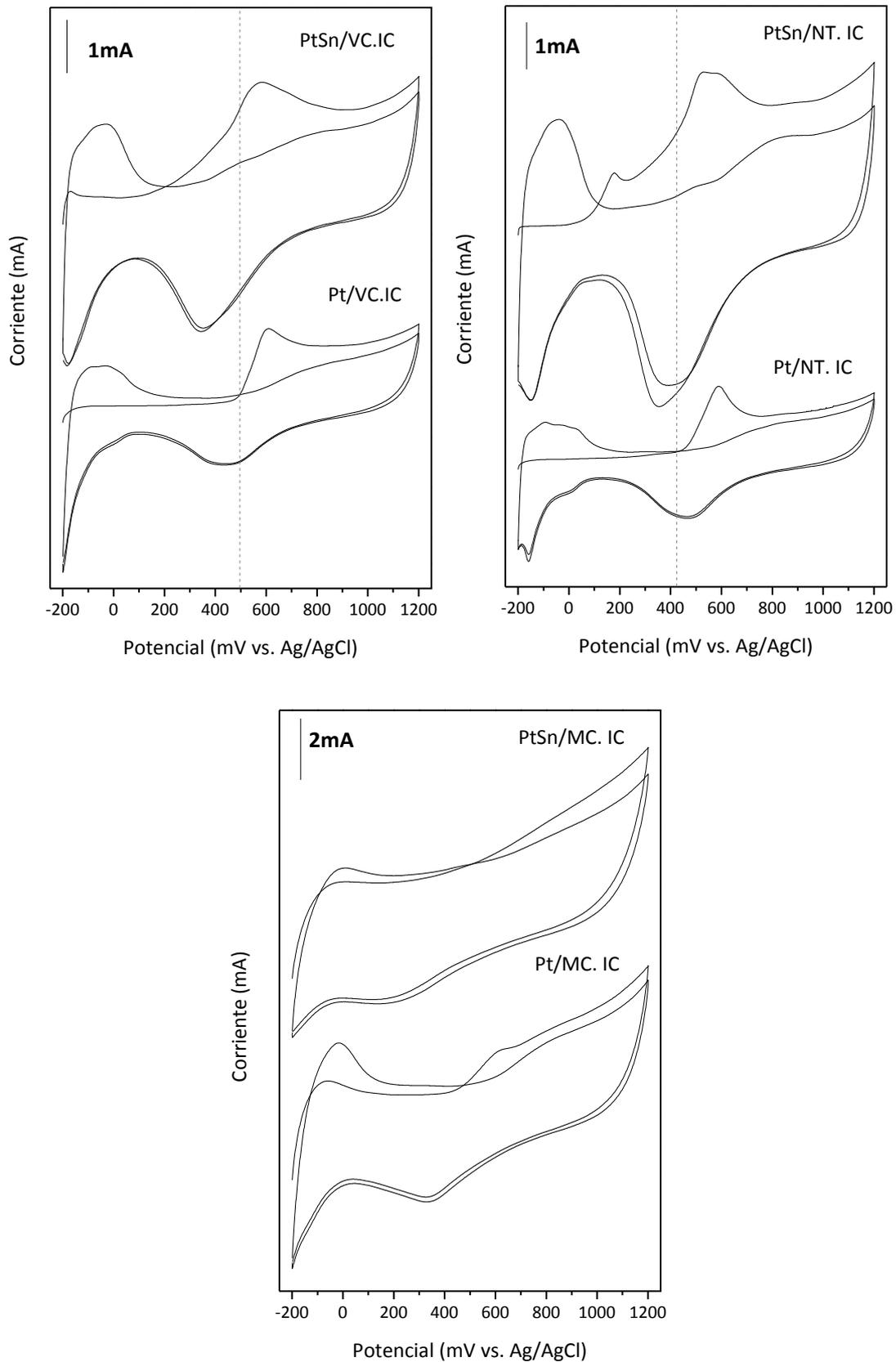


Figura 4.23. Stripping de CO de los electrocatalizadores de PtSn soportados sobre los diferentes carbones y preparados por IC. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v = 25\text{mV/s}$.

Comparando la serie de catalizadores de PtSn preparados por impregnación convencional con respecto a los preparados por reducción en fase líquida con borohidruro de sodio, existe en ambos casos un marcado efecto promotor del Sn sobre el Pt, el cual es responsable de una más fácil oxidación electroquímica de CO a CO₂.

4.4. Estudio de catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones funcionalizados.

La superficie química ha demostrado ser un factor clave en materiales de carbono, dando lugar a un buen rendimiento cuando se utiliza como soporte de catalizadores. La modificación de la superficie química se puede lograr a través de diferentes métodos, y diferentes funcionalidades superficiales que contienen heteroátomos tales como O, N o S los cuales puede incorporarse con diferentes propósitos. Concretamente, los grupos superficiales de oxígeno se pueden incorporar a la superficie de carbono por medio de los diferentes tratamientos, es decir, reacción con gases oxidantes como el ozono, el oxígeno, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc, o soluciones oxidantes, tales como el ácido nítrico, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, etc. [35-36]. Se ha reconocido generalmente que la presencia de una cierta cantidad de grupos de oxígeno superficiales puede disminuir la hidrofobicidad del material carbonoso, por lo tanto, su superficie se hace más accesible a los precursores metálicos durante la impregnación con una solución acuosa [37]. Por otra parte, la presencia de superficies funcionalizadas alteran los valores de pH de suspensiones acuosas de carbono y por lo tanto puede tener una influencia considerable en la etapa de impregnación durante la preparación del catalizador. Los grupos superficiales oxigenados han sido considerados también con frecuencia como sitios de nucleación para la generación de cristalitos metálicos altamente dispersos [37], tal como se mencionó en el capítulo de catalizadores monometálicos sobre soportes funcionalizados.

4.4.1. Catalizadores de PtGe y PtIn preparados por reducción en fase líquida utilizando NaBH₄ como agente reductor y utilizando como soportes materiales carbonosos funcionalizados.

En esta primera etapa se presentan los resultados de los catalizadores bimetálicos de PtGe y PtIn soportados sobre carbones funcionalizados y preparados por el método de reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. Se prepararon catalizadores utilizando la misma relación molar (segundo metal/Pt) que la utilizada para los bimetálicos soportados sobre carbones sin funcionalizar (M/Pt= 0.33).

La Figura 4.24 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores bimetálicos de PtGe y PtIn preparados por deposición-reducción en fase líquida y soportados sobre los materiales carbonosos (VC y NT) funcionalizados tanto con ácido cítrico como ácido nítrico. Los perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre VC y NT funcionalizados con ácido cítrico no muestran ninguna zona de reducción a bajas temperaturas, en la zona de reducción del Pt (aprox. 200 °C como se ve en el catalizador monometálico preparado por impregnación convencional), lo que indica que durante la preparación por deposición- reducción, en fase líquida con borohidruro de sodio, se logra reducir prácticamente todo el Pt a estado metálico. Con respecto a la reducción del segundo metal, no aparecen otros consumos, lo cual no permitiría conocer el estado de oxidación de los promotores mediante esta técnica.

Con respecto a los perfiles de RTP de los catalizadores soportados sobre VC y NT funcionalizados con ácido nítrico, éstos son similares, no existiendo zonas de reducción a bajas temperatura, lo cual confirmaría la presencia de Pt metálico luego de la deposición-reducción con borohidruro. Sin embargo aparecen en estos perfiles un pico de consumo de hidrógeno a altas temperaturas, debido a la reducción de grupos funcionales del soporte, introducidos durante el tratamiento de funcionalización de los carbones con ácido nítrico.

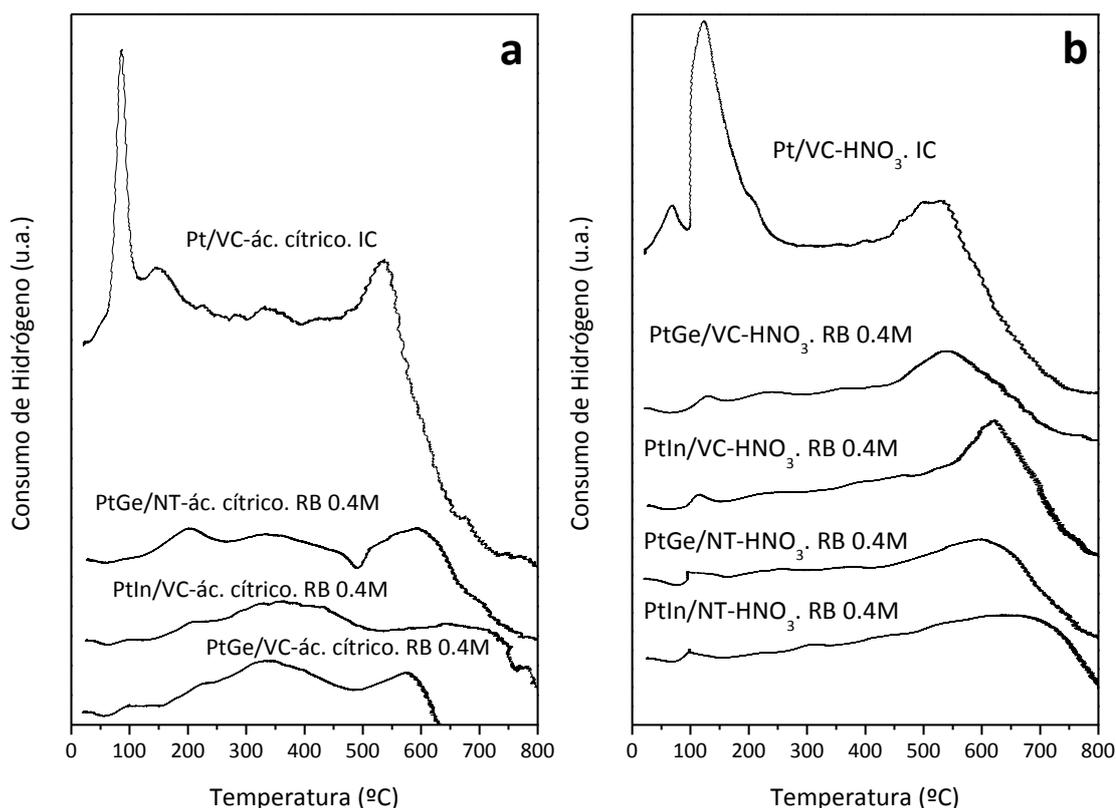


Figura 4.24. Perfiles de RTP de los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre carbones funcionalizados reducidos en fase líquida y comparados con los monometálicos correspondientes preparados por IC.

Por otro lado, las fases metálicas de los diferentes catalizadores fueron caracterizadas mediante la reacción sonda de hidrogenación de benceno (Bz). En la Tabla 4.11 se muestran los valores de velocidad de reacción (R_{Bz}^0) y energía de activación ($E_{a_{Bz}}$) de la reacción de benceno, y también los valores de capacidad quimisorbtiva de H_2 y tamaño de cristalita calculado por DRX. Como ya se menciona anteriormente, la hidrogenación de Bz es una reacción insensible a la estructura la cual puede ser llevada a cabo sobre un sitio metálico activo. Igualmente los cambios en la energía de activación ($E_{a_{Bz}}$) pueden estar relacionados con modificaciones electrónicas de los sitios activos [25-26].

Tabla 4.11. Valores de velocidad de reacción (R_{Bz}^0) y energía de activación ($E_{a_{Bz}}$) para la reacción de hidrogenación de benceno para la fase metálica de los electrocatalizadores bimetalicos PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes carbones funcionalizados y preparados por reducción en fase líquida y valores de capacidad quimisorbtiva de H_2 y tamaño de cristalita calculado por DRX.

Catalizadores	R_{Bz}^0 (mol/h g Pt)	$E_{a_{Bz}}$ (Kcal/mol)	Capacidad	d_{DRX} (nm)
			Quimisorbtiva ($\mu\text{mol } H_2/\text{g cat}$)	
Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	3	11	194	6
PtGe/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	1.8	8	89	6
PtIn/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	3.8	10	151	7
Pt/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	3.6	10	212	5
PtGe/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	5.2	8	213	5
PtIn/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	2.3	8	211	8
Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	3.4	12	194	5
PtGe/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	2.9	9	115	5
PtIn/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	6.1	11	189	6
Pt/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	2.6	11	176	6
PtGe/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	2.1	13	204	6
PtIn/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	5.2	7	157	4
Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	3.2	12	190	7
PtGe/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	2.9	12	92	nd
PtIn/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	4.2	12	139	5
Pt/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	2.3	10	nd	6
PtGe/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	2.2	11	nd	nd
PtIn/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	2.9	9	nd	7

nd: no determinado

Se observa que existen leves modificaciones de la velocidad de reacción como de la energía de activación para la reacción de hidrogenación de benceno cuando se adiciona el

segundo metal (Ge o In) al Pt, por lo tanto podemos decir que los efectos electrónicos no serían muy importantes para estos catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida. Se podría pensar también que no hay un efecto de bloqueo importante de ambos promotores sobre el platino, ya que no se registran cambios bruscos en la R_{Bz}^0 . Con respecto a la capacidad quimisorbtiva que se muestra en la Tabla 4.11, ésta se ve disminuida para los catalizadores bimetálicos soportados sobre los tres materiales carbonosos con respecto al correspondiente monometálico cuando el soporte está funcionalizado con ácido cítrico, lo cual estaría indicando la presencia de efectos geométricos de dilución debidos a la presencia del segundo metal. Este efecto de dilución se ve menos pronunciado para los catalizadores soportados sobre carbones funcionalizados con ácido nítrico. En cuanto a los valores de tamaños de cristal (Tabla 4.11), son similares en todos los casos. Se sabe que es difícil establecer una concordancia entre los valores de capacidad quimisorbtiva y los tamaños de cristalita calculados por DRX cuando se trata de catalizadores bimetálicos, dado que en dichos catalizadores la capacidad quimisorbtiva puede estar influenciada por otros factores, tales como efectos geométricos o electrónicos. Por consiguiente la disminución de la capacidad quimisorbtiva de H_2 de los catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones funcionalizados con cítrico (con respecto al correspondiente monometálico) son debidos a efectos de dilución, los cuales no afectarían el tamaño de cristal de los catalizadores.

En la Tabla 4.12 se muestran los valores de inicio de oxidación de CO y las EASS de los electrocatalizadores bimetálicos preparados sobre soportes funcionalizados y mediante reducción en fase líquida utilizando $NaBH_4$.

Tabla 4.12. Inicio de oxidación de CO y EASS de los electrocatalizadores bimetálicos PtGe y PtIn soportados sobre carbones funcionalizados y preparados por reducción en fase líquida.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m²/g Pt)
Pt/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	330	21
PtGe/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	342	23
PtIn/VC-ác. cítrico. RB 0.4M	263	16
Pt/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	470	31
PtGe/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	273	49
PtIn/VC-HNO ₃ . RB 0.4M	205	45
Pt/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	260	38
PtGe/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	300	17
PtIn/NT-ác. cítrico. RB 0.4M	232	37
Pt/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	364	32
PtGe/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	240	32
PtIn/NT-HNO ₃ . RB 0.4M	199	41
Pt/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	409	65
PtGe/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	388	27
PtIn/MC-ác. cítrico. RB 0.4M	409	37
Pt/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	446	52
PtGe/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	389	18
PtIn/MC-HNO ₃ . RB 0.4M	274	28

Se observa en la tabla 4.12 que sobre los soportes carbonosos funcionalizados con ácido cítrico, los catalizadores de PtGe presentan el inicio de oxidación de CO a similares potenciales que en el caso de los correspondientes monometálicos. Sin embargo, para los catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones funcionalizados con HNO₃, el segundo metal (tanto Ge como In) tiene una mayor influencia promotora del Pt en la oxidación de CO dado que en los tres catalizadores sobre soportes carbonosos funcionalizados, el inicio de oxidación de CO a CO₂ comienza a menores potenciales que para el correspondiente

catalizador monometálico. Esto marca una importante diferencia con lo que se observaba en los stripping de CO de los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio sobre soportes sin funcionalizar, en donde se notaba un marcado efecto promotor tanto del In como del Ge sobre el Pt con un desdoblamiento de los picos de oxidación del CO, el primero de los cuales aparecía a un muy bajo potencial de oxidación [38]. En cambio estos catalizadores sobre soportes funcionalizados presentan una más fácil oxidación de CO sólo en el caso de soportes funcionalizados con HNO₃, no así con el ácido cítrico, por otro lado no aparece otro pico de oxidación a menores potenciales de oxidación, lo que indicaría una menor efecto promotor de los segundos metales sobre el Pt cuando los soportes están funcionalizados. En cuanto a las superficies específicas electroquímicamente activas (EASS) que se detallan en la Tabla 4.12, se observa un leve incremento de sus valores para los catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones funcionalizados con ácido nítrico respecto de los monometálicos, excepto para los catalizadores preparados sobre MC en donde cae el área electroquímica. Los valores de EASS para los catalizadores soportados sobre carbones funcionalizados con ácido cítrico son en general menores que los monometálicos. Estos valores de área electroquímica se pueden correlacionar con los datos de capacidad quimisorptiva de hidrógeno, en donde también puede verse que sólo los catalizadores bimetálicos soportados sobre VC y NT funcionalizados con ácido nítrico presentan quimisorciones de H₂ similares e incluso mayores que los correspondientes monometálicos. En cambio los catalizadores bimetálicos sobre soportes funcionalizados con ácido cítrico disminuyen sus valores de área electroquímica, al igual que su capacidad quimisorptiva, debido a la presencia de mayores efectos geométricos.

La Figura 4.25 ilustra los stripping de CO para los diferentes catalizadores, en donde se puede apreciar el corrimiento anteriormente mencionado.

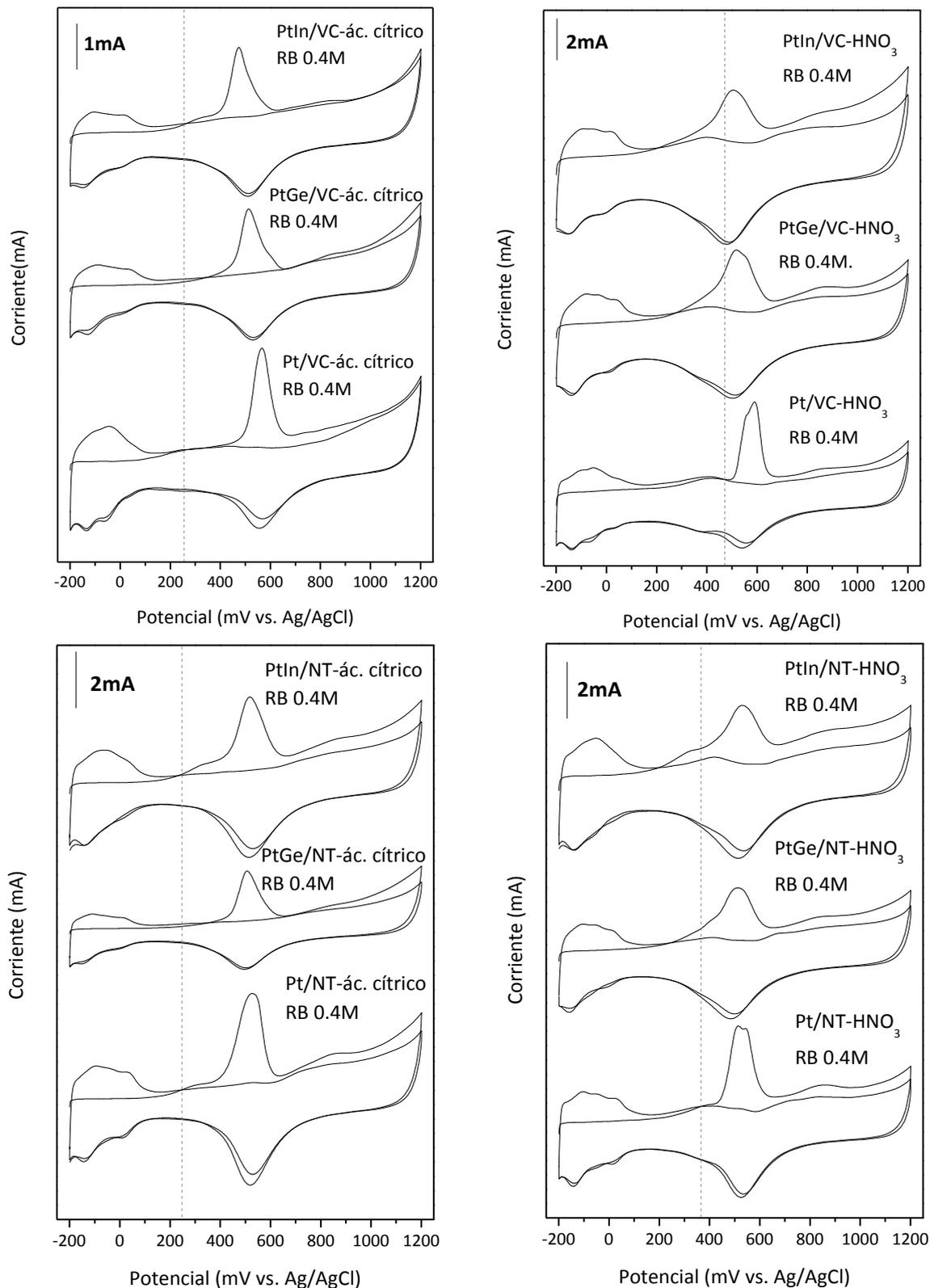


Figura 4.25. Stripping de CO para los catalizadores bimetalicos soportados sobre carbonos funcionalizados y reducidos con NaBH₄ 0.4M. Solución electrolítica H₂SO₄ 0.5M, v= 25mV/s.

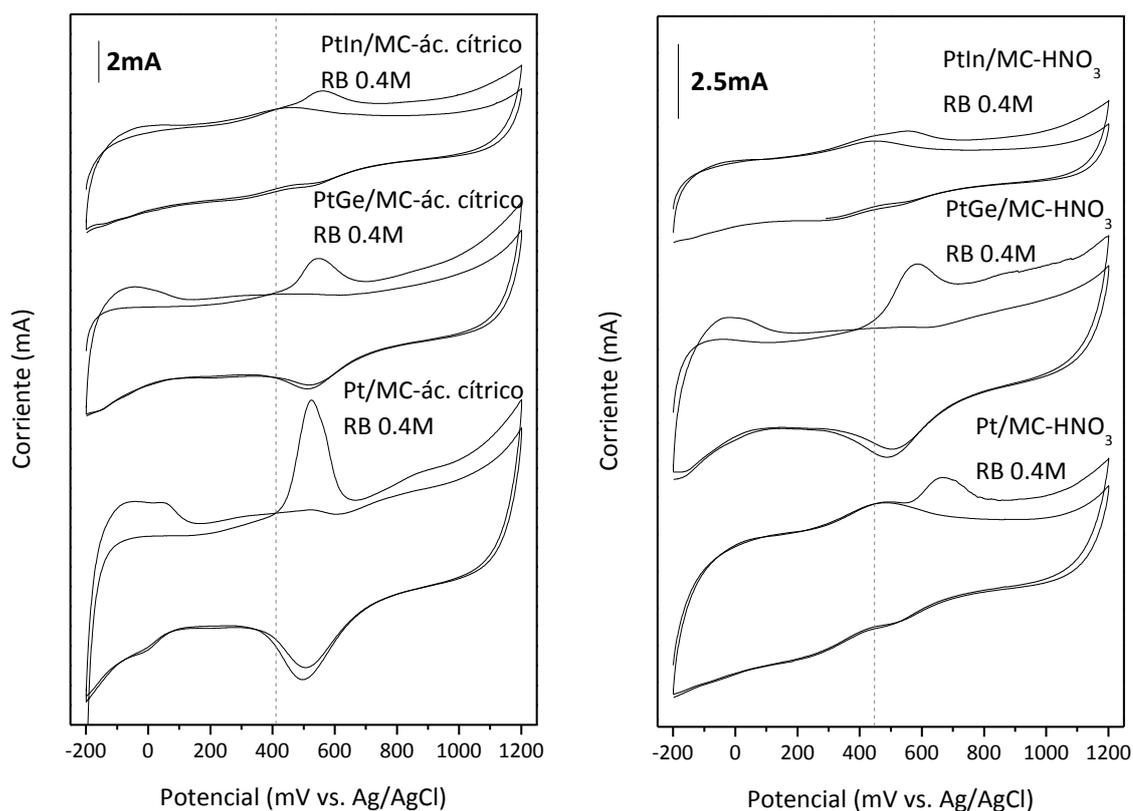


Figura 4.25. (continuación) Stripping de CO para los catalizadores bimetalicos soportados sobre carbonos funcionalizados y reducidos con NaBH_4 0.4M. Solución electrolítica H_2SO_4 0.5M, $v= 25\text{mV/s}$

Por consiguiente en estos catalizadores bimetalicos preparados por deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio soportados en materiales carbonosos funcionalizados, presentan un efecto promotor del segundo metal sobre el Pt más importante en el caso de soportes funcionalizados con ácido nítrico que con ácido cítrico. Igualmente si se los compara con los catalizadores preparados por reducción en fase líquida y sobre soportes no funcionalizados, éstos últimos presentan una fase metálica más modificada debido a la presencia del segundo metal.

4.4.2. Catalizadores PtGe y PtIn preparados por el método de impregnación convencional y utilizando la relación molar de M/Pt= 0.33 sobre soportes funcionalizados.

Tal como se venía trabajando en la preparación de los catalizadores bimetálicos, en esta sección se describirá el comportamiento de los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre materiales carbonosos funcionalizados y preparados por el método de impregnación convencional seguida de una reducción con H₂ a 230°C durante 2 hs. Debido al mal comportamiento electroquímico de los catalizadores impregnados convencionalmente y soportados en carbón mesoporoso sin funcionalizar, el estudio de los catalizadores impregnados y soportados en carbones funcionalizados solo se llevó a cabo sobre VC y NT.

La Figura 4.26 muestra los RTP de los catalizadores de PtGe soportado sobre los diferentes carbones (VC y NT) funcionalizados con ácido cítrico y HNO₃. También se muestran los perfiles de RTP de los catalizadores monometálicos soportados sobre VC funcionalizados.

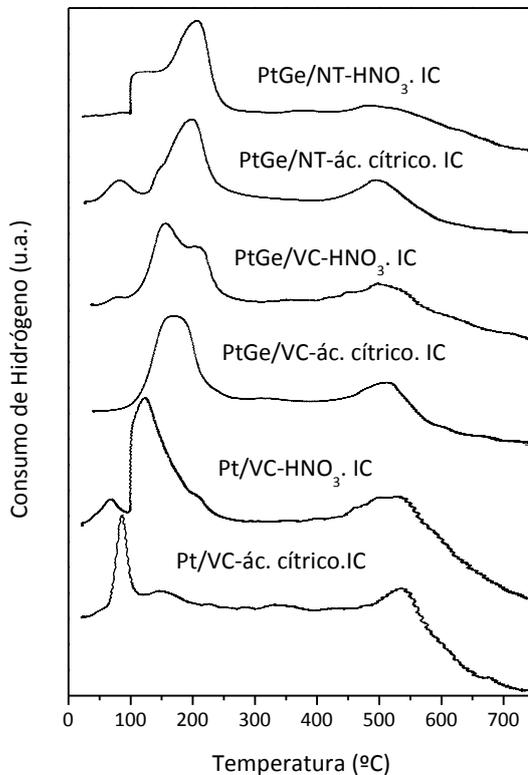


Figura 4.26. Perfiles de RTP de los catalizadores de PtGe soportado sobre los diferentes carbones (VC y NT) funcionalizados con ácido cítrico y HNO₃ y Pt/VC funcionalizados.

Los perfiles de RTP de los soportes VC y NT funcionalizados con ácido cítrico y nítrico, mostraron una zona de consumo de H₂ a altas temperaturas, la cual corresponde a la reducción de grupos ácidos débiles, tal como se vio y detalló en la primera parte del Capítulo 3 en la caracterización de los soportes.

La Figura 4.26 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores de PtGe preparados sobre VC y NT funcionalizado y también los perfiles del monometálico de Pt soportado sobre VC-ác. cítrico y VC-HNO₃. Tal cual ya fue presentado previamente para catalizadores impregnados convencionalmente sobre soportes no funcionalizados, el catalizador monometálico de Ge/VC muestra consumos de hidrógeno a muy altas temperaturas de reducción (mayores de 500 °C). A partir de los perfiles de RTP se observa que los catalizadores bimetálicos presentan el pico de reducción de Pt a 170 °C -250 °C, es decir desplazados a mayores temperaturas que los monometálicos sobre VC y NT funcionalizados, esto puede deberse a una reducción conjunta de ambos metales (Pt y Ge) a bajas temperaturas. A altas temperaturas, los perfiles muestran una zona de consumo de hidrógeno debida a la reducción de grupos funcionales, la cual aparece a la misma temperatura que en los monometálicos y desplazada a menores temperaturas que en los soportes funcionalizados, debido a un efecto catalítico del metal activo ya reducido.

En la Figura 4.27 se observan los perfiles de los catalizadores monometálicos de Pt sobre VC-ác. cítrico y VC-HNO₃, como también los bimetálicos PtIn soportados sobre VC y NT funcionalizados. Debe destacarse que el catalizador de In soportado presenta una zona de consumo de hidrógeno a altas temperaturas (T > 350 °C), tal como en secciones anteriores.

En la Figura 4.27 se muestra al igual que lo que ocurría en los catalizadores de PtGe sobre soportes funcionalizados, la reducción del Pt en los bimetálicos de PtIn ocurre a mayores temperaturas que las de los monometálicos funcionalizados, lo cual también puede deberse a una co-reducción o reducción conjunta de los dos metales. También en estos casos, aparece una zona de consumo de hidrógeno a altas temperaturas debida a la reducción de grupos funcionales formados durante los tratamientos de funcionalización de los soportes con ácido cítrico y ácido nítrico. Cabe destacar que esta reducción conjunta

tanto del Pt y Ge como del Pt e In se produce debido a la proximidad de las partículas de Pt con las del segundo metal.

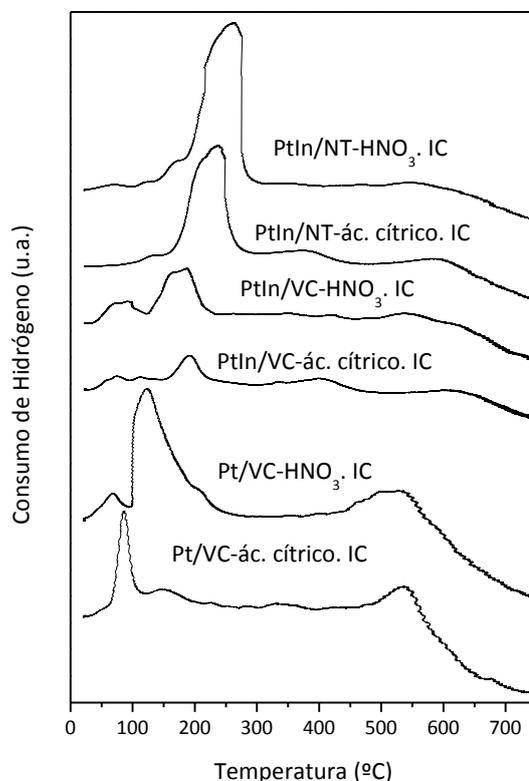


Figura 4.27. Perfiles de RTP de los catalizadores de PtIn soportado sobre los diferentes carbones (VC y NT) funcionalizados con ácido cítrico y HNO_3 , y Pt/VC funcionalizados.

La Tabla 4.13 muestra los valores de velocidad de reacción y energía de activación de la reacción sondas de deshidrogenación de ciclohexano utilizada para caracterizar la fase metálica, comparada con sus respectivos catalizadores monometálicos.

Lo más destacado de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, una reacción insensible a la estructura, se produce en el aumento importante de los valores de energía de activación para los catalizadores bimetalicos sobre soportes funcionalizados con ácido cítrico con respecto al monometálico sobre el mismo soporte funcionalizado con cítrico, lo cual indicaría la presencia de importantes modificaciones electrónicas tanto del Ge como del In sobre el Pt. Con respecto a los catalizadores sobre soportes funcionalizados con ácido nítrico, los aumentos de energía de activación no son tan importantes con respecto al

correspondiente monometálico, lo cual significaría menores efectos electrónicos entre los metales en estos catalizadores bimetálicos

Tabla 4.13. Reacción de deshidrogenación de ciclohexano para la fase metálica de los catalizadores bimetálicos preparados por IC sobre soportes funcionalizados (R_{CH}^0 : velocidad inicial y E_{aCH} : energía de activación de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano).

Catalizadores	R_{CH}^0 (mol/h g Pt)	E_{aCH} (Kcal/mol)
Pt/VC-ác. cítrico. IC	0.6	27
PtGe/VC-ác. cítrico. IC	0.9	54
PtIn/VC-ác. cítrico. IC	0.1	nd
Pt/VC-HNO ₃ . IC	2.9	31
PtGe/VC-HNO ₃ . IC	0.8	32
PtIn/VC-HNO ₃ . IC	1.1	31
Pt/NT-ác. cítrico. IC	1.4	30
PtGe/NT-ác. cítrico. IC	1.0	61
PtIn/NT-ác. cítrico. IC	0.8	62
Pt/NT-HNO ₃ . IC	2.4	31
PtGe/NT-HNO ₃ . IC	1.8	33
PtIn/NT-HNO ₃ . IC	1.2	30

nd: no detectado

La capacidad quimisorbitiva de los catalizadores bimetálicos se muestra en la Tabla 4.14. Dichos resultados se ven influenciados por la presencia de grupos oxigenados en la superficie del soporte y por la presencia del segundo metal (ya sea Ge o In).

Si comparamos los resultados de capacidad quimisorbitiva de los catalizadores bimetálicos sobre soportes funcionalizados y sin funcionalizar preparados por IC, vemos que en general existe una menor quimisorción de H₂ cuando el soporte está funcionalizado, con la excepción de los PtIn/NT. Indudablemente la creación de grupos funcionales afectan de diferentes maneras la superficie del soporte, aunque es muy difícil establecer una relación.

Con respecto a la influencia del segundo metal sobre el Pt en los catalizadores funcionalizados, en general la capacidad quimisorptiva del bimetálico es menor a la del monometálico correspondiente, situación que es más pronunciada cuando la funcionalización es con cítrico, los cuales presentan mayores modificaciones electrónicas de acuerdo a los resultados de deshidrogenación de CH.

Tabla 4.14. Capacidad quimisorptiva para los catalizadores bimetálicos preparados por IC soportado sobre carbones funcionalizados.

Catalizadores	Capacidad quimisorptiva ($\mu\text{mol H}_2/\text{g cat.}$)
Pt/VC-ác. cítrico. IC	40
PtGe/VC-ác. cítrico. IC	23
PtIn/VC-ác. cítrico. IC	18
Pt/VC-HNO₃. IC	68
PtGe/VC-HNO₃. IC	86
PtIn/VC-HNO₃. IC	31
Pt/NT-ác. cítrico. IC	71
PtGe/NT-ác. cítrico. IC	26
PtIn/NT-ác. cítrico. IC	50
Pt/NT-HNO₃. IC	110
PtGe/NT-HNO₃. IC	83
PtIn/NT-HNO₃. IC	32

Posteriormente fueron llevados a cabo experimentos de XPS sobre algunos de los catalizadores bimetálicos soportados sobre carbones funcionalizados. Previa a la determinación por XPS, los catalizadores fueron reducidos con H₂ a 230 °C durante 2 hs. La Tabla 4.15 muestra las energías de enlace del nivel de Pt 4f, Ge 3d_{5/2} e In 3d_{5/2}, el porcentaje de las diferentes especies de Pt, Ge e In para los diferentes catalizadores.

Tabla 4.15. Energías de enlace del nivel de Pt 4f, Ge 3d_{5/2} e In 3d_{5/2}, porcentaje de las diferentes especies de Pt, Ge e In para los diferentes catalizadores soportados sobre VC y NT funcionalizados con HNO₃ y preparados por el método de IC.

Catalizador	Nivel Pt 4f _{7/2 - 5/2}			Nivel Ge 3d _{5/2} - In 3d _{5/2}		
	Energía de enlace (eV)	Especies	% atómico	Energía de enlace (eV)	Especies	% atómico
PtGe/VC-HNO₃. IC	71.98-75.33	Pt ⁰	69.3	32.4	Ge ^{ox}	100
	73.97-77.32	Pt ⁺²	20.9			
	77.82-81.17	Pt ⁺⁴	9.8			
PtIn/VC-HNO₃. IC	71.90-75.25	Pt ⁰	69	444.3	In ⁰	87.6
	73.60-76.95	Pt ⁺²	19.7	445.9	In ⁺³	12.4
	76.90-80.25	Pt ⁺⁴	11.3			
PtGe/NT-HNO₃. IC	71.90-75.25	Pt ⁰	72.5	33.2	Ge ^{ox}	100
	73.97-77.32	Pt ⁺²	17.8			
	77.78-81.13	Pt ⁺⁴	9.7			
PtIn/NT-HNO₃. IC	71.84-75.19	Pt ⁰	68.7	444.27	In ⁰	89.6
	73.60-76.95	Pt ⁺²	20.4	446.09	In ⁺³	10.4
	77.35-80.70	Pt ⁺⁴	10.9			

De la deconvolución del espectro de XPS del Pt 4f (a modo de ejemplo se utiliza la deconvolución del catalizador PtIn/VC-HNO₃. IC) (Figura 4.28 a), se puede observar tres señales correspondientes a Pt en estado de oxidación zerovalente, divalente y tetravalente. [23]. La proporción de Pt reducido sobre los distintos catalizadores es similar y ronda el 70%, mientras que el restante 30% corresponde a Pt oxidado (20% de Pt(II) y 10% de Pt(IV)).

Con respecto al estado de oxidación del In (Figura 4.28 b), éste se reduce en un porcentaje muy alto a In metálico, mostrando este promotor mayor facilidad de reducción. Con respecto a los catalizadores reducidos en fase líquida, éstos también se reducían en altos porcentajes a estado zerovalente, lo cual demuestra el importante efecto reductor que tiene el tratamiento en fase líquida con borohidruro de sodio.

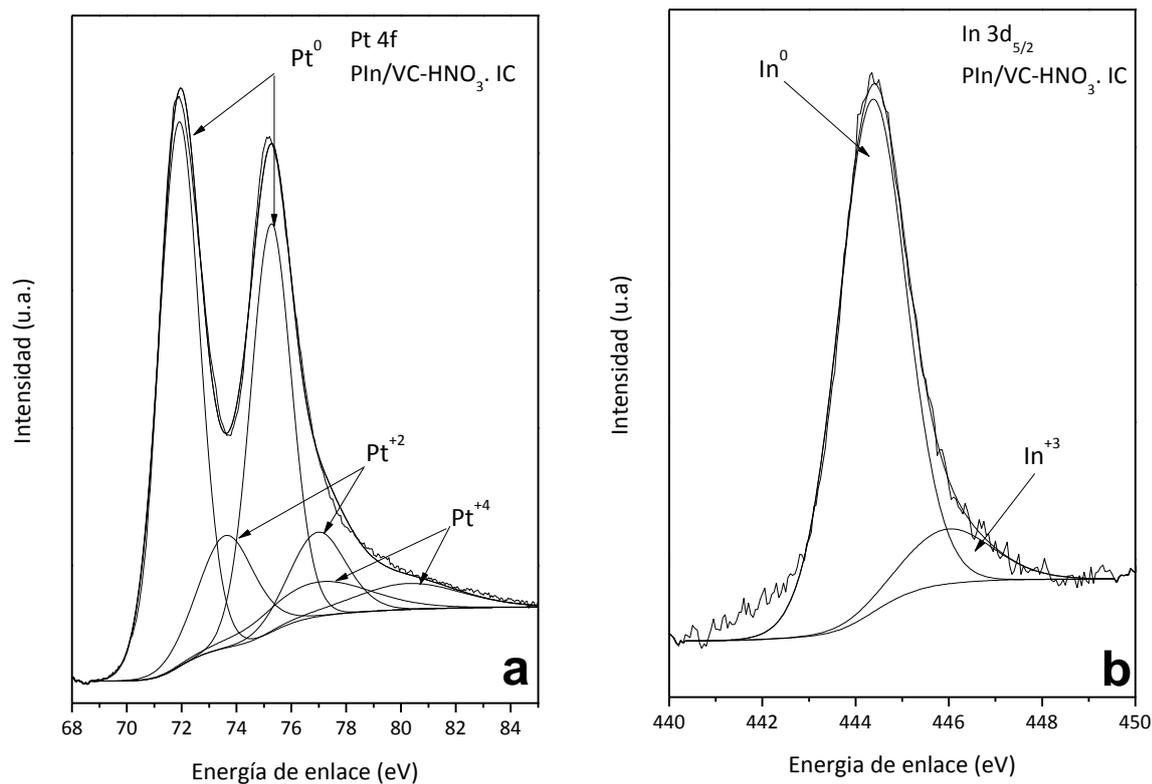


Figura 4.28. Deconvolución de los espectros de XPS del Pt 4f e In 3d_{5/2} del catalizador PtIn/VC-HNO₃. IC

Con respecto al estado de oxidación del Ge luego del tratamiento de reducción con H₂ a 230 °C, los espectros de XPS lo muestran en estado oxidado para los dos catalizadores bimetálicos. Cabe destacar que el mismo estado de oxidación se había obtenido por el método de deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio sobre soportes sin funcionalizar (Figura 4.8). Por consiguiente puede concluirse que el Ge en los catalizadores bimetálicos es difícil de reducir a estado zerovalente, incluso con un tratamiento térmico en presencia de H₂ a moderadas temperaturas.

En la Tabla 4.16 se muestra el inicio de oxidación de CO y las EASS de los catalizadores bimetálicos soportados sobre materiales carbonosos funcionalizados y preparados por el método de impregnación convencional.

El efecto promotor de los catalizadores bimetálicos soportados sobre los soportes funcionalizados es importante, dado que el potencial de inicio de oxidación de CO se corre a

menores valores (ver Figura 4.29 y Tabla 4.16), que los potenciales de los correspondientes electrocatalizadores monometálicos de Pt. Además del efecto promotor del Ge o del In sobre el Pt, parecería que el desarrollo de grupos oxigenados sobre la superficie del soporte y en las inmediaciones de los dos metales facilitarían la oxidación de CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento del Pt por CO. Sin embargo, para estos catalizadores bimetalicos deberían profundizarse los estudios a fin de explicar las causas de este comportamiento.

Tabla 4.16. Inicio de oxidación de CO y superficie específica electroquímicamente activa (EASS) para los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre diferentes materiales carbonosos funcionalizados obtenidos por voltametría de stripping de CO.

Catalizadores	Potencial de inicio de oxidación de CO (mV)	EASS (m ² /g Pt)
Pt/VC-ác. cítrico. IC	435	89
PtGe/VC-ác. cítrico. IC	161	37
PtIn/VC-ác. cítrico. IC	306	99
Pt/VC-HNO ₃ . IC	444	75
PtGe/VC-HNO ₃ . IC	305	117
PtIn/VC-HNO ₃ . IC	364	146
Pt/NT-ác. cítrico. IC	342	96
PtGe/NT-ác. cítrico. IC	270	48
PtIn/NT-ác. cítrico. IC	250	95
Pt/NT-HNO ₃ . IC	475	120
PtGe/NT-HNO ₃ . IC	341	70
PtIn/NT-HNO ₃ . IC	269	131

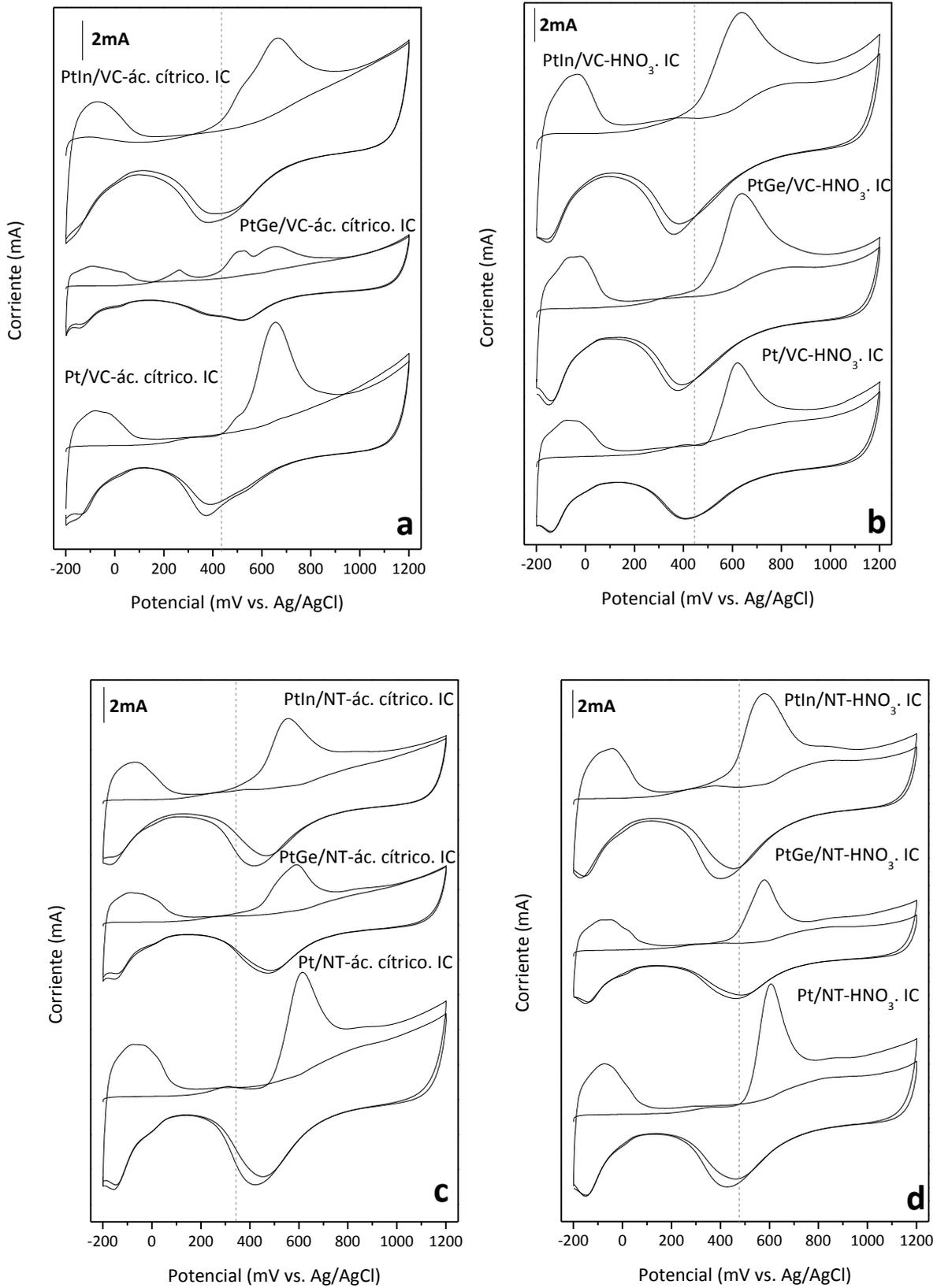


Figura 4.29. Stripping de CO para los electrocatalizadores bimetalicos de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT funcionalizados e IC. Solución electrolítica H₂SO₄ 0.5M, v= 25mV/s.

Además del efecto promotor del Ge o del In sobre el Pt en los catalizadores impregnados y soportados sobre los carbones funcionalizados, el desarrollo de grupos oxigenados sobre la superficie del soporte y en las inmediaciones de los dos metales facilitarían también la oxidación de CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento del Pt por CO.

4.5. Conclusiones.

En este capítulo se emplearon los conocimientos adquiridos en la preparación de los catalizadores monometálicos, para preparar las diferentes cuplas bimetálicas PtGe, PtIn y PtSn, se utilizó el método de reducción en fase líquida y de impregnación convencional seguido de una reducción térmica en H₂ a 230 °C. Posteriormente, se realizó un estudio de los catalizadores bimetálicos soportados sobre los mismos carbones pero sometidos a tratamientos de funcionalización con diferentes agentes oxidantes, tales como ácido cítrico y ácido nítrico, a fin de determinar la influencia que tenían dichos grupos sobre las cuplas bimetálicas (ya sea dispersión de la fase metálica, tamaño de cristal, potencial de inicio de oxidación, etc).

Las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas utilizadas son las siguientes:

El método de deposición-reducción en fase líquida (con borohidruro de sodio) sobre los catalizadores bimetálicos PtGe y PtIn conduce a una buena reducibilidad del platino. Sin embargo, las especies de Ge se presentan en estado oxidado, mientras que se observa una reducción casi total de la especie de In. Los resultados de quimisorción de hidrógeno y reacción sonda de la fase metálica (hidrogenación de benceno) indican una baja interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal, Ge o In. Sin embargo, la presencia de efectos geométricos relacionada con la probable decoración del Ge o In alrededor de las pequeñas partículas de Pt, parece ser importante.

La presencia de Ge e In en la cercanía de las pequeñas partículas de Pt produce un importante efecto promotor facilitando la oxidación de CO a CO₂ (observada en los stripping de CO).

En los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT preparados por el método de impregnación y seguida de una fuerte reducción en H₂ a 230 °C aumentan las interacciones electrónicas entre Pt-Ge y entre Pt-In. Estos catalizadores presentan una fase metálica diferente a los preparados por reducción en fase líquida, y sin embargo en la oxidación electroquímica de CO, tanto unos como otros presentan un buen comportamiento, facilitando la oxidación de CO a menores potenciales que los correspondientes monometálicos de Pt. Con respecto a los catalizadores bimetálicos soportados sobre MC, éstos presentan una fase metálica muy diferente a la que se logra con los soportes VC y NT, en donde prevalecen los efectos de bloqueo del segundo metal sobre el Pt, por lo cual no sería apropiada para la oxidación electroquímica de CO.

Comparando la serie de catalizadores de PtSn preparados por impregnación convencional con respecto a los preparados por reducción en fase líquida con borohidruro de sodio, existe en ambos casos un marcado efecto promotor del Sn sobre el Pt, el cual es responsable de una más fácil oxidación electroquímica de CO a CO₂.

Para los catalizadores bimetálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄ soportados sobre materiales carbonosos funcionalizados, presentan un efecto promotor del segundo metal sobre el Pt más importante en el caso de soportes funcionalizados con ácido nítrico que con ácido cítrico. Igualmente si se los compara con los catalizadores preparados por reducción en fase líquida y sobre soportes no funcionalizados, éstos últimos presentan una fase metálica más modificada debido a la presencia del segundo metal.

En los catalizadores bimetálicos, preparados por IC y soportados sobre los carbones funcionalizados además del efecto promotor del Ge o del In sobre el Pt, el desarrollo de grupos oxigenados sobre la superficie del soporte y en las inmediaciones de los dos metales facilitarían también la oxidación de CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento del Pt por CO.

4.6. Referencias.

- [1] V. S. Bagotzsky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazova. *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 299.
- [2] T. Iwasita, W. Vielstich. *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 403.
- [3] C. Korzeniewski, C. Childers. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 489.
- [4] K. Ota, Y. Nakagava, M. Takahashi. *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 179.
- [5] Y. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3693.
- [6] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, X. Jiang, I. Villegas, M. J. Weaver. *Electrochim. Acta* 40 (1995) 91.
- [7] S. L. Goikovic, T. R. Vidakovic, D. R. Durovic. *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3607.
- [8] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, B. A. Sharp. *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 9.
- [9] C. Deslouis, M. M. Musiani, B. Tribollet, M. A. Vorotyntsev. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1996) 1902.
- [10] Y. Xu, A. Amini, M. Schell. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1258.
- [11] M. W. Verbrugge. *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 417.
- [12] M. Krausa, W. Vielstich. *J. Electroanal. Chem.* 397 (1994) 307.
- [13] J. Guo, G. Sun, S. Sun, S. Yan, W. Yang, J. Qi. *J Power Sources* 168 (2007) 299.
- [14] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji. *Mater Lett* 58 (2004) 2326.
- [15] Y-J Zhu, X-L Hu. *Mater Lett* 58 (2004) 1234.
- [16] W-D Lee, D-H Lim, H-J Chun, H-I Lee. *International Journal of hydrogen energy* 37 (2012) 12629.
- [17] J. M. Garcia-Cortes, J. Perez-Ramirez, M. J. Illan-Gomez, C. Salinas- Martinez de Lecea. *Catal Commun* 4 (2003) 165.
- [18] Y. Sun, Y. Yin, T. Brian. *Chem. Mater.* 14 (2002) 4736.
- [19] S. R. de Miguel, J. I. Vilella, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Linares-Solano. *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 237.
- [20] Manual de XPS.
- [21] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K-L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G-Q. Xu, T.S.A. Hor. *Chem. Mater.* 10 (1998) 718.
- [22] S. A. Bocanegra, S. R. de Miguel, I. Borbath, J. Margifalvi, O. A. Scelza, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301 (2009) 52.

- [23] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co., Physical Electronics, 1979.
- [24] A. L. Patterson. Physical Review 56 (1939) 978.
- [25] D. Poondi, M. A. Vannice. Journal of Catalysis 161 (1996) 742.
- [26] G. Haller. Journal of Catalysis 216 (2003) 12.
- [27] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundamcher. Electrochimica Acta 52 (2007) 5606.
- [28] E. M. Crabb, M. K. Ravikumar. Electrochimica Acta 46 (2001) 1033.
- [29] S. Vengatesan, H. J. Kim, S. K. Kim, I. H. Oh, S. Y. Lee, E. A. Cho, H. Y. Ha, T. H. Lim. Electrochimica Acta 54 (2008) 856.
- [30] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, S. de Miguel. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17910.
- [31] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez. Electrochimica Acta 50 (2005) 5496.
- [32] D.N. Blakely, G.A. Somorjai, J. Catal. 42 (1976) 181.
- [33] M. Boudart, Adv. Catal. 20 (1969) 153.
- [34] K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross. Electrochim. Acta 41 (1996) 2587.
- [35] S. J. Park, J. M. Park, M. K. Seo. J Colloid Interface Sci 337 (2009) 300.
- [36] S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop. Carbon 35 (1997) 1361.
- [37] M. A. Fraga, E. Jordao, M. M. A. Freitas, J. L. Faria, J. L. Figueiredo. J Catal 209 (2002) 355.
- [38] N. S. Veizaga, V. A. Paganin, T. A. Rocha, O. A. Scelza, S. R. de Miguel, E. R. Gonzalez. International Journal of Hydrogen Energy. (En Prensa-2014)
- [39] J. N. Tiwaria, R. N. Tiwarib, G. Singhc, K. S. Kima. Nano Energy 2 (2013) 553.
- [40] C. Wang, H. Li, J. Zhao, Y. Zhu, W. Z. Yuan, Y. Zhang. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 13230.
- [41] J. Zhu , F. Cheng, Z. Tao, J. Chen. J Phys Chem C;112(2008) 6337.
- [42] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgartner, W. Vielstich. J Electrochem Soc 148 (2001) A 496.
- [43] L. P. R. Profeti, D. Profeti, P. Olivi. Int J Hydrogen Energy 34 7(2009) 2747.
- [44] J. Jiang, J. Kucernak. J. Electroanal. Chem. 543 (2003) 187.

CAPÍTULO 5

ENSAYO EN UNA CELDA DE METANOL

DIRECTO (DMFC)

5. ENSAYO EN UNA CELDA DE METANOL DIRECTO (DMFC).

5.1. Introducción.

El problema más difícil en el desarrollo de las celdas DMFC ha sido, y todavía es, que se necesita una mejora significativa de la actividad electrocatalítica para transferencia de los 6 electrones en la reacción de oxidación de metanol. Por otra parte, la investigación en esta área ha animado a muchos científicos e ingenieros a utilizar técnicas electroquímicas superficiales y de materiales altamente sofisticados para desentrañar los misterios del camino de reacción, el paso limitante de la reacción y las características fisicoquímicas (factores electrónicos y geométricos, energías de adsorción/desorción e interacción electroquímica metal/soporte) que influyen en las actividades de los diversos tipos de electrocatalizadores. La lentitud de la reacción, especialmente en la presencia de electrolitos protónicos, es causada por una fuerte adsorción química de especies de tipo CO sobre un electrocatalizador posteriormente a la adsorción disociativa de metanol (el electrocatalizador de Pt es el más conocido es este paso). Una especie vecina OH lábil quimisorbida es vital para la electrooxidación de las especies fuertemente adsorbidas de CO. [1].

El pasaje de metanol a través de la membrana polimérica (crossover) es conocido como uno de los problemas más difíciles que afectan al desempeño de una celda DMFC [2]. La eficiencia global de una celda de metanol está determinada por el voltaje y la eficiencia faradaica para el consumo de metanol [3]. La eficiencia faradaica es influenciada principalmente por el crossover de metanol a través de la membrana, el cual es generalmente medido indirectamente mediante la determinación de la cantidad de CO₂ producido en el cátodo por la oxidación de metanol en la superficie de Pt [2]. Este CO₂ puede ser monitoreado en línea utilizando un detector IR. El crossover de metanol es influenciado por las características de la membrana, la temperatura como así también la densidad de corriente de operación [2,4]. En general un aumento en la temperatura causa un aumento en el coeficiente de difusión de metanol, lo que provoca una inflamación de la membrana y por lo tanto ambos efectos contribuyen a un pasaje mayor de metanol. El cruce de metanol

incluye tanto la permeabilidad debido a un gradiente de concentración y el transporte molecular causado por arrastre electro-osmótico en presencia de un electrolito conductor de protones. Este último está directamente relacionado con la migración de protones a través de la membrana y aumenta con la densidad de corriente [5].

5.2. Ensayos en la celda de metanol.

Para esta tesis se seleccionaron algunos de los catalizadores preparados durante el desarrollo de la misma para ser evaluados en un celda de metanol directo (DMFC), lo cual pudo realizarse gracias a la colaboración con el Instituto de Química de Sao Carlos, Brasil, bajo la dirección del Prof. Ernesto Gonzalez, a través del Programa Twinning en el marco del Programa Bilateral Argentina-Brasil de Energías Nuevas y Renovables cuyo responsable argentino es el Dr. Horacio Corti (CNEA-Constituyentes). Cabe destacar que se realizó una estancia en dicho Instituto llevando a cabo la mayoría de las evaluaciones en la celda de metanol directo.

Tanto las características de la estación de muestreo de la celda DMFC como la metodología de preparación y armado de la MEA fueron descriptos exhaustivamente en el Capítulo 2 de la presente tesis.

Desde el punto de vista práctico, las medidas en celda DMFC constituyen un criterio de evaluación muy importante para la selección de materiales nobles para la preparación de electrocatalizadores.

Para completar la elección del agente reductor y la relación molar apropiada discutida a principios del Capítulo 4, se evaluaron en la celda de metanol los catalizadores PtGe y PtIn soportados sobre los diferentes materiales carbonosos preparados por deposición-reducción en fase líquida usando borohidruro de sodio y etilenglicol como agentes reductores con las dos relaciones molares utilizadas 0.2 y 0.33, realizando en todos los casos una comparación con el catalizador comercial Pt/VC-E-TEK.

Las curvas de polarización y de densidad de potencia en una celda de combustible de metanol directo (DMFC) se muestran en la Figura 5.1 para los catalizadores de PtGe/VC preparados con la misma relación molar Ge/Pt (0.33) y diferentes agentes reductores (borohidruro de sodio o etilenglicol), y como comparación para el catalizado comercial Pt/VC E-TEK. A 70 °C el catalizador PtGe/VC. RE exhibe un comportamiento similar al catalizador comercial entregando una potencia máxima de 32 mW/cm² a aproximadamente 250 mA/cm², mientras que el catalizador PtGe/VC. RB 0.4M entrega una potencia máxima cercana a los 28 mW/cm² a una densidad de corriente de 200 mA/cm².

Por su parte, a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo (Figura 5.1 b), el comportamiento de los electrocatalizadores es superior al obtenido a 70 °C y presión atmosférica en el cátodo, ya que al aumentar la presión del lado catódico aumenta la potencia desarrollada dado que disminuye el crossover de metanol, por lo que se destaca que el catalizador PtGe/VC.RB 0.4M tiene una potencia máxima de 70 mW/cm² a 450 mA/cm², mientras que el catalizador comercial la potencia máxima es cerca de los 60 mW/cm². Por su parte el catalizador de PtGe/VC preparado por el método de reducción en fase líquida con etilenglicol a 90 °C, si bien presenta un comportamiento similar al preparado con borohidruro de sodio a bajas densidades de corriente, la densidad de potencia disminuye rápidamente a altas densidades de corriente.

Por consiguiente se puede observar un mejor comportamiento en la celda de metanol directo de los catalizadores de PtGe preparados por reducción en fase líquida con borohidruro de sodio que con etilenglicol. En base a estos resultados y a que debíamos acotar el número de experimentos a realizar en la celda DMFC, los demás catalizadores a evaluar fueron preparados exclusivamente por la técnica de deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio.

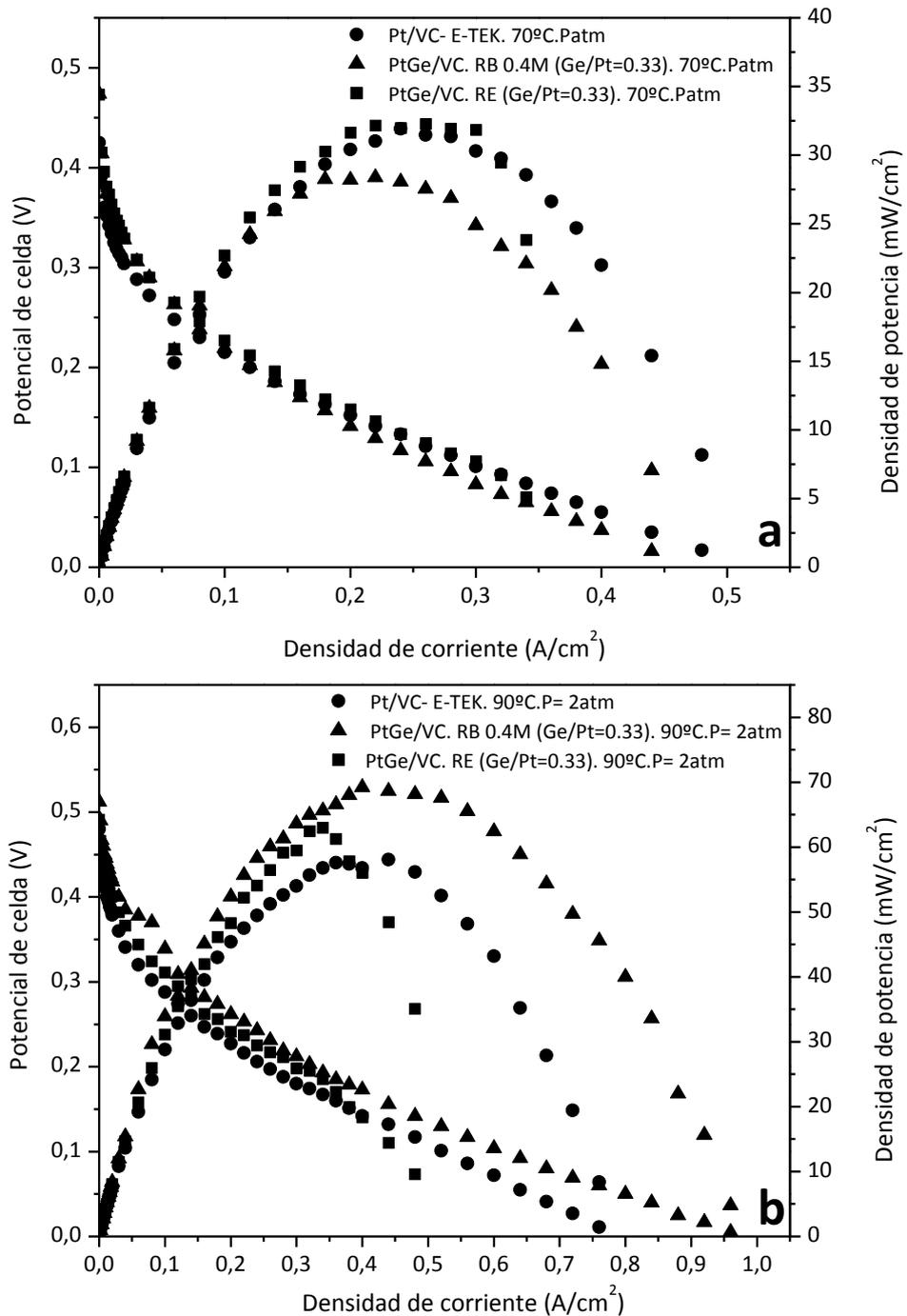


Figura 5.1. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC. RB 0.4M y PtGe/VC. RE con una relación molar de Ge/Pt=0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Por otra parte, se prepararon y compararon en la celda DMFC catalizadores de PtGe/NT variando la relación molar utilizada (0.2 y 0.33) y con el mismo agente reductor seleccionado anteriormente (borohidruro de sodio 0.4M). (Figura 5.2).

A 70 °C y presión atmosférica de oxígeno en el cátodo, se presenta el catalizador comercial con una potencia algo superior a ambos catalizadores reducidos en fase líquida, llegando a valores de potencia de casi 32 mW/cm², mientras que para los catalizadores reducidos con NaBH₄ sólo alcanza una potencia de 25 mW/cm² para la misma densidad de corriente (0.5 A/cm²). Las curvas de polarización son similares para los tres catalizadores vistos en la Figura 5.2 a.

A 90 °C y 2atm, aumenta claramente la densidad de potencia entregada por el catalizador PtGe con relación molar 0.33 respecto del catalizador comercial, con un máximo de potencia de 70 mW/cm² a 0.43 A/cm². Claramente se observa un peor comportamiento para el catalizador de PtGe/NT preparado con la relación molar de 0.2, donde el voltaje cae abruptamente a valores muy pequeños de densidad de corriente. Se observa claramente aquí que la mejor performance entregada fue por el catalizador preparado con la relación molar 0.33.

Para el catalizador de PtGe/NT preparado con la relación molar 0.2, prácticamente no se observan cambios cuando se aumenta la temperatura y presión, si bien se mejora la potencia entregada, pasa de 25 mW/cm² a 50 mW/cm² pero el máximo de la misma se mantiene alrededor de 0.2 A/cm² de densidad de corriente tanto para 70 °C como para 90 °C.

Por consiguiente, para los catalizadores de PtGe se observó un mejor comportamiento en la celda de metanol directo de los electrocatalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida con el agente reductor borohidruro de sodio 0.4M que con etilenglicol, como así también se verificó una respuesta electroquímica más satisfactoria utilizando una relación molar Ge/Pt de 0.33 que con una relación molar de 0.2.

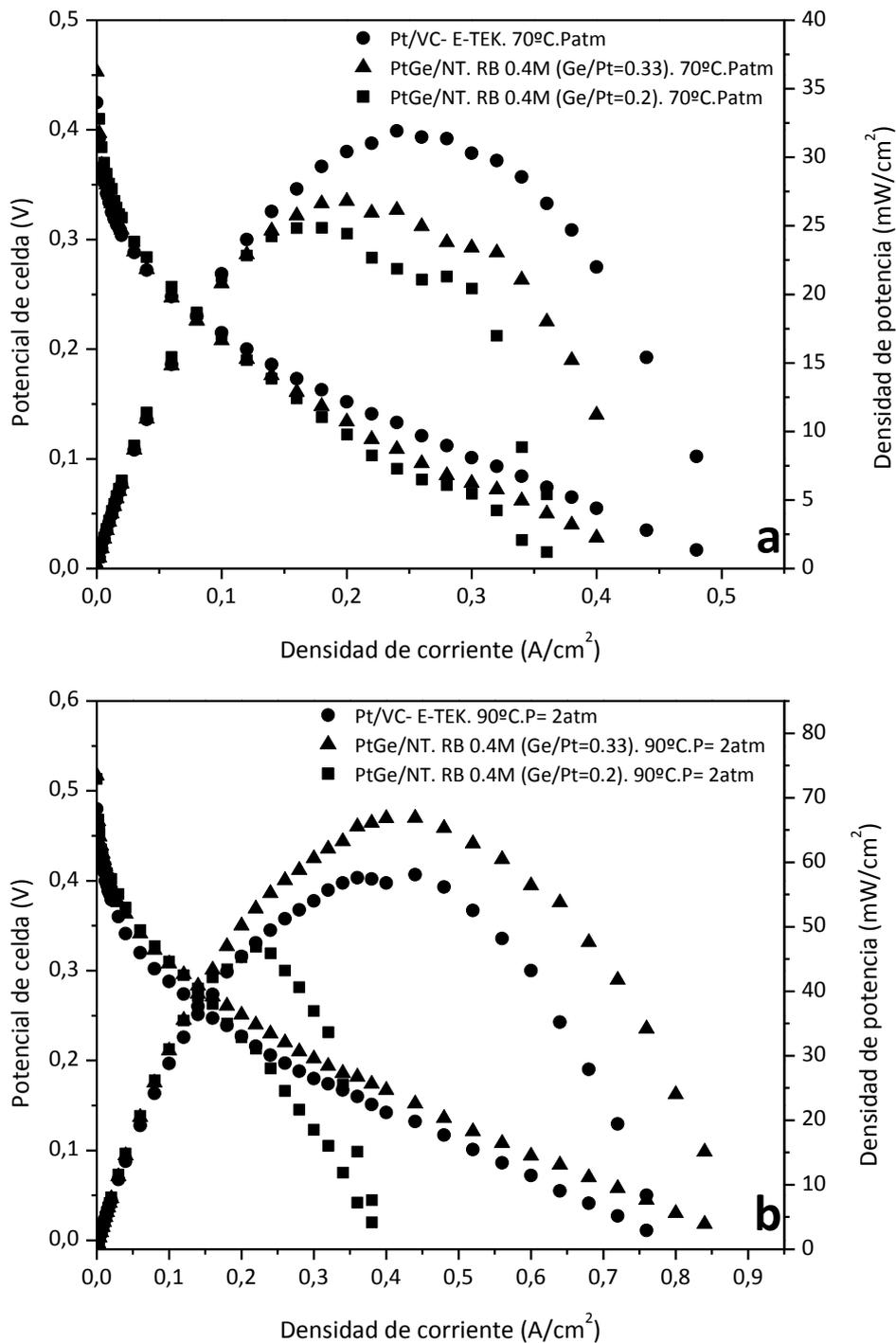


Figura 5.2. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/NT.RB 0.4M con una relación molar de Ge/Pt= 0.2 y 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/CV (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

De la misma forma en que fueron evaluados los catalizadores de PtGe y comparados con un catalizador comercial, se realizó la evaluación en celda de metanol directo de los catalizadores de PtIn.

Para los electrocatalizadores anódicos de PtIn sobre VC, y preparados con dos relaciones molares de In/Pt (0.2 y 0.33) y el mismo agente reductor, NaBH_4 (Figura 5.3), se observó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 atm de oxígeno en el cátodo, una densidad de potencia baja (para la relación In/Pt=0.33) y similar para el catalizador comercial y el PtIn/VC preparado con una relación molar de 0.2, encontrándose el máximo de la densidad de potencia para el catalizador comercial a 0.25 A/cm^2 y para el PtIn/VC (In/Pt=0.2) en 0.2 A/cm^2 (Figura 5.3 a). En estas condiciones ($70\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de oxígeno en el cátodo), la incidencia del fenómeno de “crossover” de metanol resulta importante, por consiguiente se realizaron experimentos a mayores mayores presiones de oxígeno en el cátodo para inhibir este efecto. En este sentido, a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo, el catalizador de PtIn/VC.RB 0.4M (In/Pt=0.33) muestra un comportamiento electroquímico superior al del catalizador comercial y al PtIn con relación molar 0.2.

Al igual que lo observado para los catalizadores de PtGe, el catalizador de PtIn soportado sobre Vulcan con relaciones molares In/Pt de 0.33 presenta un mejor comportamiento que el preparado con una relación de 0.2.

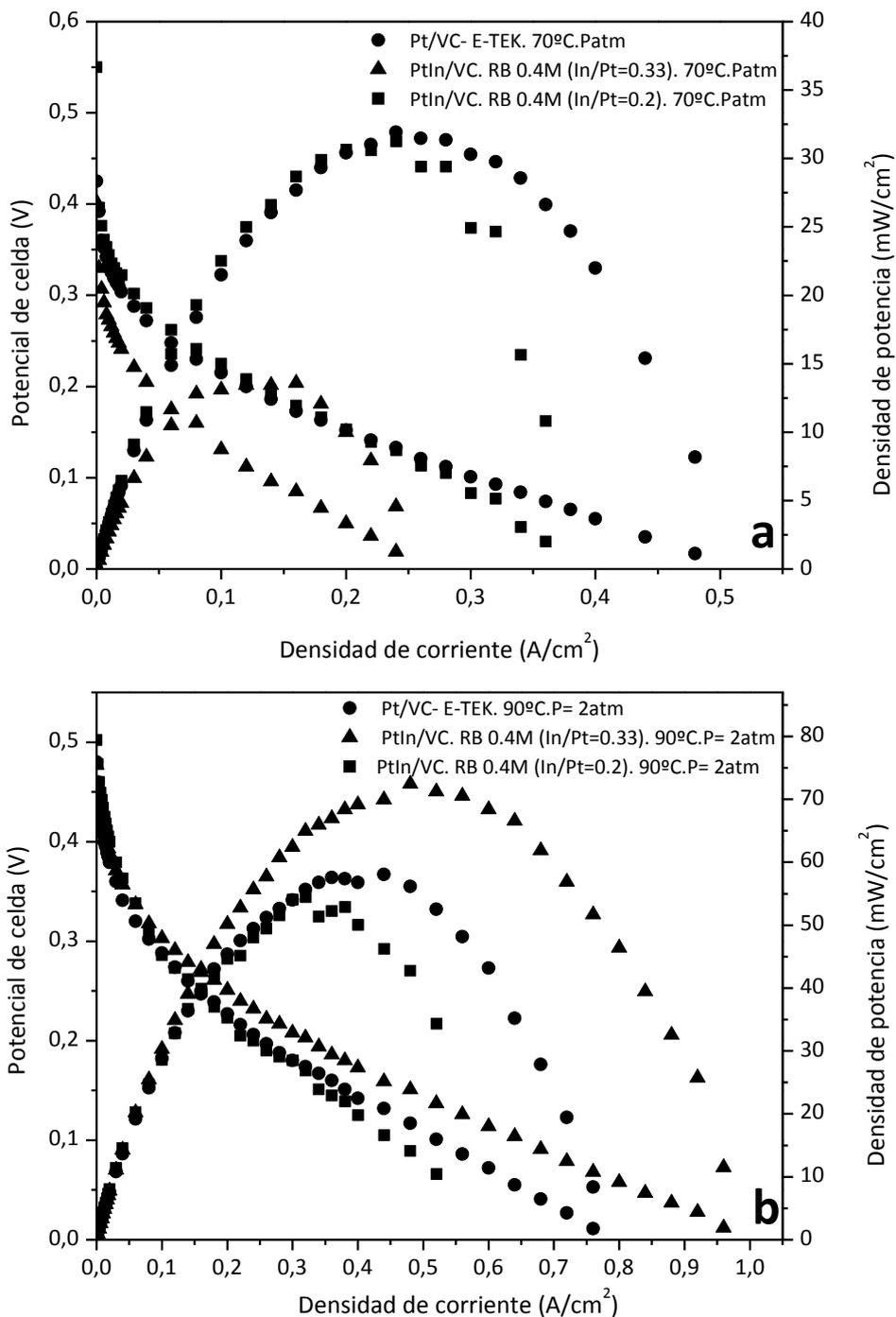


Figura 5.3. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtIn/VC.RB 0.4M con una relación molar de In/Pt= 0.2 y 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Los catalizadores de PtIn preparados sobre el soporte mesoporoso también se evaluaron en la celda de metanol directo como se observa en la Figura 5.4, encontrándose algunos problemas a la hora de dar una respuesta electroquímica favorable, ya que tanto a 70 como a 90 °C la densidad de potencia entregada fue muy baja en comparación con la del catalizador comercial. Con estos experimentos en celdas de metanol directo se ratifica lo que ya se había observado con las demás caracterizaciones empleadas, e incluso en los stripping de CO, es decir la dificultad que presentaba dicho carbón para ser utilizado como soporte de electrocatalizadores bimetalicos. Dada la potencialidad de estos carbones estructurados, se requiere profundizar los estudios en cuanto a acondicionamiento del soporte, uso de otras técnicas de deposición de la fase metálica, etc., a fin de lograr sintetizar electrocatalizadores que presenten resultados más satisfactorios.

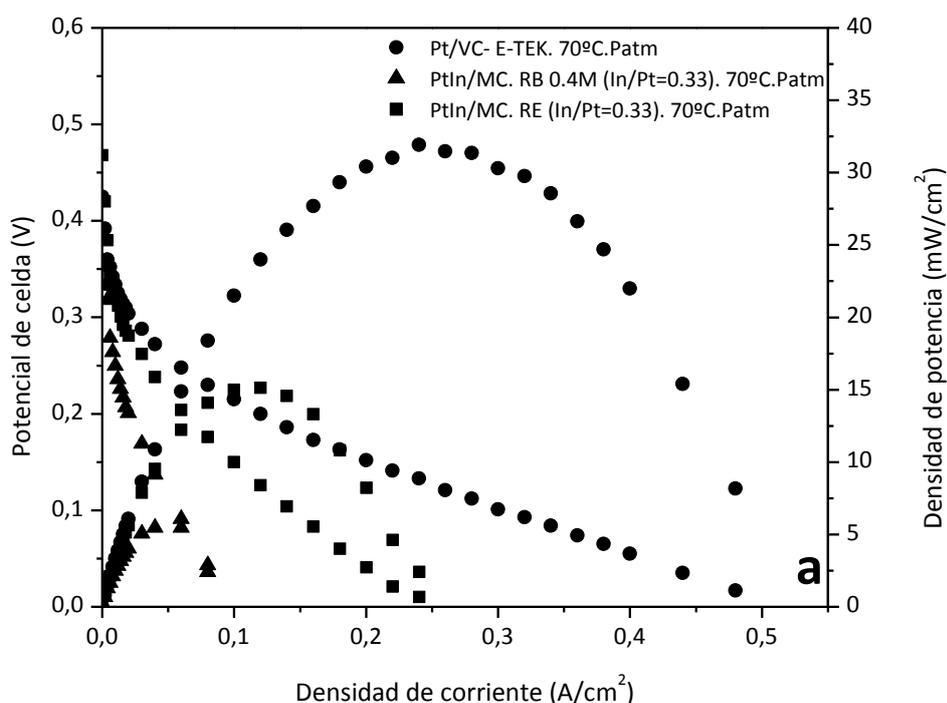


Figura 5.4. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtIn/MC. RB 0.4M y PtIn/MC. RE con una relación molar de In/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

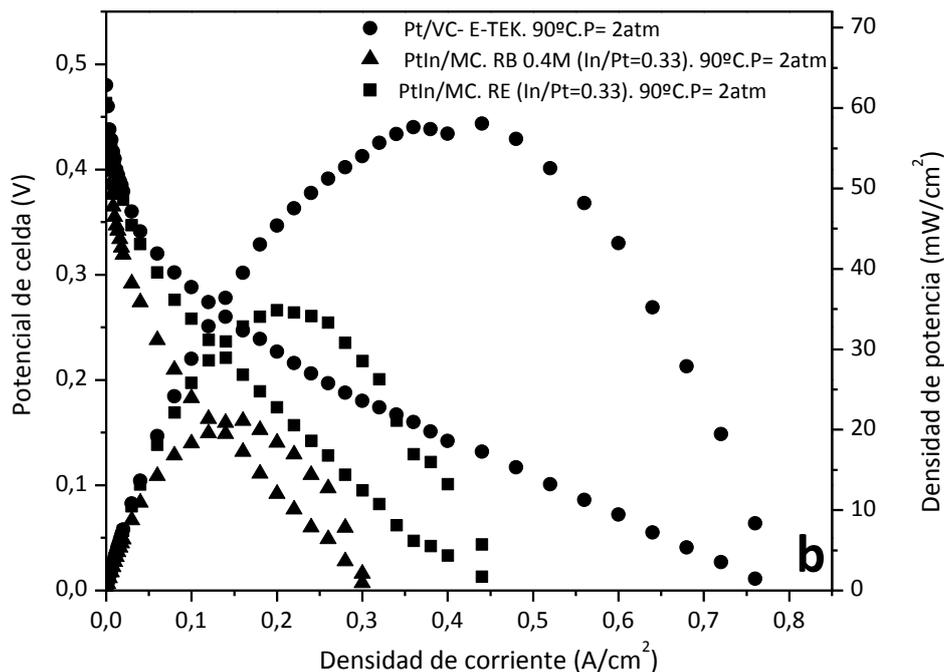


Figura 5.4. (continuación) Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtIn/MC. RB 0.4M y PtIn/MC. RE con una relación molar de In/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Por consiguiente, luego de este análisis en la celda de combustible de metanol directo (DMFC) bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, principalmente a la mayor temperatura (90 °C) y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo, se concluye que los catalizadores preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄ y utilizando una relación molar de M/Pt=0.3 resultan más promisorios que los preparados con etilenglicol y con una relación molar M/Pt de 0.2.

Realizando un análisis comparativo de los catalizadores de PtGe preparados con borohidruro de sodio y con relación molar 0.33 sobre los diferentes soportes carbonosos podemos encontrar las siguientes respuestas electroquímicas. La Figura 5.5 muestra la curva

de polarización y densidad de potencia obtenida en una celda de metanol directo (DMFC) para los catalizadores Pt comercial y PtGe soportados.

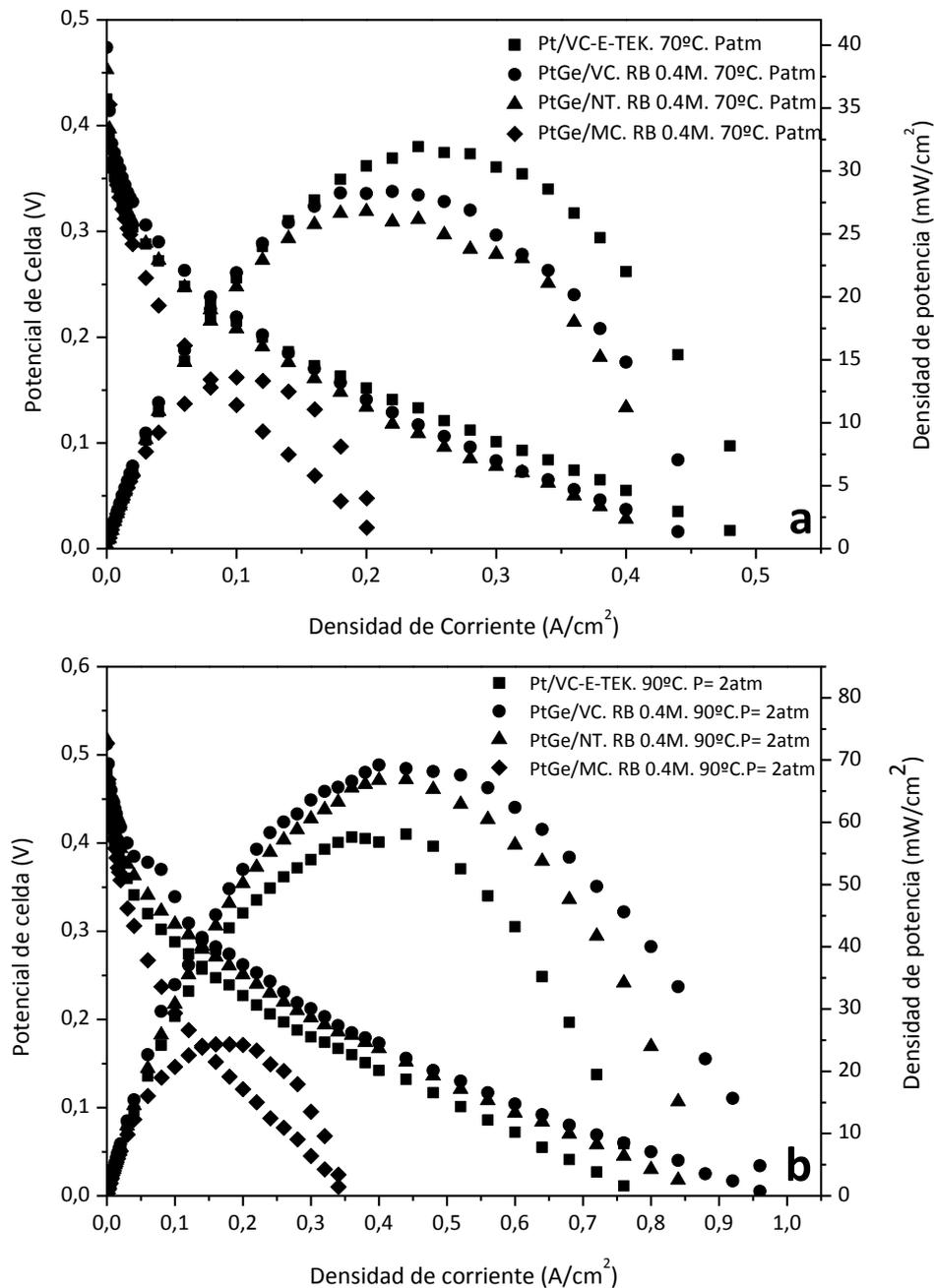


Figura 5.5. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC. RB 0.4M, PtGe/NT. RB 0.4M y PtGe/MC. RB 0.4M, con una relación molar de Ge/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Se puede observar que para los catalizadores de PtGe soportados sobre VC y NT, la curva de polarización a 70 °C y 1 atm de presión fue similar a la del catalizador comercial, si bien existe una disminución de la potencia máxima entregada a menores densidades de corriente (Figura 5.5 a). En estas condiciones (70 °C y 1 atm para el cátodo), la incidencia del crossover de metanol es importante, por lo cual se realizaron experimentos a presiones más altas en el cátodo que demostraron la inhibición de este efecto. En este sentido, a 90 °C y 2 atm en el cátodo, la performance de los catalizadores PtGe/VC y PtGe/NT es claramente superior a la del catalizador comercial tanto en potencia como en la curva de polarización, dando un máximo de densidad de potencia igual a 70 mW/cm² a una densidad de corriente de 450 mA/cm² (Figura 5.5 b)

La Figura 5.6, muestra las curvas de polarización y densidad de corriente obtenidas en DMFC para los catalizadores de Pt (comercial) y PtIn soportadas sobre los diferentes materiales carbonosos. En el caso de los catalizadores de PtIn soportados sobre VC y NT (Figura 5.6 a) a 70 °C y 1 atm, se observó una menor densidad de potencia con respecto al catalizador comercial, mientras que a 90 °C y 2 atm, en condiciones de menor "crossover de metanol", el catalizador de PtIn/VC mostró una densidad de potencia mayor que la del catalizador comercial (Figura 5.6 b). Sin embargo, el catalizador PtIn/NT no muestra un buen comportamiento a 90 °C y 2 atm.

Con respecto al catalizador bimetalico soportado sobre MC, no muestra una buena performance electroquímica, no sólo con respecto al catalizador comercial, sino también con respecto a los catalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT. De estos resultados se puede inferir el rol importante de los diferentes soportes carbonosos, como también el buen comportamiento en la celda de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan, seguidos por los nanotubos de carbón de pared múltiple.

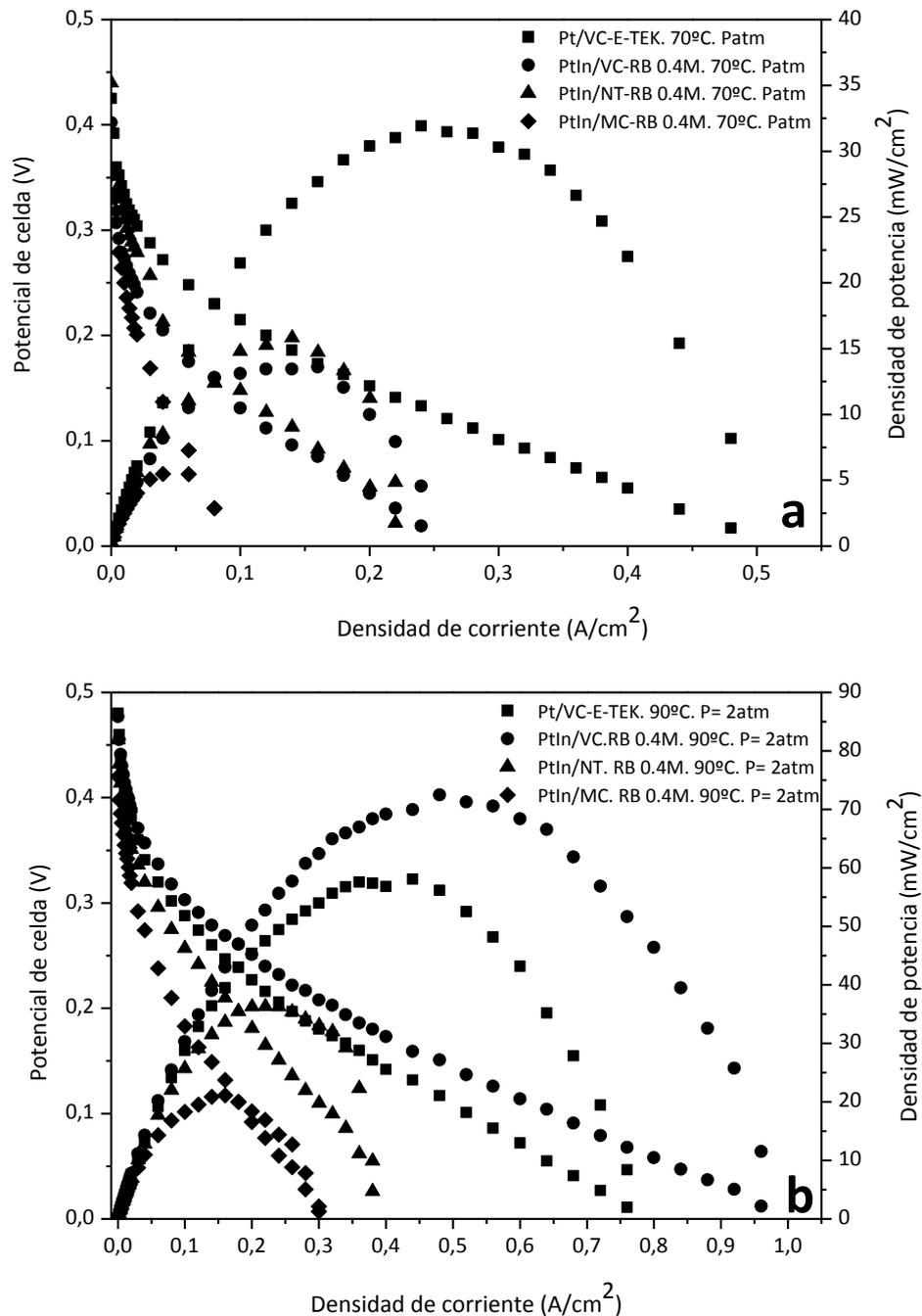


Figure 5.6. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtIn/VC. RB 0.4M, PtIn/NT. RB 0.4M y PtIn/MC. RB 0.4M, con una relación molar de In/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O_2 , **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O_2 , usando una solución de metanol de 2 mol L^{-1} . Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm^{-2} .

Analizando lo que ocurre con los catalizadores bimetálicos de PtSn soportados sobre VC y NT reducidos con NaBH_4 , observamos que cuando son evaluados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica (Figura 5.7 a), las curvas de polarización tienden a comportarse como la del catalizador comercial, se observa un potencial a circuito abierto mayor para los catalizadores de PtSn que para el catalizador comercial. La potencia entregada por los catalizadores bimetálicos se encuentra alrededor de los 38 mW/cm^2 con su máximo en distintas densidades de corriente para el PtSn soportados sobre VC se encuentra el máximo a 0.25 A/cm^2 , mientras que para el PtSn/NT el máximo se encuentra a 0.18 A/cm^2 . Para el catalizador comercial la potencia máxima entregada (32 mW/cm^2) se encuentra a la misma densidad de corriente que para el catalizador PtSn/VC.

Por su parte, a $90\text{ }^\circ\text{C}$ la potencia entregada por los catalizadores bimetálicos aumenta claramente hasta valores muy cercanos a los 70 mW/cm^2 con un máximo entre $0.3\text{-}0.35\text{ A/cm}^2$, mientras que la del catalizador comercial no supera los 60 mW/cm^2 , tal cual puede observarse en la Figura 5.7 b. Cabe destacar que a una baja densidad de corriente, la performance de la celda DMFC con PtSn/VC y PtSn/NT fue mejor que con el catalizador comercial. En las regiones de baja densidad de corriente donde la electrooxidación de metanol no es tan rápida y su adsorción química no es el paso determinante de la velocidad de reacción, los catalizadores que contienen Sn resultaron más adecuados para la celda de metanol directo. Sin embargo su comportamiento no es bueno a altas densidades de corriente.

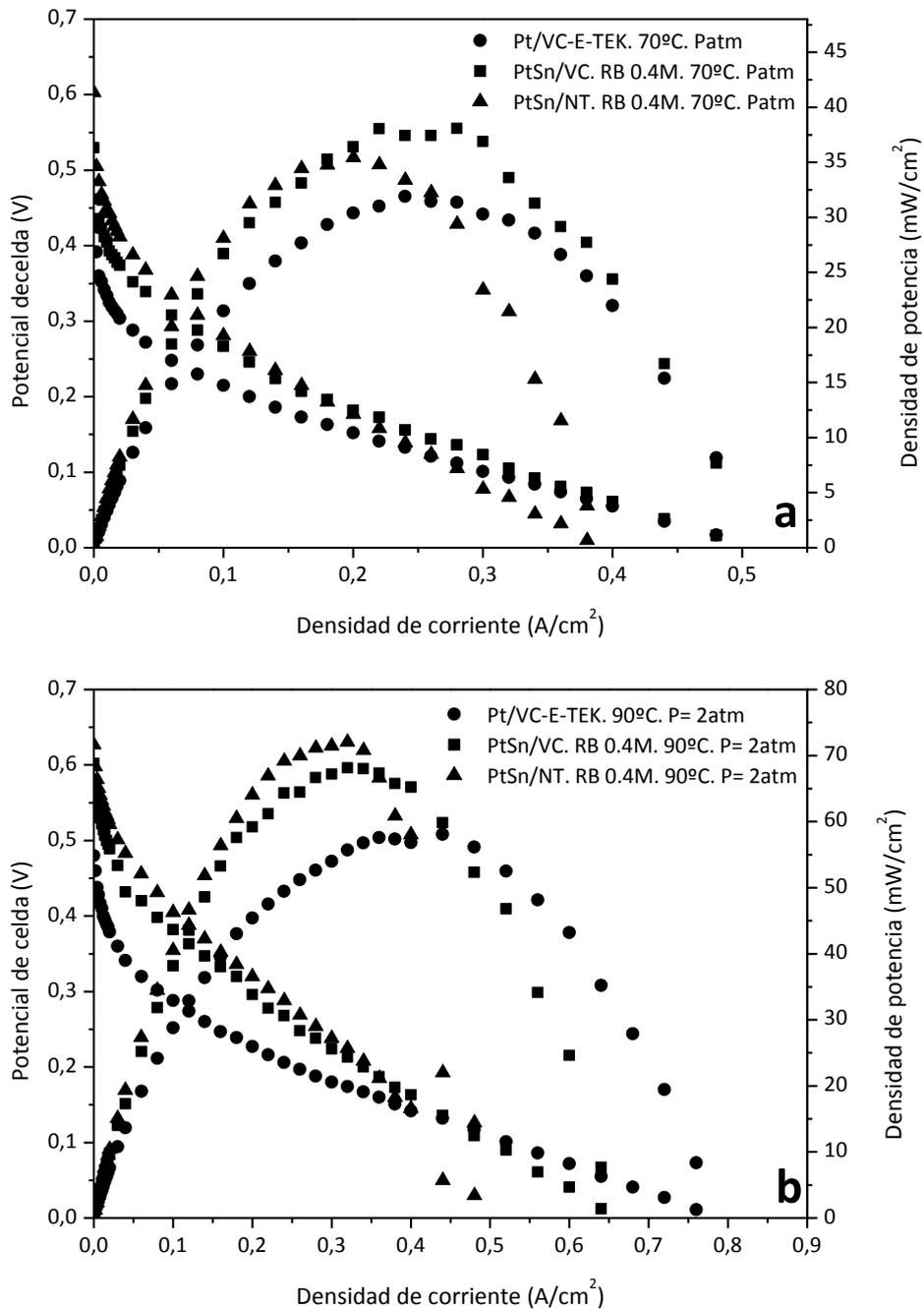


Figura 5.7. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtSn/VC. RB 0.4M y PtSn/NT. RB 0.4M con una relación molar de Sn/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Estos resultados de los catalizadores de PtSn soportados tanto sobre VC como sobre NT son concordantes con los obtenidos por Colmatti y Gonzalez [6], quienes plantean que en las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) se pueden obtener mejores resultados con catalizadores de PtSn que con catalizadores de Pt puro, bajo dos condiciones i) moderado grado de aleación y, ii) operación de la celda a bajas densidades de corriente. Según estos autores, existiría en estos catalizadores bimetálicos una pobre adsorción/deshidrogenación de metanol debido a la presencia de aleaciones de Sn y Pt. Por consiguiente, a baja densidad de corriente, se requiere una pequeña cantidad de metanol para la operación de la celda, y en estas condiciones la adsorción/deshidrogenación de metanol puede proceder más fácilmente, siendo la velocidad de oxidación del CO adsorbido la etapa limitante de la reacción de oxidación de metanol (MOR). Con el aumento del consumo de metanol a altas densidades de corriente, la adsorción/deshidrogenación de metanol se vuelve la etapa limitante de la reacción MOR, y en estas condiciones la densidad de potencia cae rápidamente.

Por otro lado se evaluaron en la celda de metanol directo algunos catalizadores que fueron preparados por el método de impregnación convencional seguido de una reducción con H_2 a $230\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Para estas evaluaciones, se seleccionaron catalizadores de PtGe y Pt In soportados sobre carbón Vulcan y nanotubos de carbón. Se trabajó con soportes sin funcionalizar y funcionalizados con ácido nítrico a fin de ver la incidencia de estos tratamientos de funcionalización del soporte en la performance de la celda.

En la Figura 5.8 se observan y comparan las curvas de de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC obtenidos con un catalizador de PtGe/VC impregnado convencionalmente y reducido con H_2 a $230\text{ }^\circ\text{C}$ y con un catalizador de PtGe/VC pero preparado por deposición-reducción con $NaBH_4$.

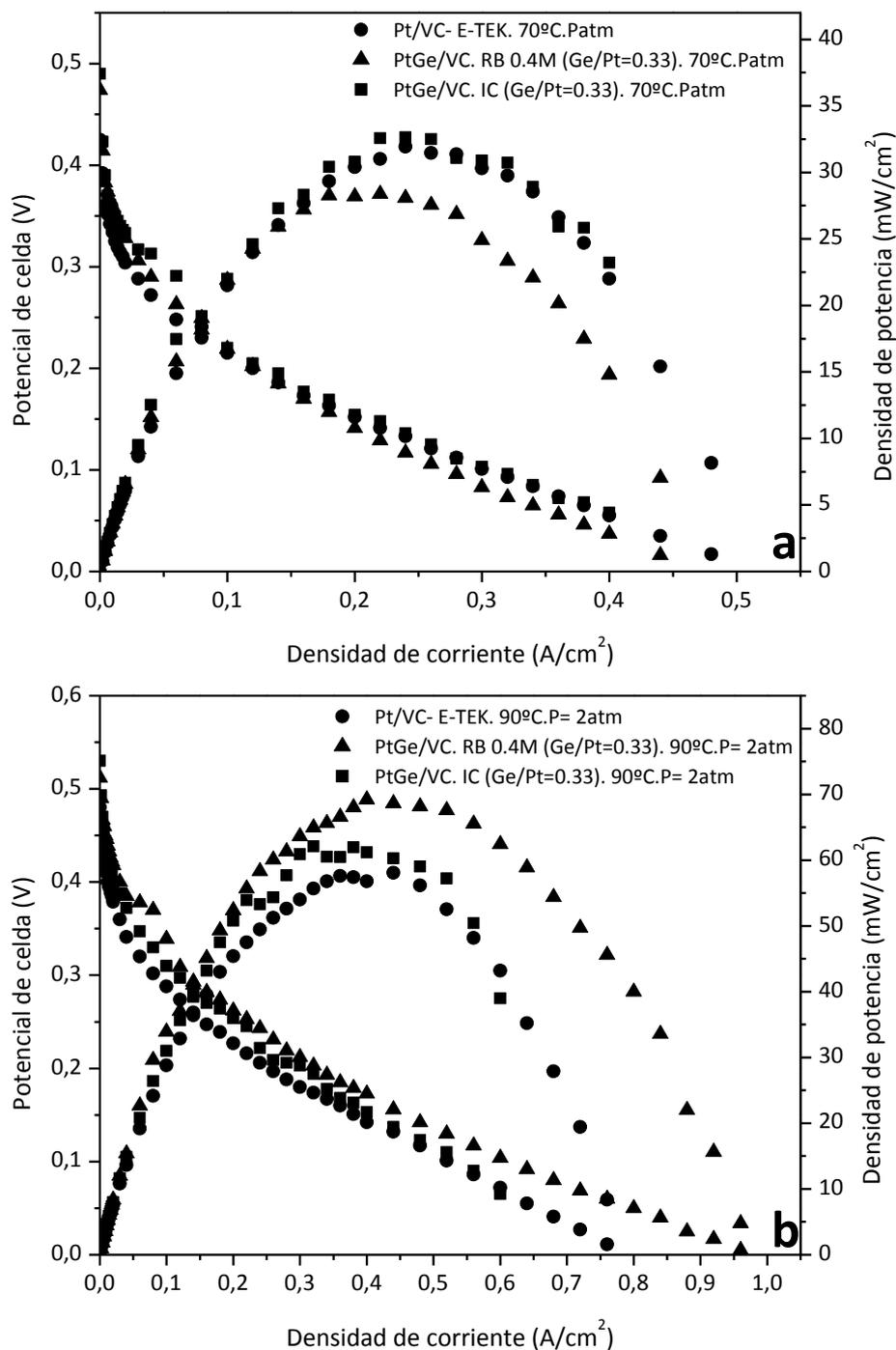


Figura 5.8. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC. RB 0.4M y PtGe/NT. IC con una relación molar de Ge/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30 %p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

La Figura 5.8 a), muestra los resultado electroquímicos de la celda a 70 °C y presión atmosférica, observando que el catalizador comercial (Pt/VC-E-TEK) y el catalizador de PtGe preparados por IC presentan la misma densidad de potencia (aprox 32.5 mW/cm²) a la misma densidad de corriente (0.25 A/cm²), por otro lado el catalizador de PtGe preparado por IC parecería ser algo superior en potencia que el preparado por RB.

Sin embargo, a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno (Figura 5.8 b), en condiciones tales que se inhibe el “crossover” de metanol, la potencia de los catalizadores bimetálicos se incrementa fuertemente, siendo superior a la del catalizador comercial. Si bien el catalizador de PtGe impregnado convencionalmente tiene una mejor performance que la del catalizador comercial, no resulta tan satisfactorio como el preparado por reducción con borohidruro de sodio.

Posteriormente se evaluaron los catalizadores PtGe y PtIn preparados por impregnación convencional (IC) y soportados sobre VC y NT funcionalizados con HNO₃, los cuales fueron finalmente reducidos en H₂ a 230 °C.

Según las caracterizaciones anteriormente realizadas mediante “stripping” de CO, se observó que la presencia de grupos funcionales desarrollados durante los tratamientos de funcionalización de los soportes, incrementaban el área electroquímica de los catalizadores bimetálicos funcionalizados. Asimismo se mostró que los grupos funcionales afectaban de diferente manera a los catalizadores, disminuyendo la capacidad quimisorbtiva de los mismos si se los comparaba con los bimetálicos soportados sobre carbones sin funcionalizar y mostrando algunas modificaciones o efectos geométricos y electrónicos leves.

En la Figura 5.9 a) se muestran las curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC correspondiente a los catalizadores bimetálicos de PtGe soportados sobre VC-HNO₃ (Carbón Vulcan funcionalizado con ácido nítrico) y NT-HNO₃ (nanotubos de carbón funcionalizados con ácido nítrico), los cuales fueron preparados por impregnación convencional (IC) y evaluados en la celda a 70 °C y presión atmosférica y comparados con el catalizador comercial de Pt/VC. Se observa que el PtGe/NT-HNO₃. IC presenta una mayor densidad de potencia (40 mW/cm² a 0.28 A/cm²) que el catalizador comercial (32 mW/cm² a 0.25 A/cm²) y que el catalizador de PtGe/VC-HNO₃ (15 mW/cm² a 0.15 A/cm²). IC.

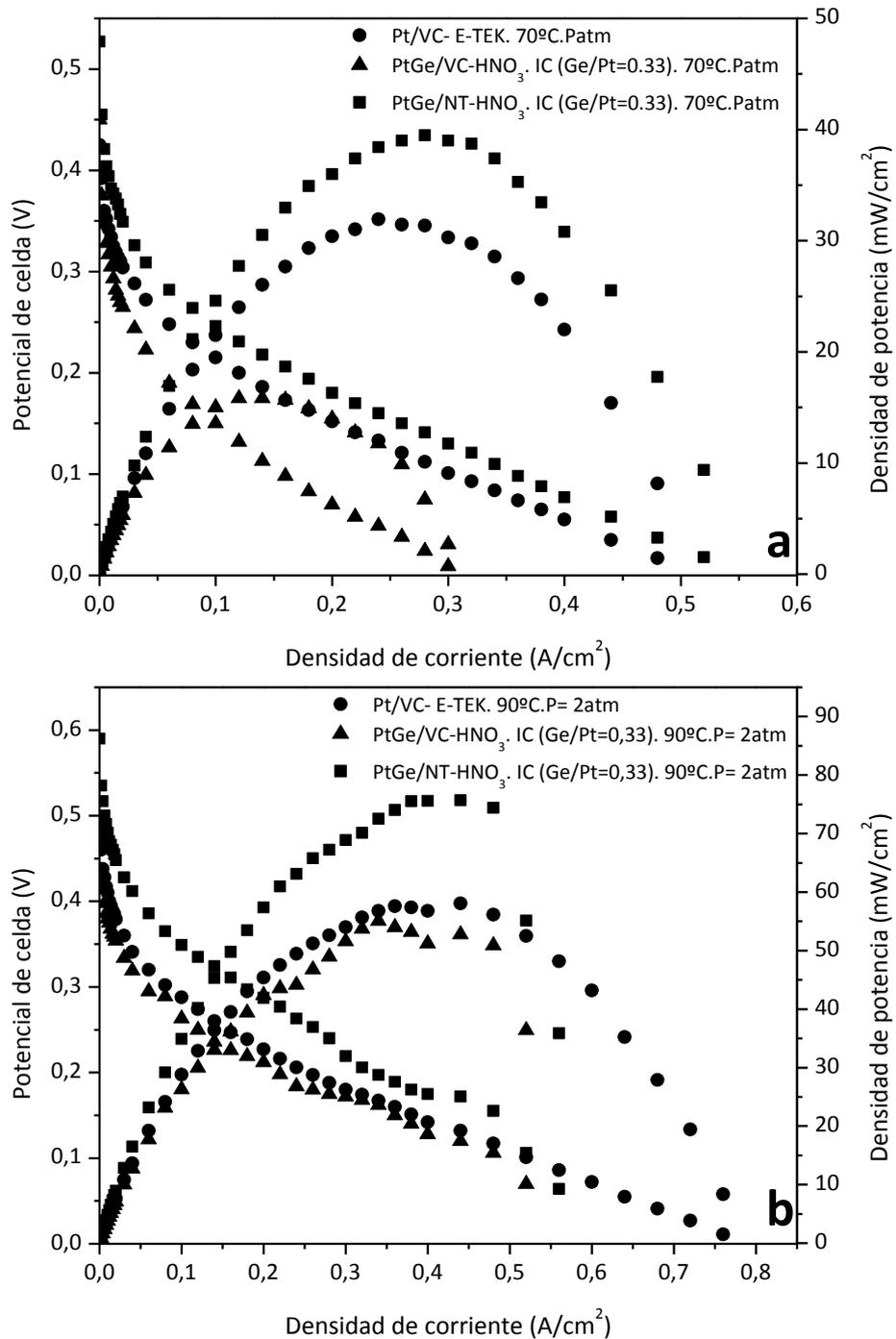


Figura 5.9. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC-HNO₃. IC y PtGe/NT-HNO₃. IC con una relación molar de Ge/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20% p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 30% p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Por su parte, a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo (Figura 5.9 b), el catalizador de PtGe/NT-HNO₃. IC sigue siendo el que presenta mayor densidad de potencia llegando aproximadamente a 80 mW/cm², mientras que el bimetalico soportado sobre VC-HNO₃ presenta similar comportamiento al comercial en cuanto a la potencia entregada (potencia máxima de 60mW/cm²).

Con respecto a los catalizadores de PtIn soportados sobre VC-HNO₃ y NT-HNO₃, los resultados correspondientes a densidad de potencia entregado no fueron satisfactorios, encontrándose que tanto a 70 °C como a 90 °C los catalizadores bimetalicos presentaron menor actividad que el catalizador comercial E-TEK (Figura 5.10 a y b).

A partir de estos resultados obtenidos con electrocatalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre VC y NT funcionalizados con ácido nítrico, se encontró que los bimetalicos basados en In no presentaron un buen comportamiento en la celda de metanol, mientras que la densidad de potencia entregada por los catalizadores de PtGe fue muy satisfactoria, principalmente el soportado sobre nanotubos de carbón funcionalizados, el cual presentó la máxima potencia entre todos los electrocatalizadores evaluados en esta tesis, que fue cercana a 80 mW/cm².

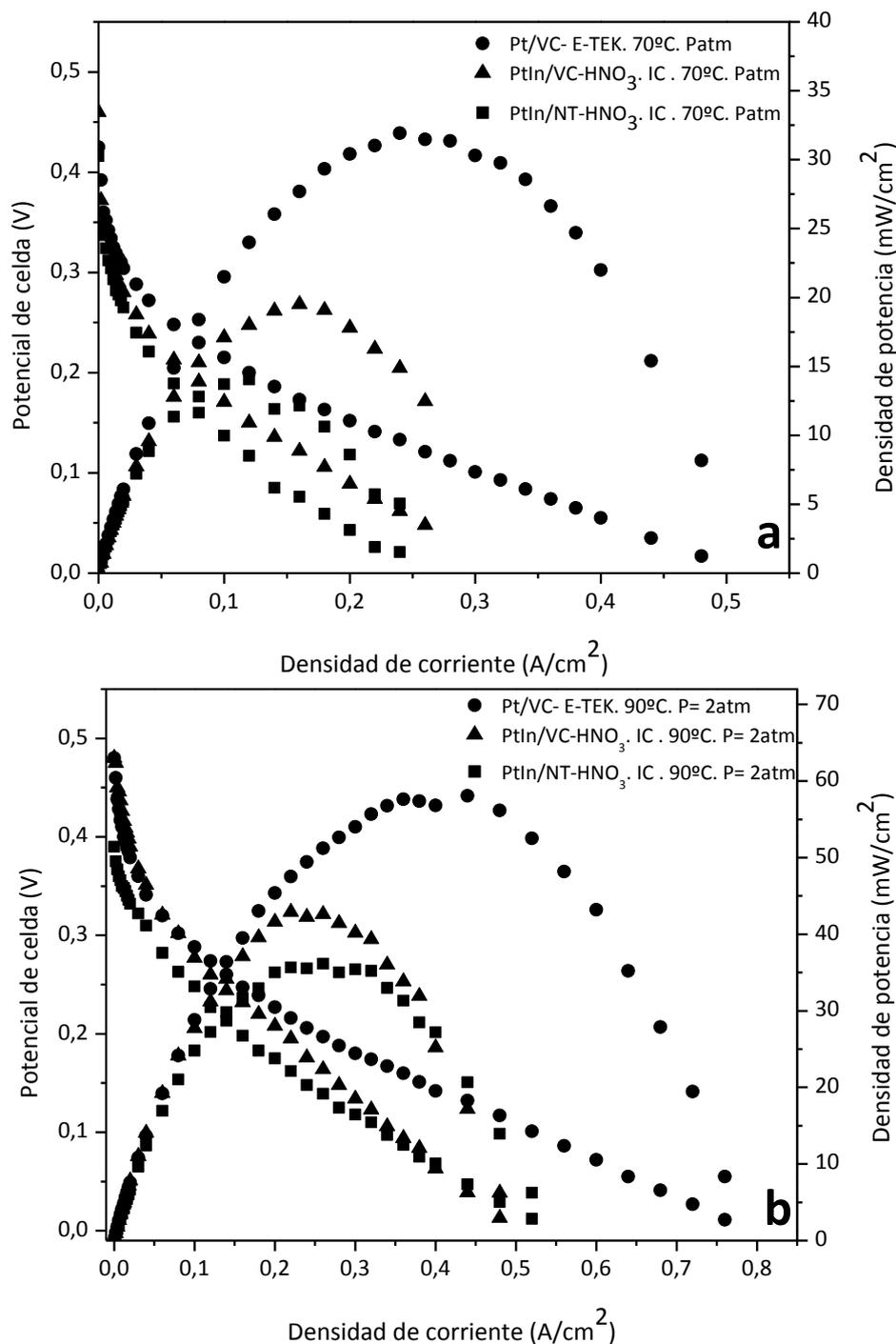


Figura 5.10. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtIn/VC HNO₃. IC y PtIn/NT HNO₃. IC con una relación molar de In/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20% p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 20% p/p) **a)** 70 °C y 1atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

A los fines de profundizar sobre la influencia de los grupos funcionales desarrollados en los soportes, a continuación se compara el comportamiento de un catalizador de PtGe sobre un soporte funcionalizado con ácido nítrico con otro similar pero sobre un soporte sin funcionalizar, y ambos preparados por el método de IC, observándose en las Figuras 5.11 a) y 5.11 b) las correspondientes respuestas electroquímicas. Tanto a 70 °C como a 90 °C, el catalizador soportado sobre VC funcionalizado con ácido nítrico presenta menor densidad de potencia que la del catalizador comercial y mucho menor que la del PtGe/VC sin funcionalizar, que es el más activo. Sin embargo, en el caso del catalizador de PtGe soportado sobre NT-HNO₃, su comportamiento es muy bueno, tal como pudo apreciarse en las Figuras 5.9 a) y 5.9 b). Este diferente comportamiento de los dos soportes (Vulcan y nanotubos) con respecto a la funcionalización puede ser explicado en base al tipo de soporte (uno estructurado como los nanotubos y otro no) y a su diferente resistencia al ataque químico del ácido nítrico. Tal como se mencionó en el Capítulo 3, la funcionalización con HNO₃ produjo un colapso de algunas paredes de poros y por ende un decrecimiento de la superficie específica del VC (desde 240 hasta 190 m²g⁻¹), mientras que la superficie de los NT no se vio afectada por dicho tratamiento. Esta mayor resistencia al ataque ácido presentada por los NT con respecto al VC podría ser la causa para que los grupos funcionales desarrollados en los NT durante el tratamiento actúen favoreciendo un mejor anclaje y estabilidad de los precursores metálicos depositados, dando lugar a un mejor comportamiento en la celda DMFC.

Por su parte, Calvillo et al. [7] realizaron un estudio sobre nanofibras de carbón, encontrando que la funcionalización del soporte con agentes oxidantes tiene dos efectos opuestos sobre la performance electroquímica. Por un lado, disminuye la conductividad eléctrica del soporte, lo cual provoca una mayor pérdida óhmica, y por otro lado, mejora la transferencia de electrones del Pt al soporte durante las reacciones electroquímicas resultando en una inferior caída óhmica. Esta transferencia de electrones que se lleva a cabo a través de los átomos de oxígeno de la superficie del soporte podría favorecerse en un soporte estructurado y poco afectado en su superficie por el tratamiento ácido, como ocurre con los nanotubos de carbón.

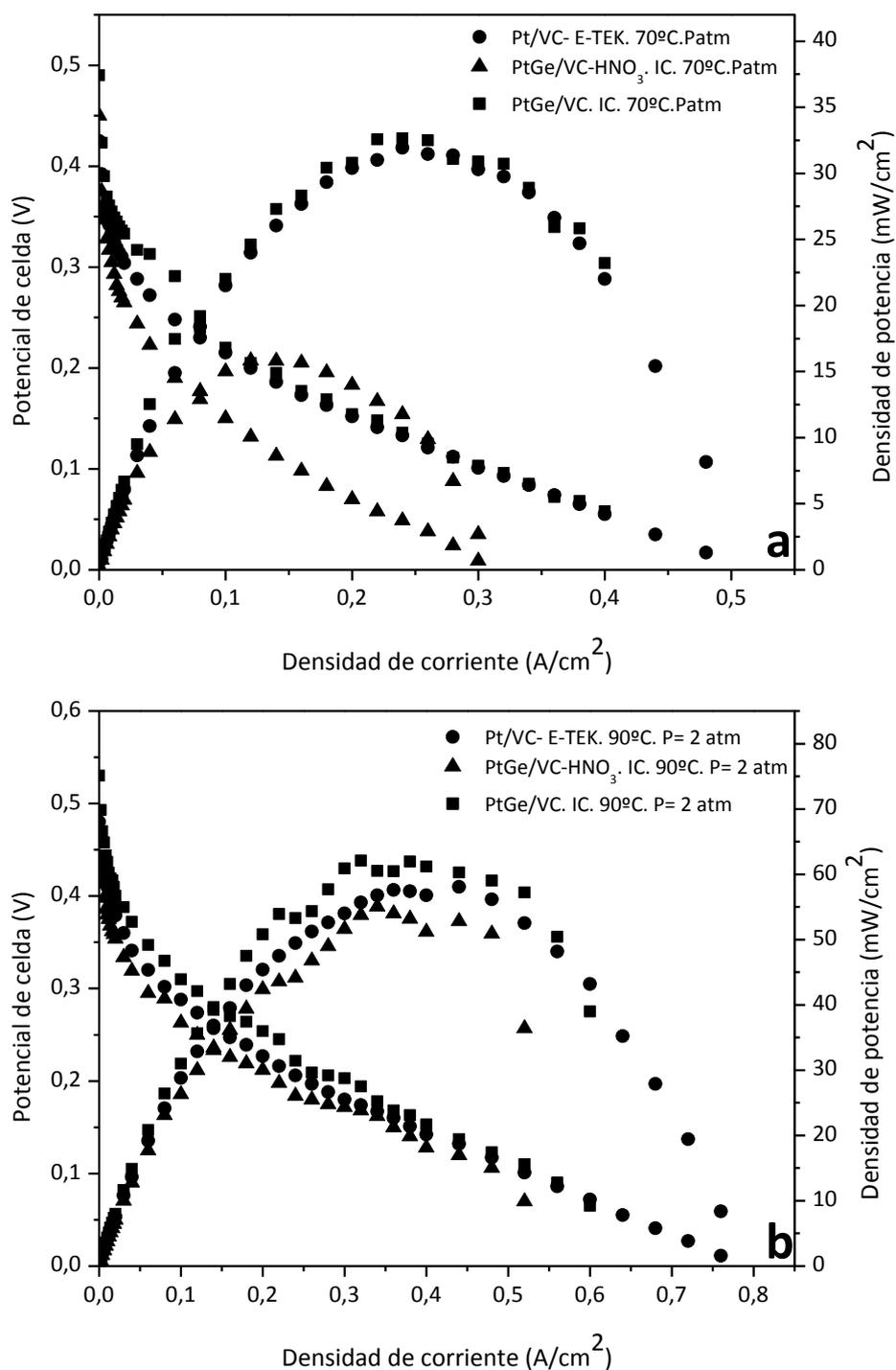


Figura 5.11. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC-HNO₃. IC y PtGe/VC. IC con una relación molar de Ge/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 20 %p/p) **a)** 70 °C y 1 atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Comparando lo que ocurre sobre un mismo soporte (VC-HNO₃) y distinto precursor metálico (Ge o In), se puede observar en la Figura 5.12 a), que el comportamiento de los catalizadores bimetálicos fue inferior al del catalizador comercial, presentando menores densidades de potencia, mientras que en la Figura 5.12 b) tanto el catalizador comercial, como el catalizador de PtGe/VC-HNO₃. IC presentan similares densidades de potencia, cercana a los 60 mW/cm². En ambas figuras puede apreciarse que el catalizador bimetálico basado en In y soportado sobre VC funcionalizado no presentó resultados satisfactorios.

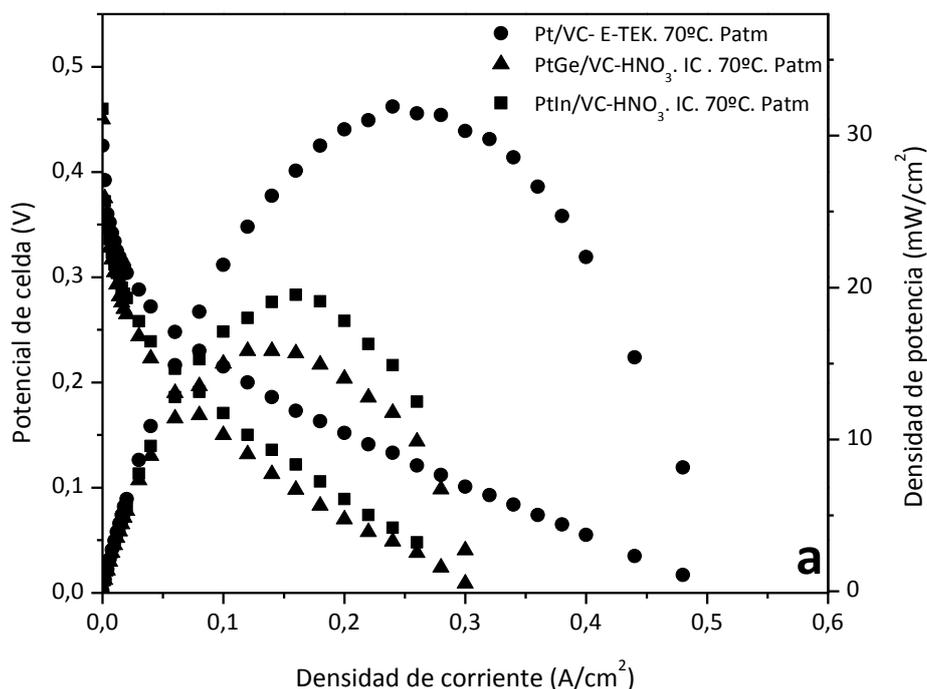


Figura 5.12. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC-HNO₃. IC y PtIn/VC-HNO₃. IC con una relación molar de M/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 20 %p/p) **a)** 70 °C y 1 atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

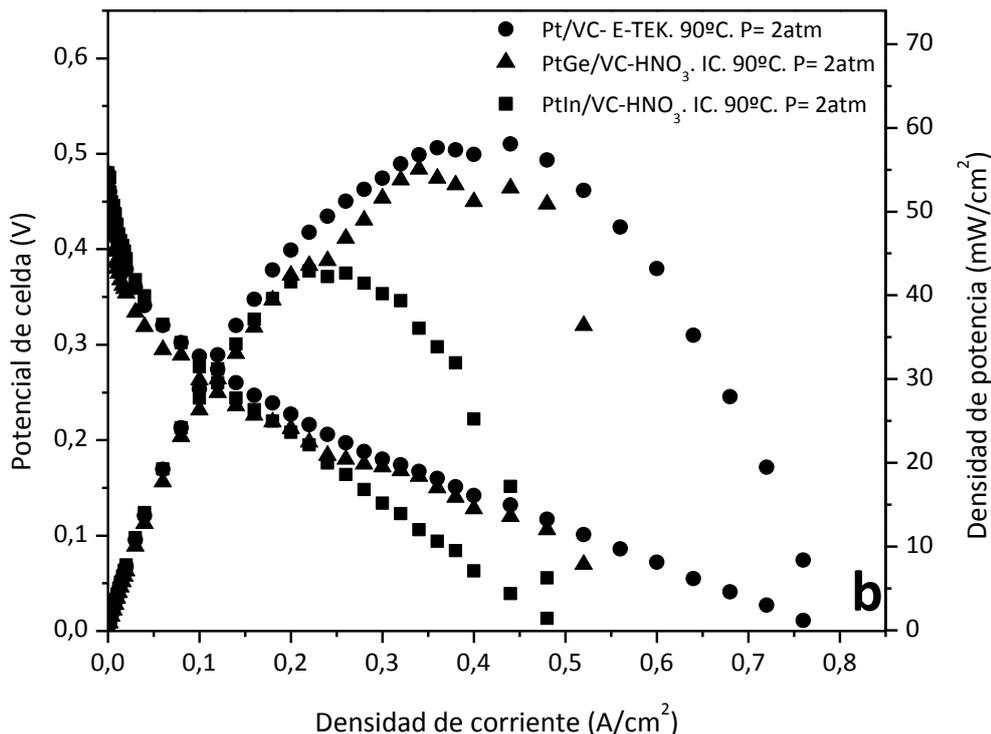


Figura 5.12. (continuación) Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/VC-HNO₃. IC y PtIn/VC-HNO₃. IC con una relación molar de M/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 20 %p/p) **a)** 70 °C y 1 atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

Utilizando el mismo soporte (NT-HNO₃) y variando el segundo metal, se observa en la Figura 5.13 a) que el catalizador de PtGe/NT-HNO₃. IC presenta mejor performance electroquímica que el catalizador comercial, mientras que a 90 °C (Figura 5.13 b) la densidad de potencia entregada por dicho catalizador es superior a la del comercial y mucho mayor que la de PtIn/NT-HNO₃. IC. Cabe destacar que tanto en la Figura 5.12 y 5.13, los catalizadores de PtIn soportados sobre carbones funcionalizados con ácido nítrico presentaron una baja performance electroquímica tanto a 70 como a 90 °C, lo cual indica que este promotor no sería adecuado para ser utilizado cuando los precursores se depositan mediante impregnación convencional y sobre ambos soportes funcionalizados con ácido nítrico.

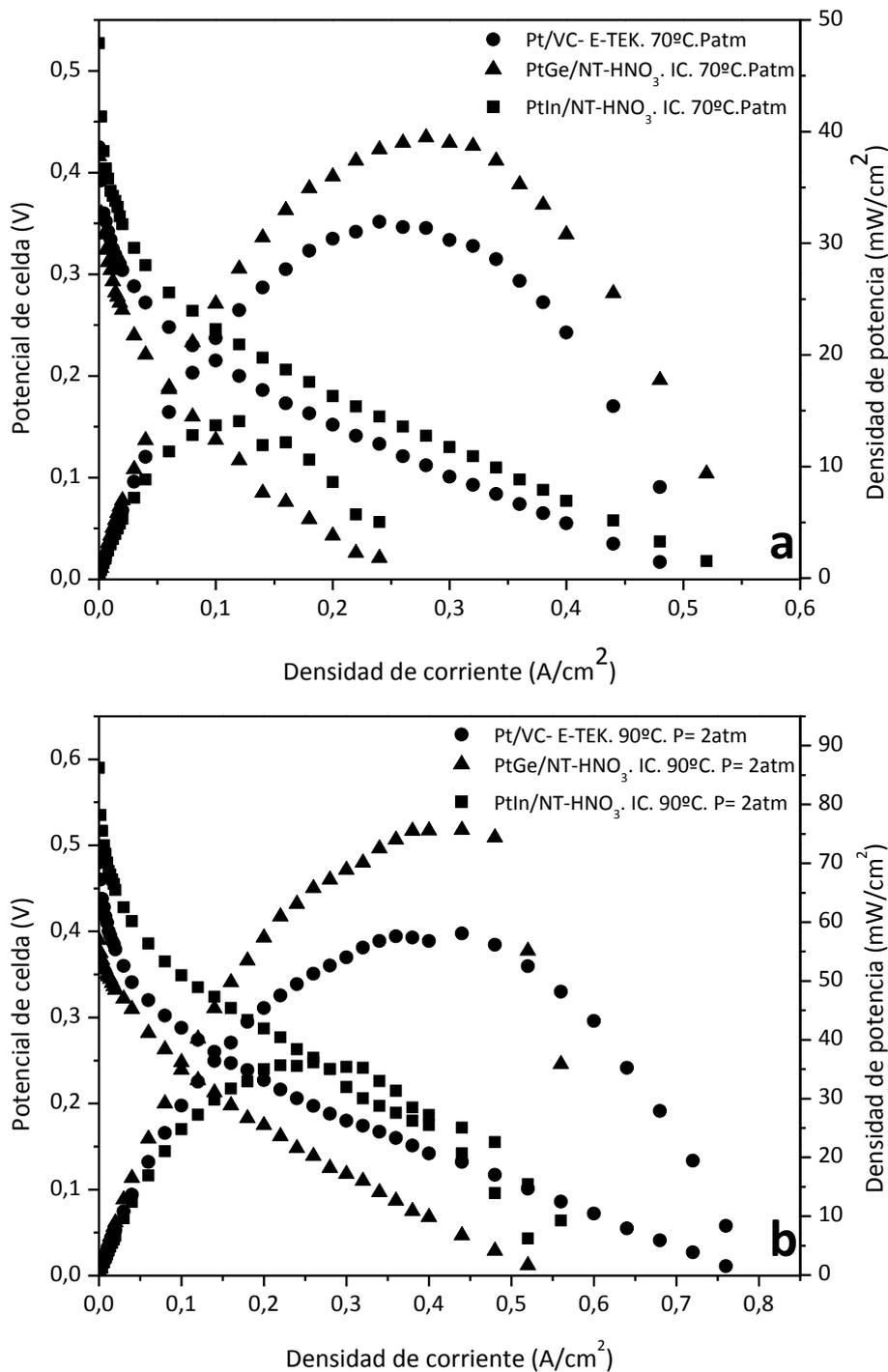


Figura 5.13. Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores anódicos PtGe/NT-HNO₃. IC y PtIn/VC-HNO₃. IC con una relación molar de M/Pt= 0.33 comparado con el catalizador comercial Pt/VC (E-TEK 20 %p/p). Como catalizador catódico se utilizó el Pt/VC (E-TEK al 20 %p/p) **a)** 70 °C y 1 atm de presión de O₂, **b)** 90 °C y 2 atm de presión de O₂, usando una solución de metanol de 2 mol L⁻¹. Tanto para el ánodo como para el cátodo la carga de Pt fue de 1 mg cm⁻².

5.3. Conclusiones

En conclusión, se ha seleccionado un grupo de catalizadores anódicos de PtGe y PtIn, prácticamente no estudiados hasta el presente, y otros de PtSn, preparados tanto por deposición-reducción en fase líquida como por impregnación convencional y soportados sobre tres soportes carbonosos (VC, NT y MC) sin funcionalizar y funcionalizados con ácido nítrico, los que fueron evaluados (en dos condiciones de temperatura y presión) en una celda de metanol directo, en donde se utilizó como cátodo un catalizador comercial. En general, y comparados con un catalizado comercial, han presentado un muy buen comportamiento.

Con respecto a los catalizadores de PtGe preparados por deposición-reducción en fase líquida, se observó un mejor comportamiento en la celda de metanol directo de los catalizadores preparados utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y una relación molar Ge/Pt igual a 0.33. Trabajando a 90 °C y 2 atm de presión de O₂ en el cátodo (a fin de inhibir el crossover de metanol), los catalizadores de PtGe soportados tanto sobre Carbón Vulcan como sobre nanotubos de carbón presentaron un mejor comportamiento en la celda DMFC que el catalizador comercial, alcanzando una potencia máxima de 70 mW/cm² a 450 mA/cm², mientras que el catalizador comercial obtuvo una potencia máxima cercana a los 60 mW/cm².

Con respecto a los catalizadores de PtIn preparados por deposición-reducción en fase líquida, también trabajando a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo, sólo el catalizador de PtIn/VC (preparado con borohidruro de sodio y relación molar In/Pt de 0.33) mostró un comportamiento en la celda superior al del catalizador comercial. Sin embargo, los catalizadores de PtIn soportados sobre NT y MC no lograron comportamientos satisfactorios.

Por su parte los catalizadores de PtSn preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄ y soportados sobre VC y NT presentaron una mejor densidad de potencia que el catalizador comercial, siempre y cuando se opere la celda a bajas densidades de corriente.

Con respecto a los catalizadores a los electrocatalizadores de PtGe y PtIn preparados por IC y soportados sobre VC y NT sin funcionalizar y funcionalizados con HNO₃, se encontró que los bimetálicos basados en In no presentaron un buen comportamiento en la celda de metanol, mientras que la densidad de potencia entregada por los catalizadores de PtGe fue muy satisfactoria, principalmente el soportado sobre NT funcionalizados, el cual presentó la máxima potencia entre todos los electrocatalizadores evaluados en esta tesis, que fue cercana a 80 mW/cm².

5.4. Referencias.

- [1] S. Aricó, V. Baglio, V. Antonucci. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. Capitulo1. (2009).
- [2] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld. Journal of. Power Sources 86 (2000) 111.
- [3] R. M. Moore, S. Gottesfeld, P. Zelenay. Proton Conducting Membrane Fuel Cells – Second International Symposium, Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Proceedings 98–27 (eds S. Gottesfeld and T.F. Fuller), pp. 365–379. (1999).
- [4] S. Cleghorn, X. Ren, S. Thomas, S. Gottesfeld. Book of Extended Abstracts, ISE-ECS Joint Symposium, Paris, Sept., Abstract n. 182, pp. 218–219. (1997)
- [5] X. Ren, T. E. Sringer, S. Gottesfeld. Proton Conducting Membrane Fuel Cells – Second International Symposium, Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, Proceedings 98–27 (eds S. Gottesfeld and T.F. Fuller), pp. 341–357. (1999).
- [6] F. Colmatti, E. Antolini, E. R. Gonzalez. Electrochimica Acta 50 (2005) 5496.
- [7] L. Calvillo, M. Gangeri, S. Perathoner, G. Centi, R. Moliner, M.J. Lazaro. Journal of Power Sources 192 (2009) 144.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES FINALES

6. CONCLUSIONES FINALES.

La presente tesis doctoral se basó en el estudio exhaustivo de dos diferentes de métodos de preparación de catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre tres materiales carbonosos, dos de los cuales fueron muy novedosos, tales como los nanotubos de carbón de pared múltiple y el carbón mesoporoso. Con respecto a los catalizadores bimetalicos se prepararon, caracterizaron y evaluaron en una celda de metanol directo dos cuplas muy originales, las cuales prácticamente no aparecen en la bibliografía, y con buena potencialidad, PtGe y PtIn. Asimismo se realizó un estudio de los catalizadores monometalicos de Pt soportados sobre los diferentes materiales carbonosos y también se investigaron en forma comparativa catalizadores bimetalicos de PtSn.

Del desarrollo de la presente tesis doctoral pueden extraerse las siguientes conclusiones finales:

Catalizadores monometalicos.

La técnica de deposición-reducción en fase líquida con ácido fórmico o borohidruro de sodio para preparar catalizadores de Pt de alta carga soportados garantiza una completa deposición del precursor metálico sobre el soporte carbonoso y un excelente grado de reducibilidad de la fase metálica, evitando de esta forma los tratamientos térmicos reductivos a altas temperaturas. El comportamiento electroquímico de los catalizadores de Pt preparados por reducción en fase líquida depende fuertemente de la dispersión metálica, de la distribución de tamaños de partícula y de la naturaleza del material carbonoso usado como soporte.

La preparación de los catalizadores de Pt mediante deposición-reducción en fase líquida usando una concentración de ácido fórmico igual a 0.3M o una concentración de borohidruro de sodio de 0.2 o 0.4 M permite obtener catalizadores con una muy buena dispersión metálica y muy bajos tamaños de partícula.

Por su parte, la técnica de impregnación convencional no sería adecuada para la preparación de catalizadores de Pt de alta carga, mostrando que los catalizadores impregnado y soportado sobre los tres materiales carbonosos sin funcionalización muestran muy bajos valores de área electroquímica (EASS).

El excelente comportamiento del carbón mesoporoso como soporte de electrocatalizadores monometálicos de Pt preparados por reducción en fase líquida sería debido a la buena interacción entre el Pt y los sitios de adsorción de este carbón, lo cual conduce a la formación de partículas metálicas muy pequeñas y por ende muy dispersas.

Los tratamientos de funcionalización de los soportes con ácido nítrico y ácido cítrico conducen a la creación de grupos oxidados de diferente naturaleza sobre la superficie carbonosa.

Los catalizadores preparados tanto por deposición-reducción en fase líquida como impregnados convencionalmente, y soportados sobre carbones funcionalizados muestran un cambio en el tipo de interacción del metal activo con el soporte, probablemente debido a la influencia de los grupos oxigenados sobre las características de adsorción del precursor metálico sobre el soporte. Dicha modificación en la interacción metal-material carbonoso mejora su comportamiento electroquímico favoreciendo la oxidación de CO a menores potenciales.

Catalizadores bimetálicos.

El método de deposición-reducción en fase líquida (con borohidruro de sodio) sobre los catalizadores bimetálicos PtGe y PtIn conduce a una buena reducibilidad del platino. Sin embargo, las especies de Ge se presentan en estado oxidado, mientras que se observa una reducción casi total de la especies de In. Utilizando este método de preparación, existe una baja interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal y un efecto geométrico importante debido a la probable decoración del Ge o In alrededor de las partículas de Pt.

La presencia de Ge e In en la cercanía de las pequeñas partículas de Pt produce un importante efecto promotor facilitando la oxidación de CO a CO₂ ya que desplaza el potencial de inicio de oxidación hacia menores valores.

Comparando la serie de catalizadores de PtSn preparados por impregnación convencional con respecto a los preparados por reducción en fase líquida con borohidruro de sodio, existe en ambos casos un marcado efecto promotor del Sn sobre el Pt, el cual es responsable de una más fácil oxidación electroquímica de CO a CO₂.

Los catalizadores bimetálicos preparados por IC seguida de una fuerte reducción en H₂ a 230 °C presentan fuertes interacciones electrónicas entre Pt-Ge y entre Pt-In. Estos catalizadores presentan una fase metálica diferente a los preparados por reducción en fase líquida, y sin embargo en la oxidación electroquímica de CO, tanto unos como otros presentan un buen comportamiento, facilitando la oxidación de CO a menores potenciales que los correspondientes monometálicos de Pt.

El efecto de funcionalización en los catalizadores bimetálicos preparados por deposición-reducción en fase líquida con borohidruro de sodio se ve más favorecido cuando el soporte se encuentra funcionalizado con ácido nítrico que con ácido cítrico.

Además del efecto promotor del Ge o del In sobre el Pt en los catalizadores impregnados y soportados sobre los carbones funcionalizados, el desarrollo de grupos oxigenados sobre la superficie del soporte y en las inmediaciones de los dos metales facilitarían también la oxidación de CO a CO₂, disminuyendo el efecto del envenenamiento del Pt por CO.

Ensayos en la celda de metanol directo (DMFC).

Se ha seleccionado un grupo de catalizadores anódicos de PtGe y PtIn, y otros de PtSn, preparados tanto por deposición-reducción en fase líquida como por impregnación convencional y soportados sobre tres soportes carbonosos (VC, NT y MC) sin funcionalizar y funcionalizados con ácido nítrico, los que fueron evaluados (en dos condiciones de

temperatura y presión) en una celda de metanol directo, en donde se utilizó como cátodo un catalizador comercial. En general, y comparados con un catalizado comercial, han presentado un muy buen comportamiento. Cabe destacar la originalidad del tema ya que no existe bibliografía de cuplas de PtGe y PtIn evaluadas en celdas de combustible.

Con respecto a los catalizadores de PtGe preparados por deposición-reducción en fase líquida, se observó un mejor comportamiento en la celda de metanol directo de los catalizadores preparados utilizando borohidruro de sodio como agente reductor y una relación molar Ge/Pt igual a 0.33. Los catalizadores de PtGe soportados sobre VC y NT presentaron un mejor comportamiento en la celda DMFC que el catalizador comercial.

Con respecto a los catalizadores de PtIn preparados por deposición-reducción en fase líquida, también trabajando a 90 °C y 2 atm de presión de oxígeno en el cátodo, sólo el catalizador de PtIn/VC (preparado con borohidruro de sodio y relación molar In/Pt de 0.33) mostró un comportamiento en la celda superior al del catalizador comercial. Sin embargo, los catalizadores de PtIn soportados sobre NT y MC no lograron comportamientos satisfactorios.

Por su parte, los catalizadores de PtSn preparados por deposición-reducción en fase líquida con NaBH₄ y soportados sobre VC y NT presentaron una mejor densidad de potencia que el catalizador comercial, siempre y cuando se opere la celda a bajas densidades de corriente.

Con respecto a los catalizadores a los electrocatalizadores de PtGe y PtIn preparados por IC y soportados sobre VC y NT sin funcionalizar y funcionalizados con HNO₃, se encontró que los bimetálicos basados en In no presentaron un buen comportamiento en la celda de metanol, mientras que la densidad de potencia entregada por los catalizadores de PtGe fue muy satisfactoria, principalmente el soportado sobre NT funcionalizados, el cual presentó la máxima potencia entre todos los electrocatalizadores evaluados en esta tesis, que fue cercana a 80 mW/cm².

Perspectivas futuras.

- ❖ Montaje y puesta a punto de la celda de combustible alimentada con metanol directo. Recientemente ha llegado el equipamiento y de esta forma se podrá en poco tiempo llevar a cabo las experiencias en celdas DMFC en nuestro propio laboratorio.
- ❖ Estudio y caracterización más detallado de la influencia de los grupos funcionales y su participación en la formulación de electrocatalizadores.
- ❖ Se continuarán los estudios de purificación, funcionalización y deposición de metales con mayor interacción sobre el carbón mesoporoso, el cual no ha mostrado hasta el presente un buen comportamiento como soporte de los catalizadores bimetálicos.
- ❖ Utilización de otros métodos de deposición para lograr mayor interacción entre metales y metal-soporte, entre ellos por medio de la técnica de reacción superficial controlada, la cual se basa en una interacción química y posterior anclaje de complejos durante la etapa de deposición de los precursores metálicos
- ❖ Variación en un rango más amplio de la relación molar utilizada entre el promotor y el metal activo, tratando de maximizar su actividad electrocatalítica.

